



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

**Materia Blanda bajo Condiciones Extremas de
Tensión-Deformación**

Laureano Ortellado

Bahía Blanca - Argentina

2024

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur y el Instituto de Física del Sur (IFISUR-CONICET), durante el período comprendido entre el 27 de agosto de 2019 y el 8 de abril de 2024, bajo la dirección del Dr. Leopoldo R. Gómez, Profesor Asociado del Departamento de Física, y la dirección del Dr. Daniel A. Vega, Profesor Titular del Departamento de Física.

Laureano Ortellado



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores de tesis, Leopoldo y Daniel. La carrera de grado te enseña a pensar problemas cuya solución existe y perseverar en la lectura y el esfuerzo, pero el verdadero desafío empieza cuando no existe libro ni bibliografía capaz de asistirte en tus investigaciones. Tales esfuerzos, para un principiante como yo, hubiese sido en vano sin una dirección clara y una asistencia continua en los trabajos. Con su desinteresada ayuda y pasión me enseñaron el oficio del académico siempre cultivando la curiosidad y el apego a la verdad.

Quiero agradecer a mi familia por incansable apoyo, en particular a mi madre, Jorgelina, por plantar en mí la lectura científica desde muy pequeño, y a mi Padre, Daniel, por transmitirme su pasión por la física y las ciencias naturales. Sin esos inconscientes empujones difícilmente hubiese estudiado esta hermosa carrera. Quiero agradecer también a mi abuela y a mi hermana, quienes me regalan siempre un lindo momento para conversar. Quiero agradecer a Matías, por estar a mi lado durante la mayor parte de mi doctorado, conociendo todas las dificultades y buenos momentos. Gracias también a mis amigos y amigas que han estado siempre para apoyarme y aconsejarme.

Hay muchas horas dedicadas en este trabajo, horas que sin la compañía de mi grupo de trabajo hubieran sido insoportables. Gracias Nicolás, más de una vez oficiaste de un tercer director durante mis últimos años de formación. Gracias a mis compañeros de trabajos y colegas, Gabriel, Pedro, Ana, Juan, Lara, Martín, Mubeena y Enzo. Con ellos trabajamos juntos, compartimos códigos, técnicas experimentales y fundamentalmente, risas y charlas.

Parte del trabajo presentado aquí fue realizado con ayuda de colaboradores externos. El Prof. Thorsten, y su equipo, especialmente Ángel, Achim y Walter, han sido indispensables para que mi estadía de investigación en Alemania diera sus frutos. También quiero agradecer al profesor Jean-Louis y su equipo, por ayudarme durante mis estadías en Francia y su acompañamiento en el uso de supercomputadoras para cálculos numéricos presentes en esta tesis.

Me siento bendecido del lugar y fecha que me tocó transitar. Con sus vaivenes, el estado Argentino hizo un enorme esfuerzo al apoyar la ciencia y tecnología. En ese sentido quiero agradecer al departamento de física de la Universidad Nacional del Sur, mi segundo hogar, y al CONICET, por financiar mis estudios doctorales. Espero que el apoyo a la ciencia sea una política de estado que perdure a los gobiernos de turno, porque, parafraseando al Dr. Houssay,

“cara no es la ciencia, cara es la ignorancia”. También quiero agradecer a las agencias extranjeras que ha financiado estadias en el exterior: el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), por mi estadía en Alemania; al Centro Nacional para la Investigación Científica de Francia (CRNS), por mi estadía en Francia a través de sus proyectos de investigación internacional (IRP); y a Equipos nacionales de computación de alto rendimiento de Francia (GENCI) por brindarme horas de cómputos en supercomputadoras.

Por último quiero agradecer a todos los miembros del departamento de física de Universidad Nacional del Sur, especialmente a Alfredo, por ayudarme en mis primeros años de doctorado y a Estela, con quien he trabajado en su cátedra y siempre me ha otorgado el tiempo necesario para el desarrollo armónico del doctorado.

Resumen

La materia blanda desempeña un rol clave en prácticamente todas las áreas de la tecnología, desde la biomedicina hasta la industria aeroespacial. La capacidad de controlar la estructura molecular de estos materiales ha permitido ajustar propiedades como las viscoelásticas, ópticas y electrónicas, entre otras, para diversidad de aplicaciones que van desde la nano- hasta la macro-escala. Aunque al presente se ha desarrollado un cuerpo de conocimientos suficiente en aplicaciones que implican condiciones moderadas de tensión-deformación, todavía se conoce realmente muy poco sobre el comportamiento de estos materiales bajo condiciones extremas.

La falta de información detallada sobre los mecanismos microscópicos en condiciones extremas ha obstaculizado la determinación de parámetros fundamentales para el diseño inteligente de materiales. La ausencia de un marco teórico sólido y de técnicas de caracterización adecuadas ha limitado la comprensión de fenómenos tales como el impacto de micro-meteoritos en materiales espaciales y la fractura hidráulica.

A pesar de su importancia tecnológica, la complejidad de la respuesta no-lineal bajo condiciones extremas ha llevado a depender en gran medida del método de prueba y error en el diseño de materiales. En esta dirección, esta tesis estudia la respuesta de la materia blanda, tanto frágil como dúctil, frente a condiciones extremas de tensión-deformación, combinando técnicas experimentales, simulaciones numéricas a nivel molecular y de campo medio y teoría.

La primera parte de esta tesis se dedica al análisis de la materia blanda con respuesta frágil. A través de dispositivos experimentales diseñados para aplicar tensiones uniaxiales y de corte, así como combinaciones de ambas, junto con el uso de tomografía de rayos X, investigamos la propagación de fracturas en modo mixto en hidrogeles. Posteriormente, mediante análisis de elementos finitos, evaluamos la validez del principio de simetría local en ensayos de fracturas mixtas y los efectos de la interacción entre fracturas. También estudiamos la propagación cristalina en superficies curvas mediante modelos de campos de fases. En este estudio, las tensiones elásticas generadas por la curvatura del sustrato conducen a la aparición de fracturas en el cristal como mecanismos para disipar tensiones.

En la segunda parte de la tesis estudiaremos mediante dinámica molecular sistemas poliméricos con respuesta dúctil ante ondas de choque e impactos. Inicialmente, estudiamos la compresión por ondas de choque en copolímeros dibloque nanoestructurados en lamelas, reve-

lando que las morfologías observadas tras el choque se asemejan a las de equilibrio, a una temperatura determinada por la velocidad de compresión. Posteriormente, investigamos el impacto de nanoproyectiles en películas poliméricas altamente entrelazadas. Estos sistemas demuestran eficacia en la disipación de ondas de choque por impacto, transfiriendo tensión a lo largo de cadenas espacialmente distantes. Al cuantificar con precisión su densidad de entrelazamiento, exploramos los mecanismos de disipación de impactos de nanoproyectiles en películas delgadas poliméricas.

Más allá del interés intrínseco de los estudios realizados, se espera que las herramientas desarrolladas en esta tesis permitan avanzar en la obtención de un marco conceptual completo para el diseño inteligente de materia blanda.

Abstract

Soft matter plays a key role in virtually all areas of technology, from biomedicine to aerospace. The ability to control the molecular structure of these materials has made it possible to tune properties such as viscoelastic, optical and electronic properties, among others, for a variety of applications ranging from the nano- to the macro-scale. Although at present a sufficient body of knowledge has been developed in applications involving moderate stress-strain conditions, very little is actually known about the behavior of these materials under extreme conditions.

The lack of detailed information on microscopic mechanisms under extreme conditions has hindered the determination of fundamental parameters for intelligent material design. The absence of a solid theoretical framework and adequate characterization techniques has limited the understanding of phenomena such as micro-meteorite impact on space materials and hydraulic fracturing.

Despite their technological importance, the complexity of nonlinear response under extreme conditions has led to a heavy reliance on trial and error in materials design. In this direction, this thesis studies the response of soft matter, both brittle and ductile, to extreme stress-strain conditions, combining experimental techniques, numerical simulations at the molecular and mean-field levels, and theory.

The first part of this thesis is devoted to the analysis of soft matter with brittle response. Through experimental devices designed to apply uniaxial and shear stresses, as well as combinations of both, together with the use of X-ray tomography, we investigate mixed-mode fracture propagation in hydrogels. Subsequently, using finite element analysis, we evaluated the validity of the local symmetry principle in mixed fracture tests and the effects of fracture interaction. We also studied crystalline propagation on curved surfaces using phase field models. In this study, the elastic stresses generated by the curvature of the substrate lead to the appearance of fractures in the crystal as mechanisms to dissipate stresses.

In the second part of the thesis we will study, by means of molecular dynamics, polymeric systems with ductile response to shock waves and impacts. Initially, we study shock wave compression in nanostructured diblock copolymers in lamellae, revealing that the morphologies observed after shock resemble those at equilibrium, at a temperature determined by the compression velocity. Subsequently, we investigated the impact of nanoprojectiles on highly cross-

linked polymer films. These systems demonstrate efficiency in impact shock wave dissipation, transferring stress along spatially distant chains. By precisely quantifying their entanglement density, we explore the mechanisms of nanoparticle shock dissipation in polymeric thin films.

Beyond the intrinsic interest of the studies performed, the tools developed in this thesis are expected to make progress in obtaining a comprehensive conceptual framework for the intelligent design of soft matter.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, connected strokes. The signature is slanted upwards from left to right.

Firma del director

Índice general

1. Introducción General	14
I Materia Blanda con Respuesta Frágil	21
2. Introducción a la Mecánica de Fracturas en Materiales con Respuesta Frágil	22
2.1. Caracterización mecánica de hidrogeles	26
2.1.1. Hidrogeles como análogos de rocas	28
3. Un Dispositivo para el Estudio de Fracturas Hidráulicas en Modo Mixtos I+III mediante Rayos X	30
3.1. Introducción	30
3.2. Diseño del dispositivo experimental	33
3.3. Muestra para ensayo de fractura	34
3.3.1. Preparación de la muestra	35
3.4. Fractura hidráulica en modo mixto I+III	36
3.5. Conclusiones	39
4. Verificación del Principio de Simetría Local en Fracturas Mixtas I+III mediante Tomografía de Rayos X	41
4.1. Introducción	41
4.2. Método	44
4.2.1. Dispositivo experimental	44
4.2.2. Protocolo de fractura y tomografía de rayos X	47
4.2.3. Obtención de K por análisis por elementos finitos	49
4.3. Resultados	54

4.3.1. Modelo de interacción entre hojas	58
4.4. Conclusiones	61
5. Introducción al Fenómeno de Nucleación y Crecimiento sobre Sustratos Curvos	62
5.1. Modelo de campos de fases	65
5.2. Orientación cristalina en coordenadas curvilíneas	67
6. Modelado de Crecimiento de Cristales sobre Superficies Esféricas: Cristales Fracturados	70
6.1. Introducción	70
6.2. Modelo	71
6.3. Resultados	77
6.4. Conclusiones	83
II Materia Blanda con Respuesta Dúctil	85
7. Introducción a la Propagación de Ondas de Choque en Polímeros	86
7.1. Técnicas Experimentales	89
7.2. Ecuación de estado experimental en polímeros	91
8. Fusión por Ondas de Choque en Copolímeros en Bloque Nanoestructurados en Lamelas	93
8.1. Introducción	93
8.2. Métodos	95
8.2.1. Teoría de campos autoconsistentes	97
8.3. Resultados	99
8.4. Conclusiones	104
9. Impacto de Nanoproyectiles en Películas Poliméricas Altamente Entrelazadas	105
9.1. Introducción	105
9.2. Métodos	108

9.3. Resultados	111
9.4. Conclusiones	116
10. Conclusiones y Propuesta de Trabajo Futuro	118
A. Modelado de Crecimiento de Cristales sobre Superficies Esféricas: Cristales Dendríticos	122
A.1. Introducción	122
A.2. Modelo de campo de fases	123
A.3. Resultados	126
A.4. Conclusiones	138

Publicaciones Relacionadas con la Tesis

- L. Ortellado y L. R. Gómez. *Phase Field Modeling of Dendritic Growth on Spherical Surfaces*. *Frontiers in Material*. **7**, 163 (2020).
- L. Ortellado, D. A. Vega y L. R. Gómez. *Two-dimensional crystallization on spheres: Crystals grow cracked*. *Physical Review E*. **105**, 014801 (2022).
- L. Ortellado, D. A. Vega y L. R. Gómez. *Shock melting of lamellae-forming block copolymers*. *Physical Review E*. **16**, 044502 (2022).
- A. Santarossa, L. Ortellado, A. Sack L. R. Gómez y T. Pöschel. *A device for studying fluid-induced cracks under mixed-mode loading conditions using x-ray tomography*. *Review of Scientific Instruments*. **94**, 073902 (2023).
- L. Ortellado, A. Santarossa, A. A. Abate, T. Pöschel y L. R. Gómez. *Validating Local Symmetry Principle in Mixed Fractures I+III with X-ray Tomography*. En preparación.
- L. Ortellado, G. Catalini, N. A. García, L. R. Gómez y J. L. Barrat. *Nanoprojectile Impact on Highly Entangled Polymeric Thin Films*. En preparación.

The joy of writing.

Power of preserving.

The revenge of a mortal hand.

Wisława Szymborska

Capítulo 1

Introducción General

La materia blanda comprende el estudio de los materiales que poseen propiedades intermedias entre las de los sólidos y los líquidos convencionales. Estos sistemas abarcan una amplia gama de materiales como polímeros, coloides, cristales líquidos, geles y espumas, entre otros. Si bien el término 'matière molle' surgió en la década de 1970 en Orsay, París como una broma por su doble significado en Francés, éste terminó por ganar importancia gracias a su difusión por el premio nobel Pierre de Gennes hasta convertirse en un campo de estudio amplio y fascinante con importantes aplicaciones tecnológicas.

Inicialmente existieron varios nombres para el estudio de estos materiales tan diversos[1]. Los norteamericanos preferían llamarlos fluidos complejos, nombre que denota dos características distintivas de estos sistemas[2]. Una es la complejidad, que emerge de las débiles interacciones entre las partes que la componen, generando complejas estructuras en distintas escalas espaciales. Otra propiedad distintiva es la flexibilidad/plasticidad de estos sistemas. A diferencia de la materia 'dura', donde generalmente sus componentes están en posiciones ordenadas y sus fuertes interacciones generan mucha resistencia ante la deformación, la materia blanda ofrece menos resistencia debido a las débiles interacciones de sus componentes. Esto también facilita la transición entre distintos estados de la materia debido a pequeños estímulos externos. Ejemplo de esto es la vulcanización del caucho. En donde pequeñas cantidades disueltas de aditivo (sulfuro) bastan para transformar un sistema líquido compuesto por cadenas poliméricas (el latex de árbol del caucho) a un sólido viscoelástico: el caucho. Otro ejemplo proviene de los cristales líquidos. Una modesta aplicación de un campo externo (sea eléctrico o magnético) basta para perturbar fuertemente al sistema produciendo el realineamiento de sus moléculas y

por lo tanto, afectando sus propiedades ópticas[3].

Sobre esta última característica, el campo de la materia blanda fue creciendo para hoy en día representar el estudio de todos los procesos fisicoquímicos que tiene funciones de respuesta no lineales frente a estímulos externos [4]. En otras palabras, ya no se limita a los sistemas ‘blandos’ (‘squishy’), sino que son las interrogantes planteadas, las preguntas formuladas y las herramientas utilizadas para abordar el problema lo que hacen blando al sistema de estudio [5].

Estas grandes funciones de respuesta van a estar determinadas por las interacciones entre los componentes del sistema. Para ejemplificar esto, podemos utilizar una investigación reciente de propagación de ondas de deformación en sólidos granulares amorfos [6, 7]. Generalmente, cualquier perturbación mecánica (cuya amplitud no sea muy grande) se propaga en el medio sólido a la velocidad del sonido c_0 . Por ejemplo, en el panel izquierdo Figura 1.1 se observan dos capturas de una compresión de pistón para un sólido amorfo 2D generado por partículas granulares. Para evitar la cristalización, el radio de los granos varía uniformemente entre 0.8 y 1.2 con respecto del radio medio R . El estado inicial del sistema está determinado por la presión P y la superposición δ_0 entre las partículas. δ_0 se define para partículas i y j en posiciones \vec{r}_i y \vec{r}_j como $\delta_{ij} = R_i + R_j - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Las partículas interactúan de acuerdo a la ley de Hertz¹. Cuando el pistón comprime el sistema a una velocidad U_p , se genera una onda mecánica que se propaga en el sistema a una velocidad superior v_s . Esto genera una transición adiabática entre dos estados, uno comprimido y otro sin comprimir, como se observa en el panel izquierdo inferior de la Figura 1.1. Lejos del estado de jamming, es decir, a presiones altas, la velocidad de propagación de la onda es la velocidad del sonido para ondas longitudinales $v_s = c_0$.

El panel derecho de la Figura 1.1 muestra la velocidad de la onda mecánica v_s normalizada por la velocidad de propagación de la onda dentro del grano v_g en función de la velocidad de compresión U_p , también normalizada por v_g . Cuando la compresión es a velocidades bajas, la velocidad de propagación v_s es indiferente de la tasa de compresión, dando lugar al régimen de respuesta lineal ($v_s = c_0$). A medida que la superposición inicial de las partículas disminuye, el tamaño de este régimen se acorta. A partir de una velocidad de compresión U_p^* , la respuesta no lineal crece generando ondas de choque supersónicas ($v_s > c_0$). En el punto de jamming,

¹Partículas i y j en posiciones interactúan bajo un potencial repulsivo $V_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{5/2} \delta_{ij}^{5/2}$, donde $V_{ij} = 0$ cuando $\delta_{ij} \leq 0$. El parámetro de interacción es $\epsilon_{ij} = \frac{4}{3} \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} E_{ij}^*$ es expresado en término del módulo de young efectivo entre las dos partículas E_{ij}^* que es igualado a 1. Esta elección asegura que la velocidad del sonido dentro del grano v_g es igual a 1

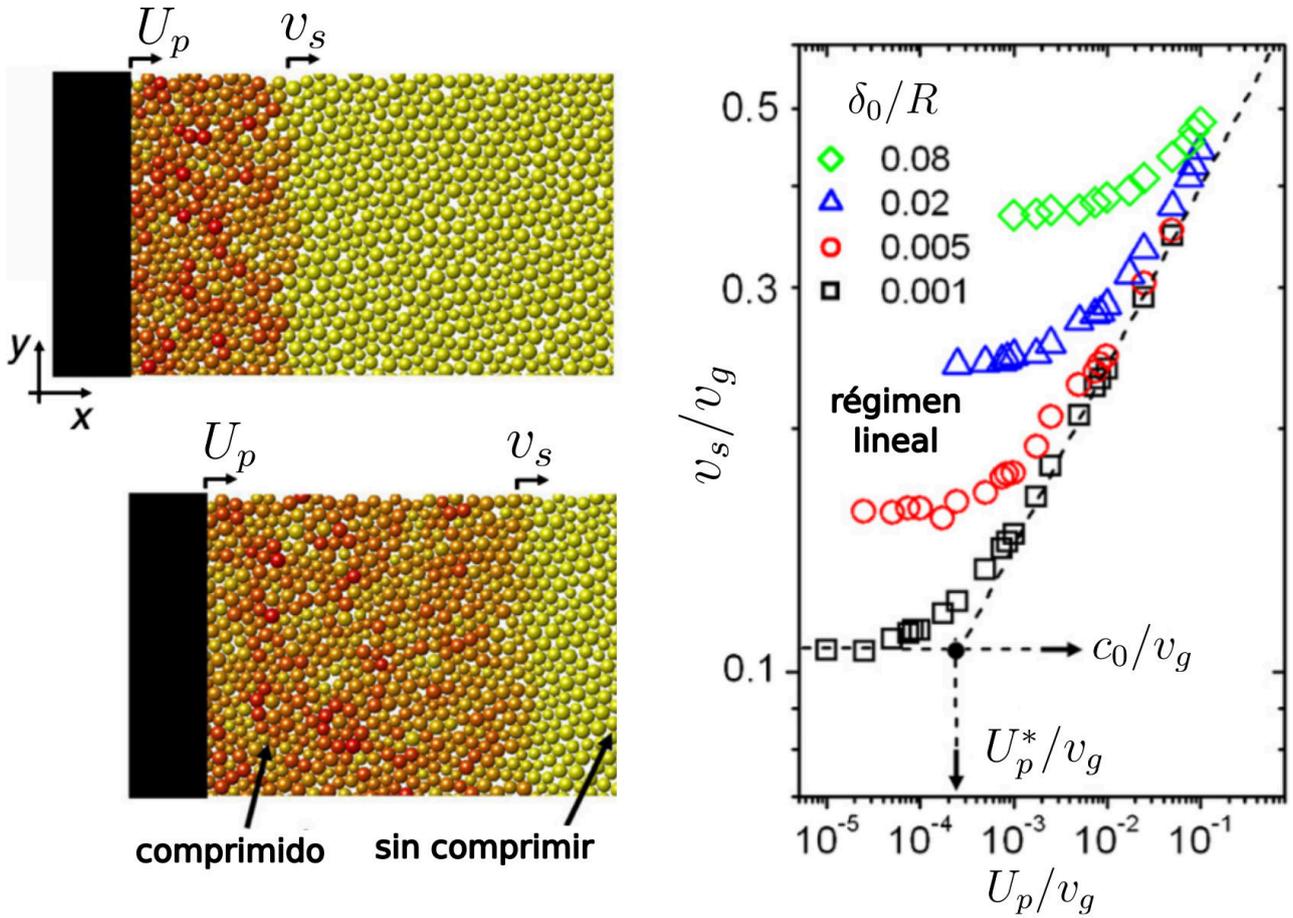


Figura 1.1: **Propagación de una onda de deformación en un sólido granular amorfo.** Panel izquierdo, capturas de la simulación de compresión de pistón. La compresión del sistema granular a una velocidad U_p genera una onda de choque que propaga a una velocidad v_s . Esto genera una transición de fase adiabática entre dos estados, sin comprimir y comprimido. Panel derecho, v_s en función de la velocidad de compresión U_p para distintas superposiciones iniciales δ_0 . Todas las velocidades están normalizadas por la velocidad de propagación de la onda mecánica en el grano v_g que es igual a 1. Figura extraída y adaptada de Ref. [6].

cualquier perturbación mecánica propagaría a velocidades supersónicas. Esta dinámica da muestra de cómo al disminuir las interacciones en la materia, caracterizadas en nuestro caso por la presión P o la superposición δ_0 , la respuesta del sistema pasa de ser lineal a completamente no-lineal.

La facilidad de la materia blanda para salir del régimen lineal la vuelve un excelente medio para estudiar la propagación de fenómenos no lineales. Por ejemplo, para estudiar la propagación de ondas supersónicas en metales, son necesarios impactos a altas velocidades obtenidos generalmente mediante explosivos. Sin embargo, sencillas pistolas de gas pueden construirse para estudiar el impacto de micropartículas en materia blanda [8, 9]. La respuesta no lineal de la materia blanda tiene importantes aplicaciones tecnológicas en una amplia gama de campos

de estudio, como la ciencia de los materiales, la biología y la ingeniería. A modo de ejemplo, los polímeros han demostrado una alta capacidad de absorción de impactos como también capacidad de regeneración ante fracturas [10, 11]. La habilidad de los cristales líquidos para cambiar las propiedades ópticas mediante la presencia de campos eléctricos han sido ampliamente utilizadas en la industria de las pantallas electrónicas [12, 13].

En líneas generales, los ensayos de tracción revelan dos comportamientos fundamentales en sólidos (tanto ‘duros’ como ‘blandos’): frágil y dúctil, como se observa en la figura 1.2a. Los materiales con respuesta frágil tienden a exhibir un módulo de Young E más elevado, manifestando un significativo aumento de tensión al aplicar una deformación. Idealmente, estos materiales son elásticos, lo que implica que la tensión induce deformaciones reversibles que retornan al estado inicial al cesar la aplicación de la tensión. Sin embargo, una vez que el material supera una deformación límite crítica, se origina una fractura que se propaga por toda la estructura, culminando en una falla total. A pesar de la fractura, debido a las deformaciones elásticas, sería idelamente factible reunir las partes de la probeta de ensayo, observando que el material permanece íntegro.

En contraste, los materiales con respuesta dúctil suelen caracterizarse por un menor módulo de Young E . Después de una fase inicial elástica, el material no puede retornar a su configuración inicial debido a deformaciones plásticas. El punto que marca el cambio entre ambas fases se denomina punto de fluencia (‘yielding point’). En la región plástica, el material se endurece, incrementando progresivamente la tensión hasta alcanzar un máximo conocido como tensión de rotura. A partir de este punto, en ensayos de tracción, el espécimen experimenta un estrechamiento (‘necking’) y su sección transversal disminuye debido a un flujo plástico. A pesar de que el material sigue endureciéndose, la reducción de la sección transversal conduce a una disminución de la tensión hasta el punto de fractura.

Debido a que una de las características principales de la materia blanda es la débil interacción entre sus partes constituyentes, podría pensarse que su comportamiento es inherentemente dúctil. Sin embargo, existen otros sistemas blandos cuyo comportamiento es frágil, como polímeros amorfos a temperaturas por debajo de la transición vítrea T_g , algunos metales vítreos e hidrogeles, entre otros. La propensión del material a fallar de manera dúctil puede estar determinada por la composición del material [14, 15], la historia térmica [16], la temperatura [17]

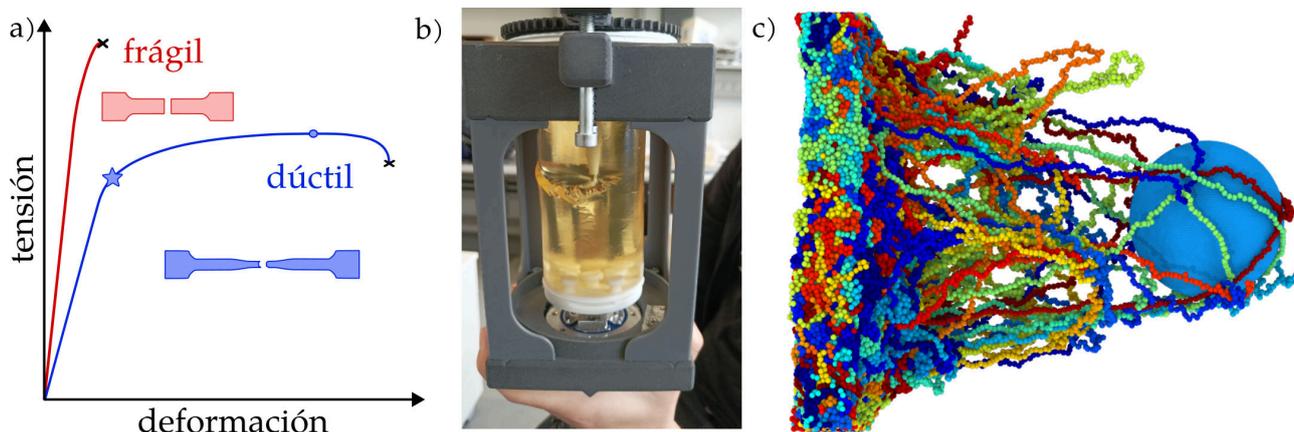


Figura 1.2: **Fallas en materiales dúctiles y frágiles.** a) Esquema de un ensayo de tracción en materiales frágiles (curva roja) y dúctiles (curva azul). La falla total del material se denota con una cruz, el punto de fluencia se representa con una estrella y la tensión de rotura, con un punto. Nótese que las probetas de ensayos dúctiles han experimentado un flujo plástico. b) Fotografía de un experimento de fractura hidráulica en hidrogeles. Debido a las inhomogeneidades del material y la falta de calibración de las tapas del experimento, la fractura se propaga más en un lado que en el otro, llegando incluso a fracturar el borde de la muestra. Al estar sometida a modos mixtos de carga, el frente de fractura se presenta segmentado en hojas. c) Captura de simulación de impactos en película delgada polimérica. Al atravesar la muestra, el proyectil arrastra consigo parte de las cadenas que conforman la película delgada.

o la velocidad de carga ('loading rate') [18]. Aunque el movimiento colectivo de estructuras locales, conocidos como "shear transformation zones", está relacionado con el surgimiento de fallas dúctiles [19, 20], el origen físico de este fenómeno aún permanece desconocido [21].

Cabe destacar que, si bien esta imagen clásica de frágil o dúctil es especialmente válida para metales, resulta poco representativa de los diversos comportamientos encontrados en la materia blanda, como elastómeros, espumas, entre otros. Sin embargo, es una imagen útil, al menos en términos generales, para distinguir los sistemas estudiados en esta tesis: hidrogeles (frágil), cristales con altos niveles de energía de núcleo ('core energy') (frágil) y sistemas poliméricos por encima de su temperatura de transición vítrea (dúctil). En particular estudiaremos la respuesta de estos sistemas ante eventos extremos de tensión/deformación que inducen cambios estructurales en todo el sistema, tales como:

- Propagación de fracturas en hidrogeles
- Ondas de choque en sistemas poliméricos
- Frentes de cristalización sobre sustratos curvos

El primer caso versa sobre el estudio de la propagación de fracturas en hidrogeles en modo

mixtos I+III. Cuando una fractura que propaga de manera plana encuentra una región expuesta a carga de tensión y corte, el frente de fractura se segmenta e inclina respecto de plano original de fractura. En el segundo caso se estudiaron ondas de choque en sistemas poliméricos generados tanto por una compresión de pistón, como por el impacto de nanoproyectiles. El tercer caso se estudia la propagación de frente de cristalización sobre sustratos curvos, estos procesos replican distintos mecanismos como la de formación de cristales coloidales, la disposición de películas delgadas metálicas en superficies curvas como también formación de aleaciones, hielo y minerales.

La Figura 1.2 b) muestra una fractura hidráulica en hidrogeles. Debido a la naturaleza frágil de estos hidrogeles, no se observan deformaciones plásticas en el entorno de la fractura. En cambio, en la Figura 1.2 c), se observa el impacto de un nanoproyectil sobre una película polimérica delgada, donde se aprecia claramente el flujo plástico alrededor del proyectil.

La tesis está organizada de la siguiente manera: consta de dos partes abocadas el estudio de la respuesta de materiales frágiles y dúctiles respectivamente. En cuanto a los materiales frágiles, el segundo capítulo es una breve introducción a la mecánica de fracturas en hidrogeles. El tercer versa sobre el estudio experimental de la fractura hidráulica en modo I y I+III y se caracterizan las propiedades mecánicas del gel. Para este fin, se desarrolla un dispositivo que permite controlar de manera efectiva la elongación y la cizalla. Mediante el análisis por tomografía rayos X se obtiene la geometría final de fractura. En el siguiente capítulo, mediante un análisis de elementos finitos sobre la geometría obtenida por tomografía, se estudia las tensiones y los mecanismos físicos que gobiernan la propagación del frente de fractura. Estos capítulos han sido desarrollados en colaboración con el Prof. Thorsten Pöschel, el Dr. Achim Sack y el Lic. Ángel Santarossa, quienes pertenecen a la Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg en Alemania. Parte de la investigación fue financiada mediante una beca de estadías cortas de la DAAD.

Los capítulos cinco y seis tratan sobre el estudio de cristalización sobre sustratos curvos. El quinto capítulo es una introducción temática. En el sexto, se analiza el crecimiento de un cristal dendrítico sobre esferas de distintos radios mediante el uso del funcional de energía libre de Ginzburg-Landau y ecuaciones de evolución de campo de fases. En particular, este modelo estudia la interacción entre la orientación cristalina y como la curvatura del sustrato produce un

exceso de desplazamiento en los enlaces cristalinos (frustración elástica), desarrollando fracturas para aliviar la tensión.

En cuanto a eventos extremos en materiales dúctiles, los capítulos del séptimo al noveno, están abocados al estudio sobre la respuesta de polímeros ante deformaciones extremas. El séptimo es una introducción general a la propagación de ondas de choque en polímeros. El octavo versa sobre estudios de dinámica molecular en las transiciones de fase de copolímeros en bloque nanoestructurados en lamelas generados por la energía inyectada por la compresión de pistón. El noveno capítulo trata sobre el estudio de nanoimpactos en películas delgadas de homopolímeros altamente entrelazados mediante simulaciones de dinámica molecular. Allí, se estudia como la densidad de entrelazamiento afecta la capacidad absorción de la película delgada. El último capítulo correspondiente a esta sección fue desarrollado con ayuda del Prof. Jean Louis Barrat de la universidad Grenoble-Alpes en Francia. Las simulaciones de impactos en películas delgadas fueron desarrollados en la supercomputadora Jay Zay de la compañía civil francesa GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif).

En el décimo capítulo se presentan las conclusiones generales de la tesis, y las perspectivas de trabajos futuros. Usando un modelo de campos de fases similar al del capítulo sexto, en el apéndice se analiza el crecimiento de un cristal dendrítico sobre esferas de distintos radios al considerar los flujos de calor entre las fases cristalina y desordenada. La curvatura del sustrato afecta al grado de ramificación, así como la velocidad de propagación.

Parte I

Materia Blanda con Respuesta Frágil

Capítulo 2

Introducción a la Mecánica de Fracturas en Materiales con Respuesta Frágil

Durante la Segunda Guerra Mundial, el bloque aliado se enfrentaba a un problema: los hundimientos de los buques mercantes provocados por los submarinos alemanes generaban cortocircuitos en el suministro de Estados Unidos al resto del bloque. En respuesta, Estados Unidos implementó un programa de construcción urgente de buques que otorgaba al gobierno la autoridad para establecer nuevos astilleros y utilizar instalaciones privadas. Para la fabricación de estos buques mercantes, se adoptó un modelo inglés, seleccionado por su simplicidad y costo reducido. Pronto, este nuevo modelo, bautizado como Barcos de la Libertad (Liberty ships), se convirtió en un símbolo de la producción industrial en masa estadounidense. En un lapso de seis años, se construyeron 2,710 buques de la libertad. Esto se traduce en un promedio de 2.5 barcos cada dos días [22, 23].

Sin embargo, poco después de zarpar, los buques de la libertad presentaron graves fallas estructurales. Los cascos de las embarcaciones sufrieron fracturas, lo que resultó en la ruptura de 12 buques por la mitad, véase figura 2.1 a), y en fallas menores en otros 1400 buques adicionales [24]. Estas fallas se manifestaron especialmente cerca de las esquinas de las escotillas, donde se acumula la tensión. Con el objetivo de acelerar la construcción, los astilleros estadounidenses optaron por soldar las piezas en lugar de remacharlas, lo cual provocó que, una vez que la fractura comenzaba a propagarse, esta pudiera expandirse hasta convertirse en una falla total.

Además, muchos de los soldadores carecían de la capacitación adecuada, lo que resultó en soldaduras defectuosas. Por último, las bajas temperaturas provocaron la pérdida de tenacidad en el metal, convirtiéndolo en un material frágil [24, 25].

Claramente, los Barcos de la Libertad se hubieran beneficiado de un estudio más detallado de su respuesta mecánica en alta mar. Este es un ejemplo clásico de la importancia del estudio de fracturas en materiales frágiles. Una forma simplificada de modelar una fractura es mediante la ruptura de enlaces atómicos. Sin embargo, la tenacidad de fractura K_{IC} ('fracture toughness') obtenida por este modelo es de 1 a 4 órdenes de magnitud más alta que los valores experimentales. Incluso Galileo Galilei intuía que estos problemas no podían abordarse mediante un enfoque microscópico [25-27]. A pesar de su correcta intuición, durante siglos se avanzó poco en este tema hasta 1913, cuando Inglis publicó sus investigaciones sobre fracturas elípticas en materiales elásticos. Estos materiales eran tensionados uniaxialmente, como se observa en la figura 2.1 b). La tensión a lo largo de la elipse varía y alcanza su punto máximo en la punta A, siendo $\sigma_A = \sigma(1 + \frac{2a}{b})$ (nótese que en un círculo $a = b$ y la tensión es $\sigma_A = 3\sigma$). Este resultado se puede reescribir en función del radio de curvatura ρ :

$$\sigma_A = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \right). \quad (2.1)$$

Es por ello que cerca de las esquinas de las escotillas de los Barcos de la Libertad es un lugar propicio para el crecimiento de fracturas. Además, siguiendo la suposición realizada por Griffith en 1921 de que los materiales están plagados de fracturas pequeñas y tomando $\rho = 1\text{Å}$ y $a = 1\mu\text{m}$, obtenemos $\sqrt{a/\rho} = 100$ [26]. Esto explica la discrepancia en la tenacidad de fractura; todos los materiales tienen fallas micrométricas que amplifican la tensión localmente, provocando que la fractura se propague a tensiones aplicadas menores de las esperadas. En el caso de los Barcos de la Libertad, las soldaduras realizadas por trabajadores poco calificados pueden dar lugar a la aparición de pequeñas burbujas de hidrógeno, creando huecos que generan aumentos de la tensión local [24].

Sin embargo, la propagación de la fractura crea inevitablemente dos nuevas superficies en el material. Esto implica que la propagación de la fractura requiere que el decremento de energía elástica ΔU_c sea mayor que el incremento de energía ΔU_s necesario para crear las nuevas superficies de fractura. Utilizando las fracturas elipsoidales de Inglis, Griffith consideró

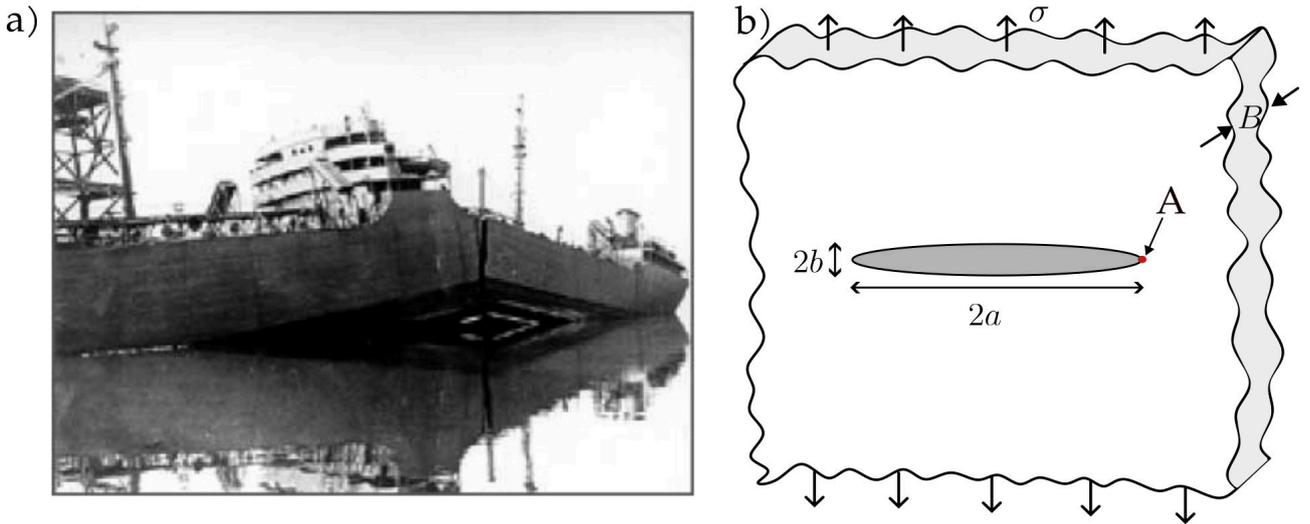


Figura 2.1: **Fractura real e ideal.** a) Buque de la libertad Schenectady fracturado desde la cubierta hasta la quilla. Reproducido con permiso de ref. [28], Spinger, 2009. b) Fractura transversal en una placa de ancho infinito sometida a un esfuerzo de tracción remoto.

el caso límite de una elipse aplanada para formar una fractura ideal e integró los campos de tensión y deformación, obteniendo que el decremento por energía elástica es $\Delta U_c = -\pi a^2 B \frac{\sigma^2}{E}$, donde E es el módulo de Young y B es el grosor del material. El incremento de energía de superficie es $\Delta U_s = 4aB\gamma_s$, donde γ_s es la tensión superficial. Luego, en el límite termodinámico $\frac{d\Delta U_s}{da} + \frac{d\Delta U_c}{da} = 0$, es decir,

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (2.2)$$

donde σ_f es la tensión de fractura a la cual la fractura crece. Sin embargo, en primer lugar, la fractura debe nuclearse. Entonces, si la tensión global y el tamaño de la fractura satisfacen el criterio de energía de Griffith, existe suficiente fuerza termodinámica impulsora para que el frente de fractura crezca, dando lugar así a un proceso de nucleación y crecimiento.

A pesar de la cantidad de factores que influyen en este proceso, como se observa en el ejemplo de los Barcos de la Libertad, toda propagación de fractura se puede descomponer en tres modos independientes, como se muestra en la figura 2.2 a). El primer modo (I) es el modo de apertura, generado por la aplicación de tensión de manera perpendicular al plano de la fractura. El segundo modo (II) es generado por la aplicación de corte en el plano de la fractura. Por último, el tercer modo (III) se genera por la aplicación de corte fuera del plano de la fractura. La orientación y geometría de la fractura depende de estos modos; por ejemplo, en materiales frágiles, una tensión aplicada en modo I genera una fractura plana perpendicular a la dirección de la aplicación de la carga. Si luego la fractura interactúa con otros modos,

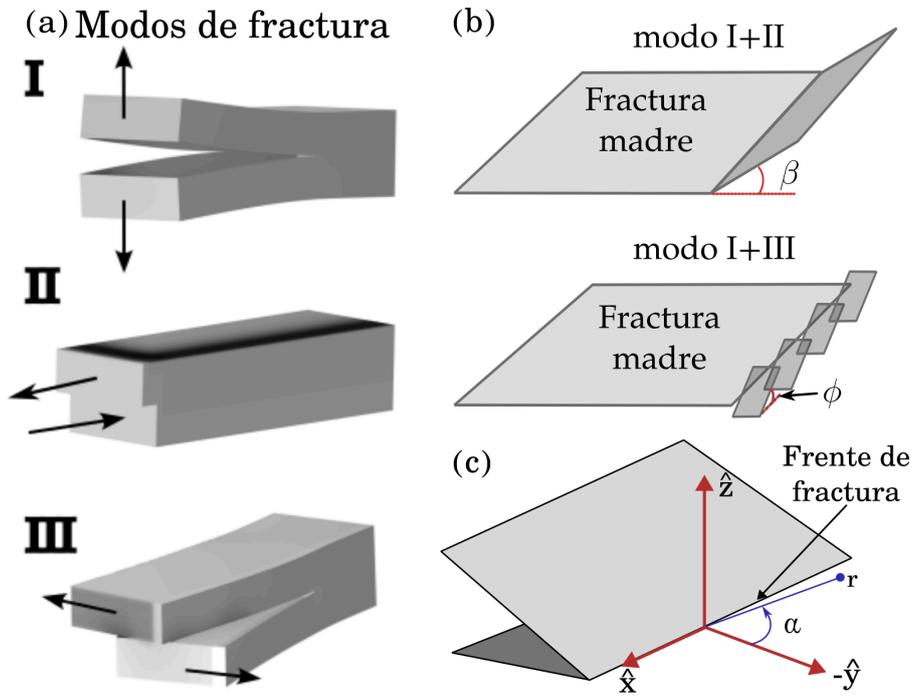


Figura 2.2: **Modos de fractura.** a) Representación gráfica de los modos de fractura b) Fractura en modo mixto. Una fractura que inicialmente propaga en perpendicular a la dirección de aplicación del primer modo, encuentra una zona de modo mixto, su frente se inclina en un ángulo β para el modo I+II y se segmenta y se inclina en un ángulo ϕ para el modo I+III. c) Esquema de un frente de fractura ideal con las coordenadas polares.

estas interacciones generan desviaciones del plano original de la fractura, como se observa en la figura 2.2 b). Si los modos que interactúan son I+II, todo el frente de fractura se propaga en una nueva dirección a un ángulo β con respecto al plano de la fractura en modo I. Por otro lado, si las interacciones son I+III, el frente de fractura se segmenta y cada segmento se inclina un ángulo ϕ con respecto al plano de la fractura madre plana [29, 30].

Según la teoría lineal elástica, la tensión mecánica en la punta de una fractura ideal sigue una divergencia representada por $\sigma_{ij}(r, \alpha) = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\alpha)$ [25]. Aquí, r y α denotan coordenadas polares centradas en la punta de la fractura, como se observa en la figura 2.2. $f_{ij}(\alpha)$ es una función adimensional dependiente de la geometría de la fractura y las condiciones de carga. El factor de concentración de tensiones K ("stress intensity factor"), con unidades de presión \times distancia^{1/2}, modula la intensidad de la divergencia en la vecindad del frente de fractura. Este factor K se expresa comúnmente como $K = \sigma^\infty \sqrt{\pi a} F(a/W)$, donde σ^∞ es la carga remota aplicada al sistema, a es la longitud de la fractura, y $F(a/W)$ es una función adimensional que depende de la relación entre la longitud de la fractura y el tamaño de la muestra. Dado que la propagación de fracturas puede descomponerse en tres modos, se pueden definir tres valores

independientes de K para cada modo. Siguiendo la orientación dada en la figura 2.2 (b),

$$\begin{aligned}
 K_I &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{zz}(r, 0) \\
 K_{II} &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{yz}(r, 0) \\
 K_{III} &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{xz}(r, 0)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

A pesar de que la tensión aumenta en las proximidades de una fractura real, no diverge debido a los desplazamientos plásticos en su entorno. Si el tamaño de la región plástica es menor al tamaño de la región gobernada por la ecuaciones 2.3, la plasticidad del material no influye en la propagación de la fractura y esta queda regulada principalmente por los factores de concentración de tensiones.

2.1. Caracterización mecánica de hidrogeles

En los siguiente capítulos, se utilizó hidrogel (gelatina comercial bovina) como muestra de ensayo para la fractura, debido a su bajo costo económico y a su capacidad para responder mecánicamente de manera similar a la roca permitiendo llevar nuestras conclusiones a contextos geofísicos [31-33]. Los hidrogeles son matrices poliméricas tridimensionales hinchadas por un líquido. Estas matrices pueden formarse mediante la unión de polímeros a través de enlaces covalentes (hidrogeles químicos) o mediante uniones no covalentes (hidrogeles físicos). En nuestros experimentos, hemos empleado gelatina comercial bovina (250 blooms), que, disuelta en agua, forma un gel termo-reversible. Esto se debe a que las cadenas de colágeno se organizan en hélices superpuestas, actuando como enlaces físicos, como se observa en la figura 2.3.

Para crear el gel se siguieron las siguientes proporciones: se disuelven 100 g de gelatina comercial en una mezcla de 0,5 litros de agua destilada y 0,5 litros de glicerina. La solución se calienta a 55° y se revuelve hasta lograr la disolución completa del precursor. A continuación, se vierte en un molde y se cura a una temperatura de 5° durante aproximadamente 24 horas antes de desmoldarla. La presencia de glicerina en la mezcla se debe a su capacidad para mejorar la elasticidad del hidrogel. Se postula que la glicerina interactúa desfavorablemente con las cadenas de colágeno, generando pequeñas regiones de agua que favorecen la nucleación de hélices superpuestas, aumentando así la cantidad de enlaces entre las cadenas [34]. Las propiedades

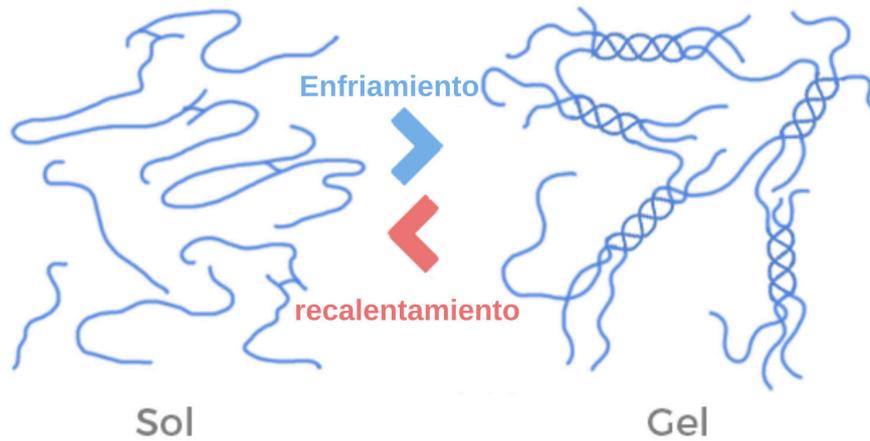


Figura 2.3: **Esquema del proceso de gelación.** Cuando la gelatina es disuelta en un líquido miscible a una temperatura superior a la temperatura de gelación T_{gel} , las cadenas de colágeno están disueltas. Cuando la temperatura disminuye por debajo de T_{gel} , las cadenas de colágeno se entrelazan formando un gel. Este proceso es reversible.

mecánicas de los hidrogeles se pueden determinar midiendo el módulo dinámico en cizalladura. Las mediciones se realizaron utilizando un reómetro (modelo Rheometrics RMS-800) mediante un análisis dinámico de platos paralelos (radio = 25 mm). Además, el reómetro fue modificado para incorporar un sistema refrigerante que permitió realizar medidas a temperatura controlada de hasta 5 grados. En primer lugar, para verificar el comportamiento elástico del hidrogel, llevamos a cabo una prueba de deformación (ver figura 2.4 (a)), en la cual se midió el módulo de pérdida y de almacenamiento a temperatura ambiente ($T = 22^\circ$) a una frecuencia $\omega = 5 \text{ rad s}^{-1}$. Se observa que el módulo de almacenamiento es considerablemente mayor que el de pérdida ($G' \gg G''$), y que el primero es independiente de la deformación aplicada en todo el rango de la prueba de deformaciones. Esto indica que la gelatina exhibe un comportamiento elástico incluso a altas deformaciones, asegurando la aplicabilidad de la elasticidad lineal.

En la figura 2.4 b) se presentan las respuestas G' y G'' de un gel sometido a una prueba de frecuencias, abarcando desde 0.1 rad s^{-1} hasta 100 rad s^{-1} , con una deformación máxima $\gamma = 5\%$ a dos temperaturas diferentes: ambiente ($T = 22^\circ$) y a menores temperaturas ($T = 7^\circ$). Destaca que la reología del gel exhibe una marcada dependencia de la temperatura, como evidencia la figura. Esta evaluación no sólo proporciona información sobre la respuesta del gel a diferentes frecuencias, sino que también permite la determinación del módulo elástico G_0 . Este parámetro se obtiene a partir de $G'(\omega \rightarrow 0)$, representando la elasticidad del gel en condiciones estáticas. Para el gel a $T = 7^\circ$, se calculó un valor de G_0 de $17 \pm 1 \text{ [kPa]}$, mientras que a $T = 22^\circ$ se obtuvo $G_0 = 7 \pm 1 \text{ [kPa]}$. Es importante señalar que la presencia de errores en estas

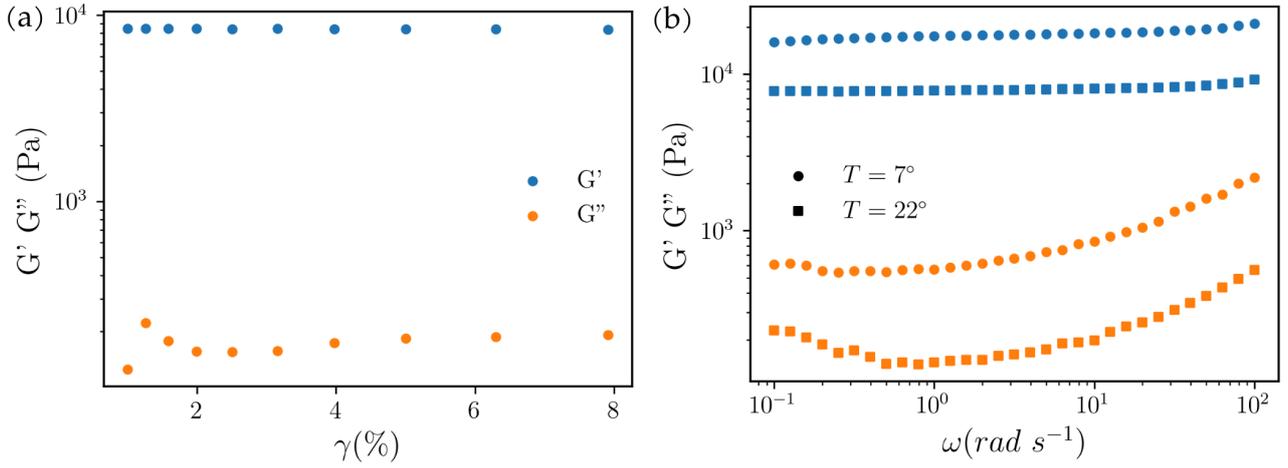


Figura 2.4: **Caracterización reológica del hidrogel.** a) Prueba de deformación. En naranja el módulo de pérdida G'' y en azul, el módulo de almacenamiento G' . La deformación es de 1 % a 8 %. b) Prueba de frecuencias a distintas temperaturas.

mediciones se atribuye a variaciones en el espacio entre las placas utilizadas, ya que este factor influye en las mediciones realizadas [35].

A partir del módulo elástico, es posible obtener el módulo de Young E utilizando la relación $E = 2G_0(1 + \nu)$. Los hidrogeles, debido a la gran cantidad de agua que poseen, suelen considerarse incompresibles ($\nu = 0.5$). No obstante, van Otterloo y Cruden han demostrado que para concentraciones altas de gelatina el ratio de Poisson disminuye. Para un gel con una concentración del 10 wt. %, el ratio de Poisson es $\nu = 0.43 \pm 0.04$ [33]. Utilizando este valor de ν , se obtiene un módulo de Young: $E = 22 \pm 4$ [kPa].

2.1.1. Hidrogeles como análogos de rocas

Como mencionamos anteriormente, los hidrogeles pueden ser usados como material similar a la roca para estudios geofísicos. Intrusiones magmáticas en la corteza o de sedimentos en rocas (diques) poseen velocidades de 0.1 m/s a 0.5 m/s [36] y ondas sísmicas viajan a una velocidad de hasta 8×10^3 m/s [37], correspondiendo a velocidades de deformación de $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ s $^{-1}$. Como el tiempo de relajación de la tierra es del orden de 10^{16} s, la corteza terrestre tiene una respuesta frágil a esas velocidades de deformación [33].

Particularmente, es posible reescalar sus propiedades mecánicas según el proceso que se quiera representar. Por ejemplo, Kavanagh, et. al., presentan una serie de factores de reescalado para mapear el tiempo $t^* = t_l/t_r$, las distancias $L^* = L_l/L_r$ y el módulo de Young $E^* = t_l/t_r$, donde el subíndice l refiere a la escala de laboratorio y r corresponda a la escala naturales del

proceso representado. En el caso de generar fracturas hidráulicas en gelatinas con aire como fluido de inyección, que constituye el sistema estudiado en esta tesis, los factores de reescalado son:

$$\begin{cases} L^* = 10^{-4} \\ t^* = 2 \times 10^{-3} \\ E^* = 10^{-6} - 10^{-5} \end{cases} \quad (2.4)$$

Estos cálculos son válidos para experimentos en hidrogeles a una temperatura $\sim 5 - 10^\circ\text{C}$ con una concentración de gelatina de $2 - 5 \text{ wt. } \%$. En este caso, una longitud de 5 cm en escalas de laboratorio corresponde a una longitud de 500 m en escalas naturales, lo cual es razonable para representar un proceso de formación de diques [33]. Para procesos que incluyen procesos a escalas tectónicas, Di Giuseppe, et. al., han desarrollado mapeos acordes a este proceso. En estos casos, un experimento de laboratorio que dura unos pocos minutos es equivalente a decenas de millones de años en escalas naturales.

Durante los siguientes dos capítulos, abordaremos el problema del crecimiento de fracturas mixtas I+III mediante tomografía de rayos X en hidrogeles como materiales de respuesta frágil. Utilizando dos dispositivos, generamos fracturas de manera controlada en modo I y I+III. A través de la geometría obtenida mediante la tomografía, estudiaremos las tensiones durante la propagación del frente de fractura.

Capítulo 3

Un Dispositivo para el Estudio de Fracturas Hidráulicas en Modo Mixtos I+III mediante Rayos X

3.1. Introducción

La fracturación hidráulica, comúnmente conocida como fracking, es un método frecuente para estimular la producción de hidrocarburos mediante la creación de una red de fracturas alrededor de un pozo [38, 39]. Este proceso consiste en inyectar fluido a alta presión en la roca, lo que da lugar a una red de fracturas que mejoran la permeabilidad del yacimiento y aumentan la superficie para la producción de hidrocarburos. Sin embargo, las técnicas actuales sólo pueden recuperar un pequeño porcentaje de los hidrocarburos disponibles de la roca [38, 39].

Aunque la recuperación mejorada de hidrocarburos es una de las principales aplicaciones de la fracturación hidráulica, también se emplea en otros contextos. Por ejemplo, la fracturación hidráulica se utiliza en el secuestro de carbono, donde el dióxido de carbono se inyecta en formaciones rocosas subterráneas para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero [40]. Además, la fracturación hidráulica puede producirse de forma natural a partir de intrusiones magmáticas [41] y grietas verticales impulsadas por el agua en los glaciares [42, 43]. Para optimizar la producción y mantener la sostenibilidad medioambiental [44], es esencial comprender en profundidad los mecanismos físicos que rigen la fracturación y la extracción.

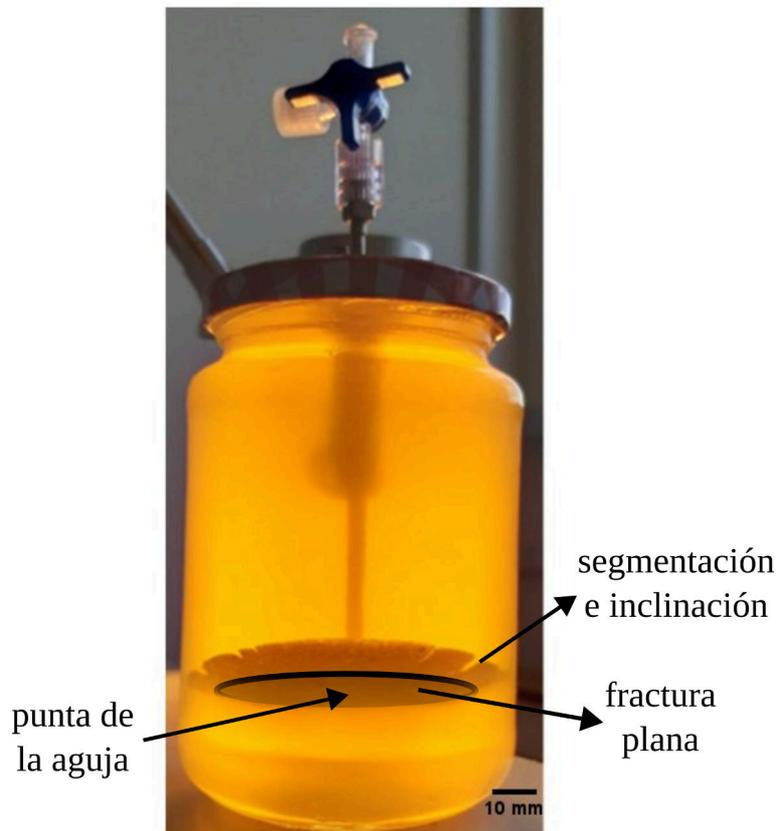


Figura 3.1: **Fractura hidráulica del hidrogel bajo modos de carga combinados.** Inicialmente se genera una fractura madre plana, denotada en la imagen, producida por la inyección de aire desde la punta de la aguja. Aquí la presencia de cizallamiento debido al contenedor produce la inclinación (II), y segmentación (III) del frente de fractura.

El proceso de fracturación hidráulica es complejo y depende de la anisotropía del sólido y de la reología del fluido de inyección. [45] Es esencial disponer de modelos físicos fiables para comprender la geometría de las fracturas. Aunque la fracturación hidráulica ha sido ampliamente estudiada teórica y numéricamente [46, 47], hay comparativamente menos trabajos experimentales sobre el tema. Sólo se ha publicado un pequeño número de experimentos sobre la geometría detallada de las fracturas hidráulicas. A finales de la década de 1950, Hubbert y Willis llevaron a cabo los primeros experimentos cualitativos de laboratorio. [48] Posteriormente, varios grupos llevaron a cabo mediciones de la forma del frente de fracturas en forma de moneda (“penny-shape”). [49-52] Más recientemente, se ha estudiado la dinámica de la formación y evolución de fracturas hidráulicas en hidrogel, revelando la formación de líneas de escalón debido a la interacción entre el frente de fragmentación y la heterogeneidad del material. [53]

En general, cualquier tipo de fractura puede descomponerse en tres modos linealmente independientes (ver figura 2.2a) [54]. El modo I es el modo de apertura, en el caso de fractu-

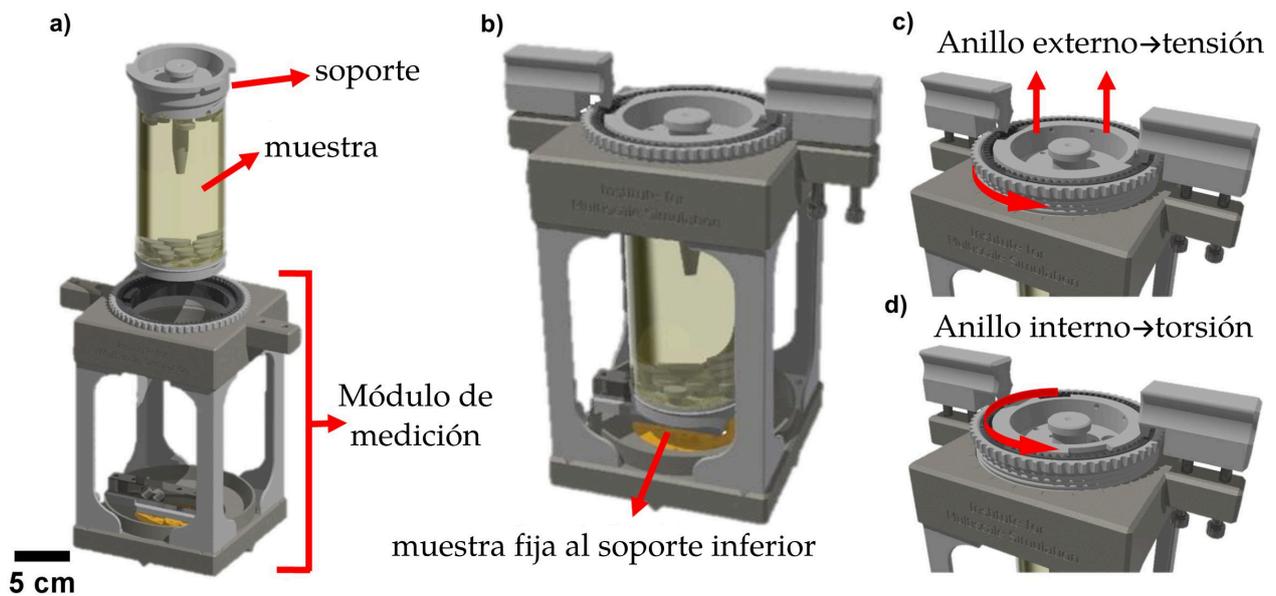


Figura 3.2: **Dispositivo experimental.** La muestra se monta en el módulo de medición (a) y se fija en la base (b). Pueden aplicarse dos modos de carga: Tensión (c), mediante la elongación de la muestra a través de la rotación de un anillo exterior y corte (d), mediante la rotación de un anillo interior que induce la torsión.

ras hidráulicas, se produce al inyectar el fluido y es siempre el modo impulsor de la fractura hidráulica. Los modos II y III son modos de cizallamiento, que tienen efectos diferentes en las fracturas, como se muestra en la figura 2.2b. Mientras que el acoplamiento de los modos I y II se ha estudiado ampliamente tanto teórica como experimentalmente, el efecto del modo III aún no se conoce bien. [30, 55-57] La figura 3.1 ilustra la presencia de los tres modos en la fractura hidráulica de un gel. Aquí, la fractura inicial en forma de moneda (modo I) evoluciona hacia una forma compleja debido a los modos de cizallamiento causados por los límites del contenedor (modos II y III).

Una representación precisa del patrón de fractura es esencial para comprender la mecánica de la fractura hidráulica en condiciones de carga específicas. Se suelen utilizar materiales transparentes para facilitar la observación de la geometría y la dinámica de la fractura, [49-53, 55, 58-61] pero esto restringe el ámbito de estudio a determinados sistemas. Además, la mayoría de los estudios se limitan a observaciones 2D, que no captan plenamente la naturaleza 3D de la geometría de la fractura.

En este trabajo, presentamos un dispositivo para estudiar fracturas impulsadas por fluidos en 3D mediante tomografía computarizada (TC) de rayos X. El dispositivo está diseñado para ser utilizado en un tomógrafo de rayos X y puede visualizar la morfología compleja de las

fracturas. Está fabricado con componentes impresos en 3D, lo que lo hace asequible, adaptable y ligero. El dispositivo también incluye sensores de tensión y torque para medir las propiedades de la muestra durante el experimento de fractura, así como un sensor de presión para el fluido de fracturación. Demostramos la funcionalidad del dispositivo realizando experimentos sobre fracturas mixtas de modo I+III impulsadas por aire en hidrogeles.

3.2. Diseño del dispositivo experimental

El dispositivo de la figura 3.2 es un módulo de medición para ensayar fracturas hidráulicas en condiciones de carga mixta. La muestra de fractura se obtiene a través de un molde. Se adhiere a los soportes superior e inferior para su colocación en el módulo experimental para aplicar las condiciones de carga (figura 3.2-a). Los soportes tienen componentes en forma de hongo para evitar el desprendimiento de la muestra. Cuando se someten a ángulos de torsión superiores a 80° , pueden producirse fracturas o delaminaciones que comienzan en estos componentes. Para mitigar este problema, las componentes más cercanas al exterior del gel se liman para eliminar los bordes afilados que puedan resultar del proceso de impresión 3D de manera tal de evitar imperfecciones que permitan la nucleación de fracturas indeseadas. El soporte inferior es fijo, mientras que el superior se puede desplazar y girar para imponer tensión uniaxial y de cizallamiento (figura 3.2-b). El soporte superior también permite colocar una aguja de inyección de fluido a la profundidad deseada. Se pueden utilizar diversos fluidos para las pruebas, siempre que proporcionen suficiente contraste en las imágenes de rayos X.

El módulo de medición es una estructura fabricada en plástico (Poliamida 12) mediante técnicas de impresión 3D, haciéndolo compatible con la tomografía de rayos X. La elección del material plástico se basa en sus características de baja absorción de rayos X y su resistencia en comparación con los hidrogeles, lo que lo convierte en un dispositivo adecuado para las pruebas de fractura de materiales blandos. El módulo tiene dos anillos en la parte superior, que se utilizan para aplicar diferentes tipos de cargas sobre la muestra (figura 3.2-c). El anillo exterior puede enroscarse para ajustar la altura de la muestra y aplicar tensión uniaxial. Se utiliza un sensor de desplazamiento para medir el alargamiento de la muestra y prescribir un valor de tensión inicial. El anillo interior permite girar la muestra hasta un ángulo determinado y, a su vez, aplicar torsión. Dos abrazaderas mecánicas, una a cada lado del dispositivo, fijan

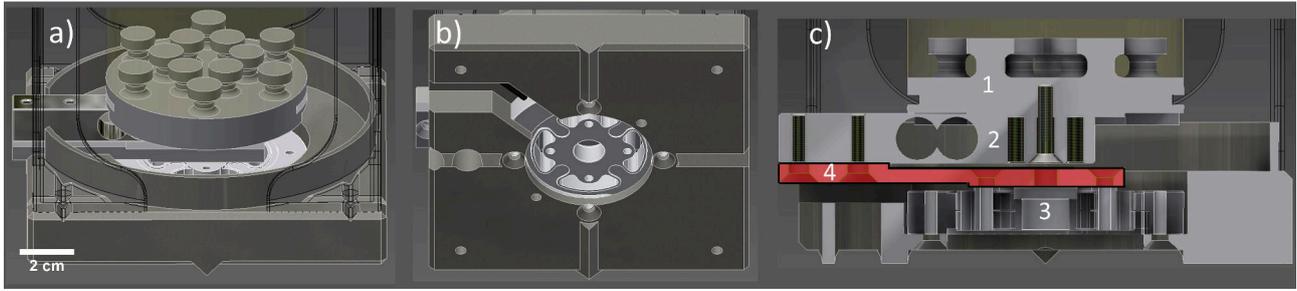


Figura 3.3: **Sensores.** a-b) Los sensores de fuerza y torque están situados en la base del módulo de medición. c) El soporte inferior de la muestra (1) está unido al sensor de fuerza, mientras que el sensor de fuerza está conectado simultáneamente al sensor de torque (3) a través de una pieza de aluminio (4, resaltada en rojo). Este dispositivo permite la medición simultánea de la fuerza y el torque, ya que permite la deflexión de la viga.

la posición del anillo interior y, por tanto, el valor del ángulo de torsión de la muestra.

El módulo de medición está equipado con un sensor de fuerza (célula de carga DIYmalls de 5 kg) y un sensor de torsión (TS70a-10Nm, ME-Systeme) en su base para registrar la tensión y el torque aplicados a la muestra durante un experimento de fractura (véase la figura 3.3a-b). La figura 3.3c) muestra que la parte inferior de la muestra (1) se fija en los sensores de fuerza (2) y torque (3). Para ello, la muestra se fija primero al extremo de un sensor de fuerza en cantilever y después al sensor de torque a través de un soporte de aluminio, lo que permite medir la deflexión del cantilever (4). Además, la presión del fluido inyectado se registra mediante un sensor conectado a una manguera unida a la aguja.

Para bombear el fluido de fracturación, utilizamos un sistema de inyección de diseño propio. Se fija a la bomba una jeringa de plástico de diámetro $d = 2$ cm y de volumen máximo $V_{max} = 20$ ml. El sistema de inyección consiste en un tornillo, cuya rotación desplaza el pistón de la jeringa, forzando así el flujo del fluido contenido. El caudal del fluido puede ajustarse a un valor aproximadamente constante (en el intervalo de 0,005 – 3 ml/s).

3.3. Muestra para ensayo de fractura

Con el fin de demostrar la utilidad del dispositivo, aquí estudiamos la segmentación de frentes de fractura en hidrogeles frágiles durante modos mixtos I+III impulsadas por aire. Los hidrogeles sirven como sistemas modelo para la investigación de varios tipos de fracturas [59, 60] y se han utilizado para analizar la coalescencia de fracturas coplanares en forma de moneda, [62] la progresión de fracturas viscosas y dominadas por la tenacidad, [50] y la dinámica de fracturas

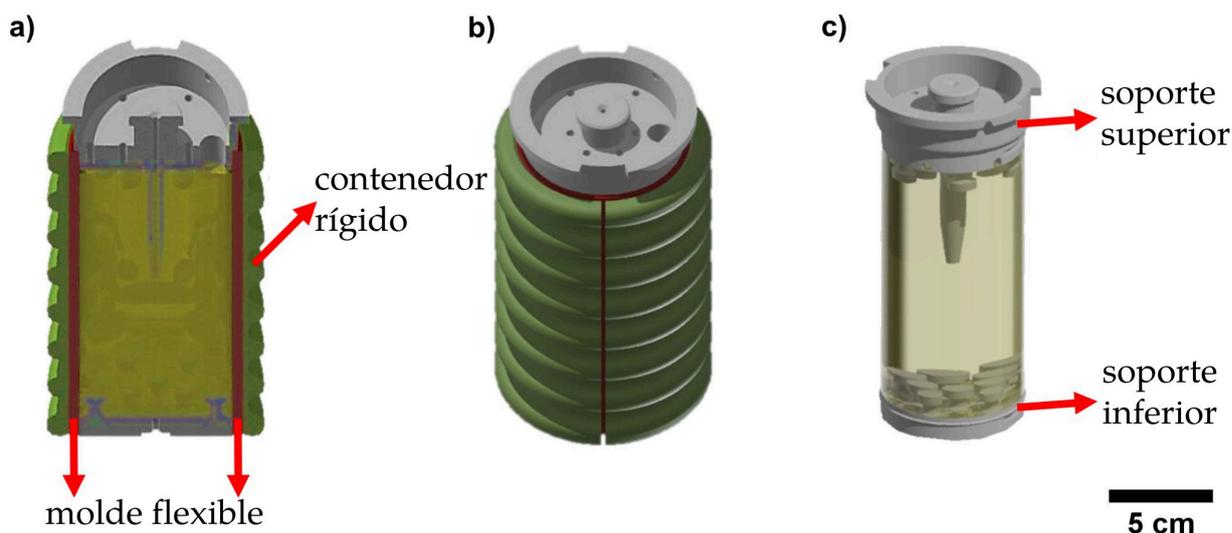


Figura 3.4: **Proceso de fabricación de la muestra.** (a) Vista transversal del molde lleno de gel líquido. Se emplea un recipiente flexible, alojado dentro de un contenedor rígido, para mantener la forma cilíndrica de la muestra durante la solidificación. (b) Molde montado para la preparación de la muestra. El gel fundido se introduce por las aberturas de la parte superior del molde. (c) Muestra después del moldeo. La superficie exterior del gel permanece sin confinar (superficie libre).

impulsadas por espuma [51]. El experimento consiste en inducir el modo mixto I+III a través de la tensión mecánica durante la fractura hidráulica, y el uso de imágenes de tomografía computarizada de rayos X para crear una representación 3D de la geometría de la fractura.

3.3.1. Preparación de la muestra

Las muestras cilíndricas, de 4,3 cm de diámetro y 13,5 cm de altura, se fabrican mediante un proceso de moldeo como fue descrito en el capítulo anterior, en la sección 2.1. La reología de baja frecuencia a 7°C (ver figura 2.4) muestra que el módulo de cizallamiento es $\sim 10^4$ Pa en buen acuerdo con un estudio reportado en condiciones similares [33]. Geles similares a base de gelatina han reportado valores de tenacidad a la fractura $\lesssim 10$ N/m [63]. Por lo general, los hidrogeles comerciales tienen un módulo de cizallamiento limitado, que no suele superar los 10^5 Pa para el que este dispositivo es capaz de realizar experimentos de fractura [31, 35].

El molde utilizado en este proceso consta de cuatro partes, como se muestra en la Figura 3.4a,b). Los soportes superior e inferior, que permanecen adheridos a la muestra tras el curado, se encuentran en un contenedor cilíndrico flexible fabricado con resina mediante una impresora 3D Formlabs Form 3+. El contenedor está recubierto de silicona para evitar la adhesión de la gelatina durante el proceso de curado. A continuación, el molde flexible se coloca dentro de un

recipiente rígido para mantener la forma cilíndrica de la muestra de fractura tras el desmolde. Tras la solidificación de la gelatina, tanto el recipiente flexible como el rígido se separan, como se ilustra en la Figura 3.4c. Tras el procedimiento de desmolde, el exterior del gel emerge como una superficie sin restricciones. Para evitar la fractura de la matriz elástica durante la inyección, se coloca una aguja de 2 mm de diámetro en el soporte superior antes del curado del gel. Para evitar el bloqueo del fluido de fracturación, se coloca un alambre dentro de la aguja antes del curado, que impide el flujo del gel líquido dentro de la aguja debido a las fuerzas capilares.

3.4. Fractura hidráulica en modo mixto I+III

En un experimento típico de fractura hidráulica, se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. La muestra de gel se monta en el módulo de medición y se fija firmemente al sensor de fuerza.
2. Se retira el alambre del interior de la aguja.
3. Se aplica tensión a la muestra (modo I) ajustando la altura de la muestra mediante el anillo exterior del módulo de medición, hasta que se forme una pequeña prefractura en forma de moneda (penny-shape) junto a la aguja. El tamaño y la orientación de esta fractura son relativamente uniformes en todos los experimentos, y suelen ser horizontales y de aproximadamente un centímetro de diámetro.
4. La fractura en forma de moneda se agranda inyectando 2 ml de aire a un ritmo lento (0,01 ml/s) para evitar cambios bruscos de presión.
5. Se aplica torsión (modo III) a la muestra ajustando manualmente el anillo interior del módulo de medición, hasta un ángulo deseado.
6. Se inyecta aire adicional a través de la aguja, creando una fractura hidráulica en condiciones mixtas y dando lugar a la segmentación del frente de fractura.
7. Una vez que la fractura alcanza los límites de la muestra, la inyección de aire se detiene y la conexión de fluido se cierra con una válvula para evitar el reflujo y el cierre de la fractura.

Parámetros	Valores
Tensión de la fuente	140 kV
Corriente objetivo	270 μ A
Proyecciones por escaneado	800
Mediciones por proyección	5
Tiempo de exposición	100 ms
Resolución	85.44 μm^{-1}

Cuadro 3.1: Parámetros usados por el tomografo de rayos X.

8. Se toma una tomografía de rayos X de la fractura.

Durante un experimento de fractura hidráulica, se registran tanto la fuerza y el torque que actúan sobre la muestra así como la presión del fluido de fracturación. Para mantener una temperatura constante, el experimento se realiza en un refrigerador. El panel izquierdo de la figura 3.5 ilustra la evolución temporal típica de la tensión, el torque y la presión del fluido durante el experimento, que muestra la formación y propagación de fracturas.

Inicialmente, la presión del fluido aumenta, alcanzando su punto máximo en el momento de la fractura del gel. A medida que se propaga la fractura, disminuyen tanto la presión del fluido como la tensión de la muestra. Al aplicar torsión a la muestra, ésta experimenta una carga mixta de modo I+III. La fractura, a medida que progresa bajo estas condiciones de carga mixta, se fragmenta, mostrando hojas inclinadas. Esta fragmentación aumenta la superficie de la fractura, lo que requiere una mayor presión para seguir avanzando, como se ilustra en el panel izquierdo de la figura 3.5(a).

Cabe destacar que el análisis de la evolución temporal de la presión, la fuerza y la torque durante la fractura puede ser fundamental para comprender la mecánica de las fracturas impulsadas por fluidos que presentan propiedades reológicas complejas, como un comportamiento no newtoniano [64]. Por ejemplo, la mayoría de los fluidos utilizados en la fracturación hidráulica para la estimulación de petróleo y gas muestran un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento (“shear thinning”) [65]. Además, los fluidos acuosos-espumosos compresibles se utilizan como alternativa sostenible en la fracturación hidráulica convencional para reducir el uso de agua [66, 67]. En ambos casos, se ha demostrado que las características reológicas del fluido influyen fuertemente en la formación y propagación de fracturas inducidas por fluidos [51, 65].

La geometría final de la fractura producida en condiciones de carga mixta es compleja,

y la medición precisa del ángulo de las hojas puede obtenerse mediante tomografía. Por lo tanto, tras la fracturación hidráulica, empleamos la tomografía de rayos X para visualizar el patrón de fragmentación. Las imágenes tomográficas se adquieren utilizando un tomógrafo de laboratorio, y el software Xray-Office (v2.0) se utiliza para generar una representación 3D de la fractura. Los parámetros de adquisición se proporcionan en la Tabla 3.1. El procesamiento de imágenes y la segmentación se realizan con itk-SNAP [68]. Además de reconstruir una imagen tridimensional mediante análisis de rayos X post mortem, el dispositivo también puede utilizarse para mediciones in situ. En este enfoque, la muestra se escanea secuencialmente tras inyectar pequeñas cantidades de fluido, lo que permite examinar el crecimiento de la fractura en etapas consecutivas.

El panel superior derecho de la Figura 3.5 muestra una reconstrucción 3D de una fractura en un hidrogel de gelatina. En este experimento, la muestra se sometió inicialmente a tensión uniaxial desplazando el soporte superior 8 mm (6%), lo que provocó una prefractura en forma de moneda (modo I). Posteriormente, se aplicó torque rotando el soporte superior 50°, lo que dio lugar a una fractura segmentada con hojas inclinadas. La inclinación de las hojas se origina debido al ajuste a trozos del plano frontal de la fractura a los cambios en las direcciones de la tensión principal máxima en el frente de fractura en un plano perpendicular a la dirección de propagación [29, 61]. Cabe destacar que las hojas inclinadas (también denominadas fracturas de tipo A) no están conectadas por fracturas inclinadas (conocidas como fracturas de tipo B), sino por una región que permanece sin fracturas o se rompe más tarde, como se ha observado en otros estudios [57, 58, 61]. La formación de fracturas de tipo B es energéticamente desfavorable debido a su orientación desfavorable respecto al modo de apertura local I [58, 69].

En este estudio, también realizamos experimentos de fractura con un equilibrio diferente de modo I y modo III. El panel central derecho de la Figura 3.5 presenta la reconstrucción en 3D de una fractura creada utilizando el mismo método mencionado anteriormente pero con el soporte superior girado 30°. En general, el número de hojas y el ángulo de inclinación dependen del equilibrio entre los modos I y III durante la fractura [29, 57, 70], aumentando el ángulo de inclinación de las hojas con el ángulo de la deformación por cizallamiento del gel. Como se preveía, el ángulo de inclinación de las facetas es menor en este caso. Además, hay más hojas con esta condición de carga. Por último, el panel inferior derecho de la Figura 3.5 ilustra la fractura

obtenida sin rotación del soporte superior (sin torsión). En esta situación, la fractura adopta la típica forma de moneda, comúnmente observada durante la fractura hidráulica cuando sólo está presente el modo I.

3.5. Conclusiones

Presentamos un nuevo dispositivo experimental para investigar las fracturas inducidas por fluidos bajo tensión uniaxial y corte combinados. El dispositivo, diseñado para la exploración por tomografía de rayos X, permite el análisis tridimensional no invasivo de morfologías de fractura complejas, que suelen ser difíciles de observar y analizar con los métodos tradicionales. Incluye sensores para medir la tensión, el torque y la presión del fluido. Sus componentes impresos en 3D son de bajo costo y fáciles de modificar. Al demostrar su funcionalidad mediante un ejemplo de segmentación del frente de la fractura en una fractura de modo mixto I+III impulsada por aire en un hidrogel, hemos puesto de manifiesto la capacidad del dispositivo para aplicar diferentes condiciones de carga de forma puramente mecánica. El dispositivo también puede utilizarse para estudiar fracturas en otros tipos de geles y materiales blandos [64], como siliconas, utilizando diversos fluidos de fracturación, [45] lo que lo convierte en una valiosa herramienta para investigadores de diversos campos.

En este capítulo se ha presentado un ejemplo de fracturación hidráulica en condiciones de carga mixta en el que el proceso de fractura se rige predominantemente por la tenacidad a la fractura del material [71]. No obstante, este dispositivo experimental puede adaptarse para estudiar fracturas en otros regímenes, incluidos los regímenes dominados por fluidos viscosos, entre otros. La capacidad del dispositivo para ofrecer una visión detallada y tridimensional de la morfología de la fractura abre el camino a nuevas posibilidades de comprensión y control de las fracturas inducidas por fluidos.

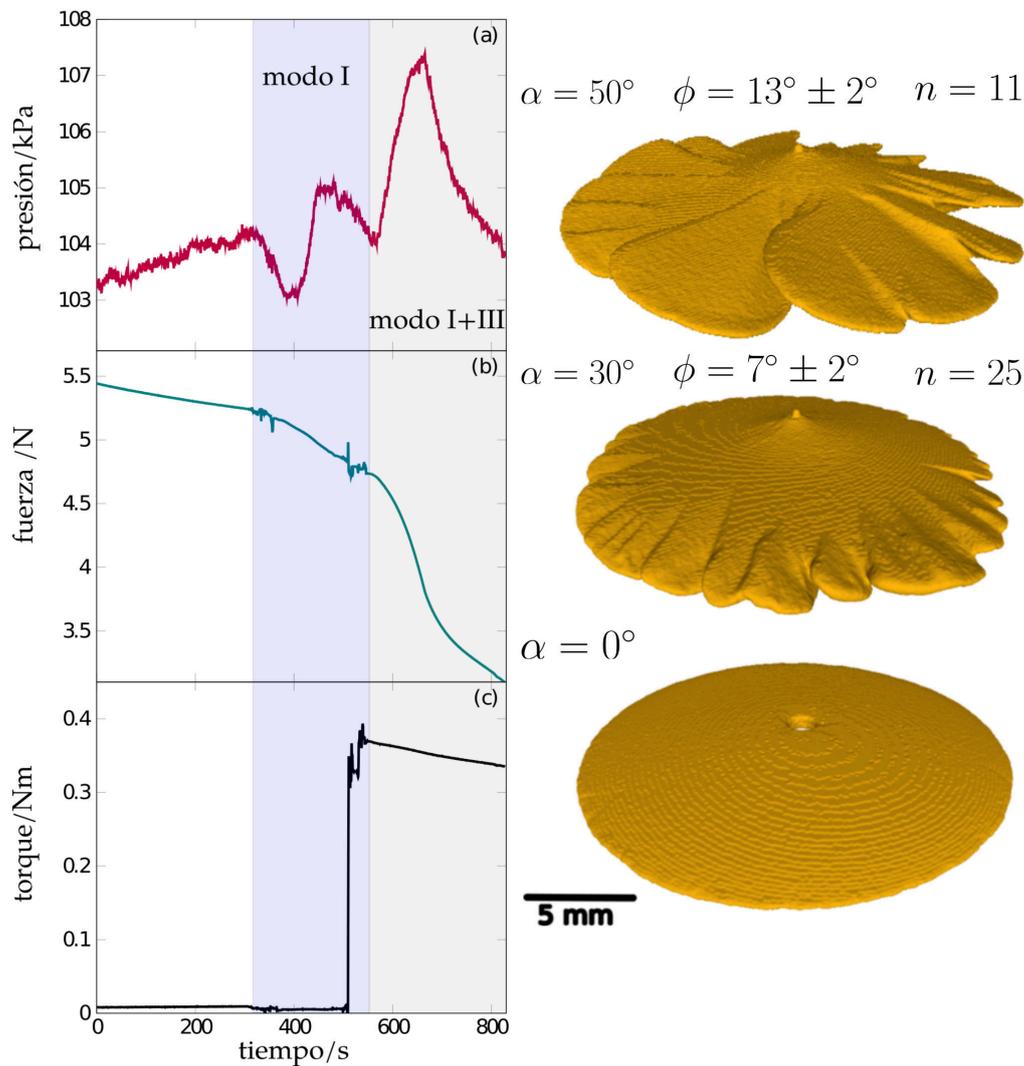


Figura 3.5: **Caracterización experimental de las fracturas.** Izquierda: presión del fluido (a), tensión (b) y torque (c) sobre la muestra en función del tiempo en un experimento de fracturas. Los datos mostrados corresponden a una fractura de modo mixto I+III realizada con aire, para 6 mm de elongación del gel y 50° de ángulo de torsión. Derecha: La visualización de las geometrías de fracturas de modos mixtos I+III. El ensayo se llevó a cabo utilizando aire, con una elongación del gel de 8 mm. α representa el ángulo de torsión sometido a la muestra, ϕ representa el ángulo de inclinación de la hoja con respecto a la fractura plana madre, y n representa el número de hojas segmentadas. El panel inferior muestra una fractura no segmentada en forma de moneda resultante de una torsión nula (una fractura impulsada de modo I). La rugosidad a pequeña escala observada en las representaciones 3D de las fracturas puede atribuirse principalmente a artefactos de digitalización tras el procesamiento de imágenes. Las fracturas se producen a la altura de la punta de la aguja.

Capítulo 4

Verificación del Principio de Simetría Local en Fracturas Mixtas I+III mediante Tomografía de Rayos X

4.1. Introducción

La propagación de frentes de fracturas constituye un fenómeno cotidiano cuyos mecanismos físicos aún permanecen en gran medida desconocidos, principalmente debido a que este proceso ocurre en distintas escalas espaciales. A pesar de su complejidad intrínseca, cada frente de fractura puede propagarse mediante la combinación de tres modos independientes de carga. La interacción entre los modos de corte (II y III) y el primer modo (I) genera desviaciones del plano de propagación de la fractura (véase figura 2.2), fenómeno observable tanto en fracturas por fatiga como en fracturas frágiles, y en diversos materiales como polímeros, rocas, geles y vidrios [30, 61, 72-74]. Este estudio cobra relevancia en diversas aplicaciones, incluyendo fallas geológicas [30, 75], fracturas hidráulicas (fracking) [76] y fallas estructurales [77].

Experimentos de laboratorio muestra una fractura que crece de manera perpendicular a la carga remota (modo I) y se encuentra con una región con corte fuera del plano de la fractura (modo III), el frente de fractura se segmenta en pequeñas hojas que se inclinan respecto de la fractura madre [61] (véase figura 4.1). La unión de las hojas en un mismo frente de propagación implicaría regiones inclinadas desfavorablemente con respecto a la carga aplicada, de manera tal que las hojas están separadas por zonas sin fracturar o que fracturan más tarde. La propagación

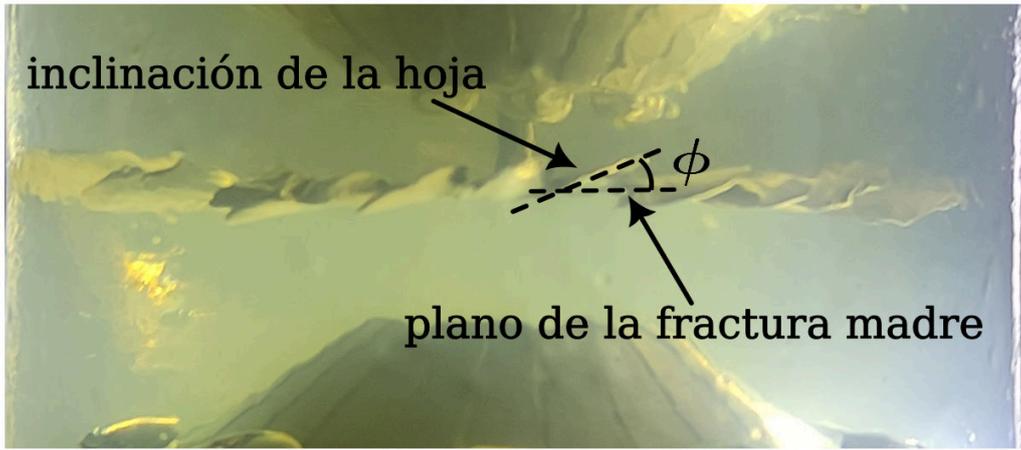


Figura 4.1: **Fractura en modo mixto I+III**. Esta fractura es generada con un dispositivo de platos cónicos. La torsión de la muestra genera la inclinación en un ángulo ϕ de las hojas por sobre el plano de la fractura madre.

de estas hojas está sujeto a un proceso de engrosamiento (coarsening) en el cual algunas hojas crecen a mayor velocidad que otras. Simulaciones de propagación de frente de fracturas por campo de fases muestran patrones similares [56, 57].

En el modo mixto I+II, el camino de propagación de fracturas frágiles es dictado por el **principio de simetría local** que establece que la fractura crece en la dirección que minimiza el modo II local, es decir: $K_{II} = 0$ y $K_I = K_{IC}$, donde K_{IC} es la tenacidad del material [78].

De manera similar, basándose en experimentos, es posible generalizar este principio para fracturas bajo cargas de modo I+III. En este caso la fractura propaga en la dirección que minimice localmente el corte [30, 61, 79, 80]. De esta forma, los factores de concentración de tensiones K locales son:

$$\begin{aligned} K_I &= K_{IC} \\ K_{II} &= 0 \\ K_{III} &= 0. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Aplicando este principio a una fractura ideal, plana en un sólido frágil infinito es posible encontrar el ángulo de inclinación [30]:

$$\phi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[\frac{K_{III}^{\infty}}{K_I^{\infty} \left(\frac{1}{2} - \nu \right)} \right] \tag{4.2}$$

donde K^{∞} son los factores de concentración de tensiones de la fractura madre y ν es el ratio de poisson.

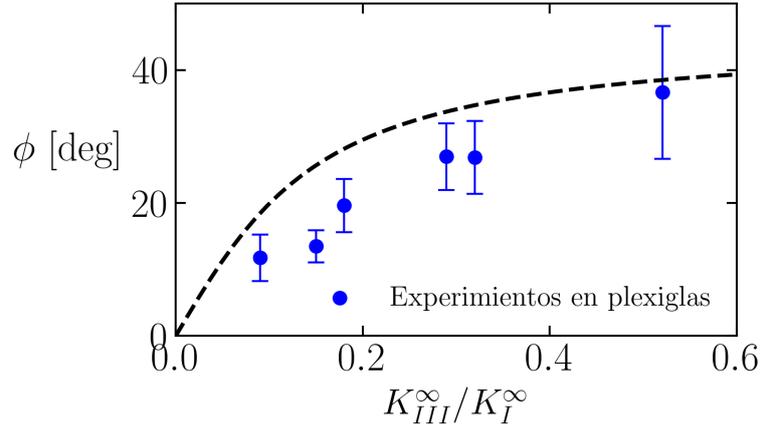


Figura 4.2: **Ángulo de inclinación en función de $K_{III}^{\infty}/K_I^{\infty}$** Experimentos en plexiglass extraídos de la referencia [57]. La curva de trazos representa la ecuación 4.2. Se observa que la curva teórica sobrestima los valores experimentales.

Aunque existen otras fórmulas para el ángulo de inclinación ϕ basadas en diversos criterios, la ecuación 4.2 cuenta con sólidos argumentos que la respaldan. En primer lugar, si el principio de simetría local es válido, se erige como un principio universal capaz de aplicarse a cualquier modo mixto. En segundo lugar, Pollard y Cooke han descubierto que minimizar el corte en el modo III equivale a maximizar el modo I, obteniendo, por ambos criterios, el mismo ángulo de inclinación [29]. Además, esta formulación explicaría la transición entre atracción y repulsión entre fracturas interactuantes [81]. Finalmente, experimentos de propagación de fracturas bajo modo III puro indican que el ángulo de inclinación es $\frac{\pi}{4}$, concordando favorablemente con la ecuación 4.2 [79].

A pesar de los sólidos argumentos, existe dificultad para observar experimentalmente un buen acuerdo entre el ángulo de inclinación experimental y el teórico basado en la ecuación 4.2. En primer lugar, es muy difícil experimentalmente controlar la propagación de las fracturas debido a que impurezas en el material pueden generar tensiones que desvíen a la fractura en otras direcciones [53, 82]. Esto conlleva a un significativo error experimental. En segundo lugar, existe una clara tendencia de la ecuación 4.2 a sobrestimar el valor real del ángulo de inclinación de las fracturas [29, 56, 57] (véase figura 4.2). Esto puede deberse a que la ecuación 4.2 no contempla el tamaño finito de las hojas y sus interacciones y efectos de tamaño finito del sistema. Aún peor, la segmentación e inclinación con respecto de la fractura madre implican necesariamente una representación tridimensional del fenómeno, dificultando su análisis teórico [82].

Nuevos estudios son necesarios para determinar la validez del principio de simetría local en la propagación de fracturas. Particularmente, la ecuación 4.2 no contempla interacciones con otras fracturas, efectos de tamaño finito, curvatura en la punta de la fractura ni la energía de superficie necesaria para crear una fractura. Asimismo, no ofrece explicación alguna para el fenómeno de engrosamiento ('coarsening') observado durante el crecimiento de fracturas en modo mixto I+III.

En este capítulo, analizaremos fracturas en modo mixto I+III mediante la ayuda de tomografías rayos X. Para esto, se desarrolla un dispositivo experimental que permite generar fracturas en gelatina, en modo mixto I+III, de forma controlada. Utilizando tomografías rayos X se obtuvo la geometría final de las fracturas y su posterior segmentación del frente de fractura. Mediante análisis por elementos finitos basados en la geometría 3D de la fractura, se calcularon los factores de concentraciones de tensión locales (K) para los frentes de fracturas, permitiendo validar el principio de simetría local. Con el objetivo de comprender la interacción entre las hojas de las fracturas, se desarrollaron modelos numéricos que facilitan la comprensión de este fenómeno.

4.2. Método

Se ha desarrollado un dispositivo experimental que, mediante un proceso de "control de desplazamiento", genera fracturas en modo mixto I+III. En este dispositivo, se utilizó hidrogel (gelatina comercial bovina) como muestra de ensayo para la fractura. Para preparar la gelatina, se siguieron los protocolos detallados en la sección 2.1.

4.2.1. Dispositivo experimental

Para estudiar correctamente fracturas en modo mixto I+III, es esencial contar con un dispositivo experimental que permita estimular ambos modos de manera independiente, y evitar la propagación inestable de la fractura. Esto requiere una geometría que permita que la fuerza impulsora de la fractura disminuye a medida que la fractura se propaga. Un mecanismo apropiado para esto es una fractura por control de desplazamiento. En general, estimular una fractura en modo mixto es complicado, ya que la fuerza impulsora para el crecimiento de la fractura es principalmente el primer modo. Esto significa que hacer crecer la fractura implica estimular

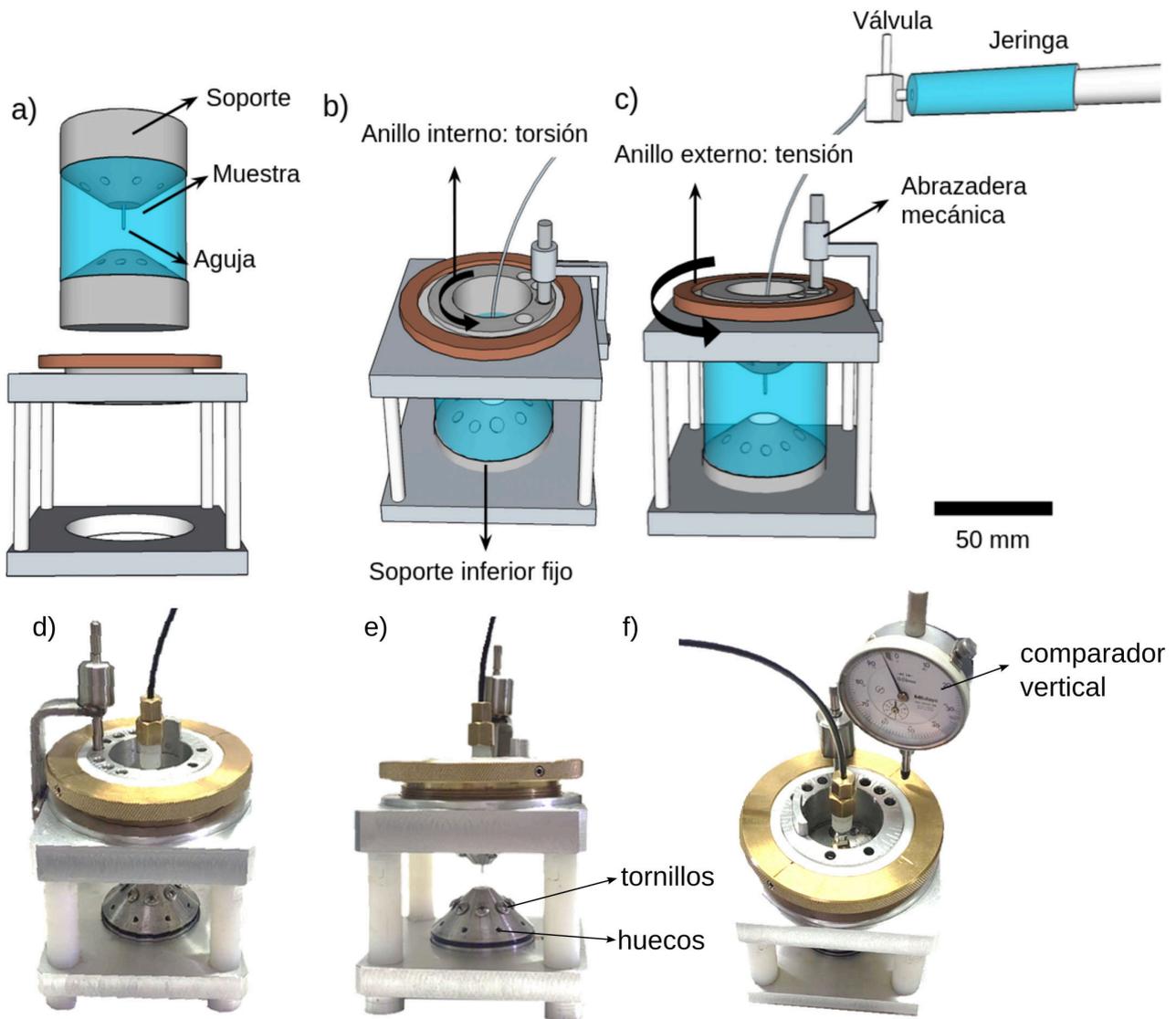


Figura 4.3: **Dispositivo experimental.** La muestra se monta en el módulo de medición (a) y se fija en la base (b). Pueden aplicarse dos modos de carga: cizalla (b), mediante la rotación del anillo interior y tensión (c), mediante la rotación del anillo exterior. d)-f) Fotografías del dispositivo experimental

K_I^∞ [58]. Para abordar esto, se diseñó un nuevo dispositivo experimental con una geometría de platos cónicos que, a diferencia de los platos paralelos del dispositivo del capítulo anterior, permite disminuir el primer modo a medida que la fractura se propaga. La figura 4.4 muestra el cálculo de tensiones desde el centro hasta el extremo lateral de la muestra. Cerca del centro, los platos cónicos terminan con forma plana, generado aumento del corte en esta región. Luego, debido a la geometría cónica de las tapas, se observa una disminución de la tensión normal y un ligero aumento en el corte a medida que nos alejamos del centro. Este enfoque tiene un doble beneficio: por un lado, permite estimular el ratio $K_{III}^\infty/K_I^\infty$, favoreciendo el engrosamiento de las hojas; por otro lado, evita la propagación inestable de la fractura al reducir K_I^∞ a medi-

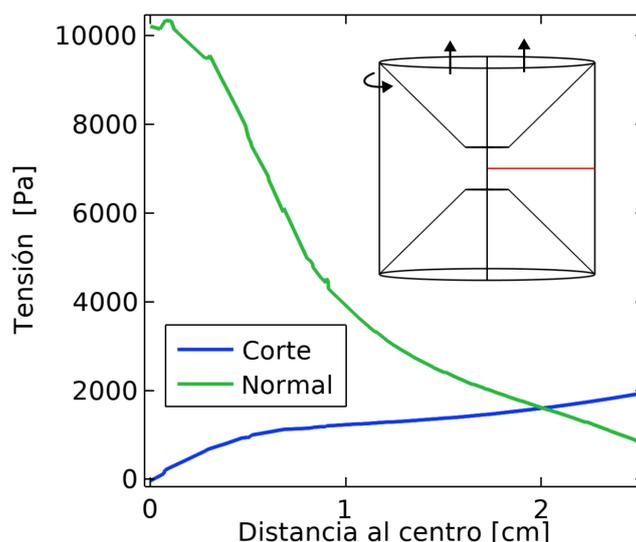


Figura 4.4: **Distribución de tensión normal y corte en el dispositivo de platos cónicos.** Utilizando análisis de elementos finitos, se determina la tensión normal a la tapa inferior y el corte. El recuadro resalta en rojo el camino seguido para el cálculo de las tensiones. La tapa superior presenta una elongación de 3 mm y una torsión de 20°, mientras que la tapa inferior permanece fija. El ángulo de inclinación de las tapas cónicas es de 45°.

da que la fractura avanza. Además, el nuevo dispositivo posee tapas metálicas que permiten corregir desalineaciones presentes en el dispositivo anterior. Estas desalineaciones, causaban la estimulación del segundo modo, inclinando las fracturas respecto a las tapas.

La figura 4.3 muestra el dispositivo de medición diseñado para ensayar fracturas en condiciones de carga mixtas. Similar al dispositivo del capítulo anterior, la muestra se obtiene mediante un molde que luego se adhiere al módulo experimental para aplicar las condiciones de carga (ver figura 4.3 (a)). Los platos cónicos superiores e inferiores presentan huecos y tornillos con forma de hongos para prevenir el desprendimiento de la muestra durante la aplicación de carga (véase 4.3 (e)). El soporte inferior está fijo. El soporte superior consta de dos anillos para aplicar carga a la muestra: un anillo exterior y un anillo interior. El anillo exterior tiene forma de rosca, permitiendo estirar la muestra al desenroscarlo e imponer una tensión uniaxial. Además, el soporte superior tiene una aguja que permite estimular la fractura mediante la inyección de líquidos, posibilitando el estudio de fracturas hidráulicas. La punta de la aguja se ubica en el centro de la muestra de manera tal que los huecos y los tornillos de los soportes no disturben la propagación de la fractura. El anillo interior puede girar, permitiendo torsionar la muestra y generar cizallamiento (ver figura 4.3 b-c). También cuenta con una abrazadera mecánica que permite fijar la posición del anillo, prescribiendo un ángulo de torsión a la muestra. El módulo está construido de aluminio, a excepción de las columnas que separan la tapa superior de la

inferior, las cuales son de grilon, un termoplástico transparente a los rayos X. La inyección de fluido para fracturar puede realizarse manualmente o mediante el sistema de inyección descrito en el capítulo anterior.

El molde consta de tres partes, como se muestra en la figura 4.5. Las tapas superior e inferior permanecen adheridas a la muestra tras el curado. Estas tapas están envueltas en un contenedor rígido de grilon, desmontable, que permite retener la gelatina hasta su solidificación. Luego, se retira para llevar a cabo el ensayo de fractura, dejando las paredes cilíndricas de la muestra como borde libre. Este molde rígido está recubierto de silicona para evitar la adherencia de la gelatina durante el proceso de desmoldado. Al igual que en el dispositivo anterior, se coloca una aguja de 2 mm de diámetro en el soporte superior antes del curado del gel. Para prevenir el flujo del gel líquido a través de la aguja debido a fuerzas capilares, se introduce un alambre dentro de esta antes del curado.

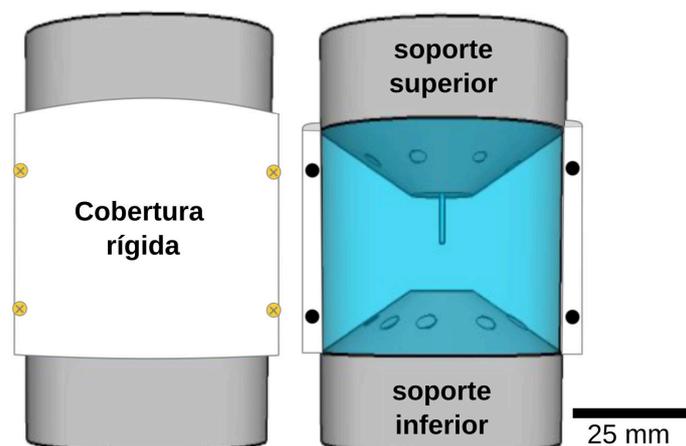


Figura 4.5: **Molde perteneciente al segundo dispositivo.** Izquierda: Molde sellado. La cobertura rígida consta de dos partes y se sella ajustando tornillos en el lateral para unir las. La gelatina líquida se vierte sobre el molde superior e ingresa a la cámara a través de agujeros en el plato cónico. Derecha: Molde semiabierto. Una vez que la gelatina ha solidificado, se retira la cobertura rígida, dejando la superficie exterior del gel sin confinar.

4.2.2. Protocolo de fractura y tomografía de rayos X

El dispositivo está orientado a la medición secuencial del cambio en la geometría de la fractura, para su posterior simulación de la carga en el entorno de la fractura. Con este fin, se opta por evitar la inyección de aire, ya que esto generaría presión en la interfaz de la fractura, distorsionando las simulaciones por elementos finitos. Por lo tanto, el protocolo de fractura para el dispositivo fue el siguiente:

1. La muestra de gel se monta en el módulo de medición y se fija firmemente a la base del dispositivo.
2. Se retira el alambre del interior de la aguja.
3. Se aplica tensión a la muestra (modo I) ajustando la altura de la muestra mediante el anillo exterior del módulo de medición, hasta que se forme una pequeña prefractura en forma de penique junto a la aguja. El tamaño y la orientación de esta fractura son relativamente uniformes en todos los experimentos, y suelen ser horizontales y de aproximadamente un centímetro de diámetro.
4. Se realiza una tomografía de rayos X de la fractura.
5. Se aplica torsión (modo III) a la muestra ajustando manualmente el anillo interior del módulo de medición, hasta un ángulo deseado y se deja propagar la fractura en modo mixto I+III.
6. Opcionalmente, si la fractura no propaga lo suficiente, se aplica tensión ajustando el anillo externo de la muestra.
7. Una vez que la fractura deja de propagar y desarrolladas las hojas de la fractura en modo mixto, se procede a una nueva tomografía de rayos X.
8. Se estimula nuevamente la propagación de la fractura, aumentando la elongación. Opcionalmente, se puede inyectar una pequeña cantidad de aire (2-5 ml) para estimular el crecimiento de fractura.
9. Se realiza una nueva tomografía cuando la fractura ha dejado de propagar.
10. Se repite el proceso de propagación y tomografía (último dos pasos) hasta que la fractura alcanza los límites de la muestra.

Las imágenes tomográficas se adquieren utilizando un tomógrafo de laboratorio, y el software Xray-Office (v2.0) se utiliza para generar una representación 3D de la fractura. Los parámetros de adquisición se encuentran en la tabla 3.1. El procesamiento de imágenes y la segmentación se realizan con itk-SNAP [68].

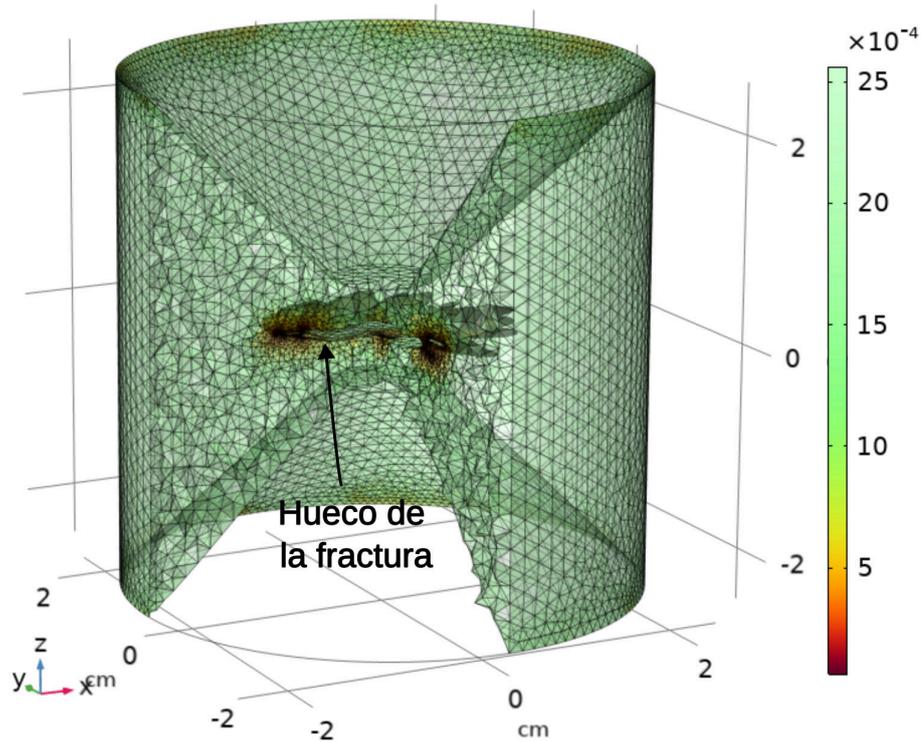


Figura 4.6: **Grilla de la gelatina para el análisis por elementos finitos.** El color denota el tamaño de los elementos de la grilla. Cerca del frente de fractura los elementos la resolución aumenta.

4.2.3. Obtención de K por análisis por elementos finitos

A fin de obtener la distribución de tensiones en los experimentos, una vez obtenida la geometría por medio de tomografías de rayos X, se procede a simular el experimento mediante análisis por elementos finitos. La figura 4.6 muestra una malla típica para el cómputo de las tensiones, en donde el hueco en el medio es la fractura. Esto se logra sustrayendo la geometría 3D de la fractura obtenida por tomografía a la malla que representa la muestra de hidrogel (sin tener en cuenta el hueco de la aguja). Debido a la alta resolución de la tomografía, es necesario simplificar la malla de la fractura. Utilizando el programa MeshLab [83], se aplica un suavizado laplaciano recurrente sobre la malla hasta eliminar el ruido del tomógrafo en la malla [84]. Posteriormente, se reduce la cantidad de puntos de grilla realizando una estrategia de decimación cuadrática por colapso de bordes. Esta simplificación permite crear una malla que reproduce la gelatina una vez tomada la tomografía.

Luego, se impusieron las mismas condiciones a las que es sometido el experimento: se desplaza y rota la tapa superior, mientras que la tapa inferior permanece fija, y el resto de las superficies se consideran libres. El análisis por elementos finitos se lleva a cabo con el programa

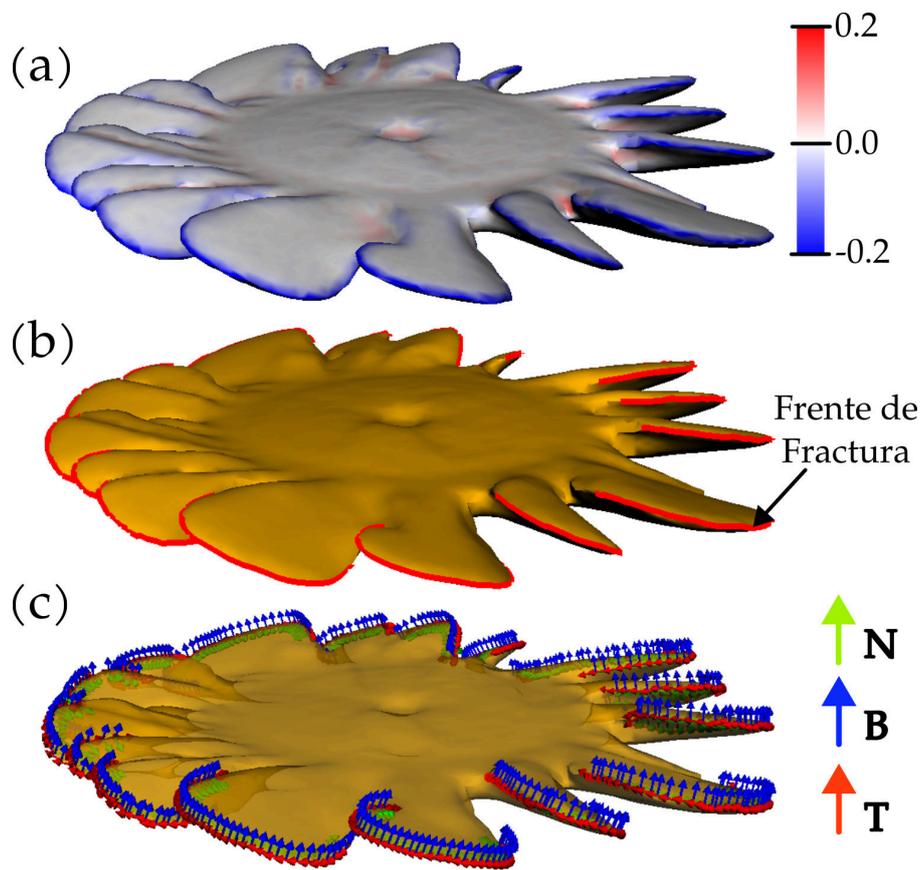


Figura 4.7: **Frente de fractura.** Imagen de la tomografía de un ensayo de fractura luego de suavizar la grilla. a) El color denota la curvatura media. Nótese que, en valor absoluto, la curvatura media aumenta en la región del frente de fractura. b) En rojo las curvas del frente de fractura. c) Tiedro de Frenet-Serret obtenido del frente de fractura.

COMSOL Multiphysics®. La resolución utilizada es lo suficientemente fina para capturar los efectos de la fractura en la distribución de tensiones. Mallas ligeramente más finas muestran resultados similares, pero con mayores costos computacionales. Debido a la gran cantidad de puntos de la cuadrícula, se calculan las tensiones mediante un método iterativo definido por el programa. El módulo de Young, la densidad y el coeficiente de Poisson se definen de acuerdo con las propiedades reológicas de los hidrogeles 2.1.

Para obtener los factores de concentración de tensiones, es necesario definir un frente de fractura. En fracturas bidimensionales, esto es trivial; no obstante, para un frente de fracturas tridimensionales, el frente de fractura es una curva en el espacio tridimensional cuya ubicación, forma y tamaño cambian a medida que la fractura se propaga. Sin embargo, el frente solo propaga en zonas donde existe una mayor concentración de tensiones. Estas concentraciones de tensiones son originadas por la curvatura de la fractura, por lo tanto, podemos definir las regiones de alta curvatura como el frente de fractura. La curvatura media en un punto se calcula

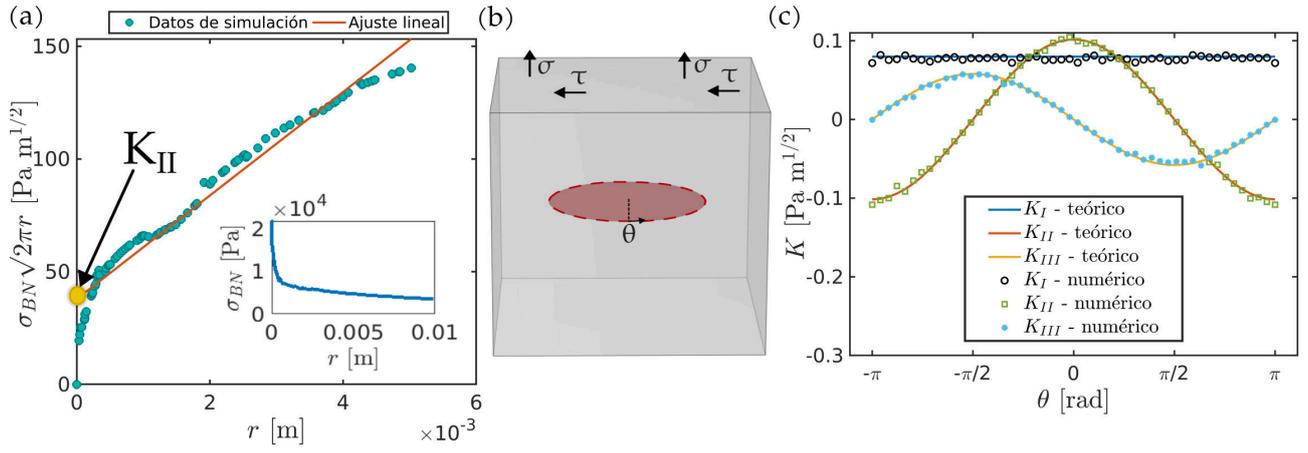


Figura 4.8: **Método de cálculo de K** a) Representación gráfica de la ecuación 4.3 para el modo II extraído de un ensayo de fractura. El recuadro representa la tensión en función de la distancia al frente de fractura. b) Esquema del modelo de fractura con forma de moneda bajo cargas de tensión ($\sigma = 1$ [Pa]) y corte (por simplicidad, $\tau = \sigma$). No está a escala para claridad del lector. $\nu = 0.43$. Dimensiones del cubo $L = 10$ [cm] y de la fractura $a = 1$ [cm]. c) Representación de las ecuaciones 4.5 y el resultado obtenido por el análisis de elementos finitos.

como el promedio de las curvaturas principales en ese punto y da noción de las deformaciones locales de una superficie en el espacio. Una vez obtenida la geometría tridimensional de la fractura mediante tomografía de rayos X, es posible medir la curvatura media de la fractura, como se observa en la figura 4.7 (a). Es fácil observar que en las zonas del frente de fractura que tiene menor curvatura (mayor en términos absolutos) se corresponden con la región del frente de fractura.

Para segmentar el frente de fractura, seleccionamos los puntos de grilla de menor curvatura media de cada hoja y, mediante un algoritmo suavizador spline discretizado no supervisado, se segmenta el frente de fractura [85, 86], como se muestra en la figura 4.7 (b). Una vez localizado el frente de fractura, es necesario obtener ejes locales que permitan descomponer las tensiones en cada modo de fractura. Utilizamos el triedro de Frenet-Serret, que permite obtener de cada punto de una curva en el espacio una base ortonormal formada por los vectores tangente (\mathbf{T}), normal (\mathbf{N}) y binormal (\mathbf{B}). Este triedro ($\mathbf{B}, \mathbf{N}, \mathbf{T}$) representa los ejes locales de cada modo de fractura (K_I, K_{II}, K_{III}). Para obtener el vector tangente, simplemente se calcula la derivada espacial entre los puntos que componen el frente de fractura. El vector binormal (\mathbf{B}) se puede calcular directamente de la curva en el espacio, pero esto implica el cálculo de derivadas segundas que son ruidosas. Por lo tanto, \mathbf{B} se calcula ajustando un plano sobre el frente de fractura. Este plano intersecta a la hoja por la mitad y permite aproximar a la hoja por un plano, y a partir

de este, se puede obtener la inclinación de la hoja, como también el normal del plano que es el binormal de la curva del frente de fractura. Luego, el vector normal (\mathbf{N}) se calcula como $\mathbf{T} \times \mathbf{B}$. La figura 4.7 (c) muestra el triedro de Frenet-Serret para un experimento de fractura en modo mixto I+III.

Una vez obtenido el eje local y el frente de fractura, se procede a determinar los factores de intensidad de tensiones (K) mediante el método de coincidencia de tensiones (stress matching) [25], como se expone en las ecuaciones 2.3. A pesar de existir métodos más complejos, como la integral J [25], el enfoque de coincidencia de tensiones resulta ventajoso por prescindir de asunciones de carga o desplazamiento plano (plane stress/plane strain). De forma similar a las ecuaciones 2.3, los perfiles de concentración de tensiones (K) locales son:

$$\begin{aligned} K_I &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{BB}(r) \\ K_{II} &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{BN}(r) \\ K_{III} &= \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} \sigma_{BT}(r) \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde la σ_{BB} , σ_{BN} y σ_{BT} representa el tensor de tensiones transformado en la base creada por el triedro de Frenet-Serret. Esto sigue la regla de transformación de tensores contravariantes $\sigma'_{ij} = a_{im} a_{jn} \sigma_{mn}$, donde a_{ij} es la matriz de rotación de la creada a partir base generada por el triedro de Frenet-Serret. Los símbolos de la figura 4.8 (a) muestra la ecuación 4.3 el segundo modo. La ordenada del ajuste lineal permite obtener el valor del K_{II} . El comportamiento lineal de la cantidad $\sigma_{ij} \sqrt{2\pi r}$ se debe a que la tensión es de la forma

$$\sigma_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} r^{n-3/2} f_{ij}(n) \quad (4.4)$$

donde $f_{ij}(n)$ es una función adimensional que depende del término n . De esta manera, la cantidad $\sigma_{ij} \sqrt{2\pi r}$ es, idealmente, constante en un entorno pequeño, mientras que la mayores distancias tiene un comportamiento lineal. Debido a que las divergencias de la tensión no son capturadas correctamente por el algoritmo de elementos finitos, se observa un crecimiento lineal. Es por ello que cerca de $r = 0$ la ecuación 4.3 deja de tener un comportamiento lineal y por lo tanto no es tenido en cuenta. El parámetro r representa una porción del camino en la dirección $-\mathbf{N}$ que va desde un punto del frente de la fractura hasta 1 cm.

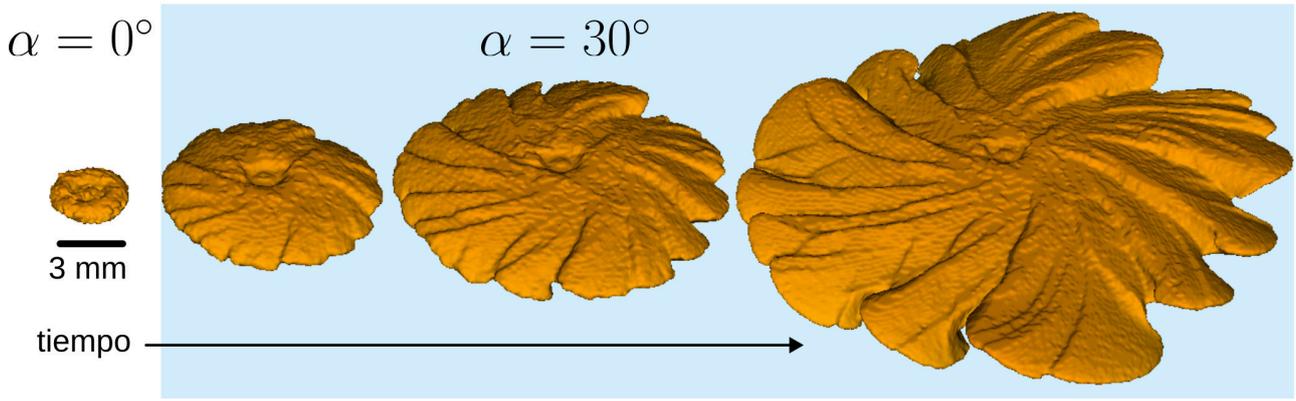


Figura 4.9: **Crecimiento de una fractura.** Secuencias de tomografías del crecimiento de una fractura. La primera tomografía es la fractura plana generada sin torsión de la muestra. Luego, la fractura en modo mixto es generada torciendo la muestra en 30° (fondo en azul). La fractura crece mediante la sucesiva elongación de la muestra.

La elección de la distancia correcta del camino no es trivial. La tensión varía a lo largo del camino como se muestra en el recuadro de la figura 4.8 (a). Muy lejos del frente de fractura, no se puede observar el comportamiento divergente de la tensión, mientras que muy cerca por errores propios del análisis por elementos finitos, el incremento es menor a $1/\sqrt{2\pi r}$. Para calibrar esta distancia se calcula los K para un fractura con forma de moneda ('penny-shape') sujeta a cargas de tensión uniaxial (σ) y corte (τ), como se muestra en la figura 4.8 (b). Las soluciones exacta para los factores de concentración de tensiones de este problema [87-89] son:

$$\begin{aligned}
 K_I &= 2\sigma\sqrt{\frac{a}{\pi}} \\
 K_{II} &= \frac{4\tau\cos\theta}{2-\nu}\sqrt{\frac{a}{\pi}} \\
 K_{III} &= \frac{4\tau(1-\nu)\sin\theta}{2-\nu}\sqrt{\frac{a}{\pi}}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

donde a es el radio de la fractura, y θ denota el desplazamiento angular.

La figura 4.8 (c) muestra las curvas teóricas de las ecuaciones 4.5. Para encontrar la distancia r adecuada, se realiza un barrido en distintos valores de r y se elige aquellos que mejor se ajustan a la curvas teóricas 4.5. Nótese que las distancias pueden ser distintas entre los modos. Los valores de K obtenidos a través de la distancia r ajustada son mostrado en la figura 4.8 (c). Se observa un buen acuerdo entre los resultados numéricos y las soluciones teóricas.

4.3. Resultados

La figura 4.9 muestra la secuencia de crecimiento de una fractura. Inicialmente, se obtiene una fractura plana. Después de aplicar torsión a la muestra, las hojas comienzan a desarrollarse. Mediante la estimulación, ya sea incrementando la elongación de la muestra o inyectando aire, las hojas crecen. Estas hojas, como se mostró en el capítulo anterior usando otro dispositivo, en lugar de estar conectadas por otras hojas, están concatenadas por regiones que no se fracturan o fracturan más tarde, de forma tal que evita el crecimiento de fracturas inclinadas en dirección desfavorable con respecto a la carga aplicada a la muestra.

La figura 4.10 presenta los factores de concentración de tensiones (K) para distintas hojas de una misma fractura. Los tres modos pueden tener valores positivos y negativos. En el caso del primer modo, $K_I < 0$ implica el cierre de la fractura, ya que se han seleccionado zonas no correspondientes como frente de fractura. Esto se debe a que no existe una correcta definición del frente de fracturas en fracturas 3D[82]. Por otro lado, $K_I > 0$ indica la apertura de la fractura. Respecto a los modos de corte local K_{II} y K_{III} , un resultado positivo significa que la tracción local está orientada en la dirección de los modos locales. Un resultado negativo implicaría lo contrario, siendo físicamente admisible, ya que existen dos sentidos de aplicación de corte por modo. En nuestro caso, la tracción siempre está orientada en la misma dirección, pero los versores $-\mathbf{N}$ y \mathbf{T} que componen los modos locales cambian de orientación a lo largo de la curva del frente de fractura (véase la figura 4.7 (c)).

Es fácil observar que los perfiles de K varía de hoja en hoja, aún dentro de una misma fractura. Esto se debe a numerosos factores. En primer lugar, y como demostraremos más adelante, existen interacciones mecánicas entre las hojas que aumentan o disminuyen K en función de la posición y el tamaño de las hojas con respecto a sus vecinas. Luego, existen inhomogeneidades en la gelatina que redistribuyen las tensiones, afectando el crecimiento de cada hoja. Aunque estas inhomogeneidades no son capturadas por nuestro análisis de elementos finitos, sí afectan a la geometría final de la punta de la hoja, lo que se refleja en las variaciones de K . Además, estas inhomogeneidades pueden causar que las hojas se generen de manera descentrada y asimétrica, provocando que estén sujetas a distintas cargas.

A pesar de que existen diversos factores que afectan al perfil de los K para cada modo en cada hoja, en promedio se observa que el principio de simetría local ($K_I = \text{constante}$, $K_{II} = 0$,

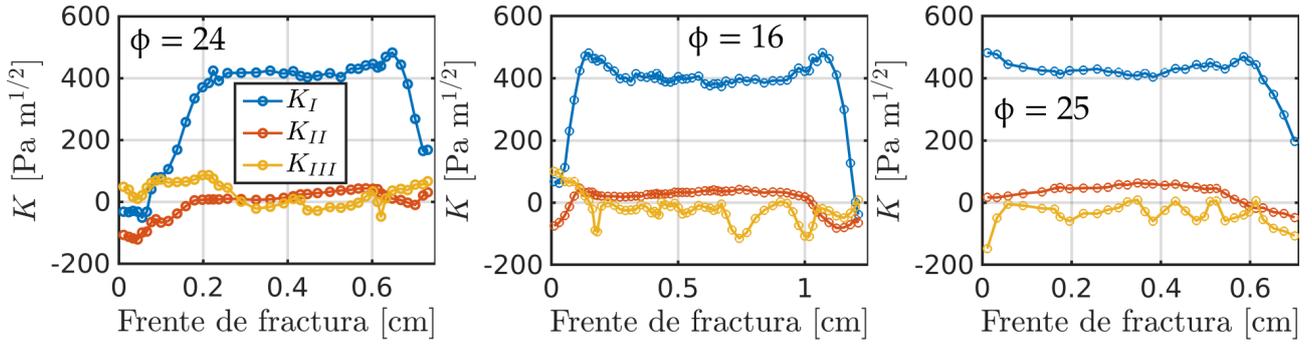


Figura 4.10: **Factores de concentraciones de tensiones (K) en función de la longitud del frente de fractura.** Cada panel representa K para cada hoja de un mismo experimento de fractura. El ensayo es realizado con una torsión de 30° y un desplazamiento de 4 mm. ϕ representa el ángulo de inclinación de la hoja con respecto a la fractura madre. La leyenda del panel de la izquierda es la misma para el resto de los paneles.

$K_{III} = 0$) parece cumplirse. La figura 4.11 muestra los perfiles de K en promedio para cada modo en la última etapa de cada ensayo de fractura, en función de la longitud normalizada s del frente de fractura. La barra de error representa 1σ de desviación estándar. Aunque el error es grande debido a las diferencias entre los perfiles de cada hoja, se pueden observar tendencias generales en estos resultados. Analicemos en primer lugar el primer modo (K_I). Cerca del centro de la hoja, el K_I alcanza un plateau correspondiéndose con el K_I máximo predicho por el principio de simetría local. Este plateau varía en los distintos ensayos, ya que la tensión disminuye desde el centro del dispositivo hasta el borde libre, lo que hace que fracturas más grandes estén sujetas a un menor K_I local. Generalmente, el error disminuye cerca del centro, ya que en el centro del frente de fractura la hoja está menos expuesta a interacciones con las hojas vecinas. Cerca de los extremos, observamos el caso opuesto. El error aumenta debido a las fuertes interacciones entre las hojas. Cuando las hojas están muy superpuestas, suelen apantallarse la tensión, generando una caída en el K_I , como se observa para los paneles (a), (b) y (d) de la figura 4.11. Sin embargo, a una distancia adecuada, las interacciones pueden aumentar el primer modo, lo cual sucede cuando los bordes de las hojas están enfrentados sin superponerse. Esto se observa para el panel (c) de la figura 4.11. Modelos ideales de fracturas analizados en la sección 4.3.1 muestran resultados similares.

Observemos ahora el tercer modo K_{III} . Cerca del centro de la hoja, se observa un buen acuerdo con el principio de simetría local $K_{III} = 0$ dentro del error experimental. Cerca del borde de las hojas, las interacciones causan corte en los modos locales. Respecto del segundo modo K_{II} , se observa que para las hojas cuya inclinación (ϕ) es baja (paneles (a)-(c)), en general

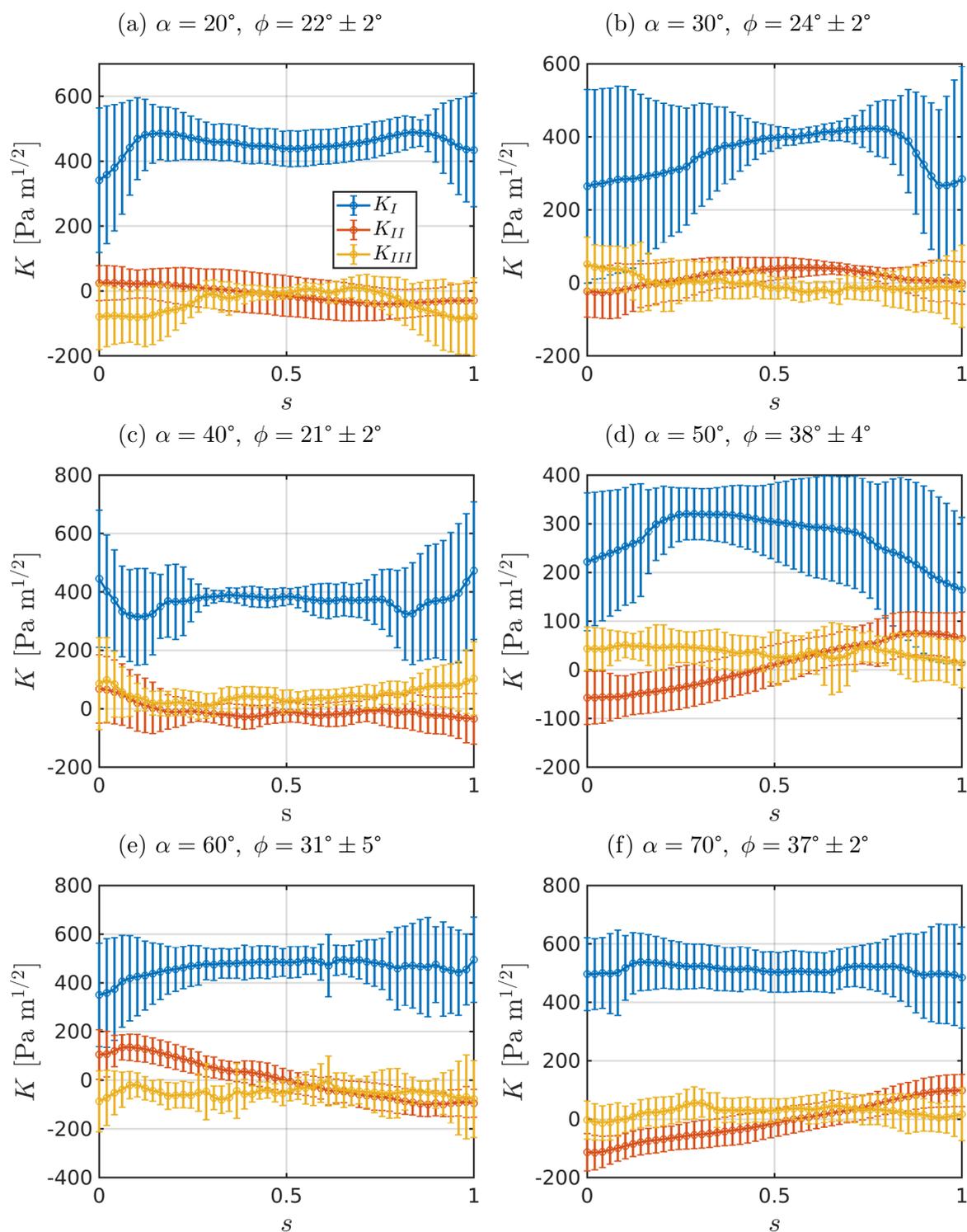


Figura 4.11: Factor de concentración de tensiones (K) sobre la longitud normalizada del frente de fractura (s). Las barras de error representan 1σ de desviación estándar. α representa el ángulo de torsión de la muestra y ϕ es el ángulo de inclinación promedio de las hojas para cada ensayo. Todos los ensayos de fracturas fueron elongados 4 mm al momento de la tomografía.

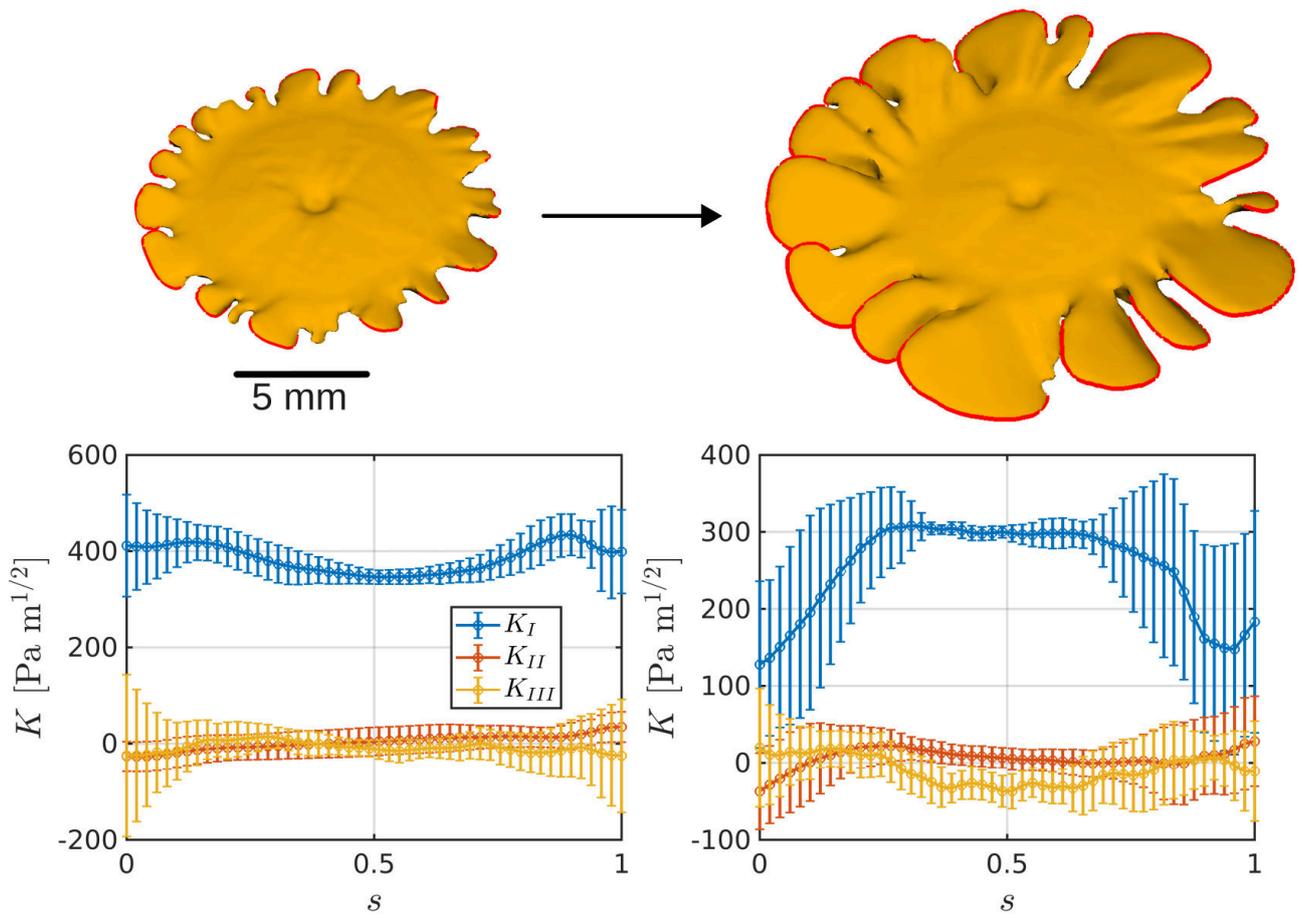


Figura 4.12: **Interacción entre las hojas.** En los paneles superiores se observa la malla de una fractura realizada en un ensayo de $\alpha = 30^\circ$ y una elongación de la muestra de 3 mm. El panel izquierdo la primer tomografía y en el panel derecho, la siguiente secuencia. Los paneles inferiores muestra los K promedio un función de la longitud normalizada del frente de fractura s .

se cumple que $K_{II} = 0$. Sin embargo, cuando la inclinación de las hojas es grande, K_{II} suele tener un crecimiento lineal. El K_{II} es siempre positivo en la zona superior del frente de fractura y negativo en las zonas inferiores. Por cómo está diseñado nuestro dispositivo de ensayos de fracturas, la muestra rota en sentido horario para los ángulos de $\alpha = 30^\circ, 50^\circ$ y 70° y en sentido antihorario para el resto de los ángulos. Esto hace que las hojas crezcan inclinadas hacia una dirección u otra. Sin embargo, el sentido del recorrido del frente de fractura es siempre horario. Esto genera que la longitud $s = 1$ esté ubicada en la parte superior y $s = 0$ en la parte inferior del frente de fractura en los ensayos con la muestra deformada en sentido horario y viceversa en los ensayos rotados en sentido antihorario.

A medida que la fractura crece, los perfiles de los factores de concentración de tensiones varían, especialmente cuando la inclinación de las hojas es pequeña y se inducen efectos de interacción entre las hojas. Los paneles superiores de la figura 4.12 muestran dos etapas sucesivas

de un ensayo de fractura en modo mixto I+III. Inicialmente, la fractura desarrolla numerosas pequeñas protuberancias producto de la segmentación del frente de fractura (panel izquierdo). A medida que la fractura se propaga, esas pequeñas protuberancias crecen y se engruesan, el número de hojas disminuye y empiezan a acercarse entre ellas (panel derecho). Los paneles inferiores muestran los perfiles de los factores de concentración de tensiones. Cuando las distancias entre las hojas son del orden del tamaño de las hojas y los extremos de los frentes de fractura están enfrentados, el primer modo K_I se magnifica (panel inferior izquierdo). Luego, las hojas empiezan a crecer y a apantallarse. Esto genera una reducción general del primer modo en los extremos del frente de fractura (panel inferior derecho). También aumentan los efectos de corte local, evitando una perfecta correspondencia con el principio de simetría local ($K_{III} = 0$).

4.3.1. Modelo de interacción entre hojas

A fin de entender mejor los resultados obtenidos en la sección anterior, desarrollamos un modelo conceptual simplificado para ilustrar los cambios en K debido a la presencia de hojas vecinas. El modelo consta de una geometría de ensayo de fractura rectangular, con una fractura plana en uno de los bordes como semilla para las fracturas secundarias, similar a los experimentos realizados por Ronsin et al. [72]. De la fractura madre, se agregan 3 fracturas secundarias con forma circular, como modelo de las hojas o pétalos de nuestro experimento. El sistema de ensayo está expuesto a una tensión remota $\sigma = 2$ Pa en la parte superior y está fijo en la parte inferior. La fractura madre está inclinada para distintos ensayos en diferentes ángulos ϕ , lo que permite controlar el modo mixto I+III y el ángulo de inclinación. Las fracturas secundarias, siguiendo el principio de simetría local, crecen perpendicular a la tensión, tienen un radio $r = 0.75$ cm y están separadas por $2r\Delta$, donde Δ es el factor que controla la separación. La figura 4.13 (a) muestra un diagrama (no a escala) del modelo utilizado. Los factores de concentración de tensiones K se miden en la fractura del medio, como se observa en la figura 4.13 (a) en rojo. El desplazamiento angular θ varía desde $-\pi/2$ hasta $\pi/2$, siendo $\theta = 0$ el extremo opuesto a la fractura plana. El resto de los parámetros de simulación están disponibles en la tabla 4.1.

Para discernir entre el efecto de las interacciones con las hojas vecinas y los efectos propios de la geometría del ensayo de fractura, calculamos los factores de concentración de tensiones

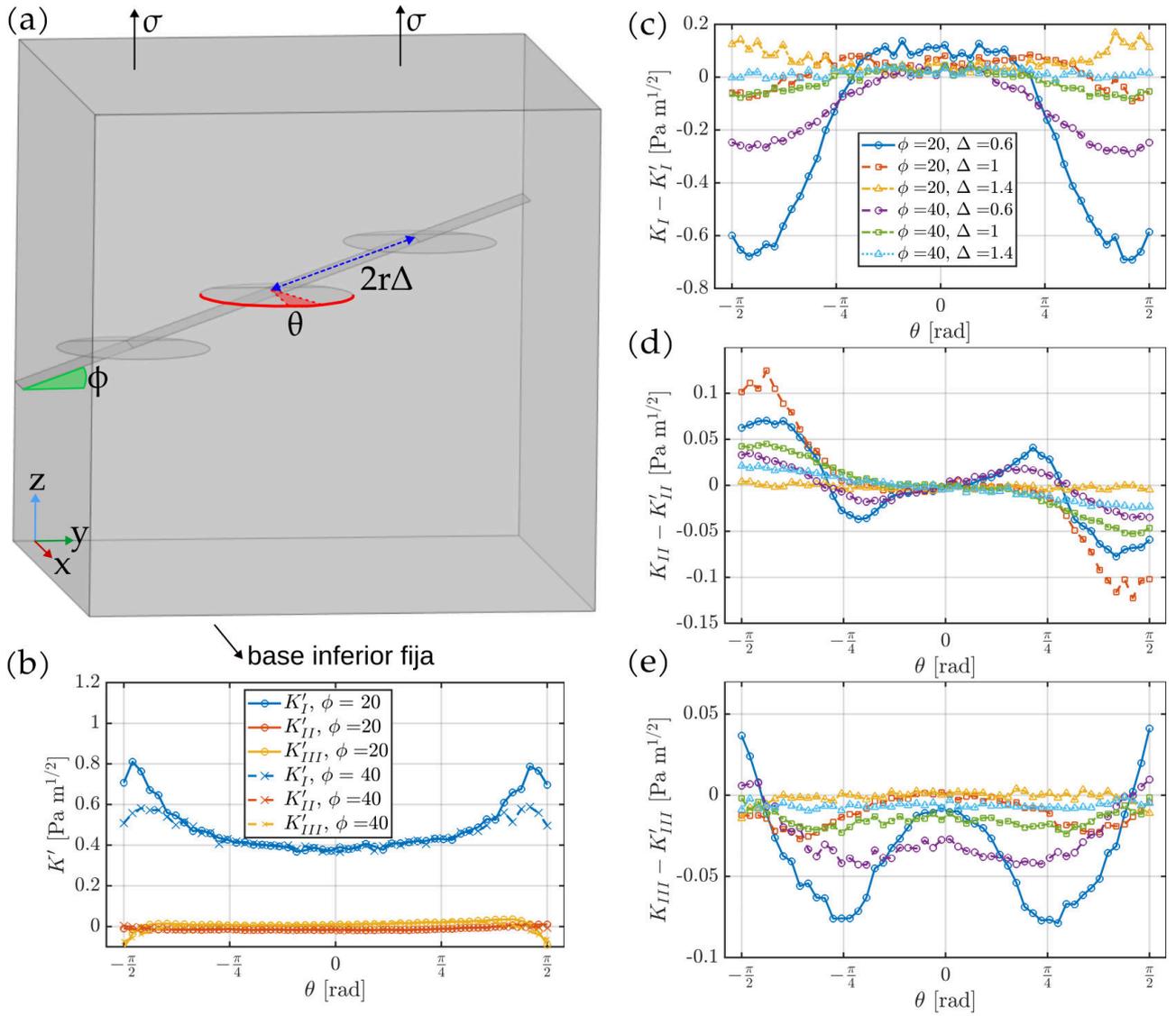


Figura 4.13: **Modelo de interacción entre hojas.** (a) Diagrama del modelo utilizado para estudiar la interacción entre hojas. (b) Factores concentración de tensiones locales (K') para una fractura aislada. (c) - (e) Factores de concentración de tensiones locales del modelo de fracturas interactuantes (K) menos K' para cada modo respectivamente. Las leyendas de (c) son válidas para (d) y (e).

para una fractura aislada (denotados como K'), es decir, sin vecinas. Los perfiles de K' se encuentran en la figura 4.13 (b). Por claridad, sólo se representan los ángulos de inclinación $\phi = 20^\circ$ y $\phi = 40^\circ$, que coinciden con los valores encontrados en las fracturas experimentales. De estos perfiles se observa que el primer modo K'_I tiene un mínimo cerca de $\theta = 0$ que crece de manera simétrica a medida que se aleja del centro. Cerca de los extremos, el primer modo crece debido a la interacción con la fractura plana. Cuanto menor es la inclinación, mayor es el efecto de esta interacción. Para el resto de los modos se observa que cumplen con el principio de simetría local, a excepción de los extremos debido a la interacción con la fractura madre. Estas conclusiones pueden ser extrapoladas para otros ángulos de inclinación ϕ .

Parámetros	Valores
$Lx = Ly$	10 [cm]
Lx	20 [cm]
Longitud de la fractura plana	1 [cm]
ϕ	$10^\circ - 40^\circ$
Δ	0.2 – 1.6
Modulo de Young	22 [kPa]
Ratio de poisson	0.43

Cuadro 4.1: Parámetros usados por el modelo de interacción entre hojas.

Para estudiar meramente los efectos de la interacción entre las hojas, los paneles (c)-(e) de la figura 4.13 muestran las diferencias entre los factores de concentración de tensiones de la fractura con hojas vecinas y la fractura aislada ($K - K'$). El panel (c) muestra el primer modo. Se observa que a ángulos de inclinación ϕ bajos y separaciones Δ pequeñas, las interacciones generan, por un lado, un crecimiento del primer modo alrededor de $\theta = 0$, mientras que experimenta una supresión por apantallamiento mecánico en los extremos. Este comportamiento disminuye para hojas menos inclinadas y más separadas. A partir de una separación $\Delta = 1$, este efecto de apantallamiento deja de existir para pasar a ser un efecto de aumento de K_I . Esto se debe a que los extremos de las hojas están enfrentados. Resultados similares han sido reportados en trabajos anteriores [90-92]. Estos comportamientos están en buen acuerdo con los resultados provenientes de las tomografías (véase figura 4.12). Otro efecto posible de interacción entre hojas es el tamaño relativo entre las hojas. Pham y Ravi-Chandar [58] han investigado este efecto para el primer modo, encontrando que una hoja de mayor tamaño apantalla y disminuye el K_I a sus primeros vecinos.

El panel (d) de la figura 4.13 muestra los efectos de la interacción con hojas vecinas para el segundo modo. En primer lugar, se puede observar que la presencia de hojas vecinas genera corte local. También es notorio el perfil antisimétrico (o impar) con respecto a θ . Esto se debe a que la fractura en $\theta < 0$ ($\theta > 0$) posee otra fractura por debajo (arriba) del frente de fractura. Para inclinaciones grandes ($\phi = 40^\circ$) y $\Delta \geq 1$, se observa un perfil que decae de manera similar a los perfiles para el segundo modo en los resultados por tomografía. Sin embargo, no se puede afirmar que sólo se deba a las interacciones entre hojas vecinas. En primer lugar, esto es observable para separaciones que superan el diámetro de las hojas, superior a las distancias observadas en las tomografías. Luego, este modelo simplificado desprecia la geometría real de las hojas. Si bien este efecto puede contribuir al perfil lineal del segundo modo, se necesitan

nuevos estudios. Para distancias más pequeñas, se observa un perfil que tiene máximos de corte (siendo indistinto el signo) cerca de $\theta = \pm\pi/4$ y $\theta = \pm\pi/2$. El mayor corte se genera a distancias cercanas a $\Delta = 1$.

El panel (e) muestra el corte del tercer modo generado por la interacción entre las hojas. A diferencia del segundo modo, las interacciones generan un perfil simétrico en torno a $\theta = 0$. Para distancias menores a $\Delta = 1$, existe un aumento paulatino de corte local que posee dos máximos en $\theta = \pm\pi/4$. A medida que la distancia decrece, el valor de estos máximos también decrece. Para $\Delta > 1$, el corte que genera el efecto de las interacciones es más pequeño a medida que la distancia Δ aumenta. Debido a que la variación del modo III debido a las interacciones entre hojas es pequeña, es difícil de contrastar estos resultados con las tomografías.

4.4. Conclusiones

En este capítulo, se abordó el estudio de fracturas en modo mixto I+III, centrándose en la verificación del principio de simetría local. Este principio establece que las hojas de fractura secundaria, expuestas a modos mixtos, se inclinan de tal manera que localmente eliminan el corte y maximizan el primer modo. Para poner a prueba estas hipótesis, se desarrolló inicialmente un dispositivo experimental que permitiera generar fracturas en modo mixto I+III en hidrogeles. Posteriormente, se realizaron tomografías secuenciales del crecimiento del frente de fracturas, lo que posibilitó la reconstrucción tridimensional de la geometría de la fractura durante su propagación.

La obtención de la geometría permitió segmentar el frente de propagación de fracturas en distintas curvas, y mediante un algoritmo basado en el método de los elementos finitos, se logró obtener la distribución de tensiones en la muestra. De esta manera, se calcularon los factores de concentración de tensiones (K) para cada frente de fractura. El análisis de K no sólo permitió verificar el principio de simetría local en los ensayos realizados, sino que también posibilitó la observación del efecto de interacción entre las hojas. Para un estudio más detallado de estos fenómenos, se desarrolló un modelo conceptual que involucra tres hojas circulares conectadas a una fractura madre expuesta a modo mixto I+III. El análisis de estos resultados reveló similitudes notables con los obtenidos a través del frente de fractura obtenido mediante tomografía computada 3D.

Capítulo 5

Introducción al Fenómeno de Nucleación y Crecimiento sobre Sustratos Curvos

La formación de una estructura cristalina a partir de una fase desordenada inicial (cristalización), es uno de los procesos de formación de patrones más ricos, con profundas consecuencias en la física y la química de la materia condensada, la ciencia de los materiales, e incluso la biología. Durante años se ha estudiado este proceso mediante experimentos, simulaciones y modelos matemáticos, tanto en sistemas tridimensionales como bidimensionales.

En general, el mecanismo fundamental de la cristalización viene dado por el fenómeno de nucleación y el crecimiento, donde una fluctuación inicial en la fase desordenada forma espontáneamente una pequeña semilla del cristal de equilibrio. En la imagen más simple, sólo hay dos energías asociadas a esta semilla [93, 94]. Hay una ganancia de energía libre debido a la formación de una parte de la estructura de equilibrio (menos energética). Pero también hay una penalización de energía debido a la formación de una interfaz entre el cristal y la fase desordenada. Esta competición conduce a un proceso de activación en el que sólo las semillas que superan un tamaño crítico son capaces de crecer, mientras que el resto se colapsa y desaparece por tensión superficial.

En un material bidimensional, podemos modelar este proceso como la formación de un núcleo circular con radio R . La energía en volumen ('bulk energy') de este núcleo es $\pi R^2 \Delta f$, donde Δf representa la diferencia local de energía libre entre el estado final e inicial de la fase

en transición y, por lo tanto, negativo. Además, la energía superficial se expresa como $2\pi R\gamma$, siendo γ la tensión superficial. Por ende, la variación de energía libre ΔF debido a la formación de núcleos queda definida por la ecuación [93, 94]:

$$\Delta F = 2\pi R\gamma - \pi R^2|\Delta f| \quad (5.1)$$

La figura 5.1 a) (línea punteada) ilustra gráficamente la ecuación 5.1. La competencia entre ambos términos determina la dinámica de la nucleación. Únicamente los núcleos cuyos tamaños superen el radio crítico $R_c^0 = \gamma/\Delta f$ experimentarán un crecimiento.

Sin embargo, la geometría que adopta el cristal puede imponer restricciones a la interacciones locales, en un fenómeno conocido como frustración geométrica [95, 96]. La frustración geométrica no es exclusiva de cristales; un ejemplo clásico de esto aparece en el ordenamiento de sistema de espines en baja temperatura en una red triangular antiferromagnética [97]. Una vez que dos de los espines se alinean en sentidos opuestos, independientemente de la dirección en que se coloque al tercer espín, este no podrá ser antiparalelo a los otros dos simultáneamente. De manera global, podemos definir a la frustración geométrica como la inhabilidad del sistema en propagar globalmente con el patrón de preferencia local [98]. Aplicados a sistemas rígidos, como cristales, puede implicar el impedimento de propagar más allá de cierta distancia. Sistemas blandos, como partículas coloidales [99, 100], copolímeros en bloque [101-103], cristales líquidos [104, 105], cápsides virales [106, 107], toleran mejor la frustración geométrica permitiendo la propagación de un orden imperfecto sobre, al menos, alguna extensión finita [98].

En los siguientes capítulos presentaremos dos modelos para estudiar como la geometría subyacente afecta al proceso de crecimiento cristalino en geometría curvas. En general, la geometría de una superficie orientada (esto es, separando un región ‘interna’ de una región ‘externa’ en un espacio tridimensional) puede ser completamente caracterizada por la curvatura principal $\kappa_i(\mathbf{r}) = \pm 1/R_i$ ($i = 1, 2$), donde R_1 (R_2), es el radio de curvatura más pequeño (más grande) del círculo tangente a la superficie en \mathbf{r} y el signo es positivo (negativo) si el círculo está contenido en la región interna (externa) de la superficie. De esta forma, podemos definir la curvatura Gaussiana como $G(\mathbf{r}) = \kappa_1(\mathbf{r})\kappa_2(\mathbf{r})$ y la curvatura media como $H(\mathbf{r}) = (\kappa_1(\mathbf{r}) + \kappa_2(\mathbf{r}))/2$ [108].

El caso de $G = 0$ y $H \neq 0$ representa un plano doblado en una dirección. Como esta

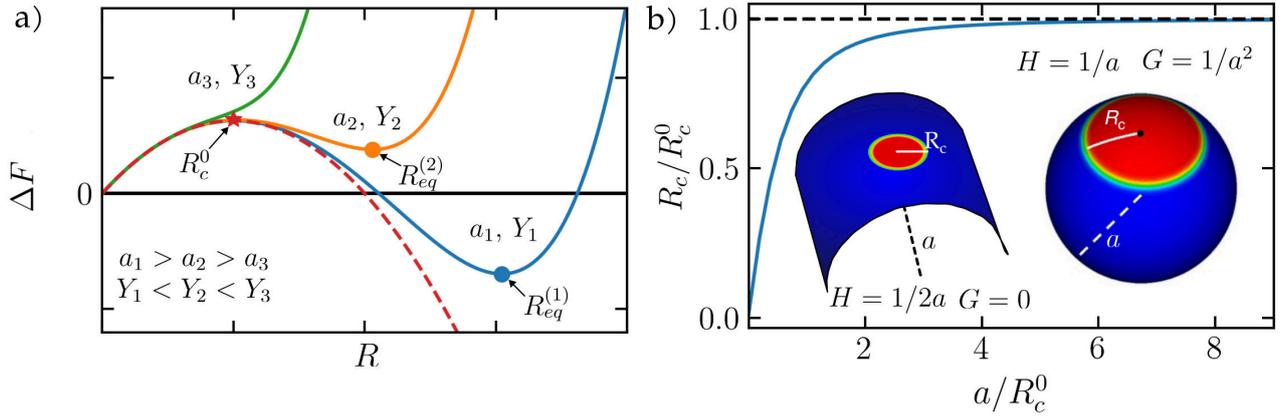


Figura 5.1: **Nucleación y crecimiento de cristales.** a) Esquema de la diferencia de energía libre ΔF para un núcleo circular creciendo en un plano (línea punteada) y para un núcleo con forma de parche sobre una esfera (líneas sólidas) de radio decreciente $a_1 > a_2 > a_3$ y módulo de Young creciente $Y_1 < Y_2 < Y_3$. R_c^0 muestra el radio de crítico para un núcleo plano. R_{eq}^i con $i = 1, 2$ muestra el radio de equilibrio para un parche sobre una esfera. Δf y γ permanecen fijos. b) Radio (geodésico) crítico R_c en función de radio a de la esfera (línea sólida) y del cilindro (línea punteada). Ambas variables están normalizadas por el radio crítico R_c^0 .

superficie puede ser aplanada preservando áreas (teorema de Minding [108]), el proceso de cristalización puede ser mapeado al caso de la superficie plana cuyos resultados son triviales, por el ejemplo en el caso de cilindro (véase figura 5.1 b). Casos no-triviales ocurren cuando la curvatura Gaussiana es distinta de cero, como es el caso de una esfera de radio a , donde $\kappa_1 = \kappa_2 = 1/a$. En este caso, la superficie no puede ser aplanada preservando áreas y por lo tanto, el proceso nucleación y crecimiento se ve afectado. En otras palabras, la curvatura Gaussiana representa la curvatura ‘intrínseca’ debido a que puede determinarse a partir de las mediciones de longitud en la propia superficie y, dicho en otras palabras, es invariante ante deformaciones que preserven la distancia entre puntos localmente (teorema Egregium [108]).

En nuestro trabajo estudiaremos el proceso de cristalización sobre esfera como modelo de superficie curva. Sobre esta superficie el cristal no puede propagar libre de defectos. Cristales o sistemas autoensamblantes blandos, propagan agregando dislocaciones, disclinaciones, cicatrices por bordes de grano (‘grain boundary scars’) y pliegues (‘pleats’) [99, 100, 109]. Sin embargo, si la energía de núcleo (‘core energy’) es muy grande, el cristal modifica su morfología a fin de evitar defectos. Para entender este proceso es posible calcular, usando la teoría de elasticidad continua, la contribución a la energía libre ΔF debido a deformación del cristal [110-112]. Para un parche de cristal de radio R (casquete esférico), como se observa en la figura 5.1 b) que crece

sobre una esfera de radio a , la diferencia energía libre es:

$$\Delta F = 2\pi R\gamma - \pi R^2|\Delta f| + \frac{\pi}{384}Y\frac{R^6}{a^4} \quad (5.2)$$

donde Y es el módulo de Young bidimensional del cristal. La figura 5.1 a) muestra la diferencia de energía libre para tres módulos de Young y radio de esfera diferentes. Cuando el radio de la esfera grande (a_1) y el módulo de Young pequeño (Y_1), el cristal puede crecer hasta un radio de equilibrio $R_{eq}^{(1)}$ sin defectos que representa un mínimo de energía local de la ecuación 5.2. A medida que el radio de esfera (módulo de Young) disminuye (aumenta), el radio de equilibrio disminuye hasta que pasado cierto punto, ya no es estable el crecimiento sin defectos (curva a_3, Y_3). Para poder crecer, los cristales con altas energías de núcleo adoptan formas de listón para seguir creciendo con una significativa reducción en la frustración geométrica, a expensas de crear una mayor interface con la fase desordenada [110, 112].

El sustrato esférico también puede afectar al proceso de nucleación. El radio crítico R_c por el cuál sólo núcleos más grandes pueden crecer depende de la curvatura de la siguiente manera [113]:

$$R_c = a \arctan(R_c^0/a) \quad (5.3)$$

La figura 5.1 b) (línea sólida) muestra el cómo varía el radio crítico con respecto al radio de la esfera. Se observa que el radio crítico disminuye monótonamente al disminuir el radio del sustrato esférico, lo que significa que, para una curvatura positiva, el proceso de nucleación y crecimiento se ve favorecido por curvaturas más elevadas. La razón de ello es, una vez más, geométrica: en la superficie de las esferas, los círculos tienen más superficie cerrada para un perímetro dado en comparación con el caso plano, y la relación superficie-perímetro aumenta al aumentar la curvatura [113]. A modo de comparación, podemos ver el radio crítico para un sustrato cilíndrico; como la curvatura Gaussiana es nula, el proceso de nucleación no es afectado y es igual al de un sustrato plano.

5.1. Modelo de campos de fases

Para estudiar el efecto de la curvatura esférica en el proceso de crecimiento cristalino, desarrollaremos un modelo de campos de fases. Este modelo está basado en el modelo de

campos medios para las transiciones de fases desarrollado por Ginzburg y Landau a fines de 1930. Este modelo define un parámetro de orden $\phi(\mathbf{r})$ que cambia de manera discontinua en la interfase de un cambio de fase de primer orden, así, el parámetro de orden define la densidad local de una fase con respecto a la otra. Sus valores oscilan entre 0, cuando el sistema está localmente totalmente desordenado en la fase líquida, y 1, cuando el sistema está localmente totalmente ordenado en una fase cristalina. En el caso de una transición de fase de primer orden, la energía libre $f(\phi, T, P)$ que describe la energía entre las dos fases local y es modelada como un doble pozo que depende de $\phi(\mathbf{r})$, de la temperatura local T y la presión P . La energía asociada a la interfase para un medio anisotrópico a primer orden es proporcional a $|\nabla\phi|^2$ ya que es independiente de la orientación espacial. De esta manera, la energía libre F del sistema se define para un sistema plano ($G = 0$) como:

$$F = \int d^2\mathbf{r} [e(\mathbf{r})|\nabla\phi(\mathbf{r})|^2 + f(\phi(\mathbf{r}), T, P)] \quad (5.4)$$

donde el término $e(\mathbf{r})$ determina la magnitud de la penalización inducida por la presencia de interfases. La competencia entre el deseo del sistema en permanecer en uno de los mínimos de la fase de volumen de $f(\phi)$ (líquido o sólido) y el costo de gradientes altos resulta en un ancho de interfaz finito [114]. En nuestros modelos asumimos un proceso isobárico, por lo que se puede despreciar la presión P en el último término. Luego la propagación del cristal viene dado por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\mu_\phi \frac{\delta F}{\delta\phi} \quad (5.5)$$

donde μ_ϕ es la movilidad del sistema y $\frac{\delta F}{\delta\phi}$ es la derivada variacional de F en función de ϕ .

Este modelo de campos de fases es modificado en los siguientes capítulos para estudiar dos procesos particulares en superficies curvas: cristalización con orientación cristalina y cristalización dendrítica (en el apéndice). Este último proceso, ampliamente estudiado en superficies planas [115, 116], implica agregar el calor latente de solidificación, de manera tal que se agrega una ecuación para el campo de temperatura [114]. Más detalles del modelo se pueden encontrar en el apéndice.

Para modelar la orientación cristalina, se define un nuevo campo $\Theta(\mathbf{r})$ que representa la orientación local. Los parámetros de orden (ϕ, Θ) pueden ser interpretados como una descom-

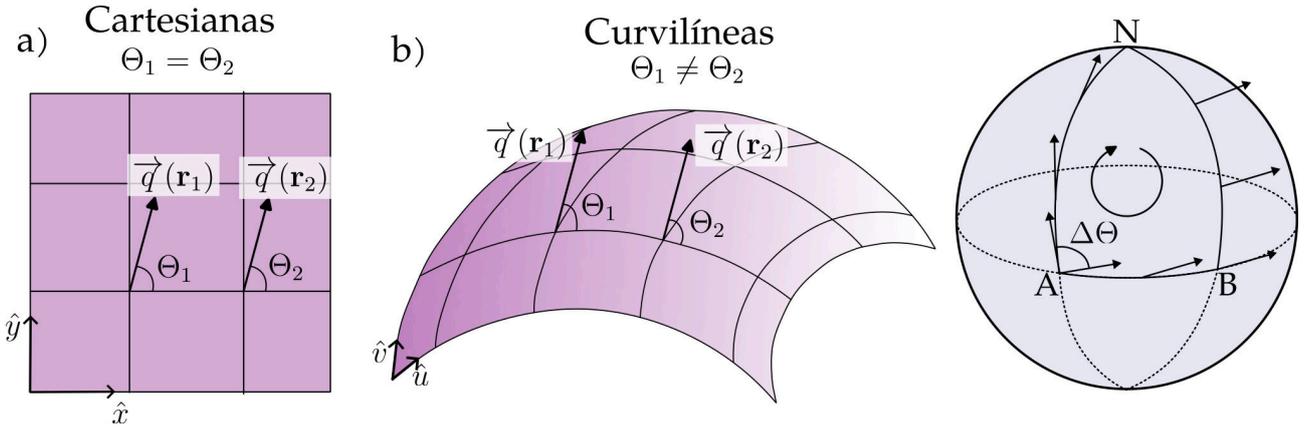


Figura 5.2: **Orientación cristalográfica en superficies curvas.** a) Coordenadas cartesianas, la orientación cristalina es constante para un mismo vector q . b) Coordenadas curvilíneas, la orientación cristalina cambia para q . c) Representación gráfica del transporte paralelo sobre una esfera.

posición polar de un parámetro de orden complejo, donde ϕ es la magnitud y Θ es el ángulo de la fase en el plano complejo. La orientación local del campo Θ debe perder su significado en la fase desordenada cuando $\phi \mapsto 0$. Una definición estadística plausible de este parámetro de orden es $\Phi(\mathbf{r}) = \phi e^{iN\Theta} = \langle e^{iN\Theta_j} \rangle$ donde Θ_j es el ángulo de enlace con las partículas vecinas formando los bloques de construcción básicos del cristal. De la misma forma, $\langle \rangle$ representa un promedio en el espacio sobre una gran distancia en comparación con las distancias atómicas pero pequeñas en comparación con las características microestructurales de interés [114]. La fase $\Theta(\mathbf{r})$ define la orientación local del cristal que toma valores en el rango de $-\pi$ a π . Los cristales tienen una N -simetría C_N que restringe el dominio de Θ a estar en el rango irreducible $-\pi/N < \Theta \leq \pi/N$ [114, 117]. En el capítulo 6 detalla el modelo usado.

5.2. Orientación cristalina en coordenadas curvilíneas

La orientación del cristal $\Theta(\mathbf{r})$, aunque está bien definido en las coordenadas cartesianas habituales en un plano 2D, necesita modificaciones en las coordenadas curvilíneas. Definamos a \vec{q} como el vector que define la orientación local del cristal. En las coordenadas cartesianas, como se muestra en la figura 5.2 a, el campo de orientación se puede obtener de $\Theta(\mathbf{r}) = \cos^{-1}(\vec{q} \cdot \hat{x})$, en la que \hat{x} es el vector base de la dirección x . Como \hat{x} es constante en las coordenadas cartesianas, $\Theta(\mathbf{r})$ también es constante dentro de un solo grano de cristal con la misma orientación local \vec{q} . Sin embargo, este no es el caso en coordenadas curvilíneas, como se muestra en la 5.2 b. Si nuevamente tomamos la orientación como el ángulo entre \vec{q} y el marco de coordenadas, es

decir, $\Theta(\mathbf{r}) = \cos^{-1}(\vec{q} \cdot \hat{u})$, versor $\hat{u} = \hat{u}(\mathbf{r})$ ahora es una función de la posición. Por lo tanto, dos vectores paralelos $\vec{q}(\mathbf{r}_1)$, $\vec{q}(\mathbf{r}_2)$ darán lugar a diferentes orientaciones $\Theta(\mathbf{r}_1) \neq \Theta(\mathbf{r}_2)$, es decir, la orientación $\Theta(\mathbf{r})$ se vuelve espacialmente variable, mientras que la orientación física sigue siendo la misma.

Imaginemos ahora que un cristal propaga sobre la trayectoria del triángulo $A-N-B$, como se muestra en la figura 5.2 c. A medida que la propagación sigue el transporte paralelo, cuando está retorna al mismo punto A se observa que la orientación del cristal ha cambiado en $\Delta\Theta$. Esto se debe a que no existe un campo vectorial constante sobre superficies curvas. En consecuencia, el cálculo de la derivada de Θ debe incluir el cambio del versor de referencia \hat{u} . Para una superficie 2D, parametrizada de forma ortogonal, el diferencial correcto debe tomarse como $D\Theta = d\Theta - \Lambda \cdot d\mathbf{r}$, donde

$$\Lambda = \left(-\frac{\partial_v E}{2E\sqrt{EG}}, \frac{\partial_u G}{2G\sqrt{EG}} \right) \quad (5.6)$$

donde E, G son elementos diagonales del tensor métrico $g = \begin{pmatrix} E & F \\ F & G \end{pmatrix}$. Finalmente, se obtiene el operador gradiente corregido para Θ :

$$\nabla\Theta \mapsto \nabla\Theta - \Lambda \quad (5.7)$$

La sustitución de la ecuación 5.7 debe realizarse en el cálculo de la derivada de Θ permitiendo la reproducción correcta de los orientación cristalina en la topografía [117]. Además, esta ecuación permite calcular la desorientación total acumulada a lo largo de un camino que conecta los puntos $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ en la superficie, tomando la integral de camino $\delta\Theta = \int_{r_1}^{r_2} (\nabla\Theta - \Lambda) \cdot d\mathbf{r}$. Para un contorno cerrado C , la desorientación se puede calcular como

$$\Delta\Theta = \oint (\nabla\Theta - \Lambda) \cdot d\mathbf{r} = - \oint \Lambda \cdot d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

A partir de la ecuación 5.8, se puede ver claramente que la desorientación del circuito cerrado $\Delta\Theta$ es invariable de la propagación del cristal. Además, a través del teorema de Gauss-Bonnet, podemos transformar aún más la ecuación 5.8 en $\Delta\Theta = - \oint \Lambda \cdot d\mathbf{r} = - \oint G \cdot dS$, donde dS es el elemento de superficie.

En el siguiente capítulo estudiaremos la propagación de frente de cristalización sobre su-

perfiles esféricas y como la curvatura del sustrato afecta a la orientación y propagación del cristal. En el apéndice se desarrolla un estudio similar para el análisis de cristales dendríticos sobre sustratos esféricos.

Capítulo 6

Modelado de Crecimiento de Cristales sobre Superficies Esféricas: Cristales Fracturados

6.1. Introducción

Tal como se describió en el capítulo anterior, el crecimiento de una película de cristal 2D sobre un sustrato plano viene dictado por la competición entre una ganancia de energía, obtenida al formar un trozo del cristal de equilibrio, y una penalización por tensión lineal debida a la interfase de los núcleos con el entorno [93, 94]. Esta competencia de energía libre produce un tamaño crítico para el crecimiento del cristal. Sólo los núcleos que superan este tamaño crítico pueden crecer añadiendo partículas de cristal a su superficie. Los núcleos subcríticos se colapsan por tensión superficial. Además de esta simple descripción de campo medio de la nucleación y el crecimiento, pueden surgir algunas complejidades a partir de diferentes mecanismos de intercambio de energía, difusión limitada de partículas y tensión lineal anisotrópica de los núcleos, entre otros efectos, que pueden dar lugar a una amplia variedad de dinámicas y geometrías de los núcleos [93, 94].

Por el contrario, podría ser simplemente imposible hacer crecer un cristal perfecto en un sustrato curvado [113]. Esto se debe a que la curvatura subyacente puede inducir distorsiones de la red cristalina, aumentando su energía de deformación (un efecto conocido como frustración geométrica) [98, 118]. En este sentido, dependiendo de la geometría subyacente, un cristal puede

necesitar una gran deformación para poder cristalizar en la superficie curva, aumentando así la energía elástica de la estructura de la red. Por ejemplo, la energía libre de un cristal circular perfecto de tamaño R que crece sobre una esfera de radio a (casquete esférico) se ha modelado mediante la ecuación 5.2. El último término es una penalización de energía libre inducida por la geometría no plana del sustrato, que inhibe un mayor crecimiento de los núcleos más allá del tamaño de equilibrio $R_{eq} \sim (\Delta f/Y)^{\frac{1}{4}}a$ [110]. En un dominio plano, también es posible frustrar un cristal bajo tensión si la curvatura intrínseca está asociada a las interacciones de las partículas [119].

Sin embargo, el crecimiento de núcleos en superficies curvas podría reducir la frustración elástica de dos maneras. Una posibilidad es mediante la inclusión de defectos topológicos durante el crecimiento [120, 121]. Esto se debe a que los defectos topológicos pueden contribuir a reducir las distorsiones elásticas en la red, permitiendo una mayor propagación. La otra posibilidad es cambiando la forma del cristal a estructuras tipo cinta o ramificadas, lo que se ha observado recientemente en experimentos con cristales coloidales creciendo en esferas [110], en simulaciones Monte Carlo de autoensamblado de cápsulas virales [122], y simulaciones de campo de fase [112, 123].

En este trabajo estudiamos el proceso de cristalización isotérmica sobre sustratos esféricos utilizando un funcional de energía libre que tiene en cuenta el estrés elástico inducido por la frustración geométrica. Demostramos que la tensión elástica dicta el proceso de crecimiento. Los cristales en crecimiento pueden cambiar su forma y también agrietarse, dependiendo de la curvatura del sustrato y de la rigidez de la red.

6.2. Modelo

Aquí utilizamos una variación del modelo de Kobayashi, Warren y Carter (modelo KWC), que puede utilizarse para estudiar la cristalización en geometrías curvas. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para estudiar el crecimiento isotérmico de grano y la formación y evolución de los límites de grano [114, 117, 124, 125] tanto en sistemas euclídeos 2D y 3D, como en sistemas cónicos [117]. El modelo KWC se compone de una energía interfacial $F_I = \int e(\nabla\phi, \Theta)|\nabla\phi|^2 dS$, la energía de superficie $F_B = \int f(\phi) dS$, y la energía elástica $F_E = \int (s_0\phi^2|\nabla\Theta - \mathbf{\Lambda}| + t_0\phi^2|\Theta - \mathbf{\Lambda}|^2) dS$.

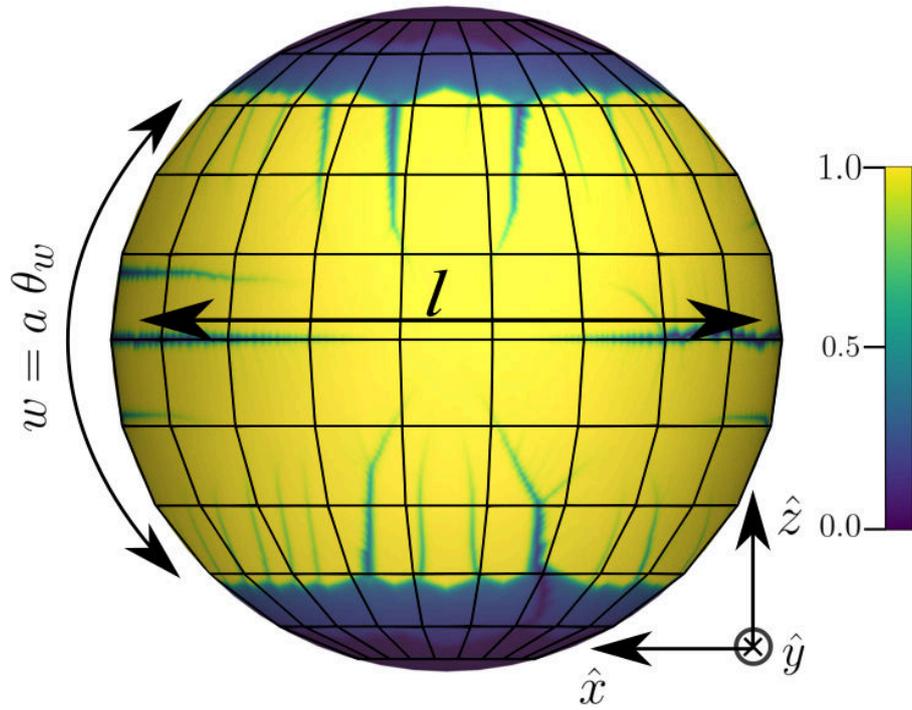


Figura 6.1: **Cristal esférico y parámetros geométricos que describen su forma.** Esta figura muestra la malla computacional utilizada para resolver la ecuación en coordenadas esféricas. Los parámetros l y w representan la longitud y el ancho del casquete de cristal en forma de cinta, respectivamente.

El funcional de energía libre total en el modelo KWC viene dado por:

$$F = \int \{e(\nabla\phi, \Theta)|\nabla\phi|^2 + f(\phi) + s_0\phi^2|\nabla\Theta - \mathbf{\Lambda}| + t_0\phi^2|\Theta - \mathbf{\Lambda}|^2\} dS, \quad (6.1)$$

En geometrías curvas, el gradiente y el elemento de superficie se escriben en coordenadas curvilíneas como $\nabla = g^{ij}\partial_j$, donde $g^{ij} = (g^{-1})_{ij}$ es el tensor métrico, g es el determinante del tensor métrico y $\frac{\partial}{\partial x_i} = \partial_i$, y $dS = \sqrt{g} dx_1 dx_2$.

Obsérvese que en esta expresión el gradiente para la orientación cristalina Θ es $\nabla\Theta \rightarrow \nabla\Theta - \mathbf{\Lambda}$, donde $\mathbf{\Lambda}$ es la conexión de espín que tiene en cuenta la variación espacial de los vectores base debido a la geometría no euclidiana. La conexión de espín puede considerarse como el “potencial vectorial geométrico”, ya que el rotor de la conexión de espín es la curvatura gaussiana $\nabla \times \mathbf{\Lambda}(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r})\hat{n}$ de la misma manera que el rotor del potencial vectorial electromagnético \mathbf{A} es el campo magnético $\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}(\mathbf{r})$, donde \hat{n} es la normal de la superficie [117].

En la ecuación funcional de la energía libre (6.1) $f(\phi)$ representa la energía libre local de un sistema homogéneo que tiene un parámetro de orden ϕ . En el marco de las teorías

Guinzbug-Landau de transiciones de fase, esta contribución de energía libre se considera como una expansión polinómica en términos del parámetro de orden ϕ . Este enfoque se ha utilizado ampliamente en la literatura para describir una amplia diversidad de sistemas de formación de cristales, que van desde patrones hexagonales de copolímeros en bloque blandos autoensamblables hasta cristales duros (véase, por ejemplo: [121, 126-128] y sus referencias).

Para modelar transiciones de fase de primer orden $f(\phi)$ necesita tener la forma de un potencial asimétrico de doble pozo, donde cada mínimo local representa una de las fases de equilibrio (el mínimo local de mayor energía se localiza en el estado desordenado inicial $\phi = 0$, y el otro mínimo absoluto se localiza en el estado cristalino final $\phi = 1$) [126]:

$$f(\phi) = \frac{w}{4}\phi^4 - \left(\frac{w}{2} - \frac{m}{3}\right)\phi^3 + \left(\frac{w}{4} - \frac{m}{2}\right)\phi^2 \quad (6.2)$$

donde el parámetro m controla la fuerza impulsora a la fase cristalina y w controla la fuerza de la barrera del doble pozo. Para el crecimiento adiabático del cristal, m es una función de la temperatura [116]. En este trabajo consideramos un crecimiento isotérmico, por lo tanto, m es una constante. Para facilitar el crecimiento cristalino fijamos $m = 0.5$, es decir, fijamos la temperatura del sistema donde $f(\phi)$ se convierte en un potencial de pozo único con un punto de inflexión en $\phi = 0$. El parámetro w controla la altura de la barrera de activación entre las dos fases a la temperatura de fusión. Por tanto, éste fija el ancho de la interfase W , mediante la relación $W \sim \sqrt{\frac{e}{w}}$ [125]. Además, w es una medida del calor latente por área de solidificación. Aquí hemos fijado $w = 1$.

El término $e(\nabla\phi, \Theta)$ en la ecuación (6.1) representa la penalización para formar interfaces. En el caso concreto de una interfase líquido-sólido, el parámetro $e(\nabla\phi, \Theta)$ representa la tensión superficial del cristal que depende de la orientación del cristal. En coordenadas curvilíneas, la orientación del cristal viene definida por el ángulo ψ que se forma entre el frente de crecimiento del cristal ($-\nabla\phi$) y el versor \hat{x}_1 , es decir, $\tan(\psi) = \left(\frac{-\partial_{x_2}\phi/\sqrt{g_{22}}}{-\partial_{x_1}\phi/\sqrt{g_{11}}}\right)$. También se puede definir como la orientación relativa α que es la diferencia de ψ con el mapa orientativo Θ :

$$\alpha = \psi - \Theta \quad (6.3)$$

Tal como discutimos en el capítulo anterior, para cristales con N-simetría, α debe reducirse al

dominio principal $[-\frac{\pi}{n}, \frac{\pi}{n}]$. Teniendo esto en cuenta, el parámetro $e(\alpha)$ puede definirse como:

$$e(\alpha) = \frac{1}{2} [e_0(1 + \delta_0 \cos(n\alpha))]^2 \quad (6.4)$$

donde e_0 controla la magnitud de la penalización de la tensión lineal, n representa la simetría C_N del sistema ($n = 4$ para un cuadrado, $n = 6$ para un hexágono, y así sucesivamente), y δ_0 controla la fuerza de la anisotropía. Los términos tercero y cuarto del funcional de energía libre en la ecuación (6.1) garantizan la formación y el movimiento estable de granos de ancho finito, respectivamente [114, 117]. Los coeficientes se escriben de tal manera que las variaciones en la orientación de la red se penalizan para una fase bien ordenada. El cuarto término del funcional de energía libre, relacionado con el movimiento de grano, es necesario en el caso de estudios relativos al crecimiento y engrosamiento de grano a largo plazo en sistemas policristalinos. Aquí, por simplicidad, consideramos el caso $t_0 = 0$. Como era de esperar, hemos encontrado resultados numéricos similares para el crecimiento de una semilla monocristalina en una esfera para $t_0 \neq 0$.

Para el modelo KWC, las ecuaciones de relajación que describen la dinámica de la transición de fase adoptan la forma:

$$\begin{aligned} \mu_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} &= - \frac{\delta F}{\delta \phi} \\ \mu_\Theta \frac{\partial \Theta}{\partial t} &= - \frac{\delta F}{\delta \Theta} \end{aligned} \quad (6.5)$$

donde μ_ϕ y μ_Θ son los factores de escalado cinético del sistema. Definiendo la energía libre F como $F = \int L(\phi, \nabla \phi, \Theta, \nabla \Theta) dS$, se escriben las derivadas funcionales:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \phi} &= \frac{\partial L}{\partial \phi} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \right) \\ \frac{\delta F}{\delta \Theta} &= \frac{\partial L}{\partial \Theta} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial \nabla \Theta} \right) \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde el operador de divergencia en coordenadas curvilíneas se escribe $\nabla \cdot = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_i \sqrt{g}$.

Para el modelo KWC estas derivadas toman la forma:

$$\begin{aligned}\frac{\delta F}{\delta \phi} &= - \left[2\nabla e(\alpha) \cdot \nabla \phi + 2e(\alpha)\nabla^2 \phi + e'(\alpha)\frac{\partial \alpha}{\partial \nabla \phi} |\nabla \phi|^2 \right] \\ &\quad + f'(\phi) + 2s_0\phi |\nabla \Theta - \mathbf{\Lambda}| \\ \frac{\delta F}{\delta \Theta} &= -\nabla \cdot \left[s_0\phi^2 \frac{\nabla \Theta - \mathbf{\Lambda}}{|\nabla \Theta - \mathbf{\Lambda}|} \right] + e'(\phi)\frac{\partial \alpha}{\partial \Theta} |\nabla \phi|^2\end{aligned}\tag{6.7}$$

Para estudiar el crecimiento isotérmico de cristales en esferas escribimos las ecuaciones en coordenadas esféricas (véase ecuaciones A.7 - A.9), donde los puntos de la esfera se especifican mediante $\mathbf{r}(\theta, \varphi)$, donde $x_1 = \theta \in [0, \pi]$ es el ángulo polar medido desde una dirección cenital fija, y $x_2 = \varphi \in [0, 2\pi)$ es el ángulo azimutal (Figura 6.1). En estas coordenadas, el elemento de superficie ds viene dado por $ds^2 \equiv |d\mathbf{r}|^2 = a^2 d\theta^2 + \sin(\theta)^2 a^2 d\varphi^2$. Las ecuaciones de evolución se resuelven numéricamente en Python utilizando un esquema de diferencias finitas, adelante en el tiempo y centrado en el espacio. Como se ha mencionado anteriormente, la orientación local de la red se define como el ángulo entre la dirección cristalográfica y un vector base unitario. Aquí, por simplicidad, la orientación se mide con respecto al eje latitudinal utilizando el vector base unitario $\hat{\theta}$. Como semilla cristalina inicial, utilizamos un pequeño casquete esférico que tiene $\phi = 1$, y fijamos $\phi = 0$ en el resto de la esfera [129]. También, es posible modelar múltiples núcleos en crecimiento sembrando en diferentes partes de la esfera. La posición temporal de la interfase se identifica aquí como la región donde el parámetro de orden toma su valor intermedio $\phi = 0.5$. Para el campo orientacional inicial Θ , utilizamos una orientación constante dentro de la semilla de cristal, y una fase aleatoria para el resto de la esfera. Típicamente, fijamos los parámetros $e_0 = 0.01$, $\mu_\phi = 3 \cdot 10^{-4}$, $\mu_\Theta = 3 \cdot 10^{-5}$ y $\delta_0 = 0.2$, como se utiliza en otros estudios numéricos [114, 116]. Debido a las coordenadas esféricas, nuestra malla de cálculo no es uniforme y el tamaño de la celda disminuye en la dirección del ángulo polar hasta alcanzar un máximo en el ecuador de la esfera, como puede verse en la figura 6.1. En el polo de la esfera, el tamaño del elemento de grilla es cero y, por tanto, el polo es un punto singular. Sin embargo, debido a la frustración geométrica, para los sistemas aquí estudiados la cristalización se completa sin llegar a los polos, incluso para los casos en que la rigidez del cristal es pequeña ($s_0 \sim 0.01$). Para utilizar mallas equivalentes, variamos el número de puntos de la malla para las distintas esferas (desde $n_\theta \times n_\varphi = 200 \times 400$ para esferas de $a = 1.5$, hasta $n_\theta \times n_\varphi = 466 \times 932$ para esferas de $a = 3.5$). El paso angular viene dado por $\Delta\theta = \frac{\pi}{n_\theta - 1}$ y $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{n_\varphi - 1}$.

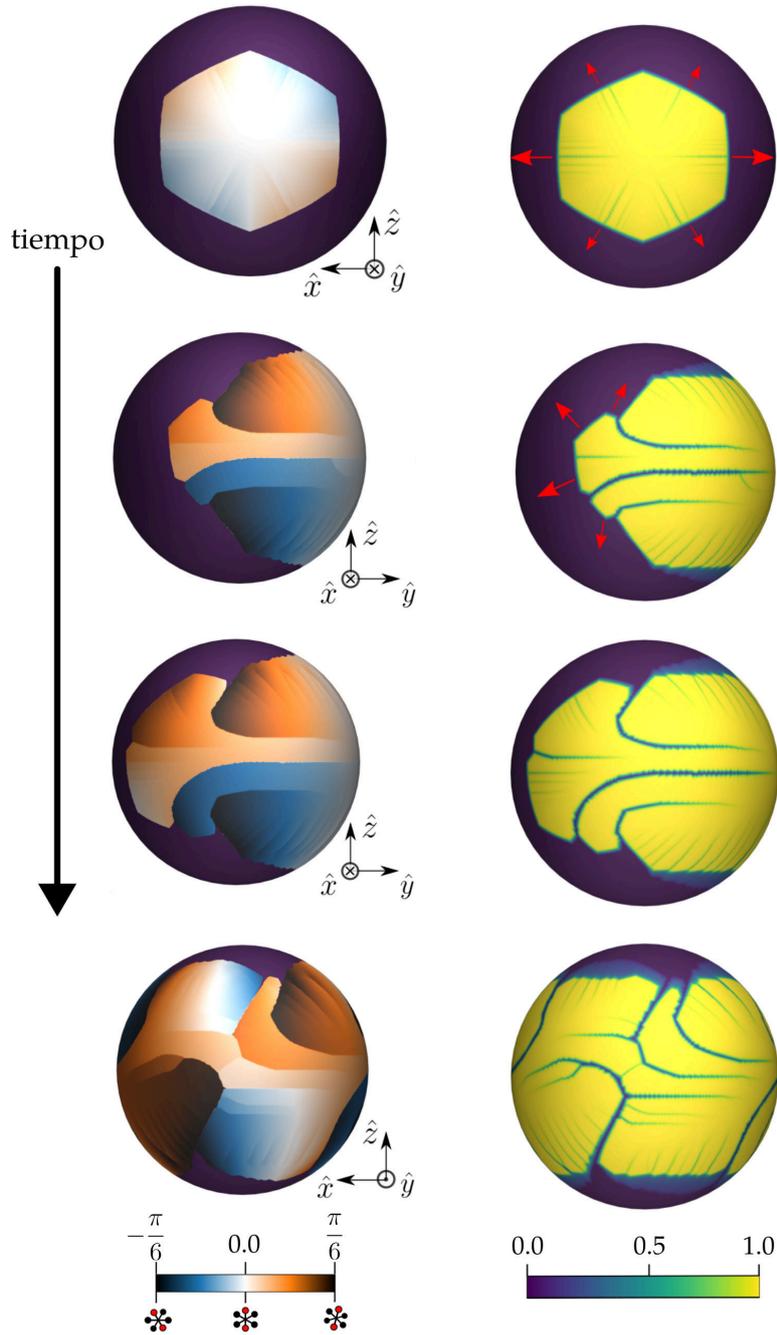


Figura 6.2: **Cristalización en una esfera.** Esta figura muestra la evolución temporal de paredes de dominio de un cristal rígido con $s_0 = 0.05$ sobre una esfera de radio $a = 1.5$. La primera columna (a) representa el parámetro de orden ϕ y la segunda columna (b) representa el campo de orientación Θ . Las dos primeras filas representan la vista desde los ejes normales de la semilla inicial; la tercera fila representa la vista de uno de los lados del cristal, y la última fila representa la vista desde el lado opuesto de la semilla inicial.

6.3. Resultados

La figura 6.2 muestra el crecimiento de un núcleo circular inicial sobre un sustrato esférico de radio $a = 1.5$. Aquí el tiempo fluye de izquierda a derecha, y las filas superior e inferior corresponden al parámetro de orden ϕ y a los mapas de orientación del cristal Θ , respectivamente. De esta figura se desprende claramente que la curvatura subyacente modifica en gran medida el proceso de crecimiento del cristal sobre sustratos esféricos. A medida que el núcleo va creciendo, la curvatura del sustrato induce un cambio continuo en la orientación de la red (véanse las dos primeras figuras de la fila inferior). Esta variación en la orientación de la red produce un gran incremento en la energía elástica, lo que inhibe un mayor crecimiento isótropo. Aquí, para continuar su crecimiento, el núcleo se agrieta en trozos de orientación aproximadamente constante (dos últimas columnas). Obsérvese que, mientras que las paredes de dominio pueden identificarse con variaciones en el campo orientacional Θ , las grietas pueden identificarse con regiones que no llegaron a cristalizar, de modo que el parámetro de orden ϕ permanece próximo a cero, incluso a tiempos largos. Este es un efecto puramente geométrico debido a la curvatura del sustrato. Experimentos realizados por Mitchell et al., muestran patrones de cristalización similares cuando las láminas de nanopartículas son forzadas a cubrir superficies con curvatura gaussiana positiva [130].

Nótese que las grietas que aparecen aquí como mecanismo para relajar la energía elástica, son similares a la ramificación de tipo fractal observada en cristales esféricos coloidales [110]. Aquí, inicialmente el núcleo crece en un cristal hexagonal y aparecen grietas en las caras del hexágono que son las regiones sometidas a mayor tensión, como se muestra en la primera columna de la Figura 6.2. Un mecanismo similar se observó en simulaciones de crecimiento de cristales en esferas, basadas en un modelo de campo de fases diferente [112].

Para entender la desviación del crecimiento isotrópico, evaluamos el exceso de energía libre por frustración elástica de un núcleo circular en crecimiento:

$$F_E = \int s_0 \phi^2 |\nabla \Theta - \Lambda| dS \approx \frac{2}{3} \pi s_0 \frac{R^3}{a^2} \quad (6.8)$$

Considerando que en la fase cristalina, el modelo aquí estudiado conduce a $\phi \sim 1$ y $\nabla \Theta \sim 0$. Para un cristal homogéneo circular que tiene un radio R , en la superficie de una esfera de

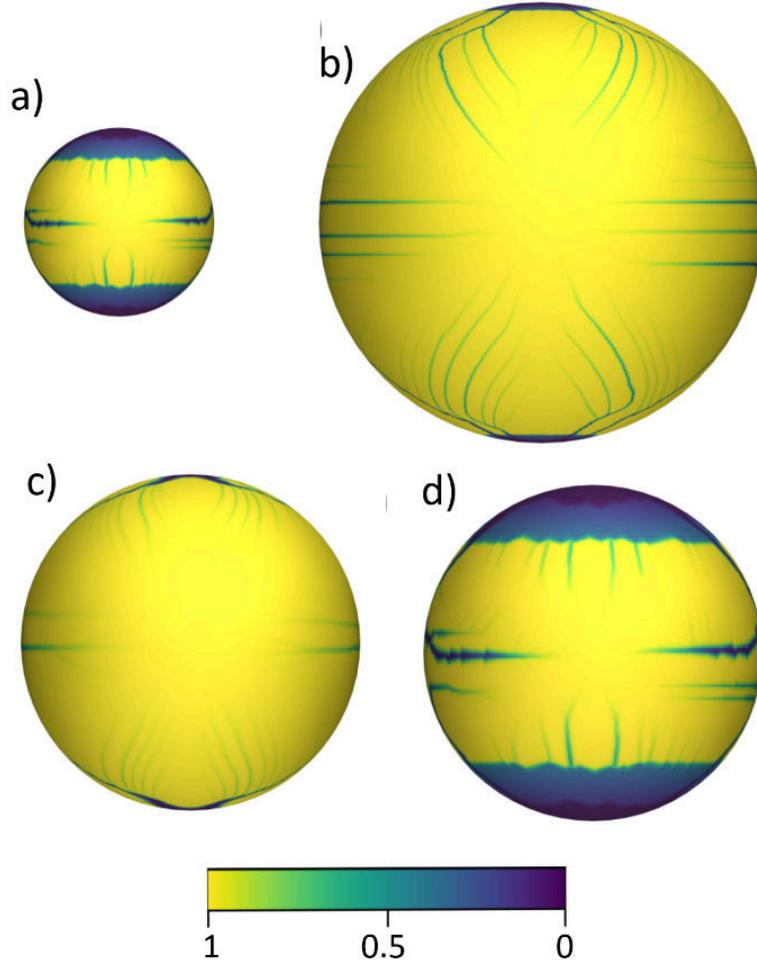


Figura 6.3: **Efectos de la curvatura del sustrato y la rigidez de los cristales.** En la fila superior comparamos las morfologías de los cristales para la misma rigidez $s_0 = 0.05$ y dos tamaños de sustrato diferentes $a = 1.5$ (a) y $a = 3.5$ (b) (el tamaño de la figura representa el tamaño relativo del sustrato). En la fila inferior comparamos las morfologías cristalinas por sustratos del mismo tamaño $a = 1.5$, y las distintas rigideces $s_0 = 0.015$ (c), y $s_0 = 0.05$ (d).

radio a , como $R \ll a$, la energía de interfase puede aproximarse por la energía de un cristal circular plano, es decir, $F_I \approx 2\pi\gamma R$. Del mismo modo, la energía de superficie viene dada por $F_B \approx \pi\Delta f R^2$. Añadiendo a estos valores la energía elástica del casquete circular (eq. 6.8), la energía libre total se obtiene como $F_{cap} = 2\pi R\gamma - \pi R^2\Delta f + \frac{2\pi}{3}s_0\frac{R^3}{a^2}$. Entonces, R_{eq} se calcula simplemente minimizando esta energía libre del casquete cristalino. Así, a diferencia del espacio euclidiano, aquí el crecimiento homogéneo de los cristales se ve frustrado más allá de un tamaño de equilibrio determinado por:

$$R_{eq} \approx \frac{\Delta f + \sqrt{(\Delta f)^2 - 4\gamma s_0/a^2}}{2s_0/a^2} \quad (6.9)$$

Entonces, cuando el cristal alcanza el tamaño determinado por R_{eq} , no puede crecer más sin

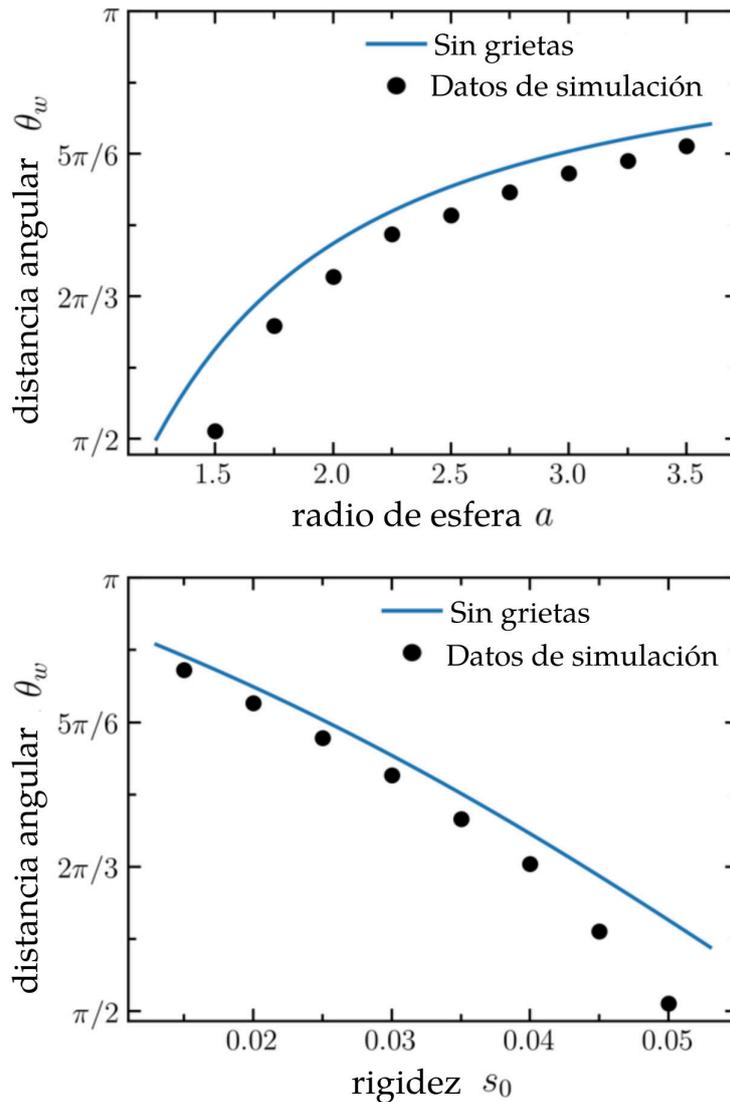


Figura 6.4: **Ancho angular del cristal.** Estas figuras muestran el ancho angular del cristal en función del radio de la esfera a (arriba), y de la rigidez s_0 (abajo). La curva teórica “sin grietas” corresponde al ancho angular de equilibrio para una cristal con forma de cinta sin fracturas.

reducir la frustración. Como se ha señalado en la introducción, anteriormente se ha descubierto que la frustración geométrica puede aliviarse mediante defectos topológicos o cambiando la forma del cristal en crecimiento. Como se observa en la figura 6.2, en este modelo los núcleos isotrópicos iniciales acaban adquiriendo una forma de cinta fracturada. Como el grado de frustración viene dictado por la curvatura y la rigidez del cristal, cabe esperar que la forma del cristal dependa en gran medida de estos parámetros. La figura 6.3 muestra la forma final de los cristales fracturados en forma de cinta para distintos sustratos de curvatura y rigidez del cristal. En la fila superior (paneles a-b) se compara el efecto de la curvatura del sustrato sobre la forma del cristal. Claramente, para curvaturas más altas (sustratos esféricos más pequeños)

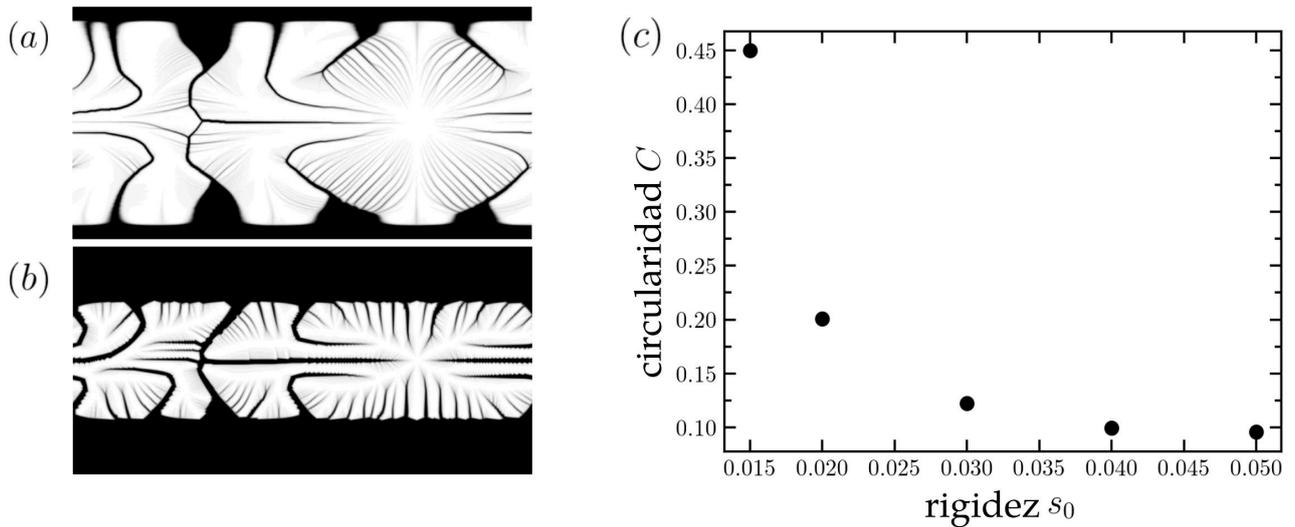


Figura 6.5: **Grietas cristalinas y circularidad adimensional.** Esta figura muestra el efecto de la rigidez del cristal en la geometría de las grietas del cristal a medida que el cristal crece en la esfera. Los paneles a) y b) comparan el perfil del parámetro de orden ϕ en las coordenadas esféricas $\theta - \varphi$ para un cristal hexagonal que crece en una esfera de radio $a = 1.5$ en escala de grises para indicar las grietas en el cristal. En la simulación del panel a) hemos fijado $s_0 = 0.01$ y en el panel b) hemos fijado $s_0 = 0.05$. El panel c) muestra la circularidad adimensional (ec. 6.18) para diferentes valores de s_0 .

los cristales se fracturan más y adquieren una forma más parecida a una cinta. Del mismo modo, en la fila inferior se compara el efecto de la rigidez del cristal, para sustratos de la misma curvatura. Aquí también queda claro que, para redes cristalinas más rígidas (panel d), el cristal se fractura más y adquiere forma de cinta. Se observaron patrones similares en forma de cinta en las simulaciones Monte Carlo de la formación de la cubierta de las cápsides de proteínas víricas [122].

Para estudiar los efectos de la curvatura del sustrato y la rigidez de la red, en la figura 6.4 mostramos cómo varía el ancho angular θ_w , donde $w = a\theta_w$, de los cristales de cinta con el tamaño del sustrato (arriba) y la rigidez s_0 (abajo), tal como se obtiene de las simulaciones (puntos negros). Esta figura muestra claramente que el ancho de los cristales en forma de cinta se reduce para sustratos más curvados (a más pequeño) y redes más rígidas (s_0 más grande).

Para comprender mejor el ancho de equilibrio de los cristales sobre esferas, podemos aproximar la energía libre (ecuación 6.1) para morfologías en forma de cinta de ancho $w = a\theta_w$ y longitud l , como se muestra en la figura 6.1. Para un cristal en forma de cinta libre de defectos en una esfera de radio a , podemos aproximar la energía de interfaz F_I en coordenadas esféricas

como:

$$F_I = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_0^{\Delta\varphi} e(\alpha) |\nabla\phi|^2 a^2 \sin(\theta) d\varphi d\theta \quad (6.10)$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos polares superior e inferior de la interfaz del cristal en forma de cinta, respectivamente, mientras que $\Delta\varphi$ representa la longitud angular del cristal, como se muestra en la figura 6.1. El parámetro $e(\alpha)$ puede aproximarse mediante el valor medio definido como $\bar{e} = \frac{1}{2\pi/n} \int_{-\pi/n}^{\pi/n} \frac{1}{2} [e_0(1 + \delta_0 \cos(n\alpha))]^2 d\alpha = \frac{e_0^2}{4\pi/n} \frac{\pi}{n} (2 + \delta_0^2)$; para los parámetros empleados en este trabajo tenemos $1 \gg \delta_0^2$, por tanto, $\bar{e} \sim \frac{e_0^2}{2}$.

Dado que $\nabla\phi$ desaparece en todo el cristal excepto en la interfase, podemos expresar F_I como la tensión lineal \bar{e} multiplicada por el perímetro del cristal, es decir, $F_I = \bar{e}(a\Delta\varphi(\sin(\theta_2) + \sin(\theta_1)) + 2a(\theta_2 - \theta_1))$. Finalmente, suponiendo que el cristal crece simétricamente respecto al eje del ecuador, podemos reescribir $\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_w}{2}$, $\theta_2 = \frac{\pi}{2} + \frac{\theta_w}{2}$ y que $l = a\Delta\varphi$, por lo tanto, $F_I \approx \bar{e} \left(2 a\Delta\varphi \cos\left(\frac{\theta_w}{2}\right) + 2a\theta_w \right)$. Por lo tanto, la energía de interfase (primer término de la ecuación 6.1) de un cristal de cinta sobre una esfera puede aproximarse por:

$$F_I = \int e(\nabla\phi, \Theta) |\nabla\phi|^2 dS \approx \bar{e} \left(2l \cos\left(\frac{w}{2a}\right) + 2w \right), \quad (6.11)$$

donde $\bar{e} \approx \frac{e_0^2}{2}$ es la media de la penalización de la tensión de línea. Esencialmente, F_I es la tensión superficial \bar{e} multiplicada por el perímetro de la cinta. Del mismo modo, la energía libre de la superficie (segundo término de la ecuación 6.1) puede expresarse en coordenadas esféricas como:

$$F_B = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_0^{\Delta\varphi} f(\phi) a^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (6.12)$$

Como $\phi \sim 1$ en el grueso del cristal, podemos tomarlo fuera de la integral $F_B \approx f(\phi = 1) \int dS$ y como $f(\phi = 1) = -|\Delta f| = -|f(\phi = 1) - f(\phi = 0)|$ obtenemos:

$$F_B = -|\Delta f| \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_0^{\Delta\varphi} a^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi. \quad (6.13)$$

Tras integrar y sustituir los ángulos en función de θ_w obtenemos $F_B \approx -|\Delta f| a^2 \Delta\varphi 2\sin\left(\frac{\theta_w}{2}\right)$. Finalmente, la energía de superficie del cristal puede aproximarse por:

$$F_B = \int f(\phi) dS \approx -2|\Delta f| la \sin\left(\frac{w}{2a}\right) \quad (6.14)$$

donde $|\Delta f| = |f(\phi = 1) - f(\phi = 0)| = \frac{1}{12}$. Obsérvese que F_B es la diferencia entre las densidades de energía aparente correspondientes a las fases ordenada y desordenada, multiplicada por el área de la cinta.

Por último, el tercer término de la energía libre puede expresarse en coordenadas esféricas como:

$$F_E = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_0^{\Delta\varphi} s_0 \phi^2 |\nabla\Theta - \frac{\cot(\theta)}{a} \hat{e}_\varphi| a^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (6.15)$$

Debido a las suposiciones descritas anteriormente, en el grueso del cristal, podemos aproximar la integral a $F_E \approx s_0 a \Delta\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} |\cot(\theta)| \sin(\theta) d\theta d\varphi = a s_0 \Delta\varphi 2 (1 - \cos(\frac{\theta_w}{2})) = l s_0 2 (1 - \cos(\frac{w}{2a}))$. Sin embargo, como $\nabla\Theta$ desaparece en el grueso del cristal excepto en la interfase, se aproxima por una función delta. Por lo tanto, debemos añadir a la expresión anterior la energía evaluada en las fronteras. Por simplicidad sólo consideramos las interfases en θ_1 y θ_2 y $\phi \sim 1$. Entonces, en la interfaz, $F_E \approx a s_0 (\int_0^{\Delta\varphi} |\cot(\theta_1)| \sin(\theta_1) d\varphi + \int_0^{\Delta\varphi} |\cot(\theta_2)| \sin(\theta_2) d\varphi) = 2 s_0 \Delta\varphi a \sin(\frac{\theta_w}{2}) = 2 s_0 l \sin(\frac{w}{2a})$. Finalmente, sumando los dos términos da la energía del tercer término de la energía libre $F_E \approx 2 \Delta\varphi a s_0 (1 - \cos(\frac{\theta_w}{2}) + \sin(\frac{\theta_w}{2}))$. Finalmente, la contribución elástica a la energía libre para un cristal con forma de cinta puede aproximarse por:

$$F_E = \int s_0 \phi^2 |\nabla\Theta - \Lambda| dS \approx 2 l s_0 \left(1 - \cos\left(\frac{w}{2a}\right) + \sin\left(\frac{w}{2a}\right) \right) \quad (6.16)$$

Entonces, la energía libre total se obtiene sumando las diferentes contribuciones $F = F_I + F_B + F_E$. Como aquí tenemos $\bar{e} \ll |\Delta f| \sim s_0$, podemos obtener una primera visión de la forma del cristal considerando que la contribución energética de la interfase a la energía libre total del cristal-cinta puede despreciarse. En este caso, el ancho de equilibrio del cristal puede obtenerse minimizando la energía libre $\frac{\partial \Delta F}{\partial w} = 0$, lo que conduce a:

$$\theta_w = 2 \tan^{-1} \left(\frac{|\Delta f| a - s_0}{s_0} \right) \quad (6.17)$$

que aproxima el ancho de los cristales en las esferas sin ninguna contribución de las fracturas.

En la figura 6.4 también se compara este modelo teórico (correspondiente a la etiqueta “sin grietas”) con los resultados obtenidos a partir de las simulaciones, tanto para el ancho angular de la cinta en función del radio de la esfera a , como para la rigidez s_0 . Para obtener el ancho angular a partir de las simulaciones fijamos $\phi = 0.5$ y promediamos θ_w a lo largo del contorno.

Aunque este modelo sencillo da una buena aproximación a los resultados de la simulación, la figura 6.4 muestra que los anchos de los cristales obtenidos en las simulaciones son menores. Obsérvese también que las desviaciones aumentan para sustratos de mayor curvatura (menor radio de esfera a) o cristales más rígidos. Esto es consecuencia de despreciar la contribución de energía libre interfacial implicada en las fracturas, que no se tuvo en cuenta en la ecuación 6.17.

En cuanto a las grietas, la figura 6.5 compara el mapa de la proyección del parámetro de orden ϕ en las coordenadas esféricas θ - φ para un cristal hexagonal que crece en una esfera de radio $a = 1.5$. Para los cálculos hemos fijado $s_0 = 0.01$ (panel a) y $s_0 = 0.05$ (panel b). A partir de estas figuras, se puede observar que el cristal se vuelve más agrietado e irregular a medida que aumenta la rigidez del cristal. Para cuantificar la desviación de las formas compactas esperadas para un sistema sin rigidez, aquí calculamos el grado de circularidad C para cristales con distintos valores de s_0 , como se muestra en el panel c). La circularidad adimensional se define como:

$$C = \frac{4\pi A}{L^2}, \quad (6.18)$$

donde A es el área total y L es la longitud del contorno de la interfase cristalina. Obsérvese que la circularidad de un núcleo circular plano es $C \equiv 1$, mientras que la circularidad de un cristal fractal se aproxima a cero $C \equiv 0$. A medida que aumenta el número de grietas, el cristal se vuelve más ramificado, disminuyendo la circularidad como se muestra en la Figura 6.5. Obsérvese que la circularidad disminuye a medida que aumenta s_0 y que para valores grandes de s_0 se aproxima a cero, lo que indica la formación de núcleos muy irregulares de tipo fractal, similares a los patrones observados en sistemas coloidales [110].

6.4. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado el efecto de la curvatura en el crecimiento cristalino isotérmico bidimensional sobre sustratos esféricos. Hemos utilizado la energía libre de Landau expandida en un parámetro de orden complejo que define tanto la cristalización local como la orientación del cristal.

Como era de esperar, la curvatura del sustrato afecta a la forma y estructura de los cris-

tales en crecimiento. Como consecuencia de la curvatura, se producen fracturas debido a las tensiones elásticas en el plano inducidas por la curvatura. Obsérvese que, mientras que en los modelos continuos clásicos las fracturas se relacionan con singularidades del campo de tensiones alrededor de la punta de la fractura, aquí identificamos las fracturas con regiones que, dentro de la escala temporal de propagación del frente, no pueden cristalizar debido a la frustración geométrica y permanecen en estado desordenado.

Para sustratos esféricos pequeños (o cristales duros) los núcleos isotrópicos iniciales adoptan una morfología en forma de cinta agrietada. Derivamos una expresión para los factores principales que controlan la geometría de los cristales. A pesar de su simplicidad, el modelo captura los parámetros principales que dictan el papel de la frustración elástica en los cristales que crecen sobre esferas.

Parte II

Materia Blanda con Respuesta Dúctil

Capítulo 7

Introducción a la Propagación de Ondas de Choque en Polímeros

Las ondas de choque y las explosiones son fenómenos intensos que ponen a prueba rigurosamente la integridad estructural y la respuesta del comportamiento de diversos materiales en condiciones de presión extrema [131-133]. Estos sucesos abruptos pueden provocar un aumento significativo de la presión, lo que provoca una respuesta no lineal pronunciada en el material. Los resultados pueden variar desde una deformación significativa hasta el fallo total del material o la fractura, que puede inducir transiciones de fase en la microestructura [134, 135].

Investigaciones recientes sugieren que los materiales poliméricos son prometedores a la hora de ofrecer una robusta resistencia a estos eventos extremos. En comparación con los materiales tradicionales de absorción de impactos, como los metales, los polímeros ofrecen varias ventajas claras. Su menor densidad, su comportamiento fuertemente dependiente de la velocidad, su transparencia ajustable y su capacidad intrínseca de autocuración los convierten en candidatos prometedores para diversas aplicaciones. El abanico de estas aplicaciones incluye la industria aeroespacial, la defensa, la automoción y las infraestructuras, lo que pone de relieve una dirección prometedora para los polímeros en la absorción y resistencia al impacto [136, 137].

Los polímeros destacan por la diversidad de sus componentes, fases e interacciones, lo que los convierte en los principales candidatos para la absorción de impactos. Las técnicas modernas de síntesis permiten ahora manipular características cruciales de los polímeros, como las transiciones vítreas, la cristalinidad, los entrelazamientos, la reticulación y la arquitectura de las

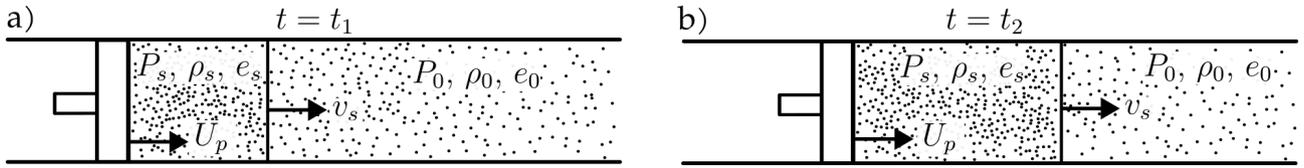


Figura 7.1: **Compresión de pistón.** Posiciones sucesivas de un pistón idealizado que se desplaza dentro de un cilindro con fluido compresible donde $t_2 > t_1$. La compresión de pistón genera dos estados, un estado inicial definidos a P_0, ρ_0 y e_0 y un estado de choque, definido por un aumento de las variables termodinámicas a P_s, ρ_s y e_s . La velocidad del frente de choque v_s es mayor a la velocidad de compresión de pistón U_p .

cadena, entre otras. Esto permite producir materiales como polímeros cristalinos y semicristalinos, copolímeros en bloque con composiciones controladas con precisión [138], elastómeros [139] y sistemas más complejos como ionómeros [140] y vitrímeros [141]. Aunque la investigación sobre la respuesta de los polímeros a los impactos y ondas de choques se remonta a mediados del siglo XX, los procesos físicos precisos que dan lugar a la absorción de impactos en los polímeros aún no se comprenden del todo.

Las ondas de choque son perturbaciones bruscas que pueden desplazarse a través de gases, líquidos o sólidos, provocando cambios rápidos en propiedades como la presión y la densidad. La intensidad de la onda de choque suele definirse por las variaciones de presión, densidad y temperatura. Una variación mayor en la presión indica una onda de choque más potente. El número de Mach (M), o la relación entre la velocidad de la onda de choque v_s y la velocidad del sonido local c_0 , es otra medida. Un choque con $M \gg 1$ es un choque “fuerte”, mientras que uno con $M \gtrsim 1$ se considera un choque “débil”, que viaja aproximadamente a la velocidad del sonido del medio.

En un experimento de compresión de choque controlada, un material es comprimido uniformemente a gran velocidad por un pistón o placa que se mueve con velocidad U_p . Después de un estado transitorio inicial, en el que se desarrolla una onda en el material, esta compresión produce una onda de choque uniforme que viaja a través del medio a una velocidad más alta v_s , véase la figura 7.1. En general, el paso del choque induce una transición rápida en el estado del material. Dado que la transición entre los estados inicial y de choque se produce rápidamente, el sistema carece de tiempo para el intercambio de calor. Así, desde una perspectiva termodinámica, el paso del choque puede considerarse una transición adiabática.

El comportamiento de las ondas de choque se rige por las leyes de conservación, que describen los cambios físicos a través del frente de la onda de choque [131-133]. Derivadas de los principios

básicos de conservación de la masa, el momento y la energía, estas leyes definen el sistema por sus estados inicial y de choque (figura 7.1). Estos principios se recogen en las condiciones de salto de Rankine-Hugoniot:

$$\begin{cases} \rho_0 v_s = \rho_s (v_s - U_p) \\ P_s - P_0 = \rho_0 v_s U_p \\ P_s U_p = \rho_0 v_s \left(\frac{U_p^2}{2} + e_s - e_0 \right) \end{cases} \quad (7.1)$$

donde los índices 0 y s representan el estado inicial y el estado de choque respectivamente de la densidad ρ , la presión P y la energía interna e , vista desde un observador ubicado en el frente de ondas.

A partir de las ecuaciones 7.1 es posible obtener relaciones el cambio de volumen específico (V) y la presión en función de la densidad inicial, y de la velocidad de compresión y de propagación de la onda de choque:

$$\begin{cases} \frac{V}{V_0} = 1 - \frac{U_p}{v_s} \\ P - P_0 = \rho_0 v_s U_p \end{cases} \quad (7.2)$$

Dada la relación $v_s = v_s(U_p)$ es posible definir la curva presión-volumen ($P - V$). Esta relación suele presentarse de manera lineal conocida como ecuación de estado (EOS):

$$v_s = c_0 + S_1 U_p \quad (7.3)$$

donde c_0 representa la velocidad del sonido en el material sin comprimir, mientras que S_1 representa una constante adimensional que mide la inclinación de la curva de la ecuación de estado.

En este capítulo, con la finalidad de introducir y facilitar la comprensión de los capítulos subsiguientes, se examinarán diversas técnicas experimentales utilizadas para investigar la respuesta de polímeros frente a eventos extremos de deformación. A partir de estas técnicas se encuentra la ecuación de estado para varios polímeros, destacando especialmente la presencia de transiciones de fase inducidas por una compresión rápida.

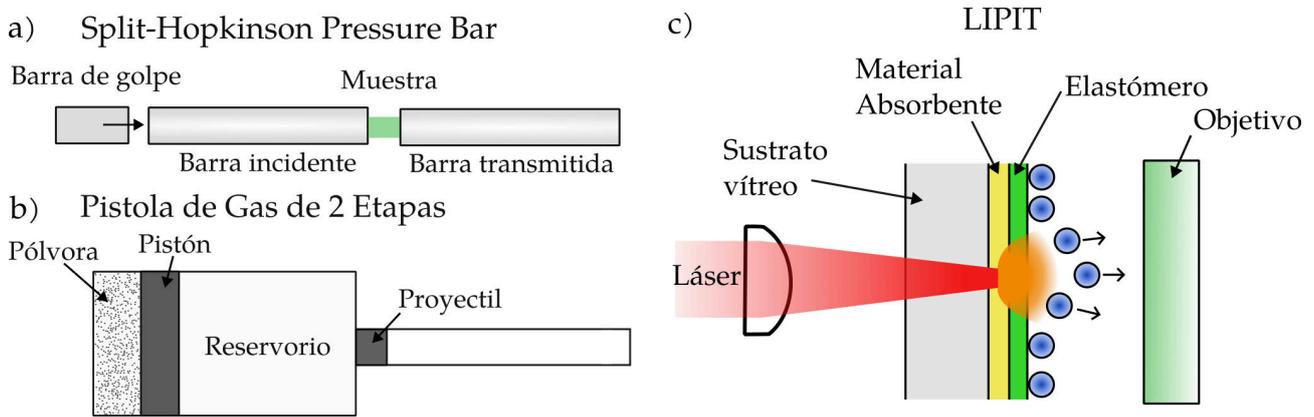


Figura 7.2: **Dispositivos experimentales para el estudio de materiales a velocidades altas deformación.** (a) Representación de un experimento ‘Split-Hopkinson Pressure Bar’. (b) Pistola de gas ligero de esquemas de dos etapas. (c) Esquema de un sistema LIPIT para la aceleración de partículas.

7.1. Técnicas Experimentales

Para estudiar la respuesta mecánica de los materiales poliméricos se han desarrollado diversas técnicas experimentales que permiten generar condiciones de velocidades de deformación en rangos muy amplios. La técnica pionera, desarrollada por Hopkinson [142] y modificada luego por Kolsky [143] conocida como ‘Split-Hopkinson Pressure Bar’ (ver figura 7.2 a). Esta técnica consta de una muestra intercalada entre dos barras relativamente largas, denominadas barra incidente (o de entrada) y barra transmitida (o de salida). El extremo libre de la barra incidente es golpeado por otra barra relativamente corta, enviando un impulso a través del sistema. Al registrar el pulso tanto en la barra incidente como en la transmisora, pueden determinarse las propiedades de la muestra, como la tensión y la deformación. Velocidades típicas de deformación alcanzados con esta técnica varía de 100 s^{-1} a 10^4 s^{-1} [144, 145].

Varias técnicas experimentales hacen uso de la aceleración de un proyectil para investigar la respuesta mecánica de materiales a velocidades altas de deformación. Estas técnicas incluyen la expansión de gases livianos [146, 147], propulsión mediante laser [148-150] y aceleración electromagnética [151]. La técnica más antigua es la propulsión por expansión de gases. Varias pistolas de gas utilizan este principio, como los modelos de una etapa, dos etapas y tres etapas (figura 7.1 b). El cañón de una etapa consta de un reservorio de gas a alta presión separado del cañón por una válvula. Cuando la válvula se abre, el gas en expansión propulsa el proyectil [9]. Para velocidades más altas, se utiliza la pistola de gas de dos etapas. Este sistema consta de tres segmentos: una cámara de pólvora, un tubo de bombeo lleno de gas ligero y un tubo de

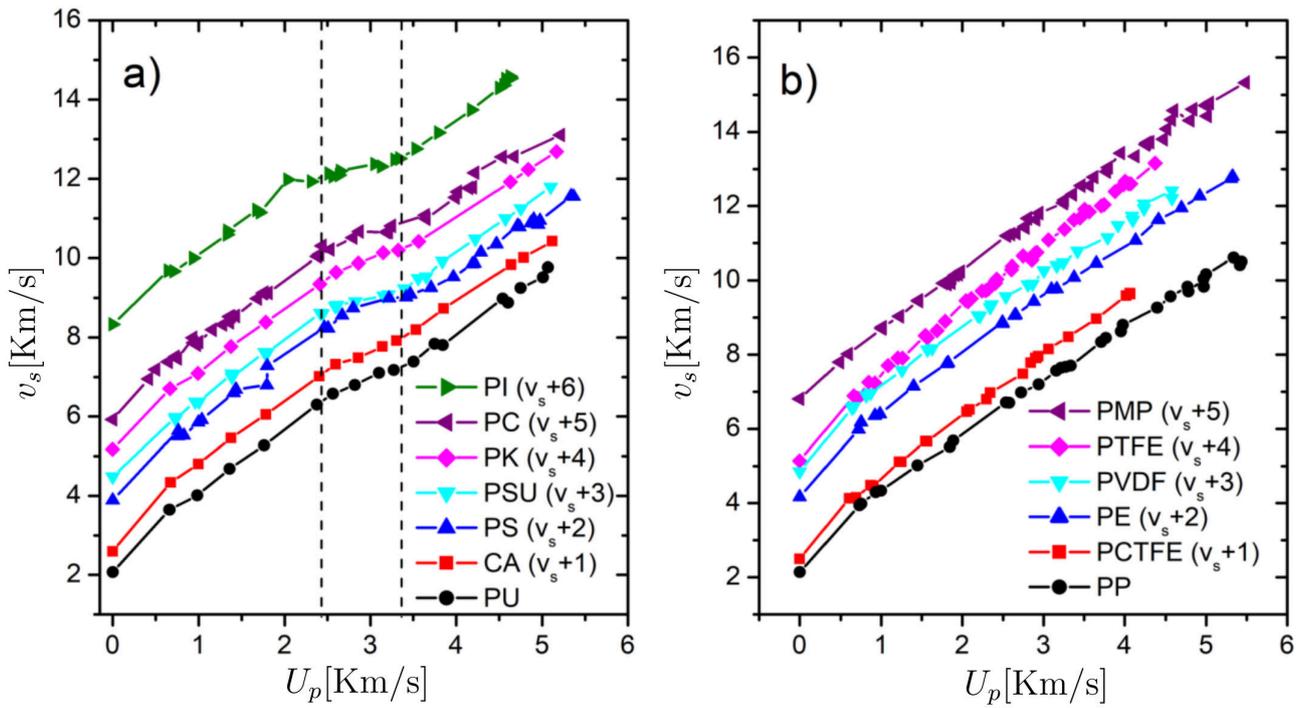


Figura 7.3: **Ecuación de estado de polímeros en el régimen de compresión.** a) Para algunos polímeros hay una clara transición de fase en el sistema alrededor ~ 3 km/s , donde hay un cambio en la pendiente de la velocidad de choque v_s frente a la velocidad de compresión U_p . b) Algunos sistemas muestran un comportamiento lineal en la velocidad de choque con la velocidad de compresión, de manera que no se identifica claramente ninguna transición. Ver detalles en Ref. [157]. En ambos paneles las curvas se han desplazado como se indica para mejorar la visualización.

lanzamiento. La combustión en la cámara de pólvora comprime el gas, rompiendo un diafragma e impulsando el proyectil hacia delante [146, 147]. El cañón de gas de tres fases amplía este concepto, añadiendo una cámara de pólvora, dos tubos de bombeo y un tubo de lanzamiento [152, 153]. Aunque el aumento de las etapas aumenta la velocidad del proyectil, limita la masa admisible y requiere una mayor superficie de instalación.

En las últimas décadas, ha surgido una nueva técnica de aceleración de proyectiles, conocida como ensayo de impacto de proyectil inducido por láser (LIPIT), como se muestra en la figura 7.1 c), o Laser-Driven Flyer (LDF). Este método se basa en principios similares a la expansión de gas utilizada en las pistolas de gas. En esta configuración, un pulso láser se dirige a un material absorbente específico, haciendo que se caliente y experimente una transición de fase. Esto induce una rápida expansión del material que propulsa uno o varios proyectiles. Entre los proyectiles empleados habitualmente se incluyen esferas [10, 154-156] y placas [148-150], con microproyectiles que alcanzan velocidades de hasta aproximadamente 4 km/s [149, 154].

El acelerador Van der Graaff es un generador electrostático que permite acelerar partículas

por campos electromagnéticos recreando condiciones de impactos espaciales [158-161]. Este dispositivo puede acelerar partículas micrométricas y submicrométricas a velocidades de unos 80 km/s [158, 159]. No obstante, presenta una limitación relacionada con la necesidad de que las partículas mantengan la carga superficial, lo que, en la práctica, restringe su aplicación a partículas más pequeñas.

7.2. Ecuación de estado experimental en polímeros

El trabajo experimental de Carter y Marsh ha estudiado la respuesta mecánica de una variedad de polímeros en un gran rango de ondas de choque de compresión [157]. Estas ondas han sido generadas mediante explosivos [162] y permite alcanzar velocidades de compresión U_p en el rango de 1 – 5 Km/s. También se caracterizó la velocidad del sonido en el material c_0 técnicas de pulso de eco. La característica más destacada de este trabajo fue la observación de una transición de fase a alta presión ($\sim 20 - 30\text{Gpa}$) en varios polímeros estudiados. La transición se observa como un cambio en la pendiente curva de la ecuación de estado $v_s - U_p$ (ver figura 7.3 a), y en general también se asocia con un cambio abrupto en la curva presión-volumen ($P-V$). Entre otros sistemas, esta transición se ha observado para el Poliuretano (PU), el Acetato de Celulosa (CA), el Poliestireno (PS), la Polisulfona (PSU), el Phenoxy (PK), el Policarbonato (PC) y la Poliimida (PI) [157]. Como esta transición es bastante general y se observaba tanto en los polímeros termoestables como en los termoplásticos, se argumentó que la naturaleza de esta transición se debe a una importante reordenación a nivel atómico, en la que la alta presión comprime el sistema de tal manera que puede producirse la ruptura y la recombinación de los enlaces covalentes.

Desgraciadamente, la naturaleza de esta transición aún no está completamente clara e incluso los cálculos de mecánica cuántica no han podido utilizarse para captar la transición [163]. Por el contrario, hay algunos sistemas poliméricos estudiados por Carter y Marsh que no muestran una transición de fase tan clara en el régimen de velocidad de deformación de hasta $\sim 0 - 5\text{km/s}$ (figura 7.3 b). Entre otros sistemas se encuentran el polipropileno (PP), el policlorotrifluoroetileno (PCFTE), el polietileno (PE), el fluoruro de polivinilideno (PVDF), el politetrafluoroetileno (PFFE) y el poli-4-metil-1-penteno (PMP).

En los siguientes capítulos estudiaremos la respuesta ante eventos extremos de deformación

en polímeros con respuesta dúctil mediante dinámica molecular de grano grueso. En primer lugar, se estudiará la transición de fases por compresión de pistón en copolímeros dibloque nanoestructurados en lamelas. Sorprendentemente, la compresión inyecta energía en el estado de choque generado que las lamelas se fundan de manera similar a tratamientos térmicos. Luego, se estudian impactos de nanoproyectiles en homopolímeros altamente entrelazados, estudiando, en particular, el rol de los entrelazamientos en la mitigación del impacto.

Capítulo 8

Fusión por Ondas de Choque en Copolímeros en Bloque Nanoestructurados en Lamelas

8.1. Introducción

Los copolímeros en bloque son materiales que se obtienen uniendo dos o más bloques de cadenas poliméricas, mediante enlaces covalentes [138, 164]. Los copolímeros dibloque más sencillos se obtienen simplemente uniendo dos cadenas de especies A y B químicamente diferentes. Bajo condiciones controladas, cuando los bloques que conforman el copolímero son inmiscibles, todo el sistema se autoensambla, por debajo de una temperatura característica T_{ODT} , en una gama de estructuras ordenadas. Las morfologías autoensambladas (incluyendo entre otras lamelas, cilindros de empaquetamiento hexagonal y esferas ordenadas en una red cúbica) dependen de la fracción de volumen del bloque y de la temperatura, empaquetándose normalmente con parámetros de red en el rango de los nanómetros ($\sim 30 - 500\text{nm}$) [138, 164].

Las propiedades y aplicaciones de los sistemas de copolímeros en bloque se han investigado ampliamente mediante experimentos, simulaciones y cálculos teóricos. Parte del gran interés por estos materiales proviene de las posibles aplicaciones en nanotecnología, que entre otras incluyen máscaras de nanolitografía, cristales fotónicos y sensores [165-167].

Además, en los últimos años, también se ha observado que algunos copolímeros pueden mostrar propiedades de absorción de impactos y un rendimiento balístico excepcional [10, 139,

168, 169]. Recientemente, Lee et al. han explorado experimentalmente la capacidad de los copolímeros dibloque que forman lamelas para absorber el impacto de microproyectiles [10]. Se demostró que la microestructura disipa la energía del impacto a través de diversos mecanismos, como la deformación y compresión de las lamelas y la fragmentación de dominios y mezcla de cadenas para formar una fase amorfa.

La compresión por choque es una de las condiciones más difíciles para probar la respuesta y la integridad de los materiales. Aquí, el aumento local de la presión debido al paso del frente de choque, puede inducir una fuerte respuesta no lineal en el material, que puede llegar a producir su fallo o fractura [132, 170]. Aunque las ondas de choque se han estudiado desde hace casi un siglo [171], la mayoría de los trabajos se han centrado en la propagación de choques en sistemas de materia condensada de bajo peso molecular, como gases y líquidos simples, o sólidos cristalinos. En todos estos sistemas, el paso del choque produce una transición de fase adiabática, modificando las propiedades del material. Por ejemplo, en los sólidos cristalinos, la compresión por choque puede dar lugar a la transición a estructuras más compactas (de BCC a FCC, por ejemplo), y a la repentina proliferación y movimiento de dislocaciones y bordes de grano [132, 135, 172-174].

A diferencia de la materia condensada de bajo peso molecular, los sistemas formados por ensamblajes macromoleculares, como polímeros o copolímeros en bloque, presentan un amplio espectro de tiempos de relajación, y la evolución equilibrio tiene una dinámica de respuesta lenta en comparación con los tiempos microscópicos característicos. Por lo tanto, no está claro cómo responderían los sistemas macromoleculares a la compresión por choque, y si los choques inducen transiciones de fase adiabáticas bien definidas en el material. En este sentido, los experimentos de compresión por choque en varios homopolímeros revelaron una transformación a alta presión (en el rango 20 – 30GPa), que podría estar asociada a una recombinación de enlaces covalentes (“crossbonding”) inducida por alta presión en las cadenas poliméricas [157, 175].

En este trabajo, utilizamos simulaciones de dinámica molecular para estudiar la compresión de choque de copolímeros dibloque con morfología de lamela. Demostramos que el paso del choque produce una disminución tanto del período de las lamelas, como del grado de segregación en la estructura. Se muestra que los estados finales obtenidos tras el paso de los choques son

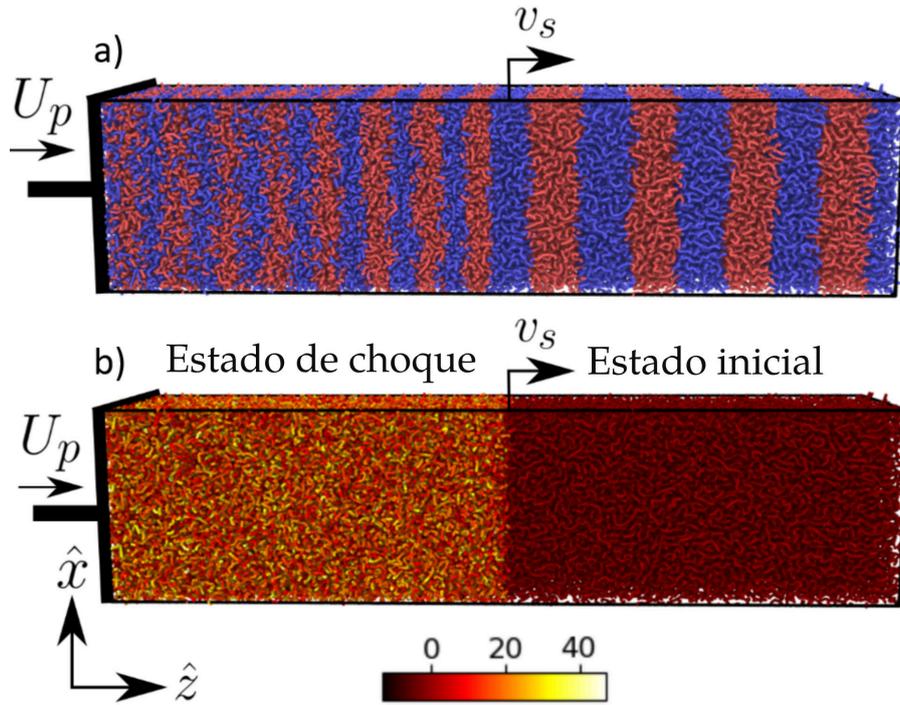


Figura 8.1: **Compresión por choque del copolímero en bloque estructurado en lamelas.** a) El panel superior muestra la compresión del sistema polimérico, en el que el pistón se mueve paralelo a las interfaces lamelares. La compresión a alta velocidad induce dos estados con propiedades termodinámicas distintivas denominados estado inicial y estado de choque. b) El panel inferior muestra en color la velocidad v_z de las partículas. El campo de velocidad v_z permite identificar ambos estados. En esta figura $N = 20$ y $U_p = 18$.

similares a los obtenidos en equilibrio, a una temperatura que viene fijada por la velocidad de compresión.

8.2. Métodos

Debido al interés en materiales poliméricos nanoestructurados y a la larga escala temporal y espacial inherentes a estos sistemas, es posible utilizar dinámica molecular en un modelo tipo grano-grueso que permite estudiar los mecanismos de relajación presentes en estos eventos extremos de tensión-deformación [168, 176, 177]. Estas técnicas han sido usadas para estudiar la propagación de ondas de choques en diferentes materiales como, por ejemplo, sólidos, fluidos y polímeros [135, 178]. En este trabajo se realizaron simulaciones de dinámica molecular utilizando una versión generalizada del modelo de Kremer-Grest (KG) [179, 180] para una cadena polimérica.

Para generar una estructura lamelar fuertemente segregada, un potencial atractivo-repulsivo

truncado y desplazado (LJTS) fue usado para modelar la interacción entre dos monómeros a una distancia r [179]:

$$U_{\text{LJTS}}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \delta, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (8.1)$$

donde ε_{ij} es la fuerza de interacción entre dos partículas i y j , σ representa el diámetro de un monómero que es igual para ambas especies A o B, $r_c = 2.5\sigma$ es la distancia de corte del potencial, y δ es el valor del potencial de Lennard Jones a $r = r_c$. En este trabajo, todos los resultados están reportados en unidades reducidas donde $\sigma = 1$, el parámetro de la energía $\epsilon = 1$ y la masa de las partículas $m = 1$. La interacción entre los bloques A y B es definida como $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = 1\epsilon$, en cambio $\varepsilon_{AB} = 0.5\epsilon$.

Además, monómeros adyacentes a lo largo de la cadena están sujetos a través de un potencial elástico no-lineal (FENNE) definido como:

$$U_{\text{FENNE}}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^2 \right], & r \leq R_0 \\ \infty, & r > R_0 \end{cases} \quad (8.2)$$

donde $k = 30 \epsilon/\sigma^2$ y $R_0 = 1.5 \sigma$ [179-181]. Esta particular elección previene que las cadenas se atraviesen entre sí.

Para construir la configuración inicial, las cadenas fueron ensambladas usando un algoritmo de caminante al azar y luego ubicadas aleatoriamente dentro de una caja de simulación con bordes periódicos. Copolímeros dibloque ensamblados en lamelas simétricas son obtenidos estableciendo $f = 0.5$ (fracción de N que pertenecen al bloque A). Como la separación en nanofases requiere largos tiempos de simulación (prohibitivos en la práctica), los polímeros fueron ensamblados en lamelas por medio de un potencial periódico, cuya periodicidad espacial fue extraída de tablas [181], usando el programa de código abierto de dinámica molecular HOOMD-Blue [182]. Luego, por medio de una simulación NPT, el largo de la caja L_z fue relajado hasta que el sistema lamelar alcanzó el valor de equilibrio termodinámico [183]. Para esto, establecimos $P = 0.1 \frac{\sigma^3}{\epsilon}$ y $T = 1 \frac{k_B}{\epsilon}$ alcanzando una densidad final (en número de partículas) de $\rho \approx 0.87\sigma^{-3}$. Mediante este proceso estructuras lamelares pueden ser generadas con una segregación fuerte,

como es observado en el estado inicial de la figura 8.1. La simulación fue realizada en una caja de dimensiones $L_x, L_y = 30.5$ y $L_z = 172$, y el número de partículas fue $N_P = 137460$.

Una vez que se obtuvo la configuración inicial, las condiciones de bordes periódicas a lo largo del eje de compresión fueron eliminadas (los enlaces de las partículas que cruzaban esos bordes fueron eliminados). Luego, la onda de choque es generada por una simulación de compresión de pistón en un ensamble NVE, donde una pared comprime la caja de simulación a una velocidad constante U_p , usando el programa de código abierto LAMMPS [184]. Esto conlleva la formación de un frente de onda muy empinado y estrecho que viaja a una velocidad más alta v_s (figura 8.1). Debido a la alta de velocidad del pistón, un pequeño paso temporal fue utilizado $\Delta t = 5 \cdot 10^{-6}$. Durante la compresión, la otra pared de la caja de simulación se mantiene fija.

El modelo Kremer-Grest de grano-grosso es generalmente usado para describir propiedades universales de los polímeros. Un mapeo directo a un tipo particular de polímero es posible al ajustar parámetros como la rigidez de la cadena o la densidad [185]. En este trabajo reportamos los resultados en unidades adimensionales de Lennard-Jones, que pueden ser convertidas en unidades reales rescalando la masa, el diámetro σ y a la energía ϵ del monómero de KG (KG-bead). Por ejemplo, es posible rescalar las velocidades usadas en nuestro trabajo para simular un sistema polimérico de poli-(dimetil-siloxano) PDMS al multiplicarlas por un factor de 124 m/s. Esto predeciría una velocidad del sonido del orden de 850 m/s (figura 8.2), que es levemente menor al resultado experimental ~ 1000 m/s [186]. Simulaciones similares han mostrado subestimaciones similares de la velocidad del sonido para polímeros y fluidos [177, 187]. Sin embargo, nótese que un modelo de grano grueso omite las fracciones locales de empaquetamiento de los átomos y las variaciones locales de densidad que son importantes para la propagación de ondas de choques.

8.2.1. Teoría de campos autoconsistentes

A fin de comparar las transiciones de estructuras fuertemente segregadas a estructuras menos segregadas por compresión mecánica con transiciones mediante tratamientos térmicos, desarrollamos cálculos por teoría de campos autoconsistentes. Consideremos copolímeros dibloque lineales AB fundidos y confinados en un volumen periódico V . Cada molécula consta de N segmentos de los cuáles una fracción $f = 0,5$ forma el bloque A . Suponemos que los segmentos A y

B tienen la misma longitud estadística b . El formalismo de la teoría de campos autoconsistente se basa en el cálculo de propiedades estadísticas para un polímero de caminante aleatorio en un campo de potencial químico en el que monómeros de diferentes tipos son atraídos a diferentes regiones del espacio por estos campos [188, 189]. Las propiedades estadísticas pueden describirse en términos de dos funciones ‘propagadoras’ $q(\mathbf{r}, s)$ y $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ con las condiciones iniciales $q(\mathbf{r}, 0) = 1$ y $q^\dagger(\mathbf{r}, N) = 1$, donde los monómeros específicos se etiquetan mediante una variable de contorno s , $0 < s < N$. La cantidad $q(\mathbf{r}, s)q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar un monómero específico s en la posición \mathbf{r} . Además, los propagadores deben satisfacer las ecuaciones de difusión modificadas (MDEs):

$$\begin{aligned}\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= [\nabla^2 - \omega_\alpha] q(\mathbf{r}, s) \\ -\frac{\partial q^\dagger(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= [\nabla^2 - \omega_\alpha] q^\dagger(\mathbf{r}, s)\end{aligned}\tag{8.3}$$

donde ω_α representa un campo de potencial químico efectivo que actúa sobre cualquier monómero de tipo α en la posición \mathbf{r} , y que es creado por las interacciones entre cadenas. En nuestro modelo de dibloques, tenemos

$$\omega_\alpha(\mathbf{r}, s) = \begin{cases} \omega_A(\mathbf{r}, s) & \text{for } 0 < s \leq f \\ \omega_B(\mathbf{r}, s) & \text{for } f < s < N \end{cases}\tag{8.4}$$

La concentración $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ de monómeros de tipo α en la posición \mathbf{r} viene dada en unidades de volumen inverso de monómero como:

$$\phi_\alpha = \frac{1}{NQ} \int_\alpha ds q(\mathbf{r}, s)q^\dagger(\mathbf{r}, s)\tag{8.5}$$

donde la integral se toma sobre $0 < s < f$ para el bloque A y $f > s > N$ para el bloque B . Siguiendo una convención útil, todas las longitudes se reducen a valores fraccionarios que suman 1, por lo que se toma $N = 1$. Además,

$$Q = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, 1)\tag{8.6}$$

es la función de partición para una cadena sin restricciones. La restricción de incompresibilidad

de la mezcla se expresa como

$$\phi_A + \phi_B = 1. \quad (8.7)$$

El potencial químico ω_α viene dado por

$$\omega_\alpha = \sum_{\beta \neq \alpha} \chi_{\alpha\beta} \phi_\beta + \xi(\mathbf{r}) \quad (8.8)$$

donde $\chi_{\alpha\beta}$ es un parámetro de interacción binaria de Flory-Huggins para monómeros de interacción de tipo α y β , con $\chi_{\alpha\alpha} = 0$, y $\xi(\mathbf{r})$ es un campo de presión multiplicador lagrangiano que debe elegirse de modo que satisfaga la restricción de incompresibilidad. Nótese que las ecuaciones 8.3 - 8.8 completan un conjunto de ecuaciones autoconsistentes necesarias de resolver numéricamente para obtener el campo de potencial químico ω_α y las fracciones de volumen ϕ_α .

Para resolver las ecuaciones autoconsistentes, utilizamos un software de código abierto llamado Polymer Self-Consistent Field (PSCF) [188]. El algoritmo iterativo (para una celda de unidad fija) toma como entrada los valores iniciales para el campo de potencial químico ω_α , luego, resuelve las ecuaciones MDEs, calcula $\phi_\alpha(r)$, y finalmente actualiza el campo de potencial ω_α hasta que los errores en las ecuaciones 8.7 y 8.8 estén por debajo de un umbral. En nuestro trabajo obtuvimos una primera estimación para el campo ω a partir de la solución de ejemplo del software PSCF para un copolímero dibloque en la estructura laminar para un parámetro χ fijo de Flory-Huggins. Luego, realizamos una continuación en el espacio de parámetros χ empleando la solución anterior como estimación inicial para un nuevo cálculo utilizando un χ ligeramente diferente hasta obtener el rango deseado del parámetro χ . La celda unidimensional se discretizó espacialmente en una malla regular de 128 puntos. El resto de los parámetros PSCF se obtuvieron a partir de la solución de ejemplo.

8.3. Resultados

La figura 8.1a muestra una captura de una compresión de choque típica de un copolímero en bloque formador de lamelas. De la figura se desprende claramente que la compresión conduce a una reducción del espaciado entre las lamelas y a una mezcla y difuminación de los dominios debido a la inyección de energía. La ubicación del frente de compresión puede visualizarse fácilmente al trazar las velocidades de las partículas en la dirección de compresión (eje z), como

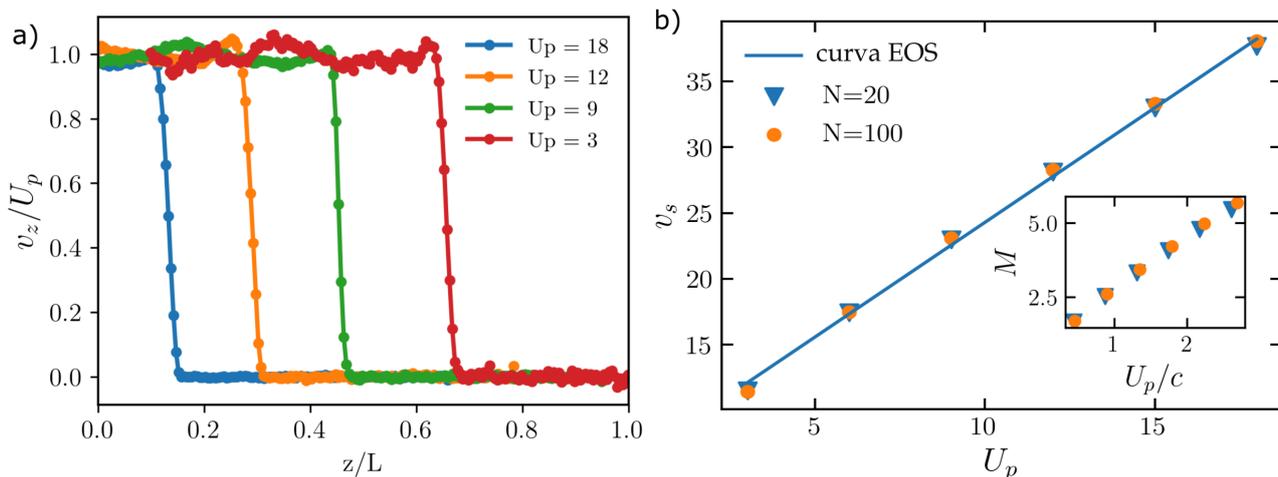


Figura 8.2: **Velocidades de partículas y de la onda de choques.** a) Perfil de la onda de choque para diferentes velocidades de compresión U_p . Obsérvese que detrás del frente de choque todas las partículas se mueven en promedio a la velocidad de compresión. b) Ecuación de estado v_s frente a U_p para un sistema laminar. Aquí los símbolos representan las velocidades de choque v_s obtenidas para cada grado de polimerización N , y la línea es un ajuste lineal. El recuadro del panel derecho representa las velocidades de choque en términos del número de Mach ($M = v_s/c$) y las velocidades de compresión (U_p) normalizadas por la velocidad del sonido (c).

se muestra en la figura 8.1b.

La figura 8.2a muestra perfiles de velocidad para diferentes velocidades de compresión U_p . Esto se logra mediante la división del volumen de la caja de simulación en pequeños bloques sobre los cuales se promedia la velocidad de los monómeros, sin distinguir entre las distintas especies de monómero. Obsérvese que detrás del frente de choque las partículas adquieren rápidamente la velocidad de pistón $v_z/U_p \sim 1$. La velocidad de la onda de choque puede obtenerse fácilmente siguiendo la posición del frente en función del tiempo. La figura 8.2b muestra la velocidad de la onda de choque v_s en función de la velocidad de compresión, conocida como ecuación de estado (EOS) [132], para dos copolímeros estructurados en lamelas simétricos con dos grados de polimerización diferentes ($N = 20$ y $N = 100$). De esta figura, se deduce claramente que la velocidad de choque no depende del grado de polimerización, sino principalmente de la densidad inicial. Del mismo modo, varios resultados experimentales han demostrado que la velocidad del sonido de los polímeros depende principalmente de la temperatura y la densidad [190, 191], y cualquier dependencia del peso molecular es bastante débil [192]. En realidad, M. R. Rao descubrió experimentalmente una relación sencilla para la velocidad del sonido c de líquidos con densidad ρ y peso molecular M como $c^{1/3}M/\rho = R$, donde R es independiente

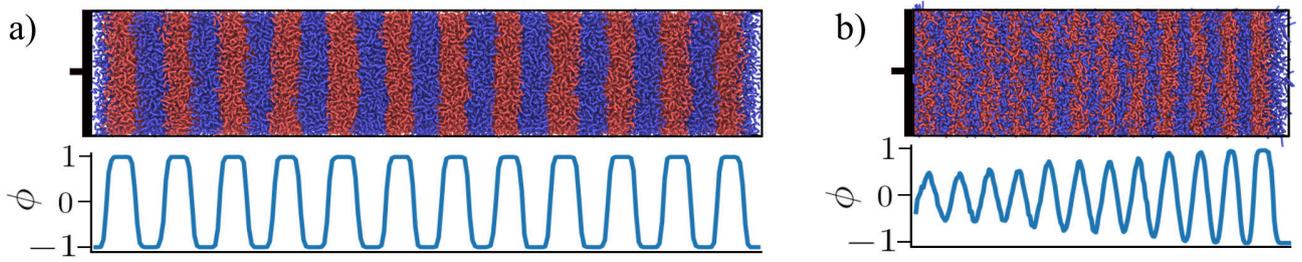


Figura 8.3: **Segregación de copolímeros en bloque.** El panel a) muestra el estado inicial para $N = 20$. En la parte inferior se muestra el parámetro de orden. El panel b) muestra el sistema cuando la onda de choque alcanza el final de la caja de simulación.

de la temperatura pero cambia linealmente con el peso molecular $R = \alpha M + \beta$ [193]. Esta relación predice que a una temperatura dada la velocidad del sonido está dominada por la densidad ($c \sim \rho^3$), o la distancia entre partículas ($c \sim 1/\sigma^9$), y depende débilmente del peso molecular ($c \sim \beta/M$). Así, podríamos esperar una EOS dependiente de la polimerización sólo para polímeros de bajo peso molecular.

La línea de la figura 8.2b muestra que la EOS puede aproximarse bien mediante una función lineal $v_s = c_0 + S_1 U_p$, donde c_0 representa la velocidad del sonido [132]. Utilizando la conservación de la masa a través del frente de choque, es posible encontrar que $\rho_0 U_p = \rho(v_s - U_p)$ [132], por lo que la relación entre la densidad del estado inicial y el estado comprimido determinan la velocidad del frente. Dado que tanto para $N = 20$ como para $N = 100$, la densidad inicial y final son casi idénticas, los sistemas tienen la misma EOS. El recuadro de la figura 8.2b muestra la EOS en términos del número de Mach $M = v_s/c$.

Las ondas de choque que viajan a través de la materia condensada son eventos extremos, que normalmente conducen a plasticidad y transiciones de fase. Por ejemplo, en sólidos cristalinos, se ha observado que la compresión por choque puede inducir la formación y el movimiento de una red de dislocaciones, la transición a estructuras más compactas (por ejemplo, la transición de redes BCC a FCC), o incluso la fusión de la fase inicial [132, 135, 172-174]. Esto se debe a que el paso del choque produce una inyección efectiva de energía en el sistema, induciendo una rápida transición adiabática entre los estados inicial y comprimido.

En nuestra simulación también observamos que la compresión por choque produce distorsiones en la morfología inicial de las lamelas. En la figura 8.3 representamos el perfil del parámetro de orden de las lamelas, obtenido como $\phi(r) = \frac{\rho_A(r) - \rho_B(r)}{\rho(r)}$, donde $\rho_A(r)$ y $\rho_B(r)$ representan la densidad de los bloques A y B respectivamente. Aquí el estado inicial (figura 8.3a) se caracte-

riza por interfaces estrechas con un perfil que se aproxima mucho a una tangente hiperbólica [194]. La compresión de choque del sistema tiende a mezclar las fases en el copolímero, de tal manera que el sistema evoluciona hacia segregaciones más bajas (figura 8.3b). Obsérvese que aunque hay una fuerte diferencia en el perfil de velocidad media v_z detrás del frente de choque, el copolímero permanece segregado tras el paso del choque (compárese los perfiles de velocidad de la figura. 8.3a con el perfil de parámetros de orden de la figura 8.3b).

La figura 8.4 a) muestra el perfil de los parámetros de orden para la configuración inicial de las lamelas (círculos rojos abiertos), y para los estados comprimidos, a diferentes velocidades de compresión (círculos rellenos). Obsérvese que para velocidades de compresión crecientes, el perfil de segregación fuerte inicial evoluciona hacia fases de segregación débil, con perfiles sinusoidales típicos. Para comparar, en esta figura también incluimos los perfiles de segregación obtenidos mediante cálculos autoconsistentes [188, 194], para diferentes parámetros de interacción χN , donde χ es el parámetro de Flory-Huggins que mide la energía de mezcla de los bloques, y N es el grado de polimerización. De esta figura se desprende claramente que la compresión de choque empuja el sistema hacia dominios menos segregados, que también podrían obtenerse mediante tratamientos térmicos convencionales. Los choques fuertes fundirían la morfología de las lamelas de forma similar a la obtenida para sistemas equilibrados por encima de la temperatura de orden-desorden T_{ODT} .

La compresión del sistema también fuerza la reducción del período D de las lamelas. A medida que aumenta la velocidad de compresión U_p , D/D_0 disminuye, como se muestra en la figura 8.4 b). Esto se debe a que el número de períodos en la estructura (dominios), sigue siendo el mismo en los estados inicial y comprimido (figura 8.3). Si inicialmente hay N^* períodos en un sistema de longitud L_0 , entonces la longitud inicial D_0 es tal que $D_0 = L_0/N^*$. Un choque que viaja a la velocidad v_s atraviesa todo el sistema en el tiempo $t^* = L_0/v_s$. Entonces, el nuevo período del sistema será $D = \frac{L - U_p t^*}{N^*} = \frac{L}{N^*} \left(1 - \frac{U_p}{v_s}\right)$, tal que:

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \frac{U_p}{v_s} \quad (8.9)$$

Como se muestra en la figura 8.4 b) (línea), esta sencilla expresión capta correctamente la variación del período con la velocidad de compresión. Esta relación es similar a una condición Rankine-Hugoniot, que expresa la conservación de masa, momento y energía, a través del frente

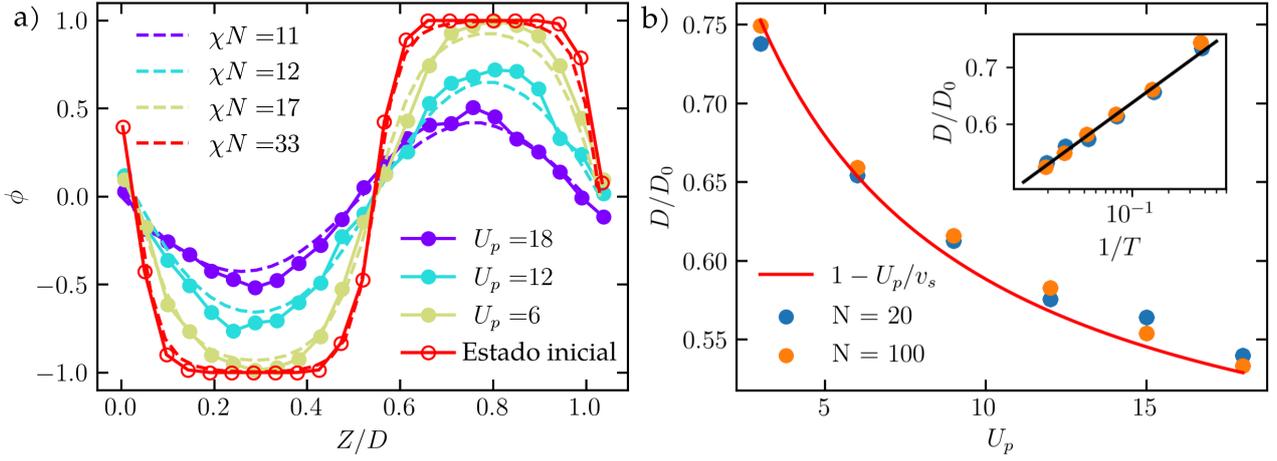


Figura 8.4: **Transición a estados fundidos.** a) Perfiles del parámetro de orden. Los círculos rojos abiertos muestran el perfil del parámetro de orden en el estado inicial fuertemente segregado. Los otros círculos rellenos representan los perfiles de los parámetros de orden, obtenidos para diferentes velocidades de compresión. Las líneas discontinuas son perfiles de parámetros de orden de equilibrio, obtenidos para diferentes grados de segregación χN mediante cálculos autoconsistentes. b) Contracción del período lamelar D/D_0 sobre U_p . Los símbolos representan la relación entre el período laminar inicial D_0 y el período del estado de choque. La curva sólida representa se obtiene utilizando el EOS de $N = 20$. El recuadro muestra el período D en función de $1/T$ como medida de χ en escala logarítmica. Las líneas continuas representan un ajuste lineal para cada N .

de choque [132, 170].

En los copolímeros en bloque, las transiciones de fase son impulsadas por la entalpía de mezcla, cuantificada mediante el parámetro de Flory-Huggins χ , que se ha encontrado relacionado con la temperatura como $\chi = \frac{A}{T} + B$, donde A y B dependen de la interacción entre los bloques [195]. En el régimen de segregaciones fuertes, en el equilibrio, el período de lamela D toma la forma [196]:

$$\frac{D}{aN^{1/2}} = 2 \left(\frac{8}{3\pi^4} \right)^{1/6} (\chi N)^{1/6} \quad (8.10)$$

donde a es el radio de giro efectivo de un solo enlace. Para probar la ley de escala de la ecuación 8.10 en nuestras simulaciones, el recuadro de la figura 8.4 b) muestra el período de la lamela D/D_0 en función de la temperatura de choque inversa $1/T$. La temperatura en el estado de choque se obtiene a partir de las velocidades de las partículas mediante el teorema de equipartición. Comparable a un proceso termalizado, los cambios del período de la lamela para los diferentes choques se asemejan a la ley de potencia de $1/6$ de la Ecuación 8.10 (línea negra).

Obsérvese que las cadenas poliméricas se desplazan grandes distancias en comparación con

el radio de giro del polímero. Durante este proceso, el sistema se densifica y las cadenas modifican sus conformaciones con la deformación externa, mientras que los tubos de restricción alrededor de cada cadena se distorsionan debido al aumento del empaquetamiento [197, 198]. En consecuencia, en escalas de tiempo cortas, se espera que la dinámica esté dominada por las no linealidades en el potencial de interacción. Además, como aquí la temperatura está por encima de la temperatura de transición vítrea de ambos bloques, aunque se espera que las características principales de estas no-linealidades sean similares en los homopolímeros, la transición de fase inducida por la deformación es distintiva y afecta a la relajación de la cadena hacia el equilibrio.

8.4. Conclusiones

En general, la deformación de una estructura lamelar implica una distorsión de las lamelas y cambios en el régimen de segregación. En este trabajo se utilizaron simulaciones de dinámica molecular para estudiar la compresión por choque de copolímeros dibloque en la morfología de lamelar, en la que la normal de las capas es paralela a la dirección de compresión. Demostramos que una onda de choque inyecta energía cinética en el sistema, de forma que las morfologías inicialmente fuertemente segregadas se calientan, evolucionando hacia fases menos segregadas.

Como la compresibilidad de la capa es proporcional al grado de segregación [199], el material se ablanda, o incluso puede fundirse, en el caso de choques fuertes. Así, los copolímeros autoensamblados absorben los impactos mediante la deformación y fusión de las estructuras internas. Aunque los tiempos de relajación microscópica pueden ser órdenes de magnitud mayores en los sistemas poliméricos macromoleculares, en comparación con los líquidos y sólidos monoatómicos o de bajo peso molecular, se observa que los mecanismos de absorción de impactos son bastante similares. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el exceso de energía necesario para mezclar las fases (o fundir la estructura) permitiría, en general, que los copolímeros absorbieran el impacto de forma más eficaz que los líquidos simples o los homopolímeros.

Capítulo 9

Impacto de Nanoproyectiles en Películas Poliméricas Altamente Entrelazadas

9.1. Introducción

La creación de novedosos materiales resistentes a impactos y ondas de choque es de suma importancia para distintas industrias. Por ejemplo, la cavitación genera desgastes en tuberías y turbinas[200], el impacto de pequeñas basuras espaciales pueden dañar satélites o ventanas de estaciones espaciales [201], o las turbinas de aviones expuestas a pequeñas partículas atmosféricas pueden sufrir desgaste [202, 203]. En todos estos casos es deseable algún recubrimiento que absorba eficientemente los impactos y, a su vez, que sea ligero, transparente y barato [204]. El recubrimiento con películas poliméricas es una opción interesante que presenta varias ventajas [10]. Sin embargo, cuando los polímeros están confinados, el empaquetamiento de la cadena se hace más pronunciado, aumentando la influencia de los efectos entrópicos y potenciando las interacciones interfaciales con la disminución del espesor [205]. En consecuencia, el confinamiento provoca cambios significativos en las propiedades mecánicas de las películas delgadas de polímeros con respecto al comportamiento en volumen ('bulk')[206, 207]. Por lo tanto, es importante estudiar el comportamiento de películas poliméricas delgadas a altas velocidades de deformación.

La llegada de los dispositivos LIPIT ha revolucionado las pruebas de ensayo mecánico en

películas poliméricas en condiciones de alta velocidad de deformación [10]. Para medir la absorción de impacto en películas delgadas, se suelen utilizar cámaras de alta velocidad para registrar la velocidad del proyectil antes y después del impacto. Despreciando la resistencia del aire, la energía de punción (E_p) se calcula como la diferencia de energía cinética:

$$E_p = \frac{1}{2}m_p(v_i^2 - v_r^2), \quad (9.1)$$

donde v_i es la velocidad del proyectil antes del impacto, v_r es la velocidad después del impacto, y m_p es la masa del proyectil. La energía de punción (E_p) aumenta con la densidad (ρ) y el grosor (h) de la película. Para comparar la eficiencia de mitigación de diferentes materiales y grosores, E_p se normaliza por la masa de la película delgada perteneciente al área de impacto del proyectil (A). Esta cantidad insensible a la masa se denomina energía de punción específica (E_p^*), definida como

$$E_p^* = \frac{E_p}{\rho Ah}. \quad (9.2)$$

Asimismo, es posible modelar el impacto como un choque inelástico entre la masa del proyectil m_p y la masa del área de impacto m_f . De esta manera, la velocidad residual v_r puede ser expresada como [156]:

$$v_r^2 = \alpha v_i^2 - \gamma \quad (9.3)$$

donde E_d representa la energía disipada. El primer coeficiente $\alpha = \frac{m_p}{m_p+m_f}$ representa la fracción de la energía cinética que se conserva, mientras que el segundo coeficiente $\gamma = \frac{2E_d}{m_p+m_f}$ representa la energía específica de disipación de la velocidad límite de punción, también conocido como límite balístico. Este límite define la velocidad máxima en que el proyectil logra penetrar por completo el material. En pruebas balísticas experimentales suele definirse la cantidad v50 como límite balístico definida como la velocidad en que 50 % de los proyectiles penetran el material y el 50 % son detenidos.

Mediante el uso de dispositivos de impacto LIPIT, Hyon et al. llevaron a cabo experimentos de impacto en películas autoportantes delgadas de poliestireno vítreo con microproyectiles de sílice (diámetro de $3.7\mu\text{m}$) [208], como se ilustra en la figura 9.1 (a). Los resultados revelaron que a velocidades de impacto elevadas ($v_i > 500\text{m/s}$), se observa un significativo aumento en la energía específica de perforación para las películas más delgadas, siendo el doble en comparación

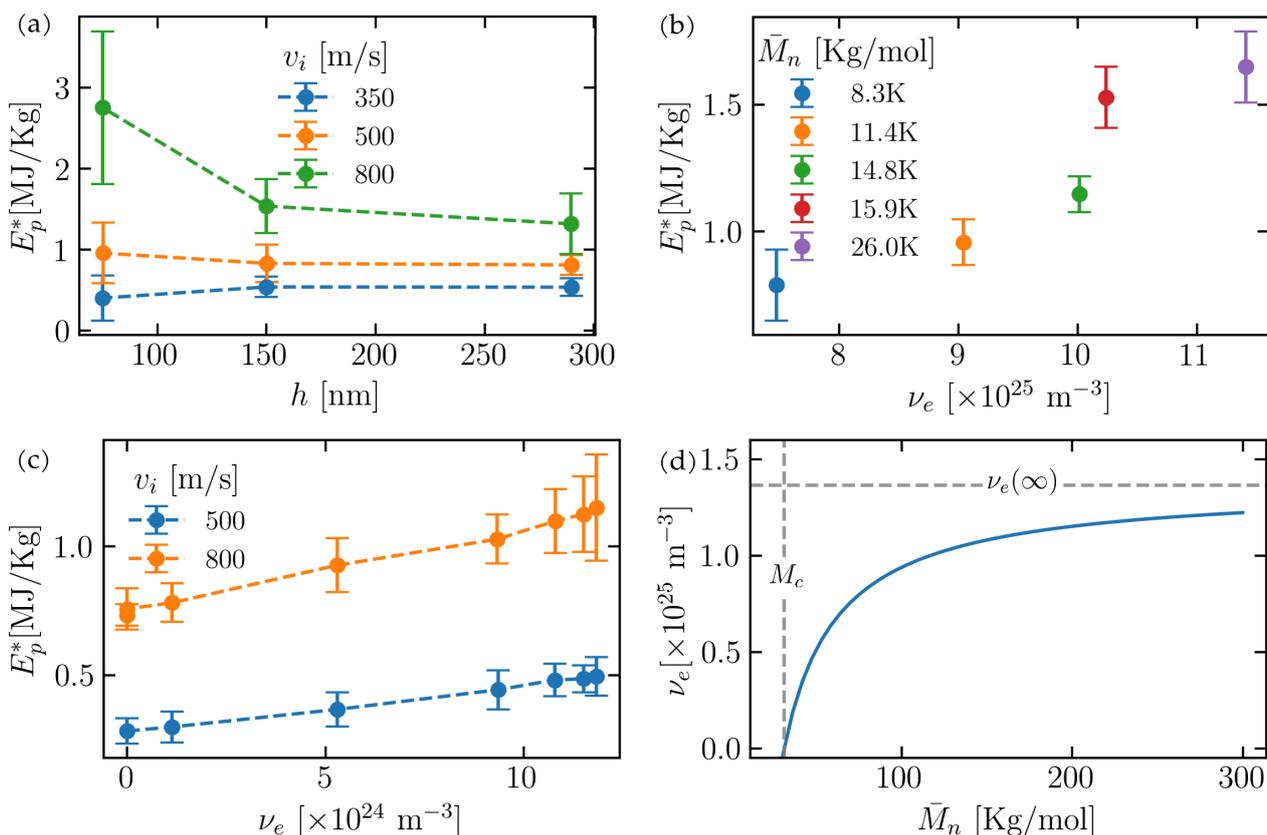


Figura 9.1: **Impactos de microproyectiles en películas poliméricas.** (a) Energía de punción E_p^* en ensayos de impactos de microproyectiles en poliestireno en función del espesor de la película, extraído de ref. [208]. E_p^* en ensayos de impactos en función de la densidad de entrelazamiento en policarbonato vítreo (b) y poliestireno (c), extraído de [209] y [154] respectivamente. (d) Representación de la ecuación de Bersted (9.4) para poliestireno. $\nu_e(\infty)$ representa la densidad de entrelazamiento máxima. Cadenas más chicas que M_c no poseen entrelazamientos.

con ensayos LIPIT utilizando multicapas de grafeno, y cinco veces mayor en comparación con el acero a nivel macroscópico. Este incremento en la capacidad de absorción fue atribuido por Hyon et al. en parte a los efectos de confinamiento, que resultan en un aumento de la movilidad de las cadenas debido a la reducción de los entrelazamientos cerca de la superficie de la película delgada de polímero [210].

Para estudiar el rol de los entrelazamientos poliméricos, nuevos ensayos LIPIT han sido realizados usando policarbonato vítreo y poliestireno atáctico en películas delgadas [154, 209]. Ambos trabajos miden la E_p^* en función de la densidad volumétrica de entrelazamientos (ν_e), y observan una correlación favorable entre ambas variables (véase figura 9.1 (a) y (b)). Sin embargo, no hay actualmente métodos adecuados que permitan mediciones directas de ν_e experimentalmente, lo que resulta en estimaciones de ν_e basadas en el modelo de entrelazamientos

de Bersted [211]:

$$\nu_e = \left[\frac{2\rho N_A}{3M_c} \left(1 - \frac{M_c}{\overline{M}_n} \right) \right] \quad (9.4)$$

donde N_A es el número de avogadro, \overline{M}_n es el peso molecular promedio en número. M_c es usualmente asumido como $M_c \approx 2M_e$, donde M_e es el peso molecular entre entrelazamiento, aunque esto no es válido para cualquier polímero [212]. Este modelo, además, desprecia cualquier reducción de entrelazamientos por confinamiento. La figura 9.1 (d) muestra la representación gráfica de la ecuación 9.4 (d).

A fin de poder analizar en detalle los efectos del entrelazamiento en la mitigación de ondas de choques, este capítulo estudia impactos de nanoproyectiles en películas delgadas altamente entrelazadas, por medio de simulaciones computacionales. Usando un novedoso algoritmo basado en modelo pseudocontinuo de las cadenas, tenemos la capacidad de crear películas delgadas de polímeros altamente entrelazadas [210, 213]. Además, podemos calcular de manera precisa la densidad de entrelazamientos ν_e [214]. Luego, mediante simulaciones de dinámica molecular de grano grueso, estudiamos la disipación de impactos de las películas entrelazadas.

9.2. Métodos

La simulación de polímeros altamente entrelazados plantea el desafío de relajar cadenas poliméricas largas, lo cual resultaría en tiempos de simulación inaccesibles al emplear modelos estándares como Kremer-Grest. Por ello, se ha elegido la aplicación de un modelo pseudocontinuo de soluciones poliméricas, en el cual las cadenas interactúan mediante un campo de potencial suave [213]. Este modelo innovador de soluciones poliméricas entrelazadas ha demostrado su eficacia en la simulación de cepillos poliméricos ('polymer brush') bajo flujos de corte [215], soluciones de polímeros estrella [216] y, de particular relevancia para nuestro trabajo, películas delgadas poliméricas [210].

El movimiento de las cadenas C , cada una descrita por una curva continua $\mathbf{R}_c(t, s)$, con las variables t para el tiempo y $s \in (0, 1)$ como índice de monómero, se resuelve numéricamente. s utiliza un número finito de puntos discretos $j = 1, 2, \dots, J$ para sobremuestrear generalmente las cadenas. Eligiendo $J = N$, la cadena se reduce al modelo estándar de resorte, que para este potencial suave tiene huecos que pueden permitir que las cadenas se crucen entre sí. Este es un

aspecto novedoso en este modelo de grano grueso, donde los cruces se evitan sobremuestreando suficientemente las cadenas para suprimir los huecos a lo largo del polímero de forma efectiva. En este trabajo, usamos $N = J/4$ debido a que es suficiente para describir bien las cadenas en todas nuestras simulaciones, evitando cruces fantasmas entre las cadenas. En contraposición, un muestreo de mayor definición volvería innecesariamente lentas las simulaciones.

Cada cadena tiene N grados de libertad que corresponden a los modos habituales de Rouse y sigue la ecuación estocástica de movimiento de primer orden:

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_c(t, s)}{\partial t} = F_s - N \nabla V_c + \sqrt{2k_B T \zeta} \mathbf{W}_c(t, c) \quad (9.5)$$

Donde $\zeta = N\zeta_0$ es el coeficiente de fricción del centro de masa de la cadena. La fuerza del ruido termal es modelada por un proceso de Weiner $\langle \mathbf{W}_c(t, c) \mathbf{W}_{c'}(t', c') \rangle = \delta_{cc'} \delta(t - t') \delta(s - s')$.

En la ecuación 9.5 F_s modela la interacción de los enlaces mediante $F_s = \left(\frac{3k_b T}{nb^2} \frac{\partial^2 \mathbf{R}_c(t, s)}{\partial s^2} \right)$, donde Nb^2 es la distancia media cuadrática de extremo a extremo de una cadena libre y puede combinarse con otros parámetros para definir la unidad microscópica de tiempo, $\tau = \zeta_0 b^2 / k_b T$. V_c describe la interacción entre cadenas

$$V_c = \sum_{c'=1}^C \int_0^1 \Phi[\mathbf{R}_c(t, s) - \mathbf{R}_{c'}(t', s')] ds' \quad (9.6)$$

El potencial suave $\Phi(r)$ es una combinación entre una función Gaussiana que simula un potencial de volumen excluido y un potencial atractivo:

$$\Phi(r) = \frac{N}{J} k_b T [(w + 1) e^{-r^2/2\sigma^2} - w e^{-r^2/4\sigma^2}] \quad (9.7)$$

Donde w es un parámetro que controla el peso relativo de la parte atractiva del potencial y vale $w = 0.5$ en este capítulo, asegurando a la estabilidad termodinámica. Más detalles del modelo pseudo-continuo puede encontrarse en la referencia [210].

La configuración inicial comienza ubicando aleatoriamente C monómeros en una caja de condiciones de bordes periódicas con el tamaño adecuados para alcanzar las dimensiones de la película delgada deseada. Inicialmente, cada cadena posee un único monómero. A medida que la simulación progresa, se agregan monómeros sistemáticamente a lo largo de la cadena,

rescalando la caja para conservar la densidad de la solución polimérica. Este proceso se repite hasta alcanzar el largo de cadena deseado. El potencial atractivo, dominado por el parámetro w , genera que la formación espontánea de un film delgado.

La simulación de impacto requiere de un modelo de polímeros con potenciales que sean estables frente a grandes velocidades de deformación. El modelo de Kremer-Grest es un modelo simple, computacionalmente eficiente y exitoso para modelar la respuestas de polímeros ante ondas de choque [168, 217, 218]. Los detalles de este modelo han sido detalladamente abordados en el capítulo anterior (véase la sección 8.2). Las simulaciones de impactos se realizaron usando con el programa de código abierto de dinámica molecular HOOMD-Blue [182].

El pasaje entre ambos modelos para una misma configuración puede generar inestabilidades que destruyen la película delgada. Para evitar esto, se opta por relajar el sistema bajo el modelo Kremer-Grest mediante un ensamble NVE con un límite impuesto a la distancia máxima que puede desplazarse un monómero en un paso de tiempo. Este límite crece progresivamente hasta desaparecer, asegurando la estabilidad de la configuración inicial. El cambio de modelo genera decrecimiento del espesor de la película. Finalmente, la película delgada alcanza una densidad numérica de $\rho \approx 0.97[\sigma]$.

La captura de la simulación en la figura 9.2 (a) presenta la configuración inicial del impacto en una película delgada. El proyectil esférico se construye mediante la subdivisión de un poliedro esférico compuesto por 10,242 partículas y se modela como un sólido rígido que interactúa con los monómeros a través de un potencial de Lennard-Jones (ecuación 8.1) con un radio de corte $r_c = 2^{1/6}[\sigma]$. El proyectil tiene un radio de $R = 15[\sigma]$, y la masa varía según el espesor de la película delgada para garantizar su penetración de manera que $\alpha = 0.88$ (ecuación 9.3). Por simplicidad, se desprecia la rotación de la esfera durante el impacto.

La longitud de la caja de simulación es $L_x = L_y = 81[\sigma]$ para $h \approx 11.5[\sigma]$, y $L_x = L_y = 103[\sigma]$ para $h \approx 14[\sigma]$. Dado que ambos espesores muestran resultados similares, por simplicidad, presentamos los correspondientes a $h \approx 11[\sigma]$. En la dirección del impacto, la caja tiene una longitud $L_z = 200[\sigma]$. Para comparar con los resultados experimentales, se fijó el 3% del borde de la caja de las películas delgadas en cada lado. Esto implica que un pequeño porcentaje del contorno de la caja, específicamente el 3%, no experimenta deformaciones durante las simulaciones de impacto. Dado que los impactos son eventos de corta duración, se modelan

como procesos adiabáticos. En consecuencia, las simulaciones de impacto se llevan a cabo en un conjunto NVE. Para garantizar la estabilidad de las simulaciones durante el impacto, se selecciona un paso temporal pequeño $\Delta t = 1 \times 10^{-4}$.

9.3. Resultados

Como los tiempos de respuesta de una cadena dependen del peso molecular, se simularon impactos de nanoproyectiles en películas delgadas conformadas por cadenas de $N = 2^n$, donde n varía de 6 a 10. La disposición de cadenas con longitudes espaciadas de esta manera se eligió para garantizar una rápida convergencia del código pseudocontinuo. El impacto es generado al liberar el proyectil a una velocidad inicial v_0 , que varía de $3 [\sigma/\tau]$ a $9 [\sigma/\tau]$, a una distancia inicial 2σ , asegurando así la ausencia de interacciones previas al choque. La transferencia de momento lineal, resultado de la interacción entre el proyectil y la película delgada, ocasiona una disminución inicial en la velocidad del proyectil v_p . Para comparar la pérdida de energía cinética del proyectil entre simulaciones con distintos v_0 , la figura 9.2 muestra el perfil de $(v_p/v_0)^2$ en función del tiempo de simulación. Debajo de cada perfil se observan capturas del impacto en distintos momentos.

Los paneles superiores de la figura 9.2 muestran el impacto a dos velocidades iniciales distintas, (a) $v_0 = 9 [\sigma/\tau]$ y (b) $v_0 = 3 [\sigma/\tau]$, para una misma película polimérica conformada por cadenas de $N = 256$. Al comparar estos paneles, se observa que a velocidades elevadas, se produce una rápida transferencia de momento lineal entre el proyectil y la película delgada, mientras que a velocidades más bajas, dicha transferencia es gradual y más significativa.

Cuando el impacto ocurre a altas velocidades, la colisión entre el proyectil y la película genera una onda de choque que se propaga a una velocidad v_s mayor que la velocidad del proyectil ($v_s > v_p$). Esto conduce a la eyección de material de la película por delante del proyectil, como se evidencia en las capturas de la simulación. Como resultado, se establece una breve interacción entre el proyectil y la película delgada, la cual concluye una vez que el proyectil ha transferido la energía necesaria para generar la onda de choque en el polímero. La pérdida de energía cinética absorbida por la película delgada es del 16 %. De manera similar, la ecuación 9.3 predice que a velocidades de impacto altas, se puede desprestigiar el segundo término γ , y la absorción de energía cinética viene dada solo por el primer término α , lo que implicaría

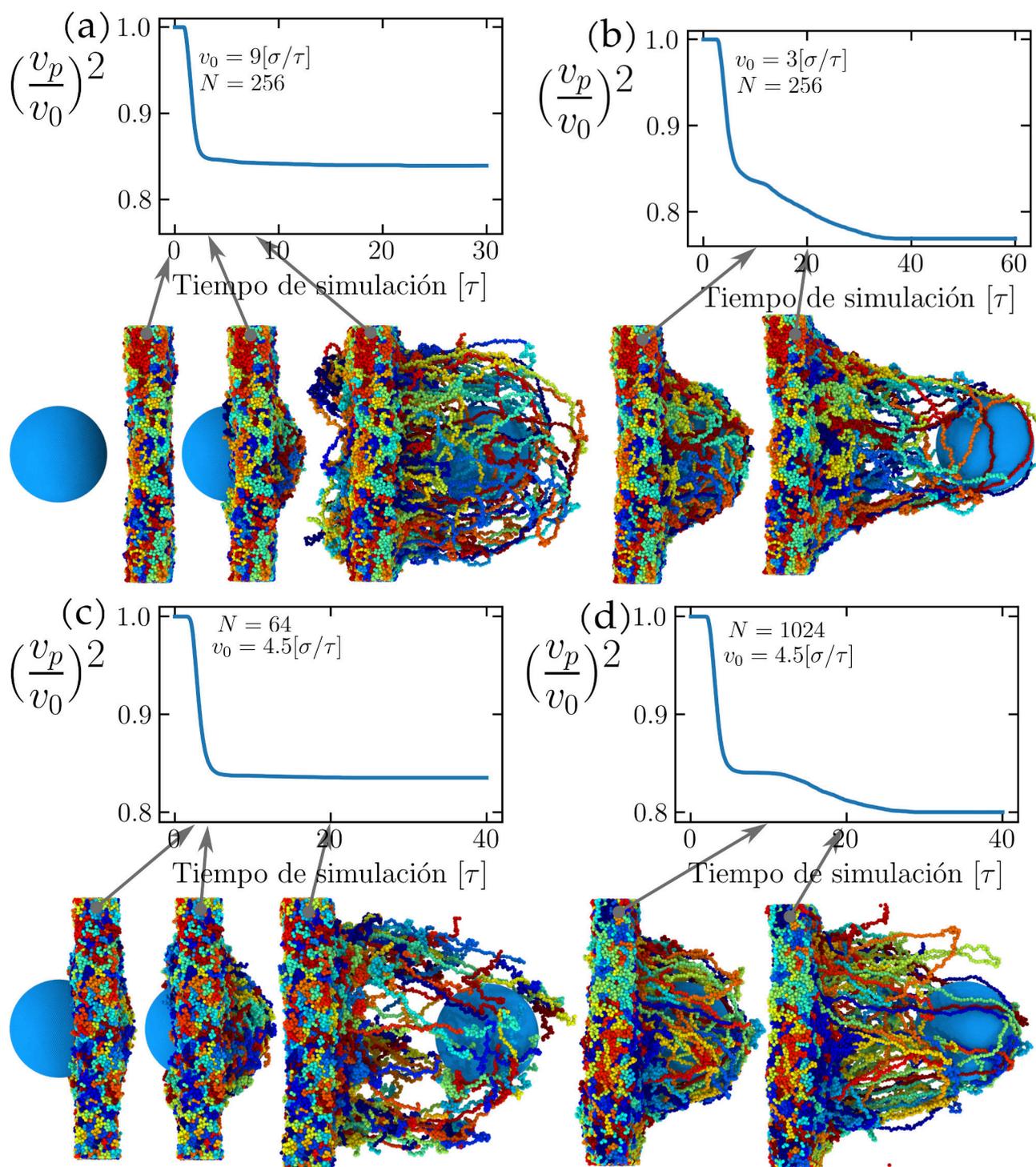


Figura 9.2: **Perfiles de energía cinética normalizada.** (a) velocidad inicial $v_0 = 9 [\sigma/\tau]$ y $N = 256$. (b) velocidad inicial $v_0 = 3 [\sigma/\tau]$ y $N = 256$. (c) velocidad inicial $v_0 = 4.5 [\sigma/\tau]$ y $N = 64$. (d) velocidad inicial $v_0 = 4.5 [\sigma/\tau]$ y $N = 64$. Debajo de los perfiles de velocidad se encuentran capturas de cada simulación. Los colores de los monómeros denotan la pertenencia a distintas cadenas poliméricas.

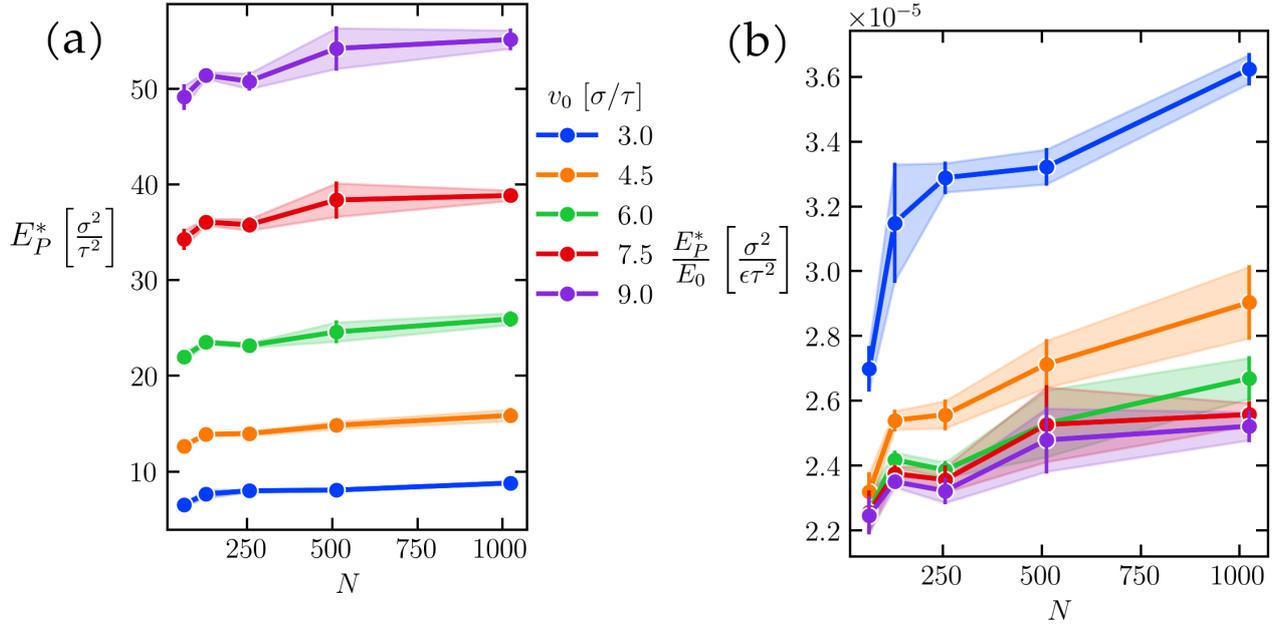


Figura 9.3: **Energía de punción específica.** (a) E_p^* en función del largo de la cadena polimérica N . (b) E_p^* normalizada por la energía cinética inicial del proyectil E_0 en función de N . Las barras y bandas de error representan el error estadístico.

una pérdida de energía cinética del 12% en estas simulaciones. La discrepancia se debe a que asumimos la masa del área A_f de impacto m_f en la ecuación 9.3 como $A_f = 2 * \pi * R$ cuando, en realidad, es mayor.

Cuando la velocidad de impacto es baja, los polímeros envuelven al proyectil, lo que lleva a que este, para avanzar, deba desenredarlos y liberarse de su influencia, como se aprecia en las imágenes capturadas durante el impacto. Esta situación genera tiempos de interacción prolongados y, como consecuencia, se observa un perfil de energía cinética normalizada más sinuoso (ondulado). La pérdida de energía cinética en este caso es del 23%. Resultados similares son obtenidos por Bowman, et al., en simulaciones atómicas de impactos de nanoproyectiles en películas delgadas de polietileno y poliestireno [219].

Los paneles inferiores de la figura 9.2 muestran impactos en dos películas poliméricas de distinto N , (c) $N = 64$ y (d) $N = 1024$, para una misma velocidad inicial del proyectil $v_0 = 4.5 [\sigma/\tau]$. Sorprendentemente, se observan perfiles de energía cinética normalizada similares a los paneles superiores. Cuando N es pequeño, los polímeros están poco entrelazados. En consecuencia, se requiere poca energía cinética para arrancarlos, como se observa en las capturas de la simulación. Esto conlleva a que el perfil de energía cinética del proyectil sea empinado y poco profundo. La pérdida de energía cinética absorbida por la película delgada es del 16%.

En cambio, las cadenas largas requieren mayor energía para moverlas debido a la masa propia de la cadena y a que están más entrelazadas. Esto genera que envuelvan el proyectil y, este, para poder avanzar, deba desenredarlas y liberarse de su influencia. En consecuencia, el perfil de energía cinética es sinuoso y profundo, es decir, absorbiendo más energía cinética del proyectil. La pérdida de energía cinética en este caso es del 20 %.

A partir de los perfiles de velocidad, se obtiene la energía de punción específica E_p^* , definida en la ecuación 9.2, para comparar la energía absorbida entre cadenas poliméricas de distintos tamaños N . Dado que la cantidad de entrelazamientos de la película delgada y la densidad local pueden variar entre distintas películas delgadas, se realizaron 3 simulaciones de impactos con 3 películas diferentes para una misma velocidad v_0 y longitud de cadena polimérica N . La figura 9.3 (a) muestra la energía de punción específica en función de la longitud de cadena polimérica N para cada velocidad inicial de impacto v_0 . A primera vista, se observa que E_p^* aumenta proporcionalmente con v_0 , aunque también se aprecia un aumento progresivo con la longitud de la cadena polimérica N . Para visualizar mejor esta relación, se normaliza E_p^* por la energía cinética inicial del proyectil $E_0 = \frac{1}{2}m_p v_0^2$, como se observa en el panel (b) de la figura 9.3. De este panel se desprende que a velocidades bajas, existe una mayor absorción de energía del impacto por parte de la película delgada en relación a la energía cinética inicial E_0 , la cual decrece a medida que la velocidad de impacto v_0 aumenta. Para velocidades altas, el decrecimiento entre E_p^*/E_0 es pequeño. En todos los casos, se observa una correlación positiva entre E_p^*/E_0 y N .

Como se mencionó previamente (véase sección 8.2), es factible ajustar las unidades de la simulación a unidades del Sistema Internacional (SI) para facilitar la comparación con los resultados experimentales. Siguiendo la metodología descrita en la referencia [185], ajustamos la masa de cada monómero por un factor de 161 [g/mol] para representar el polidimetilsiloxano (PDMS). Con este ajuste, la energía de punción normalizada en nuestro trabajo se encuentra en el orden de 10^{-10} [g/mol] $^{-1}$. Podemos comparar este resultado con el estudio de Hyon, et al., donde los proyectiles utilizados exhiben una energía cinética del orden de los nanojulios (10^{-9} J) [208]. Por ende, la relación E_p^*/E_0 se sitúa aproximadamente en 10^{-11} [g/mol] $^{-1}$. Aunque ambos órdenes de magnitud son similares, se esperan disparidades debido a que, en las simulaciones, el tamaño del proyectil es tres órdenes de magnitud más pequeño, las películas delgadas son

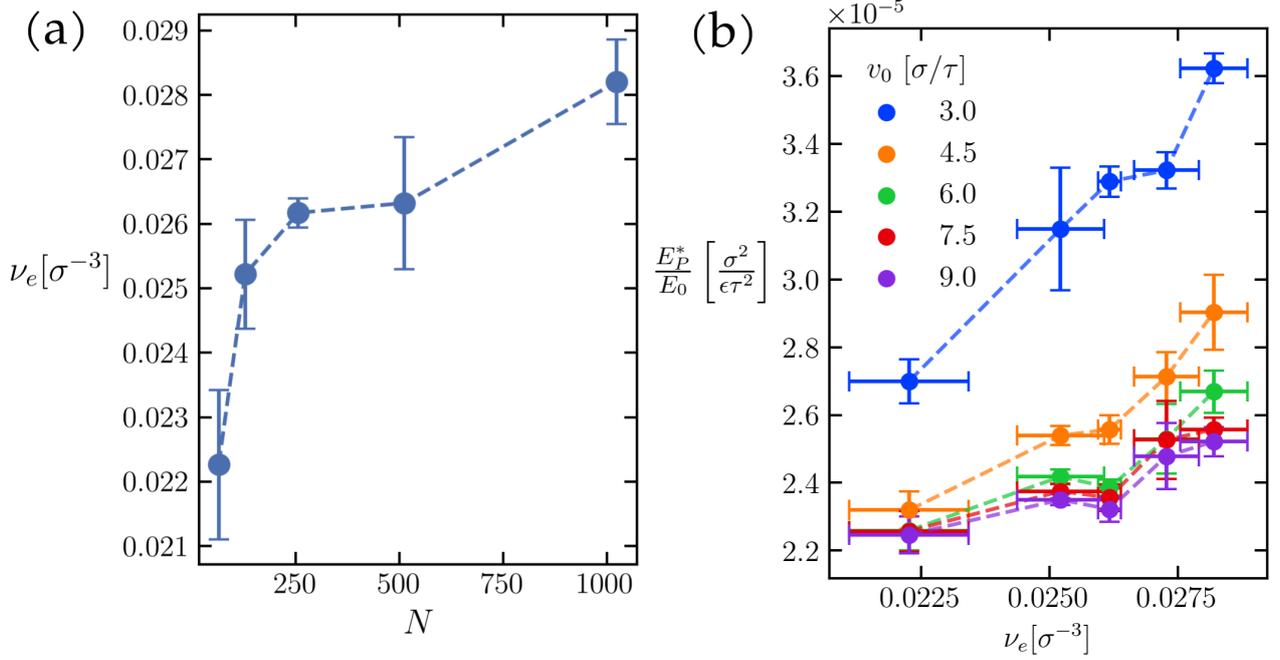


Figura 9.4: **Influencia de los entrelazamientos en los impactos.** (a) Densidad de entrelazamientos ν_e en función del largo de cadena polimérico N . (b) E_p^*/E_0 en función de la densidad de entrelazamiento. En ambos paneles, las barras de error representan el error estadístico.

más finas y las velocidades de impacto suelen ser ligeramente superiores a las experimentales. Es relevante destacar que otros estudios que han realizado ajustes similares en simulaciones de dinámica molecular han obtenido un acuerdo satisfactorio con los datos experimentales en ensayos de impactos [220, 221].

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas de analizar impactos por dinámica molecular es la capacidad de calcular con precisión la densidad de entrelazamientos. Para ello, se mide los entrelazamientos por cadena polimérica $\langle Z \rangle$ mediante el algoritmo Z1+ desarrollado por Kröger, et. al. [214]. A partir de esto, se calcula la densidad de entrelazamientos en la película delgada como:

$$\nu_e = \frac{C\langle Z \rangle}{V_f} \quad (9.8)$$

donde C es la cantidad de cadenas por película, y V_f es el volumen de la película delgada. Los resultados de la ecuación 9.8 en función de N se observan en la figura 9.4 (a), donde las barras de error muestran el error estadístico de las 3 películas independientes por cada N . Se observa un crecimiento sostenido de la densidad de entrelazamiento con el largo de la cadena polimérica N en concordancia con el modelo de entrelazamientos de Bersted (véase ecuación 9.4).

Una vez obtenida la densidad promedio por largo de cadena N , podemos comparar la

energía de punción normalizada E_p/E_0 en función de ν_e , como se observa en la figura 9.4 (b). De esta figura se observa una correlación positiva entre la densidad de entrelazamiento ν_e y la energía absorbida E_p/E_0 . Sin embargo, la influencia de los entrelazamientos se acentúa a velocidades bajas. Esto se debe a que a estas velocidades, el proyectil queda rodeado de polímeros que debe desentrelazar para liberarse de su influencia. En contraste, a velocidades altas, los entrelazamientos se vuelven menos relevantes, ya que la onda de choque generada por el contacto entre el proyectil y la película expulsa material por encima del proyectil, evitando así el proceso de desentrelazamiento.

9.4. Conclusiones

En este capítulo se analiza la mitigación de impactos de nanoproyectiles en películas delgadas poliméricas por medio de dinámica molecular de grano grueso. Se implementó un innovador modelo pseudocontinuo para generar películas delgadas poliméricas altamente entrelazadas. Posteriormente, utilizando un modelo generalizado de Kremer-Grest, se simuló el impacto de nanoproyectiles en estas películas. Esta metodología proporcionó una precisa medición de la densidad de entrelazamientos y su influencia en la mitigación de impactos.

Las simulaciones revelaron cuatro escenarios distintivos que dependen tanto del grado de entrelazamiento entre las cadenas como de la velocidad del impacto. En impactos a velocidades altas, se genera una onda de choque que disipa la energía principalmente a través de la transferencia de momento lineal, resultando en una baja disipación de energía. Por otro lado, a velocidades bajas, los polímeros envuelven al proyectil, requiriendo un desentrelazamiento para su avance. Esto genera un perfil de velocidades sinuoso y una mayor absorción de energía.

Escenarios similares se observaron en función de la longitud de la cadena polimérica N , y en consecuencia, de su grado de entrelazamiento. Si las cadenas eran cortas y poco entrelazadas, el impacto provoca desprendimientos de las cadenas de la película polimérica, resultando en una baja absorción de energía. Por el contrario, cadenas largas y altamente entrelazadas mostraron menor movilidad y la capacidad de envolver el proyectil, mitigando así las ondas de choque, a diferencia de las cadenas cortas que se desprendían fácilmente de la película delgada.

Finalmente, se analizó el rol del entrelazamiento y su correlación con la mitigación del impacto, encontrando una relación positiva entre ambas variables. Estos resultados ofrecen

perspectivas valiosas para comprender y optimizar la respuesta de películas delgadas poliméricas ante impactos de nanoproyectiles.

Capítulo 10

Conclusiones y Propuesta de Trabajo

Futuro

Esta tesis resulta de una combinación de métodos teóricos, experimentales y numéricos a nivel molecular y de campo medio para obtener un cuerpo de conocimiento general sobre los procesos dinámicos en materia blanda expuestos a eventos extremos de tensión-deformación. Específicamente, se abordaron tres temas particulares: la propagación de fracturas en modo mixto, la respuesta frente a ondas de choque e impactos en materiales poliméricos, y la propagación cristalina en superficies curvas.

La caracterización experimental de la propagación de fracturas en modo mixto se aborda en el capítulo 3 de esta tesis. Para llevar a cabo este estudio, se diseñó un dispositivo experimental mediante impresión 3D que permite generar de manera controlada fracturas hidráulicas en hidrogeles. Este dispositivo posibilita la aplicación de tensiones uniaxiales y de corte, induciendo fracturas en modo mixto. A través de la tomografía de rayos X, se examinó la geometría final de la fractura utilizando un método no invasivo. Además, el dispositivo cuenta con sensores de presión, tensión y corte, lo que permite caracterizar de manera exhaustiva el proceso de fracturas hidráulicas.

En el capítulo 4, se examinó la validez del principio de simetría local en fracturas de modo mixto. Este principio postula que la propagación de fracturas sigue la dirección que minimiza el corte local y maximiza la tensión. Con este propósito, se diseñó un nuevo dispositivo basado en el anterior, introduciendo mejoras significativas. Utilizando tomografía de rayos X, se obtuvo la geometría tridimensional de la evolución de la fractura. Posteriormente, empleando esta

geometría, se aplicó el método de elementos finitos para analizar las tensiones cerca del frente de la fractura, lo que permitió validar el principio de simetría local. Además, mediante un modelo conceptual, se estudiaron las interacciones entre las hojas en buen acuerdo con los resultados derivados de la tomografía computarizada 3D.

En el capítulo 6 se exploró el efecto de la curvatura en la estructura cristalina que crece sobre esferas. El mecanismo de crecimiento de los cristales se describe mediante un modelo de campos de fase en espacio curvo, teniendo en cuenta el exceso de tensión en los enlaces de los cristales causado por la curvatura del sustrato. Se observó la presencia de fracturas en el proceso de cristalización debido a las tensiones elásticas generadas por la curvatura del sustrato. Mientras que los cristales compactos se observan cuando se puede despreciar la contribución de la energía elástica, los cristales agrietados con forma de cinta emergen como los principales mecanismos para reducir la frustración elástica en sistemas altamente curvados o con cristales muy rígidos.

En el capítulo 8, se llevó a cabo un estudio sobre la compresión por choque de copolímeros dibloque en la morfología lamelar mediante simulaciones de dinámica molecular de grano grueso. La compresión abrupta provoca que la morfología inicialmente segregada experimente un calentamiento, evolucionando hacia fases menos segregadas. Se comparó este proceso de evolución con los procesos de equilibrio utilizando la teoría de campos autoconsistentes, mostrando un excelente acuerdo. Esto permite demostrar, por primera vez, que la transición orden-desorden de la estructura lamelar mediante compresión mecánica se asemeja a la transición obtenida mediante tratamientos térmicos clásicos.

Finalmente, en el capítulo 9, se investigó la respuesta de películas poliméricas altamente entrelazadas frente a impactos de nanoproyectiles. Utilizando un modelo pseudocontinuo, se crearon películas delgadas fuertemente entrelazadas, las cuales fueron posteriormente impactadas mediante una versión generalizada del modelo de Kremer-Grest. Se identificaron cuatro tipos de respuestas, dependiendo de la velocidad del impacto y la longitud de la cadena polimérica. A través de un programa de análisis de entrelazamiento molecular, se calculó con precisión la densidad de entrelazamientos, revelando una correlación positiva entre esta cantidad y la energía disipada por área de impacto.

Los trabajos realizados en esta tesis podrían ser extendidos y complementados con diversos

estudios teóricos y experimentales:

- El dispositivo experimental desarrollado en el capítulo 3 presenta una oportunidad para ampliar la investigación del efecto de diferentes fluidos de fracturación, más allá del aire. Investigaciones previas, como las de Lai et al. [51], han utilizado agua y espuma para explorar cómo la velocidad y viscosidad del fluido afectan la propagación y geometría final en modo I. Sería interesante extender estos estudios a modos combinados de tensión y corte utilizando el dispositivo desarrollado, mediante la inyección de fluidos viscoelásticos, por ejemplo. Además, se podría investigar la fractura en redes modelo de PDMS, variando la arquitectura de la red [222]. Otra posibilidad interesante sería estudiar la inyección de un fluido en un medio granular en suspensión, especialmente cerca del punto de atascamiento ('jamming'), donde las propiedades mecánicas del material experimentan cambios significativos. Esto podría generar una transición desde un sistema similar a un fluido hasta un sistema similar a un sólido elástico, afectando la geometría final de la fractura, generando desde la digitación viscosa a dendrítica hasta la fractura hidráulica. La combinación de tomografía computada 3D y los sensores del dispositivo permitiría una caracterización detallada de la geometría final [64, 223].

- La muestra compuesta por un gel homogéneo en el capítulo 4 podría ser reemplazada por un gel poroso, cuya porosidad podría influir en la propagación de la fractura [224-226]. Utilizando técnicas de tomografía de rayos X y cálculos de elementos finitos, sería posible calcular las tensiones en el entorno de los poros y estudiar los efectos individuales de cada poro en la propagación de la fractura. Además, se podría considerar cambiar el dispositivo actual por uno similar al modelo conceptual presentado en este capítulo (ver Figura 4.13). Esto proporcionaría un mejor control, ya que dependería únicamente del desplazamiento de la tapa superior y del ángulo de la fractura inicial [72]. Otra posibilidad sería modificar el dispositivo según el enfoque de Richard y Kuna [227], que permite generar fracturas en cada modo por separado, así como en combinaciones de los tres modos.

- Los modelos de campo de fases utilizados para investigar el proceso de cristalización en esferas se examina en el capítulo 6. Estos modelos podrían extenderse con cambios menores para abordar otras geometrías más allá de la esférica. Por ejemplo, sería interesante explorar el efecto de la curvatura Gaussiana negativa. Además, se podría investigar el comportamiento de cristales delgados con un ancho finito para comprender los efectos de la curvatura media en

estos procesos [113].

- En relación a las simulaciones de compresión de copolímeros dibloque nanoestructurados en lamelas, exploradas en el capítulo 8, existe la posibilidad de introducir modificaciones al variar la masa de uno de los bloques en comparación con el otro. Este ajuste inducirá interfaces con diferente impedancia mecánica, generando una onda transmitida sobre la siguiente interfaz y una onda reflejada. Se cree que este proceso tiene el potencial de mitigar la propagación de ondas de choque en polímeros [10, 228]. Además, se podría explorar la generación de otras nanoestructuras al cambiar la longitud relativa de cada bloque, por ejemplo, cilindros o esferas, y estudiar su respuesta ante impactos.

- El capítulo 9 se centra en los mecanismos de disipación de energía de una película delgada frente al impacto de un nanoproyectil. En futuras investigaciones, se podría explorar el efecto del ancho de la película delgada y el radio del proyectil en estos mecanismos. Además, sería interesante extender el estudio a películas delgadas de copolímeros en bloque nanoestructurados en lamelas y otras estructuras, para comprender mejor cómo las propiedades y la geometría influyen en la respuesta ante impactos.

Apéndice A

Modelado de Crecimiento de Cristales sobre Superficies Esféricas: Cristales Dendríticos

A.1. Introducción

Tal como vimos anteriormente, la formación de un cristal, desde una perspectiva clásica, requiere de una fase metaestable que favorece la unión espontánea de núcleos estables (proceso de nucleación). Posteriormente, si la ganancia de energía libre en volumen ('bulk energy') es superior a la pérdida de energía causada por la creación de interfaces, los núcleos seguirán creciendo; de lo contrario, los núcleos se disolverán [93, 94]. La nucleación y el crecimiento convencionales suelen conducir a la formación de núcleos compactos en crecimiento, con formas poligonales típicas que dependen de las anisotropías de la tensión superficial. Sin embargo, inestabilidades en la interfase entre el cristal y la fase desordenada, originadas por ejemplo por la difusión del calor necesario en la formación de la fase cristalina, pueden conducir a la ramificación de los núcleos, en un proceso conocido como crecimiento cristalino dendrítico [115].

Por otro lado, en los últimos años, los científicos de la materia condensada también han comenzado a estudiar las propiedades de fases 2D ordenadas depositadas sobre sustratos curvos [100, 118, 121, 229-233]. En estos casos, se ha demostrado que la curvatura subyacente de los sustratos modifica la estructura de las fases, de manera que los defectos topológicos, como dislocaciones y disclinaciones, se equilibran y localizan en regiones particulares del sustrato.

Esto se debe a que, en geometrías curvas, los defectos topológicos pueden ayudar a reducir la energía de deformación en las fases ordenadas (fases cristalinas o de cristal líquido).

En la misma línea, recientemente se ha demostrado que la curvatura de los sustratos también puede afectar a la dinámica de cristalización y al mecanismo de crecimiento de cristales sobre superficies curvas [110, 234]. Esto se debe a que la curvatura modifica las energías libres de volumen y superficie de los núcleos que conducen a la cristalización, como se observa en la ecuación 5.3. En superficies curvas, también se encontró que la curvatura modifica la forma de los núcleos críticos y en crecimiento [110, 112, 235-238]. Esto se observa principalmente cuando los núcleos en crecimiento son incapaces (debido a las interacciones de las partículas) de relajar la energía de deformación nucleando defectos topológicos (dislocaciones y disclinaciones). En tales casos, la curvatura induce una inestabilidad elástica que produce el crecimiento de núcleos ramificados con baja densidad de defectos.

También interesa comprender las características del crecimiento irregular de cristales en superficies curvas. En este sentido, recientemente se ha estudiado experimentalmente el crecimiento dendrítico de parches metálicos sobre partículas coloidales [239], y también se ha demostrado experimentalmente que el mecanismo de congelación de burbujas de jabón (cristalización sobre esferas) puede implicar flujos de convección que transportan semillas y pequeños cristales a través del sistema [240]. Además de eso, el crecimiento de cristales en la superficie no plana ha demostrado ser relevante en la comprensión de las estructuras de virus [241, 242].

Aquí utilizamos el modelo campos de fases desarrollados en el capítulo 6 modificado para estudiar las características del crecimiento adiabático de cristales en superficies curvas. Debido a su relevancia experimental y a que la simetría del problema permite establecer los efectos generales de la geometría sobre el proceso de separación de fases, aquí nos centraremos en el crecimiento de cristales sobre sustratos esféricos. Utilizando modelos sencillos, mostraremos cómo la curvatura de las esferas modifica el crecimiento de núcleos compactos y dendríticos (ramificados).

A.2. Modelo de campo de fases

Aquí estudiamos la cristalización en geometrías curvas dentro del marco del Modelo de Campo de Fase [125], mediante el uso de un parámetro de orden escalar y real $\phi(\mathbf{r}, t)$. Los

puntos de la superficie del sustrato se especifican mediante coordenadas curvilíneas $\mathbf{r} = (x_1, x_2)$. En estas coordenadas, la métrica de la superficie toma la forma $ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$ donde $g_{\alpha\beta}$ es el tensor métrico [243]. El parámetro de orden ϕ es una medida del grado de orden en el sistema durante la transición de fase, sus valores van de 0 cuando el sistema está en la fase desordenada, a 1 cuando se ha formado la fase ordenada (cristal).

En este modelo, el equilibrio de fases se describe en términos de la energía libre total F del sistema expandida como una función de $\phi(\mathbf{r}, t)$. En general, la energía libre para un sistema de estado mixto se expresa como [117]:

$$F = \int d^2\mathbf{r} \sqrt{g} [e(\mathbf{r}) g^{\alpha\beta} \partial_\alpha \phi(\mathbf{r}) \partial_\beta \phi(\mathbf{r}) + f(\phi, T)] \quad (\text{A.1})$$

El término $e(\mathbf{r})$ representa la magnitud de la penalización en la energía libre por la interfase, y $f(\phi, T)$ es la densidad de energía libre local de un sistema homogéneo que tiene un parámetro de orden ϕ a la temperatura T , y g es el determinante del tensor métrico. La temperatura adimensional T es tal que $T = 0$ es la temperatura de subenfriamiento, y $T_e = 1$ es la temperatura de equilibrio bifásico. La función f tiene la forma típica de un potencial de doble pozo con dos mínimos locales, uno de ellos $\phi = 0$ correspondiente a la fase desordenada, y el otro en $\phi = 1$ a la fase cristalina. La competencia entre el deseo del sistema de permanecer en uno de los mínimos de fase de f (fase desordenada o sólida) y el coste de grandes gradientes da lugar a una amplitud de interfase finita [114]. La energía libre local f se representa como:

$$f(\phi) = \frac{w}{4} \phi^4 - \left(\frac{w}{2} - \frac{m(T)}{3} \right) \phi^3 + \left(\frac{w}{4} - \frac{m(T)}{2} \right) \phi^2, \quad (\text{A.2})$$

donde el parámetro $m(T)$ controla la fuerza que conduce a la fase cristalina y w controla la altura del doble pozo. Aquí hemos fijado $w = 1$.

En el caso específico de una interfase entre el sólido y la fase desordenada, el parámetro $e(\mathbf{r})$ representa la tensión superficial del cristal que depende de la dirección de la orientación del cristal. En coordenadas curvilíneas, la orientación del cristal se mide por el ángulo ψ que forma el cristal con el versor \hat{x}_1 , es decir, $\tan(\psi) = \left(\frac{-\partial_{x_2} \phi / \sqrt{g_{22}}}{-\partial_{x_1} \phi / \sqrt{g_{11}}} \right)$. Luego,

$$e(\psi) = \frac{1}{2} [e_0 (1 + \delta_0 \cos(n\psi))]^2 \quad (\text{A.3})$$

donde e_0 controla la magnitud de la penalización en la energía libre, n representa la anisotropía del sistema ($n = 4$ para un cuadrado, $n = 6$ para un hexágono, y así sucesivamente), y δ_0 controla la fuerza de la anisotropía.

En este enfoque, la dinámica de la transición de fase puede estudiarse mediante la ecuación 5.5. Definiendo la energía libre F como $F = \int L(\phi, \nabla\phi, T) d^2\mathbf{r}$, se escribe la derivada funcional:

$$\frac{\delta F}{\delta\phi} = \frac{\partial L}{\partial\phi} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial\nabla\phi} \right) \quad (\text{A.4})$$

donde el gradiente curvilíneo y la divergencia son $\nabla = g^{\alpha\beta}\partial_\alpha$ y $\nabla \cdot = \frac{1}{\sqrt{g}}\partial_\alpha\sqrt{g}$.

En el caso del crecimiento adiabático de cristales, los efectos de la variación de temperatura en la vecindad de la interfase entre el cristal y la fase desordenada son fundamentales y también requiere una ecuación para la difusión del calor. Nótese que los cambios locales de temperatura modifican el parámetro $m(T)$, que controla la profundidad del doble pozo ($\Delta f = f(0, m) - f(1, m) = \frac{m}{6}$). Se puede obtener una ecuación de evolución para el campo de temperatura a partir de la conservación de la entalpía:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \Delta_{LB}T + K \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

donde Δ_{LB} representa el operador de Laplace-Beltrami $\Delta_{LB} = \frac{1}{\sqrt{g}}\partial_\alpha\sqrt{g}(g^{\alpha\beta}\partial_\beta)$. Aquí K es un parámetro adimensional, proporcional al calor latente e inversamente proporcional a la capacidad calorífica de la fase sólida. Por simplicidad, establecemos la misma constante de difusión para las fases sólida y la desordenada.

Dado que la fuerza impulsora de la interfase es el subenfriamiento, el parámetro m debe ser función de $m(T_e - T)$. De ese modo, podemos modelar m como:

$$m(T) = \left(\frac{K_1}{\pi} \right) \tan^{-1}(K_2(T_e - T)) \quad (\text{A.6})$$

donde K_1 y K_2 son parámetros tales que $K_1 < 1$ por tanto $|m| < \frac{1}{2}$.

Así, en este modelo la evolución adiabática del sistema viene dada por las ecuaciones diferenciales acopladas 5.5 y A.5. Para estudiar el crecimiento de los cristales en la esfera escribimos las ecuaciones en coordenadas esféricas, donde los puntos de la esfera se especifican por $\mathbf{r} = (\theta, \varphi)$ donde $x_1 = \theta \in [0, \pi]$ es el ángulo polar medido desde una dirección cenital fija,

y $x_2 = \varphi \in [0, 2\pi)$ es el ángulo azimutal, la figura 6.1 muestra la malla en la esfera debido a la parametrización esférica. En estas coordenadas, la longitud de arco ds viene dada por $ds^2 \equiv |d\mathbf{r}|^2 = a^2 d\theta^2 + \sin(\theta)^2 a^2 d\varphi^2$, y los operadores diferenciales toman la forma:

$$\nabla\phi = \frac{1}{a} \frac{\partial\phi}{\partial\theta} \hat{\theta} + \frac{1}{a \sin(\theta)} \frac{\partial\phi}{\partial\varphi} \hat{\varphi} \quad (\text{A.7})$$

$$\nabla \cdot \phi = \frac{1}{a \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin(\theta)\phi_\theta) + \frac{1}{a \sin(\theta)} \frac{\partial\phi_\varphi}{\partial\varphi} \quad (\text{A.8})$$

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{a^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial\phi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{a^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2\phi}{\partial\varphi^2} \quad (\text{A.9})$$

Las ecuaciones de evolución se resuelven numéricamente mediante un esquema de diferencias finitas, progresiva en el tiempo y centrado en el espacio. Como semilla cristalina inicial utilizamos un círculo geodésico. Utilizando este esquema es posible modelar múltiples núcleos en crecimiento sembrando diferentes semillas circulares (geodésicas) en diferentes partes de la esfera.

Normalmente, fijamos los parámetros $e_0 = 0.01$, $\mu_\phi = \frac{1}{0.0003}$, $\delta_0 = 0.01$. Para modelar el pozo de doble potencial fijamos $K_1 = 0.9$ y $K_2 = 10$. Como mostramos en el capítulo 6, debido a las coordenadas esféricas, nuestra malla de cálculo no es uniforme, véase un esquema en la figura 6.1. En consecuencia, en nuestro análisis, ignoramos el crecimiento cerca de los polos. Para utilizar mallas equivalentes, variamos el número de puntos de malla para sustratos esféricos de distinto radio (hasta $n_\theta \times n_\varphi = 512 \times 1024$ para una esfera de radio 4). El paso angular, son entonces, $\Delta\theta = \frac{\pi}{n_\theta-1}$ and $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{n_\varphi-1}$.

A.3. Resultados

Para probar el modelo, primero consideramos la cristalización isotérmica en esferas. La figura A.1 muestra capturas en diferentes momentos del crecimiento isotérmico de los núcleos para diferentes grados de anisotropía. De arriba abajo las diferentes filas de esta figura muestran la evolución del sistema para $n = 1$, $n = 3$, $n = 4$, y $n = 6$, respectivamente. Como se ve claramente en los paneles, en las esferas, los núcleos circulares iniciales adquieren formas simétricas como consecuencia de la simetría en la tensión superficial, de forma similar a la cristalización isotérmica en geometrías planas [93, 94].

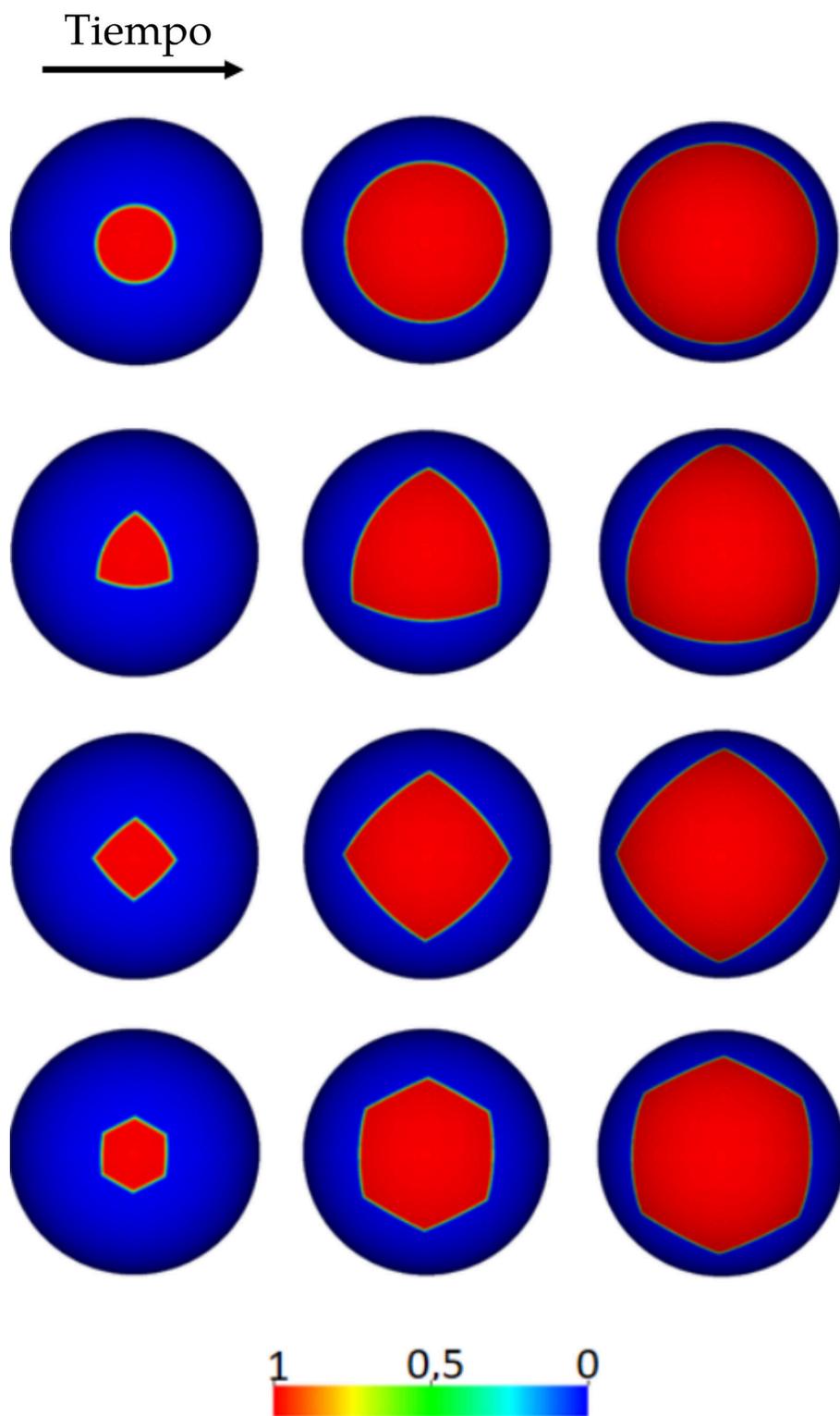


Figura A.1: **Cristalización isotérmica en esferas.** Esta figura muestra el crecimiento isotérmico de núcleos circulares iniciales en esferas (el tiempo fluye de izquierda a derecha), para diferentes anisotropías de la tensión superficial. De arriba abajo las diferentes filas muestran la evolución de los núcleos para anisotropías $n = 1$, $n = 3$, $n = 4$, y $n = 6$. En la parte inferior se muestra el mapa de colores del parámetro de orden ϕ .

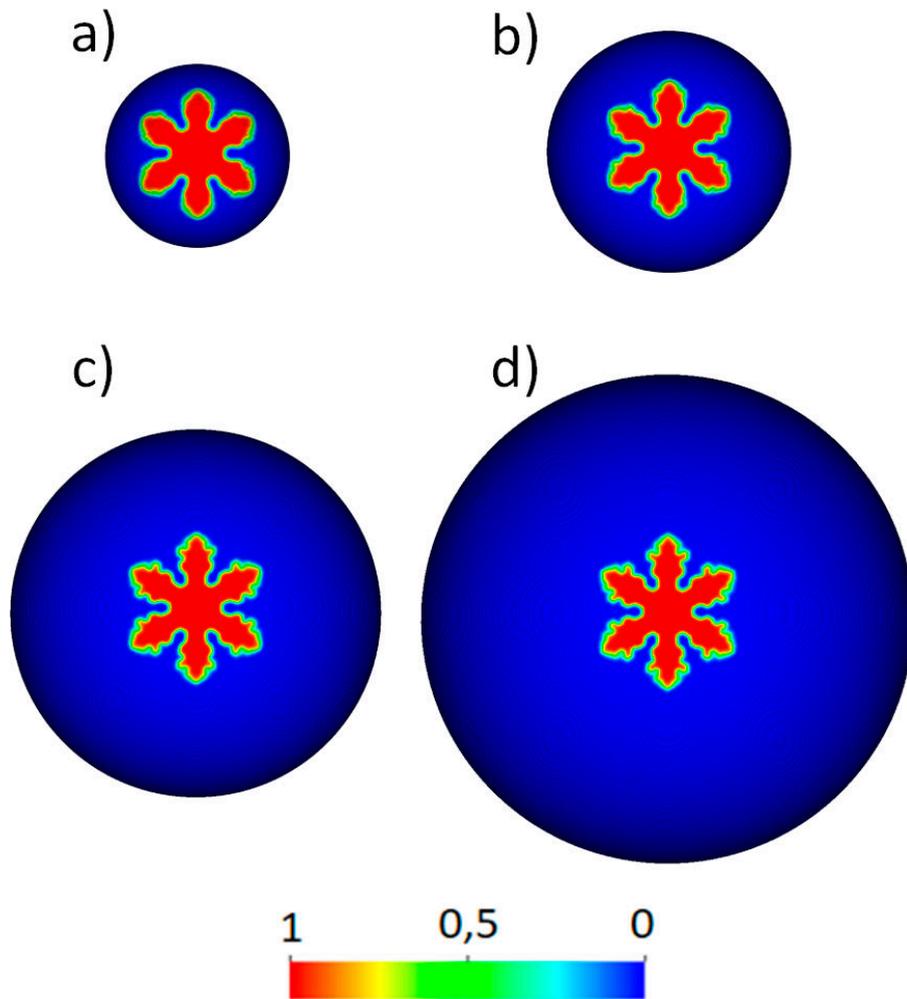


Figura A.2: **Forma de las dendritas en función de la curvatura.** Esta figura compara la forma de las dendritas crecidas sobre sustratos de diferente curvatura. Los paneles a,b,c,d corresponden a cristales crecidos en sustratos de radio $a = 1.5, 2, 3, 4$, respectivamente. Nótese que para sustratos pequeños (mayor curvatura) las dendritas parecen menos ramificadas. La barra de color muestra la amplitud del parámetro de orden ϕ .

Consideremos ahora las características del crecimiento dendrítico en sustratos esféricos. La figura A.2 muestra la forma de los núcleos dendríticos crecidos sobre sustratos esféricos de diferentes radios $a = 1.5, 2, 3, 4$. Para realizar esta comparación utilizamos la misma semilla circular de radio geodésico $r = 0.25$, y los paneles muestran los cristales al mismo tiempo $t = 0.1$.

De esta figura se puede observar cualitativamente que los núcleos parecen menos ramificados en sustratos de menor tamaño (comparar los paneles a y d de la figura A.2). Esto sugiere que la curvatura puede originar una reducción de las ramificaciones de los núcleos. Para estudiar esto con más detalle calculamos el grado de Circularidad C de los núcleos en las mismas condiciones, pero sobre sustratos esféricos de distinto radio (véase ecuación 6.18).

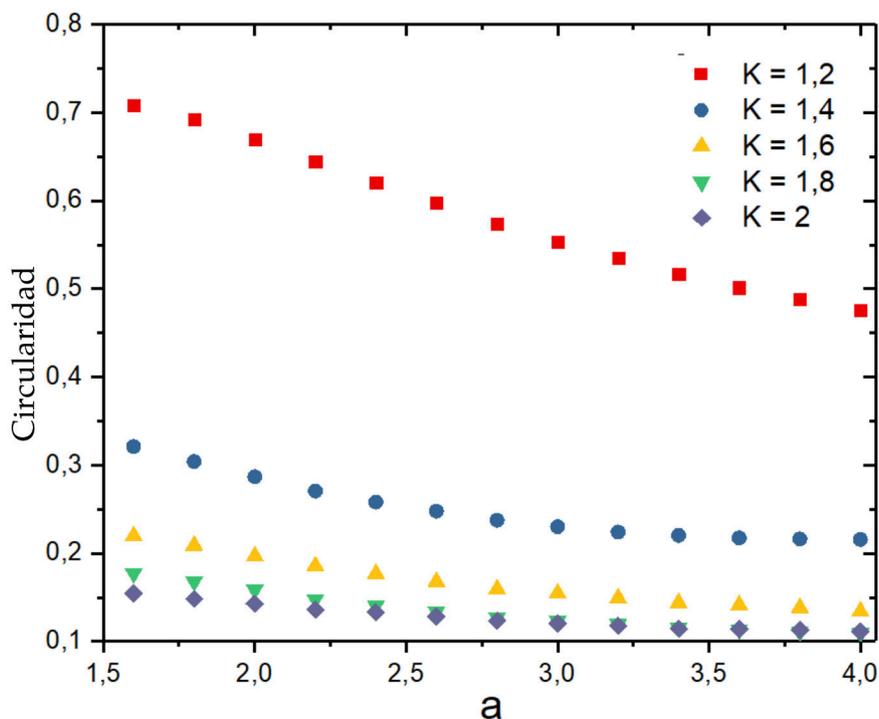


Figura A.3: **Circularidad de las dendritas.** Esta figura muestra la Circularidad de las dendritas en el tiempo $t = 0, 1$ para núcleos crecidos en sustratos de diferentes radios a , y para diferentes valores de la constante K (las barras de error son del orden del tamaño del símbolo y se omiten para mayor claridad). Obsérvese que a menor tamaño (mayor curvatura) los núcleos se ramifican menos.

La figura A.3, muestra la circularidad de los núcleos desarrollados en diferentes sustratos esféricos. Obsérvese que para diferentes valores de K , la circularidad C aumenta continuamente para sustratos más pequeños, mostrando que la curvatura contribuye a la reducción de ramificaciones y a la propagación de núcleos más compactos. Los modelos de campo de fase pueden ser sensibles a la discretización (anisotropía inducida por la malla). Para estudiar si estos resultados están influenciados por las mallas, hemos realizado simulaciones de cristales en crecimiento de diferentes orientaciones [244]. Las variaciones observadas en la circularidad se representan como barras de error en la figura A.3, y son del orden del tamaño del símbolo mostrando la robustez de los resultados.

También es interesante estudiar cómo influye la curvatura del sustrato en la selección del radio de la punta y la velocidad de propagación de las dendritas. Para obtener el radio de la punta, medimos a partir de las simulaciones la curvatura geodésica de la interfaz en las puntas en función del tamaño del sustrato esférico. Supongamos que la curvatura de una curva C perteneciente a una superficie S es k . La curvatura de la curva en ese punto se puede

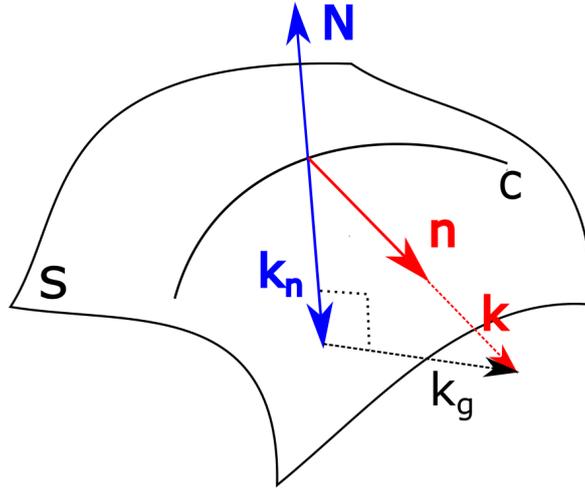


Figura A.4: **Esquema de la curvatura de una curva embebida en una superficie en el espacio 3D.** Esta figura muestra la curvatura \mathbf{k} de la curva C que tiene una normal \mathbf{n} en una superficie S . La normal de la superficie es N , y su proyección con la curvatura \mathbf{k} es la curvatura normal \mathbf{k}_n . La curvatura geodésica \mathbf{k}_g , que es perpendicular a \mathbf{k}_n es, por definición,

$$k_g^2 = k^2 - k_n^2.$$

descomponer en dos componentes, la curvatura normal k_n y la curvatura geodésica k_g (ver figura A.4) [243]. Mientras que la curvatura normal se obtiene proyectando el vector curvatura sobre la normal de la superficie, la curvatura geodésica se obtiene proyectando sobre el plano tangencial a ese punto. Las curvaturas están relacionadas por la identidad:

$$k^2 = k_n^2 + k_g^2 \quad (\text{A.10})$$

Nótese que la curvatura geodésica es la curvatura intrínseca de una curva dentro de la superficie, y es la cantidad relevante relacionada con el crecimiento impulsado por la curvatura en superficies. Para medir los radios de la punta a partir de las simulaciones, primero extrajimos la interfaz del contorno y calculamos la curvatura k en la punta mediante las fórmulas de Frenet-Serret. Posteriormente, calculamos la curvatura normal k_n proyectando a la normal de la esfera y ese punto. A continuación, la curvatura geodésica de la punta se obtiene a partir de la ecuación A.10. Finalmente, el radio de curvatura R de la punta puede aproximarse por $k_g \approx \frac{1}{R}$, que es una aproximación válida para círculos pequeños sobre una esfera, tal como se observa en la figura A.5 en donde se muestra el círculo de radio R ajustado en la punta.

Experimentos de laboratorios muestran una velocidad v constante de crecimiento de la punta [115]. La identificación de los mecanismos físicos que gobiernan la selección de la velocidad y

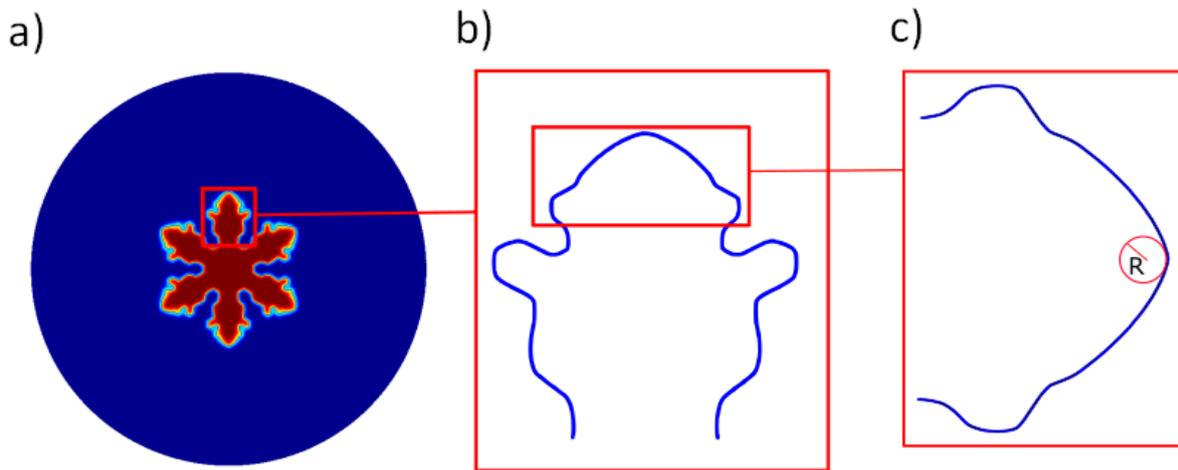


Figura A.5: **Punta de la dendrita.** (a) Simulación de campo de fase de una dendrita (esfera de radio 3 y tiempo $t = 0.1$). (b) Contorno de la interfaz. (c) Radio R aproximado de la punta.

forma de la punta de dendrita en un medio metaestable, conocidos como criterios de selección, constituye un problema común en la propagación de frentes en sistemas no lineales. Algunos avances en este ámbito se han logrado asumiendo sistemas isotérmicos y con energía de interfaz nula. Por ejemplo, Isantov demostró que, para una punta parabólica, la velocidad está vinculada al radio de curvatura R de la siguiente manera: $v \sim 1/R$ [245]. Por lo general, las aproximaciones teóricas resultan complicadas debido a la necesidad de resolver ecuaciones diferenciales no lineales, razón por la cual las soluciones numéricas se convierten en herramientas valiosas para estudiar este fenómeno [246].

La figura A.6 muestra cómo la curvatura de la superficie afecta al criterio de selección. Aquí trazamos la velocidad seleccionada de las puntas en función del radio de la punta, para cristales dendríticos que crecen sobre esferas de diferente curvatura (el radio de los sustratos esféricos se indica justo al lado de los datos). Obsérvese que a medida que disminuye el tamaño del sustrato esférico, aumenta el radio de la punta seleccionada. Esto es lo mismo que se ha indicado anteriormente, las dendritas se redondean más para los sustratos esféricos de mayor curvatura (esferas más pequeñas). Por el contrario, la velocidad seleccionada muestra un comportamiento no monotónico. Para sustratos esféricos más pequeños, la velocidad de la punta aumenta al principio, pero después empieza a disminuir. Es interesante señalar que también se observa un comportamiento no monotónico similar de la velocidad de la punta en función del radio de la punta en geometrías planas cuando se utiliza un grado diferente de subenfriamiento. Este comportamiento se describe aproximadamente mediante la aproximación esférica que considera

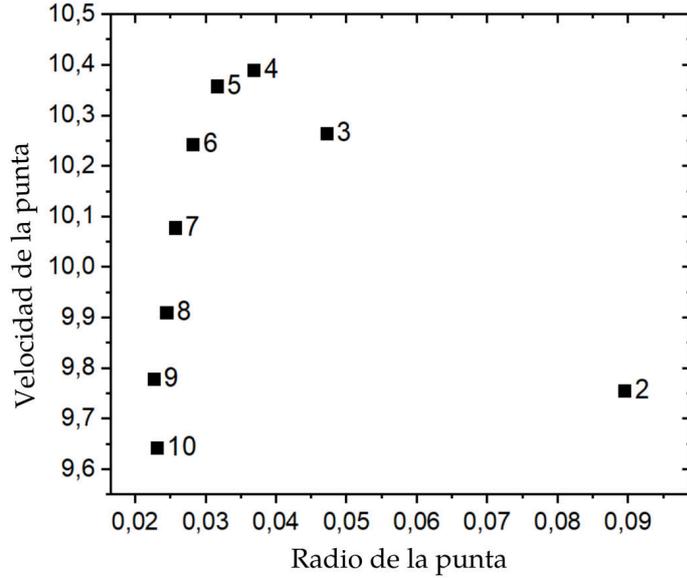


Figura A.6: **Velocidad de la punta en función de su radio.** Esta figura muestra la velocidad de la punta en función del radio de la punta para dendritas que crecen en esferas de diferentes radios (etiquetadas a la derecha de cada símbolo). Las barras de error son del orden del tamaño del símbolo y se omiten para mayor claridad.

la punta de la dendrita como una esfera en crecimiento. Nuestras simulaciones muestran que no sólo el subenfriamiento, sino también la curvatura del sustrato selecciona tanto el radio como la velocidad de la punta.

Con el fin de racionalizar cómo la curvatura subyacente puede modificar la forma de las dendritas en sustratos curvos, aquí consideramos las inestabilidades interfaciales asociadas con el crecimiento dendrítico. Para ello utilizamos una ecuación que describe la evolución temporal de la curvatura de la interfase:

$$\hat{n} \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} = V(\kappa_g) + \gamma \frac{\partial^2 \kappa_g}{\partial s^2} \quad (\text{A.11})$$

donde $V(\kappa_g) = \kappa_g + \alpha\kappa_g^2 - \beta\kappa_g^3$, y s y κ_g son la longitud del arco y la curvatura geodésica (intrínseca) de la interfase. La posición de interface es descrita por \vec{x} y \hat{n} representa la dirección normal a la ineface. Originalmente, esta ecuación se utilizó como modelo geométrico para la evolución de la interfaz en una variedad de problemas diferentes [247, 248], incluida la cristalización dendrítica. Aunque en el modelo original la propiedad fundamental de la interfase era la curvatura total κ , aquí modificamos ligeramente el modelo utilizando la curvatura geodésica κ_g , que es la curvatura de la interfase vista desde el sustrato curvado. En general, la curvatura

geodésica de una curva también se conoce como la curvatura intrínseca de una curva [243].

Ahora utilizamos este modelo para desarrollar un análisis de inestabilidad de núcleos circulares iniciales que crecen sobre un sustrato esférico. Esto puede hacerse considerando perturbaciones normales a un núcleo circular inicial de radio geodésico r , de forma que la ecuación de la interfase puede escribirse como $\vec{x}(\varphi, t) = [r(t) + \epsilon(\varphi, t)]$, donde ϵ es la perturbación y φ es el ángulo azimutal.

En general, la curvatura geodésica de una curva cerrada en la esfera puede escribirse como [249]:

$$\kappa_g = \frac{a^2 \cos(r/a) \sin(r/a)^2 + 2 \cos(r/a) (\frac{\partial r}{\partial \varphi})^2 - a \sin(r/a) \frac{\partial^2 r}{\partial \varphi^2}}{[a^2 \sin(r/a)^2 + (\frac{\partial r}{\partial \varphi})^2]^{3/2}} \quad (\text{A.12})$$

donde r es el radio geodésico local de la curva (las coordenadas r , φ suelen conocerse como coordenadas geodésicas polares [113]).

Así, a primer orden en la perturbación ϵ , podemos aproximar:

$$\begin{aligned} \kappa_g &= \frac{\cos(r/a)}{a \sin(r/a)} - \frac{1}{a^2 \sin(r/a)^2} \left[1 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \epsilon \\ \frac{d^2 \kappa_g}{ds^2} &= \frac{1}{a^2 r^2 \sin(r/a)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \left[1 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \epsilon \end{aligned}$$

Ahora, expandiendo la perturbación en el ángulo polar utilizando las funciones propias $\epsilon_m = \epsilon_0 e^{\lambda_m t} \cos(m\varphi)$, obtenemos el factor de crecimiento:

$$\lambda_m = \frac{m^2 - 1}{a^2 \sin(r/a)^2} \left[V'(1/r) - \frac{\gamma}{r^2} m^2 \right] \quad (\text{A.13})$$

Observamos que para sustratos esféricos grandes ($r \ll a$) la expresión anterior se reduce a la tasa de crecimiento obtenida anteriormente para el crecimiento dendrítico en el plano $\lambda_m^0 = (m^2 - 1)[V'(1/r) - \gamma m^2/r^2]/r^2$ [247], [248].

Así, la primera corrección del factor de amplificación debido a la curvatura puede escribirse como $\lambda_m \approx \lambda_m^0 / (1 - r^2/3a^2)$, de forma que aunque los núcleos en crecimiento siguen siendo linealmente inestables en las esferas, la amplificación exponencial de las perturbaciones se reduce para curvaturas mayores.

Para estudiar la evolución de la interfase en tiempos tempranos (comportamiento lineal), pero también en tiempos largos (comportamiento no lineal), resolvemos numéricamente la

ecuación A.11, sobre sustratos esféricos de diferentes tamaños, utilizando el método predictor-corrector. La figura A.7a muestra una morfología típica de la interfaz obtenida en tiempos tempranos, vista en el espacio $\theta - \varphi$ ($t = 0.116$). En la figura A.7b mostramos que el crecimiento dendrítico anisótropo en esferas también puede modelarse incluyendo un factor $1 + \varepsilon \cos(n\theta)$, multiplicando la mano derecha de la ecuación A.11 (esta figura corresponde a una simulación con simetría hexagonal $n = 6$). En el panel inferior de la figura A.7c mostramos la desviación de la interfase respecto a un círculo geodésico ϵ , en función de φ ($t = 0.056$). Esto puede utilizarse para analizar la evolución de los distintos modos durante el crecimiento dendrítico. En los paneles superiores de la figura A.7c mostramos la potencia espectral de Fourier de la figura inferior, y la evolución del pico de la potencia espectral de Fourier. Como predice el análisis lineal existe un rango de modos inestables, y el factor de amplificación crece exponencialmente en el tiempo, hasta que las no linealidades de la ecuación frenan el crecimiento, de forma similar a como ocurre en otros sistemas inestables como la descomposición espinodal [250].

Merece la pena estudiar el grado de ramificación obtenido durante el crecimiento dendrítico para este modelo de ecuación de interfase. En la figura A.7d mostramos la circularidad de los núcleos en crecimiento, para sustratos esféricos de diferentes tamaños. De forma similar a lo obtenido con el modelo de campo de fases, aquí también observamos una reducción de las ramificaciones a medida que se reduce el tamaño del sustrato. En este caso, observamos que se obtuvo un resultado similar para un modelo de cristal de campo de fases, en el que también se observó que el grado de ramificaciones de los núcleos en crecimiento se reducía para esferas más pequeñas. En tales casos, se observó que los núcleos en crecimiento evolucionan de una geometría de ramificación hexagonal a una cinta a medida que se reduce el tamaño de la superficie esférica [112]. Nótese que nuestros resultados muestran que la reducción de la ramificación por curvatura también se encuentra incluso cuando no se tienen en cuenta los términos de interacción elástica debidos a la red cristalina, como en nuestro modelo.

Un análisis similar de expansión de modos se desarrolló para estudiar la inestabilidad de una interfase que separa dos fluidos viscosos inmiscibles en una esfera (el problema de Saffman-Taylor en una esfera) [249]. En dicho trabajo, un análisis de perturbaciones hasta segundo orden en ϵ , revelaron dos mecanismos de propagación distintivos que dependen de la región de la interfaz. Cuando la interfaz propaga antes del ecuador de la esfera, el mecanismo principal es

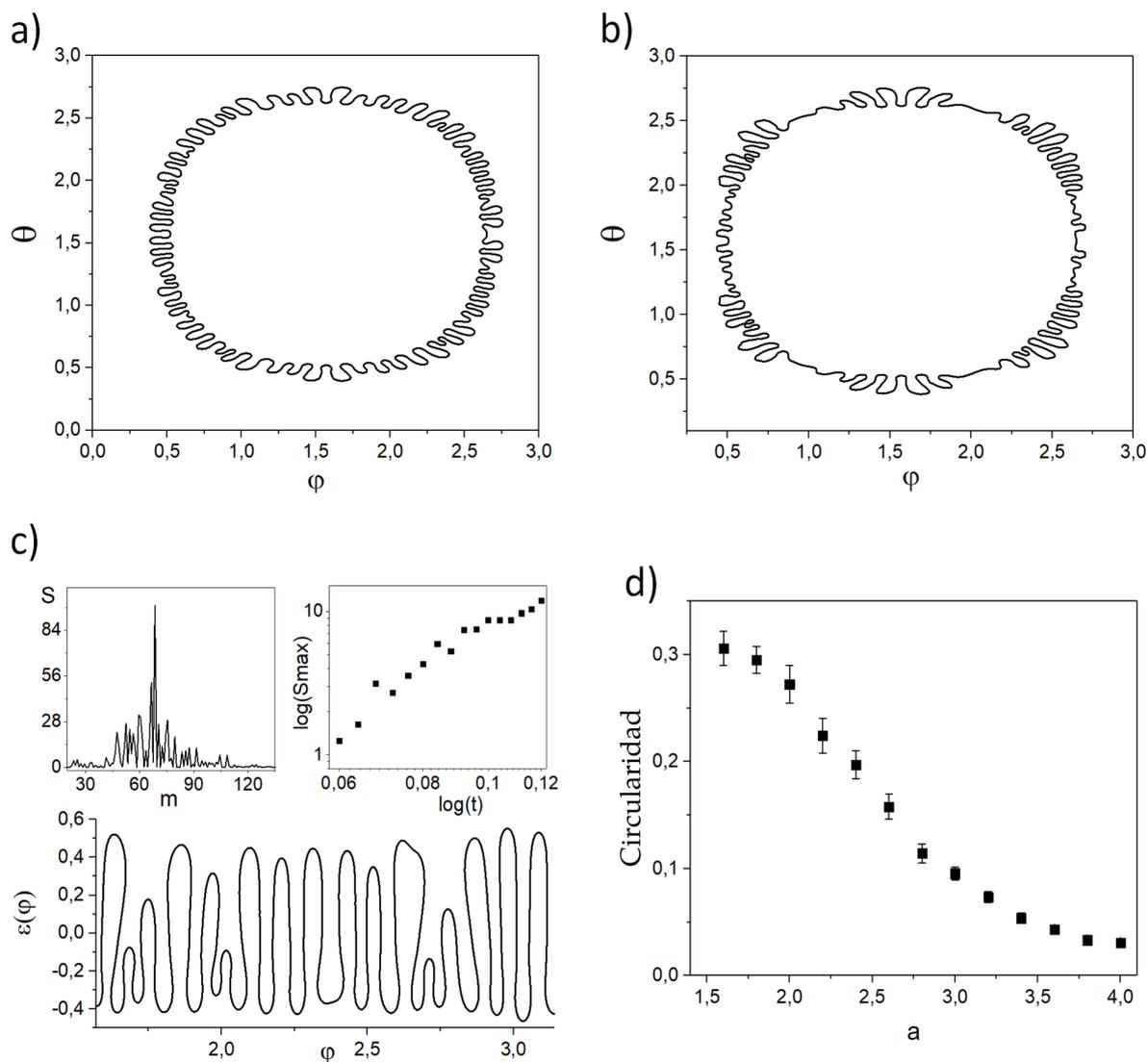


Figura A.7: **Análisis de la interfaz durante el crecimiento de los cristales.** Esta figura muestra el análisis de la interfaz de un núcleo en crecimiento. Los paneles a) y b) corresponden a la interfaz cristalina de simetría isotrópica y hexagonal respectivamente, vista en el plano $\theta - \varphi$ ($t = 0.116$). El panel c) muestra la desviación de la interfaz cristalina formando un círculo geodésico $\epsilon(\varphi)$ a $t = 0.056$ (abajo), la potencia espectral de fourier S de esta configuración de interfaz (arriba a la izquierda), y el crecimiento exponencial del pico de la potencia espectral de fourier (arriba a la derecha). El panel d) muestra la circularidad de los núcleos en crecimiento para un sustrato esférico de distinto radio a , tal como se obtiene mediante la solución numérica del modelo de interfaz ($t = 0.0001$, y $\alpha = \beta = \gamma = 1$).

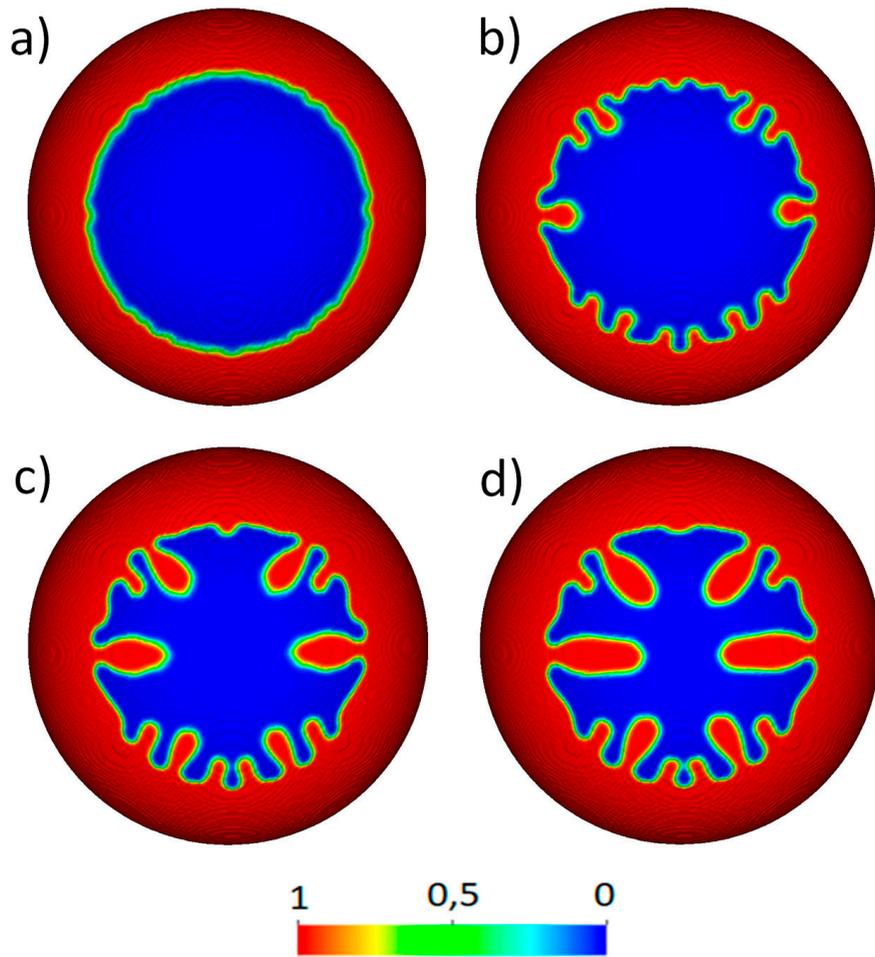


Figura A.8: **Evolución temporal de una semilla de cristal de gran tamaño.** Esta figura muestra la evolución temporal de una gran semilla de cristal (en rojo) de radio geodésico de $r/a = 4.78$ sobre una esfera de radio $a = 2$, superando el ecuador de la esfera. Los paneles a,b,c,d corresponden a $t = 0.26, 0.11, 0.18, 0.26$ respectivamente. Obsérvese que la separación de puntas se sustituye por el estrechamiento de puntas. La barra de color muestra la amplitud del parámetro de orden ϕ .

tip-splitting. Sin embargo, una vez que la interfaz se extiende más allá del ecuador de la esfera, este mecanismo es reemplazado por tip-sharpening en la punta.

Aquí también encontramos que el tip-splitting se suprime para los núcleos grandes cuya interfaz va más allá del ecuador. La figura A.8 muestra la evolución temporal de un cristal grande (en rojo). Obsérvese que la interfaz sigue siendo linealmente inestable, pero no se produce el desdoblamiento de puntas que da lugar a patrones dendríticos. Como puede observarse en el panel figura A.8 b)-c) hay un mecanismo de estrechamiento de la punta en lugar de división de la punta, de forma similar a lo predicho para los fluidos [249]. Esto es una simple consecuencia directa de la geometría y topología de la esfera, en la que núcleos de crecimiento tan grandes producen un flujo convergente, en el que el mecanismo de desdoblamiento de la punta queda

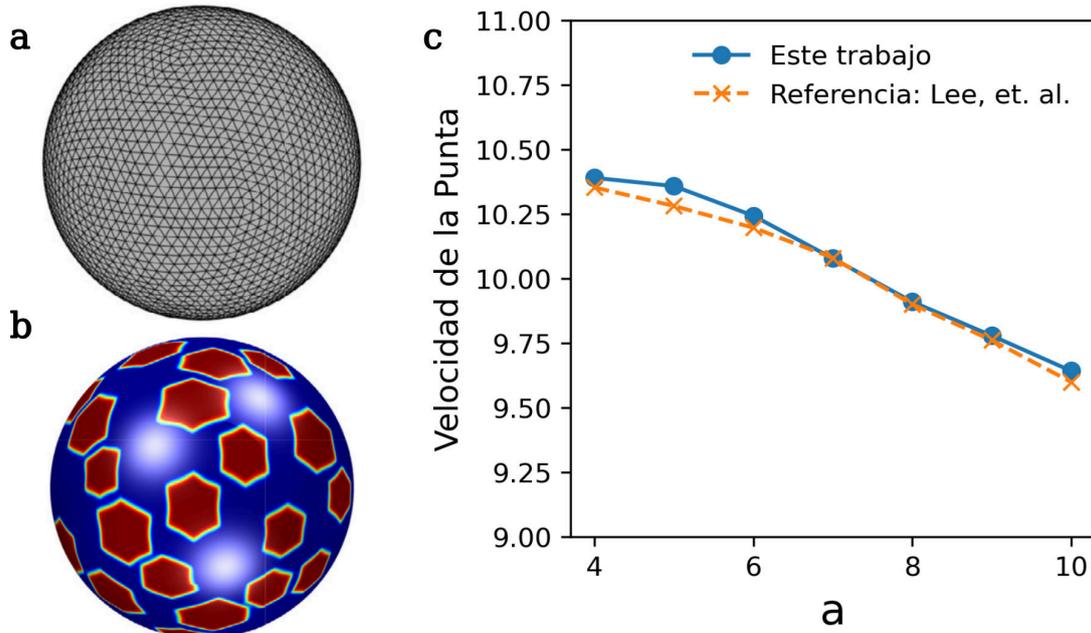


Figura A.9: **Solución al modelo de campo de fases mediante una esfera discretizada por una malla triangular.** El panel a) muestra la discretización de la superficie de una esfera de radio a a partir de la subdivisión de las caras de un icosaedro regular de forma recursiva. El panel b) muestra la nucleación y crecimiento de varias semillas de cristales en una esfera. El panel c) muestra la comparación entre la velocidad de la punta en función del radio de la esfera según la solución del presente trabajo y la referencia [252]. Panel a) y b) reproducidos con permiso de [252], Elsevier, 2022.

completamente suprimido [251].

Una desventaja asociada a la resolución en coordenadas esféricas del modelo de campos de fases mediante diferencias finitas radica en la inevitable presencia de divergencias en los polos de la esfera (observar el término $\frac{1}{\sin(\theta)}$ en las ecuaciones A.8 y A.9). Aunque hemos abordado este inconveniente resolviendo las ecuaciones de difusión lejos de los polos, existe la posibilidad de discretizar la esfera mediante una malla triangular, de manera que la solución sea estable en todos los puntos de la esfera (figura A.9 a)).

Lee, et. al. han propuesto un modelo numérico para resolver el modelo de campos de fases presentado en este trabajo utilizando una esfera discretizada con una malla triangular [252]. Como se ilustra en la figura A.9 b), al no presentar divergencias en los polos, se puede propagar varias semillas alrededor de toda la esfera. A modo de comparación entre el modelo de referencia y el desarrollado en este trabajo, la figura A.9 c) muestra la velocidad de la punta en función del radio de la esfera. Es destacable el buen acuerdo entre ambas soluciones, independientemente del método utilizado para resolver la propagación del campo de fases.

A.4. Conclusiones

En este capítulo, se estudió el crecimiento de cristales dendríticos sobre sustratos esféricos. Uno de los aspectos que hemos investigado es la curvatura intrínseca (Gaussiana) a estos sustratos, que puede aprovecharse estratégicamente para controlar tanto la forma de los cristales como su velocidad de propagación.

Mediante una exploración exhaustiva, observamos una reducción de la ramificación de los núcleos en crecimiento debido a la curvatura de las esferas. Este fenómeno encuentra explicación en un análisis de inestabilidad lineal de la interfaz del cristal y la fase desordenada. Curiosamente, nuestros hallazgos revelan un comportamiento distintivo cuando se trata de núcleos grandes cuyas dimensiones superan la mitad de la superficie de la esfera, extendiéndose más allá de la región ecuatorial. En tales casos, el mecanismo convencional de separación de puntas experimenta una notable transformación, desapareciendo esencialmente. Aunque la interfaz sigue siendo inestable para estos núcleos considerables, el proceso no lineal previsto de división de puntas da paso a un comportamiento de estrechamiento de puntas. Lo que se desprende de nuestro estudio es una demostración de que la interacción entre geometría y topología puede ejercer una profunda influencia en los mecanismos que rigen los procesos de cristalización en sustratos esféricos. Las implicaciones de nuestra investigación van más allá de la mera comprensión teórica y ofrecen conocimientos prácticos que podrían resultar importantes para afinar las características de las texturas cristalinas en micro/nano partículas. Esta comprensión abre nuevas vías para la manipulación y el control deliberados de la dinámica de cristalización en diversas aplicaciones tecnológica[103, 253, 254].

Bibliografía

1. Larson, R. G. *The structure and rheology of complex fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
2. De Gennes, P.-G. Soft matter (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **31**, 842-845 (1992).
3. Gennes, P. G. D. Long Range Order and Thermal Fluctuations in Liquid Crystals. *Molecular Crystals* **7**, 325-345 (1969).
4. De Gennes, P. Soft matter: more than words. *Soft Matter* **1**, 16 (2005).
5. Glotzer, S. C. Editorial: Soft Matters. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 050001 (2015).
6. Gómez, L. R., Turner, A. M., van Hecke, M. y Vitelli, V. Shocks near jamming. *Physical review letters* **108**, 058001 (2012).
7. Gómez, L. R., Turner, A. M. y Vitelli, V. Uniform shock waves in disordered granular matter. *Physical Review E* **86**, 041302 (2012).
8. Brown, J., Fritz, J. e Hixson, R. Hugoniot data for iron. *Journal of Applied Physics* **88**, 5496-5498 (2000).
9. Barrios, S. *y col.* Velocity distributions in a gas-gun microparticle accelerator. *Review of Scientific Instruments* **93**, 105101 (2022).
10. Lee, J.-H. *y col.* High strain rate deformation of layered nanocomposites. *Nature communications* **3**, 1164 (2012).
11. Wang, S. y Urban, M. W. Self-healing polymers. *Nature Reviews Materials* **5**, 562-583 (2020).
12. Kawamoto, H. The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE* **90**, 460-500 (2002).

13. Schadt, M. Liquid crystal materials and liquid crystal displays. *Annual review of materials science* **27**, 305-379 (1997).
14. Xi, X. *y col.* Fracture of brittle metallic glasses: Brittleness or plasticity. *Physical review letters* **94**, 125510 (2005).
15. Schroers, J. *y* Johnson, W. L. Ductile bulk metallic glass. *Physical review letters* **93**, 255506 (2004).
16. Ketkaew, J. *y col.* Mechanical glass transition revealed by the fracture toughness of metallic glasses. *Nature communications* **9**, 3271 (2018).
17. Li, G, Jiang, M., Jiang, F, He, L *y* Sun, J. The ductile to brittle transition behavior in a Zr-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering: A* **625**, 393-402 (2015).
18. Schuler, H., Mayrhofer, C. *y* Thoma, K. Spall experiments for the measurement of the tensile strength and fracture energy of concrete at high strain rates. *International Journal of Impact Engineering* **32**, 1635-1650 (2006).
19. Ding, J., Patinet, S., Falk, M. L., Cheng, Y. *y* Ma, E. Soft spots and their structural signature in a metallic glass. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 14052-14056 (2014).
20. Pan, D, Inoue, A, Sakurai, T *y* Chen, M. Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 14769-14772 (2008).
21. Tang, L. *y col.* The energy landscape governs ductility in disordered materials. *Materials Horizons* **8**, 1242-1252 (2021).
22. Žuvić, M. The Story of the Liberty Ships. *Transactions on Maritime Science* **2**, 133-142 (2013).
23. Flippen, J. B. *Speaker Jim Wright: Power, Scandal, and the Birth of Modern Politics* (University of Texas Press, Austin, 2018).
24. Zhang, W. Technical problem identification for the failures of the liberty ships. *Challenges* **7**, 20 (2016).

25. Anderson, T. L. *Fracture mechanics: fundamentals and applications* (CRC press, Boca Raton, 2017).
26. Marder, M. y Fineberg, J. How things break. *Physics today* **49**, 24-29 (1996).
27. Galileo, G. *Two new sciences: Including centers of gravity and force of percussion trad.* por Drake, S. (University of Wisconsin Press, Madison/London, 1974).
28. Okumoto, Y., Takeda, Y., Mano, M. y Okada, T. *Design of ship hull structures: a practical guide for engineers* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2009).
29. Cooke, M. L. y Pollard, D. D. Fracture propagation paths under mixed mode loading within rectangular blocks of polymethyl methacrylate. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **101**, 3387-3400 (1996).
30. Pollard, D. D., Segall, P. y Delaney, P. T. Formation and interpretation of dilatant echelon cracks. *Geological Society of America Bulletin* **93**, 1291-1303 (1982).
31. Di Giuseppe, E, Funicello, F, Corbi, F, Ranalli, G y Mojoli, G. Gelatins as rock analogs: A systematic study of their rheological and physical properties. *Tectonophysics* **473**, 391-403 (2009).
32. Kavanagh, J., Menand, T. y Daniels, K. A. Gelatine as a crustal analogue: Determining elastic properties for modelling magmatic intrusions. *Tectonophysics* **582**, 101-111 (2013).
33. Van Otterloo, J. y Cruden, A. R. Rheology of pig skin gelatine: Defining the elastic domain and its thermal and mechanical properties for geological analogue experiment applications. *Tectonophysics* **683**, 86-97 (2016).
34. Sanwlani, S., Kumar, P. y Bohidar, H. Hydration of gelatin molecules in glycerol–water solvent and phase diagram of gelatin organogels. *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 7332-7340 (2011).
35. Ferraro, R., Guido, S., Caserta, S. y Tassieri, M. Compressional stress stiffening & softening of soft hydrogels—how to avoid artefacts in their rheological characterisation. *Soft Matter* **19**, 2053-2057 (2023).
36. White, R. S. *y col.* Dynamics of dyke intrusion in the mid-crust of Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* **304**, 300-312 (2011).

37. Ranalli, G. *Rheology of the Earth* (Springer Science & Business Media, Dordrecht, 1995).
38. Valkó, P. y Economides, M. J. *Hydraulic Fracture Mechanics* (Wiley, Chichester, 1995).
39. Turcotte, D. L., Moores, E. M. y Rundle, J. B. Super. *Physics Today* **67**, 34 (2014).
40. Fu, P., Settgest, R. R., Hao, Y., Morris, J. P. y Ryerson, F. J. The influence of hydraulic fracturing on carbon storage performance. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **122**, 9931-9949 (2017).
41. Rubin, A. M. Propagation of magma-filled cracks. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **23**, 287-336 (1995).
42. Alley, R. B., Dupont, T. K., Parizek, B. R. y Anandakrishnan, S. Access of surface meltwater to beds of sub-freezing glaciers: preliminary insights. *Annals of Glaciology* **40**, 8-14 (2005).
43. Van der Veen, C. J. Fracture propagation as means of rapidly transferring surface meltwater to the base of glaciers. *Geophysical Research Letters* **34**, L01501 (2007).
44. Vengosh, A., Jackson, R. B., Warner, N., Darrah, T. H. y Kondash, A. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environmental Science & Technology* **48**, 8334-8348 (2014).
45. Barbati, A. C., Desroches, J., Robisson, A. y McKinley, G. H. Complex fluids and hydraulic fracturing. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **7**, 415-453 (2016).
46. Detournay, E. Mechanics of hydraulic fractures. *Annual Review of Fluid Mechanics* **48**, 311-339 (2016).
47. Adachi, J, Siebrits, E, Peirce, A y Desroches, J. Computer simulation of hydraulic fractures. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **44**, 739-757 (2007).
48. Hubbert, M. K. y Willis, D. G. Mechanics of hydraulic fracturing. *Transactions of the AIME* **210**, 153-168 (1957).
49. Bungler, A. A photometry method for measuring the opening of fluid-filled fractures. *Measurement Science and Technology* **17**, 3237 (2006).

50. Lai, C.-Y., Zheng, Z., Dressaire, E., Wexler, J. S. y Stone, H. A. Experimental study on penny-shaped fluid-driven cracks in an elastic matrix. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **471**, 20150255 (2015).
51. Lai, C.-Y. y col. Foam-driven fracture. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 8082-8086 (2018).
52. O’Keeffe, N. J., Huppert, H. E. y Linden, P. Experimental exploration of fluid-driven cracks in brittle hydrogels. *Journal of Fluid Mechanics* **844**, 435-458 (2018).
53. Steinhardt, W. y Rubinstein, S. M. How material heterogeneity creates rough fractures. *Physical Review Letters* **129**, 128001 (2022).
54. Rice, J. R. y col. Mathematical analysis in the mechanics of fracture. *Fracture: An Advanced Treatise* **2**, 191-311 (1968).
55. Wu, R., Germanovich, L. N., Van Dyke, P. E. y Lowell, R. P. Thermal technique for controlling hydraulic fractures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **112** (2007).
56. Pons, A. J. y Karma, A. Helical crack-front instability in mixed-mode fracture. *Nature* **464**, 85-89 (2010).
57. Chen, C.-H. y col. Crack front segmentation and facet coarsening in mixed-mode fracture. *Physical Review Letters* **115**, 265503 (2015).
58. Pham, K. y Ravi-Chandar, K. On the growth of cracks under mixed-mode I+III loading. *International Journal of Fracture* **199**, 105-134 (2016).
59. O’Keeffe, N. y Linden, P. Hydrogel as a medium for fluid-driven fracture study. *Experimental Mechanics* **57**, 1483-1493 (2017).
60. Li, Z., Wang, J. y Gates, I. D. Fracturing gels as analogs to understand fracture behavior in shale gas reservoirs. *Rock Mechanics and Rock Engineering* **53**, 4345-4355 (2020).
61. Sommer, E. Formation of fracture ‘lances’ in glass. *Engineering Fracture Mechanics* **1**, 539-546 (1969).
62. O’Keeffe, N. J., Zheng, Z., Huppert, H. E. y Linden, P. Symmetric coalescence of two hydraulic fractures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 10228-10232 (2018).

63. Czerner, M., Fasce, L. A., Martucci, J. F., Ruseckaite, R. y Frontini, P. M. Deformation and fracture behavior of physical gelatin gel systems. *Food Hydrocolloids* **60**, 299-307 (2016).
64. Ozturk, D., Morgan, M. L. y Sandnes, B. Flow-to-fracture transition and pattern formation in a discontinuous shear thickening fluid. *Communications Physics* **3**, 119 (2020).
65. Moukhtari, F.-E. y Lecampion, B. A semi-infinite hydraulic fracture driven by a shear-thinning fluid. *Journal of Fluid Mechanics* **838**, 573-605 (2018).
66. Mack, D. y Harrington, L. New foams introduce new variables to fracturing. *Oil and Gas Journal;(USA)* **88** (1990).
67. Bullen, R. y Bratrud, T. Fracturing With Foam. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **15**, 1978–2012 (1976).
68. Yushkevich, P. A. *y col.* User-Guided 3D Active Contour Segmentation of Anatomical Structures: Significantly Improved Efficiency and Reliability. *Neuroimage* **31**, 1116-1128 (2006).
69. Lazarus, V., Leblond, J.-B. y Mouchrif, S.-E. Crack front rotation and segmentation in mixed mode I+ III or I+ II+ III. Part II: Comparison with experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **49**, 1421-1443 (2001).
70. Pons, A. J. y Karma, A. Helical crack-front instability in mixed-mode fracture. *Nature* **464**, 85-89 (2010).
71. Garagash, D y Detournay, E. The tip region of a fluid-driven fracture in an elastic medium. *J. Appl. Mech.* **67**, 183-192 (2000).
72. Ronsin, O, Caroli, C y Baumberger, T. Crack front echelon instability in mixed mode fracture of a strongly nonlinear elastic solid. *Europhysics Letters* **105**, 34001 (2014).
73. Momber, A. Fracture lances in glass loaded with spherical indenters. *Journal of materials science letters* **22**, 1477-1481 (2003).
74. DeGraff, J. M. y Aydin, A. Surface morphology of columnar joints and its significance to mechanics and direction of joint growth. *Geological Society of America Bulletin* **99**, 605-617 (1987).

75. Okubo, K. *y col.* Dynamics, radiation, and overall energy budget of earthquake rupture with coseismic off-fault damage. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **124**, 11771-11801 (2019).
76. Philipp, S. L., Afşar, F. y Gudmundsson, A. Effects of mechanical layering on hydrofracture emplacement and fluid transport in reservoirs. *Frontiers in Earth Science* **1**, 4 (2013).
77. Wang, Y., Wang, W., Zhang, B. y Li, C.-Q. A review on mixed mode fracture of metals. *Engineering Fracture Mechanics* **235**, 107126 (2020).
78. Goldstein, R. V. y Salganik, R. L. Brittle fracture of solids with arbitrary cracks. *International journal of Fracture* **10**, 507-523 (1974).
79. Knauss, W. An observation of crack propagation in anti-plane shear. *International Journal of Fracture Mechanics* **6**, 183-187 (1970).
80. Lin, B., Mear, M. y Ravi-Chandar, K. Criterion for initiation of cracks under mixed-mode I+ III loading. *International journal of fracture* **165**, 175-188 (2010).
81. Schwaab, M.-É., Biben, T., Santucci, S., Gravouil, A. y Vanel, L. Interacting cracks obey a multiscale attractive to repulsive transition. *Physical Review Letters* **120**, 255501 (2018).
82. Kolvin, I., Cohen, G. y Fineberg, J. Topological defects govern crack front motion and facet formation on broken surfaces. *Nature materials* **17**, 140-144 (2018).
83. Cignoni, P. *y col.* Meshlab: an open-source mesh processing tool. en *Eurographics Italian chapter conference* **2008** (2008), 129-136.
84. Vollmer, J., Mencl, R. y Mueller, H. *Improved laplacian smoothing of noisy surface meshes* en *Computer graphics forum* **18** (1999), 131-138.
85. Garcia, D. Robust smoothing of gridded data in one and higher dimensions with missing values. *Computational statistics & data analysis* **54**, 1167-1178 (2010).
86. Garcia, D. A fast all-in-one method for automated post-processing of PIV data. *Experiments in fluids* **50**, 1247-1259 (2011).

87. Sneddon, I. The distribution of stress in the neighborhood of a crack in an elastic solid. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* **187**, 1934-1990 (1946).
88. Kassir, M. y Sih, G. C. Three-dimensional stress distribution around an elliptical crack under arbitrary loadings. *Journal of Applied Mechanics* (1966).
89. Nikishkov, G., Park, J. y Atluri, S. SGBEM-FEM alternating method for analyzing 3D non-planar cracks and their growth in structural components. *CMES- Computer Modeling in Engineering and Sciences* **2**, 401-422 (2001).
90. Pham, K. y Ravi-Chandar, K. Further examination of the criterion for crack initiation under mixed-mode I+ III loading. *International Journal of Fracture* **189**, 121-138 (2014).
91. Thomas, R. N., Paluszny, A. y Zimmerman, R. W. Quantification of fracture interaction using stress intensity factor variation maps. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **122**, 7698-7717 (2017).
92. Lam, K. y Phua, S. Multiple crack interaction and its effect on stress intensity factor. *Engineering Fracture Mechanics* **40**, 585-592 (1991).
93. Kashchiev, D. *Nucleation* (Elsevier, Oxford, 2000).
94. Kelton, K. y Greer, A. L. *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology* (Elsevier, Oxford, 2010).
95. Sadoc, J.-F. y Mosseri, R. *Geometrical frustration* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
96. Kléman, M. Effect of frustration in liquid crystals and polymers. *Physica Scripta* **1987**, 565 (1987).
97. Binder, K. y Young, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern physics* **58**, 801 (1986).
98. Grason, G. M. Perspective: Geometrically frustrated assemblies. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 110901 (2016).
99. Bausch, A. y col. Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science* **299**, 1716-1718 (2003).

100. Irvine, W. T., Vitelli, V. y Chaikin, P. M. Pleats in crystals on curved surfaces. *Nature* **468**, 947-951 (2010).
101. Yu, B. *y col.* Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. *Physical review letters* **96**, 138306 (2006).
102. Chantawansri, T. L. *y col.* Self-consistent field theory simulations of block copolymer assembly on a sphere. *Physical Review E* **75**, 031802 (2007).
103. Vega, D. A. *y col.* Coupling between mean curvature and textures in block copolymer thin films deposited on curved substrates. *Soft Matter* **9**, 9385-9391 (2013).
104. Lopez-Leon, T., Koning, V., Devaiah, K., Vitelli, V. y Fernandez-Nieves, A. Frustrated nematic order in spherical geometries. *Nature Physics* **7**, 391-394 (2011).
105. Napoli, G. y Vergori, L. Extrinsic curvature effects on nematic shells. *Physical review letters* **108**, 207803 (2012).
106. Li, S., Hill, C. P., Sundquist, W. I. y Finch, J. T. Image reconstructions of helical assemblies of the HIV-1 CA protein. *Nature* **407**, 409 (2000).
107. Menou, L. *Elasticity of viral capsids and topological defects* Tesis doct. (Université de Lyon, 2020).
108. Struik, D. J. *Lectures on classical differential geometry* (Courier Corporation, North Chelmsford, 1961).
109. Lipowsky, P., Bowick, M. J., Meinke, J. H., Nelson, D. R. y Bausch, A. R. Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars. *Nature materials* **4**, 407-411 (2005).
110. Meng, G., Paulose, J., Nelson, D. R. y Manoharan, V. N. Elastic instability of a crystal growing on a curved surface. *Science* **343**, 634-637 (2014).
111. Schneider, S y Gompper, G. Shapes of crystalline domains on spherical fluid vesicles. *EPL (Europhysics Letters)* **70**, 136 (2005).
112. Köhler, C., Backofen, R. y Voigt, A. Stress induced branching of growing crystals on curved surfaces. *Physical review letters* **116**, 135502 (2016).

113. Gómez, L. R., García, N. A., Vitelli, V., Lorenzana, J. y Vega, D. A. Phase nucleation in curved space. *Nature communications* **6**, 6856 (2015).
114. Warren, J. A., Kobayashi, R., Lobkovsky, A. E. y Carter, W. C. Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials. *Acta Materialia* **51**, 6035-6058 (2003).
115. Langer, J. S. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Reviews of modern physics* **52**, 1 (1980).
116. Kobayashi, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **63**, 410-423 (1993).
117. Yu, H. *y col.* Tilt grain boundary topology induced by substrate topography. *ACS nano* **11**, 8612-8618 (2017).
118. Vitelli, V., Lucks, J. B. y Nelson, D. R. Crystallography on curved surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 12323-12328 (2006).
119. Armon, S., Aharoni, H., Moshe, M. y Sharon, E. Shape selection in chiral ribbons: From seed pods to supramolecular assemblies. *Soft Matter* **10**, 2733-2740 (2014).
120. Li, S., Zandi, R., Travasset, A. y Grason, G. M. Ground states of crystalline caps: Generalized jellium on curved space. *Physical review letters* **123**, 145501 (2019).
121. García, N. A., Pezzutti, A. D., Register, R. A., Vega, D. A. y Gómez, L. R. Defect formation and coarsening in hexagonal 2D curved crystals. *Soft Matter* **11**, 898-907 (2015).
122. Panahandeh, S. *y col.* How a virus circumvents energy barriers to form symmetric shells. *ACS nano* **14**, 3170-3180 (2020).
123. Ortellado, L. y Gómez, L. R. Phase Field Modeling of Dendritic Growth on Spherical Surfaces. *Frontiers in Materials* **7**, 163 (2020).
124. Kobayashi, R., Warren, J. A. y Carter, W. C. A continuum model of grain boundaries. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **140**, 141-150 (2000).
125. Provatas, N. y Elder, K. *Phase-field methods in materials science and engineering* (John Wiley & Sons, Weinheim, 2011).

126. Elder, K. R., Katakowski, M., Haataja, M. y Grant, M. Modeling Elasticity in Crystal Growth. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245701 (2002).
127. Gómez, L. R., Vallés, E. M. y Vega, D. A. Lifshitz-Safran Coarsening Dynamics in a 2D Hexagonal System. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 188302 (18 2006).
128. Alster, E., Elder, K. R., Hoyt, J. J. y Voorhees, P. W. Phase-field-crystal model for ordered crystals. *Phys. Rev. E* **95**, 022105 (2017).
129. Mendoza, C. I. y Reguera, D. Shape selection and mis-assembly in viral capsid formation by elastic frustration. *eLife* **9**, e52525 (2020).
130. Mitchell, N. P. *y col.* Conforming nanoparticle sheets to surfaces with Gaussian curvature. *Soft Matter* **14**, 9107-9117 (2018).
131. Zel'Dovich, Y. B. y Raizer, Y. P. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena* (Courier Corporation, New York, 2002).
132. Meyers, M. A. *Dynamic behavior of materials* (John wiley & sons, New York, 1994).
133. Bourne, N. *Materials in mechanical extremes: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2013).
134. Duvall, G. y Graham, R. Phase transitions under shock-wave loading. *Reviews of Modern Physics* **49**, 523 (1977).
135. Kadau, K., Germann, T. C., Lomdahl, P. S. y Holian, B. L. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves. *Science* **296**, 1681-1684 (2002).
136. Shojaei, B., Najafi, M., Yazdanbakhsh, A., Abtahi, M. y Zhang, C. A review on the applications of polyurea in the construction industry. *Polymers for Advanced Technologies* **32**, 2797-2812 (2021).
137. Mills, N., Fitzgerald, C., Gilchrist, A. y Verdejo, R. Polymer foams for personal protection: cushions, shoes and helmets. *Composites science and technology* **63**, 2389-2400 (2003).
138. Hadjichristidis, N., Pispas, S. y Floudas, G. *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications* (John Wiley & Sons, New York, 2003).

139. Barsoum, R. G. S. *Elastomeric polymers with high rate sensitivity: applications in blast, shockwave, and penetration mechanics* (William Andrew, Norwich, 2015).
140. Tant, M. R., Mauritz, K. A. y Wilkes, G. L. *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications* (Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2012).
141. Denissen, W., Winne, J. M. y Du Prez, F. E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical science* **7**, 30-38 (2016).
142. Hopkinson, B. X. A method of measuring the pressure produced in the detonation of high, explosives or by the impact of bullets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **213**, 437-456 (1914).
143. Kolsky, H. An investigation of the mechanical properties of materials at very high rates of loading. *Proceedings of the physical society. Section B* **62**, 676 (1949).
144. Field, J. E., Walley, t. M., Proud, W., Goldrein, H. y Siviour, C. Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies. *International journal of impact engineering* **30**, 725-775 (2004).
145. Gama, B. A., Lopatnikov, S. L. y Gillespie Jr, J. W. Hopkinson bar experimental technique: a critical review. *Appl. Mech. Rev.* **57**, 223-250 (2004).
146. Kawai, N., Tsurui, K., Hasegawa, S. y Sato, E. Single microparticle launching method using two-stage light-gas gun for simulating hypervelocity impacts of micrometeoroids and space debris. *Review of Scientific Instruments* **81**, 115105 (2010).
147. Moritoh, T., Kawai, N., Nakamura, K. G. y Kondo, K.-i. Optimization of a compact two-stage light-gas gun aiming at a velocity of 9 km/s. *Review of Scientific Instruments* **72**, 4270-4272 (2001).
148. Swift, D. C. *y col.* Laser-launched flyer plates for shock physics experiments. *Review of scientific instruments* **76**, 093907 (2005).
149. Brown, K. E., Shaw, W. L., Zheng, X. y Dlott, D. D. Simplified laser-driven flyer plates for shock compression science. *Review of Scientific Instruments* **83**, 103901 (2012).

150. Zhou, X., Miao, Y.-R., Shaw, W. L., Suslick, K. S. y Dlott, D. D. Shock wave energy absorption in metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 2220-2223 (2019).
151. Uhlig, W. C., Berning, P. R., Bartkowski, P. T. y Coppinger, M. J. Electrically-launched mm-sized hypervelocity projectiles. *International Journal of Impact Engineering* **137**, 103441 (2020).
152. Thornhill, T., Chhabildas, L., Reinhart, W. y Davidson, D. Particle launch to 19 km/s for micro-meteoroid simulation using enhanced three-stage light gas gun hypervelocity launcher techniques. *International journal of impact engineering* **33**, 799-811 (2006).
153. Piekutowski, A. y Poormon, K. Development of a three-stage, light-gas gun at the University of Dayton Research Institute. *International journal of impact engineering* **33**, 615-624 (2006).
154. Xie, W. y Lee, J.-H. Dynamics of entangled networks in ultrafast perforation of polystyrene nanomembranes. *Macromolecules* **53**, 1701-1705 (2020).
155. Xie, W. y col. Dynamics and extreme plasticity of metallic microparticles in supersonic collisions. *Scientific reports* **7**, 5073 (2017).
156. Chen, S. H., Souna, A. J., Soles, C. L., Stranick, S. J. y Chan, E. P. Using microprojectiles to study the ballistic limit of polymer thin films. *Soft Matter* **16**, 3886-3890 (2020).
157. Carter, W. J. y Marsh, S. P. *Hugoniot equation of state of polymers* inf. téc. (Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States), 1995).
158. Mocker, A. y col. A 2 MV Van de Graaff accelerator as a tool for planetary and impact physics research. *Review of Scientific Instruments* **82**, 095111 (2011).
159. Burchell, M. J., Cole, M. J., McDonnell, J. y Zarnecki, J. C. Hypervelocity impact studies using the 2 MV Van de Graaff accelerator and two-stage light gas gun of the University of Kent at Canterbury. *Measurement Science and Technology* **10**, 41 (1999).
160. Hasegawa, S. y col. Microparticle acceleration for hypervelocity experiments by A 3.75 MV van de Graaff accelerator and a 100KV electrostatic accelerator in Japan. *International journal of impact engineering* **26**, 299-308 (2001).

161. Shibata, H. *y col.* Microparticle acceleration by a Van de Graaff accelerator and application to space and material sciences. *Radiation Physics and Chemistry* **60**, 277-282 (2001).
162. Kinslow, R. E. *High-velocity impact phenomena* (Elsevier, New York/London, 2012).
163. Chantawansri, T. L., Sirk, T. W., Byrd, E. F., Andzelm, J. W. y Rice, B. M. Shock Hugoniot calculations of polymers using quantum mechanics and molecular dynamics. *The Journal of chemical physics* **137**, 204901 (2012).
164. Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers* (Oxford university press, New York, 1998).
165. Hamley, I. Nanostructure fabrication using block copolymers. *Nanotechnology* **14**, R39 (2003).
166. Park, C., Yoon, J. y Thomas, E. L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **44**, 6725-6760 (2003).
167. Kim, H.-C., Park, S.-M. e Hinsberg, W. D. Block copolymer based nanostructures: materials, processes, and applications to electronics. *Chemical reviews* **110**, 146-177 (2010).
168. Arman, B., Reddy, A. S. y Arya, G. Viscoelastic properties and shock response of coarse-grained models of multiblock versus diblock copolymers: Insights into dissipative properties of polyurea. *Macromolecules* **45**, 3247-3255 (2012).
169. Grujicic, M *y col.* Molecular-level computational investigation of shock-wave mitigation capability of polyurea. *Journal of Materials Science* **47**, 8197-8215 (2012).
170. Zukas, J. A. *High velocity impact dynamics* (Wiley, New York, 1990).
171. Krehl, P. O. *History of shock waves, explosions and impact: a chronological and biographical reference* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008).
172. Dremine, A. N. y Breusov, O. N. Processes occurring in solids under the action of powerful shock waves. *Russian Chemical Reviews* **37**, 392 (1968).
173. Bringa, E. M. *y col.* Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading. *Science* **309**, 1838-1841 (2005).

174. Kadau, K., Germann, T. C., Lomdahl, P. S. y Holian, B. L. Atomistic simulations of shock-induced transformations and their orientation dependence in bcc Fe single crystals. *Physical Review B* **72**, 064120 (2005).
175. Mattsson, T. R. y col. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers. *Physical Review B* **81**, 054103 (2010).
176. Fu, Y., Michopoulos, J. y Song, J.-H. Dynamics response of polyethylene polymer nanocomposites to shock wave loading. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **53**, 1292-1302 (2015).
177. Xie, F., Lu, Z., Yang, Z., Hu, W. y Yuan, Z. Mechanical behaviors and molecular deformation mechanisms of polymers under high speed shock compression: a molecular dynamics simulation study. *Polymer* **98**, 294-304 (2016).
178. O'Connor, T. C. y col. Molecular origins of anisotropic shock propagation in crystalline and amorphous polyethylene. *Physical Review Materials* **2**, 1-16 (2018).
179. Grest, G. S., Lacasse, M. D., Kremer, K. y Gupta, A. M. Efficient continuum model for simulating polymer blends and copolymers. *Journal of Chemical Physics* **105**, 10583-10594 (1996).
180. Kremer, K. y Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics* **92**, 5057-5086 (1990).
181. Murat, M., Grest, G. S. y Kremer, K. Statics and Dynamics of Symmetric Diblock Copolymers: A Molecular Dynamics Study. *Macromolecules* **32**, 595-609 (1999).
182. Anderson, J. A., Glaser, J. y Glotzer, S. C. HOOMD-blue: A Python package for high-performance molecular dynamics and hard particle Monte Carlo simulations. *Computational Materials Science* **173**, 109363 (2020).
183. Gartner, T. E. y Jayaraman, A. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap. *Macromolecules* **52**, 755-786 (2019).
184. Thompson, A. P. y col. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.* **271**, 108171 (2022).

185. Everaers, R., Karimi-Varzaneh, H. A., Fleck, F., Hojdis, N. y Svaneborg, C. Kremer-Grest models for commodity polymer melts: Linking theory, experiment, and simulation at the Kuhn scale. *Macromolecules* **53**, 1901-1916 (2020).
186. Xu, G. *y col.* Acoustic characterization of polydimethylsiloxane for microscale acoustofluidics. *Physical Review Applied* **13**, 054069 (2020).
187. Khrapak, S. A. Sound velocities of Lennard-Jones systems near the liquid-solid phase transition. *Molecules* **25**, 3498 (2020).
188. Arora, A. *y col.* Broadly accessible self-consistent field theory for block polymer materials discovery. *Macromolecules* **49**, 4675-4690 (2016).
189. Matsen, M. W. The standard Gaussian model for block copolymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, R21 (2001).
190. Schuyer, J. Sound velocity in polyethylene. *Journal of Polymer Science* **36**, 475-483 (1959).
191. Davidse, P., Waterman, H. y Westerdijk, J. Sound velocity and young's modulus in polyethylene. *Journal of Polymer Science* **59**, 389-400 (1962).
192. Weissler, A., Fitzgerald, J. W. y Resnick, I. A sound velocity method for determination of molecular weight of liquid polymers. *Journal of Applied Physics* **18**, 434-438 (1947).
193. Rao, M. R. Velocity of sound in liquids and chemical constitution. *The Journal of Chemical Physics* **9**, 682-685 (1941).
194. Matsen, M. W. y Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Physical Review Letters* **72**, 2660 (1994).
195. Rubinstein, M., Colby, R. H. *y col.* *Polymer physics* (Oxford university press, New York, 2003).
196. Semenov, A. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **88**, 1242-1256 (1985).
197. De Gennes, P.-G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The journal of chemical physics* **55**, 572-579 (1971).

198. Rubinstein, M. y Panyukov, S. Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **30**, 8036-8044 (1997).
199. Amundson, K. y Helfand, E. Quasi-static mechanical properties of lamellar block copolymer microstructure. *Macromolecules* **26**, 1324-1332 (1993).
200. Franc, J.-P. y Michel, J.-M. *Fundamentals of cavitation* (Springer science & Business media, Dordrecht, 2006).
201. Grossman, E, Gouzman, I y Verker, R. Debris/micrometeoroid impacts and synergistic effects on spacecraft materials. *MRS bulletin* **35**, 41-47 (2010).
202. Stack, M., Stott, F. y Wood, G. Review of mechanisms of erosion-corrosion of alloys at elevated temperatures. *Wear* **162**, 706-712 (1993).
203. Carter, T. J. Common failures in gas turbine blades. *Engineering Failure Analysis* **12**, 237-247 (2005).
204. Zhang, J. *y col.* Integration of Antifouling and Anti-Cavitation Coatings on Propellers: A Review. *Coatings* **13**, 1619 (2023).
205. Hashim, A. A. *Polymer thin films* (IntechOpen, Rijeka, 2010).
206. Rathfon, J. M., Cohn, R. W., Crosby, A. J., Rothstein, J. P. y Tew, G. N. Confinement effects on chain entanglement in free-standing polystyrene ultrathin films. *Macromolecules* **44**, 5436-5442 (2011).
207. Tsui, O. K. y Zhang, H. Effects of chain ends and chain entanglement on the glass transition temperature of polymer thin films. *Macromolecules* **34**, 9139-9142 (2001).
208. Hyon, J. *y col.* Extreme energy absorption in glassy polymer thin films by supersonic micro-projectile impact. *Materials Today* **21**, 817-824 (2018).
209. Chan, E. P., Xie, W., Orski, S. V., Lee, J.-H. y Soles, C. L. Entanglement density-dependent energy absorption of polycarbonate films via supersonic fracture. *ACS Macro Letters* **8**, 806-811 (2019).
210. García, N. A. y Barrat, J.-L. Entanglement reduction induced by geometrical confinement in polymer thin films. *Macromolecules* **51**, 9850-9860 (2018).

211. Bersted, B. Entanglement network model relating tensile impact strength and the ductile-brittle transition to molecular structure in amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **24**, 37-50 (1979).
212. Graessley, W. W. *The entanglement concept in polymer rheology* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1974).
213. Korolkovas, A., Gutfreund, P. y Barrat, J.-L. Simulation of entangled polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 124113 (2016).
214. Kröger, M., Dietz, J. D., Hoy, R. S. y Luap, C. The Z1+ package: Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in macromolecular systems. *Computer Physics Communications* **283**, 108567 (2023).
215. Korolkovas, A. *y col.* Polymer brush collapse under shear flow. *Macromolecules* **50**, 1215-1224 (2017).
216. Korolkovas, A. 5D Entanglement in Star Polymer Dynamics. *Advanced Theory and Simulations* **1**, 1800078 (2018).
217. Vega, D. A., Lance, P., Zorzi, E., Register, R. A. y Gómez, L. R. Shock compression of semiflexible polymers. *Soft matter* **19**, 6131-6139 (2023).
218. Ortellado, L., Vega, D. A. y Gómez, L. R. Shock melting of lamellae-forming block copolymers. *Physical Review E* **106**, 044502 (2022).
219. Bowman, A. L., Chan, E. P., Lawrimore, W. B. y Newman, J. K. Supersonic impact response of polymer thin films via large-scale atomistic simulations. *Nano Letters* **21**, 5991-5997 (2021).
220. Zhu, Y., Giuntoli, A., Hansoge, N., Lin, Z. y Keten, S. Scaling for the inverse thickness dependence of specific penetration energy in polymer thin film impact tests. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **161**, 104808 (2022).
221. Cheng, Y. *y col.* Scaling Law for Impact Resistance of Amorphous Alloys Connecting Atomistic Molecular Dynamics with Macroscale Experiments. *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, 13449-13459 (2023).
222. Vega, D. A. *Propiedades Viscoelásticas de polímeros. Estudio Teórico-Experimental de Redes con Cadenas Pendientes* Tesis doct. (Universidad Nacional del Sur, 1999).

223. Lemaire, E, Levitz, P, Daccord, G y Van Damme, H. From viscous fingering to viscoelastic fracturing in colloidal fluids. *Physical review letters* **67**, 2009 (1991).
224. Saito, H., Takeoka, Y. y Watanabe, M. Simple and precision design of porous gel as a visible indicator for ionic species and concentration. *Chem. Commun.*, 2126-2127 (2003).
225. Sieradzki, K y Li, R. Fracture behavior of a solid with random porosity. *Physical review letters* **56**, 2509 (1986).
226. Dunn, D. E., LaFountain, L. J. y Jackson, R. E. Porosity dependence and mechanism of brittle fracture in sandstones. *Journal of Geophysical Research* **78**, 2403-2417 (1973).
227. Richard, H. y Kuna, M. Theoretical and experimental study of superimposed fracture modes I, II and III. *Engineering fracture mechanics* **35**, 949-960 (1990).
228. Zhuang, S., Ravichandran, G. y Grady, D. E. An experimental investigation of shock wave propagation in periodically layered composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **51**, 245-265 (2003).
229. Nelson, D. R. *Defects and geometry in condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
230. Vitelli, V. y Nelson, D. R. Defect generation and deconfinement on corrugated topographies. *Physical Review E* **70**, 051105 (2004).
231. Tarjus, G., Sausset, E. y Viot, P. Statistical mechanics of liquids and fluids in curved space. *Advances in Chemical Physics* **148**, 251 (2012).
232. García, N. A., Register, R. A., Vega, D. A. y Gómez, L. R. Crystallization dynamics on curved surfaces. *Physical Review E* **88**, 012306 (2013).
233. Gómez, L. R., García, N. A., Vega, D. A. y Lorenzana, J. Thermal properties of vortices on curved surfaces. *Physical Review E* **97**, 012117 (2018).
234. Horsley, E. M., Lavrentovich, M. O. y Kamien, R. D. Aspects of nucleation on curved and flat surfaces. *The Journal of chemical physics* **148**, 234701 (2018).
235. Köhler, C, Backofen, R y Voigt, A. Relaxation of curvature-induced elastic stress by the Asaro-Tiller-Grinfeld instability. *EPL (Europhysics Letters)* **111**, 48006 (2015).

236. Ma, L. *y col.* Growth of curved crystals: competition between topological defect nucleation and boundary branching. *Soft Matter* **15**, 4391-4400 (2019).
237. Wang, K. *y col.* Strain tolerance of two-dimensional crystal growth on curved surfaces. *Science Advances* **5**, eaav4028 (2019).
238. Paquay, S., Both, G.-J. *y van der Schoot, P.* Impact of interaction range and curvature on crystal growth of particles confined to spherical surfaces. *Physical Review E* **96**, 012611 (2017).
239. Bihl, T., Sadafi, F.-Z., Seifert, U., Taylor, R. K. *y Smith, A.-S.* Radial growth in 2d revisited: the effect of finite density, binding affinity, reaction rates, and diffusion. *Advanced Materials Interfaces* **4**, 1600310 (2017).
240. Ahmadi, S. F., Nath, S., Kingett, C. M., Yue, P. *y Boreyko, J. B.* How soap bubbles freeze. *Nature communications* **10**, 2531 (2019).
241. Dharmavaram, S., Xie, F., Klug, W., Rudnick, J. *y Bruinsma, R.* *Physical Review E* **95**, 062402 (2017).
242. Ganser, B. K., Li, S., Klishko, V. Y., Finch, J. T. *y Sundquist, W. I.* Assembly and analysis of conical models for the HIV-1 core. *Science* **283**, 80-83 (1999).
243. O'Neill, B. *Elementary differential geometry* (Academic Press, New York, 1997).
244. Dobravec, T., Mavrič, B. *y Šarler, B.* Reduction of discretisation-induced anisotropy in the phase-field modelling of dendritic growth by meshless approach. *Computational Materials Science* **172**, 109166 (2020).
245. Ivantsov, G. *The temperature field around a spherical, cylindrical, or pointed crystal growing in a cooling solution* en *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **58** (1947), 567-569.
246. Brener, E. *y Mel'nikov, V.* Pattern selection in two-dimensional dendritic growth. *Advances in Physics* **40**, 53-97 (1991).
247. Brower, R. C., Kessler, D. A., Koplik, J. *y Levine, H.* Geometrical models of interface evolution. *Physical Review A* **29**, 1335 (1984).
248. Kessler, D. A., Koplik, J. *y Levine, H.* Geometrical models of interface evolution. II. Numerical simulation. *Physical Review A* **30**, 3161 (1984).

249. Parisio, F., Moraes, F., Miranda, J. A. y Widom, M. Saffman-Taylor problem on a sphere. *Physical Review E* **63**, 036307 (2001).
250. Vega, D. A. y Gómez, L. R. Spinodal-assisted nucleation during symmetry-breaking phase transitions. *Physical Review E* **79**, 051607 (2009).
251. Thomé, H, Rabaud, M, Hakim, V y Couder, Y. The Saffman–Taylor instability: From the linear to the circular geometry. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* **1**, 224-240 (1989).
252. Lee, C. *y col.* Phase-field computations of anisotropic ice crystal growth on a spherical surface. *Computers & Mathematics with Applications* **125**, 25-33 (2022).
253. DeVries, G. A. *y col.* Divalent metal nanoparticles. *Science* **315**, 358-361 (2007).
254. Levy, N *y col.* Strain-induced pseudo–magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles. *Science* **329**, 544-547 (2010).



Phase Field Modeling of Dendritic Growth on Spherical Surfaces

Laureano Ortellado and Leopoldo R. Gómez*

Department of Physics, Universidad Nacional del Sur—IFISUR—CONICET, Bahía Blanca, Argentina

The spontaneous formation of a crystal phase is one of the most common and beautiful pattern formation mechanisms in nature. Different instabilities in the crystal interface may lead to the growth of ramified structures, known as dendritic crystal growth. In this work, we use a Phase Field Model and numerical simulations to study 2D dendritic growth on curved surfaces. We show how the degree of ramification of a growing nucleus is modified by the underlying curvature of the substrate.

Keywords: dendritic growth, phase field, curvature, crystal interface, spherical substrate

1. INTRODUCTION

The formation of a crystalline structure from an initial liquid phase (crystallization), is one of the richest pattern formation processes, with deep consequences in condensed matter physics and chemistry, material science, and even biology (Kashchiev, 2000; Kelton and Greer, 2010). For years this process has been scrutinized by means of experiments, simulations, and mathematical models, in both 3D and 2D systems.

In general, the fundamental mechanism of crystallization is given by nucleation and growth, where an initial fluctuation in the liquid spontaneously forms a small seed of the equilibrium crystal. In the simplest picture, there are only two energies associated with this seed (Kashchiev, 2000; Kelton and Greer, 2010). There is an energy gain due to the formation of a piece of the equilibrium (less energetic) structure. But there is also an energy penalty due to the formation of an interface between the crystal and the liquid. This competition leads to an activated process where only those seeds overcoming a critical size are able to grow, while the rest collapse and disappear by surface tension.

Conventional nucleation and growth commonly leads to the formation of growing compact nuclei, with typical polygonal shapes depending on the anisotropies of the surface tension. However, instabilities in the liquid-crystal interface, originated for example by the diffusion of heat needed in the formation of the crystal phase, may lead to the ramifications of the nuclei, in a process known as dendritic crystal growth (Langer, 1980).

On the other side, in the last years, condensed matter scientists have also begun to study the properties of 2D ordered phases deposited on curved substrates (Nelson, 2002; Vitelli and Nelson, 2004; Vitelli et al., 2006; Irvine et al., 2010; Tarjus et al., 2012; García et al., 2013, 2015; Gómez et al., 2018). In such cases, it has been shown that the underlying curvature of the substrates modifies the structure of the phases, such that topological defects, like dislocations and disclinations, equilibrate and locate on particular regions of the substrate. This is because, on curved geometries, topological defects may help to reduce the strain energy in the ordered phases (crystal or liquid crystal phases).

In the same line, it was recently shown that the curvature of substrates can also affect the crystallization dynamics and mechanism of crystal growth on curved surfaces (Meng et al., 2014; Horsley et al., 2018). This is because curvature modifies the imbalance of volume and surface free energies of nuclei leading to crystallization. For example, in the case of nucleation on spherical

OPEN ACCESS

Edited by:

P. Davide Cozzoli,
University of Salento, Italy

Reviewed by:

Junseok Kim,
Korea University, South Korea
Abhik Narayan Choudhury,
Indian Institute of Science (IISc), India
Božidar Šarler,
University of Ljubljana, Slovenia

*Correspondence:

Leopoldo R. Gómez
lgomez@uns.edu.ar

Specialty section:

This article was submitted to
Colloidal Materials and Interfaces,
a section of the journal
Frontiers in Materials

Received: 16 September 2019

Accepted: 04 May 2020

Published: 03 June 2020

Citation:

Ortellado L. and Gómez LR (2020)
Phase Field Modeling of Dendritic
Growth on Spherical Surfaces.
Front. Mater. 7:163.
doi: 10.3389/fmats.2020.00163

Two-dimensional crystalization on spheres: Crystals grow cracked

Laureano Ortellado , Daniel A. Vega, and Leopoldo R. Gómez ^{*}

Department of Physics, Universidad Nacional del Sur-IFISUR-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina



(Received 22 September 2021; accepted 3 January 2022; published 13 January 2022)

Here we study how curvature affects the structure of two-dimensional crystals growing on spheres. The mechanism of crystal growth is described by means of a Landau model in curved space that accounts for the excess of strain on crystal bonds caused by the substrate's curvature (packing frustration). In curved space elastic energy penalization strongly dictates the geometry of growing crystals. While compact faceted crystals are observed when elastic energy contribution can be neglected, cracked crystals with ribbonlike forms appear as the main mechanisms to reduce elastic frustration for highly curved systems.

DOI: [10.1103/PhysRevE.105.014801](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.014801)

I. INTRODUCTION

The growth of a two-dimensional (2D) crystal layer on a planar substrate is dictated by the competition between an energy gain, obtained by forming a piece of the equilibrium crystal, and a line tension penalty due to the interface of the nuclei with the surroundings [1,2]. This free-energy competition produces a critical size for crystal growth. Only those nuclei overcoming this critical size can grow by adding crystal particles to their surface. Sub-critical nuclei collapse by surface tension. In addition to this simple mean-field description of the nucleation and growth, some complexities may arise from different energy exchange mechanisms, limited particle's diffusion, and anisotropic nuclei line tension, between other effects, which can lead to a variety of dynamics and nuclei shapes [1,2].

On the contrary, it could be simply impossible to grow a perfect crystal on a curved substrate [3]. This is because the underlying curvature may induce distortions of the crystal lattice, increasing its strain energy (an effect known as geometric frustration) [4,5]. In this sense, depending on the underlying geometry, a crystal may need to be highly deformed to wrap on the curved surface, increasing thus the elastic energy of the lattice structure. For example, the free energy of a perfect circular crystal of size R growing on a sphere of radius a (spherical cap) has been modeled through the free energy [6,7]:

$$\Delta F_{\text{cap}} = 2\pi R\gamma - \pi|\Delta f|R^2 + \frac{\pi}{384}Y\frac{R^6}{a^4}, \quad (1)$$

where Y is the two-dimensional Young's modulus of the crystal, Δf is the energy difference between crystal and melt, and γ is the line tension of the interface between the two regions.

In this equation, the first two terms represent the competition between surface and line tension energies discussed above. The last term is a free-energy penalization induced by the substrate's nonplanar geometry, which inhibits fur-

ther growth of the nuclei beyond the equilibrium size $R_{\text{eq}} \sim (\Delta f/Y)^{\frac{1}{4}}a$ [7]. In a planar domain, it is also possible to frustrate a crystal under stress if the intrinsic curvature is associated with the interactions of the particles [8].

However, growing nuclei on curved surfaces could reduce the elastic frustration in two ways. One possibility is by the inclusion of topological defects while growing [9,10]. This is because topological defects can contribute to reducing elastic distortions on the lattice, allowing further propagation. The other possibility is by changing the shape of the crystal to ribbonlike or ramified structures, which has been recently observed in experiments with colloidal crystals growing in spheres [7], in Monte Carlo simulations of self-assembly of viral capsids [11], and phase field simulations [12,13].

In this work, we study the process of isothermal crystallization on spherical substrates by using a free-energy functional which takes into account the elastic stress induced by geometric frustration. We show that elastic stress dictates the growth pathway. Growing crystals may change their shape and also crack, depending on the substrate's curvature and lattice rigidity.

II. MODEL

In Landau's theory of phase transitions, the free-energy functional of the system is expanded in terms of an appropriate order parameter $\Phi(\mathbf{r})$, which is mainly related to the underlying symmetries of the system [14]. In studies of crystallization, the complex order parameter Φ is commonly chosen as scalar function representing the local density and orientation of the material, and the dynamics of the phase transition can be studied through a relaxational equation of the form [15]

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\mu \frac{\delta F}{\delta \Phi}, \quad (2)$$

where μ is the mobility coefficient of the system, F depends on the details of the system studied, and $\delta F/\delta \Phi$ is the functional derivative of F in terms of the complex order parameter Φ .

^{*}lgomez@uns.edu.ar

Shock melting of lamellae-forming block copolymersLaureano Ortellado , Daniel A. Vega, and Leopoldo R. Gómez **Department of Physics, Universidad Nacional del Sur-IFISUR-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina*

(Received 7 March 2022; accepted 15 September 2022; published 4 October 2022)

While the propagation of shocks through monoatomic liquids and solids is now well understood, the response of macromolecular systems to shock compression remains far less studied. Here we use molecular dynamics simulations to study the shock compression of diblock copolymers assembled in a lamellae morphology, which may display outstanding ballistic performance. For the first time, we show that the morphologies observed after the passage of the shock resemble those observed at equilibrium, at a temperature dictated by the compression velocity. In copolymers, shock compression leads to a decrease in the lamellae period, favoring the mixing of the polymer blocks, such that strongly segregated initial morphologies evolve into less segregated phases after the passage of the shock, or can even melt into an isotropic phase for strong shocks.

DOI: [10.1103/PhysRevE.106.044502](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.106.044502)**I. INTRODUCTION**

Block copolymers are materials obtained by joining two or more blocks of polymer chains through covalent bonds [1,2]. The simplest diblock copolymers are obtained by joining two chains of chemically different species *A* and *B*. When the blocks that form the copolymer are immiscible, the whole system self-assembles below a characteristic temperature T_{ODT} in a variety of ordered structures. The self-assembled morphologies (including between other lamellae, hexagonally close-packed cylinders, and spheres ordered in a cubic lattice) depend on the block volume fraction and temperature, displaying lattice parameters in the range of nanometers ($\sim 30 - 500$ nm) [1,2].

The properties and applications of block copolymer systems have been extensively investigated through experiments, simulations, and theoretical calculations. Part of the large interest in these materials comes from the possible applications in nanotechnology, which among others include nanolithography masks, photonic crystals, and sensors [3–5].

In addition, in recent years it has also been observed that some copolymers may display shock mitigation properties and outstanding ballistic performance [6–9]. Recently, Lee *et al.* have experimentally explored the ability of lamellae forming diblock copolymers to absorb the impact of microprojectiles [8]. It was shown that the microstructure dissipates the impact energy via a variety of mechanisms, including layer kinking, compression and domain fragmentation, and chain mixing to form an amorphous phase.

Shock compression is one of the hardest conditions to test material response and integrity. Here, the local increase of pressure due to the passage of the shock front, may induce a strong nonlinear response in the material, which can even produce its failure or fracture [10,11]. Although shock waves have been studied for almost a century by now [12], most

of the works have focused on the propagation of shocks in low molecular condensed matter systems, like simple gases and liquids, or crystalline solids. In all these systems, the passage of the shock produces an adiabatic phase transition, modifying the material properties. For example, in crystalline solids, shock compression may lead to the transition to more compact structures (from *BCC* to *FCC* ordering, between others), the sudden proliferation and motion of dislocations, and grain boundaries [10,13–16].

Contrary to low molecular condensed matter, systems formed by macromolecular assemblies, like polymers or block copolymers, display a large spectrum of relaxation times, and the equilibration of the whole system can take much longer. Thus, it is not clear how macromolecular systems would respond to shock compression or if the shocks induce well-defined adiabatic phase transitions in the material. In this sense, shock compression experiments in several homopolymers revealed a high-pressure transformation (in the range 20 – 30 GPa), which could be associated with a high pressure induced crossbonding in the polymer chains [17,18].

In this work, we use molecular dynamics simulations to study the shock compression of diblock copolymers with lamellae morphology. We show that the passage of the shock produces a decrease in both, the lamellae period, and the degree of segregation in the structure. We show that the final states obtained after the passage of the shocks are similar to the ones obtained at equilibrium, at a temperature which is set by the compression velocity.

II. MODEL

Due to our interest in polymeric nanostructure and the large spatial and temporal scales inherent to these systems, it is possible to use a molecular dynamics approach using a coarse-grained model that allows the study of microscopic relaxation mechanisms under extreme stress-strain events [6,19,20]. These techniques have been used to study shock waves in different materials such as solids, fluids, and

*lgomez@uns.edu.ar

A device for studying fluid-induced cracks under mixed-mode loading conditions using x-ray tomography

Cite as: *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 073902 (2023); doi: [10.1063/5.0145709](https://doi.org/10.1063/5.0145709)

Submitted: 7 February 2023 • Accepted: 5 July 2023 •

Published Online: 19 July 2023



View Online



Export Citation



CrossMark

Angel Santarossa,¹  Laureano Ortellado,²  Achim Sack,¹  Leopoldo R. Gómez,^{2,a)} 
and Thorsten Pöschel^{1,b)} 

AFFILIATIONS

¹Institute for Multiscale Simulations, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Cauerstraße 3, 91058 Erlangen, Germany

²Department of Physics, Universidad Nacional del Sur-IFISUR-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed: lgomez@uns.edu.ar

^{b)} Electronic mail: thorsten.poeschel@fau.de

ABSTRACT

We introduce an innovative instrument designed to investigate fluid-induced fractures under mixed loading conditions, including uniaxial tension and shear stress, in gels and similar soft materials. Equipped with sensors for measuring force, torque, and fluid pressure, the device is tailored for compatibility with x-ray tomography scanners, enabling non-invasive 3D analysis of crack geometries. To showcase its capabilities, we conducted a study examining crack-front segmentation in a hydrogel subjected to air pressure and a combination of tension and shear stress.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0145709>

I. INTRODUCTION

Hydraulic fracturing, commonly known as fracking, is a prevalent method for stimulating hydrocarbon production by creating a network of fractures around a wellbore.^{1,2} This process involves injecting high-pressure fluid into the rock, resulting in a network of fractures that enhance the reservoir's permeability and increase the surface area for hydrocarbon production. However, current techniques can only recover a small percentage of the estimated hydrocarbons within the rock.^{1,2}

Although enhanced oil recovery is a primary application of hydraulic fracturing, it is also employed in various other contexts. For instance, fracking is used in carbon sequestration, where carbon dioxide is injected into underground rock formations to mitigate greenhouse gas emissions.³ Moreover, natural occurrences of hydraulic fracturing can arise from magmatic intrusions⁴ and water-driven vertical crevassing in glaciers.^{5,6} To optimize production and maintain environmental sustainability,⁷ a comprehensive understanding of the physical mechanisms governing fracture and extraction is essential.

The process of hydraulic fracturing is complex and depends on the solid's anisotropy and the fluid injection's rheology.⁸ Reliable physical models are essential to understand the geometry of fractures. Although hydraulic fracturing has been extensively studied theoretically and numerically,^{9,10} there is comparatively less experimental work on the subject. Only a small number of experiments on the detailed fracture geometry of hydraulic fractures have been reported. In the late 1950s, Hubbert and Willis conducted early qualitative laboratory experiments.¹¹ Subsequently, various groups carried out shape measurements of penny-shaped crack tips.^{12–15} More recently, the dynamics of the formation and evolution of hydraulic fractures in hydrogels have been studied, revealing the formation of step lines due to the interaction between the fragmentation front and material heterogeneity.¹⁶

In general, any type of fracture can be decomposed into three linearly independent modes (Fig. 1).¹⁷ Mode I is the opening mode, which is caused by injecting the fluid and is always the driving mode of hydraulic fracture. Modes II and III are shear modes, which have different effects on fractures. Mode II results in a deviation of the fracture path, while mode III leads to the breaking or segmentation