



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
Dpto. Mecánica de los Medios Continuos y Teoría de Estructuras

TESIS DOCTORAL

MODELO MECANO-QUÍMICO-DIFUSIVO FENOMENOLÓGICO
DE AUTORREPARACIÓN: IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA Y
SIMULACIÓN CON APLICACIÓN A MATERIALES
ESTRUCTURALES

Autor

Abraham Aliko Benítez

Director

José Antonio Sanz Herrera

Junio 2017

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	27
1.1. Antecedentes y motivación del trabajo	27
1.2. Concepto de material autorreparable	29
1.3. <i>Engineered Cementitious Composites</i> (ECC)	38
1.4. Revisión del fenómeno de autorreparación en el contexto de otros materiales	40
1.4.1. Autorreparación de tejidos biológicos	40
1.4.2. Autorreparación superficial de aleaciones	45
1.5. Objetivos y organización del documento	47
2. MARCO TEÓRICO PARA EL MODELADO DE LA AUTO- RREPARACIÓN EN MATERIALES	49
2.1. Introducción	49
2.1.1. Introducción a la Mecánica del Daño Continuo	49
2.1.2. Introducción al daño reversible	52
2.1.3. Introducción al modelo propuesto	55
2.2. Modelo Matemático	56
2.2.1. Configuraciones	56
2.2.2. Ley constitutiva	60

3. MODELO FENOMENOLÓGICO: LEYES DE DAÑO Y RECUPERACIÓN	65
3.1. Introducción	65
3.2. Leyes de daño y recuperación	66
3.3. Implementación numérica del modelo	72
3.4. Resultados	77
3.4.1. Ejemplo teórico de aplicación	77
3.4.2. Ejemplo de aplicación: Viga estructural en T	79
4. MODELO QUÍMICO-DIFUSIVO PARA LA AUTORRECUPERACIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURALES	101
4.1. Introducción	101
4.2. Modelo teórico. Especies y reacciones	102
4.3. Evolución temporal de las especies del modelo	106
4.4. Ecuación reacción-difusión	107
4.5. Definición de daño y recuperación	108
4.6. Formulación adimensional del problema	110
5. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA Y RESULTADOS	113
5.1. Introducción	113
5.2. Discretización temporal	114
5.3. Discretización espacial	115
5.4. Resultados	117
5.4.1. Espécimen prismático	119
5.4.2. Viga en T	121
5.5. Discusión	122

6. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA DEL MODELO ACOPLADO MECANO-QUÍMICO-DIFUSIVO. RESULTADOS	131
6.1. Introducción	131
6.2. Implementación numérica	132
6.3. Resultados	135
6.3.1. Ejemplo de aplicación	135
6.3.2. Comportamiento cíclico	137
6.3.3. Daño y recuperación	141
6.4. Discusión	147
7. CONCLUSIONES Y DESARROLLO FUTURO	151
7.1. Conclusiones	151
7.2. Desarrollo futuro	153
7.2.1. Coeficiente de difusión dependiente de la variable daño . .	154
7.2.2. Campaña experimental de ensayos	155

Lista de Figuras

1.1.	<i>Posibles causas de autorreparación: (a) formación de carbonato cálcico, (b) sedimentación de partículas e impurezas, (c) hidratación continuada de partículas de cemento, (d) expansión de la matriz de cemento [Ter Heide, 2005].</i>	31
1.2.	<i>Observación mediante microscopio de precipitados de carbonato cálcico formados mediante el proceso de recuperación.</i>	31
1.3.	<i>(a) Fibras de vidrio huecas y (b) Representación visual del daño ocasionado en una lámina de material compuesto a través de la acción de un líquido fluorescente que emerge de las fibras de vidrio huecas [Pang and Bond, 2005].</i>	33
1.4.	<i>Diagrama esquemático de un sistema de suministro de agente reparador externo[Mihashi et al., 2000, Joseph et al., 2007].</i>	33
1.5.	<i>Enfoque básico del modelo de microencapsulamiento: (i) las grietas se propagan por la matriz; (ii) la grieta rompe la microcápsula, liberándose el agente reparador por la grieta mediante la acción capilar; (iii) el agente reparador contacta con el catalizador, produciéndose la polimerización y el consiguiente cierre de grieta [White et al., 2001].</i>	34

1.6.	<i>Imagen obtenida mediante microscopía electrónica (ESEM) en la que se muestra una microcápsula rota [White et al., 2001].</i>	35
1.7.	<i>Representación esquemática de la reparación de una grieta mediante el uso de bacterias. Las bacterias en las caras de la grieta que se van formando, se activan debido a la interacción del agua, comienzan a reproducirse y precipitan carbonato cálcico como parte de su metabolismo, el cual sella la grieta y protege a la armadura interior de posibles ataques químicos desde el exterior [Jonkers et al., 2008].</i>	37
1.8.	<i>Curva tensión-deformación y evolución del Crack Width de un ECC [Li, 2003].</i>	39
2.1.	<i>Representación esquemática de un volumen representativo dañado [Lemaitre and Chaboche, 1990].</i>	51
2.2.	<i>Representación esquemática de la curva tensión-deformación durante la carga (tramo “AB”), descarga (tramo “BC”) y vuelta a cargar (tramo “CD”) [Darabi et al., 2012].</i>	55
2.3.	<i>Representación esquemática de un cilindro cargado a tracción con una carga “T” y en el que se muestran partes dañadas y que han sido reparadas [Darabi et al., 2012].</i>	57
2.4.	<i>(a) la configuración nominal; (b) la configuración reparada; (c) la configuración efectiva [Darabi et al., 2012].</i>	58
2.5.	<i>Representación esquemática de tres posibles caminos de descarga a partir del punto “A” [Darabi et al., 2012].</i>	61
2.6.	<i>Representación esquemática del concepto de tensión efectiva y equivalencia de deformaciones [Lemaitre and Chaboche, 1990].</i>	63

3.1.	<i>Resultados experimentales y predicciones del modelo con y sin el modelo de daño con recuperación incluida para un ensayo uniaxial en compresión para diferentes tiempos de carga (LT) y de descarga (UT) con una tensión aplicada de 1500 KPa y a una temperatura de 20°C. (a) LT = 120 s y UT = 100 s; (b) LT = 60 s y UT = 100 s; (c) LT = 60 s y UT = 1500 s. [Darabi et al., 2012].</i>	69
3.2.	<i>Diagrama de flujo en el que se muestra el procedimiento para la implementación numérica mediante un código de elementos finitos del modelo elástico de daño con recuperación.</i>	82
3.3.	<i>Representación esquemática del ejemplo a estudiar. Sólo se aplica carga sobre una de las caras mientras que en el resto de las caras se impiden los desplazamientos en las direcciones normales a las caras, con lo que se consigue un problema con una única deformación en la dirección de la carga aplicada.</i>	83
3.4.	<i>Proceso de carga-descarga para la el ejemplo de la figura 3.3. Diferentes valores de t_R (tiempo de recuperación) se probarán entre ciclos de carga para investigar el nivel de recuperación que se alcanza en la rigidez y resistencia.</i>	83
3.5.	<i>Diagrama tensión-deformación en el caso en el que no se activa la recuperación. La rigidez del material al iniciar el nuevo ciclo de carga es la misma que tenía el material al descargar.</i>	84
3.6.	<i>Diagrama tensión-deformación para diferentes valores de tiempo de recuperación. Las predicciones del modelo muestran el efecto de la recuperación en la rigidez del material, ya que conforme mayor es el tiempo de recuperación t_R mayor es la rigidez del material al cargar de nuevo.</i>	85

3.7.	<i>Evolución del daño efectivo frente al tiempo de recuperación adimensionalizado. Valores más bajos de la variable daño efectivo se obtienen conforme el tiempo de recuperación t_R aumenta.</i>	86
3.8.	<i>Evolución de la recuperación frente al tiempo de recuperación adimensionalizado. Mayor cantidad de material se repara conforme el tiempo de recuperación aumenta.</i>	87
3.9.	<i>Diagrama tensión-deformación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$. . .</i>	88
3.10.	<i>Evolución del daño durante el tiempo de recuperación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$.</i>	89
3.11.	<i>Evolución de la recuperación durante el tiempo de recuperación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$.</i>	90
3.12.	<i>Datos geométricos de la viga en T y mallado con el que se resolverá.</i>	91
3.13.	<i>Esquema de carga-descarga con el que se simulará el problema de la viga en T. Tras la aplicación del primer ciclo de carga hay un periodo de recuperación en el que se activa la recuperación del material. Finalmente se aplica una nueva carga hasta aplicar un desplazamiento sobre una de las alas de la viga en T de 30 mm.</i>	92
3.14.	<i>Representación deformada del volumen para tres instantes de aplicación de la carga distintos: a) cuando la pieza se encuentra en reposo; (b) cuando el desplazamiento es de 18 mm y comienza la descarga; (c) cuando el desplazamiento impuesto es máximo, 30 mm.</i>	93

3.15. <i>Estado de la pieza justo después de haber aplicado el primer ciclo de carga. Se observa como el daño (daño efectivo) se ha propagado por la pieza, concentrándose las zonas más dañadas ahí donde las tensiones son mayores.</i>	94
3.16. <i>Evolución secuencial del daño durante el periodo de recuperación, en la que cada imagen corresponde a un instante posterior de 10 segundos desde que se activa la recuperación. Se observa como el daño efectivo disminuye cuando la recuperación está activa. . . .</i>	95
3.17. <i>Evolución secuencial de la variable recuperación durante el periodo de reposo, en la que cada imagen corresponde a un instante posterior de 10 segundos desde que se activa la recuperación. . . .</i>	96
3.18. <i>Propagación del daño cuando el material se vuelve a cargar tras el periodo de reposo: (a) desplazamiento impuesto = 15 mm; (b) desplazamiento impuesto = 30 mm.</i>	97
3.19. <i>Evolución del daño efectivo durante todo la historia de carga. Se observa como cuando la recuperación está activa el daño efectivo disminuye con el tiempo. Cuando se aplica carga, el daño efectivo aumenta.</i>	97
3.20. <i>Evolución de la variable recuperación durante todo la historia de carga. Se observa como durante el primer ciclo de carga, la recuperación es nula y como cuando el material entra en reposo el valor de la recuperación va creciendo. Cuando se vuelve a aplicar carga, la recuperación disminuye.</i>	98
3.21. <i>Elemento representativo de la malla de elementos finitos que se utilizará para representar la evolución de las variables daño y recuperación durante toda la historia de carga.</i>	99

- 4.1. *Evolución en diferentes etapas de la fase móvil cerrando la grieta:*
 (a) *El daño en el material se representa como un volumen vacío;*
 (b) *y (c) fase móvil rellenando el volumen; (d) el volumen vacío se*
cierra completamente desapareciendo el daño en el material. 104
- 4.2. *Mecanismo de difusión considerado durante el proceso de repara-*
ción: una determinada cantidad de agua enriquecida con CO_2 , i.e.
carbonato CO_3^{2-} , en contacto con una de las caras del volumen re-
presentativo reacciona con los iones de calcio Ca^{2+} embebidos en
la matriz de cemento produciéndose precipitado de carbonato de
calcio $CaCO_3$ 104
- 5.1. *Representación esquemática del problema implementado: sólo una*
de las caras del espécimen está en contacto directo con agua enri-
quecida con CO_2 . Debido a la permeabilidad del hormigón, el agua
que pasa a través del espécimen se modela mediante un problema
de difusión. 120
- 5.2. *Curvas de autorreparación para diferentes coeficientes de difusión*
 $D = 106,3 \times 10^{-12}[m^2/s]$ y $D = 54,2 \times 10^{-12}[m^2/s]$, diferentes
constantas cinéticas $k = 1[1/s]$ y $k = 0,01[1/s]$, y dos estados dife-
rentes de daño en el material: $\phi = 0,95$ y $\phi = 0,1$. Se representan
tres instantes diferentes del proceso de autorreparación: $t=1$ día,
 $t=15$ día y $t=30$ día. 124
- 5.3. *Evolución de la variable recuperación en la sección transversal me-*
dia del volumen del espécimen, para un rango de estaods de daño.
*(a) $D = 54,2 \times 10^{-12}[m^2/s]$ y $k = 0,01[1/s]$, (b) $D = 54,2 \times$
 $10^{-12}[m^2/s]$ y $k = 1[1/s]$, (c) $D = 106,3 \times 10^{-12}[m^2/s]$ y $k =$
 $0,01[1/s]$ y (d) $D = 106,3 \times 10^{-12}[m^2/s]$ y $k = 1[1/s]$ 125*

5.4.	<i>Evolución de la concentración de calcio en tres fases distintas del proceso de recuperación: $t=1$ día, $t=15$ días y $t=30$ días, y para los distintos coeficientes de difusión considerados: $D_1 = 106,3 \times 10^{-12}[m^2/s]$ y $D_2 = 54,2 \times 10^{-12}[m^2/s]$.</i>	126
5.5.	<i>Representación esquemática del espécimen “viga en T”: geometría y dimensiones [mm].</i>	127
5.6.	<i>Distribución de la recuperación en una sección transversal de un espécimen en forma de viga en T para (a) $t = 10$ días y (b) $t = 30$ días.</i>	128
5.7.	<i>Distribución de la recuperación en una sección longitudinal de un espécimen en forma de viga en T para (a) $t = 10$ días y (b) $t = 30$ días.</i>	129
6.1.	Diagrama de flujo del algoritmo numérico del problema acoplado mecánico–autorreparador. Los colores azul y verde hacen referencia a los problemas mecánico y autorreparación, respectivamente.	134
6.2.	(a) Representación esquemática del ejemplo de aplicación seleccionado para las simulaciones. (b) Régimen de ciclos de carga/descarga – recuperación.	136
6.3.	Comportamiento cíclico carga–deflexión en ensayo a flexión a 3 puntos para diferentes tiempos de recuperación T_f . (a) $ v = 3 \text{ mm}$, (b) $ v = 4 \text{ mm}$, (c) $ v = 5 \text{ mm}$ y (d) $ v = 6 \text{ mm}$.	138

6.4. Variables daño (eje izquierdo) y recuperación (eje derecho) a lo largo de ciclos de carga/descarga (daño) y recuperación, respectivamente, computado en el punto medio de la parte inferior de la viga, para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud del desplazamiento de deflexión $ v $. Los ciclos de daño y recuperación en el eje de abscisa están referidos adimensionalmente al tiempo de duración de cada ciclo concreto.	140
6.5. Carga última de flexión durante ciclos de carga/descarga en los ensayos numéricos de flexión en 3 puntos, para diferentes tiempos de recuperación T_f . (a) $ v = 3 \text{ mm}$, (b) $ v = 4 \text{ mm}$, (c) $ v = 5 \text{ mm}$ y (d) $ v = 6 \text{ mm}$	141
6.6. Variable daño al final del último ciclo de carga/descarga (daño), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $ v $. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0 \text{ h}$), $T_f = 10 \text{ h}$, $T_f = 30 \text{ h}$, $T_f = 50 \text{ h}$. (a) $ v = 3 \text{ mm}$, (b) $ v = 4 \text{ mm}$, (c) $ v = 5 \text{ mm}$ y (d) $ v = 6 \text{ mm}$	143
6.7. Variable recuperación al final del último ciclo de recuperación, para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $ v $. Izquierda: $T_f = 10 \text{ h}$, centro: $T_f = 30 \text{ h}$, derecha: $T_f = 50 \text{ h}$. (a) $ v = 3 \text{ mm}$, (b) $ v = 4 \text{ mm}$, (c) $ v = 5 \text{ mm}$ y (d) $ v = 6 \text{ mm}$	144
6.8. Tensión mínima principal (N) en perspectiva desde la parte superior de la viga (véase la figura (6.2a)) al final del último ciclo de carga (antes de comenzar la descarga), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la carga $ v $. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0 \text{ h}$), $T_f = 10 \text{ h}$, $T_f = 30 \text{ h}$, $T_f = 50 \text{ h}$. (a) $ v = 3 \text{ mm}$, (b) $ v = 4 \text{ mm}$, (c) $ v = 5 \text{ mm}$ and (d) $ v = 6 \text{ mm}$. Factor de escala de deformación $\times 3$	145

6.9.	Tensión máxima principal (N) en perspectiva desde la parte inferior de la viga (véase la figura (6.2a)) al final del último ciclo de carga (antes de comenzar la descarga), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la carga $ v $. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0 h$), $T_f = 10 h$, $T_f = 30 h$, $T_f = 50 h$. (a) $ v = 3 mm$, (b) $ v = 4 mm$, (c) $ v = 5 mm$ and (d) $ v = 6 mm$. Factor de escala de deformación $\times 3$	146
6.10.	Variables del modelo químico-difusivo al final del último ciclo de recuperación, para diferentes tiempos de recuperación T_f . Representado la sección longitudinal media de la viga. Izquierda: $T_f = 10 h$, centro: $T_f = 30 h$, derecha: $T_f = 50 h$. Valores adimensionales de concentraciones de (a) Calcio, (b) carbonato y (c) carbonato de calcio.	148

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis es el resultado de un largo proceso, en el cual se sucedieron etapas de entusiasmo, desánimo, incertidumbre y satisfacción. Muchos son los que han contribuido intelectual y afectivamente durante la realización de este trabajo, por lo que quisiera dedicar unas líneas de agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible el desarrollo de esta Tesis.

En primer lugar, al profesor José Antonio Sanz Herrera por su infinita paciencia, dedicación y constante motivación para llevar a buen fin este trabajo. Su asesoramiento en el complejo mundo de la investigación así como su predisposición para ayudarme en cualquier momento que lo necesitara, han sido fundamental para llevar a cabo este trabajo. También al profesor Jaime Domínguez Abascal, por el apoyo prestado en la última fase de este trabajo.

A mis compañeros de batallas en el Departamento, Antonio Bernier, Luis García, Juan Pedro Méndez y Carlos Sánchez quienes con su compañía me han hecho las cosas más fáciles y me han regalado su amistad.

A todos mis amigos (no me da tiempo de citarlos a todos), que desde más lejos o más cerca me han ayudado con cariño y comprensión en muchos momentos buenos y en otros no tan buenos. Muchas gracias Alberto A., Alberto M., Barón, Dori, Inma, Joaquín, Jorge... Especialmente a Elena, por haberme mostrado tu

seguridad y confianza cuando las cosas no se veían claro. Sé que te alegrarías mucho por mí, siempre estás presente en mi corazón.

A mi familia reservo mi más profundo agradecimiento: a mi madre, por el indudable esfuerzo que ha realizado y por su apoyo incondicional durante todos mis estudios y a la que en definitiva debo toda mi educación, la académica y la no académica. A mis hermanos, Sara, Esther e Ismael, por creer siempre en mí y sobrevalorarme en desmedida. Igualmente, con mucho cariño a mis abuelos, quienes estarían muy orgullosos de ver este trabajo terminado.

A Silvia, por estar siempre ahí, siempre. Con tu apoyo me has infundido ánimo, confianza y optimismo, entre muchas otras cosas.

A todos, muchas gracias.

Abraham Aliko Benítez

Sevilla, mayo de 2017

ABSTRACT

Self-healing capability, i.e. autonomous ability shown by a material to fully/partially recover some of its properties, rise from observation of nature. There exist many *biological materials* that exhibit this feature: skin, bones, tree bark, among others. Self-healing concept shows very significant advantages in structural materials, primarily concrete, which undergoes degrading mechanical properties over time. Huge overcosts in maintenance of civil infrastructures may be minimized through the development and design of self-healing structural materials. In this context, the so-called Engineered Cementitious Composites (ECC) was developed in the last years as an ideal candidate of self-healing material for civil engineering applications.

The present dissertation deals with the modeling and computational simulation of the self-healing phenomenon with application to structural materials. Among all self-healing phenomena, the one produced by nucleation and precipitation of calcium carbonate on the crack surface during the self-healing process was studied. This process is estimated as one of the most promising and reliable one in civil engineering applications according to the literature.

The problem is initially stated by means of a self-healing model available in the literature. Such a model establishes the damage variable as a (reversible) exten-

sion of the non-reversible damage present in the Continuous Damage Mechanics theory. Two phenomenological evolution laws are established both for damage and healing. Damage evolution is modeled following a Drucker-Prager model available for structural materials. On the other hand, healing evolution attends to a phenomenological model available to represent, a priori, any self-healing mechanism. The main feature of this model is the lack of naturally recovering physico-chemical phenomena that take place during the healing process.

It is additionally established a second model, rationally based on the physico-chemical events that take place in the underlying microstructure of the material during healing phenomenon. The model, even phenomenological, naturally recovers variables and processes that take place during self-healing phenomenon in structural materials through nucleation of calcium carbonate precipitates. Likewise, it is detailed both the numerical development as well as the computer implementation in a finite element framework. In this model, the effect of model parameters on self-healing results, as well as their influence in the overall model, is analyzed over some case studies. Model validation is established in qualitative terms versus information and results found in the literature.

The rationally developed healing model is coupled with a continuum damage model. Under some available hypotheses, the coupling turns into a weakly coupled model. The overall mechano-chemical-diffusive (multiphysics) model is then numerically investigated in a structural self-healing material subjected to loading/unloading – healing cycles.

The main limitation of the introduced multiphysics model, besides model hypothesis and assumptions discussed during model development, is the lack of experimental results such that a thorough validation may be performed. It is then concluded the importance to advance in the experimental research related to these investigations, as well as the mechanical characterization of the self-healing

behavior in structural mechanics applications.

Keywords: Solid mechanics, self-healing materials, dissolution and precipitation, reaction-diffusion equations, finite element method.

RESUMEN

El concepto de material autorreparable, i.e. material que de forma autónoma tiene la capacidad de recuperar total o parcialmente algunas de sus propiedades, surge de la observación de la naturaleza. Existen multitud de *materiales biológicos* que presentan esta propiedad: la piel, los huesos, la corteza de los árboles, entre otros. El concepto de autorreparación presenta ventajas muy significativas en los materiales estructurales, hormigón principalmente, los cuales sufren una degradación de sus propiedades mecánicas con el paso del tiempo. Los ingentes costes de mantenimiento de infraestructuras civiles pudieran verse disminuidos mediante el desarrollo de materiales estructurales autorreparables. En esta línea, se ha desarrollado en los últimos años un material estructural denominado *Engineered Cementitious Composites* (ECC) que lo hace especialmente indicado para este tipo de aplicaciones.

En la presente tesis doctoral se aborda la modelización y simulación computacional del fenómeno de autorreparación con aplicación a materiales estructurales. De todos los tipos de autorreparación que existen, se estudia aquel que tiene lugar a partir de la nucleación de precipitado de calcio sobre la superficie de la grieta durante el proceso de reparación. Este fenómeno se estima en la bibliografía como uno de los que presenta una mayor aplicabilidad y expectativas en

aplicaciones industriales.

El problema se aborda mediante el análisis de un primer modelo de daño con recuperación disponible en la bibliografía. Dicho modelo trata la variable daño como una extensión (reversible) del daño irreversible contemplado en la Mecánica del Daño Continuo. Se establecen por tanto sendas leyes de evolución de la variable daño (irreversible) y recuperación. El daño sigue la evolución de un modelo tipo Drucker-Prager válido para materiales estructurales. Por otro lado, la evolución de la variable reparación sigue un modelo fenomenológico mediante el cual se podría representar a priori cualquier mecanismo autorreparador. La principal carencia que presenta este modelo es el hecho de no recoger de manera natural los fenómenos físico-químicos que tienen lugar durante el proceso de reparación.

Se establece adicionalmente un segundo modelo basado racionalmente en los fenómenos físico-químicos que tienen lugar en la microestructura subyacente del material. El modelo, aun fenomenológico, recoge de manera natural las variables y fenómenos que tienen lugar en el proceso de reparación en materiales estructurales mediante nucleación de precipitados de carbonato de calcio. Igualmente, se detalla el tratamiento numérico así como su implementación computacional mediante el Método de los Elementos Finitos. Sobre este modelo se analiza el efecto de los parámetros que controlan el fenómeno de recuperación sobre distintos ejemplos de interés, así como se establece la validación en términos cualitativos del mismo.

El modelo de autorreparación racionalmente desarrollado se acopla con un modelo continuo de daño. Bajo ciertas hipótesis viables, el acoplamiento deriva en un modelo débilmente acoplado. El modelo global mecano-químico-difusivo (multifísico) se implementa e investiga numéricamente sobre un material estructural autorreparable, sometido a ciclos de carga/descarga – recuperación.

La principal limitación que presenta el modelo multifísico introducido, además de las hipótesis y simplificaciones discutidas durante el desarrollo de los modelos,

es la carencia de resultados experimentales que permitan una validación más exhaustiva de las teorías propuestas. Se establece por tanto necesario avanzar en el estado de madurez de las investigaciones experimentales relacionadas con estos temas que permitan avanzar en la caracterización del comportamiento de los materiales autorreparables con aplicaciones estructurales.

Palabras clave: Mecánica de sólidos, materiales autorreparables, disolución y precipitación, ecuaciones de reacción-difusión, método de los elementos finitos.

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y motivación del trabajo

El objetivo de este trabajo consiste en la modelización matemática – a nivel de medio continuo – del fenómeno de la autorreparación de materiales estructurales con aplicación al caso del hormigón. Este fenómeno se produce cuando bajo ciertas condiciones, que se detallarán más adelante, el material es capaz de reparar parte del daño que se ha producido en su volumen lo cual se manifiesta en una recuperación de sus propiedades mecánicas.

Debido a las características del hormigón estructural, es inevitable el deterioro del material desde el instante de su fabricación y puesta en servicio. El hormigón estructural, es un material que tiene una alta capacidad de resistencia cuando trabaja a compresión, pero no así cuando es sometido a esfuerzos de tracción. Es esta la causa principal por la que el material se daña apareciendo grietas que provocan su deterioro. La presencia de una grieta presenta un problema no sólo por la distribución de tensiones que se genera alrededor del vértice de la misma, sino que además la presencia de grietas hace que la armadura quede expuesta al exterior, corroyéndose y acelerando el deterioro de la misma. Este agrietamiento

característico del hormigón no es provocado únicamente por sobrecargas, ya que también puede ser provocado por otros fenómenos, como por ejemplo el debido a la contracción del hormigón durante el fraguado, en el que se produce una pérdida de agua que forma parte de la mezcla y que puede causar una reducción de volumen de hasta un 1 % por unidad de longitud. La combinación de esta reducción de volumen junto a las restricciones impuestas por otros elementos como la armadura interna, provocan la aparición de tensiones internas. Otros motivos pueden ser también las reacciones químicas debido a reacciones expansivas de determinados agregados, condiciones ambientales como por ejemplos ciclos de hielo-deshielo o mojado-secado, sobrecargas durante la construcción o errores en el diseño [ACI, 1993]. En estas circunstancias, es imprescindible una continua inspección y mantenimiento de estas estructuras de hormigón para alargar su vida en servicio lo máximo posible. Sin embargo, estas tareas además de ser trabajos muy complejos en su ejecución (especialmente en el caso de grandes estructuras de hormigón como infraestructuras en las que el daño pueda estar localizado en zonas complejas o de difícil acceso) son muy costosas, especialmente porque son necesarias muchas horas de mano de obra, recursos y financiación. Por ejemplo, para dar algunas cifras, el coste para la reconstrucción de puentes en EE.UU. ha sido estimado entre 20 y 200 billones de dólares, mientras que para labores de mantenimiento se estima en unos 5.2 billones de dólares. Además habría que tener en cuenta los costes indirectos que ocasionan estas reparaciones, como la pérdida de productividad debida a atascos y situaciones similares. Estos costes indirectos son aproximadamente unas diez veces los costes de mantenimiento y reparación [Breugel, 2007]. No menos alarmante es la situación en la que muchas infraestructuras se encuentran en EE.UU. ya que de unos 600.000 puentes alrededor uno de cada cuatro necesita ser reparado. Según un informe del Departamento de Transportes de este país muchas de estas estructuras fueron consideradas en

2009 como deficientes o funcionalmente obsoletas. Esto llevó a que la *American Society of Civil Engineers* otorgara la calificación D (mantenimiento insuficiente o retrasado) a la mayoría de estas construcciones, y se estima que para recuperar la calificación B (funcional) habría que invertir la cantidad de 2.2 trillones de dólares en los próximos cinco años [Broek, 2009]. En Reino Unido, aproximadamente el 45 % del presupuesto destinado a la industria de la construcción se destina a labores de reparación y mantenimiento. En Holanda, un tercio del presupuesto anual en la industria de la ingeniería civil se destina a labores de inspección, monitorización, mantenimiento, mejora y reparación de infraestructuras. En el caso de Japón, la compañía japonesa ferroviaria reportó unos costes estimados de 10 billones de dólares en la reparación de puentes ferroviarios y túneles.

Son numerosos los investigadores que han estudiado la posibilidad de abrir alternativas que repercutan en un alargamiento de la vida útil del material sin necesidad de ingentes cantidades de trabajo y costes. Una alternativa es el uso de materiales autorreparables, cuyo concepto se detalla a continuación.

1.2. Concepto de material autorreparable

El concepto de materiales con capacidad de autoreparación (*self-healing*) viene inspirado al observar materiales presentes en la naturaleza [de Rooij et al., 2009]. Un ejemplo típico del fenómeno de autoreparación es el daño que sufren la corteza de los árboles o la piel de animales y humanos, que se curan de una forma autógena, es decir, que ocurre sin necesidad de aportar un agente extra. La autoreparación de grietas en hormigones fracturados ha sido objeto de estudio desde hace ya algún tiempo. Así en 1836 comenzaron a ser estudiados en la Academia Francesa de Ciencias, para su aplicación en estructuras impermeables de contención de aguas, alcantarillas y tuberías subterráneas [Hearn et al., 1997]. En 1926 en un estudio llevado a cabo por Glanville, se comienza a hacer la distin-

ción entre autoreparación y autosellado. En el primer caso la rigidez original del hormigón es recuperada, mientras que en el segundo caso, las grietas que permiten filtraciones son selladas, pero no se aprecia recuperación de las propiedades mecánicas [Glanville, 1931]. Así, tras muchos años de estudio de este particular fenómeno y basándose en estudios experimentales se asume que la autorecuperación de grietas en el hormigón es el resultado de una complicada combinación de procesos físicos y químicos. Las posibles causas que pueden ser responsables de que ocurra este fenómeno sin necesidad de añadir agentes extras son las siguientes [Schlangen, 2010]:

- Formación de carbonato cálcico o hidróxido de calcio.
- Bloqueo de grietas por impurezas presentes en el agua y partículas sueltas en el hormigón.
- Hidratación posterior de partículas de cemento que quedaron sin reaccionar.
- Expansión de la matriz de cemento a lo largo de los flancos de la grieta.

En la figura (1.1) se representan de forma esquemática las posibles causas de autorreparación citadas anteriormente.

De todas estas causas, el mecanismo principal es atribuido a la cristalización de carbonato cálcico [Neville, 2002, Edvardsen, 1999, Cowie and Glassert, 1992]. Esta aceptación se debe a que a menudo se puede observar macroscópicamente la presencia de un tipo de residuo blanco, y que mediante procedimientos más específicos se puede demostrar que dicho residuo está formado principalmente por este mineral, como ilustra la figura (1.2).

La formación de carbonato cálcico sigue de manera resumida el siguiente proceso: Debido a la hidratación posterior que sufre el cemento por la acción del agua, el hidróxido de calcio es liberado y disipado a lo largo de la superficie de

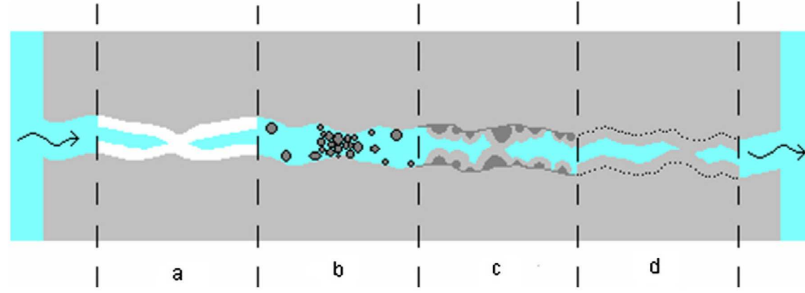


Figura 1.1: Posibles causas de autorreparación: (a) formación de carbonato cálcico, (b) sedimentación de partículas e impurezas, (c) hidratación continuada de partículas de cemento, (d) expansión de la matriz de cemento [Ter Heide, 2005].

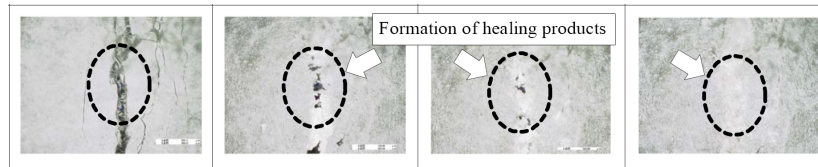
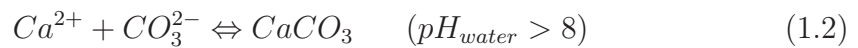


Figura 1.2: Observación mediante microscopio de precipitados de carbonato cálcico formados mediante el proceso de recuperación.

la grieta. Durante dicho proceso de hidratación del cemento, se liberan iones de calcio que reaccionan con el dióxido de carbono disuelto en el agua, formándose precipitados de carbonato cálcico que van desde los bordes de la grieta hasta rellenar el hueco dejado por dicha grieta. El proceso de la reacción química puede ser descrito como sigue [Edvardsen, 1999]:



A modo de revisión, se exponen otras estrategias diferentes para autoreparar hormigones dañados, basadas en mecanismos distintos al descrito anteriormente:

- *Uso de fibras huecas:* La idea de usar fibras huecas consiste en almacenar algún tipo de agente recuperador en el interior de dichas fibras que a su vez se encuentra repartida de forma homogénea por toda la matriz. Cuando el daño se propague o se produzca el agrietamiento de la matriz, bajo ciertos estímulos, se producirá la ruptura de las fibras liberándose el agente de su interior fluyendo a través de las grietas y reparándolas al mismo tiempo. En los estudios realizados por Dry [Dry, 1990, Dry, 1994, Dry and McMillan, 1996, Dry, 2000] se utilizaron fibras huecas de polipropileno con metacrilato de metilo como agente reparador, el cual se liberaba al producirse la ruptura frágil de la fibra cuando el daño se propagaba, y liberándose el agente sellando la grieta que se había propagado. Otros estudios realizados usando cianoacrilato de etilo también mostraron buenos resultados [Joseph et al., 2007]. Todos estos trabajos se centran por un lado en la capacidad que tiene el agente de penetrar por las grietas bajo la acción de las fuerzas de absorción capilar y de la gravedad, y por otro en estudiar ciertas propiedades mecánicas como la rigidez, carga máxima o ductilidad tras el periodo de recuperación. En las figuras (1.3) y (1.4) se representan fibras huecas de vidrio así como una representación del agente recuperador liberado al romperse las fibras.
- *Microencapsulamiento:* El microencapsulamiento no puede ser definido como un producto separado o un componente de un producto. Más bien, es descrito como un proceso de micropartículas de sólidos que contienen gases o líquidos dentro de una cáscara inerte que lo aísla y protege del medio externo para evitar reacciones indeseables. Cuando una grieta se propaga, produciéndose la ruptura de la cáscara de la microcápsula, el agente repara-

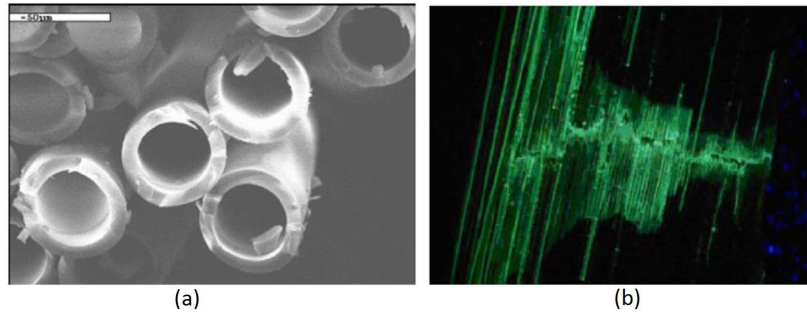


Figura 1.3: (a) *Fibras de vidrio huecas y (b) Representación visual del daño ocasionado en una lámina de material compuesto a través de la acción de un líquido fluorescente que emerge de las fibras de vidrio huecas* [Pang and Bond, 2005].

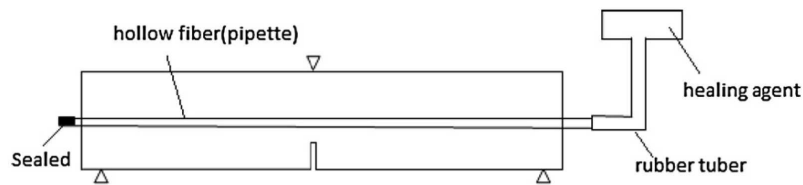


Figura 1.4: *Diagrama esquemático de un sistema de suministro de agente reparador externo*[Mihashi et al., 2000, Joseph et al., 2007].

dor es liberado por las caras de la grieta gracias a la capilaridad. Entonces, el agente reparador contacta con partículas catalizadoras embebidas en la matriz del hormigón, disparándose la polimerización del agente reparador y asegurando el cierre de la grieta en los alrededores de la grieta.

La diferencia entre las fibras huecas y el microencapsulamiento estriba en que mientras en el uso de fibras huecas el agente en el interior se considera como un producto separado o como un componente de un producto, con el microencapsulamiento no se puede definir el interior de la cápsula como un producto separado, sino que más bien es descrito como un proceso en el que se aísla determinados reactivos o partículas para prevenir reacciones no deseadas [Ghosh, 2006]. La figura (1.5) representa de manera esquemática

el mecanismo de acción del microencapsulamiento y en la figura (1.6) se representa una imagen obtenida por microscopía electrónica de una cápsula rota.

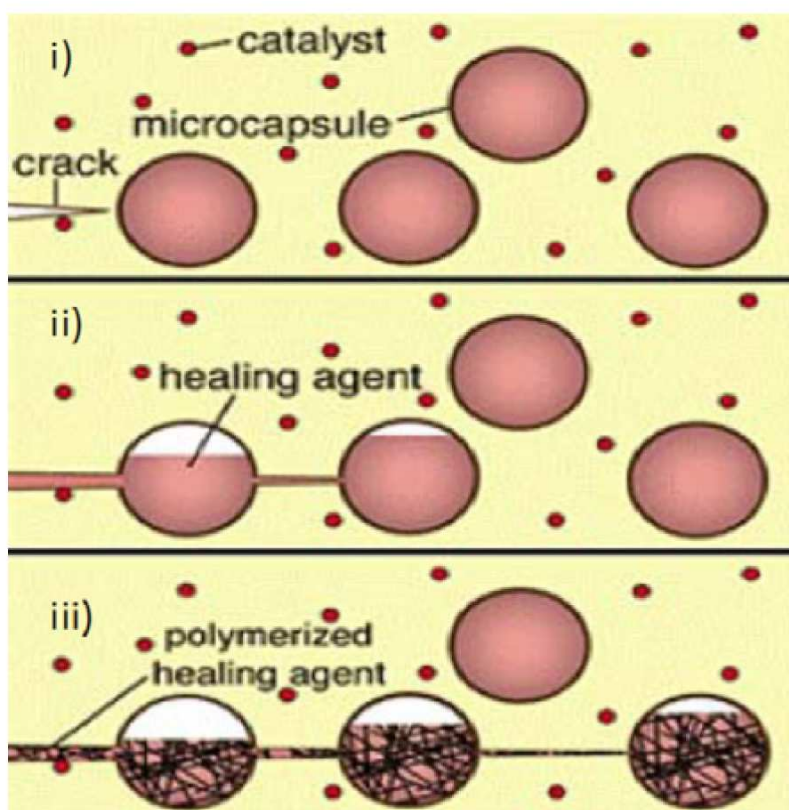


Figura 1.5: *Enfoque básico del modelo de microencapsulamiento: (i) las grietas se propagan por la matriz; (ii) la grieta rompe la microcápsula, liberándose el agente reparador por la grieta mediante la acción capilar; (iii) el agente reparador contacta con el catalizador, produciéndose la polimerización y el consiguiente cierre de grieta [White et al., 2001].*

- *Agentes expansivos:* Como se comentó anteriormente, la formación de precipitados de carbonato cálcico está estrechamente relacionado con la necesidad de que se produzca una posterior rehidratación de la matriz debido al agua que fluye desde el exterior a través de la grieta [Neville, 2002,

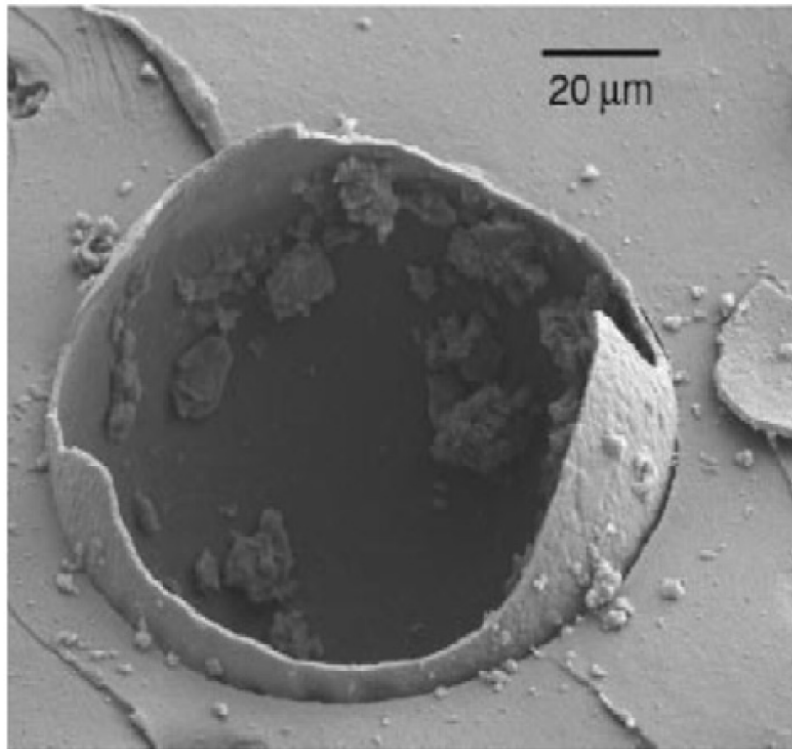


Figura 1.6: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica (ESEM) en la que se muestra una microcápsula rota [White et al., 2001].

Kishi et al., 2007, Ahn, 2008]. Esto sugiere que un mecanismo alternativo sea usar agentes que se expandan cuando interaccionen con el agua para forzar la recuperación de una grieta formada en el hormigón. Basados en esta idea Kishi, Ahn y otros colaboradores estudiaron diferentes agentes (combinaciones de agentes expansivos, geo-materiales y mezclas químicas) [Ahn and Kishi, 2008]. Se realizaron experimentos en los que se comparaban un espécimen de referencia con otro en el que se reemplazó el 10% de cemento normal por un agente expansivo que consistía en una mezcla de $C_4A_3\tilde{S}$, $CaSO_4$ y CaO . Los resultados mostraron que en vigas de hormigón que incorporaban agentes expansivos, una grieta inicial con un ancho de grieta de 0.22 mm fue casi completamente cerrada después de un mes.

Además, se detectó la presencia de productos rehidratados en las zonas de las grietas [Kishi et al., 2007]. El uso de agentes expansivos presenta algunas dificultades, ya que si los agentes expansivos son activados demasiado pronto o innecesariamente podría resultar perjudicial, por un lado debido a que podría ocurrir que no se produzca la activación de los agentes expansivos cuando el daño ocurra y por otro debido a que la activación de dichos agentes expansivos prematuramente podría conducir a la generación de más daño en la matriz que sería evitable.

- *Bacterias*: Estas propuestas surgen a mediados de los noventa cuando Gollapudi y colaboradores proponen métodos para la reparación de grietas aprovechando entornos más beneficiosos [Gollapudi et al., 1995]. En concreto esta alternativa, mediante el uso de bacterias, se centra en forzar la autoreparación a través de técnicas de reparación biológicas, mediante la introducción de ciertas bacterias en el hormigón [Jonkers et al., 2008, Tittelboom et al., 2010]. La idea es que dichas bacterias colaboren en la generación de carbonato cálcico ($CaCO_3$), ya que la producen como parte de su metabolismo. Los prerequisites para que se produzca la reparación de grietas mediante este mecanismo son varios, como la concentración de carbono inorgánico, el nivel de pH o la concentración de iones de calcio libres. Para asegurar la reparación de la grieta, se debe poner especial atención en que todos los prerequisites se cumplan. En la figura (1.7) se representa esquemáticamente el proceso de reparación de una grieta mediante este método.

Según se comentó, para el caso de los hormigones autorreparables, el mecanismo principal para que ocurra la autorreparación es la formación de precipitados de carbonato cálcico [Neville, 2002, Edvardsen, 1999, Cowie and Glassert, 1992]. Para que este mecanismo se active, se han de cumplir una serie de prerequisites

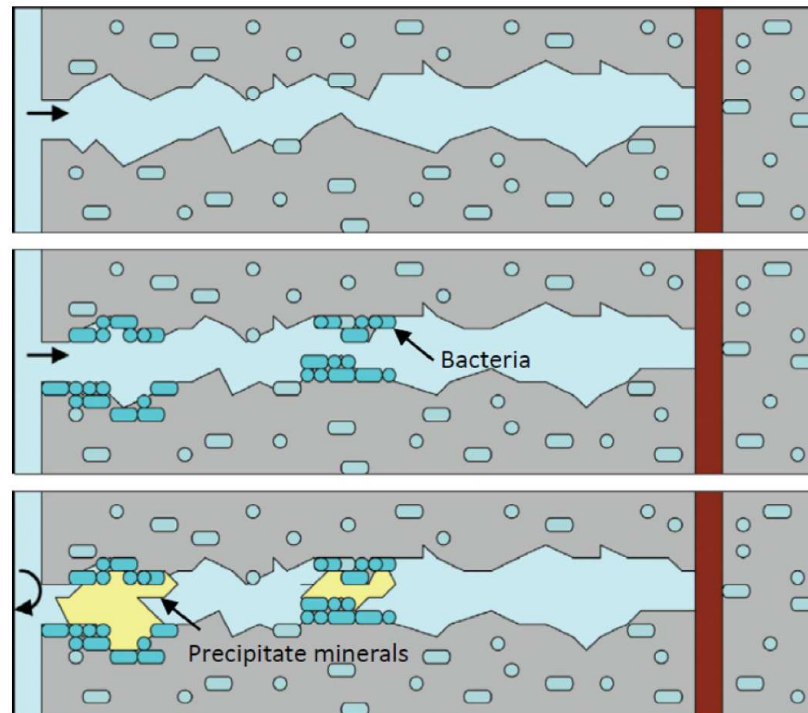


Figura 1.7: Representación esquemática de la reparación de una grieta mediante el uso de bacterias. Las bacterias en las caras de la grieta que se van formando, se activan debido a la interacción del agua, comienzan a reproducirse y precipitan carbonato cálcico como parte de su metabolismo, el cual sella la grieta y protege a la armadura interior de posibles ataques químicos desde el exterior [Jonkers et al., 2008].

que no tienen lugar en un hormigón convencional. Es por ello por lo que muchos investigadores han trabajado en desarrollar nuevos tipos de hormigones donde sea posible que este fenómeno ocurra, dando lugar al origen de los *Engineered Cementitious Composites* (ECC) que se describirán a continuación. No obstante, esto no implica que el modelo que en este trabajo se va a desarrollar sea únicamente válido para el caso de que la autorreparación tenga lugar mediante precipitados de carbonato cálcico, sino todo lo contrario, ya que una de las principales virtudes del modelo es la versatilidad para simular el fenómeno de autorreparación inde-

pendientemente de cual sea el mecanismo para que esta ocurra. Esto se discutirá con más detalle más adelante.

1.3. *Engineered Cementitious Composites (ECC)*

El hormigón es un material que está presente en prácticamente cualquier infraestructura debido a las excelentes propiedades que presenta como material de construcción: versatilidad, conformabilidad, coste, durabilidad (por citar algunas). No obstante, hay situaciones en las que las propiedades mecánicas y las características funcionales del hormigón ya no son tan interesantes, por lo que desde hace tiempo se ha puesto mucho interés en mejorar las características de este material. Al principio, el objetivo principal se centró en mejorar el comportamiento del hormigón bajo la acción de cargas severas [Malvar and Ross, 1995], mejorar la durabilidad del hormigón ante el continuo deterioro que sufre bajo las cargas de servicio [ASCE 2005] y hacer su fabricación un proceso más sostenible [WBCSD 2002, US EPA, 2000]. Los estudios enfocados en estas líneas de investigación dieron lugar a la aparición del ECC. El ECC es un hormigón ultra-dúctil reforzado con fibras poliméricas orientadas (en torno a un 2% del volumen total) diseñado mediante conceptos de micromecánica estudiando la acción conjunta entre fibra, matriz e interfase con el objetivo de encontrar un hormigón que tenga una gran capacidad de deformación [Li, 1993, Li, 2003, Wang, 2005]. La característica principal que presenta es que tiene una gran capacidad de deformación, alcanzando deformaciones en el rango del 3-7% hasta rotura [Maalej et al., 1995], en comparación a un cemento portland ordinario, cuya capacidad de deformación es de un 0.1% [Engineeredcomposites.com]. Así se suele decir que este material tiene propiedades similares a un metal, ya que es capaz de seguir soportando cargas altas después de la aparición de la primera grieta, ampliándose la capacidad de soportar altas deformaciones a diferencia por ejemplo de un hormigón reforza-

do convencional, en el que la capacidad de soportar más carga cae drásticamente cuando una sola grieta se propaga. Esta alta ductilidad que presenta se debe a que cuando el ECC se deforma lo hace mediante un proceso de agrietamiento múltiple con la característica de que el valor máximo del ancho de grieta permanece constante [Li, 2003]. En la figura (1.8) se representa una curva tensión-deformación y la evolución del ancho de grieta (*Crack Width*) cuando se carga a tracción.

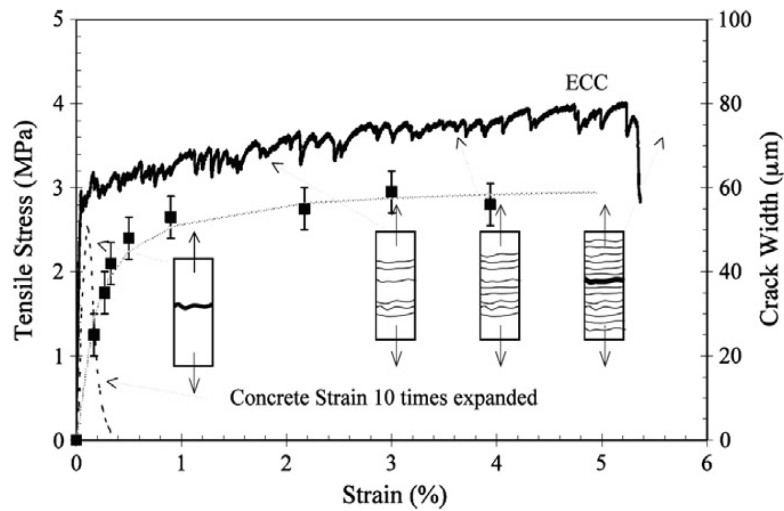


Figura 1.8: Curva tensión-deformación y evolución del *Crack Width* de un ECC [Li, 2003].

Varios estudios han demostrado, que para que el fenómeno de autorreparación en hormigones ocurriera de forma autógena a través de precipitados de carbonato cálcico, un parámetro fundamental era que el ancho de grieta estuviera controlado por debajo de $60 \mu\text{m}$ [Kenneth and Floyd, 1956, Jacobsen et al., 1998, Edvardsen, 1999, Yang et al., 2009]. Esto es debido a que si dicha distancia es muy grande, la cantidad de producto precipitado necesaria para producir el cierre de la grieta sería inviable. Es por ello por lo que estos hormigones ECC aparecen como alternativa para estudiar el fenómeno de autorreparación en hormigones, aprovechando su característica de poseer un ancho de grieta controla-

do [Li and Yang, 2007], ya que otros hormigones convencionales no poseían esta característica. Diversos estudios confirman que también para facilitar el fenómeno de la autoreparación, además de presentar un ancho de grieta en torno a un valor pequeño y controlado, es importante que haya una relación baja de agua por cantidad de cemento además de una alta cantidad de ceniza suelta, característica que también satisface el ECC [Yang et al., 2005, Li and Yang, 2007, Sahmaran et al., 2007, Zhou et al., 2008, Qian et al., 2009, Yang et al., 2009]. Por otro lado, también se ha demostrado que para que la autoreparación tenga lugar de esta manera autógena, es necesaria la presencia de agua, no solo porque es necesaria por su papel como reactivo, sino también porque sirve de medio de transporte de iones [Hua, 2010]. Estos estudios hacen que el ECC se imponga como material para estudiar la autorreparación en hormigones, ya que satisface los requerimientos necesarios para que el fenómeno tenga lugar.

1.4. Revisión del fenómeno de autorreparación en el contexto de otros materiales

En esta sección se repasan otras formas de autorreparación asociadas a otros contextos y materiales, en concreto a materiales biológicos y aleaciones.

1.4.1. Autorreparación de tejidos biológicos

La pérdida o daño de un tejido biológico u órgano o de su función, es una de las demandas sanitarias más frecuentes, devastadoras y costosas en la salud mundial [Langer and Vacanti, 1993]. Las enfermedades asociadas a estos motivos cubren las principales causas de muerte en los países industrializados; por lo que cualquier avance o solución en la materia redundaría en el beneficio de la salud mundial.

Las soluciones clásicas a estos problemas (en circunstancias en las que el tejido no tiene la capacidad de autorreparar la lesión por sí mismo) son el trasplante del órgano dañado o el injerto de tejido. Por un lado, los trasplantes presentan problemas de escasez de donantes, estando además limitada por un corto rango de edad de los mismos. En cifras de Estados Unidos, el tiempo medio de espera para un trasplante de hígado es de dos a tres años, no sobreviviendo a este tiempo el 20-30 % de quienes esperan este periodo. Además, el 31 % de quienes reciben el trasplante de hígado mueren a los cinco años debido a complicaciones, mientras que el resto es susceptible a infecciones renales y a un incremento de la probabilidad de padecer cáncer, todo ello con un coste asociado de 25.000 dólares por paciente y año al sistema sanitario (<http://www.hepalife.com>, 2008). Por otro lado, la técnica del injerto se divide en injerto autógeno cuando el tejido es proporcionado por el mismo individuo, e injerto homólogo cuando el tejido proviene de un donante. El injerto autógeno normalmente presenta complicaciones debidas a la morbilidad de la zona trasplantada, provisión limitada, problemas estructurales y anatómicos, y una elevada tasa de reabsorción durante la curación [Glowacki and Mulliken, 1985]; mientras que por otra parte el injerto homólogo puede propiciar una reacción inmunológica debida a las diferencias genéticas entre individuos, y se induce el riesgo de padecer enfermedades infecciosas [Glowacki and Mulliken, 1985, Buck et al., 1989, Williams, 2004]. Tanto el trasplante de órganos como el injerto tisular son a día de hoy soluciones imperfectas.

En este contexto surge entre la comunidad biomédica un gran auge para fabricar tejidos biológicos artificialmente, mediante el uso de biomateriales, con el fin de persuadir al organismo para «autorrepararse» y así dar solución a la problemática que existe en las técnicas tradicionales expuestas. La autorreparación de

tejidos cubre tantas áreas de interés y campos como tejidos u órganos mamíferos existes, por ejemplo, hígado, riñón, corazón, vejiga, córnea, hueso, cartílago, etc. Existen diferentes planteamientos para la autorreparación de tejidos u órganos o su regeneración, atendiendo a las características específicas que presente cada tejido u órgano. No obstante, la metodología a seguir en la fabricación artificial de tejidos sigue un esquema similar:

1. Recopilación de células: aislamiento y expansión. Los tejidos y órganos están formados por células y la función específica de cada tejido u órgano solamente puede ser desarrollada por tales células. Las limitaciones potenciales de la terapia celular se restringen a los nichos celulares. Sin embargo, las células madre adultas pueden aislarse y posteriormente expandirse y diferenciarse in-vitro. Adicionalmente a esta técnica, se usa la señalización molecular en conjunción con factores de crecimiento.
2. Interacción con el biomaterial. Las células recopiladas se cultivan normalmente in-vitro sobre matrices de biomateriales, i.e., soportes tisulares. El objetivo de estas matrices es dar soporte a las células para que desarrollen su función específica durante la curación o el proceso regenerativo. La interacción célula-biomaterial es crítica y el biomaterial debe imitar el espacio extracelular al que sustituye.
3. Implantación. Las matrices cultivadas ex-vivo se implantan in-vivo para reparar el tejido dañado. En este paso se debe garantizar la biocompatibilidad para prevenir un rechazo inmunológico. Además, debe darse la vascularización o invasión del tejido circundante dentro de la matriz artificial.

En las últimas tres décadas se han visto tremendos progresos y resultados esperanzadores en muchas áreas de la medicina en la que se utilizan soportes tisulares autorregeneradores de tejidos. Se ha prestado un especial interés por parte de los

ingenieros de materiales a fabricar soportes tisulares a partir de materiales naturales (colágeno, alginato, hidroxiapatita) o polímeros sintéticos (poliglicol, poliláctico, coglicol poliláctico) los cuales imitan a la matriz extracelular. Los avances en este área han permitido, por ejemplo, combinar condrocitos junto con plantillas poliméricas tridimensionales para reconstruir estructuras tan complicadas como el pabellón auricular humano. En ese trabajo [Cao et al., 1997] obtuvieron producción de neocartílago después de haber sido transplantado en un ratón de laboratorio. Sin embargo, uno de los principales retos de la autorreparación tisular es regenerar tejidos vascularizados [Kulig and Vacanti, 2004, Ko et al., 2007, Langer, 2007]. Un producto tisular autorreparable exitoso requiere combinar una fuente generosa y expandible de células, soportes tisulares compatibles, y biorreactores óptimos [Shieh et al., 2005]. Los métodos potenciales para llevar a cabo este producto incluiría la liberación controlada de factores angiogénicos desde los soportes tisulares [Richardson et al., 2001], el cultivo de células endoteliales directamente sobre el soporte, y generar la vascularización directamente dentro del tejido usando métodos tales como la microfabricación [Borenstein et al., 2002]. Una posible solución a la problemática de la vascularización fue presentada en [Warnke et al., 2004]. En este trabajo, los autores repararon una mandíbula que perdió el paciente debido a una enfermedad tumoral. Usaron como soporte tisular un andamiaje de titanio relleno con bloques de mineral, infiltrados con BMP-7 y médula ósea del paciente. Para inducir la vascularización del tejido, implantaron el soporte tisular en el músculo latissimus dorsi. Los resultados in-vivo mostraron remodelación ósea y mineralización en el interior del trasplante mandibular antes y después del trasplante a la mandíbula. Este es un primer ejemplo del uso del propio cuerpo humano como biorreactor para promover la vascularización. Otro trabajo [Atala et al., 2006] presentó una vejiga artificial como alternativa a la citoplastia. En ese trabajo, se cultivaron unos soportes biodegradables en

forma de vejiga hechos de colágeno y ácido poliglicólico con células uroteliales y musculares. Se obtuvo como resultado, una producción normal de mucus, no se notaron consecuencias metabólicas, no se formó cálculo urinario, y se preservó la función renal. Por otro lado, se presentó una estructura soporte porosa *Bonelike* implantada en humanos de 54 años de edad media [Gutierrez et al., 2008]. La aplicación fue el tratamiento del compartimento medial de la rodilla en presencia de osteoartritis e implantado mediante cirugía osteotómica. Los soportes se evaluaron a los 3, 6, 9 y 12 meses mediante escaneado por microscopía electrónica e histología. Los resultados mostraron vascularización y crecimiento de tejido óseo en el interior de los soportes.

Las nuevas tendencias en la autorreparación tisular sugieren el uso de nanoestructuras para promover el crecimiento de vasos sanguíneos [Rajangam et al., 2006]. Asimismo, los nuevos retos que están apareciendo demandan un conocimiento profundo de la Biología para que se produzcan nuevos desarrollos en terapia celular y dilucidar el papel de las señales en el comportamiento celular [Langer, 2007]. Además, en paralelo, el uso de biomateriales para la liberación de fármacos ofrece muchas aplicaciones para el avance médico y el tratamiento de enfermedades [Langer, 2006].

Aún cuando se han dado resultados exitosos en varios campos de la autorreparación tisular inducida, se han aprobado muy pocos productos para aplicación clínica por la administración de fármacos y alimentación de EE.UU. (FDA). Las compañías involucradas en la ingeniería tisular aún tienen que demostrarse viables. Ello se debe parcialmente a que esta disciplina se considera todavía un campo joven e inmaduro [Curtis and Riehle, 2001] en el que se han dado resultados negativos e incluso desalentadores en varias áreas. No obstante, dada la

promesa científica que ofrece, el potencial impacto social, y la temprana edad de la disciplina, muchos creen que es solo cuestión de tiempo hasta que estas técnicas estén presentes en la práctica clínica [Fauza, 2003].

1.4.2. Autorreparación superficial de aleaciones

El uso de aleaciones como material base de trabajo se encuentra bastante extendido en las industrias aeroespaciales, marinas, mecánicas e industriales. Artefactos tales como turbinas de gas, calentadores, tuberías y calderas, o convertidores automóbiles son algunos ejemplos donde las aleaciones se encuentran presentes por sus buenas propiedades que exhiben en las condiciones de trabajo propias de estas aplicaciones. Estas condiciones de trabajo suelen ser, para los ejemplos citados anteriormente, un ambiente oxidante (corrosivo) a alta temperatura sometido adicionalmente a una alta presión. La corrosión experimentada en estas circunstancias puede dar lugar a la degradación, y en última instancia el fallo, del material. Por otro lado, un aumento de la temperatura de trabajo de estos artefactos o construcciones permite una mayor eficiencia y rendimiento de los mismos, así como una menor emisión de gases contaminantes.

El concepto de material autorreparador causado por el daño superficial experimentado en la corrosión, pasa por proveer a la aleación de la capacidad de formar una capa de óxido estable sobre la superficie del material base. Esta capa se forma a alta temperatura debido a la reacción del oxígeno del ambiente con algunos átomos de la superficie de la aleación, que a alta temperatura disponen de movilidad y energía suficiente para que se produzca la reacción. La capa formada actúa de barrera protectora entre al exterior y el material base. Las aleaciones más utilizadas para aplicaciones en alta temperatura se dividen en alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), o cromia (Cr_2O_3), al igual que aceros inoxidables, superaleaciones

y compuestos intermetálicos [Reed, 2006]. En situaciones donde las propiedades ante daño corrosivo (superficial) son igualmente importantes que las propiedades mecánicas, es decir estructuras o artefactos que tienen que soportar alguna carga mecánica a alta temperatura, las aleaciones se suelen mejorar de tal forma que estas presenten unas propiedades de creep y resistencia óptimas a expensas de sacrificar su comportamiento ante oxidación a alta temperatura. Para paliar este efecto, se suele crear una lámina delgada sobre la superficie (por ejemplo alumina) mediante la técnica de deposición de vapor químico [Tamarin, 2002]. En esta situación, la capa de óxido protectora se formará sobre la superficie de la lámina delgada depositada. Sin embargo, existen otras técnicas y materiales para formar la lámina delgada, lo cual permite obtener un mayor rendimiento y eficiencia, al permitir operar estas construcciones a temperaturas más altas en condiciones nominales [van der Zwaag, 2007]. Uno de los principales problemas mecánicos asociados a la formación de una capa superficial de óxido sobre el material base, es la delaminación de la capa de óxido durante ciclos térmicos de funcionamiento (enfriamiento-calentamiento), debido a las diferencias entre los coeficientes de dilatación y por tanto de las tensiones mecánicas rasantes creadas en la interfaz [Evans et al., 2001].

En sistemas modernos de recubrimiento superficial para las aplicaciones anteriormente mencionadas, se suele implementar una barrera (capa) de aislamiento térmico sobre la lámina delgada depositada sobre la superficie. Esta capa estaría en contacto con las condiciones ambiente por un lado, y con la lámina delgada por otro, y garantiza un salto de temperaturas de 100-150°C entre la temperatura ambiente y la temperatura del material base, por lo que permite aumentar las condiciones nominales de funcionamiento [Peters et al., 2001]. Esta capa suele estar fabricada de ytrio estabilizado con zirconio, y depositado en la superficie

mediante spray de plasma [Clarke and Levi, 2003]. Las funciones de esta capa de recubrimiento es la de poder aumentar la temperatura de funcionamiento del artefacto, por lo que las funciones de protección ante la corrosión las desarrollarían la lámina delgada depositada en este tipo de aplicaciones. Para aumentar la capacidad protectora de oxidación a alta temperatura en este tipo de configuraciones, se suele hacer crecer una capa de óxido sobre la superficie de la lámina delgada, sobre la cual se montaría luego la capa de recubrimiento térmico. Sin embargo, esta configuración perdería toda capacidad de formar o regenerar la capa de óxido durante su funcionamiento a alta temperatura (y por tanto toda capacidad autorreparadora) debido a que la capa térmica impide el contacto de la capa de óxido con el ambiente exterior. Adicionalmente, las grietas que se forman en la capa de óxido pueden proliferar sobre la capa térmica y alcanzar el exterior, produciéndose el fallo de la capa térmica por coalescencia de grietas, inestabilidad (pandeo) de la capa de óxido y eventualmente espalación [van der Zwaag, 2007].

En resumen, una buena protección superficial a la corrosión a alta temperatura de aleaciones implica la formación de una capa termodinámicamente estable de óxido sobre la superficie del material base, o en su caso, su recubrimiento. Esta capa de óxido ha de presentar la capacidad de autorrepararse en circunstancias de daño. La capa de óxido ha de ser uniforme y cerrada, tener una velocidad de formación lenta, y experimentar una buena adhesión con la superficie inferior.

1.5. Objetivos y organización del documento

En la presente tesis doctoral se va a formular un modelo mecano-químico-difusivo fenomenológico a nivel de medio continuo que permita simular el fenómeno de daño y recuperación (autorreparación) con aplicación a hormigones estructurales. El documento se organiza como sigue.

En el capítulo 2, se desarrolla el marco teórico para implementar el modelo, partiendo de la Mecánica del Daño Continuo adaptada para el caso de daño reversible característico de los materiales autorreparables.

En el capítulo 3, se detalla un primer modelo matemático de autorreparación donde se definen las funciones que controlan la evolución de las variables internas que gobiernan el problema. También se presentarán resultados del modelo: en primer lugar se estudiará un modelo teórico unidimensional y posteriormente una viga en T sometida a una carga cíclica para ilustrar una aplicación ingenieril más realista.

En el capítulo 4, se implementa un modelo mejorado químico-difusivo de la ley de recuperación, con la característica de que la recuperación se plantea en términos de la físico-química propia del problema en vez de usar una ley de carácter generalista según se contemplaba en el capítulo 4. La implementación numérica de dicho modelo así como los resultados obtenidos sobre ejemplos de interés se muestran en el capítulo 5.

En el capítulo 6 se desarrolla el acoplamiento de los modelos de daño y recuperación desarrollados, mostrando su implementación y simulación sobre un ejemplo de interés práctico.

Finalmente, en el capítulo 7 se detallan las conclusiones, el desarrollo futuro y líneas de investigación derivadas del presente trabajo.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO PARA EL MODELADO DE LA AUTORREPARACIÓN EN MATERIALES

2.1. Introducción

En este capítulo se expondrán las bases teóricas de la Mecánica del Daño Continuo, y como a partir de esta se introduce el concepto de daño reversible y una introducción al modelo propuesto.

2.1.1. Introducción a la Mecánica del Daño Continuo

Trabajar con hormigones supone aceptar el deterioro continuo que sufre el material debido, entre otras causas, a la presencia de microgrietas y microcavidades que se forman durante el fraguado, en el momento de la puesta en servicio debido a la acción de las cargas, o simplemente por la interacción con el entorno

por las condiciones ambientales variables, etc. [ACI, 1993, Jacobsen et al., 1998]. Para abordar este problema es necesario usar variables que traten de representar dichas discontinuidades presentes en el material, y esto es recogido mediante la teoría de la mecánica del daño continuo (MDC) en la que se modela el deterioro progresivo del material que precede a la fractura macroscópica, estudiando la evolución del material desde un estado virgen hasta el fallo a partir de una variable mecánica denominada daño. Es decir, se introducen variables a nivel de medio continuo que relacionan la densidad de defectos microscópicos presentes en el material con los efectos macroscópicos que dichos defectos producen. Kachanov en 1958 fue el primero en introducir esta teoría mediante el concepto de “configuración efectiva” [Kachanov, 1958]. La definición de la variable mecánica daño representa un problema en sí misma, ya que a priori no hay nada que distinga macroscópicamente un volumen altamente dañado de uno virgen, lo cual hace necesario imaginar una serie de variables internas que son representativas del estado de deterioro del material en un determinado momento, siendo necesario establecer varias hipótesis, dependiendo de cual sea el objeto de estudio, que se detallan a continuación [Lemaitre and Chaboche, 1990].

Consideremos un sólido dañado en el cual se puede aislar un volumen de referencia, suficientemente grande con respecto a las heterogeneidades del medio, como se puede apreciar en la figura (2.1).

Supongamos que sea A el área de una sección del volumen de referencia definida por su normal \vec{n} . En esta sección de referencia, están contenidas grietas y cavidades de diferentes formas que son manifestaciones a nivel macroscópico del daño que se ha producido en el material. Por otro lado se considera el área efectiva de resistencia, es decir, la parte del área A que está intacta de manera que $A_{eff} < A$. Por tanto, A^D sería el total del área correspondiente a defectos, grietas, discontinuidades, etc. $A^D = A - A_{eff}$. El cálculo de este valor A^D se

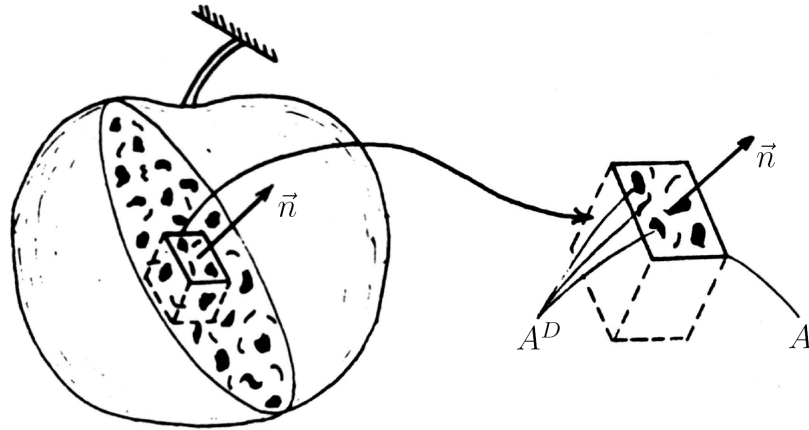


Figura 2.1: *Representación esquemática de un volumen representativo dañado* [Lemaitre and Chaboche, 1990].

antoja complicado, ya que es difícil conocer con exactitud la geometría exacta que ocupan los defectos, grietas y cavidades. No obstante a partir del concepto de tensión efectiva asociada a la hipótesis de equivalencia de deformaciones se puede evitar el cálculo de A^D . Por definición se puede definir la variable daño como:

$$\phi = \frac{A^D}{A} \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) da una medida del daño local relativo al área A de normal \vec{n} , de manera que, $\phi = 0$ corresponde al estado virgen del material y $\phi = 1$ corresponde a la fractura del volumen de referencia en dos partes a través de la superficie de normal \vec{n} . La variable daño ϕ tomará valores tal que $0 \leq \phi < 1$ caracterizando el estado de daño del volumen de referencia. De forma general, el daño debe ser considerado un fenómeno anisótropo ya que las grietas y cavidades se orientarán siguiendo ciertas direcciones preferentes. Esto supone una mayor complejidad del problema, ya que en vez de trabajar con una variable uniforme en todo el problema, dicha variable debería ser representada mediante un ten-

tor de segundo o cuarto orden. No obstante, en este estudio se va a considerar la “hipótesis de isotropía” que consiste en asumir que las grietas y cavidades se distribuyen de forma uniforme en todas las direcciones. En este caso, la variable daño no depende de la orientación de la normal a la superficie y el daño se puede caracterizar completamente mediante el escalar ϕ . Esta variable así definida, puede ser usada para modelar procesos de daño irreversible en ingeniería de materiales [Kachanov, 1958, Rabotnov, 1969, Lemaitre and Chaboche, 1990, Voyiadjis et al., 1990]. En el siguiente apartado se propone la adaptación de esta misma variable para procesos reversibles, es decir, que el daño puede repararse cuando se encuentra en determinadas condiciones adecuadas.

2.1.2. Introducción al daño reversible

Las observaciones experimentales de los últimos años muestran claramente que existen varios tipos de materiales que son capaces de reparar parte del daño sufrido y recuperar parte de sus propiedades mecánicas como la resistencia y la rigidez bajo condiciones específicas [Miao et al., 1995, Kessler and White, 2001, Brown et al., 2002, Reinhardt and Joss, 2003, Guo and Guo, 2006, Kessler, 2007, Bhasin et al., 2008]. Anteriormente se ha introducido esta característica para el hormigón estructural, por lo que el daño ya no es inherentemente irreversible y es necesario un nuevo modelo que recoja el fenómeno de daño con recuperación [Schlangen, 2010].

Existen en la literatura varios modelos constitutivos de daño con recuperación, aunque todos adaptados para situaciones fenomenológicas concretas, por lo que son válidos para un mecanismo específico de daño con recuperación [Jacobsen et al., 1996, Ramm and Biscopig, 1998, Adam, 1999, Simpson et al., 2000, Ando et al., 2002, Little and Bhasin, 2007]. El modelo que se presenta en los siguientes apartados, puede ser adaptado de forma sistemática para diferentes modelos de daño con

recuperación. La idea básica es desarrollar un modelo matemático en el que el proceso de daño y recuperación en el material se caracterice por una serie de funciones, de manera que por ejemplo, para modelar la evolución de daño en el contexto de la MDC, la nucleación del daño y su evolución se tienen en cuenta introduciendo una superficie de daño (análoga a la superficie de plastificación en problemas de plasticidad) que determina el criterio de iniciación de daño y una función de evolución de daño que cuantifica la densidad de daño, procediendo de forma análoga para la variable recuperación. Es importante remarcar que las funciones de daño y recuperación serían diferentes dependiendo del mecanismo de recuperación y material bajo estudio.

Variables daño y recuperación

Como el proceso de daño en el modelo de estudio puede ser un proceso reversible, se puede plantear una nueva configuración en la que se tenga en cuenta además del área que no se ha dañado (área efectiva) y del área de la sección que corresponde a las grietas y cavidades que no han podido ser reparadas (A^{uh}), el área que corresponde a microgrietas y microcavidades que han sido reparadas durante el periodo de reposo (A^h). Se asume que el área de las microgrietas que han conseguido repararse, lo hace recuperando la totalidad de sus propiedades mecánicas de manera que las propiedades del área que ha sido reparada son idénticas a la del área que permanece intacta.

En la MDC se define la variable daño como una variable que da una relación del área dañada con respecto al área total (ecuación 2.1). De forma análoga se define para el caso de daño reversible y se puede relacionar con las áreas anteriormente definidas mediante la ecuación (2.2).

$$\phi = \frac{A^D}{A} = \frac{A^{uh} + A^h}{A} \quad (2.2)$$

La variable recuperación (h) se define en la ecuación (2.3) como la proporción de área reparada (A^h) con respecto al total del área dañada (A^D).

$$h = \frac{A^h}{A^D} = \frac{A^h}{A^{uh} + A^h} \quad (2.3)$$

Para los casos en los que la reparación no se activa, ϕ es la variable clásica de densidad de daño irreversible que varía de $0 \leq \phi < 1$, de manera que si $\phi = 0$ indica que no se ha producido daño en el material y $\phi = 1$ indica que el daño es completo o fractura. Sin embargo, el modelo tiene en cuenta la reparación, ϕ es interpretada como una variable interna que representa la historia de daño de manera que A^D es el área de daño acumulada durante toda la historia de carga-descarga. Por otra parte, h es la variable interna de recuperación que se definió como la proporción entre el área acumulada de microdaños reparados sobre el área dañada acumulada durante todo el proceso. Por tanto, h representa la fracción de área recuperada con respecto al total de área dañada acumulada. Esta variable tomará valores comprendidos entre $0 \leq h < 1$, siendo $h = 0$ el caso en el que no hay recuperación y $h = 1$ cuando todas las microgrietas y microcavidades han sido reparadas. En este trabajo, se introducen dos variables internas de forma separada, para el daño y para la recuperación, que hacen este planteamiento más general y que será más beneficioso para los casos en el que los mecanismos de daño y de recuperación sean procesos independientes. Ambas variables se acoplan en la definición de densidad de daño efectivo (ϕ_{eff}), como muestra la ecuación (2.4).

$$\phi_{eff} = \phi(1 - h) \quad (2.4)$$

donde ϕ_{eff} varía de $0 \leq \phi_{eff} \leq 1$ de manera que $\phi_{eff} = 0$ indica que bien el material no ha sido dañado o que todo el daño inducido ha sido ya reparado, y por otro lado $\phi_{eff} = 1$ indica el estado de daño completo o fractura.

Esta variable sería equivalente a la variable daño (ϕ) de la MCD clásica

[Kachanov, 1958], pero con la característica de que ya no es irreversible, ya que puede disminuir su valor cuando se activa el proceso de recuperación.

2.1.3. Introducción al modelo propuesto

El modelo que se presenta a continuación [Darabi et al., 2012] es capaz de simular comportamientos interesantes derivados del modelo de daño con recuperación, como la recuperación de la rigidez y resistencia en una carga cíclica después de haber dejado un tiempo de recuperación, la respuesta no lineal en el diagrama tensión-deformación durante la descarga (que está relacionada con el aumento extra de la densidad de daño durante la descarga), o el salto en la tangente del módulo de rigidez en el punto de descarga y vuelta a cargar. La figura (2.2) ilustra los fenómenos citados anteriormente.

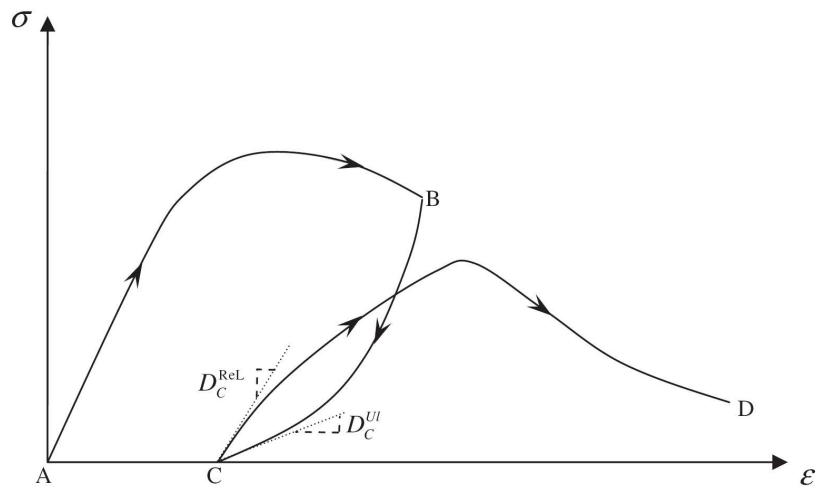


Figura 2.2: Representación esquemática de la curva tensión-deformación durante la carga (tramo “AB”), descarga (tramo “BC”) y vuelta a cargar (tramo “CD”) [Darabi et al., 2012].

En la figura (2.2) se observa como se produce un salto en el valor de la rigidez tangente en el punto C, donde finaliza la descarga y tras un periodo de

reposo se vuelve a cargar, lo cual muestra de forma esquemática que el material recupera parte de su rigidez en el punto C, ya que el módulo de rigidez tangente al comienzo del siguiente ciclo de carga (D_C^{ReL}) es mayor que el módulo de rigidez tangente al final de la descarga (D_C^{UL}). Este aumento del valor del módulo de rigidez tangente en el punto C de descarga-carga se haría más significativo si el tiempo de reposo para activar la recuperación aumenta. También se observa en la figura (2.2) que la respuesta del material durante la descarga (tramo “BC”) es no lineal debido al aumento de daño adicional que se produce durante la descarga y que concuerda con resultados obtenidos en numerosos estudios experimentales dentro del campo de la ingeniería de materiales [Sinha, 1964, Karsan and Jirsa, 1969, Ortiz, 1985, Bari and Hassan, 2000, Mirmiran et al., 2000, Eggeler, 2004, Palermo and Vecchio, 2004, Sima et al., 2008]. Por último, la respuesta del material cuando se vuelve a cargar (tramo “CD”) es también una respuesta no lineal.

2.2. Modelo Matemático

El modelo matemático que se propone es el desarrollado por Darabi y colaboradores [Darabi et al., 2012]. Este modelo se seguirá en su posterior implementación mediante un código de elementos finitos.

2.2.1. Configuraciones

La introducción de la variable daño conduce directamente al concepto de tensión efectiva, es decir, a la tensión calculada sobre la sección a través de la cual se absorben las acciones externas. En este trabajo, el concepto de configuración efectiva se generalizará para el caso de daño con recuperación. En la figura (2.3) se representa un cilindro cargado uniaxialmente por una carga T .

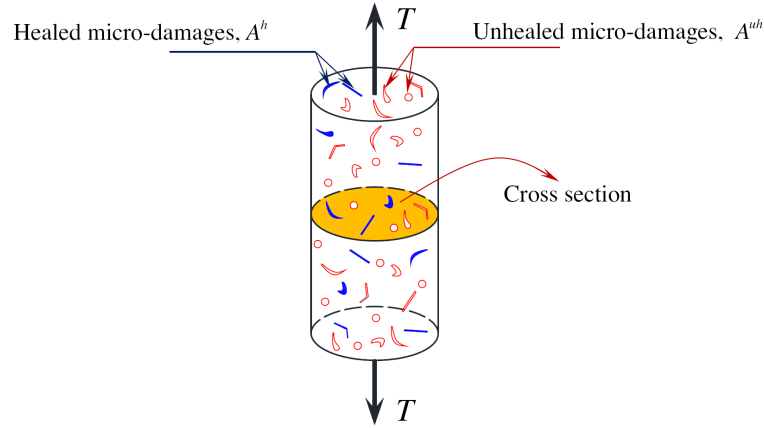


Figura 2.3: Representación esquemática de un cilindro cargado a tracción con una carga “ T ” y en el que se muestran partes dañadas y que han sido reparadas [Darabi et al., 2012].

Las tensiones que generarán en una sección transversal representativa A se calculan a partir de la ecuación (2.5):

$$\sigma = \frac{T}{A} \quad (2.5)$$

Cuando se produzca daño en el material (ϕ), el área efectiva ($A_{eff} = A - A^D = A(1 - \phi)$) que queda en dicha sección es la que se encargará de soportar la acción exterior, por lo que se definen unas nuevas tensiones efectivas:

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma}{(1 - \phi)} \quad (2.6)$$

Evidentemente, $\sigma_{eff} \geq \sigma$. En el caso en el que no hay daño y el material permanece intacto, $A^D = 0 \rightarrow \phi = 0$ por lo que $\sigma_{eff} = \sigma$. Por otro lado, en el momento de la fractura $\sigma_{eff} \rightarrow \infty$.

En el caso de daño reversible existen tres configuraciones posibles, en base a qué áreas se consideran dentro de una sección genérica cualquiera del material: (a) la configuración nominal (A), que representa el área intacta, el área que se

ha conseguido reparar y el área sin reparar; (b) la configuración reparada, que representa la misma sección anterior pero las microgrietas y microcavidades que no han sido reparadas se han eliminado (\bar{A}); (c) la configuración efectiva ($\bar{\bar{A}}$), en la que sólo se tiene en cuenta el área del material que nunca ha sido dañada durante el proceso de carga-descarga. Esta configuración sería idéntica a la configuración clásica de la MDC donde no hay proceso de reparación. En la figura (2.4) se representan las tres configuraciones posibles y sus relaciones.

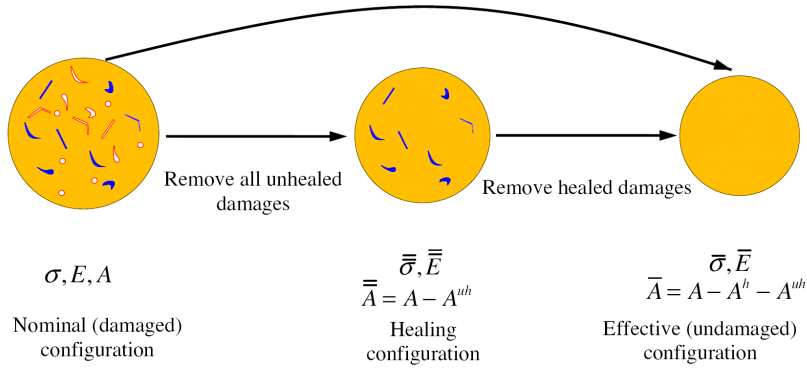


Figura 2.4: (a) la configuración nominal; (b) la configuración reparada; (c) la configuración efectiva [Darabi et al., 2012].

Dichas áreas se pueden relacionar mediante las siguientes expresiones:

$$A = \bar{A} + A^D = \bar{\bar{A}} + A^{uh} \quad (2.7)$$

$$A^D = A^{uh} + A^h \quad (2.8)$$

De la misma forma que se razonó antes en el contexto de la MDC, las grietas y cavidades no tienen capacidad de soportar cargas. Estas son soportadas por el área que permanece intacta (que no ha sido dañada) y por el área que ha sido reparada, por tanto siguiendo el mismo razonamiento anterior se puede decir que la carga aplicada T en la configuración nominal y reparada serán iguales entre sí:

$$T = \sigma A = \bar{\bar{\sigma}} \bar{\bar{A}} \quad (2.9)$$

Donde σ es la tensión nominal y $\bar{\bar{\sigma}}$ es la tensión en la configuración reparada. Sustituyendo las ecuaciones (2.7), (2.8), (2.2) y (2.3) en la ecuación (2.9) se obtiene la expresión (2.10), que relaciona las tensiones en la configuración efectiva con las tensiones en la configuración nominal.

$$\bar{\bar{\sigma}} = \frac{\sigma}{1 - \phi_{eff}} \quad (2.10)$$

En la expresión (2.10), cuando la recuperación no es considerada ($h = 0$), se convierte en la siguiente expresión, que coincide con la de la MDC ($\bar{\bar{\sigma}} = \sigma / (1 - \phi)$). Por último, la ecuación (2.10) puede ser generalizada para el caso 3D asumiendo daño isótropo:

$$\bar{\bar{\sigma}} = \frac{\sigma}{1 - \phi_{eff}} = \frac{\sigma}{1 - \phi(1 - h)} \quad (2.11)$$

donde σ es el tensor de tensiones en la configuración nominal (dañada) y $\bar{\bar{\sigma}}$ es el tensor de tensiones en la configuración recuperada. Por otro lado, asumiendo que las fuerzas que actúan en las configuraciones efectivas y recuperadas son las mismas ($\bar{\sigma} \bar{A} = \bar{\bar{\sigma}} \bar{\bar{A}}$) se obtiene la relación (2.12).

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{\sigma}} \left[\frac{1 - \phi(1 - h)}{1 - \phi} \right] \quad (2.12)$$

Hasta ahora, se han definido las diferentes configuraciones posibles así como las relaciones que se obtienen entre las tensiones en cada configuración. En el siguiente apartado, se establecerá la ley constitutiva del material mediante la cual se pueden establecer las relaciones entre tensiones y deformaciones. Al mismo tiempo, se expondrán dichas relaciones en las distintas configuraciones.

2.2.2. Ley constitutiva

El daño es una variable que no es posible medir directamente. Su evaluación cuantitativa está sujeta a la definición de la variable escogida para representar el fenómeno. Habiendo escogido una definición del problema basado en el concepto de tensión efectiva y que está asociado a asumir la hipótesis de equivalencia de deformaciones (que se explicará en el siguiente subapartado), las medidas que de forma natural están asociadas a esta hipótesis están conectadas al acoplamiento entre deformación y daño, como por ejemplo la variación de las propiedades mecánicas causadas por el daño. Estas medidas son aquellas que determinan las propiedades de elasticidad, plasticidad, etc. como por ejemplo el módulo de rigidez o la resistencia. Como se comentó en el apartado anterior, se asume que las microgrietas y microcavidades que se reparan lo hacen recuperando totalmente su rigidez y resistencia, de manera que el área reparada es idéntica a la del material intacto. Por consiguiente, se puede asumir que el módulo de rigidez en las configuraciones efectiva y dañadas son iguales al módulo de rigidez del material intacto, por tanto:

$$\bar{D} = \bar{\bar{D}} \quad (2.13)$$

donde \bar{D} y $\bar{\bar{D}}$ son los módulos de rigidez tangentes en la configuración efectiva y recuperada respectivamente. El módulo de rigidez tangente nominal se define como:

$$D = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (2.14)$$

de manera que:

$$\dot{\sigma} = D : \dot{\varepsilon} \quad (2.15)$$

Se ha introducido el módulo de rigidez tangente en vez del módulo de rigidez secante comúnmente usado en la MDC para capturar la degradación del módulo de rigidez con la evolución de daño. El motivo es que con el módulo de rigidez tangente (D) se puede capturar una respuesta no lineal del material más fácilmente. Esto se puede observar en la figura (2.5).

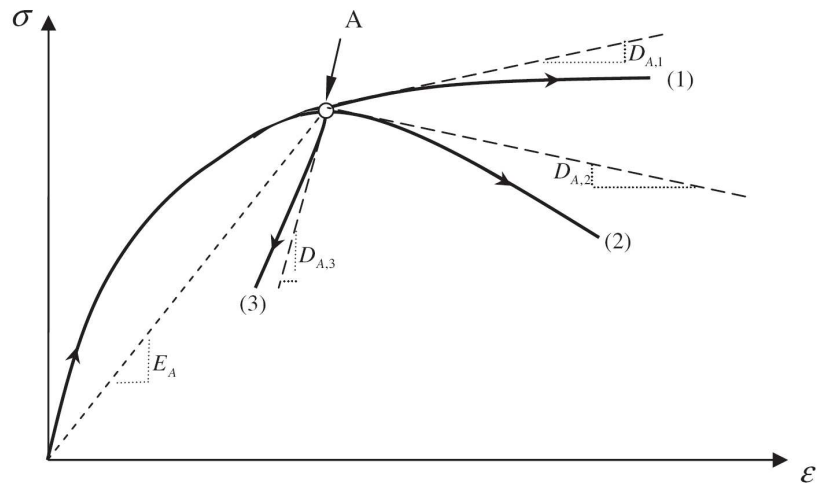


Figura 2.5: Representación esquemática de tres posibles caminos de descarga a partir del punto "A" [Darabi et al., 2012].

Como se puede apreciar el material a partir del punto "A" podría seguir tres caminos distintos de la curva tensión-deformación. Si se usara el módulo de rigidez secante en el punto "A" (E_A) se obtendría el mismo valor para cada uno de los tres posibles comportamientos como se muestra en la figura (2.5). Sin embargo, si se usa el módulo de rigidez tangente se podrían obtener tres valores diferentes ($D_{A,1}$, $D_{A,2}$ y $D_{A,3}$) dependiendo de cual sea el comportamiento del material. Además, usar el módulo de rigidez tangente tiene una implicación más física ya que el módulo de rigidez tangente da una medida más precisa de la rigidez en un determinado punto. La relación entre los tensores de tensión y deformación viene dada por la expresión (2.16).

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{E}} : \bar{\epsilon}; \quad \dot{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{D}} : \dot{\bar{\epsilon}} \quad (2.16)$$

En el siguiente apartado, se introducirá la hipótesis de equivalencia de deformaciones y se establecerán las relaciones entre los tensores de deformaciones y módulo de rigidez en las configuraciones nominal (con daño) y recuperada.

Hipótesis de equivalencia de deformaciones

La hipótesis que se va a utilizar es la de equivalencia de deformaciones. Esta hipótesis es la clásica de la MDC y relaciona los tensores de tensiones y de deformaciones en la configuración nominal (σ y ϵ) con los tensores de tensiones y deformaciones en la configuración efectiva (configuración ficticia sin daño) ($\bar{\sigma}$ y $\bar{\epsilon}$) y establece que los tensores de deformación en las configuraciones nominal y efectiva son iguales, como se esquematiza en la figura (2.6). La idea es que dicha deformación (ϵ), que se produce en el material dañado cuando actúa una tensión nominal σ , es equivalente a la misma deformación en un material ideal sin dañar pero sometidos a unas tensiones efectivas $\bar{\sigma}$.

Esta es la transformación más simple que se puede pensar y hace la implementación numérica del modelo mucho más fácil. Sin embargo, esta hipótesis también presenta limitaciones, sobre todo en el caso de grandes deformaciones y/o evoluciones de daño significativas pero no por ello deja de ser útil, ya que de hecho es la hipótesis más utilizada para relacionar tensiones y deformaciones en las configuraciones dañadas y efectivas para desarrollar modelos basados en la MDC. Existen también otras hipótesis como la hipótesis de equivalencia de energía de deformación elástica o la hipótesis de equivalencia de potencia.

La hipótesis de equivalencia de deformaciones es ampliada aquí para el caso de la configuración reparada de manera que igualmente se puede asumir que los

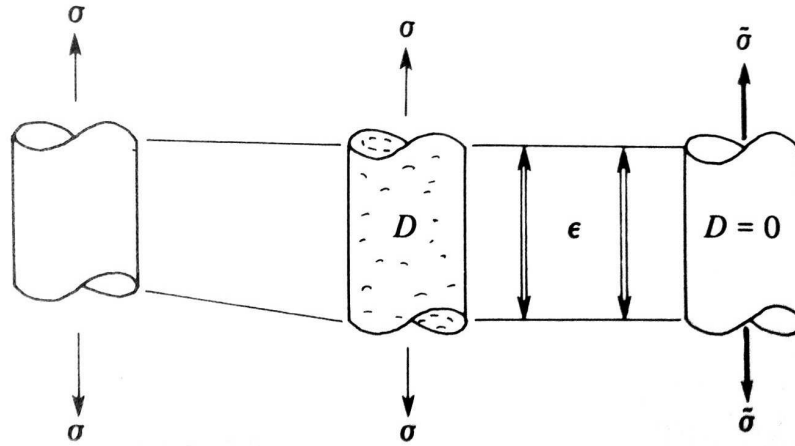


Figura 2.6: Representación esquemática del concepto de tensión efectiva y equivalencia de deformaciones [Lemaitre and Chaboche, 1990].

tensores de deformación en las configuraciones nominal y reparada son iguales, de manera que:

$$\bar{\epsilon} = \bar{\bar{\epsilon}} \quad \Rightarrow \quad \dot{\epsilon} = \dot{\bar{\bar{\epsilon}}} \quad (2.17)$$

Es importante remarcar que la equivalencia de los tensores de deformación en las configuraciones nominal y recuperada no implica que se cumpla la equivalencia de los tensores de deformación en las configuraciones efectiva y reparada cuando la recuperación es incluida. La relación de los tensores de deformación en cada una de las configuraciones anteriores cuando la recuperación (h) es incluida, viene dada por la relación (2.18):

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \left[\frac{1 - \phi(1 - h)}{1 - \phi} \right] \bar{\epsilon} \quad (2.18)$$

Tomando la derivada con respecto al tiempo en la ecuación (2.11) se obtiene la expresión (2.19).

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = [1 - \phi(1 - h)]\dot{\bar{\boldsymbol{\sigma}}} + (-\dot{\phi} + \dot{\phi}h + \phi\dot{h})\bar{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.19)$$

Sustituyendo la ecuación (2.19) en $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{D}^{-1} : \dot{\boldsymbol{\sigma}}$ (ecuación (2.15)) se obtiene:

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = [1 - \phi(1 - h)]\mathbf{D}^{-1} : \dot{\bar{\boldsymbol{\sigma}}} + (-\dot{\phi} + \dot{\phi}h + \phi\dot{h})\mathbf{D}^{-1} : \bar{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.20)$$

Sustituyendo la ecuación (2.16)₂ en la ecuación (2.20) se obtiene:

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = [1 - \phi(1 - h)]\mathbf{D}^{-1} : \bar{\bar{\mathbf{D}}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}} + (-\dot{\phi} + \dot{\phi}h + \phi\dot{h})\mathbf{D}^{-1} : \bar{\bar{\mathbf{D}}} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (2.21)$$

Además, sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación (2.21) se obtiene:

$$\mathbf{D} = \left[1 - \phi(1 - h) + (\dot{\phi}h + \phi\dot{h} - \dot{\phi})\boldsymbol{\varepsilon} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{-1} \right] \bar{\bar{\mathbf{D}}} \quad (2.22)$$

La ecuación (2.22) expresa los cambios en la rigidez tangente nominal como función de la variable daño, la variable recuperación, el nivel de deformación y sus variaciones con respecto al tiempo. Con esta ecuación (2.22) es posible captar la respuesta no lineal del material tanto durante la carga como la descarga. Otra característica de la ecuación (2.22) es que tiene en cuenta el historial de deformación a través de incluir el nivel de deformación. Por último, esta ecuación también puede capturar los cambios en el módulo de rigidez en el punto de carga-descarga en carga cíclica debido a la presencia de la derivada de la deformación en la ecuación (2.22).

Capítulo 3

MODELO FENOMENOLÓGICO: LEYES DE DAÑO Y RECUPERACIÓN

3.1. Introducción

En el capítulo anterior se ha presentado la base teórica sobre la que trabajar para definir un modelo capaz de recoger el fenómeno de la autorreparación de materiales. En este capítulo se particularizará el modelo anterior a partir de la definición de las leyes de daño y recuperación que representan la evolución de las variables daño y recuperación fenomenológicamente.

Según se ha comentado en el capítulo anterior, existen en la bibliografía varios modelos matemáticos para la simulación del fenómeno de autorreparación en materiales. Básicamente, la mayoría están basados en una extensión de la teoría de la MDC – expuesta en el capítulo anterior – donde el daño se considera una variable irreversible [Kachanov, 1958, Rabotnov, 1969, Lemaitre and Chaboche, 1990]. Igualmente, el daño (irreversible) en el caso del hormigón ha sido estudiado extensivamente en las últimas décadas, y existen modelos consistentes donde se investiga este fenómeno [Løland, 1980, Cook and Chindaprasirt, 1981, Redon and Chermant, 1999,

Boussa et al., 2001, Tao and Phillips, 2005, Lai and Wei, 2009, Kim and Abu Al-Rub, 2011] – entre muchos otros –. La incorporación de la parte reversible (recuperación) en estos modelos es sin embargo más reciente. La mayor parte de ellos están basados en formulaciones fenomenológicas [Ramm and Biscop, 1998, Adam, 1999, Jacobsen et al., 1996, Ando et al., 2002, Little and Bhasin, 2007], otros se enfocan en mecanismos de reparación no-autógenos [Barbero et al., 2005]. Adicionalmente, existen otros modelos de reparación autógena basados en un tipo específico de fenómeno de autorreparación [Miao et al., 1995, Alfredsson and Stigh, 2004].

A día de hoy existe información limitada sobre el modelado de los fenómenos de autorreparación en hormigón. Recientemente, se ha presentado un modelo termodinámicamente consistente el cual es aplicable a diferentes mecanismos de autorreparación en hormigón [Darabi et al., 2012]. En dicho modelo la evolución de la variable daño se obtiene a través de un modelo clásico de Drucker-Prager, mientras que la evolución de la variable reparación se representa a través de una determinada función, la cual representa fenomenológicamente una serie de mecanismos de reparación.

En el presente capítulo, se adoptan las funciones propuestas en el trabajo citado [Darabi et al., 2012] para modelar el daño y la recuperación. Estas funciones captan la respuesta no lineal de materiales sometidos a cargas cíclicas. Por otro lado, en este capítulo, se detallará la discretización de las variables del problema para la implementación numérica del modelo. Finalmente se presentan algunos resultados sobre ejemplos de aplicación.

3.2. Leyes de daño y recuperación

El modelo de daño dependiente del tiempo propuesto se puede escribir de la siguiente manera [Darabi et al., 2011a]:

$$\dot{\phi} = \Gamma^{vd} \left(\frac{\bar{Y}}{Y_{th}} \right)^q (1 - \phi)^2 \exp(k \bar{\epsilon}_{eff}) \quad (3.1)$$

siendo Γ^{vd} el parámetro de viscosidad de daño que controla cómo de rápido el daño se nuclea y crece, k y q son parámetros del modelo tal que $\bar{\epsilon}_{eff} = \sqrt{\bar{\epsilon}_{ij} \bar{\epsilon}_{ij}}$ es la deformación efectiva (o equivalente), Y_{th} es la fuerza de daño umbral, y \bar{Y} es la fuerza de daño conductora la cual tiene la forma del modelo extendido de Drucker-Prager:

$$\bar{Y} = \bar{\tau}^{vd} - \alpha \bar{I}_1 \quad (3.2)$$

donde $\bar{\tau}^{vd}$ es la componente desviadora de la fuerza de daño en la configuración recuperada:

$$\bar{\tau}^{vd} = \frac{\sqrt{3\bar{J}_2}}{2} \left[1 + \frac{1}{d^{vd}} + \left(1 - \frac{1}{d^{vd}}\right) \frac{3\bar{J}_3}{\sqrt{3\bar{J}_2^3}} \right] \quad (3.3)$$

siendo d^{vd} un parámetro del material el cual da una distinción de la respuesta al daño del material frente a condiciones de carga a tracción o compresión; $\bar{J}_2 = \frac{1}{2} \bar{s}_{ij} \bar{s}_{ij}$ y $\bar{J}_3 = \frac{1}{2} \bar{s}_{ij} \bar{s}_{jk} \bar{s}_{ki}$ son el segundo y tercer invariantes de tensiones desviadoras en el que $\bar{s}_{ij} = \bar{\sigma}_{ij} - \frac{1}{3} \bar{\sigma}_{kk} \delta_{ij}$, siendo $\bar{\sigma}_{kk}$ el tensor desviador y δ_{ij} la delta de Kronecker.

El modelo propuesto se ajusta bastante bien a las medidas experimentales [Darabi et al., 2011a, Darabi et al., 2011b]. Sin embargo, el modelo no resulta adecuado cuando se ensayan ciclos de carga-descarga y reposo, sobre todo cuando se introducen largos periodos de recuperación, ya que el modelo subestima el número de ciclos de carga hasta el fallo. El motivo de esta subestimación está relacionada con el proceso de daño-recuperación que tiene lugar durante el tiempo de descarga o los períodos de reposo [Kim and Little, 1990, Little and Bhasin, 2007, Bhasin et al., 2008]. Para corregir este asunto, [Darabi et al., 2012] propusieron

un modelo fenomenológico para la recuperación que puede ser escrito según la expresión (3.4):

$$\dot{h} = \Gamma^h (1 - \phi)^{m_1} (1 - h)^{m_2} \quad (3.4)$$

donde Γ^h es el parámetro de viscosidad de recuperación que controla la tasa de daño y recuperación, y m_1 y m_2 son parámetros del material. El uso de esta función de recuperación mejora significativamente las predicciones de los tests de carga-descarga y recuperación tanto en tracción como en compresión. Así, dicho test fue llevado a cabo en compresión para diferentes periodos de carga y descarga siendo la tensión aplicada de 1500 KPa. La figura (3.1) muestra dichos resultados experimentales así como las predicciones del modelo considerando la función de recuperación y sin ella para diferentes periodos de carga (LT) y descarga (UT).

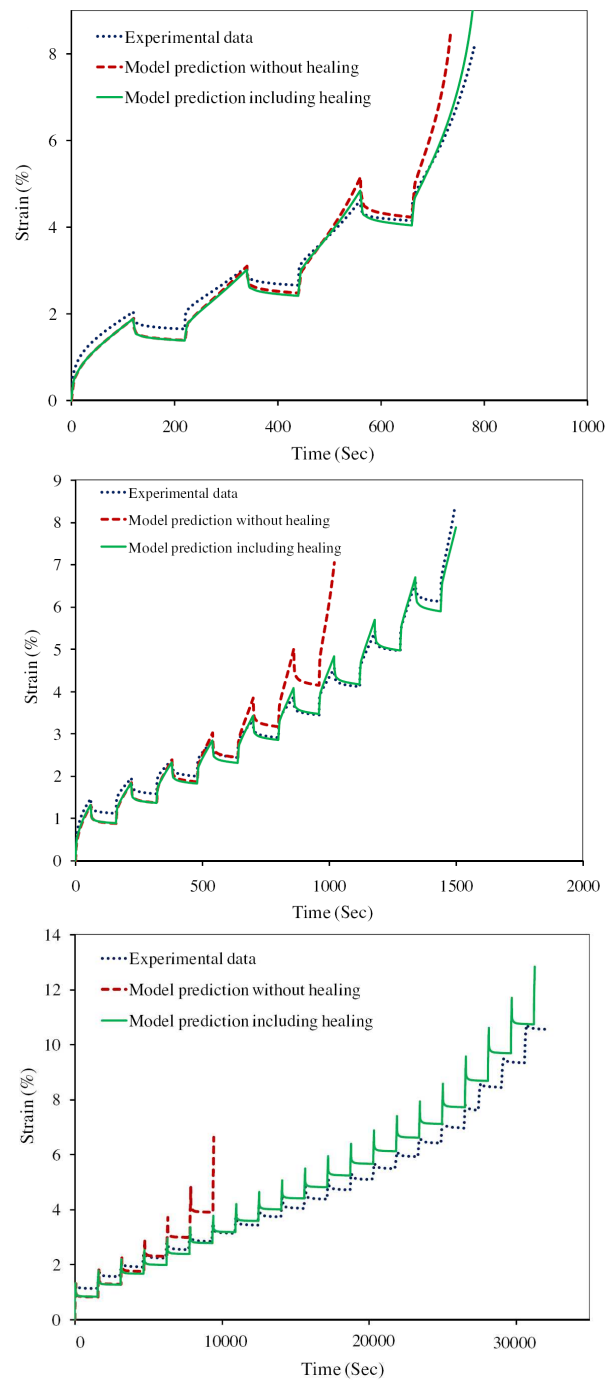


Figura 3.1: Resultados experimentales y predicciones del modelo con y sin el modelo de daño con recuperación incluida para un ensayo uniaxial en compresión para diferentes tiempos de carga (LT) y de descarga (UT) con una tensión aplicada de 1500 KPa y a una temperatura de $20^{\circ}C$. (a) $LT = 120$ s y $UT = 100$ s; (b) $LT = 60$ s y $UT = 100$ s; (c) $LT = 60$ s y $UT = 1500$ s. [Darabi et al., 2012].

Las figuras (3.1a), (3.1b) y (3.1c) muestran que conforme el tiempo de reposo aumenta, las predicciones del modelo sin considerar la recuperación subestiman significativamente los resultados experimentales. Esto es debido a que conforme mayor sea el tiempo de reposo para activar la recuperación, mayor número de microgrietas pueden repararse. Por otro lado, también se puede apreciar que una vez que el fenómeno de la recuperación se tiene en cuenta, las predicciones del modelo se ajustan bastante bien a los resultados experimentales. A tenor de los resultados expuestos en la figura (3.1) se concluye que el modelo tiene la capacidad de capturar el fenómeno de daño con recuperación en la respuesta mecánica de materiales que tienen la peculiaridad de presentar dicha característica.

Es importante remarcar también, que estos modelos constitutivos de daño con recuperación deben ser considerados como unos modelos simplificados y no como un modelo constitutivo en sí mismo. El objetivo de este modelo no es compararlo cuantitativamente con resultados experimentales, aunque esto no quita que dichos modelos hayan sido validados experimentalmente. El objetivo principal es mostrar de manera cualitativa el efecto del daño y la recuperación en la respuesta mecánica de un material. Por ello, en aras de evitar mayor complejidad del modelo, se propone usar una versión simplificada del modelo de daño con recuperación anteriormente presentado. Así, la función simplificada para el modelo de daño que será usada puede ser escrita como sigue:

$$\dot{\phi} = \Gamma^{vd} \left(\frac{\bar{Y}}{Y_{th}} \right) (1 - \phi)^2 \exp(k\bar{\varepsilon}_{eff}); \quad \bar{Y} = \sqrt{3\bar{J}_2} \quad (3.5)$$

El modelo de daño presentado en la ecuación (3.5) puede ser planteado de una forma análoga a como se plantea un modelo mecánico en el que se tiene en cuenta la plasticidad, de manera que el daño evoluciona cuando las acciones externas hacen que el material se encuentre sobre o fuera de la superficie de daño (equivalente a la superficie de plastificación). Dicha superficie puede ser extraída

de la función de evolución de daño a partir de la ecuación (3.5) como sigue:

$$f^{vd} = \frac{\bar{Y}}{Y_{th}}(1 - \phi)^2 \exp(k\bar{\varepsilon}_{eff}) - \frac{\dot{\phi}}{\Gamma^{vd}} \leq 0 \quad (3.6)$$

donde f^{vd} representa la superficie de daño. Por tanto, la variable daño ϕ evoluciona cuando la superficie de daño se hace mayor o igual a cero.

Por otro lado, también se puede obtener una forma simplificada para la variable recuperación que sería la siguiente:

$$\dot{h} = \Gamma^h[(1 - \phi)(1 - h)]^m \quad (3.7)$$

Al igual que para el daño existe una condición de iniciación para la variable recuperación, esta condición viene expresada por la siguiente expresión:

$$f^h = \bar{\varepsilon}_{th}^h - \bar{\varepsilon}_{eff} \leq 0 \quad (3.8)$$

donde f^h es la superficie de recuperación, $\bar{\varepsilon}_{th}^h$ es la deformación umbral de recuperación, y $\bar{\varepsilon}_{eff}$ es la deformación efectiva. La ecuación (3.8) tiene una interpretación física: dicha ecuación viene a decir que la variable recuperación evoluciona cuando el total de la deformación efectiva es más pequeña que la deformación umbral de recuperación, es decir, que el fenómeno de la recuperación tendrá lugar cuando haya deformaciones muy pequeñas de manera que las caras de las grietas que se hayan formado están muy cerca la una de la otra que es una condición que se exigía para que la recuperación se activara como se explicó en la introducción. Además, también se puede observar que bajo el planteamiento presentado la recuperación no puede ocurrir cuando el proceso de daño está activo y viceversa, es decir, una grieta no puede propagarse y repararse al mismo tiempo; o se propaga o se repara). Por consiguiente, la variación de la recuperación será nula cuando el daño está evolucionando ($\dot{\phi} \geq 0$).

Por último, es importante recordar que como se aclaró anteriormente, el modelo expuesto tiene como objetivo mostrar de forma cualitativa el efecto que tiene en la respuesta mecánica del material al incluir el daño y la recuperación. Obviamente, las funciones para los modelos de daño y recuperación pueden ser diferentes para distintos tipos de materiales y distintos mecanismos de autorreparación, pero en cualquier caso se obtendría una tendencia cualitativa.

3.3. Implementación numérica del modelo

En la siguiente sección se presentará el procedimiento para la implementación numérica del modelo elástico con daño y recuperación. El modelo se va a implementar bajo un entorno del Método de los Elementos Finitos, y para ello se usará el programa comercial ABAQUS 6.11. El material que se pretende modelar, tiene un comportamiento no lineal debido a que no existe una relación lineal entre las tensiones y las deformaciones. Bajo esta premisa, el problema se traduce en usar la herramienta UMAT de ABAQUS mediante la implementación de una subrutina, mediante la cual se calculan las tensiones y la matriz tangente de comportamiento a partir de las deformaciones, y se devuelven al programa principal de ABAQUS. Con esta información en cada punto de Gauss de cada elemento, ABAQUS resolvería el problema de elementos finitos, volviendo a entrar en la subrutina con un nuevo incremento de deformación. Por ello, todo el desarrollo que viene a continuación se basa en el cálculo de la matriz tangente de comportamiento y las tensiones mediante un proceso iterativo del algoritmo general.

El uso del concepto de tensiones en la configuración recuperada simplifica sustancialmente la implementación numérica del modelo de daño con recuperación, especialmente por la complejidad del modelo constitutivo donde los modelos de daño y recuperación están acoplados a los modelos viscoelástico y/o viscoplásti-

co. La idea es que se puede actualizar el tensor de tensiones en la configuración recuperada $\bar{\sigma}^{t+\Delta t}$ sin necesidad de trabajar con las complejidades asociadas al acoplamiento directo de los modelos de daño y recuperación con el resto del modelo constitutivo. Una vez que se tienen las tensiones en la configuración reparada pueden ser usadas para actualizar las variables daño y recuperación y a partir de esta información, calcular el tensor de tensiones en la configuración nominal. En el algoritmo seguido para la resolución, hay que recordar que el incremento del tensor de deformaciones en la configuración nominal ($\Delta\epsilon$) así como el valor del tensor nominal de deformación total (ϵ^t) en el instante anterior t son conocidos al comienzo de cada incremento, por lo que también se conoce el valor del tensor nominal de deformación total en el instante actual ($t + \Delta t$):

$$\epsilon^{t+\Delta t} = \epsilon^t + \Delta\epsilon \quad (3.9)$$

Como se comentó anteriormente, en este caso será usada la hipótesis de equivalencia de deformaciones lo que implica que el tensor nominal de deformaciones y su incremento serán iguales a los mismos expresados en la configuración recuperada. El procedimiento se basa en ir dando una serie de pasos que se corresponde con cada incremento de deformación de manera que al inicio de un nuevo paso, es decir al tiempo actual ($t + \Delta t$), se conoce el tensor nominal de deformaciones y su incremento así como los valores de las variables internas (ϕ^t , h^t y ϕ_{eff}^t) en el instante anterior t y los tensores de tensiones en las configuraciones nominal y recuperada en el mismo instante anterior t . El objetivo es actualizar el tensor de tensiones en las configuraciones nominal y recuperada así como el tensor de deformaciones en el tiempo actual $t + \Delta t$. Para ello se puede empezar con un tensor de deformaciones de prueba en la configuración recuperada, que al usar la hipótesis de equivalencia de deformaciones será igual al tensor nominal de deformaciones en el instante actual $t + \Delta t$:

$$\bar{\bar{\epsilon}}^{t+\Delta t, tr} = \epsilon^{t+\Delta t} \quad (3.10)$$

Una vez conocido el tensor de prueba de deformaciones en la configuración recuperada (ecuación 3.10) se pueden obtener las tensiones en la configuración reparada mediante la ley constitutiva (ecuación 2.16). El siguiente paso sería calcular las variables daño y recuperación mediante un algoritmo Newton-Raphson, a partir de las deformaciones y tensiones en la configuración recuperada. En este paso, la fuerza conductora de daño en la configuración recuperada (\bar{Y}) y el tensor de deformaciones en la configuración recuperada ($\bar{\bar{\epsilon}}$) son constantes. Con estos datos se está en condiciones de obtener un valor de la superficie de daño con la ecuación (3.6). Para ello es necesario discretizar $\dot{\phi} = \frac{\Delta\phi^t}{\Delta t}$ por lo que la expresión de la superficie de daño quedaría como sigue:

$$f^{vd, tr} = \frac{\bar{Y}^t}{Y_{th}} (1 - \phi^t)^2 \exp(k\bar{\bar{\epsilon}}_{eff}^t) - \frac{\Delta\phi^t}{\Gamma^{vd}\Delta t} \quad (3.11)$$

El valor de incremento de daño puede ser ahora obtenido siguiendo un procedimiento Newton-Raphson, por lo que será necesario conocer también el valor de la derivada de f^{vd} con respecto a $\Delta\phi$ que puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\frac{\delta f^{vd}}{\delta \Delta\phi} = -2 \frac{\bar{Y}^t}{Y_{th}} (1 - \phi^t) \exp(k\bar{\bar{\epsilon}}_{eff}^t) - \frac{1}{\Gamma^{vd}\Delta t} \quad (3.12)$$

Para calcular el incremento de daño, es necesario plantear un algoritmo Newton-Raphson. Haciendo uso de las ecuaciones (3.11) y (3.12) el incremento de densidad de daño en una iteración cualquiera $k + 1$ se obtiene según la ecuación (3.13), donde k es un índice que controla cada iteración del algoritmo Newton-Raphson interno:

$$(\Delta\phi)^{k+1} = (\Delta\phi)^k - \left[\left(\frac{\delta f^{vd}}{\delta \Delta\phi} \right)^k \right]^{-1} f^{vd} \quad (3.13)$$

Una vez que el algoritmo converge, en base a un criterio de convergencia que implica que se llega a una solución cuando la diferencia entre el incremento de daño en el paso $k + 1$ y en el paso k , es un valor muy pequeño, y por tanto conocido el incremento de densidad de daño, el valor de la densidad de daño en el instante actual ($t + \Delta t$) se obtiene de la siguiente manera:

$$\phi^{t+\Delta t} = \phi^t + \dot{\phi}^{t+\Delta t} \Delta t \quad \longrightarrow \quad \phi^{t+\Delta t} = \phi^t + \Delta\phi \quad (3.14)$$

Un procedimiento equivalente puede ser aplicado para calcular la variable recuperación. Así, la variación de la variable recuperación con respecto al tiempo ($\dot{h}^{t+\Delta t}$), si el criterio de recuperación se cumple, debe ser calculado usando la ecuación (3.7), por lo que siguiendo el procedimiento anterior se obtendría la siguiente expresión:

$$f^h = \Gamma^h [(1 - \phi^{t+\Delta t}) (1 - h^{t+\Delta t})]^m - \frac{\Delta h}{\Delta t} = \Gamma^h [(1 - \phi^{t+\Delta t}) (1 - h^t - \Delta h)]^m - \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (3.15)$$

Por lo que ahora puede ser obtenido el valor del incremento de recuperación siguiendo un procedimiento Newton-Raphson, para lo cual será necesario conocer el valor de la derivada de la función f^h respecto incremento de recuperación, que tendrá la siguiente expresión:

$$\frac{\delta f^h}{\delta \Delta h} = -\Gamma^h (1 - \phi^{t+\Delta t}) m [(1 - \phi^{t+\Delta t}) (1 - h^{t+\Delta t})]^{m-1} - \frac{1}{\Delta t} \quad (3.16)$$

El incremento de recuperación en una iteración cualquiera $k + 1$ se obtendrá de forma análoga a como se obtuvo el incremento de daño ($\Delta\phi$) en la ecuación (3.13),

$$(\Delta h)^{k+1} = (\Delta h)^k - \left[\left(\frac{\delta f^h}{\delta \Delta h} \right)^k \right]^{-1} f^h \quad (3.17)$$

Una vez calculado el incremento de recuperación se está en condiciones de obtener el valor de la variable recuperación en el paso de tiempo actual ($h^{t+\Delta t}$) ya que se conoce del paso anterior el valor de la variable (h^t) y el incremento de recuperación que acaba de ser calculado. No obstante, conviene recordar que como se comentó anteriormente, la recuperación no ocurrirá cuando el proceso de daño esté activo y viceversa. El área recuperada A^h permanece constante durante la evolución del daño, pero por otro lado, cuando el proceso de recuperación está activo tanto el área recuperada A^h como el total del área dañada $A^D = A^h + A^{uh}$ que es la suma de las áreas reparadas y que han quedado sin reparar. Tomando la derivada con respecto al tiempo en la ecuación (2.2) y haciendo uso de la ecuación (2.3) se obtienen las siguientes relaciones para la variable recuperación:

$$h^{t+\Delta t} = \frac{\phi^t}{\phi^{t+\Delta t}} h^t; \quad \text{si} \quad \dot{\phi}^{t+\Delta t} \geq 0 \quad (3.18)$$

$$h^{t+\Delta t} = h^t + \dot{h}^{t+\Delta t} \Delta t; \quad \text{si} \quad \dot{\phi}^{t+\Delta t} = 0 \quad (3.19)$$

Una vez que se tienen calculadas las variables de estado daño y recuperación, se impone que $\bar{\epsilon}^{t+\Delta t} = \epsilon^{t+\Delta t}$ y se actualizan el tensor de tensiones en la configuración recuperada $\bar{\sigma}^{t+\Delta t}$, así como el daño efectivo $\phi_{eff}^{t+\Delta t}$ a partir de las variables internas calculadas anteriormente. Conocidas todas estas variables ($\bar{\sigma}^{t+\Delta t}$, $\bar{\epsilon}^{t+\Delta t}$, $\phi^{t+\Delta t}$, $\phi_{eff}^{t+\Delta t}$ y $\phi_{eff}^{t+\Delta t}$) se puede calcular el tensor de tensiones en la configuración nominal ($\sigma^{t+\Delta t}$) usando la ecuación (2.11). Todo este proceso de implementación numérica se resume en el diagrama de flujo de la figura (3.2). Posteriormente se calcula en la UMAT la matriz tangente de comportamiento, para que ABAQUS con esta información termine de ensamblar el problema a resolver en cada elemento.

3.4. Resultados

Previamente se ha explicado el modelo elástico de daño con recuperación mediante un modelo matemático en el que a partir de una serie de hipótesis y mediante el uso de unas funciones que representan la evolución del daño y la recuperación en el material, se caracteriza el comportamiento del material. Para la implementación de dicho modelo se usa el programa comercial de elementos finitos ABAQUS 6.11. En esta sección se expondrán algunos ejemplos de aplicación y los resultados asociados que se obtienen. El material queda caracterizado por los parámetros dados en la tabla (3.1).

Tabla 3.1: Parámetros asociados al modelo elástico de daño con recuperación. [Darabi et al., 2012].

$\bar{E}(GPa)$	ν	γ	$\Gamma^{vd}(s^{-1})$	k	$Y_{th}(MPa)$	$\Gamma^h(s^{-1})$	m	$\bar{\epsilon}_{th}^h$
2	0,25	0,25	5×10^{-3}	75	2	0,03	2	0,001

3.4.1. Ejemplo teórico de aplicación

El primer ejemplo consiste en un caso de deformación uniaxial como se esquematiza en la figura (3.3). El objetivo de este problema es investigar cómo el modelo propuesto predice la respuesta del material cuando se alcanzan diferentes grados de recuperación en el material.

El problema consiste en aplicar un ciclo de carga tal y como se muestra en la figura (3.4), en el que en una primera etapa el material es cargado a una velocidad de deformación constante hasta que alcanza una deformación máxima de 0.03, momento en el que se retira la carga a la misma velocidad que fue cargado hasta que la deformación sea nula. Posteriormente se deja el material descargado duran-

te un tiempo de recuperación (t_R), de manera que durante este tiempo parte del microdaño introducido se repara. Mientras mayor sea el tiempo de recuperación mayor cantidad de daño es reparado en el material. Por último, se vuelve a cargar a la misma velocidad de deformación hasta alcanzar una deformación máxima de 0.05. La velocidad de deformación es de 0.005/sec.

Se observa en la gráfica (3.5) como cuando no hay tiempo de recuperación ($t_R = 0$), el proceso de recuperación no se activa y por tanto el material no recupera sus propiedades mecánicas: la pendiente de la curva es exactamente igual a la pendiente de la curva cuando el material se descarga, por lo que no ha recuperado su rigidez y ni su capacidad de resistencia.

En la figura (3.6) se observa como el modelo predice que conforme mayor es el tiempo de recuperación, más capacidad tiene el material de recuperar sus propiedades mecánicas. En una situación ideal, para un $t_R \rightarrow \infty$ el material recuperaría totalmente sus propiedades mecánicas, superponiéndose la nueva curva de carga sobre la curva del material virgen.

En las figuras (3.7) y (3.8) se representa la evolución de la variable daño y recuperación, respectivamente, para los distintos valores de t_R . Para ello se ha representado dichas variables en cada caso, para un tiempo adimensionalizado donde 0 indica el comienzo del período de recuperación mientras que 1 indica el final del período de recuperación. En la figura (3.7) se observa como el daño al comienzo del período de recuperación es el mismo en todos los casos. La evolución de daño durante el período de recuperación es decreciente como resultado de la reparación y dicha evolución decreciente es más acusada conforme mayor es el tiempo de recuperación.

En la figura (3.8) se representa la evolución de la variable recuperación durante el período de recuperación. Al comienzo de dicho período, el valor de la variable recuperación es nulo en todos los casos. La tendencia de dicha variable es creciente

como resultado de la activación del fenómeno de recuperación y la variable alcanza valores mayores conforme mayor es el tiempo de recuperación. El modelo predice a partir de las tendencias de estas variables cómo para un tiempo suficientemente grande, la variable de daño efectivo se aproximaría a 0 (no hay daño en el material o es muy pequeño) y la variable recuperación se aproximaría a 1 (todo o casi todo el daño que había en el material se ha reparado).

Por último se representa en la figura (3.9) una comparativa entre el caso de tracción unidireccional pura y de cortante puro cuando en ambos casos se someten a la misma carga y mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$. Se observa como cualitativamente, en el comportamiento del material en ambos casos es el mismo.

Finalmente en las figuras (3.10) y (3.11) se representa la evolución del daño y de la recuperación durante todo el tiempo de recuperación ($t_R = 500$). Se observa como el nivel de daño en el caso de cortante puro es significativamente menor que en el caso de tracción pura cuando al activarse el ciclo de recuperación tienen valores aproximados. Efectivamente esto se debe a que el mismo material sometido a cortante puro tiene más capacidad de recuperación que si está sometido a tracción pura, como se observa en la figura (3.11) con lo cual el daño baja más en cortante puro que si está sometido a tracción pura.

3.4.2. Ejemplo de aplicación: Viga estructural en T

En este apartado se presentan los resultados al resolver un problema de aplicación industrial en ABAQUS. La geometría consiste una viga estructural con perfil en T. La geometría y dimensiones de la pieza se detallan en las figuras (3.12a) y (3.12b). El mallado del volumen a resolver se representa en la figura (3.12c).

La idea del problema es aplicar una carga controlando en desplazamientos sobre un área determinada de una de las alas en voladizo de la viga en la di-

rección vertical (eje Y). La carga a aplicar es equivalente al ejemplo teórico del apartado anterior, es decir, aplicar un ciclo de carga y descarga, dejar un tiempo de recuperación ($t_R = 50s$) y volver a cargar. Las caras laterales de la viga se encuentran empotradas. En este caso, el desplazamiento máximo que se impone en el primer tramo de carga es de 18 mm para volver a cargar finalmente hasta imponer un desplazamiento vertical del área donde se aplica la carga de 30 mm . El desplazamiento se impone a una velocidad de 3 mm/s . En la figura (3.13) se esquematiza el proceso de aplicación de la carga y en la figura (3.14) se representan tres instantes de aplicación de la carga sobre el modelo: (a) cuando la pieza se encuentra en reposo; (b) cuando el desplazamiento es de 18 mm y comienza la descarga; (c) cuando el desplazamiento impuesto es máximo, 30 mm .

Cuando se aplica la carga, el daño comienza a propagarse por el modelo como se aprecia en la figura (3.15), que corresponde al instante en el que el material vuelve al reposo después de haber sido cargado y posteriormente descargado. Se observa que el daño se concentra en la zona donde se ha aplicado la carga, ya que ahí las tensiones son mayores.

La figura (3.16) corresponde a todo el periodo de recuperación ($t_R = 50s$) en el que cada imagen corresponde a un instante posterior de 10 segundos desde que se inicia el estado de recuperación. Durante este periodo de tiempo, la recuperación del material se activa y el microdaño ocasionado comienza a repararse, lo cual se pone de manifiesto al comenzar el nivel de densidad daño a disminuir por todo el material.

La evolución de la recuperación se observa en la figura (3.17). En este caso se han representado la variable recuperación para cada uno de los instantes representados en la figura (3.16), es decir, cada 10 segundos desde que se inicia el periodo de recuperación.

Por último, en la figura (3.18) se representa la propagación del daño cuando

el material se vuelve a cargar, que corresponden al instante en el que el desplazamiento impuesto es de 15 y 30 *mm* respectivamente.

La gráficas (3.19) y (3.20) representan la evolución de la variable daño y healing durante todo la historia de carga en un elemento representativo de la malla, el cual se encuentra representado en la figura (3.21). Se observa que cualitativamente las evoluciones de estas variables son de la misma forma a como evolucionaban durante la historia de carga en el ejemplo teórico del apartado anterior.

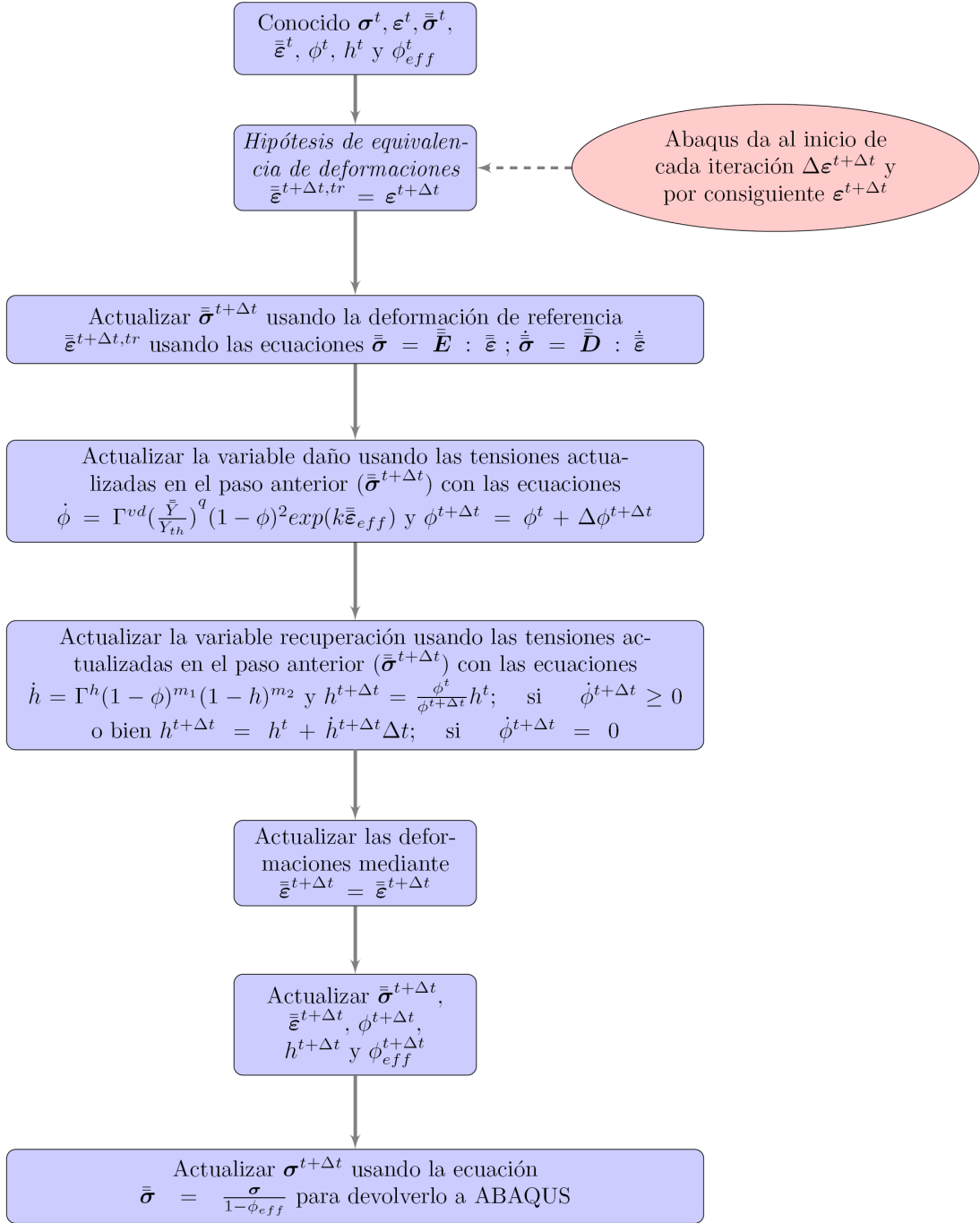


Figura 3.2: Diagrama de flujo en el que se muestra el procedimiento para la implementación numérica mediante un código de elementos finitos del modelo elástico de daño con recuperación.

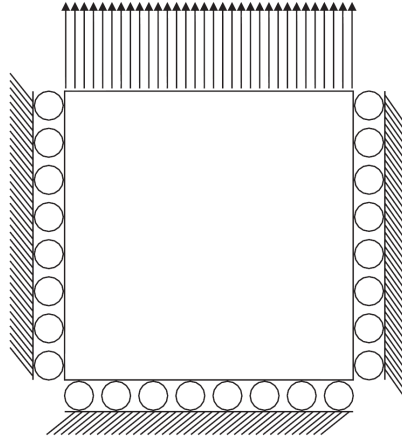


Figura 3.3: Representación esquemática del ejemplo a estudiar. Sólo se aplica carga sobre una de las caras mientras que en el resto de las caras se impiden los desplazamientos en las direcciones normales a las caras, con lo que se consigue un problema con una única deformación en la dirección de la carga aplicada.

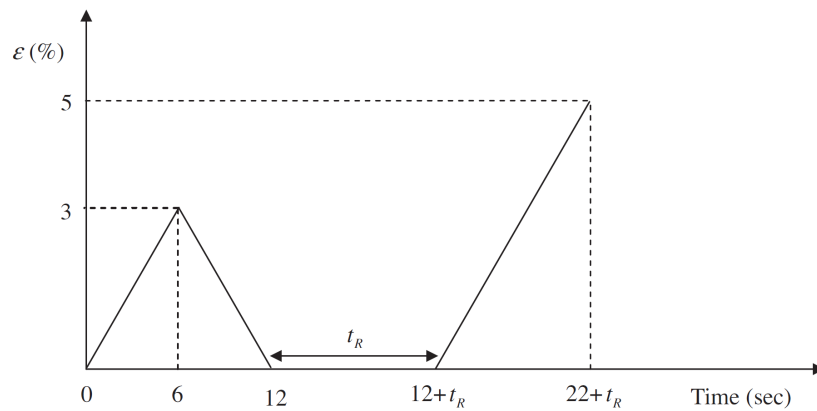


Figura 3.4: Proceso de carga-descarga para la el ejemplo de la figura 3.3. Diferentes valores de t_R (tiempo de recuperación) se probarán entre ciclos de carga para investigar el nivel de recuperación que se alcanza en la rigidez y resistencia.

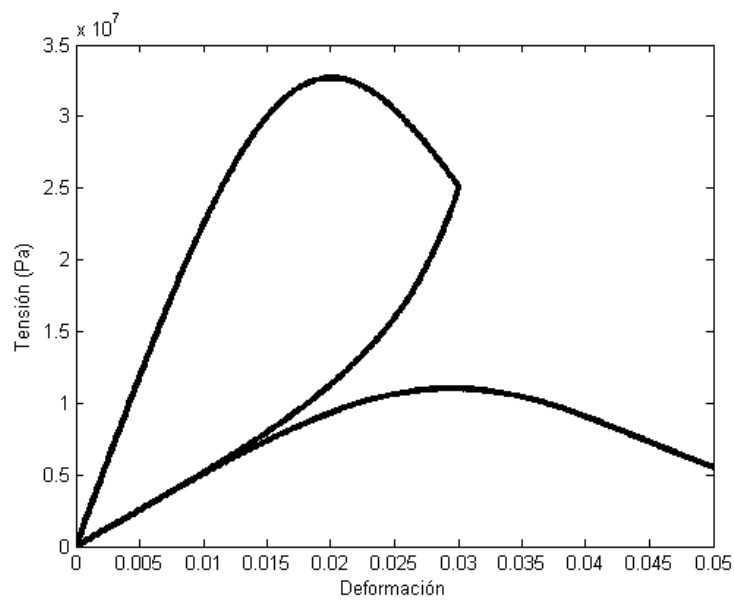


Figura 3.5: Diagrama tensión-deformación en el caso en el que no se activa la recuperación. La rigidez del material al iniciar el nuevo ciclo de carga es la misma que tenía el material al descargar.

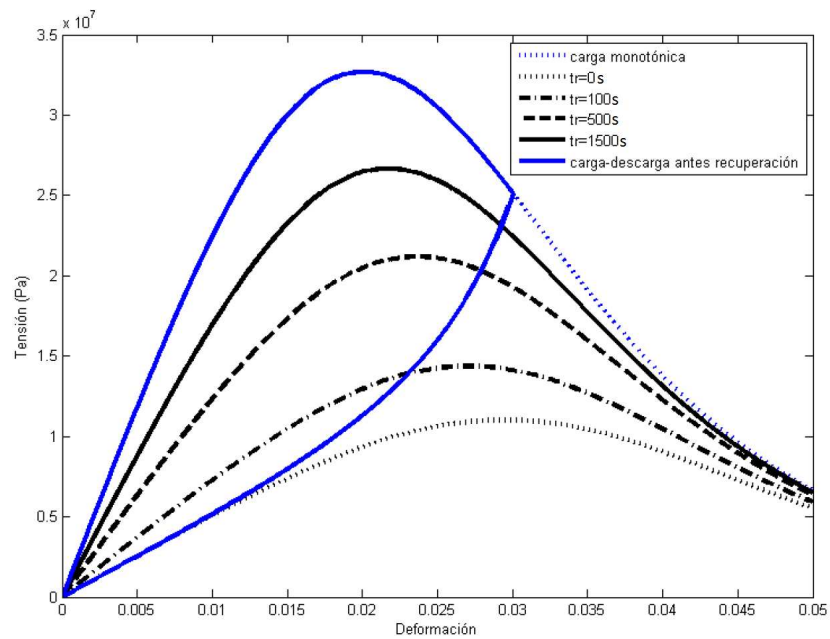


Figura 3.6: Diagrama tensión-deformación para diferentes valores de tiempo de recuperación. Las predicciones del modelo muestran el efecto de la recuperación en la rigidez del material, ya que conforme mayor es el tiempo de recuperación t_R mayor es la rigidez del material al cargar de nuevo.

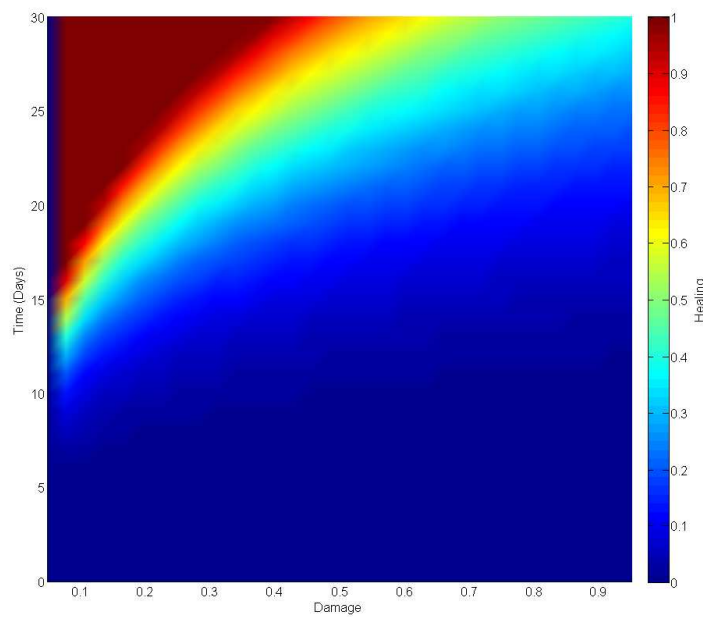


Figura 3.7: *Evolución del daño efectivo frente al tiempo de recuperación adimensionalizado. Valores más bajos de la variable daño efectivo se obtienen conforme el tiempo de recuperación t_R aumenta.*

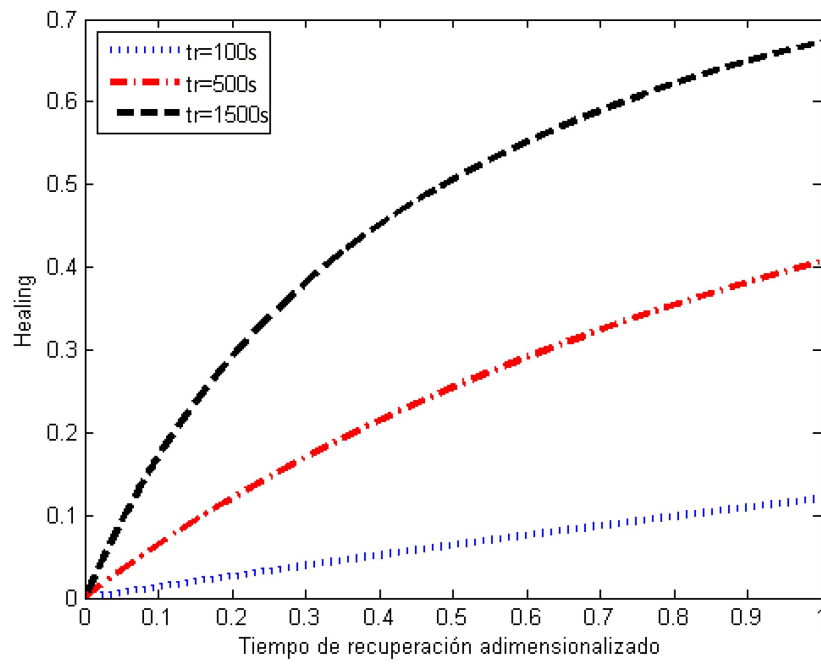


Figura 3.8: Evolución de la recuperación frente al tiempo de recuperación adimensionalizado. Mayor cantidad de material se repara conforme el tiempo de recuperación aumenta.

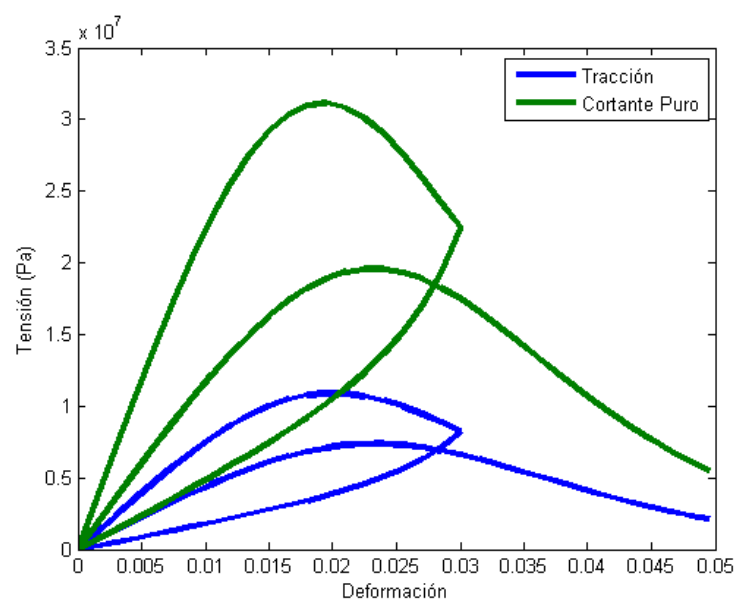


Figura 3.9: Diagrama tensión-deformación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$.

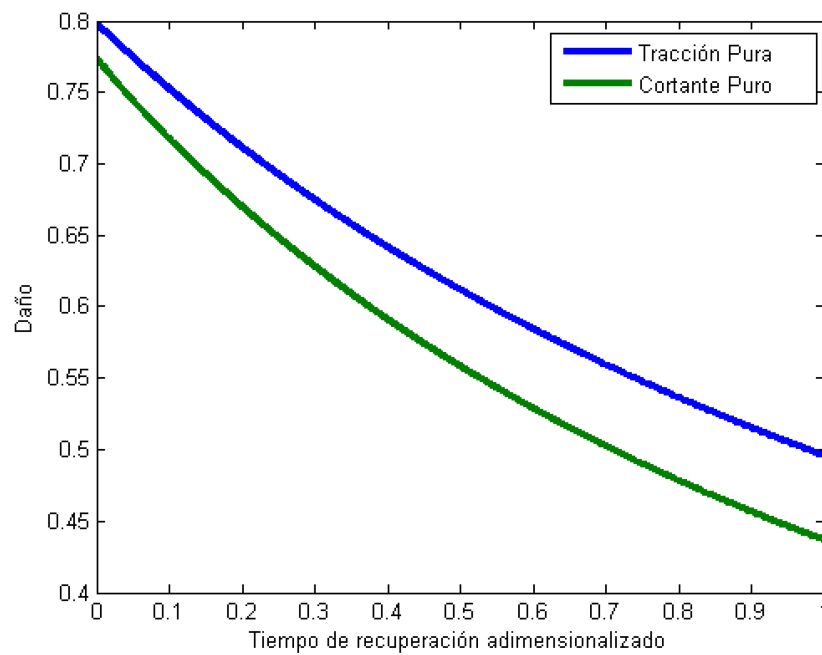


Figura 3.10: *Evolución del daño durante el tiempo de recuperación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$.*

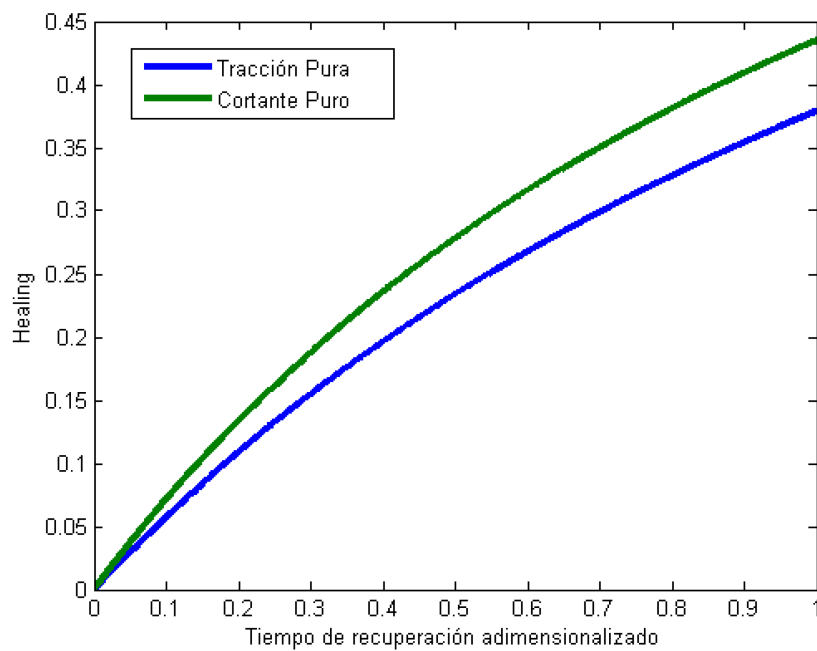
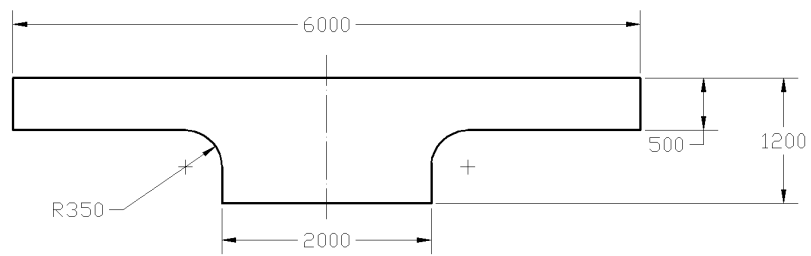
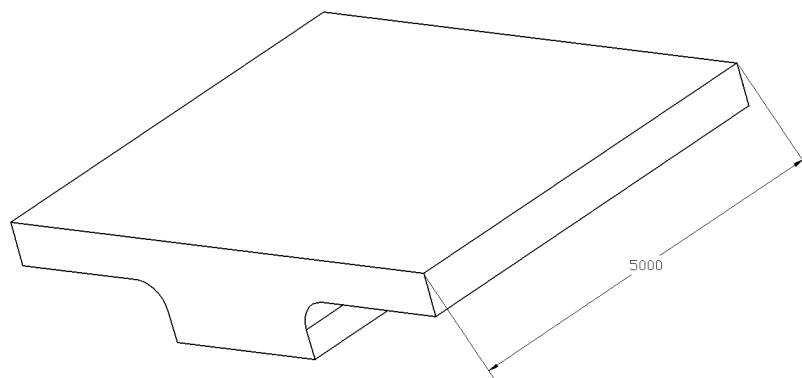


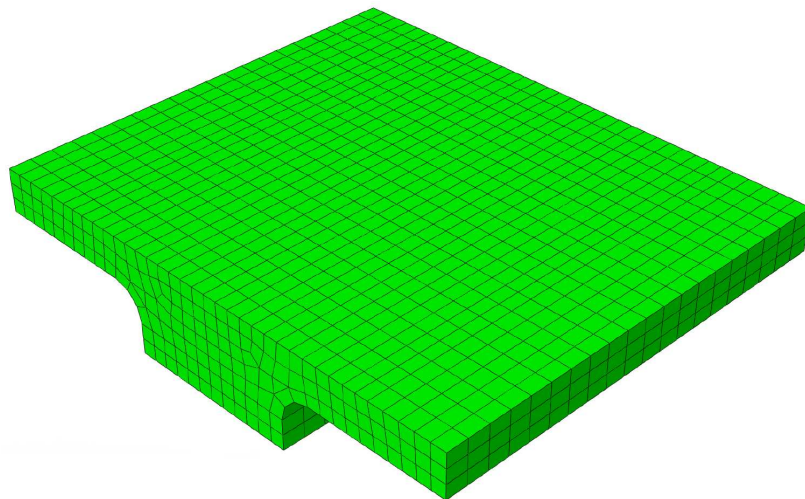
Figura 3.11: *Evolución de la recuperación durante el tiempo de recuperación para dos casos distintos de tracción unidireccional pura y cortante puro en el que se somete a la misma carga y sometidos al mismo tiempo de recuperación $t_R = 500s$.*



(a) Geometría y dimensiones del elemento a resolver.



(b) Vista en perspectiva de la viga en T.



(c) Malla de elementos finitos para resolver el problema de la viga en T.

Figura 3.12: Datos geométricos de la viga en T y mallado con el que se resolverá.

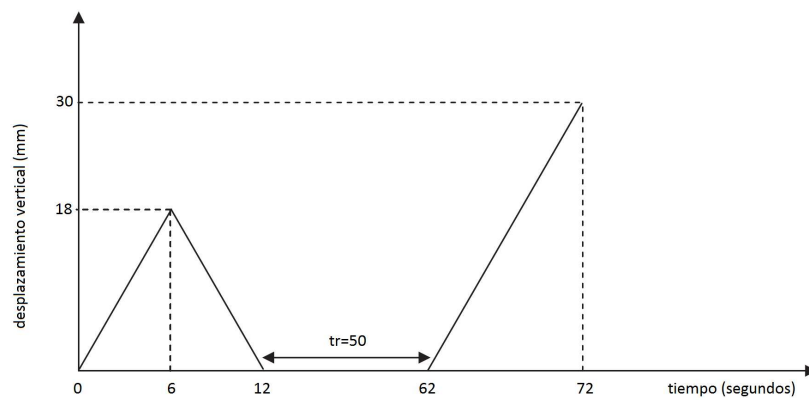
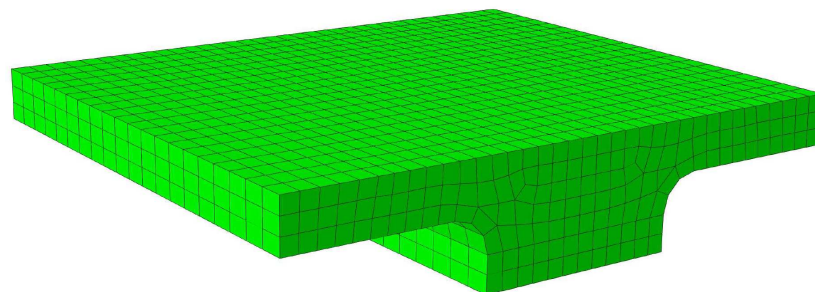
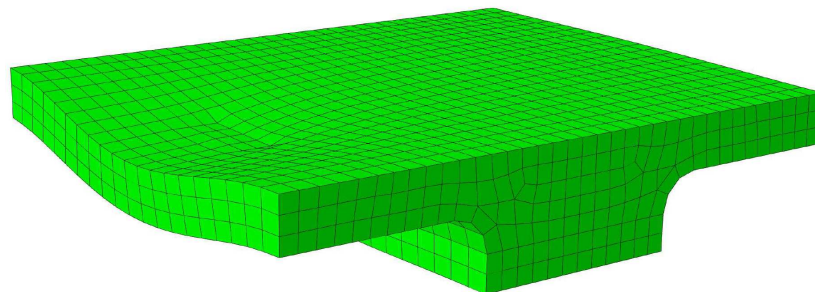


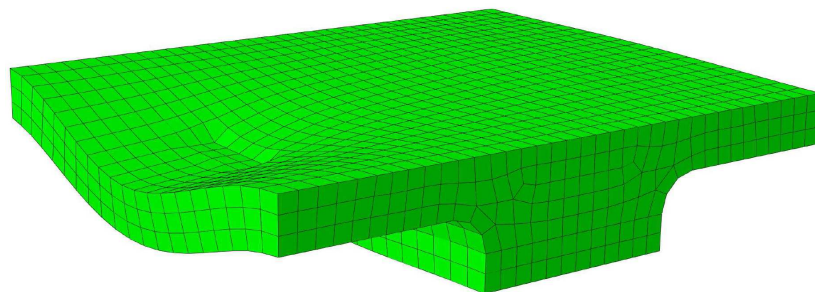
Figura 3.13: Esquema de carga-descarga con el que se simulará el problema de la viga en T . Tras la aplicación del primer ciclo de carga hay un periodo de recuperación en el que se activa la recuperación del material. Finalmente se aplica una nueva carga hasta aplicar un desplazamiento sobre una de las alas de la viga en T de 30 mm.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.14: Representación deformada del volumen para tres instantes de aplicación de la carga distintos: a) cuando la pieza se encuentra en reposo; (b) cuando el desplazamiento es de 18 mm y comienza la descarga; (c) cuando el desplazamiento impuesto es máximo, 30 mm.

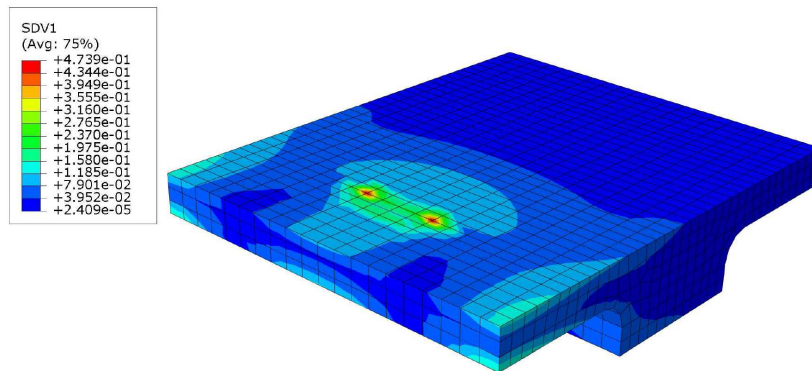


Figura 3.15: *Estado de la pieza justo después de haber aplicado el primer ciclo de carga. Se observa como el daño (daño efectivo) se ha propagado por la pieza, concentrándose las zonas más dañadas ahí donde las tensiones son mayores.*

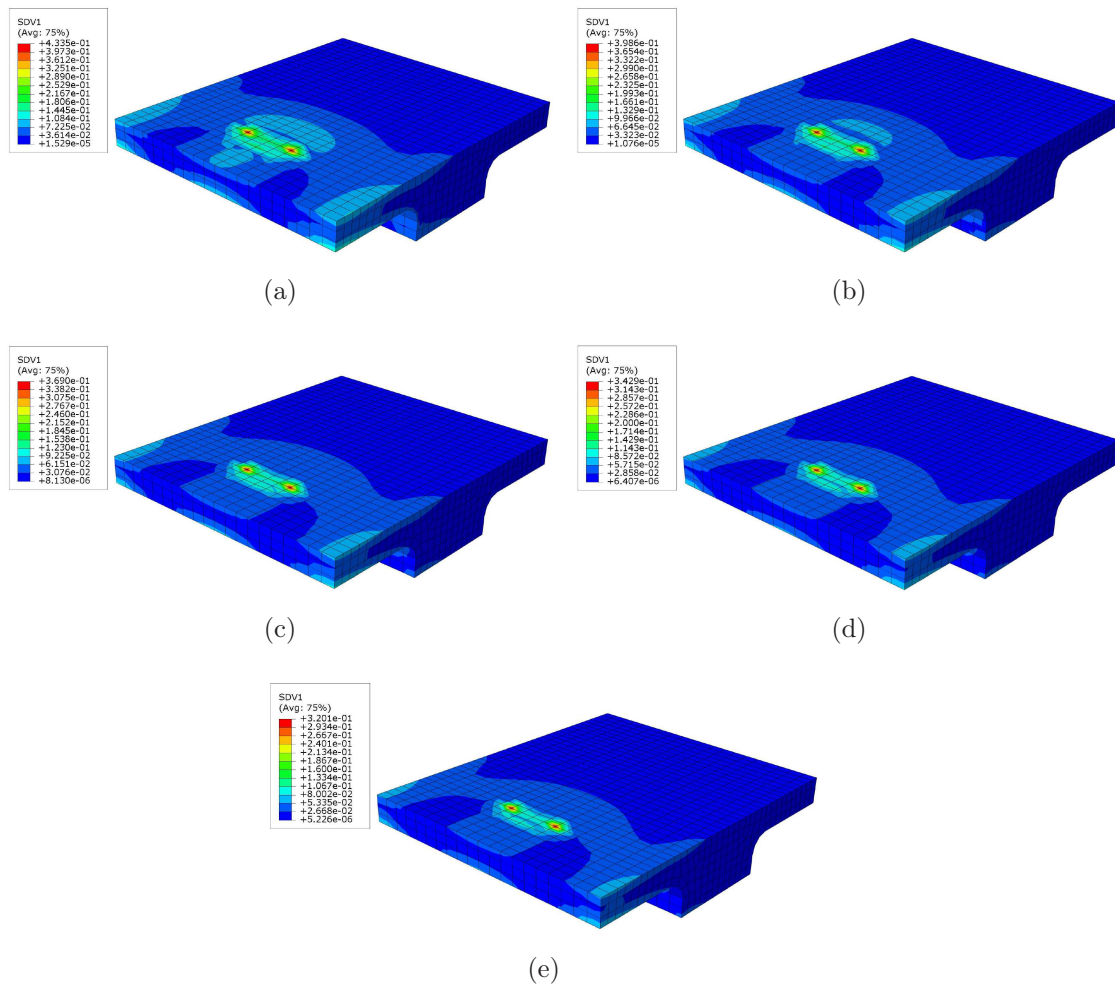


Figura 3.16: Evolución secuencial del daño durante el periodo de recuperación, en la que cada imagen corresponde a un instante posterior de 10 segundos desde que se activa la recuperación. Se observa como el daño efectivo disminuye cuando la recuperación está activa.

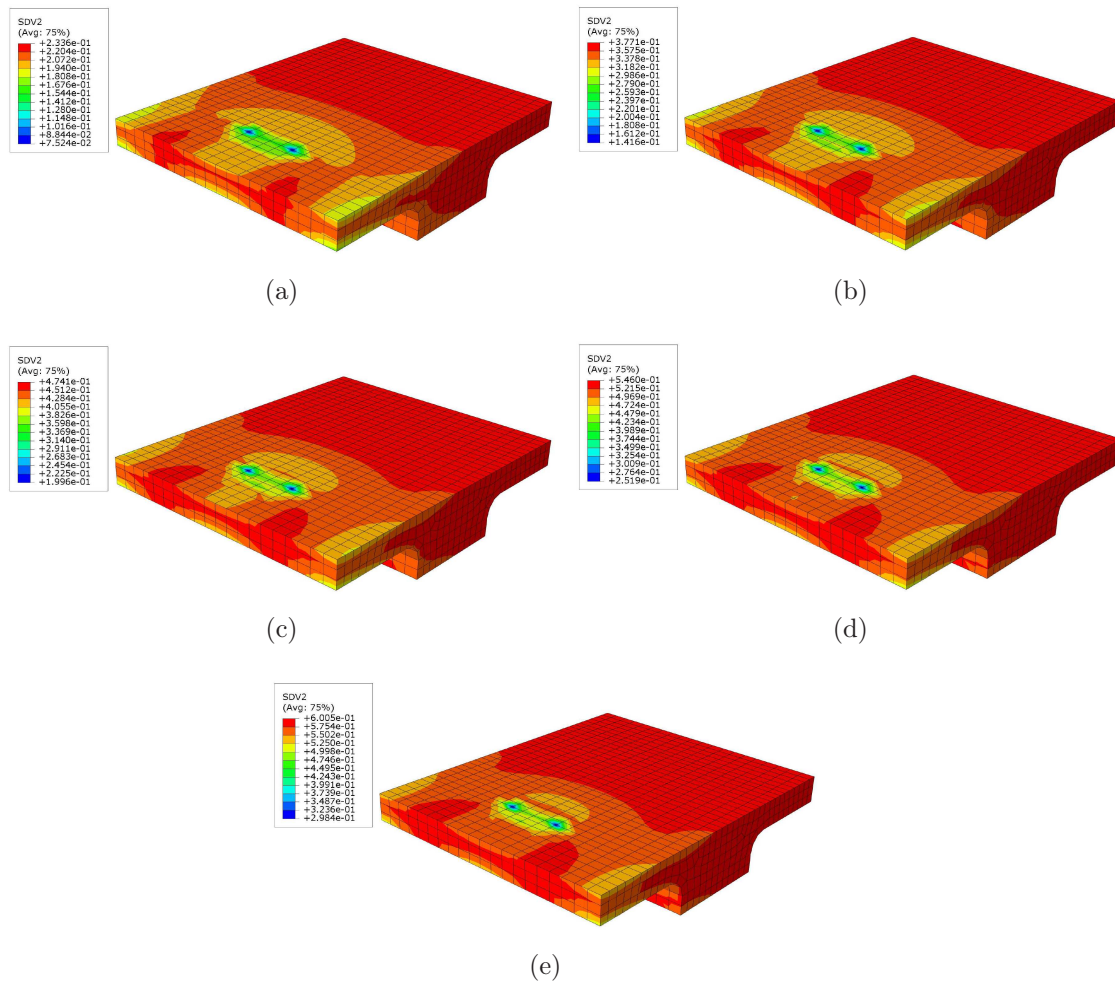


Figura 3.17: Evolución secuencial de la variable recuperación durante el periodo de reposo, en la que cada imagen corresponde a un instante posterior de 10 segundos desde que se activa la recuperación.

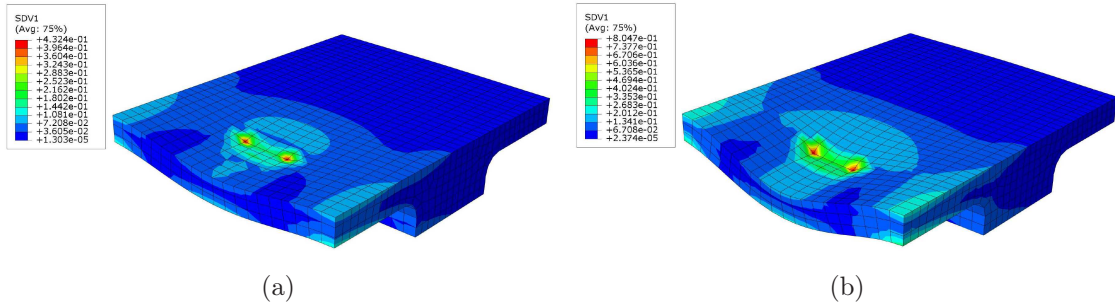


Figura 3.18: *Propagación del daño cuando el material se vuelve a cargar tras el periodo de reposo: (a) desplazamiento impuesto = 15 mm; (b) desplazamiento impuesto = 30 mm.*

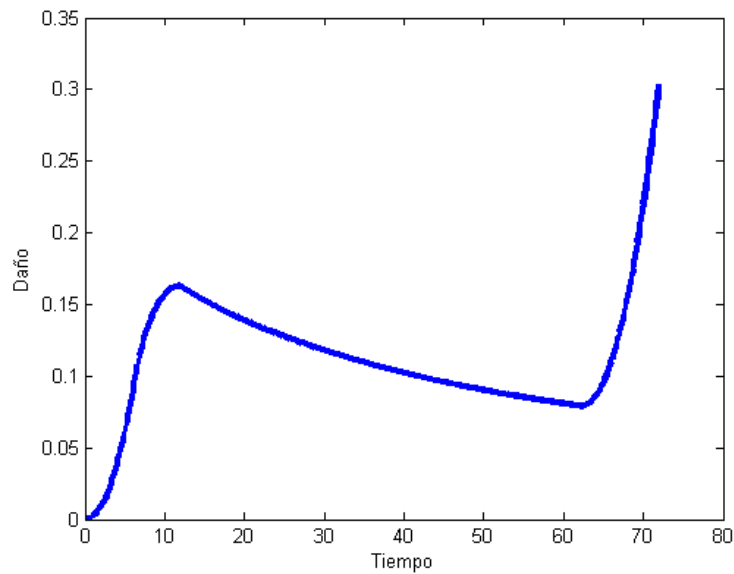


Figura 3.19: *Evolución del daño efectivo durante toda la historia de carga. Se observa como cuando la recuperación está activa el daño efectivo disminuye con el tiempo. Cuando se aplica carga, el daño efectivo aumenta.*

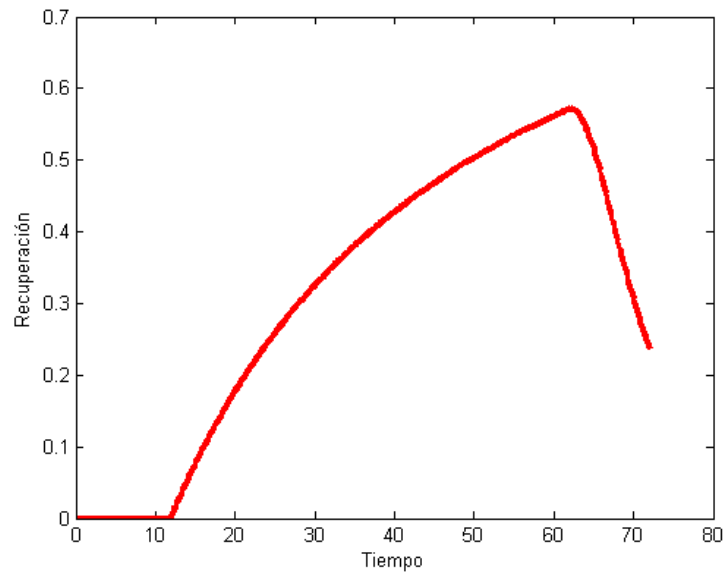


Figura 3.20: *Evolución de la variable recuperación durante todo la historia de carga. Se observa como durante el primer ciclo de carga, la recuperación es nula y como cuando el material entra en reposo el valor de la recuperación va creciendo. Cuando se vuelve a aplicar carga, la recuperación disminuye.*

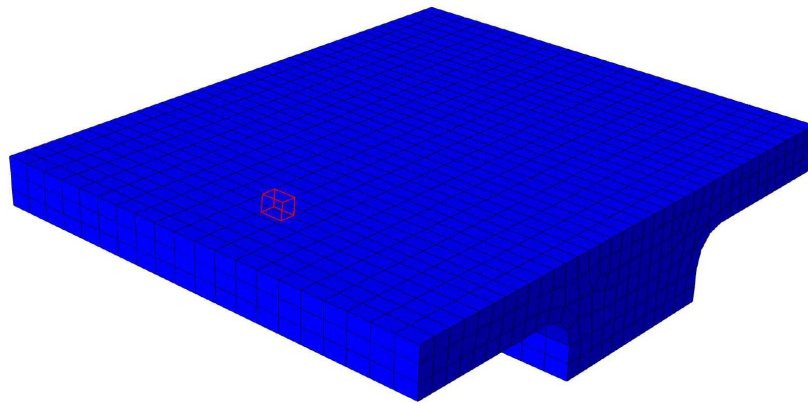


Figura 3.21: *Elemento representativo de la malla de elementos finitos que se utilizará para representar la evolución de las variables daño y recuperación durante toda la historia de carga.*

Capítulo 4

MODELO QUÍMICO-DIFUSIVO PARA LA AUTORRECUPERACIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURALES

4.1. Introducción

Según se ha puesto de manifiesto en los capítulos precedentes, el daño es un concepto que ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas, por lo que se tiene información con un cierto grado de certeza acerca del comportamiento y evolución de esta variable. No ocurre lo mismo con la variable recuperación, para la que no se dispone de abundante información como para tener evoluciones fenomenológicas fiables.

En el capítulo anterior se ha planteado un modelo fenomenológico en el que la evolución del daño y la recuperación vienen expresadas a partir de unas funciones que recogen la evolución de dichas variables fenomenológicamente. No obstante, en dicho modelo no se recoge explícitamente la física que tiene lugar en el proceso de reparación a analizar. Por tanto, para entender mejor los mecanismos

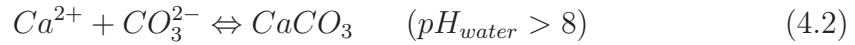
intrínsecos de reparación, ha de analizarse en detalle los fenómenos fisico-químicos últimos subyacentes que tienen lugar a nivel microscópico que se producen en el material. Estos fenómenos se representan macroscópicamente como una recuperación de las propiedades mecánicas degradadas (dañadas). Existe una notable carencia en la bibliografía de este tipo de modelos de autorreparación desde una perspectiva de nivel de medio continuo, lo cual motiva el desarrollo del trabajo presentado en este capítulo.

En este capítulo, se presenta una formulación realista para el análisis del fenómeno de autorreparación autógena con aplicación al hormigón. El modelo se encuentra racionalmente basado en los procesos fisico-químicos subyacentes que tienen lugar a nivel microscópico. A partir del estudio del mecanismo de difusión junto con el modelado de las reacciones químicas que tienen lugar se pretende captar de forma natural macroscópica el mecanismo de recuperación, a partir del mecanismo físico-químico que provoca su activación, con lo que dicha variable interna se introduce en el modelo atendiendo al mecanismo propio que la activa. La idea es que a partir de un modelo de tipo difusivo, se pueda determinar la concentración de agua que hay en cada punto del volumen de sólido. Estudiar la concentración de agua es un factor clave, ya que el agua activa los mecanismos de recuperación que se producen a partir de la hidratación de partículas de cemento que quedaron sin hidratar, agentes expansivos, precipitados de carbonato cálcico ($CaCO_3$), etc.

4.2. Modelo teórico. Especies y reacciones

El fenómeno de autorreparación considerado en este capítulo se basa en la existencia de una fase móvil que circula en el interior del material, teniendo la capacidad de cerrar grietas después de la reacción y precipitación de algunos productos. En particular, el mecanismo autógeno de autorreparación considerado

está fundamentado en la precipitación de carbonato de calcio. La formación de carbonato cálcico se expresa según las siguientes reacciones [Edvardsen, 1999]:



Básicamente, la formación de calcita se debe a la reacción entre los iones de calcio Ca^{2+} que se encuentran en la matriz de hormigón y los bicarbonatos (HCO_3^-) y carbonatos (CO_3^{2-}) desplazados en la matriz de hormigón por difusión. Dichos iones se encuentran disponibles debido al enriquecimiento de agua con la matriz de cemento y CO_2 (por ejemplo el dióxido de carbono proveniente del aire que se encuentra disuelto en agua). Estos precipitados se depositan principalmente en la superficie de la grieta, según sugieren numerosos estudios experimentales [Schlangen, 2010], y se encuentran totalmente relacionados con la capacidad de reparar en el material el volumen dañado y así recuperar su resistencia y rigidez. Por tanto, indirectamente, la cantidad de calcita precipitada puede ser relacionada con la capacidad de recuperación del daño acumulado en el material. Este fenómeno se ilustra en las figuras (4.1) y (4.2), y se describe ampliamente en las Refs. [Wiktor and Jonkers, 2011, Yang et al., 2011, Schlangen, 2010, Edvardsen, 1999, Cowie and Glassert, 1992].

El modelo desarrollado en el presente capítulo se basa racionalmente en la física y química que tiene lugar en el proceso de autorreparación, el cual se produce una vez el agua difunde en el material, produciéndose entonces una cascada de reacciones (4.1), (4.2) y (4.3). Para establecer las ecuaciones que gobiernan el modelo se consideran las tres siguientes especies:

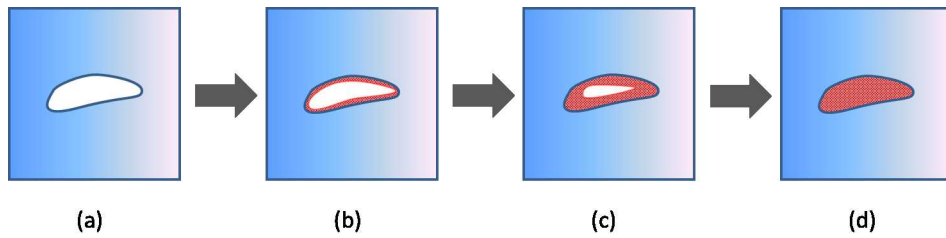


Figura 4.1: Evolución en diferentes etapas de la fase móvil cerrando la grieta: (a) El daño en el material se representa como un volumen vacío; (b) y (c) fase móvil rellenando el volumen; (d) el volumen vacío se cierra completamente desapareciendo el daño en el material.

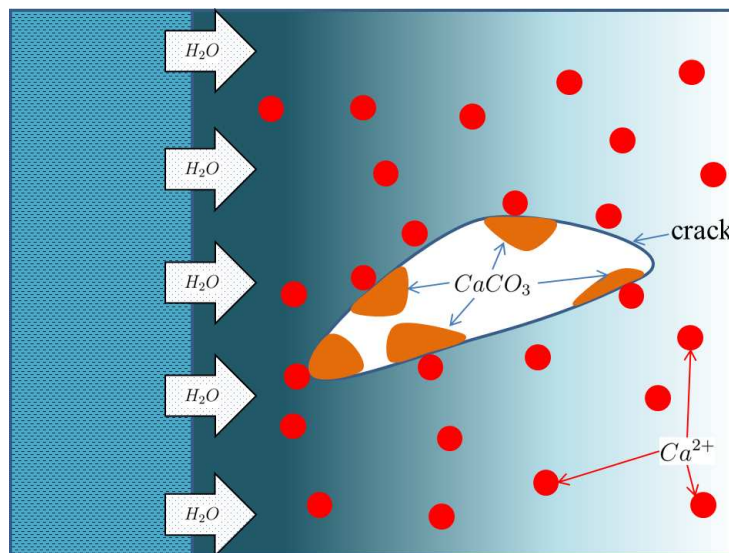


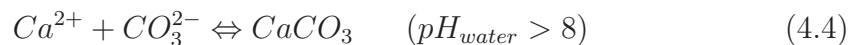
Figura 4.2: Mecanismo de difusión considerado durante el proceso de reparación: una determinada cantidad de agua enriquecida con CO_2 , i.e. carbonato CO_3^{2-} , en contacto con una de las caras del volumen representativo reacciona con los iones de calcio Ca^{2+} embebidos en la matriz de cemento produciéndose precipitado de carbonato de calcio CaCO_3 .

- Iones carbonato (CO_3^{2-}) [mol/m^3] que representan los iones carbonato resul-

tantes del fenómeno de la disociación de los iones bicarbonato y carbonato tal como indica la ecuación (4.1).

- *Iones calcio* (Ca^{2+}) [mol/m^3] que representa la concentración de iones calcio repartidos en el interior del material.
- *Precipitados $CaCO_3$* [mol/m^3] que representa la concentración de productos formados en el espacio disponible, es decir, en las grietas del material.

De las especies presentadas anteriormente, se consideran que los iones carbonato (CO_3^{2-}) aparecen en el material debido al proceso difusivo del agua, mientras que los iones de calcio (Ca^{2+}) se consideran una especie repartida de forma homogénea en el material y que irá disminuyendo su concentración con el tiempo debido a las reacciones que tienen lugar. Por último, los precipitados nucleados de $CaCO_3$ irán apareciendo en el material como productos formados de la reacción. De acuerdo con las especies consideradas, se puede considerar una versión simplificada del conjunto de ecuaciones anterior, dando lugar a la ecuación (4.4), que además abarca los casos más comunes de aplicación debido a que se aplica para un mayor rango de valores del pH, para la precipitación de carbonato de calcio (asumiendo un proceso adiabático):



Por otro lado, la ecuación (4.1) representa la disociación del ión bicarbonato en el ión carbonato, lo cual no proporciona información adicional sobre la precipitación de $CaCO_3$, mientras que por otro lado (4.3) representa la formación de $CaCO_3$ solo para un rango muy limitado de pH. Ambas ecuaciones no se consideran relevantes en la cascada de reacciones que controlan el fenómeno de reparación. La ecuación (4.4) tiene en consideración por tanto globalmente las especies y reacciones más importantes que tienen lugar durante el mecanismo de reparación

basado en la formación de precipitado de calcio según [Wiktor and Jonkers, 2011, Yang et al., 2011, Schlangen, 2010, Edvardsen, 1999, Cowie and Glassert, 1992].

4.3. Evolución temporal de las especies del modelo

Las especies $[Ca^{2+}]$ y $[CaCO_3]$ (donde los corchetes representan que las especies consideradas se plantean en forma de concentración) son especies dinámicas que se consumen y se forman con el tiempo, por lo que ambas especies se plantean en forma de velocidades de reacción. Para ambas especies se supone una cinética de primer orden, por lo que la velocidad de consumo de $[Ca^{2+}]$ depende únicamente de la concentración $[Ca^{2+}]$ disponible para reaccionar, tal y como expresa la ecuación:

$$[\dot{Ca}^{2+}] = -k \cdot [Ca^{2+}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \quad (4.5)$$

siendo $\dot{\square}$ la derivada temporal de \square , k [1/s] la constante de velocidad y $\Omega(\mathbf{x})$ el dominio del material. Teniendo en cuenta tanto el balance de masa como la estequiometría de (4.4), se puede reescribir la ecuación (4.5) como,

$$[\dot{Ca}^{2+}] = -k \cdot [CO_3^{2-}] \cdot H[Ca^{2+}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \quad (4.6)$$

siendo $H[\bullet]$ la función Heaviside que se define como,

$$H[\bullet] = \begin{cases} 1, & [\bullet] > 0 \\ 0, & [\bullet] = 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

La función Heaviside en la ecuación (4.6) se interpreta como sigue. La tasa de consumo de calcio en el material (téngase en cuenta la tasa negativa en la

ecuación (4.6)) se debe a la cantidad disponible de $[CO_3^{2-}]$ en el material para reaccionar según la reacción (4.4), la cual está obviamente sujeta a la presencia del reactante $[Ca^{2+}]$.

De la misma forma, se implementa la evolución de los precipitados de carbonato cálcico. Usando las ecuaciones (4.4) y (4.6), la concentración de carbonato cálcico se expresa según la siguiente ecuación:

$$[Ca\dot{C}O_3] = k \cdot [CO_3^{2-}] \cdot H[Ca^{2+}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \quad (4.8)$$

En el desarrollo de la ecuación (4.8) se ha tenido en cuenta tanto el balance de masa como la estequiometría de (4.4), análogamente al desarrollo de la ecuación (4.6). Nótese que la ecuación (4.8) asume una cinética de primer orden de reacción para la formación de carbonato de calcio. Esta hipótesis se encuentra en consonancia con las teorías clásicas de nucleación y respaldado por resultados experimentales disponibles para el rango de condiciones presentadas en las aplicaciones de autorreparación presentadas [Spanos and Koutsoukos, 1998]. La constante cinética k puede ser medida mediante técnicas estándar experimentales que cuantifiquen la formación de precipitado a lo largo del tiempo.

4.4. Ecuación reacción-difusión

El ión carbonato se considera una especie acuosa la cual difunde en el modelo considerado como consecuencia de la porosidad característica del hormigón y las grietas desarrolladas en el interior del material. Esto se establece así de acuerdo con las observaciones experimentales del proceso de reparación en hormigones basado en precipitado de carbonato de calcio, según se discutía anteriormente. El mecanismo difusivo se modela según la primera ley de Fick para el $[CO_3^{2-}]$, la cual se acepta ampliamente en la bibliografía para modelar fenómenos difusivos

y de transporte. Por tanto, se establecen las siguientes ecuaciones diferenciales dependientes en el tiempo para el $[CO_3^{2-}]$,

$$[C\dot{O}_3^{2-}] = D \cdot \nabla^2[CO_3^{2-}] - [C\dot{O}_3^{2-}]_c \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \quad (4.9)$$

$\nabla^2[\bullet]$ es el operador Laplaciano y D [m^2/s] es el coeficiente de difusión para el $[CO_3^{2-}]$ en el material, que como primera aproximación al problema se considerará constante. Suponiendo un volumen de control hipotético, la parte de la izquierda de la ecuación (4.9) representa la velocidad de acumulación de $[CO_3^{2-}]$ en dicho volumen de control, lo cual es debido a la difusión propia de la especie en el volumen de control menos la cantidad de carbonato consumida debido a la reacción en el interior del volumen de control, cantidad que se tiene en cuenta con el término reactivo en el lado derecho de la ecuación (4.9). Usando el balance de masa y la estequiometría de la reacción simplificada (4.4) de manera análoga a como se trataron las ecuaciones de velocidad de reacción, la ecuación (4.9) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$[C\dot{O}_3^{2-}] = D \cdot \nabla^2[CO_3^{2-}] - k \cdot [CO_3^{2-}] \cdot H[Ca^{2+}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \quad (4.10)$$

Una vez se definan las condiciones iniciales y de contorno, para las ecuaciones de velocidad de reacción (4.6) y (4.8), y la ecuación de reacción-difusión (4.10) anteriormente descritas, el modelo propuesto estaría completamente definido.

4.5. Definición de daño y recuperación

El daño es una variable interna, que viene a representar de manera macroscópica la densidad de defectos en el interior del material. Siguiendo la definición de la MDC, como la relación entre el volumen total dañado frente a un hipotético volumen de referencia sin dañar, se obtiene la siguiente relación:

$$\phi = \frac{V^D}{V} \quad (4.11)$$

siendo ϕ la variable daño, V^D el volumen dañado, y V el volumen de referencia sin dañar. De manera análoga, la variable recuperación se define como la fracción de volumen reparado frente al volumen total dañado,

$$h = \frac{V^h}{V^D} \quad (4.12)$$

La ecuación anterior (4.11) varía entre $0 \leq \phi < 1$ de manera que $\phi = 0$ indica que no se ha producido daño y $\phi \approx 1$ indicaría que el volumen está prácticamente dañado en su totalidad. Por otro lado, la variable recuperación (4.12) que varía entre $0 \leq h \leq 1$, se interpreta de manera que $h = 0$ no se ha producido recuperación en el material y $h = 1$ como que todo el volumen dañado ha sido recuperado. En este caso, se establece la hipótesis que el material reparado tiene las mismas propiedades mecánicas que el material original sin dañar.

Como se comentó anteriormente, la difusión de agua en el medio es un factor clave para activar el fenómeno de recuperación en el material [Edvardsen, 1999, Cowie and Glassert, 1992, Ramm and Biscop, 1998, Lepech and Li, 2009]. El modelo químico-difusivo planteado describe de una manera más realista el mecanismo de recuperación basado en el fenómeno físico-químico que tiene lugar. Según la propia definición de la recuperación anterior (4.12), el porcentaje de volumen dañado, representa un volumen disponible para ser rellenado con precipitados de carbonato cálcico. Se puede establecer una relación entre la variable recuperación y el volumen que los precipitados ocupan. Partiendo de la ecuación (4.11), el volumen dañado puede ser expresado como $V^D = \phi V$. Por otro lado, el volumen reparado (V^h) puede ser planteado en términos del volumen de los precipitados de carbonato cálcico, de manera que,

$$V_h = V_{CaCO_3} = \frac{[CaCO_3] \cdot V \cdot M(CaCO_3)}{\rho_{CaCO_3}} \quad (4.13)$$

siendo $[CaCO_3]$ [mol/cm^3] la concentración de precipitados en el volumen de referencia V [cm^3], $M(CaCO_3) = 100,0869$ [g/mol] el peso molecular de $CaCO_3$ y $\rho_{CaCO_3} = 2,711$ [g/cm^3]. Relacionando las ecuaciones (4.11) y (4.13) con (4.12),

$$h = \frac{[CaCO_3] \cdot M(CaCO_3)}{\rho_{CaCO_3} \cdot \phi}, \quad \phi > 0 \quad (4.14)$$

La ecuación (4.14) muestra el acoplamiento entre el fenómeno físico-químico de la recuperación con las variables mecánicas (daño) del problema. Cuando $h = 1$, $V_{CaCO_3} = V^D$, es decir, que todo el volumen dañado disponible para ser rellenado ha sido rellenado con precipitados de carbonato cálcico, y por tanto el material ha recuperado completamente el daño causado. Por otro lado, si $h = 0$, el volumen $V_{CaCO_3} = 0$, y por tanto, no se ha formado precipitados y el mecanismo de autorreparación no habría sido activado. Por último, remarcar que (4.14) es indeterminada cuando $\phi = 0$, lo cual corresponde a un caso en el que el mecanismo de recuperación no habría sido activado, ya que no hay volumen disponible para ser reparado.

4.6. Formulación adimensional del problema

Para reducir el número de parámetros del modelo, se propone una formulación adimensional de las especies tal que,

$$\begin{aligned}
\overline{[CO_3^{2-}]} &= \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]_0} \\
\overline{[Ca^{2+}]} &= \frac{[Ca^{2+}]}{[CO_3^{2-}]_0} \\
\overline{[CaCO_3]} &= \frac{[CaCO_3]}{[CO_3^{2-}]_0}
\end{aligned}
\tag{4.15}$$

donde $[CO_3^{2-}]_0$ es la concentración inicial de iones carbonatos en el agua. A partir de las relaciones adimensionales de la ecuación (4.15), se pueden replantear las ecuaciones (4.6), (4.8) y (4.10) que definían el modelo, produciendo un nuevo conjunto de ecuaciones que definen el modelo de manera adimensional:

$$\begin{aligned}
\dot{\overline{[CaCO_3]}} &= k \cdot \overline{[CO_3^{2-}]} \cdot H \overline{[Ca^{2+}]} & \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \\
\dot{\overline{[Ca^{2+}]}} &= -k \cdot \overline{[CO_3^{2-}]} \cdot H \overline{[Ca^{2+}]} & \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \\
\dot{\overline{[CO_3^{2-}]}} &= D \cdot \nabla^2 \overline{[CO_3^{2-}]} - k \cdot \overline{[CO_3^{2-}]} \cdot H \overline{[Ca^{2+}]} & \text{in } \Omega(\mathbf{x})
\end{aligned}
\tag{4.16}$$

Este nuevo set de ecuaciones (4.16) se implementa numéricamente en el siguiente capítulo.

Capítulo 5

IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA Y RESULTADOS

5.1. Introducción

El modelo desarrollado en el capítulo anterior, definido con el conjunto de ecuaciones (4.16), se implementa según la metodología del método de los elementos finitos. Para ello, se discretizan las ecuaciones anteriores temporal y espacialmente en esta sección. Para hacer la notación más clara, las concentraciones de las especies se presentan en este apartado sin corchetes.

En el apartado de resultados se mostrarán dos ejemplos de aplicación del modelo propuesto. Ambos problemas se resuelven mediante la implementación del conjunto de ecuaciones discretas que se presentaron anteriormente en el marco de los elementos finitos, usando el programa comercial Abaqus [Hibbit et al., 2001].

El primer ejemplo analiza el mecanismo de reparación para el caso de un espécimen en el que una de sus caras está en contacto permanente con agua enriquecida en dióxido de carbono. En dicho ejemplo se muestra un estudio paramétrico sobre la influencia de los parámetros que gobiernan el modelo, en la

evolución del daño y reparación sobre el espécimen analizado. El segundo ejemplo representa una aplicación más realista del modelo, implementando un viga estructural en forma de T.

5.2. Discretización temporal

Para discretizar el tiempo se elige un algoritmo incondicionalmente implícito. Se usará la notación $\square = (\square)^t + \Delta\square$, mientras que la expresión aproximada, escrita en diferencias finitas, para la evolución de la tasa en cada variables ($\dot{\square} = \frac{\Delta\square}{\Delta t}$) del procedimiento incremental (4.16) se escribe como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \cdot \Delta \overline{CaCO_3} - k \cdot \overline{CO_3^{2-}} \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \\ = k \cdot (\overline{CO_3^{2-}})^t \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \cdot \Delta \overline{Ca^{2+}} + k \cdot \overline{CO_3^{2-}} \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \\ = -k \cdot (\overline{CO_3^{2-}})^t \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \quad \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \cdot \Delta \overline{CO_3^{2-}} - D \cdot \nabla^2 \Delta \overline{CO_3^{2-}} + k \cdot \overline{CO_3^{2-}} \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \\ = D \cdot \nabla^2 (\overline{CO_3^{2-}})^t - k \cdot (\overline{CO_3^{2-}})^t \cdot H[(\overline{Ca^{2+}})^t + \Delta \overline{Ca^{2+}}] \\ \text{in } \Omega(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3) se discretizan espacialmente a continuación siguiendo un procedimiento de elementos finitos.

5.3. Discretización espacial

Las variables incrementales $\Delta\overline{Ca^{2+}}$, $\Delta\overline{CaCO_3}$ y $\Delta\overline{CO_3^{2-}}$ se interpolan en un elemento finito a partir de los valores nodales (discretos), de manera que, $\Delta\overline{Ca^{2+}}(\mathbf{x}) \approx \mathbf{N}(\mathbf{x}) \cdot \Delta\overline{\mathbf{Ca}^{2+}}$, $\Delta\overline{CaCO_3}(\mathbf{x}) \approx \mathbf{N}(\mathbf{x}) \cdot \Delta\overline{\mathbf{CaCO}_3}$ y $\Delta\overline{CO_3^{2-}}(\mathbf{x}) \approx \mathbf{N}(\mathbf{x}) \cdot \Delta\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}}$, siendo $\mathbf{N}(\mathbf{x})$ la función de forma, mientras que $\Delta\overline{\mathbf{Ca}^{2+}}$, $\Delta\overline{\mathbf{CaCO}_3}$ y $\Delta\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}}$ son vectores de los valores nodales que contienen $\Delta\overline{Ca^{2+}}$, $\Delta\overline{CaCO_3}$ y $\Delta\overline{CO_3^{2-}}$ en la posición de cada nodo del elemento, respectivamente. Usando esta discretización de elementos finitos (ver [Bathe, 1996, Hughes, 2000, Reddy, 1993, Zienkiewicz and Taylor, 2000] para más información), la formulación débil de la ecuación (5.3) queda,

$$\begin{aligned}
& \mathbb{A}_{e=1}^{N_{el}} \left\{ \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega_e} \mathbf{N}^T \cdot \mathbf{N} \cdot d\Omega_e \cdot \Delta\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}} + \right. \\
& \quad + \int_{\Omega_e} \mathbf{B}^T \cdot D \cdot \mathbf{B} \cdot d\Omega_e \cdot \Delta\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}} + \\
& \quad + \int_{\Omega_e} k \cdot \mathbf{N}^T \cdot \mathbf{N} \cdot d\Omega_e \cdot \mathbf{H}[(\overline{\mathbf{Ca}^{2+}})^t + \Delta\overline{\mathbf{Ca}^{2+}}] * \Delta\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}} = \\
& \quad = - \int_{\Omega_e} \mathbf{B}^T \cdot D \cdot \mathbf{B} \cdot d\Omega_e \cdot (\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}})^t - \\
& \quad \left. - \int_{\Omega_e} k \cdot \mathbf{N}^T \cdot \mathbf{N} \cdot d\Omega_e \cdot \mathbf{H}[(\overline{\mathbf{Ca}^{2+}})^t + \Delta\overline{\mathbf{Ca}^{2+}}] * (\overline{\mathbf{CO}_3^{2-}})^t \right\}
\end{aligned} \tag{5.4}$$

siendo \mathbf{B} la matriz de derivadas de las funciones de forma y $*$ el operador de multiplicación uno a uno de los vectores de la ecuación. El símbolo \mathbb{A} representa el operador de ensamblaje y N_{el} el número de elementos.

La ecuación (5.4) se desarrolla y particulariza para un único elemento de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{\Delta t} \cdot \mathbf{M} + \mathbf{K} \right) \cdot \overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}} + k \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] * \overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}} \\ & = -\mathbf{K} \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t - k \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] * (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t \end{aligned} \quad (5.5)$$

\mathbf{M} y \mathbf{K} son las matrices de masa y rigidez de la ecuación (5.4), respectivamente, (ver [Bathe, 1996, Hughes, 2000, Reddy, 1993, Zienkiewicz and Taylor, 2000]).

Las ecuaciones (5.1) y (5.2) se discretizan espacialmente de manera directa,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta t} \cdot \overline{\Delta \text{CaCO}_3} - k \cdot \overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}} * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \\ & = k \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta t} \cdot \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}} + k \cdot \overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}} * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \\ & = -k \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \end{aligned} \quad (5.7)$$

Las ecuaciones (5.5), (5.6) y (5.7) representan un sistema de ecuaciones para determinar los vectores nodales $\overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}}$, $\overline{\Delta \text{CaCO}_3}$ y $\overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}$. Estas ecuaciones se reorganizan en forma matricial, tal que,

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \left(\frac{1}{\Delta t} \cdot \mathbf{M} + \mathbf{K} \right) + k \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -k \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] & \frac{1}{\Delta t} \cdot \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ k \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] & \mathbf{0} & \frac{1}{\Delta t} \cdot \mathbf{I} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \overline{\Delta \text{CO}_3^{2-}} \\ \overline{\Delta \text{CaCO}_3} \\ \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}} \end{bmatrix} = \\ & = \begin{bmatrix} -\mathbf{K} \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t - k \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] * (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t \\ k \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \\ -k \cdot (\overline{\text{CO}_3^{2-}})^t * \mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \overline{\Delta \text{Ca}^{2+}}] \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.8)$$

siendo \mathbf{I} la matriz unidad. La presencia de la función Heaviside en (5.8) introduce una ligera no linealidad en el sistema de ecuaciones, que se implementa siguiendo el siguiente algoritmo:

1. Inicializar las variables nodales con las condiciones iniciales en los nodos interiores del dominio de análisis, de manera que, $\overline{\text{CO}_3^{2-}}(t = 0) = \mathbf{0}$, $\overline{\text{Ca}^{2+}}(t = 0) = \overline{Ca_0^{2+}} \cdot \mathbf{1}$ (asumiendo una distribución homogénea), y $\overline{\text{CaCO}_3}(t = 0) = \mathbf{0}$ (ver apartado de formulación adimensional 2,4), siendo $\mathbf{0}$ y $\mathbf{1}$ vectores con la dimensión de los vectores nodales que contienen 0 y 1 para cada columna, respectivamente.
2. Imponer las condiciones de contorno en $t + \Delta t$ para la especie difusiva $\overline{\text{CO}_3^{2-}}$ en los nodos del contorno prescritos.
3. Computar el sistema definido por la ecuación (5.8) para cada elemento finito de la malla y ensamblarlo para obtener el sistema algebraico global. Considerar $\mathbf{H}[(\overline{\text{Ca}^{2+}})^t + \Delta \overline{\text{Ca}^{2+}}] = \mathbf{1}$. Este paso lleva a la solución para $\Delta \overline{\text{CO}_3^{2-}}$, $\Delta \overline{\text{CaCO}_3}$ y $\Delta \overline{\text{Ca}^{2+}}$. Los valores de las variables en el instante de tiempo actual son obtenidos como $\square = \square^t + \Delta \square$.
4. Si $\overline{\text{Ca}^{2+}}$ es negativa para la componente i –ésima del vector, entonces ir al punto (3) considerando ahora $H_i[\overline{Ca^{2+}} + \Delta \overline{Ca^{2+}}] = 0$.

5.4. Resultados

En esta sección se muestran dos ejemplos de aplicación del modelo anteriormente propuesto. Ambos problemas se resuelven a partir de la implementación del set de ecuaciones diferenciales discretizadas (5.8) mediante al programa comercial Abaqus [Hibbit et al., 2001], a través de una subrutina de usuario UEL. El primer ejemplo analiza el mecanismo de reparación sobre un espécimen prismático sujeto a difusión en una de sus caras. El segundo ejemplo representa una aplicación más realista del modelo donde se muestra la difusión, así como fenómeno de autorreparación, de una viga en T sumergida. En ambos ejemplos se considera, como

condiciones iniciales, una concentración nula de carbonato $[\overline{CaCO_3}](t = 0) = 0$ y concentración uniforme de calcio $[\overline{Ca^{2+}}](t = 0) = 0,3$ en el interior del dominio de los especímenes. Igualmente, se considera una concentración prescrita uniforme de carbonato $[\overline{CO_3^{2-}}] = 1$ sobre las caras del espécimen que están en contacto con el medio acuoso, lo cual implícitamente representa el hecho de que existe proporción de especies. Téngase en cuenta que la concentración de carbonato sobre las caras prescritas se mantiene constante a lo largo del tiempo, lo que significa que existe de forma abundante en los ejemplos considerados, estando esta hipótesis en consonancia con la realidad. En el resto de caras en las que no queda prescrito la concentración de carbonato se considera flujo nulo como condición de contorno, representándose así las condiciones de ensayo de autorreparación mediante test de permeabilidad – véase [Tittelboom et al., 2010].

El coeficiente de difusión del modelo se tomó a partir de referencias bibliográficas.. En concreto, Şahmaran and Li [Sahmaran and Li, 2009] determinaron experimentalmente un rango de valores para el coeficiente de difusión entre $5 - 100 \times 10^{-12}[m^2/s]$. No obstante, para obtener resultados visibles en los ensayos numéricos, el rango del coeficiente de difusión debiera estar acotado entre $50 - 100 \times 10^{-12}[m^2/s]$. En el primer ejemplo se muestran dos casos para mostrar la influencia del coeficiente de difusión en la autorreparación $D = 106,3 \times 10^{-12}(m^2/s)$ y $D = 54,2 \times 10^{-12}(m^2/s)$. Estos valores fueron tomados directamente del trabajo experimental mostrado en [Sahmaran and Li, 2009]. Asimismo, el parámetro k de las ecuaciones (4.6) y (4.8) se tomó variable entre $k = 0,01$ y $k = 1$ [1/s] con la finalidad de analizar circunstancias tales donde la precipitación, i.e. autorreparación, es escasa y abundante, respectivamente. Resulta complicado encontrar estos valores en la bibliografía de tal forma que ello permita un validación exhaustiva del modelo propuesto en el presente capítulo. No obstante, los resultados mostrados permiten analizar la influencia y tendencia

de los parámetros del modelo, certificándose la validez de la implementación del modelo en el marco de elementos finitos.

5.4.1. Espécimen prismático

En este ejemplo, se usa un volumen prismático siguiendo el trabajo [Sahmaran and Li, 2009]. Las dimensiones del espécimen son $70 \times 50 \times 75 \text{mm}^3$. Se considera la cara cuya normal es paralela al eje de la longitud de 70mm , como la cara con contacto directo con abundante agua enriquecida con CO_2 , es decir, en contacto con los iones CO_3^{2-} . El resto de las caras tienen condición de flujo nulo. Se muestra una representación esquemática del problema en la figura (5.1). Los valores de las variables adimensionales y para las condiciones iniciales y de contorno son las que se detallaron previamente.

La figura (5.2) muestra la evolución a lo largo del tiempo en dirección del eje normal a la cara en contacto con los iones CO_3^{2-} para los dos coeficientes de difusión y constantes cinéticas consideradas, así como los dos valores de daño inicial (nótese que según la definición de autorreparación en la ecuación (4.14) se necesita el valor de la variable daño, considerada en este modelo desacoplado como un parámetro más, para computar el valor de la variable autorreparación). Se considera por tanto que la distribución de daño es uniforme en el espécimen, así como dos casos de estudio: (i) daño pequeño ($\phi = 0,1$) y (ii) daño muy alto ($\phi = 0,95$). Según se puede ver en la figura (5.2) el material presenta la capacidad de recuperar muy rápido cuando el daño es bajo, acorde con lo esperado según su definición en secciones anteriores, dado que existe poco volumen a reparar cuando este valor es bajo. Este resultado está también en consonancia con el comportamiento de autorreparación observado en hormigón. En concreto, se conoce que el hormigón presenta dificultades para recuperar grietas a partir de un determinado tamaño [Edvardsen, 1999, Lepech and Li, 2009, Kan and Shi, 2012]. Por

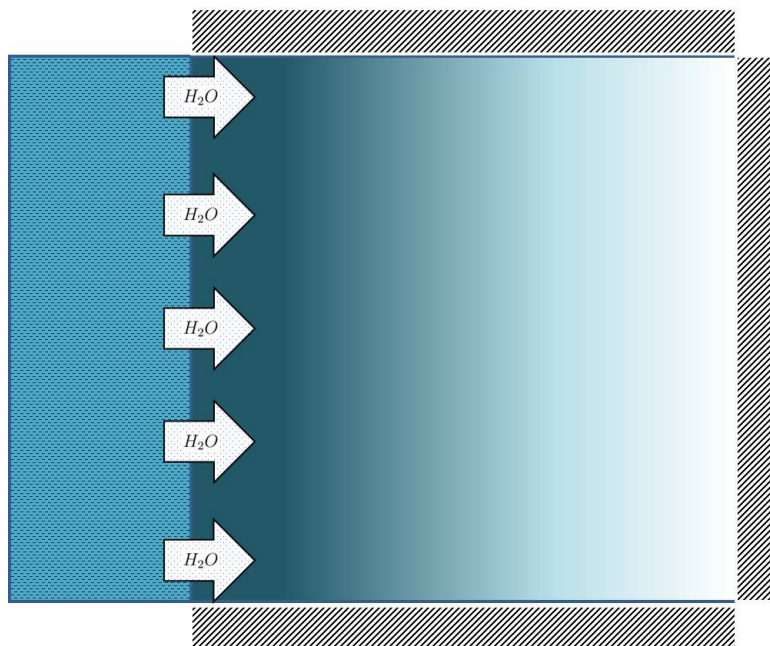


Figura 5.1: *Representación esquemática del problema implementado: sólo una de las caras del espécimen está en contacto directo con agua enriquecida con CO_2 . Debido a la permeabilidad del hormigón, el agua que pasa a través del espécimen se modela mediante un problema de difusión.*

otro lado, se demuestra que el coeficiente de difusión juega un papel importante en el proceso de autorreparación. La figura (5.2) muestra la dependencia de los resultados sobre este parámetro. Según puede verse, cuando el coeficiente de difusión es alto el material recupera a mayor velocidad, según lo esperado y corroborado en trabajos experimentales [Lepech and Li, 2009, Honma et al., 2009, Reinhardt and Joss, 2003, Tittelboom et al., 2012]. Igualmente, el efecto de la constante cinética se manifiesta como una capacidad de autorreparación mayor y más acelerada cuando este parámetro aumenta, debido a la mayor productividad disponible de nucleación de precipitados de carbonato de calcio.

La figura (5.3) muestra un esquema de la evolución de la autorreparación en la

sección transversal media del espécimen para los diferentes parámetros del modelo considerados. La gráfica representa la distribución de la superficie de autorreparación en función de la variable daño y el tiempo, en dicha sección transversal. Para valores bajos del daño, entre 0.05 y 0.4, el material muestra la capacidad de recuperar el daño producido en la sección al final del experimento numérico; en el rango que va desde 1 (recuperación total) para valores altos del coeficiente de difusión y constante cinética, hasta 0.01 (prácticamente no recupera) para valores bajos de estos parámetros. En la gráfica también se representan las situaciones intermedias. Se observa una recuperación más acelerada para valores iniciales del daño bajos. Por otro lado, para valores altos del daño (sobre 0.9), el material es solamente capaz de recuperar entorno al 40 % del daño en el mejor de los casos fig. (5.3)d, hasta recuperación prácticamente inapreciable en la fig. (5.3)a.

Por último, el consumo de calcio en el espécimen durante el proceso de recuperación es también de interés. En este estudio, se supuso que la concentración de calcio era homogénea en el material. La figura (5.4) muestra la evolución de la concentración de iones de calcio en tres instantes diferentes y para los dos coeficientes de difusión considerados en este estudio. El consumo de calcio es siempre mayor cuando el coeficiente de difusión es alto, como era de esperar. Este factor es significativamente más alto con el tiempo, como se muestra en la figura (5.4).

5.4.2. Viga en T

En este ejemplo, se implementa un espécimen en forma de viga en T. Las características geométricas de la pieza se detallan en la figura (5.5). Las condiciones de contorno para el espécimen son que todas las caras externas están en contacto con abundante agua enriquecida en CO_2 , lo que viene a simular una estructura sumergida en un medio fluido. Los valores tomados para las variables adimensionales así como para las condiciones iniciales y de contorno son los mismos que se

especificaron previamente.

La figura (5.6) muestra la evolución de la recuperación en una sección transversal de la pieza para dos instantes distintos: $t = 10$ días y $t = 30$ días, respectivamente. Comparando las dos figuras se puede observar cómo la recuperación se propaga en el interior del material con el tiempo, pudiendo alcanzar zonas más internas conforme el tiempo aumenta. También en la figura (5.7) se muestra la propagación de la recuperación longitudinalmente para los mismos instantes de tiempo, $t = 10$ días y $t = 30$ días.

Aunque las condiciones de contorno y las concentraciones de las especies son ideales en el presente trabajo, el modelo implementado muestra la capacidad para el análisis de la autorreparación en estructuras reales.

5.5. Discusión

En el presente capítulo se han analizado dos casos numéricos de estudio de aplicación del modelo desarrollado en el capítulo anterior. El análisis del primer caso ha permitido discutir la influencia de los parámetros del modelo en la evolución de la variable reparación. En cierta medida, la evolución obtenida de esta variable sigue la tendencia observada experimentalmente para el rango de valores analizados, aunque es necesario una validación más exhaustiva que corroboren estos resultados. El segundo ejemplo muestra la viabilidad y versatilidad del modelo propuesto sobre un ejemplo de mayor interés industrial.

A continuación se discuten las hipótesis y simplificaciones introducidas durante el desarrollo del modelo propuesto. Probablemente la hipótesis más restrictiva es el hecho de asumir el coeficiente de difusión independiente del daño y la reparación. A mayor daño mayor volumen de grietas y por tanto mayor permeabilidad, lo cual es un parámetro directamente relacionado con el coeficiente de difusión. Este punto se ha reportado experimentalmente en las Refs.

[Lepech and Li, 2009, Honma et al., 2009, Tittelboom et al., 2012]. Por el contrario, a medida que la reparación evoluciona el material se vuelve menos permeable debido al cierre de las grietas y, por tanto, la difusión debiera desacelerarse en las zonas donde se activa la reparación. Una consecuencia de ello, por ejemplo, sería que la reparación no se produce en las zonas internas del volumen del espécimen, estando por tanto libre de daño en zonas del contorno, pero dañadas (como inicialmente) en zonas internas. Esta tendencia no se captura mediante el modelo propuesto y se discutirá en el apartado de desarrollo futuro.

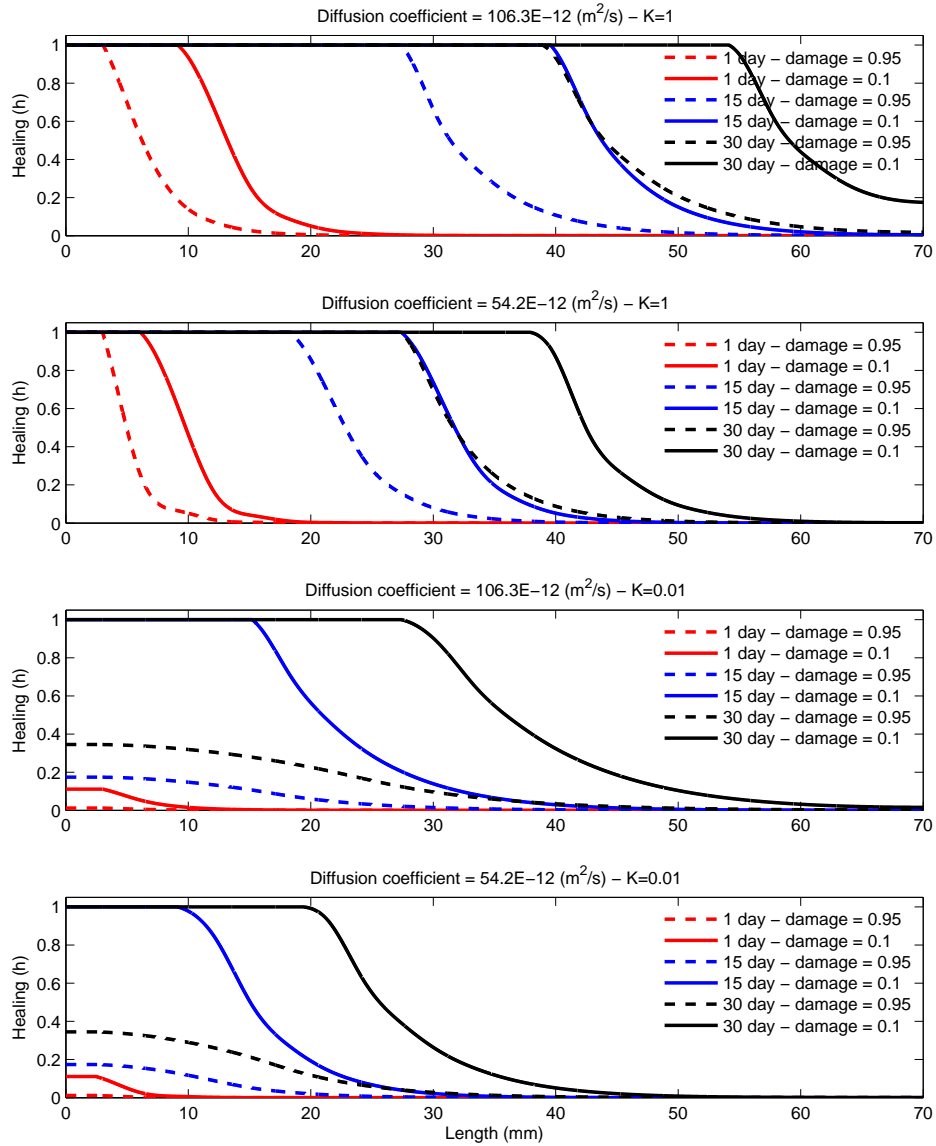


Figura 5.2: Curvas de autorreparación para diferentes coeficientes de difusión $D = 106,3 \times 10^{-12} [m^2/s]$ y $D = 54,2 \times 10^{-12} [m^2/s]$, diferentes constantes cinéticas $k = 1 [1/s]$ y $k = 0,01 [1/s]$, y dos estados diferentes de daño en el material: $\phi = 0,95$ y $\phi = 0,1$. Se representan tres instantes diferentes del proceso de autorreparación: $t=1$ día, $t=15$ día y $t=30$ día.

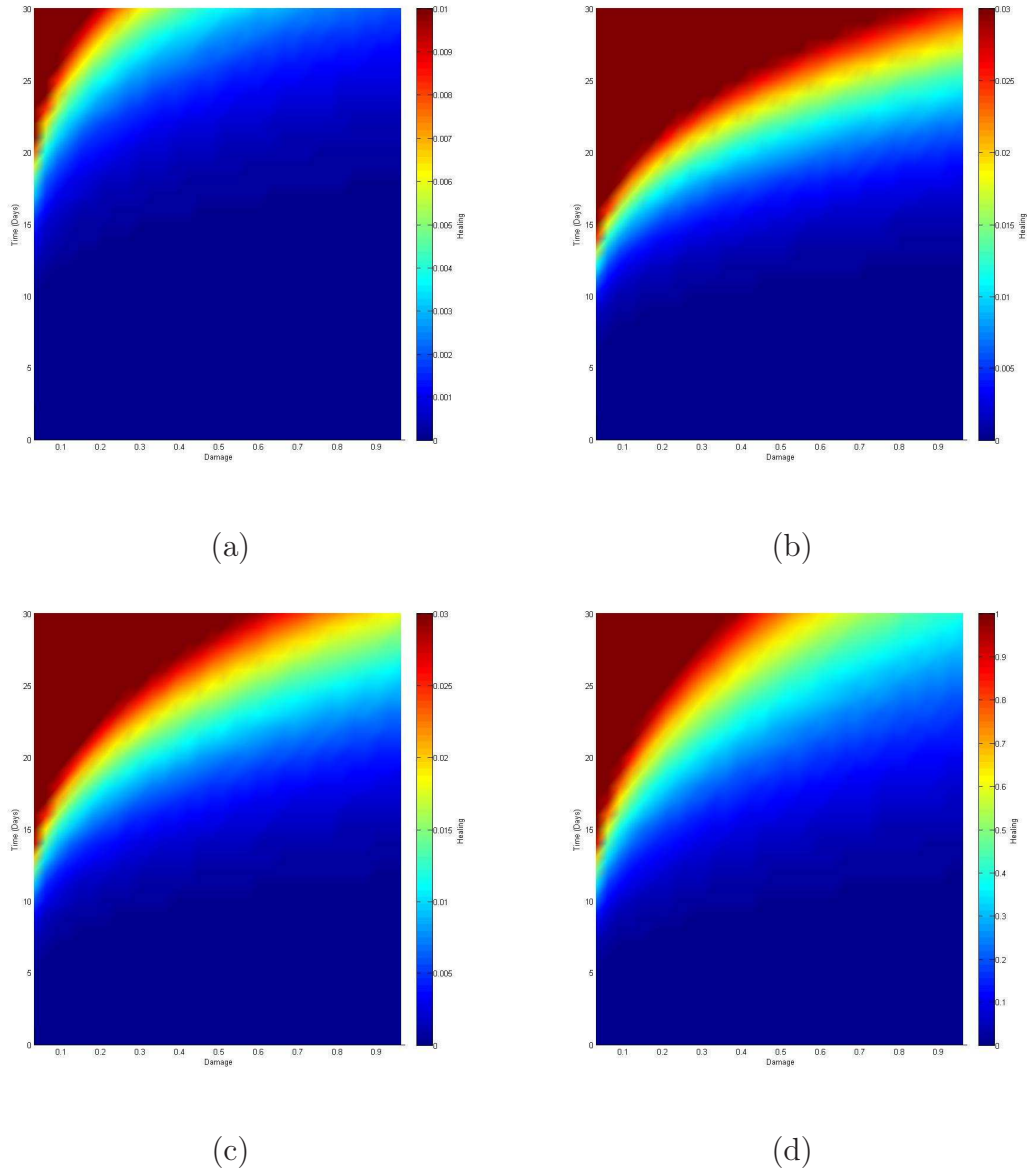


Figura 5.3: Evolución de la variable recuperación en la sección transversal media del volumen del espécimen, para un rango de estados de daño. (a) $D = 54,2 \times 10^{-12} [m^2/s]$ y $k = 0,01 [1/s]$, (b) $D = 54,2 \times 10^{-12} [m^2/s]$ y $k = 1 [1/s]$, (c) $D = 106,3 \times 10^{-12} [m^2/s]$ y $k = 0,01 [1/s]$ y (d) $D = 106,3 \times 10^{-12} [m^2/s]$ y $k = 1 [1/s]$.

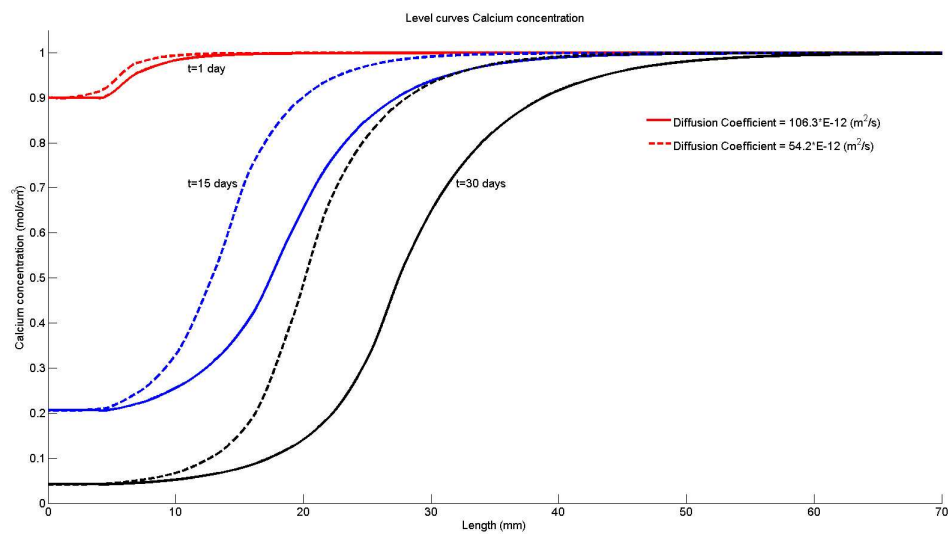


Figura 5.4: Evolución de la concentración de calcio en tres fases distintas del proceso de recuperación: $t=1$ día, $t=15$ días y $t=30$ días, y para los distintos coeficientes de difusión considerados: $D_1 = 106,3 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ y $D_2 = 54,2 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$.

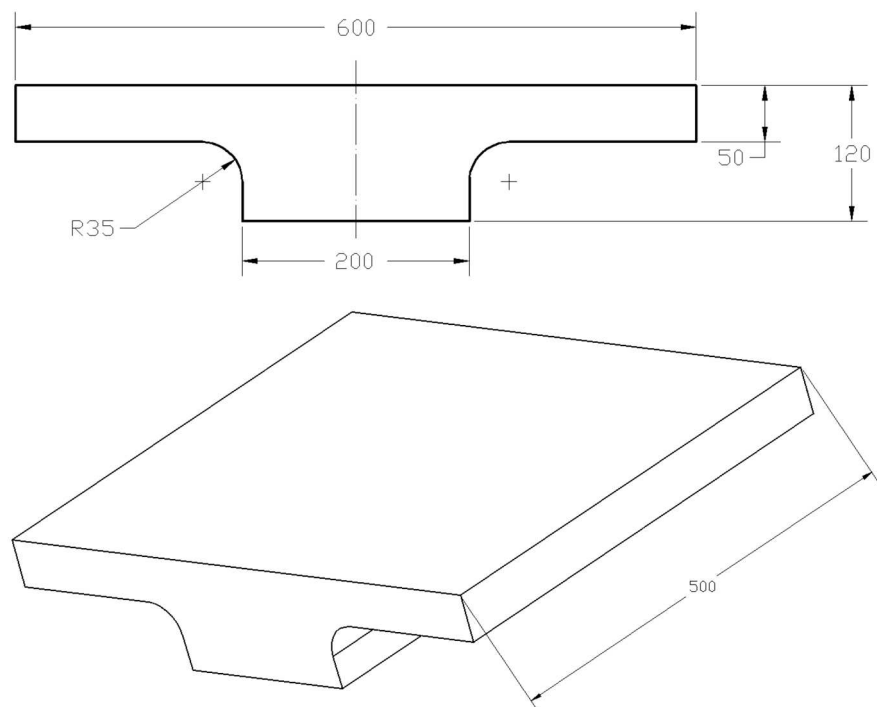


Figura 5.5: Representación esquemática del espécimen “viga en T”: geometría y dimensiones [mm].

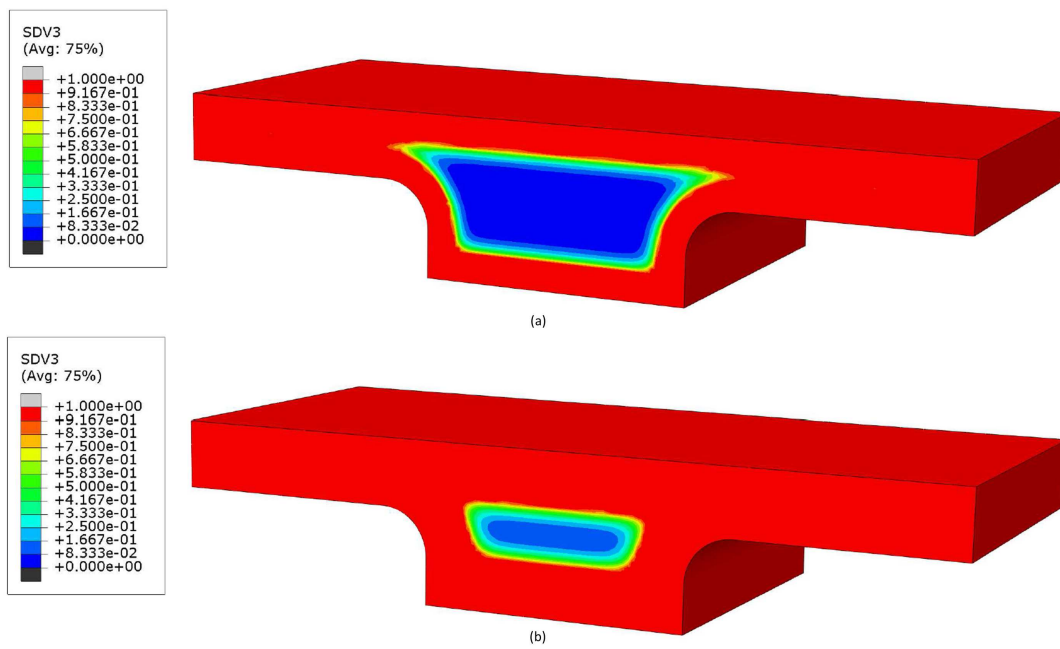


Figura 5.6: Distribución de la recuperación en una sección transversal de un espécimen en forma de viga en T para (a) $t = 10$ días y (b) $t = 30$ días.

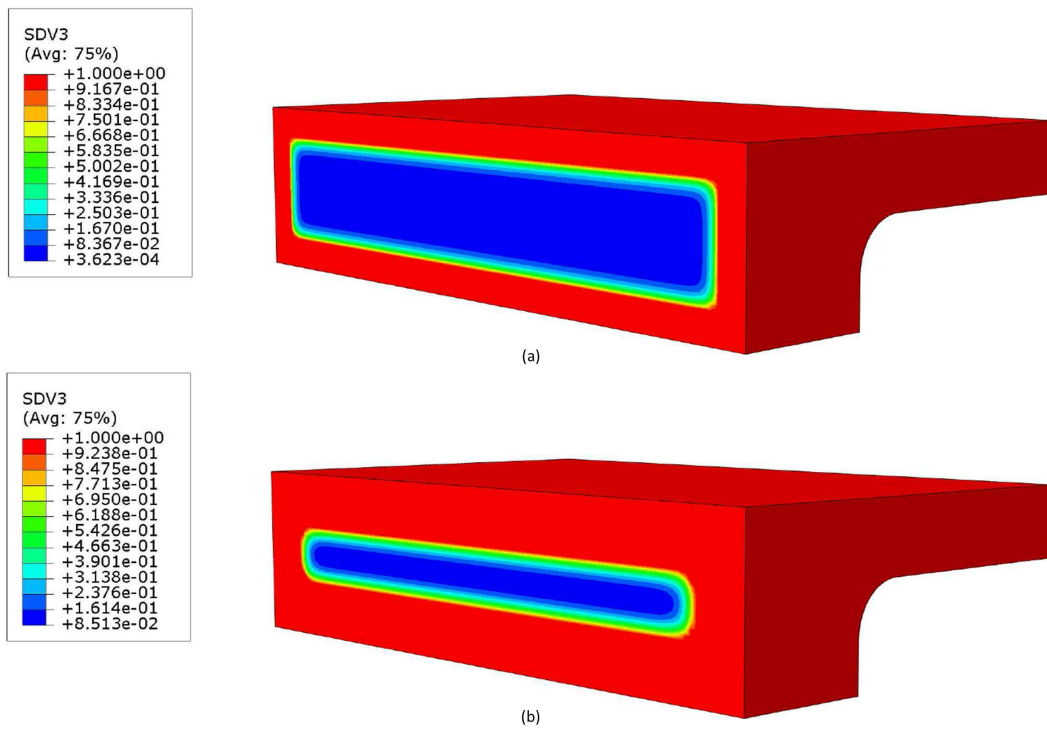


Figura 5.7: Distribución de la recuperación en una sección longitudinal de un espécimen en forma de viga en T para (a) $t = 10$ días y (b) $t = 30$ días.

Capítulo 6

IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA DEL MODELO ACOPLADO MECANO-QUÍMICO-DIFUSIVO. RESULTADOS

6.1. Introducción

En los capítulos precedentes se han introducido sendos modelos matemáticos para la caracterización del daño y la componente recuperadora en materiales autorreparables. Igualmente, se ha analizado el tratamiento numérico de dichos modelos y simulado sobre ejemplos de interés. No obstante, el estudio se ha restringido en los capítulos anteriores a la física en cuestión de cada modelo, i.e. problema mecánico en el caso del modelo de daño y problema químico-difusivo en el caso del problema de recuperación. Ambos modelos se han estudiado por tanto de manera desacoplada, aun cuando existe un acoplamiento explícito, tanto físico como matemático, entre estos problemas según se ha visto a lo largo de la

presente tesis doctoral.

En el presente capítulo se desarrolla el tratamiento numérico acoplado y simulación computacional de los modelos de daño y recuperación, previamente introducidos. Podrá verse que, bajo ciertas hipótesis que se cumplen en la situación práctica, el acoplamiento puede considerarse débil lo cual simplifica el tratamiento del problema general. Según este acoplamiento, el problema global deriva en una formulación multifísica de los fenómenos estudiados.

En el apartado de resultados se muestra la investigación numérica sobre el comportamiento de una viga de material autorreparador a flexión en 3 puntos, sometida a ciclos de carga/descarga – reparación.

6.2. Implementación numérica

En capítulos anteriores se han introducido los conceptos teóricos, así como tratamiento numérico, de los fenómenos de daño y recuperación en materiales autorreparables. Por otra parte, en el apartado 4.5 se definió la variable recuperación, a través de la cual puede verse el acoplamiento matemático que existe entre los modelos mecánico (daño) y químico-difusivo (recuperación), véase sección 4.5.

Dicho acoplamiento se trata de forma débil asumiendo que el tiempo t de un ciclo de carga (el cual es del orden de segundos) es mucho menor que el tiempo T de un ciclo de recuperación (el cual puede ser del orden de días para el mecanismo autorreparador de interés en esta tesis). Bajo esta premisa, el problema mecánico introducido en el capítulo 3, se resuelve para un ciclo de carga desde $t_i \leq t \leq t_i + t_f$, mientras que el problema de autorreparación introducido en los capítulos 4 y 5, se resuelve para un ciclo de recuperación desde $T_j \leq T \leq T_j + T_f$. Nótese que tanto los tiempos t_f como T_f pueden ser diferentes de ciclo a ciclo, en el caso en el que los ciclos de carga y recuperación sean diferentes (o incluso aleatorios) a lo largo del tiempo. El acoplamiento entre ambos problemas se explica a continuación.

El acoplamiento entre los problemas mecánico y autorreparación se ilustra de manera genérica en la figura (6.1). El análisis considera en primer lugar un espécimen no dañado con variable daño inicializada a 0. Luego, el espécimen se carga según un determinado ciclo de carga m . Después de este ciclo de carga se obtiene la variable ϕ una vez resuelto el problema mecánico. Después de un ciclo de carga puede proceder bien otro ciclo de carga, o bien un ciclo de recuperación. Si sigue un ciclo de recuperación, la variable daño se toma al final del ciclo de carga, ϕ_{tf} , como un argumento de entrada para el problema de recuperación. Una vez resuelto el problema químico-difusivo del modelo de recuperación, se obtiene la variable recuperación para el ciclo n . A continuación, después de un ciclo de recuperación, procede bien un ciclo de carga o bien otro ciclo de recuperación. Si sigue un ciclo de carga la variable daño se actualiza al final del ciclo de recuperación, ϕ_{TF} , según $\phi_{TF} = \phi_{tf} \cdot (1 - h_{TF})$, siendo h_{TF} la variable recuperación al final del ciclo de recuperación. Nótese que la variable daño, así definida, no es irreversible (como en las teorías clásicas de MDC), sino que es una variable irreversible como consecuencia del fenómeno de recuperación y cierre de grietas a nivel microscópico. La nueva variable daño (reversible) se pasa al siguiente ciclo de carga en el problema mecánico como una condición inicial de esta variable interna.

El esquema mostrado en la figura (6.1) se implementa haciendo uso de las subrutinas desarrolladas anteriormente para los problemas de daño y recuperación, mediante el uso del programa Abaqus. El acoplamiento se implementa usando código de programación Python, siguiendo el diagrama de flujo mostrado en la figura (6.1).

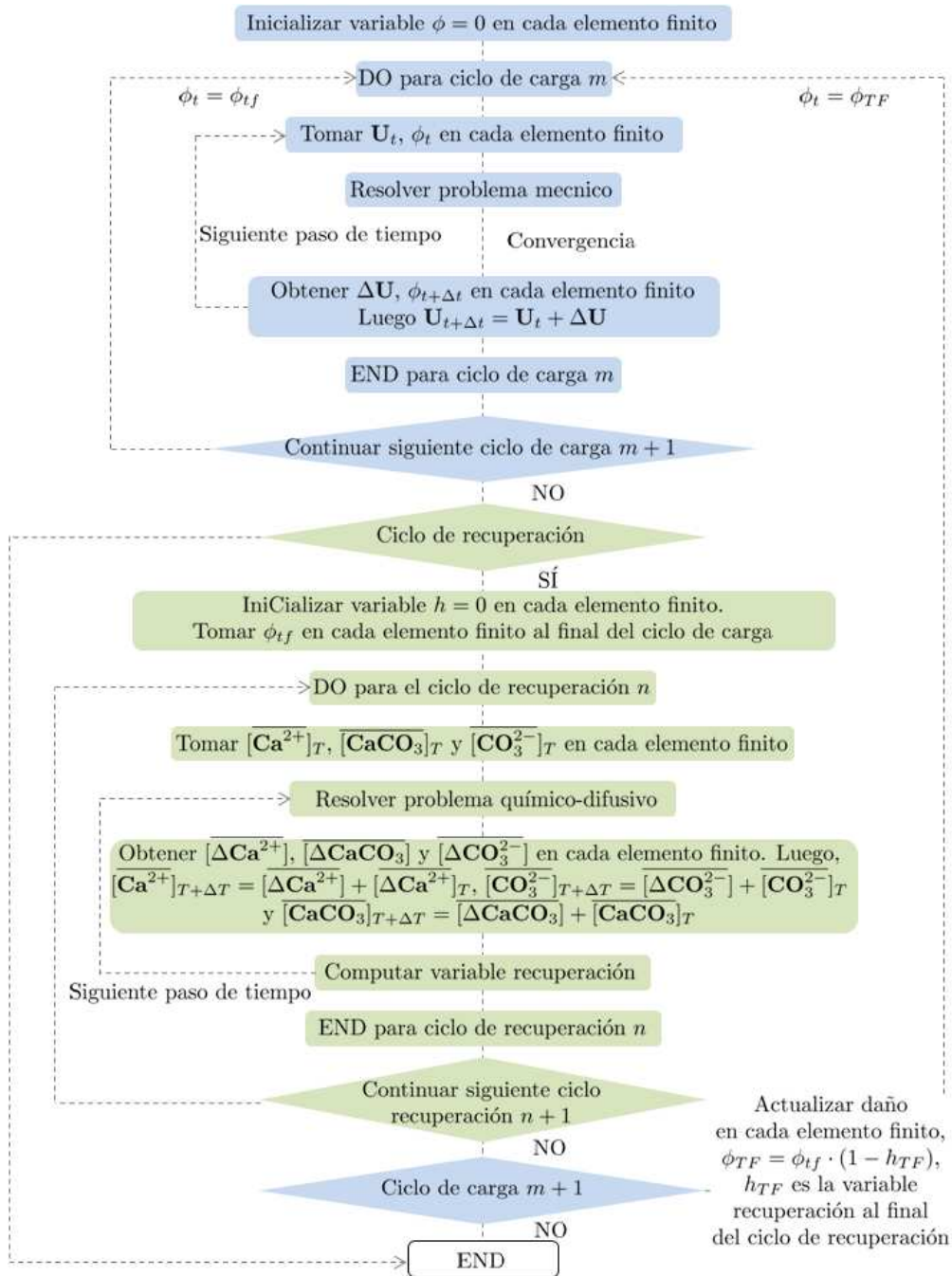


Figura 6.1: Diagrama de flujo del algoritmo numérico del problema acoplado mecánico–autorreparador. Los colores azul y verde hacen referencia a los problemas mecánico y autorreparación, respectivamente.

6.3. Resultados

6.3.1. Ejemplo de aplicación

El ejemplo de aplicación mostrado en esta sección considera la evolución del comportamiento mecánico de una viga de material autorreparable sometida a ciclos repetitivos de carga/descarga seguido de de ciclos de recuperación. La capacidad autorreparadora del material se analiza numéricamente bajo ciertas condiciones.

Sobre el ejemplo referido, se realiza un ensayo (numérico) de flexión en tres puntos sobre una viga de material autorreparable, véase figura (6.2a), sometida a ciclos idénticos de carga/descarga – recuperación, véase figura (6.2b), con control en desplazamiento. Las propiedades mecánicas de la viga, incluyendo los parámetros del modelo de daño, son los mismos que se utilizaron en el capítulo 3 y se muestran en la tabla (6.1). Los ciclos de carga/descarga se definen a partir del siguiente set de parámetros, véase figura (6.2b): la velocidad de deflexión en la carga/descarga es $\dot{v}_l = \dot{v}_u = 2 \text{ mm/min}$, siendo los tiempos de carga/descarga idénticos $t_l = t_u$. Se consideran 10 y 9 ciclos de carga/descarga y recuperación, respectivamente. Por otro lado, la máxima deflexión de carga $|v|$ se considera un parámetro libre durante el análisis.

Tabla 6.1: Parámetros del modelo de daño [Darabi et al., 2012].

$E(GPa)$	ν	$\Gamma^{vd}(s^{-1})$	k	$Y_{th}(MPa)$
2	0,25	5×10^{-3}	75	2

Por otra parte, los parámetros del modelo de recuperación se definen en este capítulo como $k = 1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ y $D = 1 \cdot 10^{-10} m^2/s$. Al igual que en el capítulo anterior, las condiciones iniciales y de contorno son como siguen: se considera

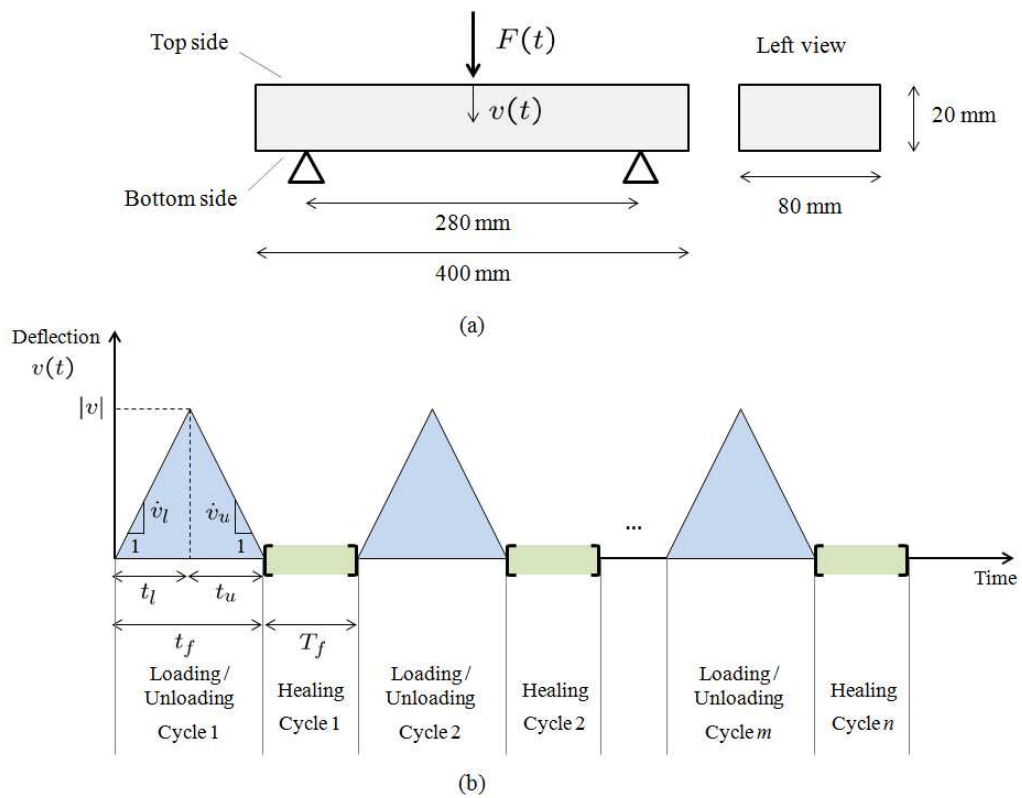


Figura 6.2: (a) Representación esquemática del ejemplo de aplicación seleccionado para las simulaciones. (b) Régimen de ciclos de carga/descarga – recuperación.

una concentración nula de carbonato $[CaCO_3]/[CO_3^{2-}](t = 0) = 0$ así como una concentración uniforme de calcio $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}](t = 0) = 0,3$ en el volumen interior de la viga. Igualmente se prescribe una concentración uniforme de carbonato $[CO_3^{2-}]/[CO_3^{2-}] = 1$ en todas las caras de la viga, con la finalidad de simular el contacto con el medio acuoso de la viga sumergida. Por tanto, el ciclo de recuperación consistirá en un cierto tiempo T_f el cual la viga se sumerge en el medio acuoso, después de un ciclo de carga/descarga. De igual manera, el tiempo de recuperación T_f se considera un parámetro del modelo libre durante el análisis.

6.3.2. Comportamiento cíclico

El comportamiento cíclico carga–deflexión, del problema mostrado de forma esquemática en la figura (6.2), se muestra en la figura (6.3). Las distintas curvas se representan para los parámetros libres considerados: tiempo de recuperación T_f y magnitud de deflexión $|v|$. El primer ciclo de carga/descarga se muestra aparte en un color diferente en la figura (6.3), dado que es un ciclo común inicial para todos los tiempos de recuperación analizados. Nótese que, debido al control de desplazamiento de deflexión en los experimentos numéricos, el comportamiento cíclico converge en algunos casos a una determinada curva, cuando el número de ciclos de carga/descarga aumenta. Este fenómeno se explicará más adelante. De otro modo, en la figura (6.3) puede observarse el efecto beneficioso en la tendencia de un mayor tiempo de recuperación T_f , ya que el comportamiento carga–deflexión es más rígido a lo largo del tiempo debido a la autorreparación y recuperación. Además, una mayor magnitud de la deflexión $|v|$ induce un mayor daño en el espécimen y por tanto un comportamiento más blando de las curvas carga–deflexión cuando $|v|$ aumenta.

La figura (6.4) muestra las variables daño y recuperación a lo largo de ciclos de carga/descarga y recuperación, respectivamente, computado en el punto medio

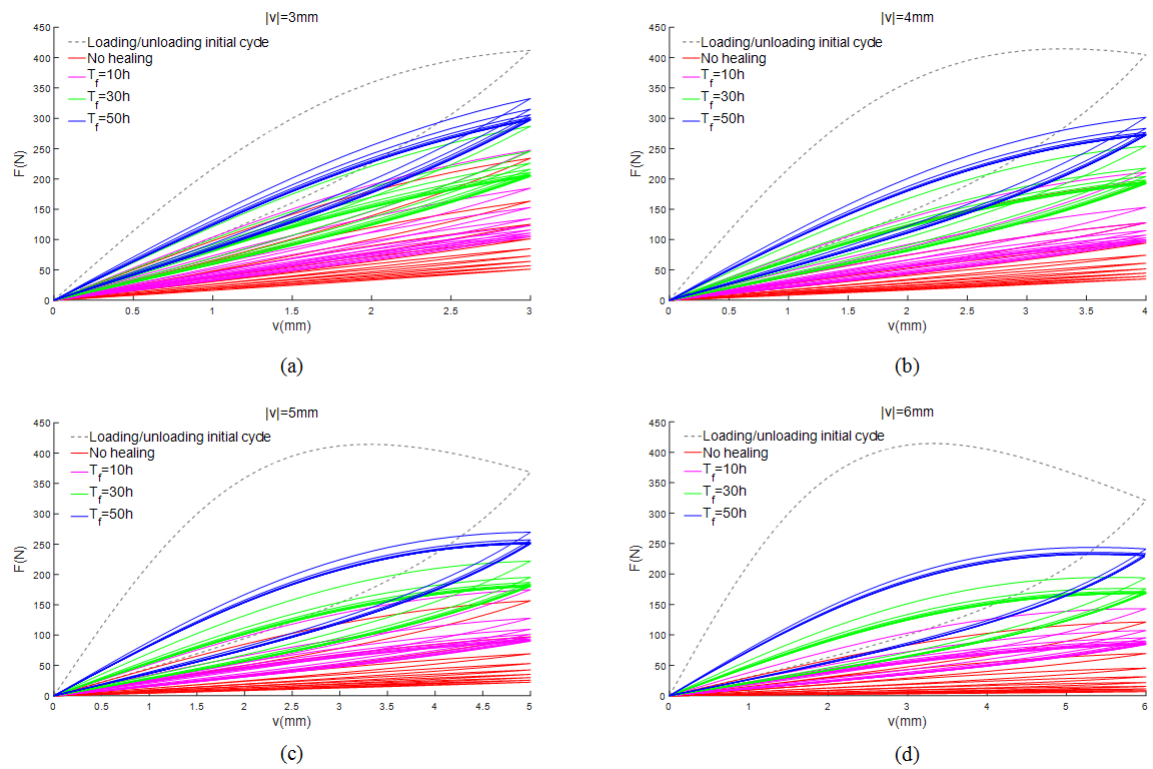


Figura 6.3: Comportamiento cíclico carga–deflexión en ensayo a flexión a 3 puntos para diferentes tiempo de recuperación T_f . (a) $|v| = 3 \text{ mm}$, (b) $|v| = 4 \text{ mm}$, (c) $|v| = 5 \text{ mm}$ y (d) $|v| = 6 \text{ mm}$.

de la parte inferior de la viga, para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud del desplazamiento de deflexión $|v|$. La figura se grafica en formato de 2 ejes tal que la variable daño es referida al eje izquierdo durante un ciclo de daño, mientras que la variable recuperación es referida al eje derecho durante un ciclo de recuperación. En la figura (6.4) se puede observar la recuperación del daño como consecuencia de los ciclos de daño de diferente duración, desde baja recuperación hasta alta según aumenta el tiempo de recuperación. El caso 'No healing' de la figura implica una línea continua trazada a partir de los diferentes ciclos de carga/descarga (daño), dado que la carga se aplica de manera continua ciclo a ciclo en ausencia de ciclos de recuperación. Por otro lado, una magnitud mayor de la magnitud de deflexión $|v|$ a lo largo de los ciclos de carga/descarga impone unas condiciones de daño en el espécimen más severas, según puede verse en la figura (6.4).

La figura (6.5) ilustra la carga última obtenida durante la carga. Las curvas se muestran para diferentes valores considerados de los parámetros libres tiempo de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $|v|$. La figura (6.5) muestra una mayor resistencia conforme se incrementa el tiempo de recuperación T_f , mientras que se producen valores menores de esta resistencia última durante la carga para mayores magnitudes de deflexión durante la carga. Nótese que el caso 'No healing' muestra una tendencia monótona decreciente conforme los ciclos de carga/descarga aumentan. Ello es debido al hecho de que el modelo de daño implementado considera un daño adicional durante la región de descarga, lo cual explica el incremento de daño durante este periodo. Por otro lado, para ciertos valores de tiempo de recuperación, el daño durante la descarga se equilibra con la recuperación durante el ciclo de recuperación, resultando en la convergencia de la carga última durante la deflexión a lo largo de ciclos de carga/descarga. Este fenómeno puede interpretarse como un límite a fatiga, el cual aparece exclusivamente en materiales con

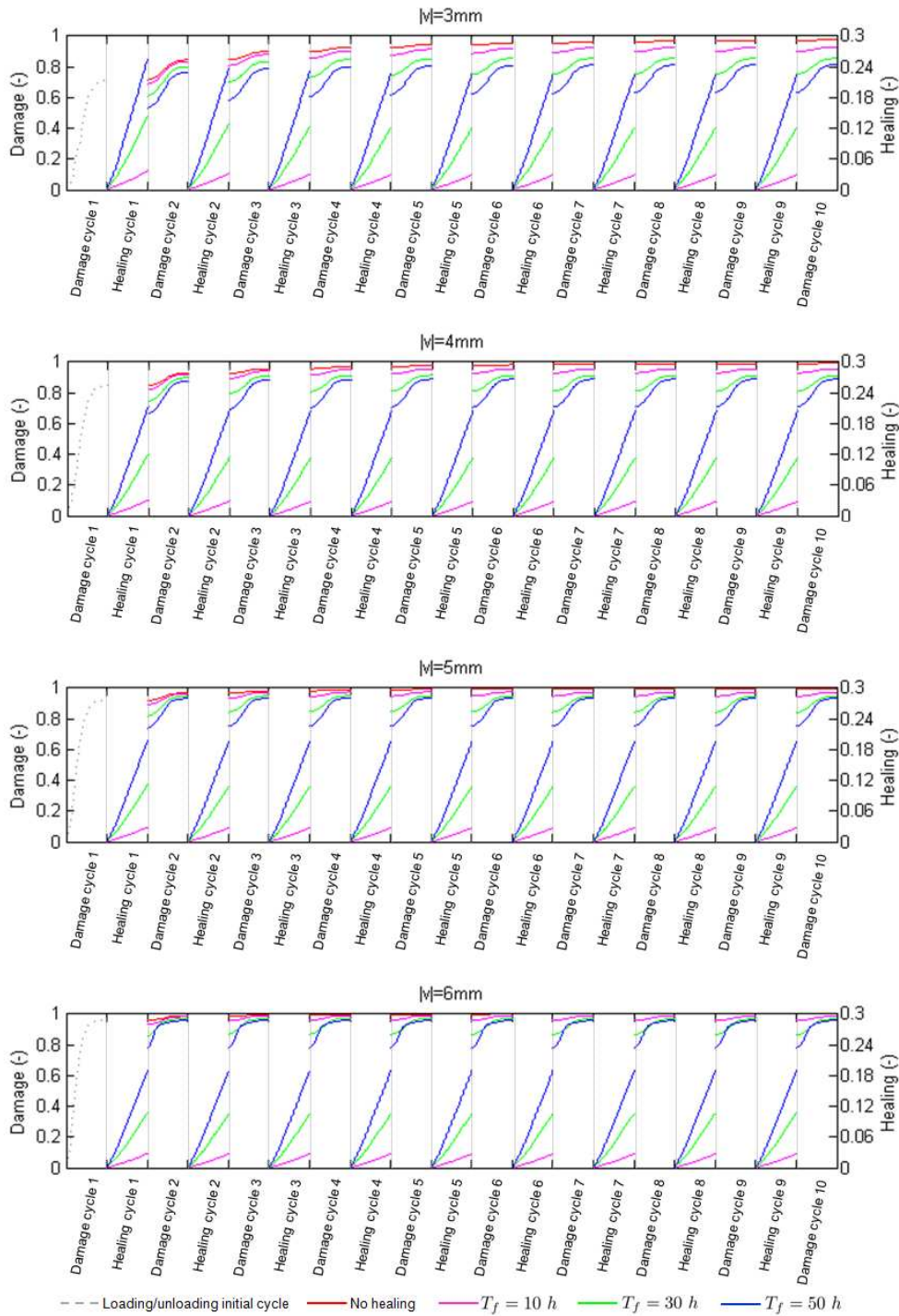


Figura 6.4: Variables daño (eje izquierdo) y recuperación (eje derecho) a lo largo de ciclos de carga/descarga (daño) y recuperación, respectivamente, computado en el punto medio de la parte inferior de la viga, para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud del desplazamiento de deflexión $|v|$. Los ciclos de daño y recuperación en el eje de abscisa están referidos adimensionalmente al tiempo de duración de cada ciclo concreto.

capacidad autorreparadora.

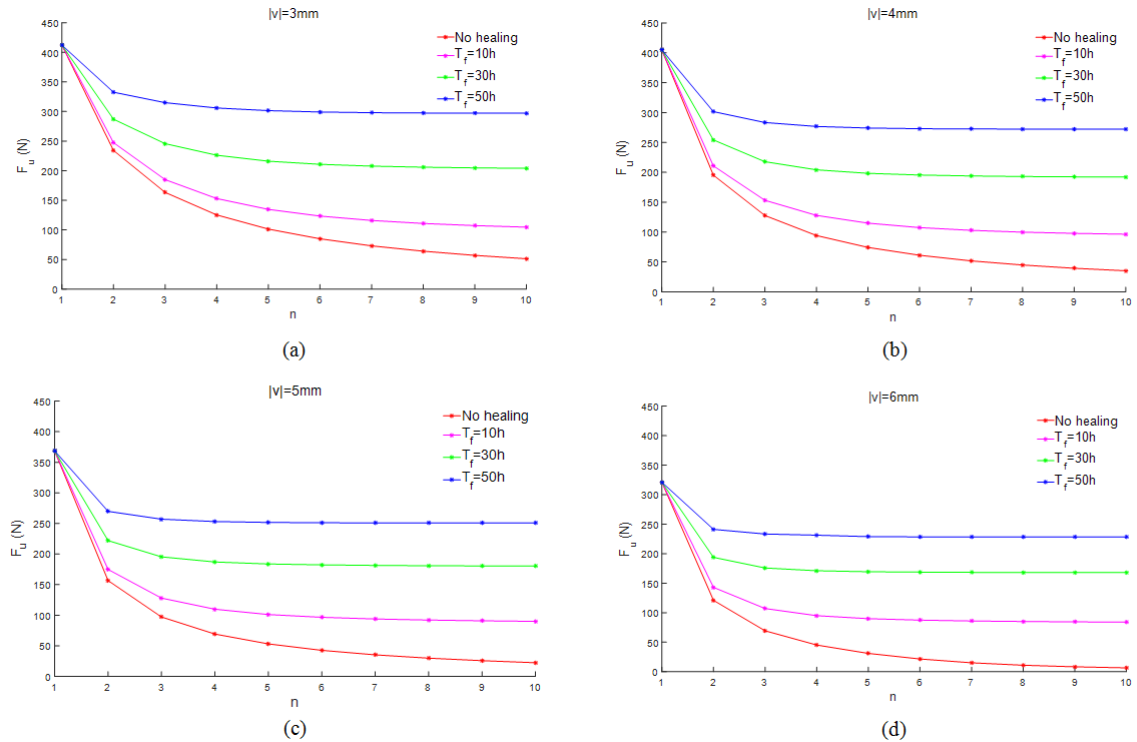


Figura 6.5: Carga última de flexión durante ciclos de carga/descarga en los ensayos numéricos de flexión en 3 puntos, para diferentes tiempos de recuperación T_f . (a) $|v| = 3 \text{ mm}$, (b) $|v| = 4 \text{ mm}$, (c) $|v| = 5 \text{ mm}$ y (d) $|v| = 6 \text{ mm}$.

6.3.3. Daño y recuperación

La distribución de las variables daño y recuperación a lo largo de la viga se muestra en las figuras (6.6) y (6.7), respectivamente, para diferentes valores considerados de los parámetros libres tiempo de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $|v|$. En las figuras se consideran las variables daño y recuperación al final del último ciclo de carga/descarga (daño) así como último ciclo de recuperación, respectivamente. La tendencia observada anteriormente con estos parámetros se

reproduce en las figuras (6.6) y (6.7). Nótese que la variable recuperación, definido según el capítulo 4, se incrementa cuando el valor del daño es pequeño. Ello significa, que las regiones de daño bajo tienden a recuperar más y más rápido que aquéllas zonas sometidas a valores severos de daño.

Por complitud, las variables asociadas al modelo mecánico (daño) y modelo químico-difusivo (recuperación) se ilustran en las figuras (6.8), (6.9) y (6.10). Por un lado, las tensiones mecánicas mínimas y máximas principales se representan en el contorno de la viga en las figuras (6.8) y (6.9), respectivamente. Puede observarse que los mayores valores (en módulo) de las tensiones mínimas y máximas se producen en la mitad de la longitud de la viga en la parte superior (lado comprimido de flexión) y parte inferior (lado traccionado de flexión) de la viga, respectivamente. En línea con las gráficas asociadas al daño, véase la figura 6.6, las tensiones máximas y mínimas (en módulo) decrecen cuando el daño crece. Por el contrario, las tensiones máximas y mínimas (en módulo) crecen cuando el daño decrece. Ello es una consecuencia directa de la definición de la variable daño según la MDC: En termino promedio y con carácter macroscópico, el daño está directamente relacionado con la rigidez aparente del material, y por tanto las tensiones se concentran en zonas de menor daño (zonas más rígidas). Por lo tanto, la tendencia de la tensiones máximas y mínimas (en módulo) es inversa a la que sigue la variable daño con los parámetros tiempo de recuperación T_f y magnitud del desplazamiento de deflexión $|v|$, según se ha visto anteriormente.

Por un lado, las variables adimensionales referentes a las concentraciones de calcio, iones carbonato y producción de carbonato cálcico se muestran en la figura (6.10). Estas concentraciones, según el modelo químico-difusivo establecido en el capítulo 4, son independientes del nivel de daño y por tanto no dependen de la magnitud de la deflexión $|v|$. La única variable del modelo de recuperación que se ve afectada por esta magnitud es la definición de la variable recuperación. La

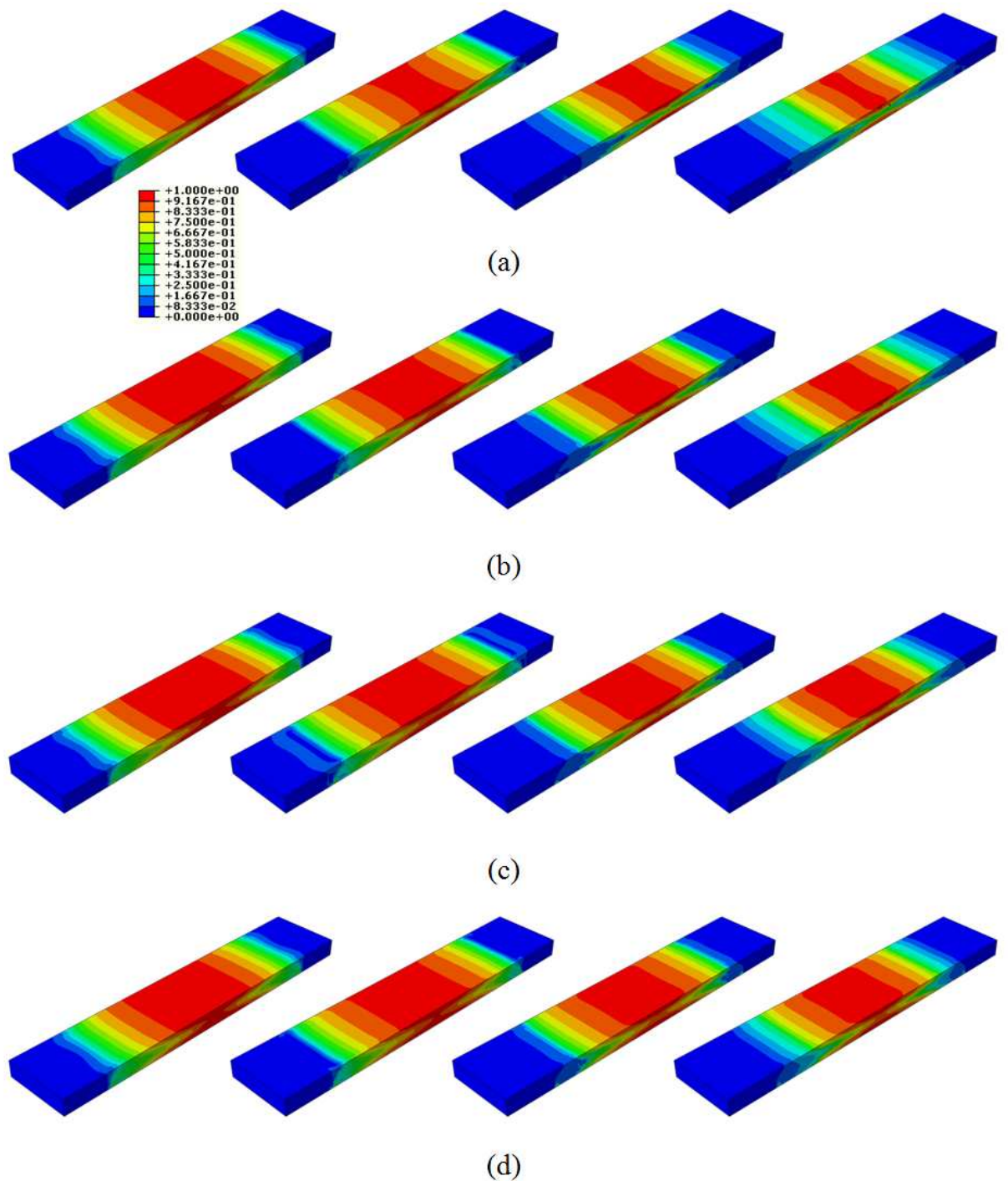


Figura 6.6: Variable daño al final del último ciclo de carga/descarga (daño), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $|v|$. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0$ h), $T_f = 10$ h, $T_f = 30$ h, $T_f = 50$ h. (a) $|v| = 3$ mm, (b) $|v| = 4$ mm, (c) $|v| = 5$ mm y (d) $|v| = 6$ mm.

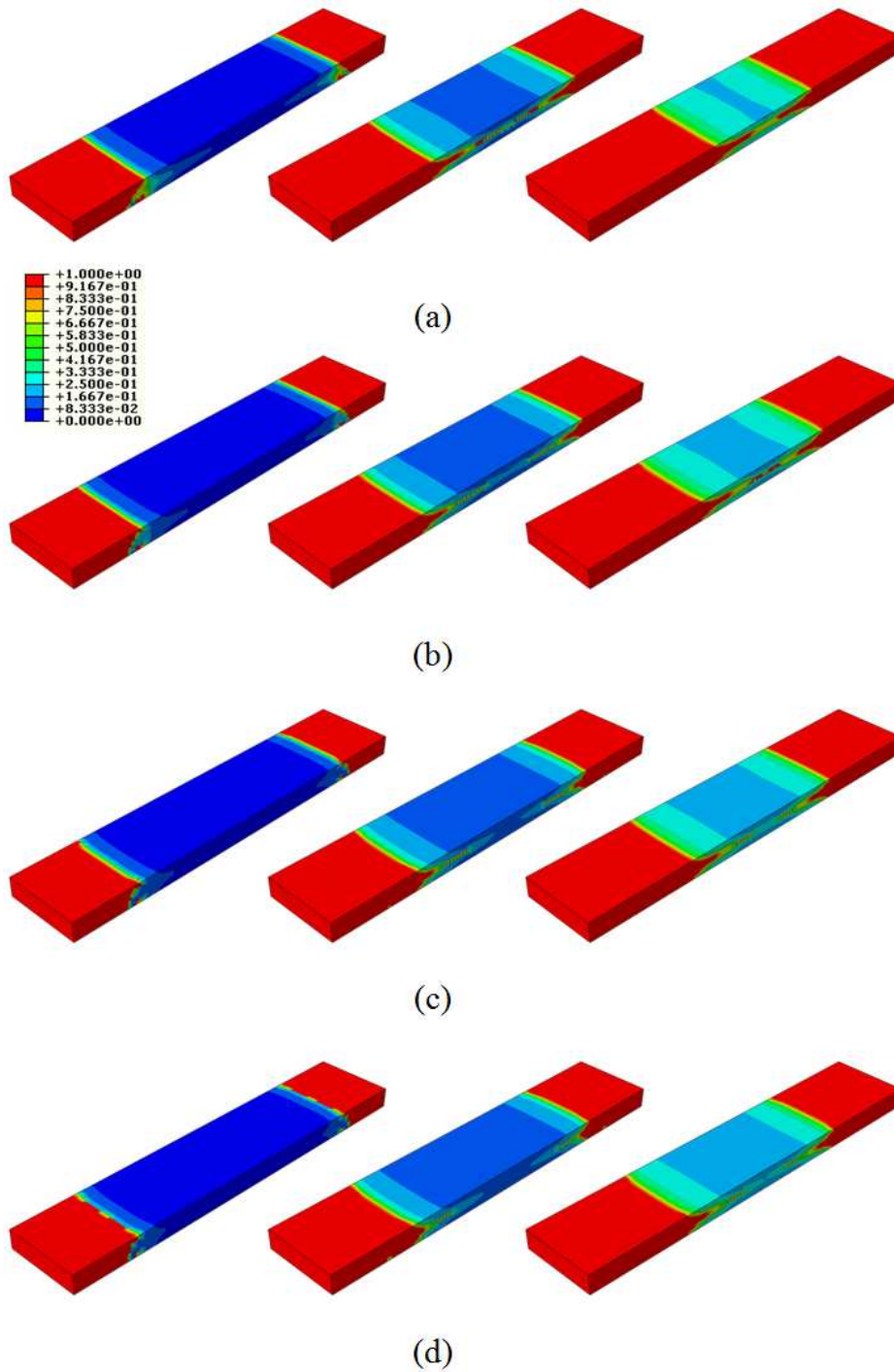


Figura 6.7: Variable recuperación al final del último ciclo de recuperación, para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la deflexión $|v|$. Izquierda: $T_f = 10 \text{ h}$, centro: $T_f = 30 \text{ h}$, derecha: $T_f = 50 \text{ h}$. (a) $|v| = 3 \text{ mm}$, (b) $|v| = 4 \text{ mm}$, (c) $|v| = 5 \text{ mm}$ y (d) $|v| = 6 \text{ mm}$.

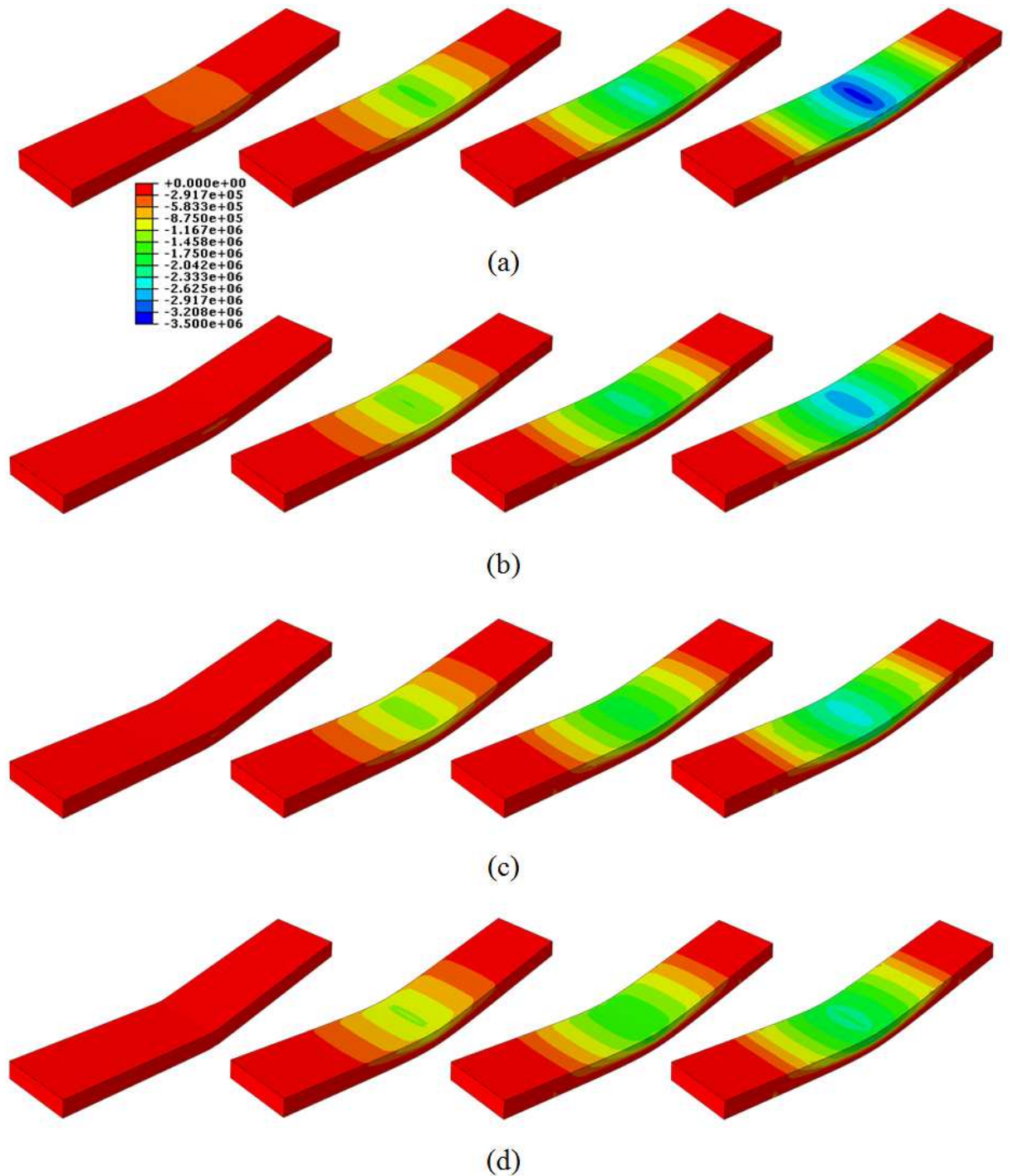


Figura 6.8: Tensión mínima principal (N) en perspectiva desde la parte superior de la viga (véase la figura (6.2a)) al final del último ciclo de carga (antes de comenzar la descarga), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la carga $|v|$. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0 h$), $T_f = 10 h$, $T_f = 30 h$, $T_f = 50 h$. (a) $|v| = 3 mm$, (b) $|v| = 4 mm$, (c) $|v| = 5 mm$ and (d) $|v| = 6 mm$. Factor de escala de deformación $\times 3$.

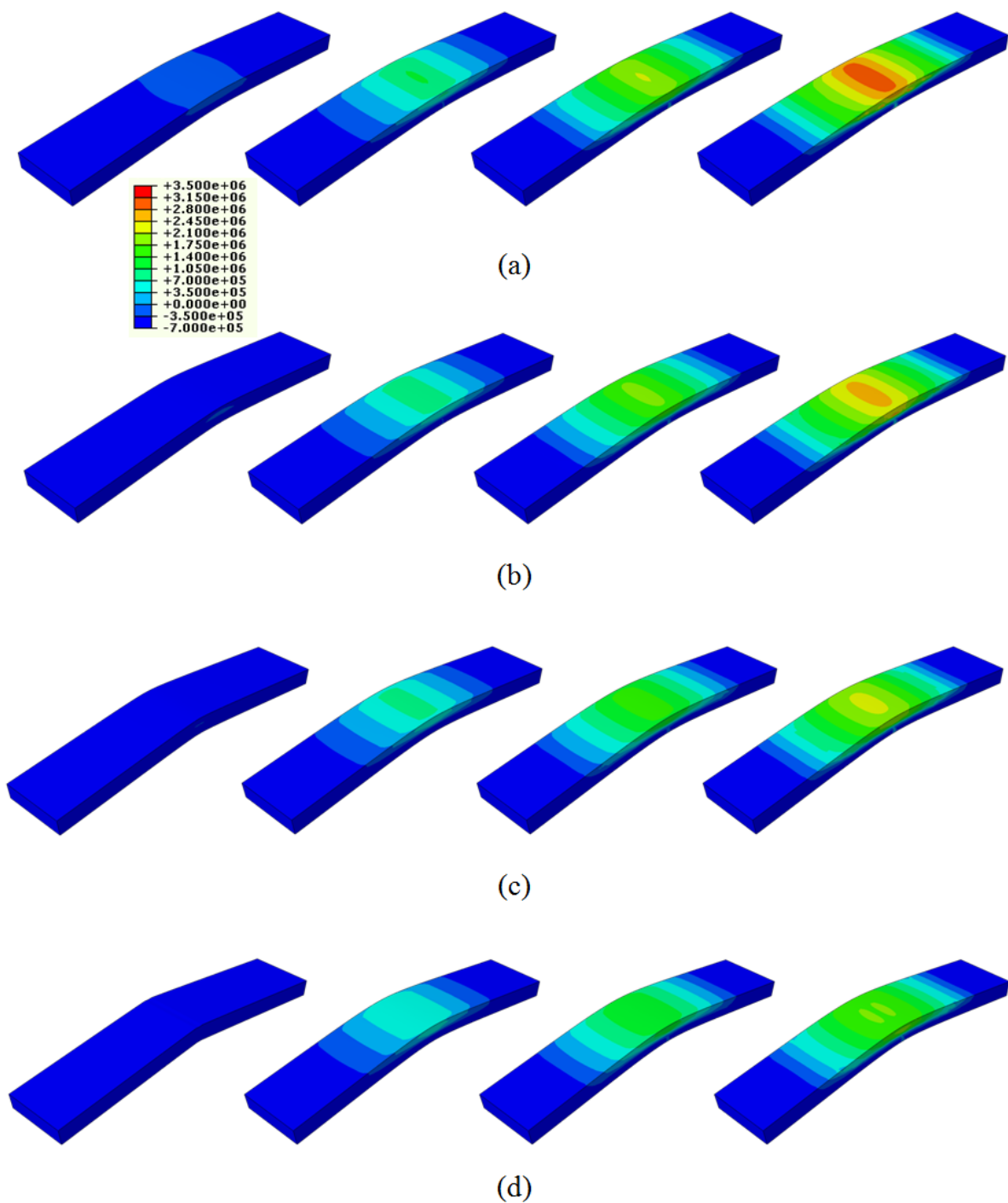


Figura 6.9: Tensión máxima principal (N) en perspectiva desde la parte inferior de la viga (véase la figura (6.2a)) al final del último ciclo de carga (antes de comenzar la descarga), para diferentes tiempos de recuperación T_f y magnitud de la carga $|v|$. De izquierda a derecha: No healing ($T_f = 0$ h), $T_f = 10$ h, $T_f = 30$ h, $T_f = 50$ h. (a) $|v| = 3$ mm, (b) $|v| = 4$ mm, (c) $|v| = 5$ mm and (d) $|v| = 6$ mm. Factor de escala de deformación $\times 3$.

figura (6.10a) y (6.10b) muestran la distribución en el contorno e interior de la viga (sección longitudinal media representada) de las concentraciones adimensionales de calcio y carbonato, al final del último ciclo de recuperación y para distintos valores del tiempo de recuperación. Ambas especies se van consumiendo a lo largo del tiempo de recuperación como consecuencia de reacción y difusión (variable carbonato) y reacción (variable calcio). Por el contrario, la variable carbonato de calcio va precipitando y dando lugar a lo largo del tiempo de recuperación, al agente reparador que cierra las microgrietas aparecidas en el material durante los ciclos de carga/descarga, figura (6.10c). Esta variable se muestra igualmente en la figura (6.10) en el contorno e interior de la viga, al final del último ciclo de recuperación y para distintos valores del tiempo de recuperación. La tendencia de estas variables es (desde el contorno hacia el interior del volumen del espécimen): incremento en los valores de calcio debido a mayor disponibilidad del reactante (carbonato) en el contorno (reacción y consumo), decremento en los valores de carbonato debido a difusión desde el contorno, y decremento en los valores del carbonato de calcio debido a mayor disponibilidad del reactante en el contorno (precipitación y producción).

6.4. Discusión

En el presente capítulo se ha implementado el acoplamiento numérico partiendo de los modelos mecánico (daño) y químico-difusivo (recuperación) introducidos en capítulos precedentes. El modelo multifísico mecano-químico-difusivo global deriva en un acoplamiento débil, bajo la hipótesis de que el tiempo de recuperación es un orden de magnitud superior al tiempo de carga/descarga, lo cual es una hipótesis viable en la mayoría de las situaciones prácticas. De igual modo, se detalla la implementación numérica en el marco del método de los elementos finitos. El modelo global completo contempla los mismos parámetros que

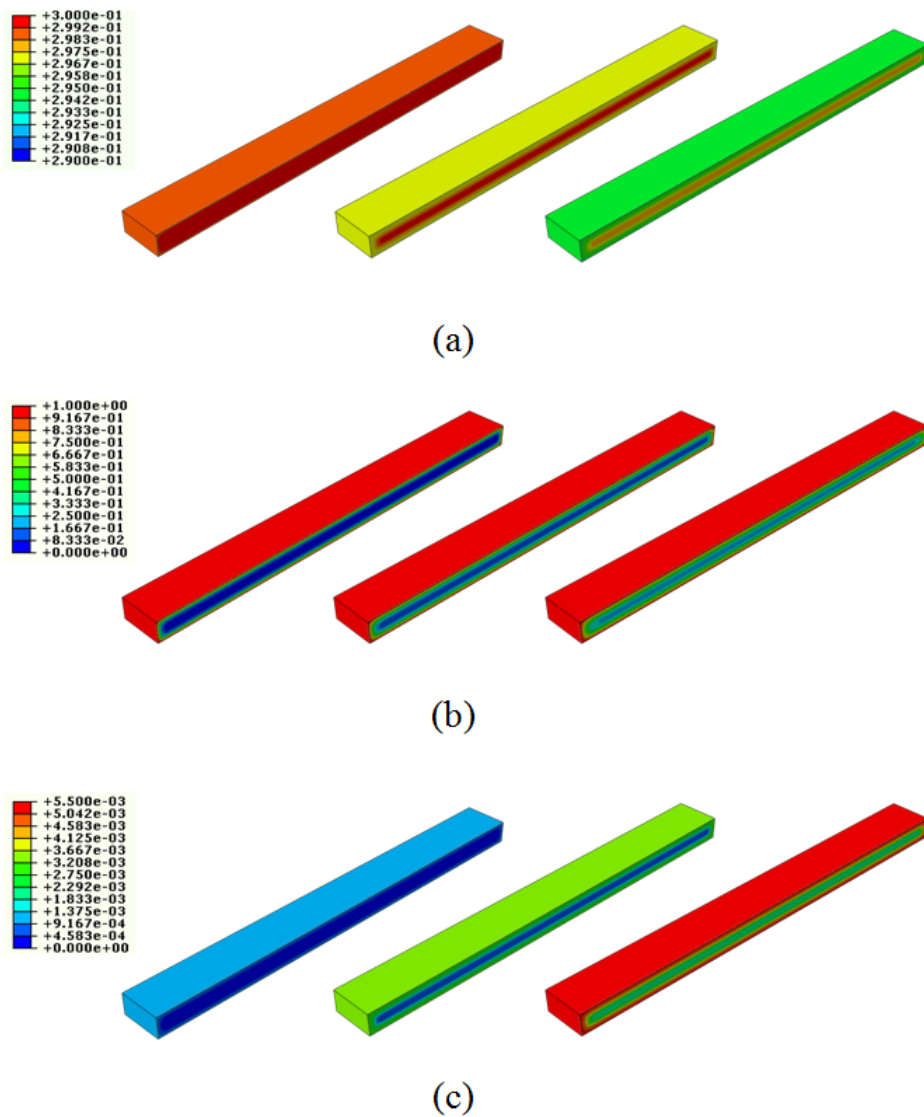


Figura 6.10: Variables del modelo químico-difusivo al final del último ciclo de recuperación, para diferentes tiempos de recuperación T_f . Representado la sección longitudinal media de la viga. Izquierda: $T_f = 10 h$, centro: $T_f = 30 h$, derecha: $T_f = 50 h$. Valores adimensionales de concentraciones de (a) Calcio, (b) carbonato y (c) carbonato de calcio.

los modelos de daño y recuperación previamente introducidos. Cada uno de estos parámetros tiene un significado físico sobradamente conocido y puede ser medido mediante protocolos experimentales estándar.

El modelo implementado ha servido de base en el presente capítulo para la investigación del comportamiento autorreparador de elementos estructurales sometidos a ciclos de carga/descarga – recuperación. Nótese, que con carácter general, el modelo es válido frente a ciclos aleatorios en los periodos de carga y recuperación. En particular, el modelo investiga el comportamiento cíclico de una viga de material autorreparable sometida a ciclos idénticos de carga/descarga y recuperación. Los resultados muestran una mayor recuperación del comportamiento mecánico para tiempos de recuperación altos, al igual que un comportamiento mas blando para magnitudes altas de carga. Un descubrimiento interesante, fruto de la investigación numérica llevada a cabo, es la existencia de un ‘límite a fatiga’ para ciertas condiciones de recuperación. Este ‘límite’ es consecuencia de la capacidad recuperadora y autorreparadora del material.

El modelo propuesto puede ser una herramienta útil para la simulación a nivel continuo y diseño de estructuras autorreparables de hormigón en el contexto de materiales ingenieriles sostenibles y económicamente eficientes.

CONCLUSIONES Y DESARROLLO FUTURO

7.1. Conclusiones

En la presente tesis doctoral se ha profundizado en el estudio y análisis de distintos mecanismos de autorreparación que aparecen en materiales estructurales. Igualmente se ha abordado computacionalmente la implementación numérica de dichos modelos, presentándose algunos ejemplos de aplicación.

En primer lugar, se ha planteado un modelo macroscópico que simula el fenómeno de daño y autorreparación desde la perspectiva del medio continuo. Este modelo, basado en una extensión de la mecánica del daño continuo, considera dos variables internas acopladas, i.e. daño y recuperación, definiéndose un daño reversible como consecuencia de dicha recuperación. La evolución de las variables internas se modela fenomenológicamente a partir de unas leyes evolutivas. Dichas leyes evolutivas han de calibrarse previamente a partir de ensayos experimentales. Este modelo considera que la recuperación se produce en el hormigón una vez la estructura ha sido descargada y dado un tiempo de recuperación, que viene a re-

presentar el proceso de curado en cámara del material autorreparable. Según esto, el modelo tiene aplicaciones limitadas y no recoge con precisión la física, química y micromecánica que tiene lugar durante el proceso de autorreparación. Debido a estas características el modelo se considera excesivamente fenomenológico, dado que distintos mecanismos de autorreparación (cuya física fuere completamente diferente) podrían simularse a partir de dicho modelo.

Por otra parte, se ha propuesto un nuevo modelo de autorreparación que tiene en cuenta de manera racional el fenómeno físico-químico que tiene lugar para activar el mecanismo de autorreparación en hormigones, basado en la precipitación de $CaCO_3$. El modelo se plantea proponiendo un mecanismo difusivo para las especies acuosas en el material, y las ecuaciones químicas fundamentales que tienen lugar durante dicho fenómeno. Se identificaron tres especies principales en el modelo y otras especies fueron despreciadas, ya que solo tienen un papel importante en condiciones muy específicas para que la reacción química suceda. El modelo resulta en un conjunto de ecuaciones de reacción-difusión y químicas, que permiten analizar el fenómeno de la reparación.

Se han presentado dos casos de aplicación. El primero permite analizar los parámetros del modelo y los efectos de dichos parámetros en la evolución de la recuperación. Hasta cierto punto, la evolución de la recuperación que se obtiene mediante el modelo se ajusta a la tendencia de los resultados experimentales para los casos analizados. El segundo ejemplo muestra un caso más realista de aplicación para destacar la capacidad del modelo implementado en una estructura real.

Se asumieron varias hipótesis en el modelo de autorreparación. La más crítica fue considerar el hecho de que el coeficiente de difusión de las sustancias difusivas en el material es independiente del daño y de la recuperación. La evolución del daño lleva a la formación de grietas y por tanto, un aumento de la permeabili-

dad con el daño, que a su vez es un parámetro directamente relacionado con el coeficiente de difusión. Este asunto se ha remarcado en varios trabajos de investigación [Lepech and Li, 2009, Honma et al., 2009, Tittelboom et al., 2012]. De forma opuesta, conforme el material se recupera, este se vuelve menos permeable debido al cierre de grietas que se están formando, por lo que de forma indirecta, el fenómeno difusivo se ralentiza en las zonas donde la autorecuperación se ha activado. Una consecuencia de este hecho, por ejemplo en el análisis de una viga en T, es que la recuperación podría saturar volúmenes interiores en el espécimen, estando el espécimen al final de proceso de análisis libre de daño en el contorno, pero dañando en zonas más interiores. Este comportamiento no se captura en este modelo, aunque representa un primer intento para modelar la autorreparación con argumentos físico-químicos.

Adicionalmente, los modelos desarrollados que modelizan el comportamiento mecánico (daño) y químico-difusivo (autorreparación) se implementaron de forma acoplada. El acoplamiento considerado entre ambos modelos fue débil, bajo la hipótesis de que el tiempo de autorreparación es un orden de magnitud superior al tiempo durante el que actúa la carga. Esta es una hipótesis viable y de aplicación en la mayoría de las situaciones prácticas. Este modelo acoplado se utilizó para simular numéricamente el comportamiento de un material estructural autorreparable sometido a ciclos de carga/descarga y ciclos de autorreparación.

7.2. Desarrollo futuro

Las líneas a seguir a partir del trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral están fundamentalmente asociadas a dos direcciones: (i) Elaboración de un modelo de mayor complejidad y detalle que minimice las hipótesis introducidas en el modelo presentado, y (ii) desarrollo de una extensiva campaña experimental que permita no solo la validación de los modelos propuestos, si no para establecer

una base crítica que permita asumir ciertas hipótesis en los desarrollos. Ambos puntos se pasan a detallar a continuación.

7.2.1. Coeficiente de difusión dependiente de la variable daño

En el modelo desarrollado en el capítulo 5 se ha considerado el coeficiente de difusión independiente del daño y la reparación. Según se ha discutido, a mayor daño mayor volumen de grietas y por tanto mayor permeabilidad, lo cual es un parámetro directamente relacionado con el coeficiente de difusión. Por el contrario, a medida que la reparación evoluciona el material se vuelve menos permeable debido al cierre de las grietas y, por ende, la difusión debiera desacelerarse en las zonas donde se activa la reparación.

Es claro por tanto que el coeficiente de difusión debiera relacionarse con la variable daño. Una primera aproximación macroscópica sencilla consistiría en asumir una determinada porosidad microestructural que evolucionara conforme a las variables daño (aumento de porosidad) y reparación (disminución de porosidad). Asumiendo una determinada ordenación microestructural, se podrían utilizar correlaciones experimentales disponibles para la permeabilidad (en este contexto sería asimilable al coeficiente de difusión). En particular existen correlaciones para porosidad microestructural esférica [Kohles and Roberts, 2002],

$$K = \frac{C\Phi^3}{S_v} \quad (7.1)$$

donde C es la constante de Kozeny, S_v el área específica y Φ la porosidad.

También existen correlaciones para porosidad microestructural cilíndrica [Gebart, 1992], donde se proporcionan fórmulas analíticas de la permeabilidad para las direcciones longitudinal (en la dirección del cilindro/grieta) así como transversal, a saber,

$$k_{L,G} = \frac{8}{57} \frac{(1 - V_f)^3}{V_f^2} r^2$$

$$k_{T,G} = \frac{16}{9\pi\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{4V_f}} - 1 \right)^{2,5} r^2$$

donde en este caso V_f es la fracción volumétrica y r el radio del cilindro.

Otra forma más elaborada de acoplar el coeficiente de difusión con las variables daño/recuperación, sería a través de un modelo multiescala donde se simulara la evolución en la microestructura del daño/recuperación, de tal forma que la permeabilidad, i.e. coeficiente de difusión, se obtuviera directamente por homogenización en la microestructura subyacente. Las bases de este tipo de modelización puede verse en [Sanz-Herrera et al., 2009] para otro tipo de aplicaciones.

7.2.2. Campaña experimental de ensayos

Según se ha comentado a lo largo de la presente tesis doctoral, la validación es un aspecto clave en el presente trabajo. Por ello, se ha invertido un gran esfuerzo en la búsqueda de resultados experimentales que permitiesen dicha validación. A estos efectos, y dada la información disponible, se concluye que el modelo permite ser validado solamente en términos cualitativos. Ello es debido a que las condiciones de los ensayos, datos e información disponibles en las referencias bibliográficas no resultan suficientes para establecer una validación exhaustiva de los modelos presentados. Además de lo expuesto, existe una información experimental muy limitada dado el estado de madurez de estas investigaciones.

Resulta por tanto imprescindible avanzar en la puesta a punto de montajes experimentales que permitan no solo la validación de los modelos propuestos, si no también para establecer una base crítica que permita asumir ciertas hipótesis en los desarrollos.

Bibliografía

- [ACI, 1993] ACI Committee 224 (1993). Causes, Evaluation, and Repair of Cracks in Concrete Structures. ACI Journal Title no. 81–21 Report no. 2241.R-84.
- [Adam, 1999] Adam JA. A simplified model of wound healing (with particular reference to the critical size defect). *Math Comput Model* 1999;30:23–32.
- [Ahn, 2008] Ahn TH. Development of self-healing concrete incorporating geomaterials: a study on its mechanism and behavior in cracked concrete. PhD dissertation, Department of Civil Engineering, The University of Tokyo, Japan; 2008.
- [Ahn and Kishi, 2008] Ahn TH, Kishi T. The effect of geomaterials on the autogenous healing behavior of cracked concrete. In: *Proceeding of 2nd ICCRRR*, Cape Town,0 South Africa; 2008. p. 235–240.
- [Ahn and Kishi, 2010] Ahn TH, Kishi T. Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various miner admixtures. *J Adv Concr Technol* 2010;8(2):171–186.

- [Alfredsson and Stigh, 2004] Alfredsson KS, Stigh U. Continuum damage mechanics revised: A principle for mechanical and thermal equivalence. *Int J Solids Struct* 2004;41:4025–4045.
- [Ando et al., 2002] Ando K, Chu MC, Tsuji K, Hirasawa T, Kobayashi Y, Sato S. Crack healing behaviour and high-temperature strength of mullite/sic composite ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:1313–1319.
- [Atala et al., 2006] Atala A, Bauer SB, Soker S, Yoo JJ, Retik AB. Tissue-engineered autologous bladders for patients needing cystoplasty. *Lancet* 2006;367:1241–1246.
- [ASCE 2005] ASCE, 2005. US Infrastructure Report Card, <http://www.asce.org/reportcard/2005/index.cfm>.
- [Barbero et al., 2005] Barbero EJ, Greco F, Lonetti P. Continuum damage-healing mechanics with application to self-healing composites. *Int J Damage Mech* 2005;14:51–81.
- [Bari and Hassan, 2000] Bari S, Hassan T. Anatomy of coupled constitutive models for ratcheting simulation. *Int J Plasticity* 2000;16:381–409.
- [Bathe, 1996] Bathe KJ. *Finite Element Procedures*. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.
- [Bhasin et al., 2008] Bhasin A, Little DN, Bommavaram R, Vasconcelos K. A framework to quantify the effect of healing in bituminous materials using material properties. *Road Mater and Pav Des* 2008;9:219–242.
- [Borenstein et al., 2002] Borenstein JT, Terai H, King KR, Weinberg EJ, Kaazempur-Mofrad MR, Vacanti JP. Microfabrication technology for vascularized tissue engineering. *Biomed Microdevices* 2002;4:167–175.

- [Boussa et al., 2001] Boussa H, Tognazzi-Lawrence C, La Borderie C. A model for computation of leakage through damaged concrete structures. *Cement Concrete Comp* 2001;23(2–3):279–287.
- [Breugel, 2007] Breugel KV. Is there a market for selfhealing cement-based materials?. *Proceedings of the 1st International Conference on Self-Healing Materials*. Delft (Netherlands). 2007 18–20 April.
- [Broek, 2009] Broek AV. Self-healing concrete. *Forbes Magazine*, 2009 Nov; 46–48.
- [Brown et al., 2002] Brown EN, Sottos NR, White SR. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Exp Mech* 2002;42:372–379.
- [Buck et al., 1989] Buck BE, Malinin TI, Brown MD. Bone transplantation and human immunodeficiency virus. An estimate of risk of acquired immunodeficiency syndrome (AIDS). *Clin Orthop Rel Res* 1989;240:129–136.
- [Cao et al., 1997] Cao Y, Vacanti JP, Paige KT, Upton J, Vacanti CA. Transplantation of chondrocytes utilizing a polymercell construct to produce tissue-engineered cartilage in the shape of a human ear. *Plast Reconstr Surg* 1997;100:297–304.
- [Clarke and Levi, 2003] Clarke DR, Levi CG. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *AA Rev Mater Res* 2003;33:393–417
- [Cook and Chindaprasirt, 1981] Cook DJ, Chindaprasirt P. A mathematical model for the prediction of damage in concrete. *Cement Concrete Res* 1981;11(4):581–590.

- [Cowie and Glassert, 1992] Cowie J, Glassert FP. The reaction between cement and natural water containing dissolved carbon dioxide. *Adv Cement Res* 1992;14(15):119–134.
- [Curtis and Riehle, 2001] Curtis A, Riehle M. Tissue engineering: the biophysical background. *Phys Med Biol* 2001;46:R47–R65.
- [Darabi et al., 2011a] Darabi MK, Abu Al-Rub RK, Masad EA, Huang CW, Little DN. A thermo-viscoelastic-viscoplastic-viscodamage constitutive model for asphaltic materials. *Int J Solids Struct* 2011;48:191–207.
- [Darabi et al., 2011b] Darabi MK, Abu Al-Rub RK, Masad EA, Little DN. Thermodynamic based model for coupling temperature-dependent viscoelastic, viscoplastic, and viscodamage constitutive behavior of bituminous materials. *Int J Numer Anal Methods Geomech.* 2011;10:1002–1030.
- [Darabi et al., 2012] Darabi MK, Abu RK, Little DN. A Continuum damage mechanics framework for modelling micro-damage healing *Int J Solids Struct* 2012;49:492–513.
- [de Rooij et al., 2009] de Rooij MR, Qian S, Liu H, Gard WF, van de Kuilen JWG. Using natural wood fibers to self heal concrete. In: Alexander MG, editor. *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, 2009. p. 229–233.
- [Dry, 1990] Dry C. Alteration of matrix permeability, pore and crack structure by the time release of internal chemicals. In: *Proceedings of advance in cementitious materials*. American Ceramic Society: Gaithersbury, Maryland; 1990. p. 729–768.
- [Dry, 1994] Dry C. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. *Smart Mater Struct* 1994;3(2):118–123.

- [Dry and McMillan, 1996] Dry C, McMillan W. Three-part methacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete. *Smart Mater Struct* 1996;5(3):297–300.
- [Dry, 2000] Dry C. Three design for the internal release of sealants, adhesives and waterproofing chemical into concrete to release. *Cem Concr Res* 2000;30:1969–1977.
- [Edvardsen, 1999] Edvardsen C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Mater J* 1999;96:448–454.
- [Eggeler, 2004] Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A, Heckmann A, Wagner M. Structural and functional fatigue of niti shape memory alloys. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Proc* 2004;378:24–33.
- [Engineeredcomposites.com] A brief introduction to ECC and ECC technology network. Engineeredcomposites.com.
- [Evans et al., 2001] Evans AG, Mumm DR, Hutchinson JW, Meier GH, Petit FS. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Prog Mater Sci* 2001;46:505–553.
- [Fauza, 2003] Fauza DO. Tissue engineering: Current state of clinical application. *Curr Opin Pediatr* 2003;15:267–271.
- [Gebart, 1992] Gebart B. Permeability of unidirectional reinforcements for RTM. *J Compos Mater* 1992;8:1100–1133.
- [Ghosh, 2006] Ghosh SK, editor. Functional coatings and microencapsulation: a general perspective. *Functional Coatings*; 2006.
- [Glanville, 1931] Glanville WH. The permeability of Portland cement concrete. *Build Res* 1993; 3:1–61.

- [Glowacki and Mulliken, 1985] Glowacki J, Mulliken JB. Demineralized bone implants. *Clin Plast Surg* 1985;12:187–208.
- [Gollapudi et al., 1995] Gollapudi UK, Knutson CL, Bang SS, Islam MR. A new method for controlling leaching through permeable channels. *Chemosphere* 1995;30:695–705.
- [Granger et al., 2007] Granger S, Loukili A, Pijaudier-Cabot G, Chanvillard G. Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: Mechanical tests and acoustic emission analysis. *Cement Concrete Res* 2007;37(4):519–527.
- [Guo and Guo, 2006] Guo YF, Guo WL. Self-healing properties of flaws in nanoscale materials: Effects of soft and hard molecular dynamics simulations and boundaries studied using a continuum mechanical model. *Phys Rev B* 2006;73:1–7.
- [Gutierrez et al., 2008] Gutierrez M, Lopes MA, Hussain NS, Lemos AF, Ferreira JMF, Afonso A, Cabral AT, Almeida L, Santos JD. Bone ingrowth in macroporous Bonelike for orthopaedic applications. *Acta Biomater* 2008;4:370–377.
- [Hearn et al., 1997] Hearn N, Morley CT. Self-healing property of concrete - Experimental evidence. *Mater and Struct* 1997;30:404–411.
- [Hibbit et al., 2001] Hibbit D, Karlsson B, Sorensen P. *Abaqus User Manual v62*. Pawtucket, RI: HKS Inc, 2001.
- [Honma et al., 2009] Honma D, Mihashi H, Mizukami T, Nishiwaki T. Experimental study on the self-healing capability of fiber reinforced cementitious composites. In: Tanabe et al, editors. *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. Taylor and Francis Group, 2009. p. 769–786.

- [Hua, 2010] Hua X. Self-healing of Engineered Cementitious Composites (ECC) in concrete repair system. Master thesis, Delft University of Technology; 2010.
- [Hughes, 2000] Hughes TJR. The Finite Element Method: Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis. New York: McGraw-Hill (second edition), 2000.
- [Jacobsen et al., 1996] Jacobsen S, Marchand J, Boisvert L. Effect of cracking and healing on chloride transport in opc concrete. *Cement Concrete Res* 1996;26:869–881.
- [Jacobsen et al., 1998] Jacobsen S, Marchand J, Gerard B. Concrete Cracks I: Durability and Self-Healing - A Review. In: *Proceedings concrete under severe conditions II*. London: E and FN Spon, 1998. p. 217–231.
- [Jonkers et al., 2008] Jonkers HM, Thijssen A, Muyzer G, Copuroglu O, Schlangen E. Application of Bacteria As Self-Healing Agent for the Development of Sustainable Concrete. In: *Proceedings of the 1st international conference on biogeocivil engineering*, Delft, The Netherlands; June 23–25, 2008.
- [Joseph et al., 2007] Joseph C, Jefferson AD, Cantoni MB. Issues relating to the autonomic healing of cementitious materials. In: *Proceedings of first international conference on self-healing materials*, Noordwijk aan Zee, Netherlands. Paper 61. Springer CDROM; 2007.
- [Kachanov, 1958] Kachanov L. Continuum model of medium with cracks. *J Eng Mech Div* 1958;106(5):1039–1051.
- [Kan and Shi, 2012] Kan L, Shi H. Investigation of self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites (ECC) materials. *Constr Build Mater* 2012;29:348–356.

- [Karsan and Jirsa, 1969] Karsan ID, Jirsa JO. Behavior of concrete under compressive loadings. *ASCE J Struct Div* 1969;95:2543–2563.
- [Kenneth and Floyd, 1956] Kenneth RL, Floyd OS. Autogenous Healing of Cement Paste. *J Proc* 1956;52(6):1083–1098.
- [Kessler, 2007] Kessler MR. Self-healing: A new paradigm in materials design. *Proc Inst Mech Eng Part G-J Aersp Eng* 2007;221:479–495.
- [Kessler and White, 2001] Kessler MR, White SR. Self-activated healing of delamination damage in woven composites. *Compos Part A-App Sci Manufact* 2001;32:683–699.
- [Kim and Little, 1990] Kim YR, Little DN. One-dimensional constitutive modeling of asphalt concrete. *J Eng Mech (ASCE)* 1990;116:751–772.
- [Kim and Abu Al-Rub, 2011] Kim SM, Abu Al-Rub RK. Meso-scale computational modeling of the plastic-damage response of cementitious composites. *Cement Concrete Res* 2011;41(3):339–358.
- [Kishi et al., 2007] Kishi T, Ahn TH, Hosoda A, Takaoka H. Self-healing behavior by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive agent. In: *Proceedings of the first international conference on self-healing materials*, Noordwijk aan zee, the Netherlands; April 18–20, 2007.
- [Ko et al., 2007] Ko HCH, Milthorpe BK, McFarland CD. Engineering thick tissues—the vascularisation problem. *Eur Cell Mater* 2007;14:1–18.
- [Kohles and Roberts, 2002] Kohles SS, Roberts JB. Linear poroelastic cancellous bone anisotropy: trabecular solid elastic and fluid transport properties. *J Biomech Eng-T Asme* 2002;124:521–526.

- [Kulig and Vacanti, 2004] Kulig KM, Vacanti JP. Hepatic tissue engineering. *Transpl Immunol* 2004;12:303–310.
- [Lai and Wei, 2009] Lai J, Sun Wei. Dynamic behaviour and visco-elastic damage model of ultra-high performance cementitious composite. *Cement Concrete Res* 2009;39(11):1044–1051.
- [Langer and Vacanti, 1993] Langer R, Vacanti JP. Tissue Engineering. *Science* 1993;260:920–926.
- [Langer, 2006] Langer R. Biomaterials for drug delivery and tissue engineering. *MRS Bull* 2006;31:477–485.
- [Langer, 2007] Langer R. Tissue engineering: Perspectives, challenges, and future directions. *Tissue Eng* 2007;13:1–2.
- [Lemaitre and Chaboche, 1990] Lemaitre J, Chaboche JL. *Mechanics of Solid Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [Lepech and Li, 2009] Lepech MD, Li VC. Water permeability of engineered cementitious composites. *Cement Concrete Comp* 2009;31:744–753.
- [Li, 1993] Li VC. From Micromechanics to Structural Engineering - The Design of Cementitious Composites for Civil Engineering Applications. *J Struct Mech Earthquake Eng* 1993;10(2):37–48.
- [Li, 1998] Li VC. ECC-tailored composites through micromechanical modeling fiber reinforced concrete: present and the future. In: Banthia N et al, editors. *Fiber Reinforced Concrete: Present and the Future*. Canadian Society of Civil Engineers, Montreal, 1998. p. 64.
- [Li et al., 2001] Li VC, Wang S, Wu C. Tensile strain-hardening behavior of PVA-ECC. *ACI Mater J* 2001;98(6):483–492.

- [Li, 2003] Li VC. On Engineered Cementitious Composites (ECC) - A Review of the Material and Its Applications. *J Adv Concr Technol* 2003;1(3):215–230.
- [Li and Yang, 2007] Li VC, Yang EH. *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer, Dordrecht, the Netherlands, 2007.
- [Li and Yang, 2007] Li VC, Yang E. Self-healing in concrete materials. In: van der Zwaag S, editor. *Self-healing materials*. Dordrecht: Springer; 2007. p. 161–93.
- [Little and Bhasin, 2007] Little DN, Bhasin A. Exploring mechanisms of healing in asphalt mixtures and quantifying its impact. In: van der Zwaag S, editor. *Self healing Materials*. Springer, 2007. p. 205–218.
- [Løland, 1980] Løland KE. Continuous damage model for load-response estimation of concrete. *Cement Concrete Res* 1980;10(3):395–402.
- [Maalej et al., 1995] Maalej M, Hashida T, Li VC. Effect of fiber volume fraction on the off-crack plane energy in strain-hardening engineered cementitious composites. *J Am Ceram Soc* 1995;78(12):3369–3375.
- [Malvar and Ross, 1995] Malvar LJ, Ross CA. Review of strain rate effects for concrete in tension. *ACI Materials Journal* 1998;95(6):735–739.
- [Miao et al., 1995] Miao S, Wang ML, Schreyer HL. Constitutive models for healing of materials with application to compaction of crushed rock-salt. *J Eng Mech* 1995;121:1122–1129.
- [Mihashi et al., 2000] Mihashi H, Kaneko Y, Nishiwaki T, Otsuka K. Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength. *Trans Jpn Concr Inst* 2000;22(2):441–450.

- [Mirmiran et al., 2000] Mirmiran A, Zagers K, Yuan W. Nonlinear finite element modeling of concrete confined by fiber composites. *Finite Element Anal Des* 2000;35:79–96.
- [Neville, 2002] Neville A. Autogenous healing - a concrete miracle?. *Concr Int* 2002;24(11):76–82.
- [Ortiz, 1985] Ortiz M. A constitutive theory for the inelastic behavior of concrete. *Mech Mater* 1985;4:67–93.
- [Palermo and Vecchio, 2004] Palermo D, Vecchio FJ. Compression field modeling of reinforced concrete subjected to reversed loading: Verification. *ACI Struct J* 2004;101:155–164.
- [Pang and Bond, 2005] Pang JWC, Bond IP. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Compos Sci Technol* 2005;65:1791–1799.
- [Peters et al., 2001] Peters M, Leyens C, Schulz U, Kayser WA. EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines. *Adv Eng Mater* 2001;3:193–203.
- [Qian et al., 2009] Qian S, Zhou J, de Rooij MR. Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials. *Cem Concr Compos* 2009;31:613–621.
- [Qian et al., 2010] Qian SZ, Zhou J, Schlangen E. Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites. *Cement Concrete Comp* 2010;32(9):686–693.
- [Rabotnov, 1969] Rabotnov YN. *Creep Problems in Structural Members*. Amsterdam, London: North-Holland PubCo, 1969.

- [Rajangam et al., 2006] Rajangam K, Behanna HA, Hui MJ, Han X, Hulvat JF, Lomasney JW, Stupp SI. Heparin Binding Nanostructures to Promote Growth of Blood Vessels. *Nano Letters* 2006;6:2086–2090.
- [Ramm and Biscopig, 1998] Ramm W, Biscopig M. Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete. *Nucl Eng Des* 1998;179:191–200.
- [Reed, 2006] Reed RC. *The superalloys fundamentals and applications*. Cambridge University Press 2006, Cambridge.
- [Reddy, 1993] Reddy JN. *An Introductory Course to the Finite Element Method*. Boston: McGraw-Hill (second edition), 1993.
- [Redon and Chermant, 1999] Redon C, Chermant JL. Damage mechanics applied to concrete reinforced with amorphous cast iron fibers, concrete subjected to compression. *Cement Concrete Comp* 1999;21(3):197–204.
- [Reinhardt and Joss, 2003] Reinhardt HW, Jooss M. Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cement and Concrete Res* 2003;33:981–985.
- [Richardson et al., 2001] Richardson TP, Peters MC, Ennett AB, Mooney DJ. Polymeric system for dual growth factor delivery. *Nat Biotechnol* 2001;19:1029–1034.
- [Sahmaran et al., 2007] Sahmaran M, Li M, Li VC. Transport properties of engineered cementitious composites under chloride exposure. *ACI Mater J* 2007;104(6):604–611.

- [Sahmaran and Li, 2009] Şahmaran M, Li VC. Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes fly ash. *Cement Concrete Res* 2009;39:1033–1043.
- [Sanz-Herrera et al., 2009] Sanz-Herrera JA, García-Aznar JM, Doblaré M. A mathematical approach to bone tissue engineering. *Philos Trans Royal Soc A-Math Phys Eng Sci* 2009;367(1895)2055–2078.
- [Sanz-Herrera and Boccaccini, 2011] Sanz-Herrera JA, Boccaccini AR. Modelling bioactivity and degradation of bioactive glass based tissue engineering scaffolds *Int J Solids Struct* 2011;48:257–268.
- [Schlangen, 2010] Schlangen E. Fracture mechanics CT2146 Lecture Notes In: Hua X Self-healing of Engineered Cementitious Composites (ECC) in concrete repair system. Master thesis. Delft University of Technology, 2010.
- [Shieh et al., 2005] Shieh SJ, Vacanti JP. State-of-the-art tissue engineering: From tissue engineering to organ building. *Surgery* 2005;137:1–7.
- [Sima et al., 2008] Sima JF, Roca P, Molins C. Cyclic constitutive model for concrete. *Engineering Structures* 2008;30:695–706.
- [Simpson et al., 2000] Simpson AH, Gardner TN, Evans M, Kenwright J. Stiffness, strength and healing assessment in different bone fractures - a simple mathematical model. *Injury* 2000;31:777–781.
- [Sinha, 1964] Sinha BP, Gerstle KH, Tulin LG. Stress-strain relations for concrete under cyclic loading. *ACI J Proc* 1964;61:195–212.
- [Spanos and Koutsoukos, 1998] Spanos N, Koutsoukos PG. Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline pH at constant supersaturation. Spontaneous and seeded growth. *J Phys Chem B* 1998;102:6679–6684.

- [Tamarin, 2002] Tamarin Y. Protective coatings for turbine blades. ASM International, Metals Park 2002; OH.
- [Tao and Phillips, 2005] Tao X, Phillips DV. A simplified isotropic damage model for concrete under bi-axial stress states. *Cement Concrete Comp* 2005;27(6):716–726.
- [Ter Heide, 2005] Ter Heide N. Crack healing in hydrating concrete. MSc-thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 2005.
- [Tittelboom et al., 2010] Tittelboom KV, Belie ND, Muynck WD, Verstraete W. Use of bacteria to repair cracks in concrete. *Cem Concr Res* 2010;40:157–166.
- [Tittelboom et al., 2012] Tittelboom KV, Gruyaert E, Rahier H, Nele De Belie N. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. *Constr Build Mater* 2012;37:349–359.
- [US EPA, 2000] US EPA, 2000. Sources of dioxin-like compounds in the US. Draft exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds.
- [van der Zwaag, 2007] van der Zwaag S. Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science. Springer 2007, The Netherlands.
- [van Noorden and Pop, 2008] van Noorden TL, Pop IS. A Stefan problem modeling crystal dissolution and precipitation. *J Appl Math* 2008;73:393–411.
- [Voyiadjis et al., 1990] Voyiadjis, G.Z., Kattan, P.I., 1990. A coupled theory of damage mechanics and finite strain elasto-plasticity-ii. Damage and finite strain plasticity. *Int J Eng Sci* 1998;28:505–524.

- [Wang, 2005] Wang S. Micromechanics Based Matrix Design for Engineered Cementitious Composites. PhD dissertation, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 2005.
- [Warnke et al., 2004] Warnke PH, Springer ING, Wiltfang J, Acil Y, Eufinger H, Wehmoller M, Russo PAJ, Bolte H, Sherry E, Behrens E, Terheyden H. Growth and transplantation of a custom vascularised bone graft in a man. *Lancet* 2004;364:766–770.
- [WBCSD 2002] WBCSD, 2002. Toward a Sustainable Cement Industry. Draft report for World Business Council on Sustainable Development. Battelle Memorial Institute.
- [White et al., 2001] White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR. Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 2001;409(6822):794.
- [Wiktor and Jonkers, 2011] Wiktor V, Jonkers HM. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. *Cement Concrete Comp* 2011;33(7):763–770.
- [Williams, 2004] Williams D. Benefit and risk in tissue engineering. *Mat Today* 2004;7:24–29.
- [Yang et al., 2005] Yang Y, Lepech M, Li VC. Self-healing of ECC under cyclic wetting and drying. In: Proceedings of international workshop on durability of reinforced concrete under combined mechanical and climatic loads, Qingdao, China; 2005. p. 231–242.
- [Yang et al., 2009] Yang Y, Lepech MD, Yang EH, Li VC. Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles. *Cement Concrete Res* 2009;39(5):382–390.

- [Yang et al., 2011] Yang Y, Yang EH, Li VC. Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age. *Cement Concrete Res* 2011;41(2):176–183.
- [Zhou et al., 2008] Zhou J, Qian S, Sierra Beltran MG, et al. Developing engineered cementitious composite with local materials. In: *International conference on microstructure related durability of cementitious composites*, Nanjing, China; 2008.
- [Zienkiewicz and Taylor, 2000] Zienkiewicz OC, Taylor RL. *The Finite Element Method*. Oxford: Butterworth - Heinemann (fifth edition), 2000.