



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

---

Escola Tècnica Superior d'Enginyers  
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

# Estudio numérico del ataque ácido por CO<sub>2</sub> en cementos de pozos de petróleo sellados

Tesis doctoral realizada por:

Ariadna Martínez Estévez

Dirigida por:

Carlos M. López e Ignacio Carol

Programa Doctoral en Enginyeria del Terreny  
Secció d'Enginyeria del Terreny i Cartogràfica  
Escola de Camins, Canals i Ports

---

Barcelona, Septiembre 2019



# *Agradecimientos*

Después de dedicar estos últimos años al desarrollo de esta tesis doctoral, quería remarcar que no ha sido fruto sólo de un esfuerzo individual sino que ha sido realizado con la ayuda de los miembros que componen el grupo de investigación de Mecánica de Materiales (MECMAT) de la sección (antiguo departamento) d'Enginyeria del Terreny de l'Escola de Camins (UPC).

En primer lugar, estoy agradecida a mi director y a mi codirector de tesis, el profesor Carlos María López y el profesor Ignasi Carol por el tiempo y la paciencia que me han dedicado, los consejos y conocimientos compartidos. También, al Dr. Joaquín Liaudat, el cual me ha aportado grandes consejos y ayuda tanto desde el inicio hasta el final de esta tesis, y por ello le agradezco mucho la paciencia que ha tenido conmigo. Sin ellos esta tesis no habría sido posible.

Durante éste período, también que podido conocer compañeros del departamento con los que he compartido tanto dudas sobre la parte más teórica de nuestras tesis como conversaciones cotidianas; Laura, Irene, Carles, Daniel, Adrià y a todo el resto, gracias por haber compartido buenos momentos durante estos años.

Como no podría ser menos, agradezco a mi familia, especialmente a mis padres y a mi hermana por haberme dado ánimos siempre, por haber confiado en mis decisiones y por toda la ayuda otorgada. Por último agradecer a mi marido y compañero de aventuras toda la paciencia que ha tenido y por hacerme sonreír en todo momento, sobretodo éstos últimos meses bastante estresantes.

# Resumen

Para hacer frente al grave y apremiante problema del calentamiento global es necesario reducir el impacto de las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en la atmósfera. Una de las alternativas propuestas consiste en su inyección en formaciones geológicas profundas a través de un proceso conocido como Captura y Almacenamiento de  $\text{CO}_2$ . Por sus características geológicas, los reservorios de petróleo abandonados pueden ser una ubicación idónea para almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , pues a menudo se encuentran debajo de una cobertura de roca impermeable que ha sido capaz de retener los hidrocarburos durante miles de años. Pero un inconveniente que se presenta es que la roca impermeable normalmente está atravesada por numerosos pozos abandonados, en los que se ha empleado cemento Portland común para elaborar los diferentes sellados. Como la pasta de cemento Portland hidratada (PCH) es altamente alcalina, en ambientes ácidos como los resultantes de la inyección de  $\text{CO}_2$ , pueden desencadenarse procesos de degradación química del material. Por lo tanto, resulta de gran importancia entender bien los fenómenos físicos y químicos involucrados en el problema, ser capaz de modelar cómo el  $\text{CO}_2$  puede atacar el cemento de sellado de antiguos pozos y contar con herramientas avanzadas que permitan evaluar el riesgo de fuga del  $\text{CO}_2$  almacenado.

En este contexto, el objetivo general de esta tesis es formular e implementar mediante el Método de los Elementos Finitos (MEF), un modelo numérico de difusión-reacción que permita reproducir los aspectos más relevantes del ataque ácido a la PCH, para luego acoplarlo con un código mecánico existente desarrollado por el grupo MECMAT (UPC). Para llevar a cabo este objetivo se han desarrollado principalmente los siguientes trabajos:

- Se ha desarrollado un modelo de transporte reactivo cuya formulación se plantea mediante dos ecuaciones de campo de difusión/reacción para las concentraciones de calcio y carbono en solución de poros, complementada por dos ecuaciones de campo sólo con difusión para las concentraciones de cloruro y álcalis, además de una serie de ecuaciones de equilibrio y de cinética química. El modelo se ha contrastado mediante la reproducción satisfactoria de la tasa de avance de los diferentes frentes de degradación en la PCH observados en resultados experimentales, y se ha validado mediante la simulación de ensayos experimentales de la bibliografía.
- El modelo mecánico tiene la característica de usar elementos junta sin espesor para representar las discontinuidades en los materiales. Se ha desarrollado una nueva ley constitutiva de estos elementos para tener en cuenta la degradación de resistencia mecánica, también por procesos

químicos como el ataque ácido.

- Se ha desarrollado un modelo químico-mecánico acoplado simplificado en el que el acoplamiento se produce sólo en los elementos junta, en las dos direcciones. Por un lado, la concentración de carbono en el material se relaciona con una tasa de degradación que incide en una reducción adicional de los parámetros resistentes de la junta. Por otro lado, el desarrollo de aperturas “plásticas” de las juntas modifica las propiedades de transporte del material, permitiendo una mayor entrada de carbono hacia el interior del mismo, acelerando así el proceso de degradación química. El modelo se ha contrastado con una serie de ejemplos en una viga de tres puntos expuesta a una concentración de carbono en la cara inferior.

# Abstract

In order to cope with the serious and urgent problem of global warming, it is imperative to reduce the impact of CO<sub>2</sub> emissions in the atmosphere. One of the alternatives proposed involves the injection of the CO<sub>2</sub> in deep geological formations as a part of the process known as Carbon Capture and Storage (CCS). Abandoned hydrocarbon reservoirs constitute ideal CO<sub>2</sub> storage locations, since they are generally located under a low permeability cap rock that has been able to retain hydrocarbons for thousands of years. But a significant handicap can be that the cap rock is usually crossed by a number of abandoned wells, which were constructed and sealed using regular Portland cement. Since the hardened Portland cement paste (HCP) is highly alkaline in nature, turning the environment acid, such as resulting from CO<sub>2</sub> injection, may trigger chemical degradations processes in the material. Therefore, it is of paramount importance to understand sufficiently well the physical and chemical phenomena involved in the problem, be able to model the way CO<sub>2</sub> may attack the Portland cement used in the abandoned wells, and develop advanced reliable numerical tools that may be used to obtain realistic estimates of the risk of leakage of the CO<sub>2</sub> stored in the site.

In this context, the general objective of this thesis is to formulate and implement a diffusion-reaction model based on the Finite Element Method (FEM) capable of reproducing the most relevant aspects of the acid attack of the HCP, to then couple it to an existing mechanical code developed in the MECMAT group at UPC. In order to achieve this general objective, the efforts have been focused on the following specific developments:

- A reactive transport model has been developed, the formulation of which is based on four field variables: the concentrations of calcium and carbon, with the corresponding diffusion-reaction equations, and the concentration of chloride and alkalis with diffusion-only field equations (no reaction). These are complemented with chemical equilibrium and kinetics equations at each point of the domain. The model has been verified with experimental results from the literature (advance rate of the attack fronts in HCP specimens).
- A distinctive feature of the existing mechanical model is the systematic use of zero-thickness interface elements to represent material discontinuities or cracks. A new constitutive formulation for this type of elements, has been developed in order to include the possibility of the decrease of mechanical strength, also due to chemical degradation such as the acid attack.
- A first simplified version of the fully coupled chemical-mechanical model has been developed,

in which a two-way coupling takes place only in the interface elements. On the one hand, the carbon concentration is assumed to cause a reduction of the interface strength parameters, while on the other hand the interface plastic deformations (opening) changes the transport properties of the material, allowing a faster ingress of carbon and accelerating the chemical degradation process. The model performance has been illustrated with results of a three-bending beam subject to a carbon concentration on the lower edge.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes	1
1.2. Motivación y Objetivos	3
1.3. Metodología	4
1.4. Organización del contenido de la tesis	5
<b>2. Estado del conocimiento</b>	<b>9</b>
2.1. Introducción	9
2.2. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono	9
2.2.1. Almacenamiento de CO <sub>2</sub>	11
2.2.2. Pozos	13
2.2.3. Riesgos Potenciales	13
2.3. Ataque ácido en cemento de pozos: aspectos químicos	16
2.3.1. Pasta de cemento Portland hidratada (PCH) en pozos	16
2.3.2. Descripción general del ataque ácido en la PCH	17
2.3.3. Mecanismo de carbonatación - Reacciones químicas	19
2.3.4. Factores que afectan la tasa de carbonatación	22
2.3.5. Estudios sobre la determinación de la tasa de carbonatación según condiciones de almacenamiento	22
2.4. Conceptos mecánicos de aplicación al comportamiento de la PCH	25
2.4.1. Teoría de la Mecánica de Fractura	25
2.4.1.1. Mecánica de Fractura Elástica Lineal (MFEL)	25
2.4.1.2. Mecánica de Fractura no Lineal (MFNL)	27
2.4.2. Modelos de aproximación a la fisuración	30
2.4.2.1. Modelos de fisuración distribuida (“ <i>smearred crack approach</i> ”)	31

2.4.2.2. Modelos de fisuración discreta . . . . .	32
<b>3. Modelo de difusión-reacción para ataque ácido</b>	<b>33</b>
3.1. Introducción . . . . .	33
3.2. El modelo . . . . .	36
3.2.1. Mecanismo de Reacción . . . . .	36
3.2.2. Formulación . . . . .	40
3.2.2.1. Balance de masa de solutos . . . . .	40
3.2.2.2. Cinética química . . . . .	41
3.2.2.3. Actividad termodinámica . . . . .	43
3.2.2.4. Especiación química . . . . .	44
3.2.2.5. Balance de las fracciones volumétricas . . . . .	47
3.2.2.6. Coeficientes de difusión efectiva . . . . .	48
3.2.3. Implementación numérica . . . . .	50
3.3. Resultados de modelación . . . . .	51
3.3.1. Los experimentos . . . . .	51
3.3.2. Condiciones y parámetros . . . . .	52
3.3.3. Procedimiento de calibración . . . . .	57
3.3.4. Resultados . . . . .	58
3.3.5. Análisis de sensibilidad paramétrica . . . . .	64
3.4. Conclusiones del capítulo . . . . .	68
<b>4. Leyes constitutivas de los elementos junta</b>	<b>71</b>
4.1. Introducción . . . . .	71
4.2. Formulación básica mediante elementos finitos . . . . .	72
4.3. Ley constitutiva elasto-plástica . . . . .	75
4.3.1. Superficie de fractura y trabajo disipado . . . . .	76
4.3.2. Regla de Flujo (dilatancia) . . . . .	78
4.3.3. Leyes de evolución de la superficie de fractura . . . . .	79
4.3.3.1. Resistencia a tracción ( $\chi$ ) . . . . .	79
4.3.3.2. Cohesión ( $c$ ) . . . . .	79
4.3.3.3. Ángulo de fricción interna ( $\tan \phi$ ) . . . . .	80
4.3.4. Limitaciones de la ley elasto-plástica . . . . .	80
4.4. Modelo cohesivo-friccional . . . . .	81

4.4.1.	Modelo de daño escalar . . . . .	82
4.4.2.	Comportamiento friccional . . . . .	83
4.4.3.	Comparación entre el modelo elasto-plástico y el modelo cohesivo-friccional en el caso de tracción pura . . . . .	84
4.5.	Ley constitutiva de junta con degradación química . . . . .	85
4.5.1.	Variable de historia . . . . .	86
4.5.2.	Dilatancia . . . . .	87
4.5.3.	Leyes de evolución de la superficie de fractura . . . . .	89
4.5.3.1.	Resistencia a tracción ( $\chi$ ) . . . . .	89
4.5.3.2.	Cohesión ( $c$ ) . . . . .	89
4.5.3.3.	Ángulo de fricción interna ( $\tan \phi$ ) . . . . .	90
4.5.4.	Formulación . . . . .	90
4.6.	Verificación constitutiva y ejemplos . . . . .	92
4.6.1.	Ensayo de tracción pura . . . . .	92
4.6.2.	Corte con compresión constante . . . . .	98
4.6.3.	Ensayo de flexión en una viga de tres puntos . . . . .	105
<b>5.</b>	<b>Análisis Químico-Mecánico Acoplado</b> . . . . .	<b>111</b>
5.1.	Introducción . . . . .	111
5.2.	Estudio 2D de la integridad del sistema de pozo + revestimientos . . . . .	112
5.2.1.	Modelización del reservorio . . . . .	113
5.2.2.	Resultados numéricos y discusiones . . . . .	116
5.2.2.1.	Caso Extracción-Abandono . . . . .	116
5.2.2.2.	Caso Inyección-Abandono . . . . .	118
5.3.	Formulación de elementos finitos con acoplamiento Q-M . . . . .	125
5.3.1.	Problema mecánico . . . . .	125
5.3.1.1.	Medio continuo . . . . .	126
5.3.1.2.	Discontinuidades . . . . .	128
5.3.2.	Problema químico . . . . .	129
5.3.2.1.	Medio continuo . . . . .	130
5.3.2.2.	Discontinuidades . . . . .	131
5.3.2.3.	Degradación química . . . . .	134
5.3.3.	Acoplamiento Q-M . . . . .	135
5.3.4.	Discretización temporal . . . . .	136

---

5.3.5. Solución numérica . . . . .	137
5.4. Resultados del problema Q-M acoplado . . . . .	140
5.4.1. Ejemplo de una difusión pura . . . . .	141
5.4.2. Problema químico-mecánico desacoplado . . . . .	142
5.4.3. Problema químico-mecánico acoplado . . . . .	145
5.4.3.1. Acción conjunta de una carga exterior y una degradación química . . . . .	145
5.4.3.2. Propagación de una fisura inicial sólo por efecto de la degradación química . . . . .	147
<b>6. Resumen, conclusiones y trabajos futuros</b>	<b>151</b>
6.1. Resumen y conclusiones . . . . .	151
6.2. Trabajos futuros de investigación . . . . .	157
<b>Referencias</b>	<b>160</b>
<b>A. Apéndice de modelización numérica</b>	<b>173</b>
A.1. Especiación química de la solución de poros . . . . .	173
A.2. Constantes de equilibrio en función de la temperatura . . . . .	176
A.3. Constantes del producto de solubilidad en función de la temperatura . . . . .	177
<b>B. Apéndice de resultados adicionales</b>	<b>179</b>
B.1. Resultados complementarios a los presentados en el Capítulo 3 . . . . .	179

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes

El calentamiento global puede ser considerado como uno de los problemas ambientales más urgentes a los que se enfrenta la sociedad moderna. El aumento de la temperatura media en la superficie terrestre se atribuye al efecto invernadero generado por la emisión de gases como el dióxido de carbono, metano, entre otros. El aumento de la concentración de estos gases en la atmósfera ha agravado el problema, en concreto, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que es uno de los principales gases de efecto invernadero. Según el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la temperatura media global ha aumentado entre 0.2 y 0.6 °C desde finales del siglo XIX, pudiendo aumentar entre 1.4 y 5.8 °C para 2100 (Metz et al., 2005).

Para hacer frente a estas preocupaciones, es necesario reducir el impacto de las emisiones de dióxido de carbono en la atmósfera. Una de las alternativas propuestas, implica su inyección en formaciones geológicas a través de un proceso conocido como la Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono (*Carbon Capture and Storage, CCS*). La etapa final de la tecnología *CCS* contempla la inyección de dióxido de carbono en formaciones geológicas profundas, a menudo a profundidades de más de un kilómetro, en las que la temperatura y la presión presentes, permiten mantenerlo como un fluido denso. Por sus características geológicas, los reservorios de petróleo abandonados pueden ser una ubicación ideal para almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , pues a menudo se encuentran debajo de una cobertura de roca impermeable o *caprock* que ha sido capaz de retener los hidrocarburos durante períodos geológicos. Pero un inconveniente es que el *caprock* normalmente está atravesado por numerosos pozos abandonados que pueden actuar como trayectorias potenciales

de fuga del CO<sub>2</sub>. Este riesgo de fuga se ve acentuado por el hecho de que muchos de estos pozos, especialmente los más antiguos, fueron ejecutados con cemento Portland, tanto en lo que se refiere a la inyección entre entubación y roca, como en los tapones de sellado al final de su vida útil. Como la pasta de cemento Portland hidratado es altamente alcalina, en ambientes ácidos como los resultantes de la inyección de CO<sub>2</sub> puede desencadenarse procesos de degradación química del material. Por tanto, resulta de gran importancia entender bien y ser capaz de modelar cómo el dióxido de carbono puede atacar el cemento de sellado de antiguos pozos y cómo, ante este ataque, se podría llegar a producir la fuga del CO<sub>2</sub> almacenado.

Considerando la estructura típica de un pozo de petróleo, existen múltiples posibles trayectorias de fuga de CO<sub>2</sub> hacia la superficie (Gasda et al., 2004), incluyendo entre las más significativas: migración a lo largo de la interfaz entre cemento y formación geológica, migración a lo largo de la interfaz entre cemento y la tubería de revestimiento de los pozos, migración por el seno del cemento de dicho revestimiento o de los tapones de cemento en los pozos abandonados. A medida que la pluma de CO<sub>2</sub> disuelto, resultante de la inyección en el reservorio, alcanza a los pozos abandonados, la primera trayectoria potencial de fuga con la que entra en contacto es la interfaz entre la formación geológica y el cemento. Si existe alguna vía preferente, como fracturas, el CO<sub>2</sub> migrará a través de éstas haciéndolas crecer, debido a la degradación de la pasta de cemento hidratado (PCH), permitiendo así que la migración ocurra más rápidamente.

El uso de reservorios abandonados para almacenar CO<sub>2</sub> es una práctica relativamente reciente por lo que se desconoce cómo pueden evolucionar estos sistemas (reservorio+pozos+CO<sub>2</sub>) a largo plazo. En casi todos los casos, estos pozos se realizaron sin tener en consideración la posibilidad de que el reservorio fuera utilizado en el futuro para almacenar CO<sub>2</sub>, por lo que se utilizó cemento Portland común para elaborar los sellos, muy sensible a ambientes ácidos. Si bien sería posible intervenir estos pozos antiguos para mejorar sus sellos, se trataría de operaciones muy costosas que, teniendo en cuenta que en un reservorio puede haber cientos de pozos, puede volver un proyecto inviable.

Tal como se documenta más adelante, en la literatura existen múltiples estudios de los aspectos químicos de las reacciones involucradas en el ataque ácido del cemento Portland, en general realizados en probetas de PCH sin tensiones ni fisuras apreciables. Asimismo, y aunque en menor medida, existen estimaciones de la disminución de propiedades resistentes del cemento una vez este ataque se ha producido. Sin embargo, uno de los aspectos menos estudiados de este fenómeno es el acoplamiento existente entre la degradación de la PCH por el ataque ácido y los esfuerzos mecánicos sobre la misma, cuando estos ocurren simultáneamente. Este acoplamiento se daría en

dos direcciones. Por un lado, la degradación química de la PCH debido al ataque ácido conduciría a una degradación de los parámetros mecánicos (energía de fractura, resistencia a la tracción, módulo elástico, etc.) que provocarían que, bajo unos mismos esfuerzos aplicados, la fisuración y el daño mecánico fueran mayores que en ausencia de la degradación química. Y por otro lado, la mayor apertura de fisuras en la PCH daría lugar a caminos preferenciales de difusión de  $\text{CO}_2$  hacia el interior del material, incrementando las zonas afectadas por el ataque ácido. Así, ambos fenómenos se retroalimentarían de forma que su acción combinada fuera superior a la simple superposición de los efectos aplicados por separado, de forma similar al conocido efecto de la corrosión bajo tensión en aceros y otros fenómenos similares.

## 1.2. Motivación y Objetivos

Todo lo expuesto en el apartado anterior motiva claramente la necesidad de profundizar en la comprensión de los efectos combinados químico-mecánicos del ataque ácido en la PCH utilizada en el sellado de pozos, mediante la formulación de un modelo numérico que considere el acoplamiento descrito. Un modelo de estas características, permitiría una evaluación más realista de la seguridad de los reservorios propuestos para el almacenamiento de  $\text{CO}_2$ .

En este contexto, el objetivo general de la tesis es formular e implementar mediante el Método de los Elementos Finitos (MEF), un modelo numérico de difusión-reacción que permita reproducir los aspectos más relevantes del ataque ácido a la PCH, para luego acoplarlo con un código mecánico existente (DRAC) desarrollado por el grupo MECMAT. Este modelo acoplado permitiría simular el comportamiento de los sellos de pozos sometidos a ataque ácido a largo plazo, con la capacidad de evaluar el riesgo de fugas de  $\text{CO}_2$ . Entre los principales objetivos específicos propuestos pueden señalarse los siguientes:

1. Adaptar la formulación para problemas de durabilidad en materiales cementíceos dominados por procesos difusivos, como álcali-sílice, desarrollada por [Liaudat et al. \(2018a\)](#), dentro del grupo MECMAT, para la modelización del ataque ácido al cemento de pozo de petróleo expuesto a salmuera carbonatada.
2. Desarrollar una nueva ley constitutiva mecánica para elementos finitos tipo junta que tenga en cuenta la degradación de resistencia de la PCH debido al ataque ácido.
3. Reproducir la propagación de fracturas en la PCH debido a la degradación química combinada con la evolución de esfuerzos existentes en los reservorios durante su explotación y posterior

abandono, mediante el acoplamiento (Q-M) del modelo de difusión-reacción y el modelo mecánico para elementos junta con degradación química.

### 1.3. Metodología

El desarrollo de esta tesis doctoral se lleva a cabo dentro del grupo de investigación MECMAT (Mecánica y Nanotecnología de Materiales de Ingeniería) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Una de las líneas de investigación de este grupo es el modelado de fracturas en el campo de la mecánica de rocas y hormigón, tanto ante acciones mecánicas, como acciones medioambientales y combinadas. La mayoría de los modelos y formulaciones desarrolladas en el grupo se han implementado en un código de Elementos Finitos denominado DRAC (Prat et al., 1993), que se encuentra en constante desarrollo por los miembros del grupo (López, 1999; Caballero et al., 2006; Segura and Carol, 2008; Idiart et al., 2011b; Liaudat et al., 2018a).

La revisión de la literatura se ha centrado principalmente en aspectos de la seguridad de los reservorios propuestos para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>, en particular, la evaluación de la seguridad de los sellos de pozos realizados con cementos Portland ordinarios.

Para la formulación e implementación del modelo de ataque químico, se ha partido de los trabajos previos del grupo de investigación para la modelización de problemas de durabilidad en materiales cementíceos dominados por procesos difusivos (Liaudat et al., 2018a). La formulación se plantea mediante dos ecuaciones de campo de difusión/reacción para las concentraciones de calcio y carbono en solución de poros, complementada por dos ecuación de campo sólo con difusión para las concentraciones de cloruro y álcalis, además de una serie de ecuaciones de equilibrio y de cinética química. La distribución de las fracciones volumétricas de los componentes sólidos de la PCH y de los productos de reacción, evolucionan con el progreso de la reacción, determinando así las propiedades difusivas del material.

Desde un punto de vista mecánico, el lento avance del frente de degradación en la PCH en sí no parece tener el potencial de comprometer la integridad del sello de pozos y, por lo tanto, la seguridad del almacenamiento. Sin embargo, si el ataque ácido se considera en combinación con la fisuración debida a las cargas mecánicas que actúan sobre el cemento del pozo en el reservorio, la situación podría ser diferente. Si la salmuera carbonatada penetra en las fisuras creadas por las sollicitaciones mecánicas sobre la cementación del pozo, la reducción de la resistencia, debida al ataque ácido, de la punta de la fisura podría inducir un crecimiento subcrítico de ésta, con el consiguiente riesgo de pérdida de integridad del pozo. Por lo tanto, y a fin de estudiar el mecanismo de degradación Q-M, es necesario acoplar el modelo de difusión-reacción con un modelo mecánico. Para ello, se utilizará

un modelo mecánico desarrollado por el grupo de investigación que tiene la característica de usar elementos junta sin espesor con nodos dobles para representar las discontinuidades en los materiales (Carol et al., 1997; López et al., 2008a). En esta tesis se propone una nueva ley constitutiva de junta a fin de incorporar la degradación química de los parámetros resistentes del material por ataque ácido.

El acoplamiento entre la formulación de difusión-reacción y la formulación mecánica es bidireccional. Por un lado, la concentración de carbono en el material se relaciona con una tasa de degradación que incide en el grado de degradación de los parámetros resistentes del material. Por el otro lado, el desarrollo de aperturas “plásticas” de los elementos junta (que en este modelo representan las aperturas de fracturas) modifica las propiedades de transporte del material, permitiendo una mayor entrada de carbono hacia el interior del material, acelerando así el proceso de degradación química.

Todos los desarrollos de modelación numérica que se presentan en esta tesis han implicado una fase de formulación teórica de las reacciones químicas, su integración en las ecuaciones diferenciales de tipo difusión-reacción, su discretización para deducir las expresiones necesarias en el contexto del Método de Elementos Finitos, su implementación propiamente dicha consistente en la modificación del código existente, y, finalmente, su verificación. Dicha verificación se ha basado inicialmente en ejemplos sencillos de aplicación de resultado conocido a nivel teórico (solución analítica), y posteriormente de casos progresivamente más complejos, de los que se dispone de resultados experimentales de la literatura. Finalmente, se utiliza el modelo ya en fase predictiva para resolver casos que demuestren la importancia de los efectos de acoplamiento químico-mecánico en problemas de ataque ácido de cementos sometidos a cargas mecánicas, y sus consecuencias para el problema de la degradación de antiguos pozos en el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$ .

## 1.4. Organización del contenido de la tesis

Además de la presente Introducción, el contenido de la tesis se organiza en cinco capítulos, con los siguientes contenidos:

- **Capítulo 2. Estado del conocimiento.** Se describen los conceptos de la Captura y Almacenamiento de  $\text{CO}_2$  y las principales características del ataque ácido a las cementaciones de pozos petroleros realizados con cemento Portland ordinario cuando son expuestos a aguas carbonatadas resultantes de la inyección del  $\text{CO}_2$ . Además, se describen los conceptos principales de la Mecánica de Fractura y los modelos de aproximación a la fisuración existentes en la

literatura con la finalidad de introducir la base teórica del comportamiento de los elementos junta sin espesor empleados en la modelación de discontinuidades.

- **Capítulo 3. Modelo de difusión-reacción para ataque ácido.** Se presenta la descripción y formulación del modelo de difusión-reacción para ataque ácido en cementos de pozos petroleros expuestos a salmueras carbonatadas que permite reproducir los aspectos más relevantes observados en ensayos experimentales. Finalmente, el modelo es validado mediante la simulación de los ensayos experimentales realizados por [Duguid and Scherer \(2010\)](#).
- **Capítulo 4. Leyes constitutivas de los elementos junta.** Se presenta el concepto del elemento junta sin espesor utilizado para simular discontinuidades en materiales, presentes en muchos problemas prácticos de ingeniería de rocas y hormigón. En este contexto y como punto de partida del problema a resolver, se describe brevemente la ley constitutiva considerada para las discontinuidades propuesta por [Carol et al. \(1997\)](#), formulada en el marco de la teoría de la elasto-plasticidad que incluye conceptos de la mecánica de fractura y parámetros de energía de fractura, para posteriormente desarrollar una nueva ley constitutiva de junta que permite incorporar el efecto de la degradación química en los parámetros resistentes del material por ataque ácido. Finalmente, se presentan algunos ejemplos a fin de verificar el comportamiento constitutivo de la ley, además de ilustrar su comportamiento en un ejemplo de viga de tres puntos sometida a la acción de una degradación química.
- **Capítulo 5. Análisis Químico-Mecánico Acoplado.** En primer lugar, se presenta un estudio mecánico de un sistema de pozo a nivel estructural compuesto por: formación rocosa, revestimiento de cemento, tubería de acero y tapón de cemento, con el fin de evaluar su integridad debido a cambios de las presiones intersticiales en el reservorio durante las actividades de explotación y abandono. Dada la existencia de zonas con debilidad mecánica debido a la variación de estos esfuerzos mecánicos, inducidos por la variación de presiones intersticiales, se presenta una aproximación del mecanismo de acoplamiento entre el problema químico-mecánico en discontinuidades, considerando únicamente la difusión de carbono como responsable del deterioro de la resistencia mecánica por ataque químico. Finalmente, a fin de ilustrar las principales características de la formulación acoplada, se muestran resultados del problema químico-mecánico acoplado en una viga de tres puntos.
- **Capítulo 6. Resumen, conclusiones y trabajos futuros.** Se presentan las principales conclusiones de este trabajo así como algunas consideraciones para futuras investigaciones.

Finalmente, en las **Referencias** se indican las fuentes bibliográficas consultadas durante el

desarrollo de esta tesis.

Adicionalmente se incluyen dos apéndices. El **Apéndice A** reúne detalles de la formulación presentada en el Cap. 4 que se han extraído del cuerpo principal del documento en aras de preservar la claridad de la exposición. El **Apéndice B** se incluye resultados complementarios a los presentados en el Cap. 4.



## Capítulo 2

# Estado del conocimiento

### 2.1. Introducción

En este capítulo de Introducción se reseñan los principales aspectos del estado del conocimiento en el cual se encuadra este trabajo. En primer lugar, se presenta de forma resumida el concepto y las características fundamentales de la Captura y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono en formaciones geológicas, se comentan los principales aspectos de los pozos y los posibles riesgos de fuga en los mismos (Sec. 2.2).

En la Sec. 2.3 se describen las principales características del ataque ácido en el cemento de pozos debido a su interacción con el CO<sub>2</sub>; se presenta de forma detallada el mecanismo de la carbonatación y las reacciones químicas involucradas. El enfoque utilizado sigue los trabajos de revisión realizados por Shukla et al. (2010), Zhang and Bachu (2011), Choi et al. (2013), Carroll et al. (2016) y Bagheri et al. (2018), así como el informe técnico del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) de la ONU (Metz et al., 2005).

Finalmente, en la Sec. 2.4 se comentan los conceptos principales de la Mecánica de Fractura (Sec. 2.4.1) y los modelos de aproximación a la fisuración existente en la literatura (Sec. 2.4.2), con la finalidad de introducir la base teórica del comportamiento de los elementos junta sin espesor empleados en la modelación de discontinuidades (Caps. 4 y 5).

### 2.2. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono

La Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono incluye un conjunto de tecnologías, que implican, entre otros procesos (Metz et al., 2005):

- Captura y separación del CO<sub>2</sub> de grandes fuentes puntuales generado por la actividad humana (e.g. plantas de generación de energía, cementeras, etc.).
- Transporte del CO<sub>2</sub>, generalmente mediante tuberías.
- Almacenamiento del CO<sub>2</sub> a largo plazo, mediante su inyección en formaciones geológicas profundas, como acuíferos profundos, en reservorios agotados de petróleo/gas, etc. Por lo general, estas formaciones están compuestas por capas de rocas no permeables (roca sello o *caprock*), que permiten su almacenamiento evitando posibles vías de escape hacia capas superiores.

Las investigaciones sobre la Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono se remontan a finales de la década de 1970, aunque su rápido desarrollo ha sido llevado a cabo en estos últimos años. Existen en el mundo varios programas de almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> a escala mundial, como: el proyecto *Sleipner* en el Mar del Norte; el proyecto *Weyburn* en Canadá; el proyecto *In Salah* en Algeria; el proyecto *Otway* en Australia, entre otros. En algunos de estos sitios, además de inyectarse el CO<sub>2</sub> para almacenarlo, también se utiliza para mejorar la recuperación de petróleo (*Enhanced Oil Recovery (EOR)*) (Shukla et al., 2010).

El almacenamiento de CO<sub>2</sub> en reservorios de petróleo y gas agotados es un procedimiento muy prometedor, en primer lugar, porque el petróleo y el gas acumulado originalmente no se ha escapado (en algunos casos durante millones de años), demostrando así su integridad y seguridad, y en segundo lugar, porque ya existen importantes infraestructuras como son los pozos. Sin embargo, surge una gran preocupación cuando se evalúa la seguridad de muchos de estos campos petrolíferos agotados para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>: la presencia de pozos abandonados que perforan la roca del reservorio y que potencialmente pueden constituir posibles vías de fuga.

En muchos casos, el taponamiento de los pozos abandonados comenzó hace décadas cuando no se consideraba el almacenamiento de CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, el cemento primario utilizado para el recubrimiento de la tubería de acero y/o el tapón de cemento utilizado en el pozo, son cementos tipo Portland. Si la pasta de cemento hidratado (PCH) existente en el pozo abandonado entra en contacto con el CO<sub>2</sub> inyectado, se pueden esperar dos resultados posibles (Duguid and Scherer, 2010): (1) si la PCH no está sumergida en agua, se produciría un proceso similar a la carbonatación del hormigón en condiciones normales, con el consiguiente ligero aumento de la resistencia de la PCH y la disminución de su permeabilidad (Kutchko et al., 2007, 2008a; Rimmelé et al., 2008); (2) si la PCH está sumergida en agua o salmuera, que es la condición más probable a largo plazo en un pozo abandonado, sufrirá un proceso de decalcificación progresivo, llamado “ataque ácido”, que conduce a una pérdida drástica de resistencia mecánica y el aumento de permeabilidad (Carey et al.,

2007; Duguid and Scherer, 2010; Duguid et al., 2011; Kutchko et al., 2007, 2008a; Rimmelé et al., 2008; Walsh et al., 2013).

Las vías de fuga del CO<sub>2</sub> pueden ser de carácter “natural” (e.g. reactivación de fallas, fisuras abiertas, sismicidad inducida, etc. (Hawkes et al., 2005; Orlic, 2009; Rutqvist, 2012)) o de carácter “artificial”, principalmente pozos (ver Fig.2.1). La evolución temporal de las presiones de poros en un reservorio debido a la inyección/extracción de fluidos, combinada con el hecho de que la cementación de pozos se realiza en diferentes momentos de su vida útil, puede dar lugar a variaciones tensionales significativas en el sistema de pozo, incluyendo tensiones de tracción (Mainguy et al., 2007). Estas tensiones pueden generar propagación de fisuras, en particular, entre las interfases formación rocosa-cemento, cemento-tubería de acero y entre tubería de acero-tapón de cemento (el tapón de cemento se coloca una vez abandonado el pozo) (Gasda et al., 2004). Si la salmuera carbonatada penetra en estas fisuras, la reducción de la resistencia debido al ataque ácido en la punta de la fisura puede inducir a un crecimiento y/o propagación de estas, con el consiguiente riesgo para la integridad del pozo.

### 2.2.1. Almacenamiento de CO<sub>2</sub>

Para que el CO<sub>2</sub> se almacene de manera efectiva en una formación geológica dada, debe estar ubicado a una profundidad típica de 1-4 km, así como, proporcionar suficiente capacidad, inyectividad y contención (Bachu, 2003; Zhang and Bachu, 2011). La contención del CO<sub>2</sub> es de particular importancia, ya que su fuga podría presentar riesgos locales para la salud humana (e.g. comprometiendo el agua potable subterránea) o impactar en el medio ambiente (Metz et al., 2005).

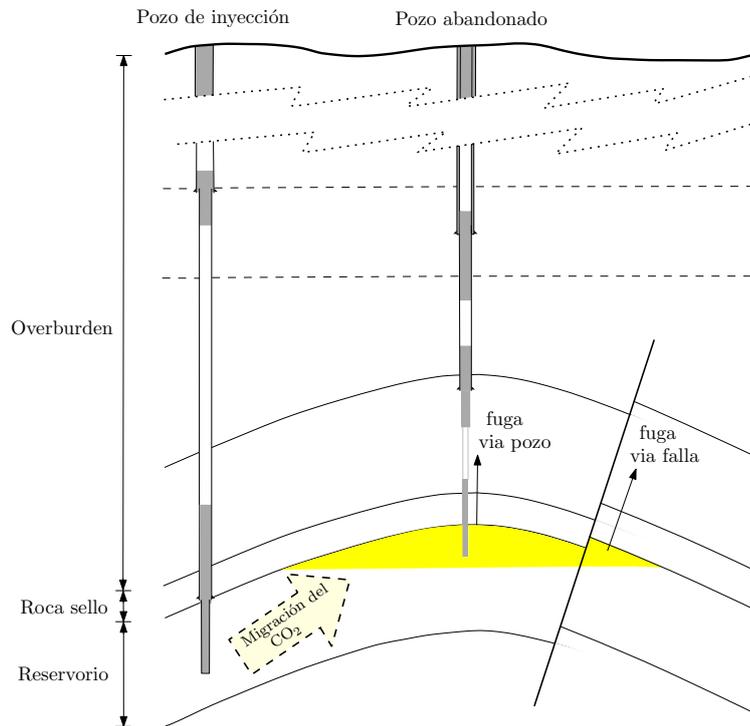


Figura 2.1: Esquema de almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> (no a escala) en un reservorio agotado de petróleo. Después de la inyección el CO<sub>2</sub> migra a través del reservorio, desplazando el fluido de poros inicial. Los caminos potenciales para la fuga del CO<sub>2</sub> incluyen: a través de la roca sello, por reactivación de fallas o fisuras abiertas, y a través de los pozos, principalmente por pozos abandonados.

Una vez inyectado el CO<sub>2</sub> en el reservorio, existe una variedad de mecanismos físicos y químicos que lo mantiene almacenado, aunque no todos ellos suceden inmediatamente, algunos procesos sólo actúan a largo plazo. Debido a la baja reactividad de la mayoría de las rocas del reservorio con el CO<sub>2</sub>, su captura a través del proceso de mineralización se ve limitada, por lo que la mayor parte del CO<sub>2</sub> inyectado permanecerá presente en el espacio de poros del reservorio, ya sea como un fluido supercrítico <sup>1</sup> o en fase disuelta.

<sup>1</sup>El CO<sub>2</sub> como un fluido supercrítico se da a presión y temperatura mayores de 7.38 MPa y 31 °C, respectivamente, lo que hace que se comporte como un híbrido entre un líquido y un gas, es decir, puede difundir como un gas (efusión), y disolver sustancias como un líquido (disolvente). Se caracteriza por el amplio rango de densidades que puede adoptar. Por encima de las condiciones críticas, pequeños cambios en la presión y la temperatura producen grandes cambios en la densidad.

### 2.2.2. Pozos

Los pozos se caracterizan por tener una configuración “telescópica”, es decir, que a medida que aumenta en profundidad, el radio de la tubería de acero de revestimiento es menor. La construcción de un pozo consta principalmente de tres procesos: perforación en el terreno, colocación de la tubería de acero y posterior recubrimiento con cemento del espacio existente entre la formación rocosa perforada y la tubería de acero. Este último paso corresponde a la operación denominada cementación primaria, realizada generalmente con cementos tipo Portland, lo cual proporciona un sello hidráulico que establece un aislamiento zonal impidiendo el escape de fluidos hacia la superficie o hacia zonas más permeables (ver Fig.2.2a) (Nelson, 1990).

Existe una operación denominada cementación con fines de remediación, encargada de reparar posibles fallos durante su fase constructiva (e.g. creación de espacios vacíos en el recubrimiento de cemento debido a una mala ejecución en su construcción) que tiene lugar después de la cementación primaria, durante la vida útil de un pozo y su posterior abandono. El objetivo principal de las operaciones de abandono, una vez acaba su vida útil, es dejar el pozo en una condición sellada que proporcione aislamiento zonal a largo plazo y dentro de la trayectoria del pozo, restaurando así la funcionalidad del sellado original proporcionado por la roca sello, lugar donde se pone en contacto el pozo con el reservorio, y por lo tanto el cemento en contacto con el  $\text{CO}_2$  (ver Fig.2.2b). Nótese que el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  depende en gran medida del atrapamiento estructural debajo de la roca sello que cubre el reservorio donde es almacenado; los sellos de cemento (tapón de cemento o *cement plug*) a nivel de la roca sello forman una barrera clave contra la fuga de  $\text{CO}_2$ .

### 2.2.3. Riesgos Potenciales

El potencial riesgo de fuga de  $\text{CO}_2$  a través de pozos existentes, activos o abandonados, es particularmente importante en cuencas sedimentarias con un historial de explotación de petróleo y gas, debido a la gran presencia de pozos. Estos pozos construidos para producir o inyectar grandes volúmenes de fluido, penetran en profundidad perforando la roca sello, capa que garantiza la estanquidad del reservorio. La integridad a largo plazo de los pozos es especialmente preocupante debido al potencial de  $\text{CO}_2$  (como fase libre o disuelto en salmuera de la formación) para reaccionar y degradar los materiales utilizados en la construcción del pozo. Los pozos en proyectos de secuestro generalmente se planifican, perforan y completan siguiendo las mejores prácticas, utilizando los mejores materiales disponibles. Como resultado la integridad de estos pozos es mucho mayor, ya que resisten al ambiente ácido al cual están expuestos. Sin embargo, en la mayoría de los sitios, que son principales candidatos para el almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , existen antiguos pozos que se perforaron

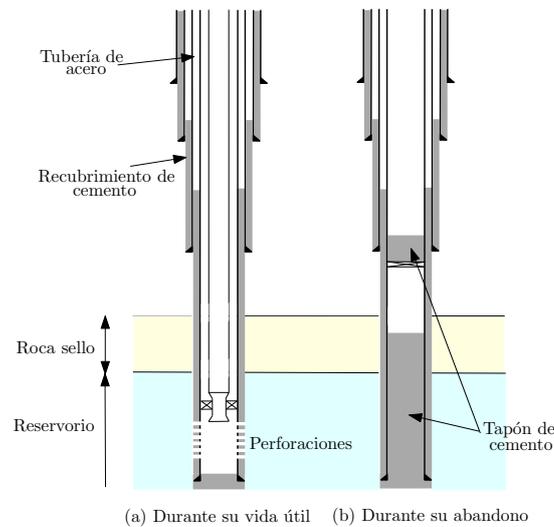


Figura 2.2: Esquema que ilustra las principales características de los pozos. a) durante su vida útil y b) durante su abandono.

cuando las regulaciones eran menos restrictivas, a menudo utilizando métodos o materiales que ahora están obsoletos (Gasda et al., 2004). La integridad del pozo puede verse comprometida por defectos estructurales durante la etapa de pre-producción y/o producción. Durante estos procesos la corrosión y el mecanismo de disolución, así como las tensiones a las cuales están sometidos pueden debilitar los materiales de los pozos y producirse fallos (Teodoriu et al., 2013). Las principales causas de riesgo para la pérdida de estanqueidad del reservorio de CO<sub>2</sub> son las siguientes:

- Etapa de pre-producción:

- Daños en la formación rocosa debida a la perforación de los pozos.
- Excentricidad de la tubería de revestimiento.
- Eliminación inadecuada del lodo de perforación.
- Cementación incompleta y/o unión pobre entre la tubería de revestimiento/cemento/formación rocosa. Bachu and Bennion (2009) midieron la permeabilidad del espacio anular entre la tubería de revestimiento y el cemento. En el caso de tener una buena unión, la permeabilidad efectiva era de  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>, sin embargo, cuando la unión era pobre la permeabilidad aumentaba entre cinco y seis órdenes de magnitud.
- Contracción del cemento durante su hidratación.

- Etapa de producción:

- Tensión/deformación mecánica. Las tensiones mecánicas del revestimiento sobre el cemento son inducidas comúnmente por cambios de presión y temperatura producidas en su interior debida a operaciones de producción. Los ciclos de producción pueden causar su fisuración con el tiempo (Asamoto et al., 2013).
- Ataque ácido. Los pozos se exponen a ambientes agresivos, por lo que puede haber degradación de sus materiales y por consiguiente alterar sus propiedades.

Si un frente de migración de CO<sub>2</sub> en el sistema de almacenamiento geológico alcanza un antiguo pozo (Fig.2.1), entonces se pueden producir fugas no sólo a través de la matriz de cemento, sino también a través de varias vías posibles. Estas incluyen (ver Fig.2.3) (Gasda et al., 2004):

- Zonas dañadas, defectos, huecos e interfases permeables entre el revestimiento de cemento del pozo y las rocas circundantes.
- Grietas y otros defectos en el recubrimiento de cemento y en el tapón de cemento.
- Grietas y huecos entre el cemento y la tubería de acero.
- Perforaciones en la tubería de acero.

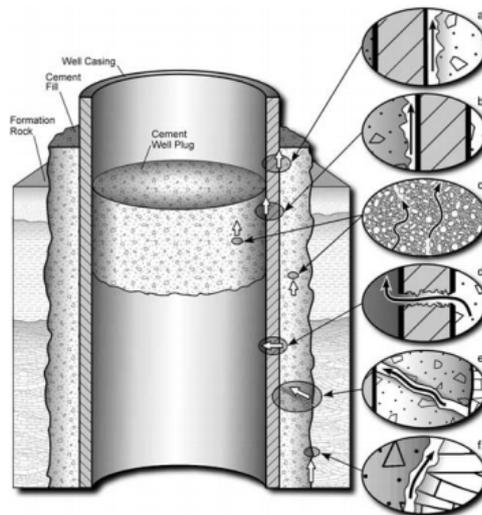


Figura 2.3: Posibles vías de escape del dióxido de carbono en pozos existentes: entre tuberías/cemento (a y b); a través del cemento (c), a través de la tubería de acero (d), a través de grietas (e) y entre el cemento y la formación rocosa (f) (Gasda et al., 2004).

## 2.3. Ataque ácido en cemento de pozos: aspectos químicos

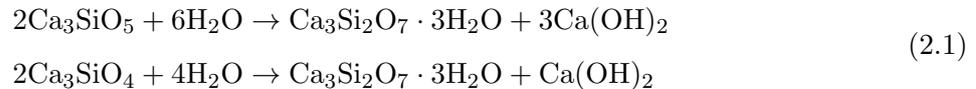
Antes de entrar a describir el ataque ácido en la PCH, es necesario presentar de forma general el tipo de material utilizado (clase de cemento Portland) en la construcción de pozos petrolíferos, su composición y su microestructura.

### 2.3.1. Pasta de cemento Portland hidratada (PCH) en pozos

El clínker de cemento Portland se compone principalmente de cuatro fases (Nelson, 1990):

- Silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  o en química del cemento  $\text{C}_3\text{S}$ ).
- Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  o en química del cemento  $\text{C}_2\text{S}$ ).
- Aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_2\text{AlO}_6$  o en química del cemento  $\text{C}_3\text{A}$ ).
- Aluminatoferratotretacálcico ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  o en química del cemento  $\text{C}_4\text{AF}$ ).

Cuando se mezcla agua con el cemento, se produce la hidratación durante la cual el  $\text{C}_3\text{S}$  y el  $\text{C}_2\text{S}$  se convierten en gel C–S–H y Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), como se expresa a continuación:



Tras la hidratación, el cemento se compone principalmente de C–S–H y Portlandita cristalina. El C–S–H son fibras o agujas de lento crecimiento responsables de la formación de una matriz densa y resistente. La estequiometría del C–S–H es variable, ya que depende de la relación de Ca/Si, comprendiendo aproximadamente el 70% en peso del cemento hidratado. La Portlandita se encuentra en forma cristalina, comprendiendo aproximadamente el 15-20% en peso del cemento hidratado. La Portlandita se deposita en el espacio disponible en los poros durante la hidratación temprana, y crece rápidamente para ocupar el espacio disponible entre los granos de cemento y el principio del depósito de C–S–H.

Mientras el C–S–H es el principal responsable del desarrollo de la resistencia del cemento, la Portlandita es poco resistente desde el punto de vista mecánico, ya que es vulnerable frente a diversos agentes, como el dióxido de carbono, pero resulta fundamental para el mantenimiento de un pH alcalino.

Powers and Brownyard (1946) definen tres fracciones volumétricas tras la hidratación de la pasta de cemento (ver Fig. 2.4):

- El volumen de agua libre que representa la porosidad capilar ( $V_w$ ).
- El volumen de cemento no reaccionado ( $V_c$ ).
- $V_s$  corresponde a la retracción química.
- El volumen de los productos de hidratación ( $V_{hp}$ ), que se componen en una:
  - Fracción sólida, donde se encuentra la Portlandita y el C–S–H como productos mayoritarios ( $V_{hc}$ ).
  - Fracción de agua fijada físicamente a los sólidos o agua de gel, que representa la porosidad intrínseca o de gel ( $V_g$ ).

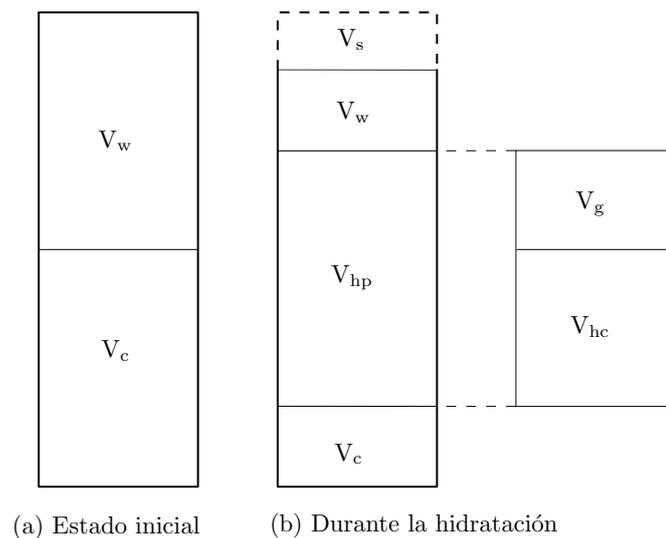


Figura 2.4: Desglose de la pasta de cemento y productos de hidratación, adaptado de [Brouwers \(2005\)](#).

Según la composición química y/o finura, el cemento para pozos se cataloga en ocho clases (desde A a H) por el Instituto Petrolero Americano (*American Petroleum Institute, API*) ([Nelson, 1990](#)). De estos, los más utilizados comúnmente para la cementación de pozos son los cementos clase G y H.

### 2.3.2. Descripción general del ataque ácido en la PCH

Como se ha comentado, existe una preocupación por la integridad y seguridad del almacenamiento geológico de dióxido de carbono. Esta es en parte debida a la interacción existente entre la

PCH empleada comúnmente en operaciones de cementación de pozos, creando una zona de aislamiento hidráulico entre la tubería de acero y la formación rocosa, con el dióxido de carbono. Esta interacción produce una serie de frentes de degradación que divide la PCH en varias zonas. Desde el interior de la PCH al exterior de ésta, las cuatro zonas serían (ver Fig.2.5a) (Kutchko et al., 2007, 2008a; Mason et al., 2013):

1. Zona inalterada: zona donde la PCH permanece inalterada. El pH inicial en el interior de la PCH es alcalino ( $\approx 12$ ) debido al contenido de Portlandita y de iones álcalis.
2. Zona de disolución: zona donde existe un empobrecimiento de Portlandita. El agua/salmuera carbonatada se difunde hacia el interior de la PCH por una diferencia de gradientes de concentraciones, disminuyendo el pH de la solución de poros, por lo que la Portlandita va disolviéndose. La disolución de Portlandita se refleja en el incremento de la porosidad en la zona, y por la lixiviación del ion calcio hacia el exterior de la PCH. Esta zona presenta un aumento de la porosidad con respecto a la zona inalterada, pero no tanto como en la zona amorfa.
3. Zona carbonatada: zona donde se dan las condiciones óptimas para que se produzca la precipitación de calcita (reacción de carbonatación). La carbonatación puede darse en forma de tres polimorfos (calcita, aragonito y vaterita) siendo la calcita el polimorfo más estable en condiciones de almacenamiento. Esta reacción es el resultado de la difusión del ion calcio y el CO<sub>2</sub> hacia el exterior e interior de la PCH, respectivamente. La degradación de la PCH no sería una preocupación si el proceso se parara en este punto, ya que la calcita proporciona temporalmente un frente de ataque poco permeable, disminuyendo así su permeabilidad y porosidad y aumentando la resistencia en esta zona (ligeramente mayor que en la zona inalterada).
4. Zona amorfa: zona donde la PCH se encuentra en contacto directo con la salmuera/agua carbonatada. Una vez agotada la Portlandita, se empieza a disolver la calcita (debido a una bajada del pH y a un aumento del ingreso de CO<sub>2</sub>). Mientras la Portlandita esté presente el pH se mantiene alcalino, por lo que la calcita se mantiene mayormente estable. Sin embargo, cuando esta se agota el pH disminuye. Con la disolución de la calcita, la PCH ya no posee la capacidad de mantener el pH, por lo que el silicato cálcico hidratado que se encuentra en la PCH se acaba convirtiendo en un gel de sílice amorfa. El gel de sílice amorfa carece de estructura, por lo que en esta zona la PCH se encuentra totalmente degradada, prácticamente sin resistencia mecánica y con una elevada permeabilidad.

El ataque ácido altera las propiedades mecánicas de la PCH, provocando una disminución de los

parámetros resistentes de la PCH, como es el módulo de elasticidad. En la Fig.2.5b se muestran los resultados obtenidos por Mason et al. (2013) al evaluar mediante ensayos de nanoindentación cada uno de los frentes descritos anteriormente, donde puede observarse modificaciones en las propiedades mecánicas de la PCH. Se observa que en las zonas de mayor porosidad (zona de disolución y zona amorfa) existe una disminución de estos parámetros, mientras que en la zona con menor porosidad (zona carbonatada y zona inalterada) pasa lo contrario.

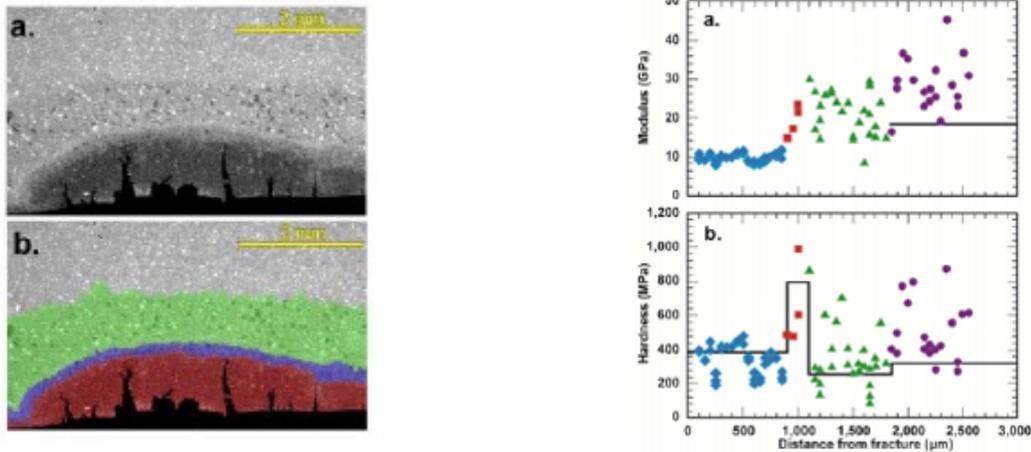


Figura 2.5: A la izquierda se presenta el frente de reacción en la PCH producida por su interacción con la salmuera carbonatada. Se muestran los resultados de (a) Imagen SEM original y (b) la segmentación de la imagen SEM como superposiciones de colores para resaltar las distintas zonas: zona inalterada (gris); zona disolución (verde); zona carbonatación (lila) y zona amorfa (rojo) (Mason et al., 2013). A la derecha se presentan las medidas de ensayos de nanoindentación sobre muestras alteradas por ataque ácido en ensayos de laboratorio. (a) Módulo de elasticidad y (b) Dureza (parámetros obtenidos del ensayo de nanoindentación en las diferentes zonas: zona inalterada (lila); zona disolución (verde); zona carbonatación (rojo) y zona amorfa (azúl).

### 2.3.3. Mecanismo de carbonatación - Reacciones químicas

El proceso de carbonatación del cemento implica la disolución del dióxido de carbono en el agua de poros del cemento, el cual reacciona con los iones calcio e hidroxilo para formar el carbonato cálcico. La totalidad de las reacciones que intervienen pueden describirse como sigue (Papadakis et al., 1991):



Uno de los modelos teóricos del mecanismo del ataque ácido en la PCH en condiciones de almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  fue descrito por (Kutchko et al. (2007)). A continuación, se describen cada una de las etapas y las principales reacciones químicas que tienen lugar durante el ataque ácido en la pasta de cemento hidratado de pozos abandonados (Fig. 2.6):

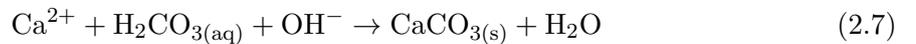
- Etapa 1: Cuando el dióxido de carbono se disuelve en la fase acuosa, se forma el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que conduce a una disminución del pH (aproximadamente 3, ácido) (Reacción (2.3)), disociándose posteriormente en ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Reacciones (2.4) y (2.5)).



- Etapa 2: El pH inicial en el interior del cemento es alcalino (aproximadamente de 12) debido al contenido de Portlandita y de álcalis en el cemento. El agua carbonatada se difunde hacia el interior de la matriz, por lo que la Portlandita empieza a disolver (Reacción (2.6)), creando una zona con empobrecimiento de Portlandita. (zona 1 o zona de disolución en la Fig. 2.6). La disolución de la Portlandita causa el incremento de la porosidad en la zona, y una lixiviación del ion calcio hacia el exterior de la PCH (debido al gradiente de concentraciones).



- Etapa 3: La zona de transición entre la zona 1 y 2 es evidente. Este frente se caracteriza por la precipitación de calcita en la matriz del cemento (Reacción (2.7)), reacción denominada reacción de carbonatación.

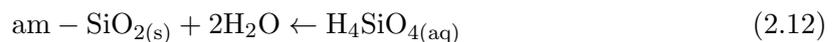
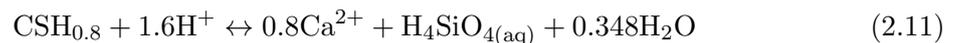


Esta precipitación es el resultado de la difusión del ion calcio hacia el exterior de la PCH junto con la difusión hacia el interior de la salmuera carbonatada en forma de ion carbonato. La zona 2 (o zona carbonatada, ver Fig. 2.6) es la menos porosa junto con la zona inalterada, ya que el espacio disponible dejado por la etapa 2 se rellena con el sólido precipitado, disminuyendo así la porosidad y permeabilidad y aumentando la dureza en esta zona.

- Etapa 4: Una vez agotada la Portlandita, se empieza a disolver la calcita. Mientras la Portlandita esté presente el sistema se mantiene con un pH por encima de 12 y la especie más abundante de dióxido de carbono es el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), por lo que la calcita se mantiene estable. Sin embargo, cuando la Portlandita se agota, el pH disminuye por debajo de 11 y la especie más abundante empieza a ser el ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Se forma entonces el bicarbonato cálcico que es soluble en agua (Reacción (2.8)). Este proceso se refiere a la bicarbonatación, que se observa en la transición entre la zona 2 y 3 (Fig. 2.6).



- Etapa 5: La zona 3 (o zona amorfa) ya ha sufrido la carbonatación y la bicarbonatación y representa el final de la degradación de la PCH. Con la disolución de la calcita, la PCH ya no posee la capacidad de mantener el pH, y el silicato cálcico hidratado que permanece en la PCH se convierte en un gel de sílice amorfa. La estequiometría de esta reacción varía notablemente con la composición del cemento, dependiendo del ratio Ca/Si pudiendo presentar una carbonatación del C–S–H en varias etapas (Reacciones (2.9) a (2.11)) hasta convertirse en el gel de sílice amorfa (Reacción (2.12)) (Fabbri et al., 2012).



Las zonas formadas son el resultado del balance entre la disolución química y la migración de las especies acuosas por diferencia del gradiente de concentraciones. Cada zona representa el equilibrio local entre la matriz de la PCH y el agua de poros de esta.

Además de por los procesos químicos, la carbonatación está controlada por procesos de difusión. La zona de carbonato cálcico permanece en un frente dinámico, ya que la difusión del agua carbonatada conduce a una disminución del pH disolviendo así el carbonato cálcico que había precipitado anteriormente; al mismo tiempo que un poco más allá el agua carbonatada disuelve la Portlandita haciendo aumentar el pH.

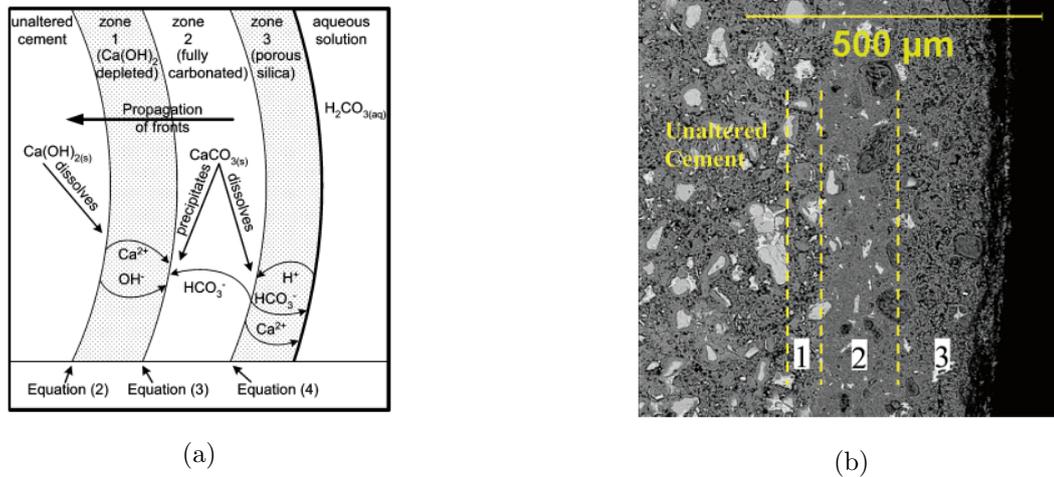


Figura 2.6: Modelo teórico del mecanismo del ataque ácido en el cemento en condiciones de almacenamiento geológico de dióxido de carbono e imagen con SEM de las zonas de alteración (Kutchko et al., 2007). Zona 1 o zona de disolución: Evidencia más interna del ataque. Ligero aumento en la porosidad y disminución en Portlandita; Zona 2 o zona carbonatada: La zona fronteriza de 1 se caracteriza por un anillo de porosidad decreciente y un aumento en el contenido de calcio, debido a la precipitación de calcita; Zona 3 o zona amorfa: La zona más exterior es altamente empobrecida en calcio y tiene un incremento significativo de la porosidad.

#### 2.3.4. Factores que afectan la tasa de carbonatación

La tasa de carbonatación está afectada por una variedad de factores que controlan las propiedades físicas y químicas de la PCH como: el tipo de cemento, la combinación de ciertos aditivos con el cemento Portland mejorando su resistencia a la acidez (Carroll et al., 2016), la relación agua/cemento y las condiciones de curado. Las condiciones bajo las que se produce la carbonatación, como la temperatura, la concentración de dióxido de carbono y el estado en el cual se encuentre el  $\text{CO}_2$ , la composición de las rocas que se encuentran alrededor, o el tiempo de exposición también afectan a la tasa de carbonatación.

#### 2.3.5. Estudios sobre la determinación de la tasa de carbonatación según condiciones de almacenamiento

Varios estudios experimentales, de campo y de modelación numérica se han desarrollado en los últimos años con el fin de entender el comportamiento entre la PCH de pozos y el dióxido de carbono (en un estado disuelto o supercrítico) en condiciones de almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$ .

Existen evidencias de migración del dióxido de carbono en los espacios anulares de las interfaces formación rocosa-revestimiento de cemento-tuberías de acero-tapón de cemento en diferentes estudios de campo realizados mediante la extracción de:

- una muestra recuperada de un pozo expuesto a  $\text{CO}_2$  durante 30 años en un reservorio en Texas en el cual se practicaba la recuperación de petróleo mediante inyección de  $\text{CO}_2$  (*CO<sub>2</sub> Enhanced Oil Recovery, EOR*) (Carey et al., 2007);
- una muestra recuperada de un pozo (de 30 años) en un campo de producción natural de  $\text{CO}_2$  (Crow et al., 2010).

En estos dos casos, los autores describen la evidencia de fuga del  $\text{CO}_2$  (ver Fig.2.7) a través de la interfase formación rocosa-revestimiento de cemento en los primeros metros del pozo, correspondiente a la zona de contacto directo con el  $\text{CO}_2$  situada entre la roca sello y el reservorio, atribuyéndolo a posibles defectos en la operación de la cementación primaria. Aunque estas evidencias fueron detectadas, la integridad global del pozo no se vio afectada.

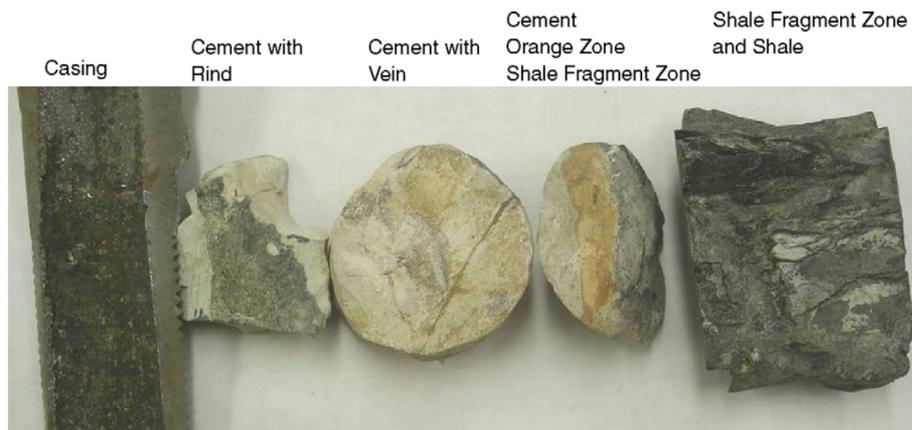


Figura 2.7: Muestra recuperada por Carey et al. (2007) en la cual se presentan dos zonas de alteración por interacción con  $\text{CO}_2$ : entre la interfase tubería de acero-revestimiento de cemento (corteza oscura de 0.1-0.3cm), y otra entre la interfase de recubrimiento de cemento-formación rocosa (color anaranjado, presentando una carbonatación elevada de 0.1-1cm).

En los estudios de laboratorio, la profundidad de carbonatación (o profundidad de penetración) se define como la distancia de la superficie de la muestra de cemento en contacto hasta la que no sufre alteración. Basándose en la profundidad medida, puede determinarse la tasa de carbonatación.

Se han realizado experimentos de laboratorio bajo diversas condiciones de almacenamiento geológico para estimar la tasa de carbonatación del cemento, caracterizar los productos de reacción

debido a la carbonatación y determinar las propiedades físicas de los cementos de pozos reaccionados con  $\text{CO}_2$  supercrítico o salmuera/agua saturada en  $\text{CO}_2$ . Estos parámetros varían mucho según los ensayos experimentales llevados a cabo por distintos autores, lo que conduce a una gran variación en la tasa de carbonatación determinada. Los resultados muestran que la tasa de carbonatación aumenta con la temperatura y la velocidad de flujo.

La investigación de la carbonatación podría dividirse en dos grandes categorías. Una es la llamada “carbonatación seca”, que se lleva a cabo en cementos que no están sumergidos en agua. En este caso, el proceso de carbonatación generalmente se detiene después de la creación de calcita y actúa para aumentar la resistencia del cemento y disminuir su permeabilidad (Kutchko et al., 2007, 2008a; Rimmelé et al., 2008; Fabbri et al., 2009), por otro lado, está la “carbonatación húmeda” que ocurre en los cementos que están sumergidos en líquido (agua o salmuera). Esta categoría se considera similar a las condiciones in situ del cemento en un pozo abandonado, ya que el recubrimiento de cemento del pozo está saturado, permitiendo la disolución de la calcita, causando así un proceso de decalcificación progresiva que conduce a una pérdida drástica de la resistencia mecánica y a un aumento de la permeabilidad (Kutchko et al., 2007, 2008a; Rimmelé et al., 2008; Fabbri et al., 2009; Duguid and Scherer, 2010). La “carbonatación seca” es mucho menos probable que cause la disolución de calcita.

Además, otros trabajos relacionados con la degradación del cemento debido a la exposición con el  $\text{CO}_2$  se han ocupado de ensayos con flujo dinámico, en los cuales se observan mayores tasas de degradación (Duguid and Scherer, 2010; Liteanu and Spiers, 2011), y de ensayos experimentales con un flujo estático (Kutchko et al., 2007, 2008a; Rimmelé et al., 2008). En todos los casos se presentan varias zonas de degradación. Estas zonas de degradación pueden distinguirse por variaciones en la composición química y mineralógica, que a menudo van acompañadas de un cambio en las propiedades físicas, como la porosidad y la permeabilidad. El desarrollo de las zonas de degradación refleja el hecho de que diferentes procesos operan durante las diferentes etapas de degradación. Como se ha dicho, estos procesos se caracterizan inicialmente por la disolución de Portlandita, seguida por la precipitación de la calcita y finalmente por la disolución de la calcita quedando únicamente el gel de sílice amorfa. La conversión de Portlandita en calcita mejora, desde el punto de vista de la seguridad del almacenamiento, las propiedades físicas e hidrológicas del cemento, como lo demuestra un aumento en la densidad y dureza, así como una disminución en la porosidad y la permeabilidad. Sin embargo, cualquier disolución posterior de la calcita conduce a un aumento de la porosidad y la permeabilidad.

Para los estudios de modelación numérica del ataque ácido, se han utilizado modelos de trans-

porte reactivo que simulan reacciones entre cemento y  $\text{scCO}_2$  o salmuera/agua saturada con  $\text{CO}_2$  bajo diferentes condiciones, basados tanto en ensayos experimentales como en observaciones de campo. El desarrollo de modelos predictivos de la degradación del cemento es muy importante para evaluar la integridad y el rendimiento del pozo, particularmente para los pozos existentes, en cuanto a la selección, autorización, operación y abandono de sitios de almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$ . Esto se debe a que, junto con el análisis estadístico de las características de los pozos, los modelos son la única herramienta predictiva que puede ayudar a identificar los pozos susceptibles de degradación y falla dentro del área de impacto de la operación de almacenamiento de  $\text{CO}_2$ . En la Sec. 3.1 del Cap. 3 se presentan algunos de los modelos propuestos en los últimos años (Huet et al., 2010; Brunet et al., 2013; Fabbri et al., 2012; Raouf et al., 2012; Shen et al., 2013).

## 2.4. Conceptos mecánicos de aplicación al comportamiento de la PCH

### 2.4.1. Teoría de la Mecánica de Fractura

La mecánica de fractura es una rama de la mecánica que estudia la estabilidad estructural, considerando la formación y/o propagación de fracturas o defectos en materiales y analizando la distribución de tensiones y deformaciones debidos a dichos efectos. Histórica y conceptualmente pueden identificarse dos enfoques para la formulación de los principios básicos de la mecánica de fractura: la mecánica de fractura elástica lineal (MFEL) y mecánica de fractura no lineal (MFNL).

#### 2.4.1.1. Mecánica de Fractura Elástica Lineal (MFEL)

La Mecánica de Fractura Elástica Lineal (*Linear-Elastic Fracture Mechanics, LEFM*) se basa en soluciones analíticas que permiten analizar la distribución de tensiones en el vértice de una fisura, asumiendo que, (1) el vértice de la fisura es infinitesimal, (2) en el vértice de la fisura las tensiones pasan a ser fenómenos singulares con disipación de energía. y (3) es aplicable a materiales que, excepto en la singularidad del vértice de la fisura, cumplan con la ley de Hooke.

La presencia de irregularidades en forma de discontinuidades en la matriz de un material provoca un incremento de tensiones en los bordes de dicha discontinuidad, conocido como “concentración de tensiones”. Este efecto es causado por la redistribución de las líneas de fuerza a través del material al encontrarse con una discontinuidad (Fig. 2.8).

Las contribuciones más relevantes a esta teoría se atribuyen a los trabajos desarrollados por Inglis (1913), Griffith (1921) e Irwin (1958).

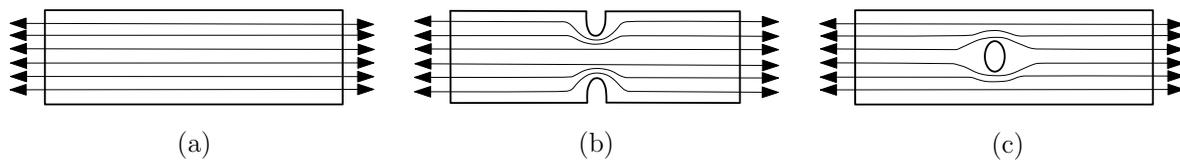


Figura 2.8: Flujo de líneas de tensiones en un panel sometido a tracción uniforme (a) sin entalla, (b) con unas entallas en el material y (c) con un orificio.

Inglis (1913) fue el primero en describir la dependencia del factor de concentración de tensión ( $k$ ) que se produce en una placa de dimensiones infinitas debido a la existencia de un agujero elíptico definido por los semiejes  $a$  y  $b$ , con un radio de curvatura  $\rho = \frac{b^2}{a}$ , sometido a un estado de tensión homogéneo. Cuando los semiejes son iguales,  $a = b$ , el agujero es circular y en este caso el factor de concentración de tensiones  $k = 3$ ; sin embargo, si la elipse se vuelve muy alargada (fisura aguda), con  $b \rightarrow 0$ , resulta un valor de tensión infinito en las puntas,  $k \rightarrow \infty$ , lo cual en la práctica lógicamente no ocurre, ya que el material teóricamente fallaría simplemente por una carga infinitesimal. Con el fin de evitar esta situación, Griffith (1921) propuso que se empleara un criterio de balance energético para materiales con comportamiento elástico lineal perfectamente frágil.

El criterio de Griffith (1921) postula que la propagación de una fisura se incrementa en una unidad de área si la tasa de liberación de energía elástica debida al crecimiento de la fisura  $G$  es igual o mayor que la tasa crítica de liberación de energía o energía de fractura  $G_f$ , la cual es una característica del material. Se expresa pues como  $G \geq G_f$ . Además, este criterio asume que la disipación de la energía sólo tiene lugar en la punta de la fisura, mientras el resto del cuerpo permanece en régimen elástico durante el proceso de propagación.

Trabajos posteriores de Irwin (1958), proponen un criterio de propagación de la fisura planteado en términos tensionales por medio de la aplicación de un factor de intensidad de tensiones (*stress intensity factor*,  $K$ ), que depende linealmente de la tensión aplicada, al mismo tiempo que es función del largo de la fisura y la geometría de la pieza. La mecánica de fractura considera tres modos básicos de propagación de una fisura. En la Fig. 2.9 se pueden apreciar los tres modos básicos de propagación de la fisura en el material que conduce a la definición de los respectivos factores de intensidad:  $K_I$ ,  $K_{II}$  y  $K_{III}$ :

- Modo de apertura o “Modo I”, en el cual las caras de la fisura se separan casi paralelamente entre si. Se supone que en este modo sólo se desarrollan tensiones de tracción.

- Modo de deslizamiento o “Modo II”, en el cual las caras de la fisura se deslizan una sobre la otra. Se supone que bajo este modo solo pueden generarse tensiones tangenciales.
- Modo de cizallamiento o “Modo III”, donde las caras de una fisura se deslizan lateralmente una respecto de la otra. Se supone que también en este caso se desarrollan tensiones tangenciales.

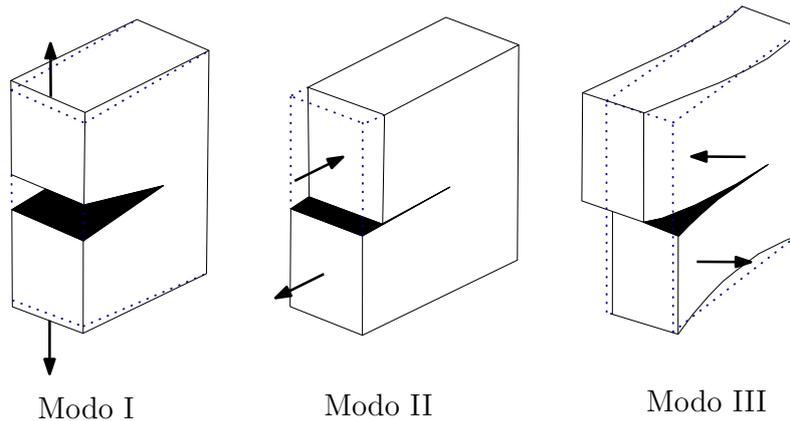


Figura 2.9: Tres modos cinemáticos básicos de apertura de fisura.

En la práctica, la fractura del material puede resultar en Modo I o en general como una combinación de estos tres modos básicos de propagación cinemática de la fisura, en este caso se dice que ha ocurrido un “Modo mixto de fractura”.

En resumen, la Mecánica de Fractura Elástica Lineal se adecua bien para analizar especímenes que contienen un defecto único y discreto, ya que la energía sólo se disipa en la punta de la fisura y el resto del cuerpo permanece elástico durante la fisuración. Por lo tanto, para materiales cuasifrágiles como hormigón o roca donde no hay fisuras únicas aisladas sino microfisuración distribuida, ramificaciones y puenteo de la fisura en la Zona del Proceso de Fractura (ZPF) (*Fracture Process Zone, FPZ*) tiene una aplicación muy restringida. Únicamente puede utilizarse para estructuras de grandes dimensiones donde los efectos en la ZPF son insignificantes.

#### 2.4.1.2. Mecánica de Fractura no Lineal (MFNL)

La Mecánica de Fractura no Lineal (*Non-Linear Fracture Mechanics, NLFM*) es un enfoque más adecuado para materiales cuasifrágiles, ya que considera que los procesos inelásticos tienen lugar a lo largo de una zona denominada zona de proceso de fractura, de dimensiones relacionadas

con el tamaño de las heterogeneidades del material. Si la ZPF es muy pequeña en comparación con el tamaño de la estructura, la MFEL sigue siendo aplicable y sus predicciones son aceptables; sin embargo, si la ZPF es demasiado grande en comparación con la estructura, y por lo tanto ha de tenerse en cuenta, se requiere el uso de modelos de fractura no lineal (Fig. 2.10).

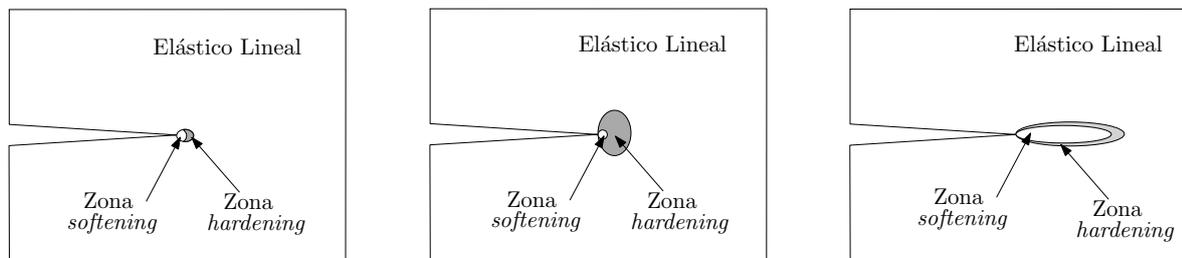


Figura 2.10: Tamaño de la zona del proceso de fractura relativo al dominio del cual se extrae la energía para propagarse: (a) fractura elástica, (b) fractura dúctil (metales) y (c) materiales cuasifrágiles (hormigón, rocas).

Dentro de la mecánica de fractura no lineal se puede distinguir entre modelos efectivos y modelos cohesivos. Los primeros de ellos modelan la ZPF de una manera implícita y normalmente el comportamiento no lineal es tenido en cuenta de una manera aproximada a partir de adaptaciones de la LEFM. En el caso de los modelos cohesivos, la ZPF se modela de una manera explícita y el comportamiento en dicha zona queda definido por leyes no lineales que relacionan las tensiones con la apertura de fisura o con las deformaciones. Como el modelo mecánico utilizado en la presente tesis se basa en modelos cohesivos, se comentarán a continuación, dos de los enfoques más representativos.

#### Modelo de la fisura ficticia

El modelo de [Hillerborg et al. \(1976\)](#) o modelo de la fisura ficticia (*Fictitious crack model, FCM*) está basado en trabajos anteriormente desarrollados por [Dugdale \(1960\)](#) y [Barenblatt \(1962\)](#). Este modelo supone que los efectos de la microfisuración en la zona de proceso de fractura se concentran sobre una línea ficticia de espesor nulo que se extiende a partir de la fisura preexistente. A lo largo de esta línea, las tensiones de cerramiento se incrementan desde cero en la punta de la fisura preexistente hasta el valor de la resistencia a tracción uniaxial del material,  $f_t$ , en la punta de la fisura ficticia, tal que las caras de la fisura ficticia se cierran suavemente hacia la punta (Fig. 2.11a).

Se asume que la fisura se propaga una vez que la tensión en la punta de la fisura alcanza la  $f_t$ . Cuando la fisura empieza a abrirse la tensión disminuye progresivamente al aumentar el ancho de la fisura  $r_N$ , de acuerdo con una ley de decaimiento. Cuando la apertura de la junta alcanza el valor de  $\bar{r}_N$  la tensión cae a cero (Fig. 2.11b). Cuando la fisura aún no ha alcanzado  $\bar{r}_N$ , es decir que  $r_N < \bar{r}_N$ , corresponde a un punto de la ZPF en el cual aún existe alguna resistencia. La cantidad de energía consumida por unidad de área de fisura al aumentar el ancho de la fisura desde 0 a  $\bar{r}_N$  (geoméricamente igual al área bajo la curva en la Fig. 2.11b) debe ser igual a la energía de fractura  $G_f$ , es decir:

$$G_f = \int_0^{\bar{r}_N} \sigma(r_N) dr_N \quad (2.13)$$

El FCM, a diferencia de la mecánica de fractura tradicional, además de predecir la propagación de una fisura existente, permite también determinar la iniciación de la fisura. Es decir que permite predecir el comportamiento de materiales inicialmente no fisurados.

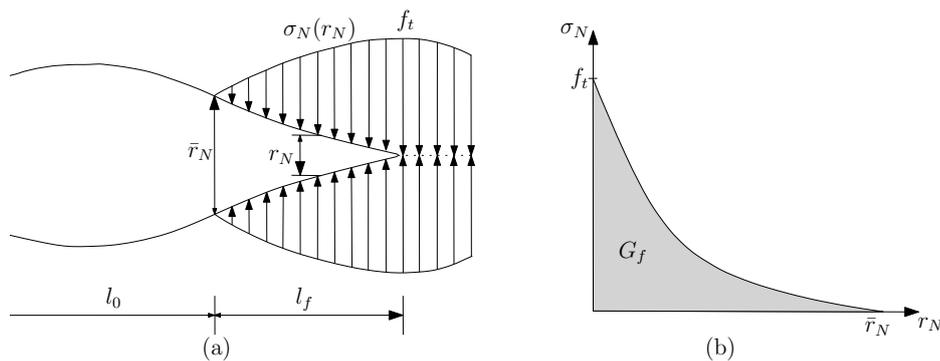


Figura 2.11: Modelo de fisuración ficticia de Hillerborg et al. (1976): (a) Distribución de tensión en la fisura ficticia y (b) curva de tensión normal-apertura de fisura, donde la energía de fractura es el área bajo la curva.

### Modelo de banda de fisuración

El concepto de banda de fisura fue introducido inicialmente por Bažant (1976) y desarrollado luego por Bažant and Cedolin (1979) y Bažant and Oh (1983) denominado modelo de banda de fisuración (*Crack Band Model, CBM*). Este modelo considera que el proceso de fractura no se desarrolla en una franja delgada y continua, sino en una zona de cierto ancho ( $h$ ), donde se producen procesos de microfisuras, ramificaciones y puentes. El CBM considera que el ancho de esta banda

es una propiedad del material, que depende del tamaño del agregado (Fig. 2.12 izquierda). En estos términos, la ley de reblandecimiento se formula como una relación tensión-deformación (Fig. 2.12 derecha), si bien la deformación está relacionada con el desplazamiento inelástico  $r_N$  y la energía de fractura  $G_f$ .

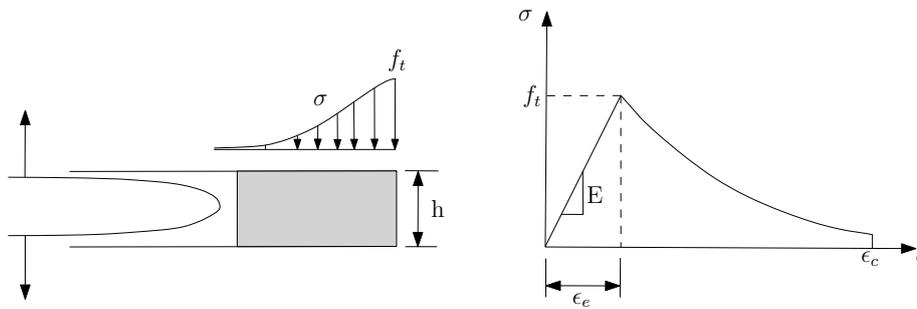


Figura 2.12: Modelo de banda de fisuración: distribución de la microfisuración en una banda de ancho  $h$  (izquierda) y diagrama tensión-deformación (derecha).

### 2.4.2. Modelos de aproximación a la fisuración

Modelar el comportamiento de los materiales en presencia de discontinuidades siempre ha sido un desafío en el campo de la mecánica computacional. Si nos centramos en los modelos numéricos para discontinuidades, tradicionalmente se distingue entre un enfoque distribuido y uno discreto. Mientras que en el modelo de fisuración discreta cada fisura se modela explícitamente e incorpora una discontinuidad en la malla, el modelo de fisuración distribuida busca una respuesta global con una aproximación del fenómeno mediante un promedio de distribución de la fractura en una zona de dimensiones finitas.

La utilización de las dos teorías no lineales de fractura (FCM y CBM) en el campo computacional mediante el método de elementos finitos, da lugar a dos aproximaciones numéricas diferentes: el modelo de fractura ficticia se emplea en la aproximación discreta (“*discrete crack approach*”) mientras que el modelo de banda de fisuración se emplea en la aproximación distribuida (“*smearred crack approach*”).

### 2.4.2.1. Modelos de fisuración distribuida (“*smeared crack approach*”)

El proceso de fisuración en el enfoque de aproximación de la fisuración distribuida, queda representado por deformaciones continuas que ocurren en los elementos finitos, a los cuales se les asigna unas leyes constitutivas no lineales del material basados en plasticidad, reblandecimiento (*softening*), daño, etc. La primera aproximación fue propuesta por Rashid (1968), quien propuso un modelo secante de fisura fija (*fixed crack model*), en el cual, la orientación de la fisura se mantiene constante. Dicha aproximación define que la fisuración comienza cuando se excede la resistencia a tracción en alguna de las direcciones. Una vez iniciada la fisura, la ley tensión-deformación inicialmente isótropa se transforma en localmente ortótropa. Posteriormente, otros modelos de fractura fija fueron propuestos por Červenka (1970) y Suidan and Schnobrich (1973). Para remediar las predicciones anisótropas incorrectas obtenidas con modelos de fisura fija, se desarrollaron los modelos de fisura giratoria o *rotating crack* por Cope et al. (1980), William et al. (1987), en los cuales se permite que la dirección de la fisura rote o gire de manera que siempre permanezca orientada en la dirección perpendicular a la mayor tensión principal de tracción (como consecuencia de esto, se supone que los ejes principales de tensión siempre coinciden con los ejes principales de deformación). Posteriormente, surgieron los modelos de fisura fija múltiple (*multiple fixed crack model*) desarrollado por Rots (1988), o el “*multicrack model*” de Carol and Bažant (1995) entre otros. En esta formulación es posible la formación de múltiples fisuras, cada una de ellas con una orientación fija, las cuales se activan o desactivan según la historia de carga, aunque ello en general es a costa de una gran complejidad de la formulación constitutiva y un gran coste computacional.

Si bien los modelos formulados siguiendo las aproximaciones de fisura distribuida pueden en general reproducir de manera adecuada el comportamiento observado en ensayos experimentales, su inclusión dentro del contexto del método de elementos finitos presenta importantes dificultades. Este enfoque tiene la ventaja de la simplicidad geométrica, ya que, en principio, requiere de una malla continua de elementos finitos. Sin embargo, ya en la década de los 80 se identificaron varios problemas matemáticos, como la dependencia patológica de la malla y la falta de singularidad de la solución, o las dificultades de los elementos finitos continuos estándar para representar estados de deformación generales, incluida la apertura/deslizamiento de las discontinuidades. Como remedio, se propusieron técnicas de regularización, como el modelo de fisura en banda (*crack-band model*), continuo no local, continuo de Cosserat, gradiente de plasticidad o el gradiente de daño (Bažant and Oh, 1983; Pijaudier-Cabot and Bažant, 1987; Lasry and Belytschko, 1988; Peerlings, 1999).

#### 2.4.2.2. Modelos de fisuración discreta

La segunda gran familia de métodos para la representación de discontinuidades pertenece al enfoque de modelos de fisuración discreta. Este enfoque, iniciado con el trabajo de [Ngo and Scordelis \(1967\)](#), trata de representar las discontinuidades/fisuras explícitamente duplicando los nodos y dejando las caras de la fisura como límites libres o mediante la inserción de un espesor nulo entre elementos junta ([Rots, 1988](#)). El criterio de apertura de las fisuras puede describirse, por ejemplo, a través de la teoría de la mecánica de fractura lineal ([Ingraffea et al., 1987](#)). También mediante la utilización de los conceptos de mecánica de fractura no lineal, por ejemplo, a través del modelo de fisura ficticia de [Hillerborg et al. \(1976\)](#). Una opción interesante es mediante la utilización de leyes constitutivas para elementos cohesivos (específicamente desarrolladas para el modelado del comportamiento de junta) en términos de la tensión normal y de corte en la zona de proceso de fractura ([Stankowski et al., 1993](#); [Carol et al., 1997](#); [Wu and Wriggers, 2015](#)).

Desde el punto de vista del mallado, cuando se aplica la mecánica de fractura lineal, se requiere la modificación de la malla en cada paso de carga (remallado), debido a que el criterio establecido por la MFEL resulta independiente de la configuración inicial de la malla. Entonces, debe aplicarse un remallado en el cual la malla de elementos finitos adopta nuevas configuraciones a la vez que incorpora la fisura como discontinuidad ([Ingraffea et al., 1987](#)). Sin embargo, con el uso de elementos junta sin espesor, se desarrolló la opción de preinsertar elementos junta a lo largo de la trayectoria de fisuración esperada si se conoce a priori ya sea mediante resultados experimentales o a partir de ensayos numéricos preliminares ([Rots, 1988](#); [García, 1997](#)). Otra posibilidad, si no se conoce a priori el camino de la fisura, es preinsertar elementos junta a lo largo de todas las posibles trayectorias de fisuración ([Stankowski, 1990](#); [Vonk, 1992](#); [López, 1999](#); [Carol et al., 2001](#)).

## Capítulo 3

# Modelo de difusión-reacción para ataque ácido en cementos de pozos petroleros expuestos a salmueras carbonatadas

### 3.1. Introducción

En los últimos 10-15 años, se han propuesto algunos modelos numéricos con el propósito de evaluar el comportamiento a largo plazo de los cementos de pozos abandonados cuando se exponen a salmueras carbonatadas debido a la inyección de  $\text{CO}_2$ . La simulación detallada de la degradación de la pasta de cemento requiere considerar un gran número de especies químicas y de reacciones, tal como propone [Huet et al. \(2010\)](#). Sin embargo, para fines de ingeniería, se pueden obtener resultados satisfactorios considerando una química más simple mediante la omisión de algunas especies (acuosas y sólidas) como aluminio, hierro y azufre ([Brunet et al., 2013](#); [Fabbri et al., 2012](#); [Raouf et al., 2012](#); [Shen et al., 2013](#)). Un aspecto clave del proceso de degradación, que debido a su complejidad es abordado con distintas simplificaciones, es la disolución del silicato cálcico hidratado (C-S-H). Es bien conocido que el C-S-H presenta un comportamiento incongruente, es decir, la velocidad de disolución de los iones que componen el C-S-H no es proporcional al coeficiente estequiométrico, y en consecuencia, la composición del C-S-H varía a medida que avanza la disolución. Este comportamiento incongruente es desdeñado por [Huet et al. \(2010\)](#), quienes trata al gel de C-S-H como si fuera el mineral cristalino, y por [Raouf et al. \(2012\)](#), quienes directamente omiten

la reacción de disolución del C-S-H. En cambio, Shen et al. (2013) proponen un enfoque basado en la termodinámica que conduce a la generalización de la ley de acción de masas para el C-S-H con una relación de Ca/Si variable. Este enfoque permite reproducir la disolución incongruente de iones silicato y calcio. Otros autores recurren a un enfoque menos complejo al simular la disolución del C-S-H como un proceso de decalcificación en varios pasos, pasando de un C-S-H rico en calcio (Ca/Si=1.6-1.8) a un C-S-H intermedio con menor calcio (Fabbri et al., 2012) o directamente a la sílice amorfa desprovista de calcio (Brunet et al., 2013). Cada una de estas composiciones intermedias de C-S-H se trata como un mineral distinto con estequiometría fija y con una constante del producto de solubilidad propia. Este enfoque permite a estos autores aproximar el comportamiento de la disolución incongruente del C-S-H sin introducir ningún tratamiento especial en el C-S-H en comparación con otras especies sólidas consideradas (como por ejemplo, la portlandita o la calcita).

En el contexto de simulaciones numéricas como se pretende en este estudio, el modelo químico necesita ser acoplado con un modelo de transporte para simular la entrada de especies acuosas de carbono y la salida de calcio en la pasta de cemento hidratado (PCH). Este acoplamiento puede realizarse mediante una formulación monolítica (totalmente acoplada) (Brunet et al., 2013; Shen et al., 2013) o mediante una formulación desacoplada combinada con un proceso iterativo (implementación escalonada o *staggered*) (Huet et al., 2010; Fabbri et al., 2012; Raoof et al., 2012). La implementación escalonada permite combinar fácilmente códigos geoquímicos y de transporte preexistentes, pero presenta la desventaja de ser condicionalmente convergentes, es decir, requiere de pequeños pasos de tiempo para converger. Por otro lado, las implementaciones totalmente acopladas convergen mucho mejor pero requieren esfuerzos importantes de programación.

Los modelos de transporte pueden dividirse en aquellos que sólo consideran el transporte de especies acuosas únicamente por difusión según la ley de Fick (Huet et al., 2010; Brunet et al., 2013), y aquellos que también consideran el transporte advectivo (Fabbri et al., 2012; Raoof et al., 2012; Shen et al., 2013). Dado que se espera que las velocidades de flujo de agua a través de la pasta de cemento sean típicamente muy lentas en condiciones de reservorio, el efecto del transporte advectivo puede ser desdeñado en cementaciones sanas. Sin embargo, en el caso de cementos fisurados, el transporte convectivo se vuelve dominante y debe tenerse en cuenta para reproducir fenómenos como la apertura o cierre de fracturas dependiendo del caudal localizado de salmuera carbonatada (Huerta et al., 2016).

Además de los términos fuente/sumidero, el acoplamiento entre las reacciones químicas y el transporte de especies acuosas también se debe a la evolución de parámetros de transporte, tales como la porosidad y la difusividad efectiva. El primero se obtiene fácilmente a partir del balance

de volúmenes de las especies sólidas. La estimación de la difusividad efectiva en la PCH degradada, por el contrario, no es trivial. Un enfoque habitual es considerar la difusividad efectiva como una función de la porosidad y uno o más parámetros empíricos que permanecen constantes (por ejemplo, mediante una ley potencial en [Huet et al. \(2010\)](#) y en [Brunet et al. \(2013\)](#), o mediante una ley exponencial en [Chen et al. \(2013\)](#)). Cabe señalar que los parámetros utilizados en estas leyes se calibraron utilizando pastas de cemento con diferentes porosidades debido a diferentes proporciones de agua/cemento o diferentes tiempos de curado, pero no con pastas de cemento degradadas.

En esta línea, en este capítulo se propone un nuevo modelo de transporte reactivo de  $\text{CO}_2$  a través de materiales cementíceos, en el que el énfasis se ha puesto en mantener la formulación e implementación numérica lo más simple posible sin por ello dejar de reproducir los aspectos principales del fenómeno, en particular aquellos relacionados con la degradación de los parámetros mecánicos y de transporte de la PCH. Con este propósito, se ha utilizado el marco de modelación propuesto por [Liaudat \(2018\)](#) para problemas de durabilidad en materiales cementíceos, en base a desarrollos previos de [Idiart et al. \(2011a,b\)](#).

En este marco de modelación, la PCH se modela como un material poroso continuo completamente saturado con agua, es decir, el volumen de solución de poros en el material es igual al volumen total de poros. Dentro del volumen total de poros, se distinguen dos fracciones diferentes. Por un lado, el volumen de poros ocupados por agua libre que constituye la fracción de poros capilares, y por otro lado, los poros ocupados por el gel de agua que constituye la fracción de poros del gel.

De todas las especies acuosas en solución de poros, sólo se consideran en el modelo aquellas relevantes para el problema en estudio, haciéndose una distinción convencional entre especies primarias y secundarias. El proceso de transporte de las especies primarias se modela explícitamente, mientras que las concentraciones de las especies secundarias se obtienen localmente en función de las primarias mediante ecuaciones de equilibrio.

El esqueleto sólido de la PCH se considera formado por una serie de fases sólidas que pueden ser estables o evolucionar con el tiempo dependiendo del proceso deletéreo a modelar. Las fases sólidas inestables evolucionan de acuerdo con leyes cinéticas químicas, que son funciones de la concentración de especies acuosas primarias y secundarias.

El único proceso de transporte considerado en el modelo es la difusión de especies acuosas en la solución de poros según la ley de Fick. Se asume que esta difusión ocurre tanto a través de los poros capilares como de los de gel. La difusividad efectiva del medio poroso continuo está determinada por las fracciones volumétricas de los diferentes componentes, que pueden evolucionar con el tiempo.

En los apartados que siguen, se describen en detalle las hipótesis y la formulación del modelo son descritas en detalle, así como su implementación numérica. Finalmente, el modelo es validado mediante la simulación de los ensayo experimentales realizados por [Duguid and Scherer \(2010\)](#), obteniéndose resultados prometedores que indican que el modelo es capaz de reproducir los aspectos más relevantes del fenómeno.

Este capítulo es mayormente una transcripción de un artículo publicado en una revista internacional por la autora y colaboradores ([Liaudat et al., 2018b](#)), enriquecida con un análisis de sensibilidad de los resultados obtenidos con la variación de algunos de los parámetros de cinética química y de la manera en que se estima la evolución de la difusividad efectiva, publicado en otro sitio ([Martínez et al., 2017](#)).

## 3.2. El modelo

### 3.2.1. Mecanismo de Reacción

El mecanismo de reacción propuesto se resume esquemáticamente en la Fig. 3.1, que representa la zona de contacto entre la pasta de cemento hidratado (PCH) y la salmuera carbonatada.

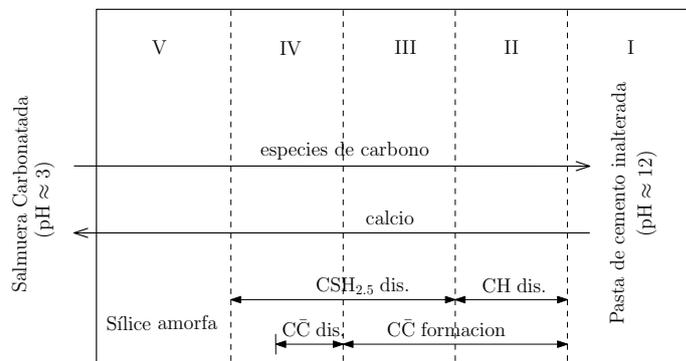
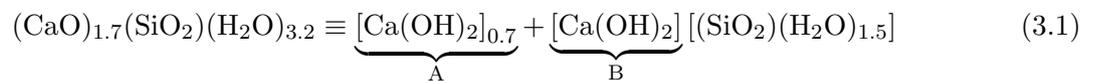


Figura 3.1: Esquema del mecanismo de carbonatación propuesto. Nota: CH = portlandita;  $\bar{C}\bar{C}$  = calcita.

La PCH se considera que está formada por cuatro fracciones volumétricas principales: silicato cálcico hidratado (C-S-H), portlandita libre, productos de hidratación inertes de la pasta de cemento que no intervienen en las reacciones consideradas (e.g. compuestos de aluminato y sulfato), y la porosidad capilar. Se asume que los poros de la PCH están totalmente saturados de agua, con concentraciones de álcalis (sodio y potasio) y cloruro resultantes de la hidratación del

cemento y del intercambio con el medio circundante. Se supone que estas condiciones, así como la presión y temperatura del sistema, permanecen constantes en todo momento durante el proceso de carbonatación.

El C–S–H es un gel amorfo con estequiometría variable con una relación molar media de calcio sobre sílice de 1.70 para cemento Portland común (Powers and Brownyard, 1946). Cuando el C–S–H se expone a una solución ácida, la degradación química tiende a disminuir la relación de Ca/Si, debido a la liberación preferencial de Ca en relación a la Si (disolución incongruente). Un enfoque habitual para modelar este comportamiento de disolución incongruente es considerar el C–S–H como una solución sólida de fases puras con estequiometría fija (Börjesson et al., 1997; Rahman et al., 1999). De manera similar en este trabajo se considera el C–S–H como una solución sólida de gel de silicato hidratado y dos fracciones de portlandita, es decir



La fracción A de portlandita se asume que tiene la misma solubilidad que la portlandita libre, por lo que se la incluye en la fracción de portlandita libre considerada en el modelo. Por el contrario, la solubilidad de la fracción B se supone algo menor que la de la portlandita libre. Finalmente, se considera que el gel de sílice amorfa es insoluble. De manera resumida, y para los propósitos de la modelación, el C–S–H ( $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{3.2}$  en notación de la química del cemento) se descompone en dos partes, por un lado, la portlandita “libre” (CH en notación de la química del cemento), y por otro lado, el C–S–H con una menor relación de Ca/Si ( $\text{CSH}_{2.5}$  en notación de la química del cemento), es decir,  $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{3.2} = 0.7\text{CH} + \text{CSH}_{2.5}$ . En este caso, el proceso de disolución del C–S–H puede representarse de manera simplificada mediante las reacciones dadas en (3.2) y (3.3). Nótese que también se podría considerar C–S–H con una relación Ca/Si diferente y sólo modificar la cantidad de portlandita libre (fracción A) presente en el C–S–H.

Cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en la salmuera, se forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), el cual se disocia posteriormente en el ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y en el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Este proceso se resume en las Reacciones (3.4) y (3.5), donde se omite la formación intermedia de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ya que su concentración es generalmente desdeñable (Langmuir, 1997). En consecuencia, la fracción molar de cada una de las especies acuosas de carbono en relación con los moles totales de carbono dependen del pH de la solución, mediante la reacción de autoionización del agua (Reacción (3.6)), como puede apreciarse en la Fig. 3.2, que será descrita en detalle más adelante en la Sec. 3.2.2.4.

El gradiente de concentración de las especies acuosas de carbono causa un proceso de difusión desde la salmuera hacia el interior de la PCH, seguido por una disminución del pH en la solución

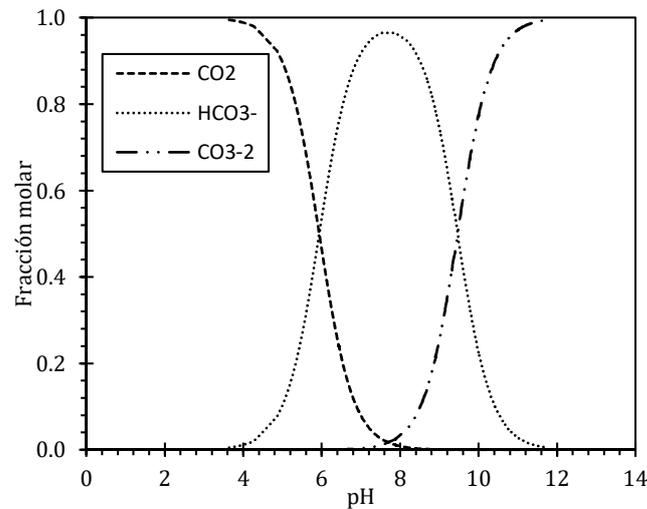
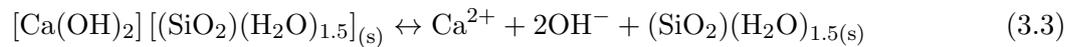


Figura 3.2: Resultado del modelo de especiación de carbono en función del pH en una salmuera 0.5 M NaCl a 50 °C.

de poros de la PCH.

A medida que el pH disminuye, la portlandita libre en contacto con la solución de poros (zona II en la Fig. 3.1) se vuelve inestable disolviéndose y aportando iones  $\text{Ca}^{2+}$  a la solución de poros (Reacción (3.2), hacia la derecha). Mientras haya portlandita en contacto con la solución de poros, el pH no disminuirá por debajo de 9 (a 50 °C). Con este pH la especie acuosa de carbono predominante es  $\text{CO}_3^{2-}$  (Fig. 3.2), que reaccionará con el  $\text{Ca}^{2+}$  resultante de la disolución de la portlandita formando calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), como resulta de la Reacción (3.7), hacia la izquierda. Nótese que la disolución de portlandita y la formación de calcita tienen efectos opuestos sobre la porosidad del material, lo que generalmente resulta en un ligero aumento de la porosidad capilar. Si las especies de carbono siguen entrando, eventualmente la portlandita libre se agotará. En consecuencia, el pH disminuirá aún más, lo que conducirá a la disolución de la portlandita presente en el  $\text{CSH}_{2.5}$  a través de la Reacción (3.3), hacia la derecha, ralentizando la formación de calcita pero sin detenerla totalmente (zona III en la Fig. 3.1). En esta zona, el balance de volumen entre la portlandita disuelta (libre y en el  $\text{CSH}_{2.5}$ ) y la calcita formada da como resultado una reducción de la porosidad neta del material. Un ingreso adicional de las especies de carbono inducirá una mayor reducción del pH, impulsando la disolución de calcita a través de la Reacción (3.7), hacia la derecha, y continuando con la disolución de la portlandita restante en el  $\text{CSH}_{2.5}$  (zona IV en la Fig. 3.1). La calcita generalmente se agota antes que la portlandita presente en el  $\text{CSH}_{2.5}$ , es decir, dentro de la zona IV. Al perder

el calcio, el  $\text{CSH}_{2.5}$  se convierte en un gel de sílice amorfa ( $\text{SH}_{1.5}$ , en notación de la química del cemento), que se supone estable en contacto con la salmuera carbonatada. En esta etapa, la PCH se encuentra totalmente degradada, prácticamente sin resistencia mecánica y con una elevada permeabilidad (zona V en la Fig. 3.1). El calcio resultante de la calcita y de la portlandita en la disolución del  $\text{CSH}_{2.5}$  aumenta localmente la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución de poros, aumentando su flujo difusivo hacia la salmuera, fuera de la PCH. Se considera que los componentes que forman los productos de hidratación inertes en el cemento permanecen inalterados a través de los procesos de carbonatación y disolución. Esto es, por supuesto, una simplificación importante del problema. Es bien sabido que las fases de aluminato y sulfato sólo son termodinámicamente estables en aguas altamente alcalinas ( $\text{pH} > 9$ ) y, por lo tanto, no son estables en contacto con la salmuera carbonatada. Sin embargo, el efecto de los procesos de disolución/formación de las fases de aluminato y sulfato no parece ser determinante en la cinética del ataque ácido, de acuerdo con el estudio numérico realizado por [Huet et al. \(2010\)](#). Además otros autores como [Brunet et al. \(2013\)](#); [Fabbri et al. \(2012\)](#); [Raouf et al. \(2012\)](#); [Shen et al. \(2013\)](#) han adoptado la misma simplificación obteniendo resultados satisfactorios.



Se supone que todos los procesos descritos anteriormente se desarrollan en un entorno totalmente saturado, en el cual se asume que el suministro de agua necesario para cualquiera de las reacciones mencionadas está disponible en cualquier momento y en cualquier punto del material. Esto, a su vez, también implica que los movimientos de agua necesarios tienen lugar a través del sistema de poros. Bajo estas condiciones, las ecuaciones descritas en la siguiente sección (Sec. 3.2), se han escrito sin tener en cuenta la ecuación del balance del agua explícitamente. Al mismo tiempo, se acepta que los movimientos del agua son lo suficientemente lentos como para que los términos advectivos no tengan que considerarse en las ecuaciones de balance de masa. Todas éstas son, por supuesto, simplificaciones que hacen que el modelo sea más manejable y más fácil de implementar, y que podrán ser revisadas en futuros desarrollos en función de los resultados obtenidos.

### 3.2.2. Formulación

#### 3.2.2.1. Balance de masa de solutos

Suponiendo que la difusión de las especies acuosas en la solución de poros obedece la ley de difusión de Fick promediada en el medio poroso saturado, y planteando la ecuación de balance de masa correspondiente, se obtienen las siguientes ecuaciones de difusión-reacción para el medio poroso continuo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial (\phi c^{ca})}{\partial t} = \nabla (D^{ca} \nabla^{ca}) + q^{ca} \\ \frac{\partial (\phi c^{ct})}{\partial t} = \nabla (D^{ct} \nabla^{ct}) + q^{ct} \\ \frac{\partial (\phi c^{cl})}{\partial t} = \nabla (D^{cl} \nabla^{cl}) \\ \frac{\partial (\phi c^r)}{\partial t} = \nabla (D^r \nabla^r) \end{array} \right. \quad (3.8)$$

donde los superíndices  $ca$ ,  $ct$ ,  $cl$  y  $r$  indican calcio, carbono total, cloruro y álcali (sodio y potasio), respectivamente,  $c^\beta$  [mol/m<sup>3</sup>] es la concentración molar de la especie acuosa  $\beta$  en solución de poros expresada en moles por unidad de volumen de solución de poros,  $\phi$  es la porosidad total del medio poroso,  $D^\beta$  [m<sup>2</sup>/s] es la difusividad efectiva de la especie acuosa  $\beta$  en el medio poroso, supuesta isotrópica ( $D_x^\beta = D_y^\beta = D^\beta$ ),  $q^\beta$  [mol/(m<sup>3</sup>s)] es la tasa de producción/consumo de la especie acuosa  $\beta$  por unidad de volumen del medio poroso, que a su vez es una función de la concentración de las especies acuosas primarias, i.e.  $q^\beta = q^\beta(c^{ca}, c^{ct}, c^{cl}, c^r)$ , y  $\nabla = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \right]^t$

La variable  $c^{ct}$  representa la suma de las concentraciones molares de las distintas especies acuosas de carbono en solución de poros, como se expresa en la Ec. (3.9), donde el superíndice  $c^0$  indica CO<sub>2</sub>,  $c^1$  indica HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  $c^2$  indica CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

$$c^{ct} = c^{c^0} + c^{c^1} + c^{c^2} \quad (3.9)$$

Las expresiones de la tasa de producción de calcio y carbono total están dadas por las Ecs. (3.10a) y (3.10b) en función de las tasas netas de producción de las especies sólidas, resultantes de las Reacciones (3.2), (3.3) y (3.7), multiplicadas por el correspondiente coeficiente

estequiométrico adimensional (igual a 1 en todas las reacciones consideradas).

$$q^{ca} = -\phi \left( \Gamma^{CH} + \Gamma^{C\bar{C}} + \Gamma^{CSH} \right) \quad (3.10a)$$

$$q^{ct} = -\phi \Gamma^{C\bar{C}} \quad (3.10b)$$

En estas expresiones,  $\Gamma^\alpha$  [mol/(m<sup>3</sup>s)] es la tasa de reacción de las especies sólidas  $\alpha$  por unidad de volumen de solución de poro (positivo para la formación de sólidos, negativo para la disolución de sólidos) y los superíndices  $CH$ ,  $C\bar{C}$  y  $CSH$  indican portlandita, calcita y CSH<sub>2.5</sub>, respectivamente.

Nótese que el cloruro y los álcalis no se producen ni se consumen en el proceso de degradación química de la PCH. Sin embargo, juegan un papel importante al modificar el pH y la fuerza iónica de la solución de poros, como se explica en la Sec. 3.2.2.3. El efecto de otras especies acuosas (principalmente especies de Mg, Fe, Al, S y Si) generalmente presentes en la solución de poros de PCH se ha despreciado.

### 3.2.2.2. Cinética química

El cálculo del término fuente/sumidero  $q^\beta$  de acuerdo con las Ecs. (3.10a) y (3.10b) requiere el establecimiento de leyes cinéticas para las Reacciones (3.2), (3.3) y (3.7) con el fin de obtener las tasas de reacción correspondientes  $\Gamma^\alpha$ . Para ello, se supone que la fuerza impulsora de la reacción de disolución/precipitación de una especie sólida  $\alpha$  es  $(\psi^\alpha - 1)$ , donde  $\psi^\alpha$  es el índice de saturación de la solución de poros con respecto a la especie sólida  $\alpha$ . Se asume también que las reacciones de disolución y precipitación no ocurren simultáneamente, sino alternativamente dependiendo del  $\psi^\alpha$ . Si  $\psi^\alpha > 1$ , la solución está sobre-saturada con respecto a la especie sólida  $\alpha$  y, en consecuencia, la reacción progresa en la dirección de precipitación. Si  $\psi^\alpha < 1$ , la solución está sub-saturada y el sólido se disuelve. Si  $\psi^\alpha = 1$ , la solución y el sólido se encuentran en equilibrio termodinámico. La ley cinética resultante está formulada de forma genérica para la especie sólida  $\alpha$  en la Ec. (3.11), donde  $k_d^\alpha$  y  $k_f^\alpha$  [mol/(m<sup>3</sup>s)] son constantes cinéticas que han de ser calibradas, y  $\mathcal{N}^\alpha$  [mol/m<sup>3</sup>] es la concentración molar de la especie sólida  $\alpha$ .

$$\Gamma^\alpha = \begin{cases} k_f^\alpha (\psi^\alpha - 1) & \text{si } \psi^\alpha \geq 1 \\ k_d^\alpha (\psi^\alpha - 1) & \text{si } \psi^\alpha < 1 \text{ y } \mathcal{N}^\alpha > 0 \\ 0 & \text{si } \psi^\alpha < 1 \text{ y } \mathcal{N}^\alpha = 0 \end{cases} \quad (3.11)$$

Estrictamente considerada, la tasa de disolución de la especie sólida  $\alpha$  debería de ser proporcional al área de la superficie de contacto entre el sólido en disolución y la solución de poros (Johannsen and Rademacher, 1999; Talman et al., 1990; Trapote-Barreira et al., 2014). Del mismo modo, la tasa de formación de calcita depende del tipo y el área de la superficie semilla disponible (Zhang and Dawe, 1998). Sin embargo, en aras de la simplicidad del modelo, se acepta la hipótesis que el área de la superficie de contacto de cada especie sólida  $\alpha$  permanece invariable e implícitamente considerada en las constantes cinéticas de disolución/precipitación. Si bien es conveniente para mantener la simplicidad del modelo, este enfoque de “primer orden” hace que las constantes cinéticas dependan de la morfología de los sólidos en contacto con la solución de poros y, en consecuencia, deban calibrarse para cada caso analizado.

Los índices de saturación considerados para las Reacciones (3.2), (3.3) y (3.7) se definen como:

$$\begin{aligned}\psi^{CH} &= \frac{a^{ca} (a^{oh})^2}{K_{sp}^{CH}} \\ \psi^{C\bar{C}} &= \frac{a^{ca} a^{c2}}{K_{sp}^{C\bar{C}}} \\ \psi^{CSH} &= \frac{a^{ca} (a^{oh})^2}{K_{sp}^{CSH}}\end{aligned}\tag{3.12}$$

donde  $a^\beta$  es la actividad termodinámica de la especie acuosa  $\beta$  en solución de poros, que se calcula como se describe en la Sec. 3.2.2.3; el superíndice *oh* indica  $\text{OH}^-$ ;  $K_{sp}^\alpha$  es la constante del producto de solubilidad de la especie sólida  $\alpha$ , que depende de la temperatura de la solución. Las constantes de los productos de solubilidad de la portlandita y la calcita pueden obtenerse fácilmente en bases de datos termodinámicas como una función de la temperatura (p. ej. Thermoddem (2014)), tal como se describe en el Apéndice A.3. En el caso del  $\text{CSH}_{2.5}$ , en cambio,  $K_{sp}^{CSH}$  necesita ajustarse con datos experimentales para la temperatura considerada, o, en ausencia de estos datos, con los resultados de un modelo de solubilidad de C–S–H más sofisticado. En esta tesis,  $K_{sp}^{CSH}$  se ha estimado en base a mediciones experimentales de las concentraciones de equilibrio de calcio en agua en contacto con C–S–H a diferentes temperaturas, obtenidas por distintos autores y resumidas por Gisby and Davies (2007). En la Tabla 3.1 se resumen los valores adoptados de  $K_{sp}^\alpha$  a 20 y 50 °C.

Tabla 3.1: Constantes del producto de solubilidad y constantes de equilibrio a 20 y 50 °C, dadas por las actividades en [mol/L]. Notas: (a) [Thermoddem \(2014\)](#); (b) [Lide \(2004, pp.8-86\)](#); (c) valor estimado.

	20 °C	50 °C	Notas
Constantes del producto de solubilidad			
$K_{sp}^{CH}$	7.562e-06	3.236e-06	(a)
$K_{sp}^{C\bar{C}}$	3.554e-09	2.007e-09	(a)
$K_{sp}^{CSH}$	7.562e-09	3.236e-09	(c)
Constantes de equilibrio			
$k_{eq}^{c0}$	4.136e-07	5.171e-07	(a)
$k_{eq}^{c1}$	4.246e-11	6.748e-11	(a)
$k_{eq}^w$	6.893e-15	5.352e-14	(b)

Si bien el gel de sílice amorfa ( $SH_{1.5}$ ) resulta de la pérdida de calcio de  $CSH_{2.5}$ , desde el punto de vista numérico este proceso se ha tratado como disolución de  $CSH_{2.5}$  y formación de  $SH_{1.5}$  ocurriendo simultáneamente y a la misma velocidad, es decir:

$$\Gamma^{SH} = -\Gamma^{CSH} \quad (3.13)$$

Nótese que la reacción inversa, es decir, la formación de  $CSH_{2.5}$  mediante la incorporación de calcio a  $SH_{1.5}$  no está permitida. Además, dado que las especies acuosas de silicato no han sido consideradas en la formulación, tampoco se permite la disolución del  $SH_{1.5}$ .

Finalmente, la ecuación de balance de masa de la especie sólida  $\alpha$  viene dada por:

$$\frac{\partial (\mathcal{N}^\alpha \mathcal{U})}{\partial t} = \phi \mathcal{U} \Gamma^\alpha \quad (3.14)$$

donde  $\mathcal{U}$  [m<sup>3</sup>] es el volumen total del medio poroso,  $\mathcal{N}^\alpha \mathcal{U}$  es la cantidad total (número total de moles) de la especie sólida  $\alpha$  y  $\phi \mathcal{U}$  es el volumen de solución de poros. Como no se esperan cambios significativos en el volumen total debido a la carbonatación, la derivada temporal de  $\mathcal{U}$  puede despreciarse.

### 3.2.2.3. Actividad termodinámica

Con el fin de tener en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal de la especie acuosa  $\beta$  en solución de poros debido a las interacciones con otras especies acuosas, la actividad  $a^\beta$  se

considera en las ecuaciones de equilibrio químico en lugar de la concentración  $c^\beta$ . La actividad y la concentración, están relacionadas por medio de un factor adimensional  $\gamma^\beta$  (coeficiente de actividad) de la siguiente manera:

$$a^\beta = \gamma^\beta c^\beta \quad (3.15)$$

En la presente formulación, los coeficientes de actividad se calculan utilizando la Ec. (3.16), donde  $z^\beta$  es el número de cargas eléctricas de la especie  $\beta$  considerada,  $I$  [mol/L] es la fuerza iónica de la solución y  $A_\gamma$  es el parámetro de Debye-Hückel. La Ec. (3.16) es la conocida ecuación de Davies con la modificación del segundo término propuesta por Samson and Lemaire (1999), con el fin de extender su aplicabilidad a soluciones con fuerzas iónicas de hasta 1.20 mol/L. La expresión de  $I$  es dada en la Ec. (3.17).

$$\log_{10} \gamma^\beta = -A_\gamma (z^\beta)^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \left( 0.2I - \frac{I^2}{24} \right) \right] \quad (3.16)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\beta} c^\beta (z^\beta)^2 \quad (3.17)$$

El parámetro de Debye-Hückel,  $A_\gamma$ , se calcula en función de la temperatura mediante la ecuación aproximada (3.18) propuesta por Pitzer (1991, p.297). Los valores de  $A_\gamma$  a 20 y 50 °C son 0.506 y 0.535, respectivamente. El efecto de la presión en  $A_\gamma$  se ha despreciado.

$$\begin{aligned} A_\gamma = & 0.17487 \times (4.1725332 - 0.1481291T^{0.5} + 1.5188505 \times 10^{-5}T^2 \\ & - 1.8016317 \times 10^{-8}T^3 + 9.3816144 \times 10^{-10}T^{3.5}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

para  $273 \leq T \leq 373$

#### 3.2.2.4. Especiación química

Las ecuaciones de equilibrio químico correspondientes a las Reacciones (3.4) a (3.6), se dan en las Ecs. (3.19) a (3.21), donde  $K_{eq}^w$ ,  $K_{eq}^{c0}$  y  $K_{eq}^{c1}$  son constantes de equilibrio dependientes de la temperatura (Tabla 3.1), y los superíndices  $h$  y  $w$  representan  $H^+$  y  $H_2O$ , respectivamente. Además, se debe cumplir la ecuación de equilibrio de cargas eléctricas de la solución de poros (Ec. (3.22)).

$$K_{eq}^{c0} = \frac{a^h a^{c1}}{a^{c0}} \quad (3.19)$$

$$K_{eq}^{c1} = \frac{a^h a^{c2}}{a^{c1}} \quad (3.20)$$

$$K_{eq}^w = a^h a^{oh} \quad (3.21)$$

$$\sum_{\beta} z^{\beta} c^{\beta} = 0 \quad (3.22)$$

Considerando estas ecuaciones además de las Ecs. (3.9), (3.15) y (3.16), es posible determinar las concentraciones de equilibrio de las especies acuosas secundarias ( $c^{c0}, c^{c1}, c^{c2}, c^{oh}, c^h$ ) en función de las concentraciones de las especies primarias ( $c^{ct}, c^{ca}, c^r, c^{cl}$ ) mediante la resolución del sistema resultante de ecuaciones no lineales. Esto se logra mediante una combinación de procedimientos analíticos y numéricos. Primero, se obtiene una ecuación polinómica única de cuarto orden en términos de  $c^h$  asumiendo valores constantes para los coeficientes de actividad, es decir, ignorando la Ec. (3.16), y operando con el resto de las ecuaciones. Luego, se adoptan los valores de prueba de los coeficientes de actividad y la ecuación polinómica se resuelve numéricamente mediante el método de bisección. Para hacerlo, las raíces buscadas se delimitan entre dos escenarios extremos, uno ácido, con  $c^{ca} = 0$ , y el otro básico, con  $c^{ct} = 0$ . Una vez que se conoce el valor  $c^h$ , el resto de las concentraciones de las especies secundarias se obtienen fácilmente, y los nuevos coeficientes de actividad correspondientes se calculan con la Ec. (3.16). Si los nuevos coeficientes de actividad difieren menos de 0.001 de los adoptados inicialmente, se finaliza el cálculo. De lo contrario, el procedimiento se repite hasta que se alcanza la convergencia. En el Apéndice A.1 se describe con más detalle el desarrollo de la formulación de especiación propuesta.

Para ilustrar las capacidades de la formulación de especiación propuesta, se presentan algunos resultados de modelado. En la Fig. 3.3a, el pH se representa en función de las concentraciones de calcio y carbono total en salmuera 0.5M NaCl a 50 °C. Se puede ver que el pH aumenta con el aumento de  $c^{ca}$  y disminuye con el aumento de  $c^{ct}$ . En la Fig. 3.3b-d, los índices de saturación se grafican para las mismas condiciones. Las líneas continuas más gruesas ( $\psi^{\alpha} = 1$ ) indican el límite entre las zonas de disolución y precipitación. En la Fig. 3.2, la especiación de carbono se representa en función del pH. Cabe señalar que el  $\text{CO}_3^{2-}$ , necesario para la formación de calcita, es la especie de carbono predominante sólo para  $\text{pH} > 10$ .

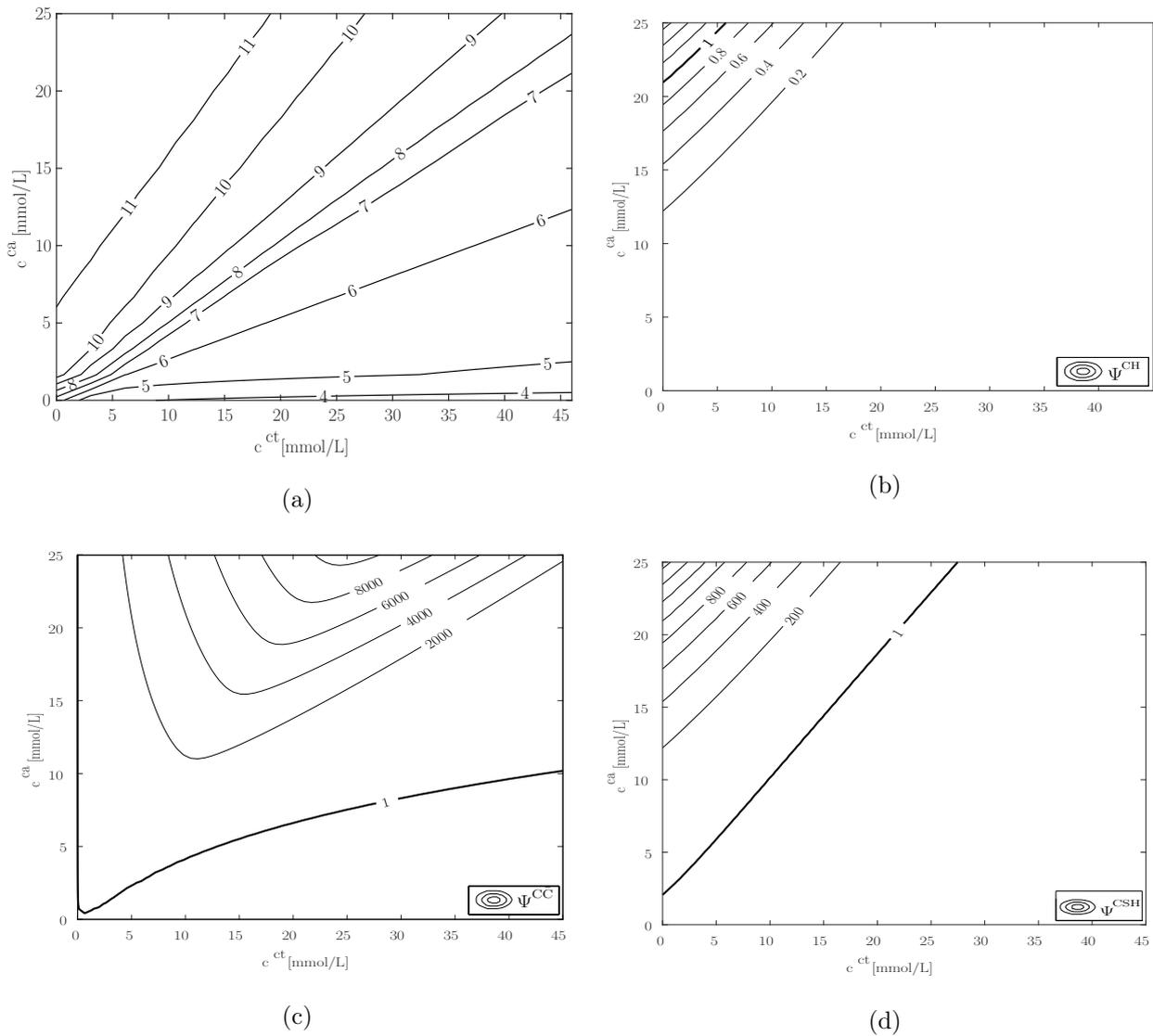


Figura 3.3: Índices de saturación y pH en función de la concentración de calcio y de carbono total en salmuera 0.5 M NaCl a 50 °C: (a) pH; (b) índice de saturación de la portlandita; (c) índice de saturación de la calcita; (d) índice de saturación de  $\text{CSH}_{2.5}$ .

### 3.2.2.5. Balance de las fracciones volumétricas

El volumen total de medio poroso  $\mathcal{U}$  [m<sup>3</sup>] viene dado por:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}^{cp} + \sum_{\alpha} \mathcal{U}^{\alpha} \quad (3.23)$$

donde  $\mathcal{U}^{\alpha}$  [m<sup>3</sup>] es el volumen de la especie sólida  $\alpha$ , y  $\mathcal{U}^{cp}$  [m<sup>3</sup>] es el volumen de poros capilares, es decir, la parte del volumen del material que no se encuentra ocupada por fases sólidas y que se asume que está ocupada por agua libre.

El volumen de la especie sólida  $\alpha$  se obtiene en función de su concentración molar con:

$$\mathcal{U}^{\alpha} = \omega^{\alpha} \mathcal{N}^{\alpha} \mathcal{U} \quad (3.24)$$

donde  $\mathcal{N}^{\alpha}$  es el número de moles de la especie sólida  $\alpha$  y  $\omega^{\alpha}$  [m<sup>3</sup>/mol] es el volumen molar aparente que resulta de:

$$\omega^{\alpha} = \frac{\eta^{\alpha}}{1 - \phi^{\alpha}} \quad (3.25)$$

En la Ec.(3.25),  $\eta^{\alpha}$  [m<sup>3</sup>/mol] es el volumen molar “específico”, y  $\phi^{\alpha}$  es la porosidad intrínseca de la especie sólida  $\alpha$ . La porosidad intrínseca se define como la relación entre el volumen de agua de gel y el volumen aparente de la fase  $\alpha$ . El agua de gel, en contraste con el agua capilar, se visualiza como aquella fracción del agua de poros que se encuentra bajo la influencia de fuerzas absorbentes (Brouwers, 2004). Nótese que para las especies cristalinas, como la portlandita o la calcita, la porosidad intrínseca es nula ( $\phi^{CH} = \phi^{C\bar{C}} = 0$ ).

Dado que se supone que la pasta de cemento hidratado está completamente saturada, el volumen total de la solución de poros ( $\mathcal{U}^{cp}$ ), que incluye agua libre y de gel, es igual al volumen total de poros, es decir:

$$\mathcal{U}^{ps} = \mathcal{U}^{cp} + \sum_{\alpha} \phi^{\alpha} \mathcal{U}^{\alpha} \quad (3.26)$$

Finalmente, la porosidad capilar  $\phi^{cp}$  y la porosidad total  $\phi$  están dadas por:

$$\phi^{cp} = \frac{\mathcal{U}^{cp}}{\mathcal{U}} \quad \text{y} \quad \phi = \frac{\mathcal{U}^{ps}}{\mathcal{U}} \quad (3.27)$$

### 3.2.2.6. Coeficientes de difusión efectiva

La difusividad efectiva de la especie acuosa  $\beta$  ( $D^\beta$ ) en una PCH saturada en agua depende fuertemente de las características de su microestructura (porosidad capilar, porosidad de gel, tortuosidad, conectividad, etc.). A medida que avanza el frente de carbonatación-disolución, la microestructura de la PCH se ve profundamente alterada, y, consecuentemente, es esperable que su difusividad efectiva sufra variaciones significativas. Con el fin de evaluar dichas variaciones, la difusividad efectiva de una especie acuosa genérica en la PCH ( $D^\beta$ ) se estima mediante la fórmula analítica propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#):

$$\begin{aligned} \frac{D^\beta}{D_0^\beta} &= \left( m_\phi + \sqrt{m_\phi^2 + \frac{\phi_c}{1-\phi_c} \left( \frac{D_s^\beta}{D_0^\beta} \right)^{1/n}} \right)^n \\ m_\phi &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{D_s^\beta}{D_0^\beta} \right)^{1/n} + \frac{\phi^{cp}}{1-\phi_c} \left( 1 - \left( \frac{D_s^\beta}{D_0^\beta} \right)^{1/n} \right) - \frac{\phi_c}{1-\phi_c} \right] \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde  $D_0^\beta$  es la difusividad de la especie  $\beta$  en agua libre, es decir, en una solución libre e infinitamente diluida. En esta ecuación se utilizan cuatro parámetros adimensionales que caracterizan la microestructura de la PCH: la porosidad capilar ( $\phi^{cp}$ ), el límite de percolación ( $\phi_c$ ), la difusividad normalizada de la fase sólida ( $D_s^\beta/D_0^\beta$ ), y el exponente de percolación ( $n$ ). Mediante el ajuste de mediciones experimentales de difusividad de cloruro en una serie de muestras de PCH, [Oh and Jang \(2004\)](#) descubrieron la existencia de algunos valores aproximadamente constantes de  $n$  y  $D_s^\beta/D_0^\beta$  para cada tipo de pasta de cemento, y que para una PCH sin aditivos minerales estos valores son  $n \approx 2.7$ ,  $D_s^\beta/D_0^\beta$  entre  $5 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-3}$ , y  $\phi_c \approx 0.17 - 0.18$ .

En el contexto de la decalcificación de la PCH es de esperar que estos parámetros se vean alterados. En particular, puede esperarse que el exponente de percolación  $n$ , que es representativo de la tortuosidad de la estructura de poros, se reduzca a medida que se disuelve el C-S-H. Para introducir este efecto,  $n$  se actualizará con la Ec. (3.29), donde  $n_i$  y  $n_f$  son los exponentes de percolación para una PCH inalterada y completamente alterada, respectivamente,  $\mathcal{U}_i^{CSH}$  es la fracción volumétrica de CSH<sub>2.5</sub> en la PCH inalterada. De esta manera, la difusividad efectiva está relacionada con la evolución de las fracciones sólidas a través de las Ecs. (3.27) y (3.28).

$$n(t) = n_i - (n_i - n_f) \left( 1 - \frac{\mathcal{U}^{CSH}(t)}{\mathcal{U}_i^{CSH}} \right) \quad (3.29)$$

Si bien [Oh and Jang \(2004\)](#) sólo validaron su fórmula con ensayos de difusión a 25 °C, se extiende

para este trabajo su aplicabilidad para 20 y 50 °C. Estas extrapolaciones se basan en los resultados de [Samson and Marchand \(2007\)](#), quienes encontraron que la relación entre la difusividad efectiva del material poroso y la difusividad en agua libre ( $D_s^\beta/D_0^\beta$ ) permanece prácticamente constante para temperaturas de entre 4 y 40 °C, indicando que un aumento en la temperatura sólo contribuye en un aumento de la agitación térmica de los iones en solución sin afectar a la microestructura de la PCH. En términos de la Ec. (3.28), esto significa que, en un rango de entre 20 a 50 °C, el único parámetro dependiente de la temperatura es el coeficiente de difusividad de la especie acuosa  $\beta$  en agua libre ( $D_0^\beta$ ).

Los coeficientes de difusividad  $D_0^\beta$  en condiciones estándar (25 °C, 0.1 MPa) pueden encontrarse fácilmente en manuales de química (por ejemplo en [Lide \(2004\)](#)). Estos coeficientes pueden extrapolarse para otras condiciones por medio de la relación de Stokes-Einstein dada en la Ec. (3.30), donde  $\mu_0$  [Pa s] es la viscosidad del medio acuoso y T [°K] es la temperatura absoluta ([Yuan-Hui and Gregory, 1974](#)). Los coeficientes de difusividad en agua libre en condiciones estándar de las especies acuosas consideradas en este modelo se dan en la Tabla 3.2, además de los coeficientes de difusión calculados con la Ec. (3.30) para 20 y 50 °C, con la viscosidad del agua obtenida de [Kestin et al. \(1981\)](#).

$$\left(\frac{D_0^\beta \mu_0}{T}\right)_{T_1} = \left(\frac{D_0^\beta \mu_0}{T}\right)_{T_2} \quad (3.30)$$

Tabla 3.2: Coeficientes de difusión [ $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s] para las especies acuosas en agua libre a diferentes temperaturas. Las difusividades en agua libre a 25 °C se obtuvieron de [Lide \(2004\)](#). Las difusividades en agua libre a 20 y 50 °C han sido extrapoladas utilizando la relación de Stokes-Einstein con las viscosidades de agua dadas por [Kestin et al. \(1981\)](#).

Especies- $\beta$	Símbolos	20 °C	25 °C	50 °C
CO <sub>2</sub> (aq)	$D_0^{c0} \approx D_0^{ct}$	1.668	1.910	3.368
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$D_0^{c1}$	1.035	1.185	2.090
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$D_0^{c2}$	0.806	0.923	1.628
Ca <sup>2+</sup>	$D_0^{ca}$	0.692	0.792	1.397
Cl <sup>-</sup>	$D_0^{cl}$	1.775	2.032	3.583
Na <sup>+</sup>	$D_0^r$	1.165	1.334	2.353
K <sup>+</sup>	$D_0^r$	1.709	1.957	3.451

Dado que en la Ec. (3.8) la difusión de las tres especies acuosas de carbono se modela mediante una única variable de campo ( $c^{ct}$ ), es necesario adoptar un coeficiente de difusión representativo  $D_0^{ct}$ . Mediante el ajuste de resultados experimentales (ver Sec. 3.3.4), se ha encontrado que el coeficiente a ser utilizado para el carbono total debe ser parecido al coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$ , es decir  $D_0^{c0} \approx D_0^{ct}$ .

### 3.2.3. Implementación numérica

La formulación descrita en la sección anterior, se ha implementado en el programa de Elementos Finitos DRACFLOW, desarrollado por el grupo de investigación de Mecánica de Materiales de la UPC (MECMAT). Este programa ha sido utilizado previamente para modelar distintos problemas de durabilidad en el hormigón, como contracción por secado (Idiart et al., 2011b), ataque sulfático externo (Idiart et al., 2011a), reacción álcali-sílice (Liaudat et al., 2018a) y exposición a altas temperaturas (Rodríguez et al., 2017).

La discretización espacial de la Ec. (3.31) mediante el Método de los Elementos Finitos (MEF) da como resultado la siguiente ecuación matricial para unas condiciones de contorno determinadas:

$$\mathbf{E}\mathbf{c} + \mathbf{S}\dot{\mathbf{c}} - \mathbf{Q} = \mathbf{0} \quad (3.31)$$

donde  $\mathbf{E}$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] es la matriz de difusividad efectiva,  $\mathbf{S}$  [ $\text{m}^3$ ] es la matriz capacidad,  $\mathbf{Q}$  [ $\text{mol}/\text{s}$ ] es el vector sumidero/fuente, y  $\mathbf{c}$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] y  $\dot{\mathbf{c}}$  [ $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ ] son los vectores de concentración nodal y la tasa de concentración nodal, respectivamente. Si el problema ha de resolverse entre un tiempo,  $t_0$ , y un tiempo final,  $t_f$ , se considera una partición de este intervalo de tiempo  $[t_0, t_f]$ , que resulta en una serie de incrementos de tiempo  $\Delta t_{n+1} = t_{n+1} - t_n$ . En cada incremento de tiempo, el balance de masa debe ser garantizado, es decir:

$$\mathbb{I}_{n+1} = \int_0^{\Delta t_{n+1}} [\mathbf{E}(\tau)\mathbf{c}(\tau) + \mathbf{S}(\tau)\dot{\mathbf{c}}(\tau)] d\tau - \int_0^{\Delta t_{n+1}} \mathbf{Q}(\tau) d\tau = \mathbf{0} \quad (3.32)$$

donde  $\tau = t - t_n$  con  $0 \leq t \leq t_{n+1}$ . Al discretizar temporalmente esta ecuación integral (Ec. (3.32)), y suponiendo una variación lineal de  $\mathbf{c}(\tau)$  en  $\Delta t_{n+1}$  entre  $\mathbf{c}_n = \mathbf{c}(t_n)$  y  $\mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}(t_{n+1})$ , el problema numérico se reduce a encontrar el vector  $\mathbf{c}_{n+1}$  que minimiza el vector  $\mathbb{I}_{n+1}$ , lo cual se realiza mediante el procedimiento numérico de Newton-Raphson. La primera integral de la Ec. (3.32) se discretiza mediante la generalización de la regla del trapecio con un factor de ponderación  $\theta$ , que en este trabajo se toma como  $\theta = 1$  (Método Euler implícito). La segunda integral, requiere una integración más precisa debido a los cambios bruscos en las tasas de reacción química. En vez

de considerarse una variación lineal de  $Q$  en  $\Delta t_{n+1}$ , la segunda integral se obtiene haciendo la hipótesis que las concentraciones varían linealmente en  $\Delta t_{n+1}$ , subdividiendo los incrementos de tiempo  $\Delta t_{n+1}$  en un número de subincrementos y calculando las tasas de reacción  $\Gamma^\alpha$  durante cada uno de esos subincrementos con la concentración a la mitad del tiempo del subincremento. Con estas simplificaciones, la integral se resuelve analíticamente en cada subincremento. Más detalles sobre la implementación numérica del modelo puede consultarse en [Liaudat \(2018\)](#).

### 3.3. Resultados de modelación

Con el propósito de validar la formulación propuesta, se han simulado ensayos experimentales de degradación de cementos de pozos debido a la exposición a salmuera carbonatada realizados por [Duguid and Scherer \(2010\)](#). Complementariamente, se ha analizado la sensibilidad de los resultados obtenidos a distintos parámetros del modelo

#### 3.3.1. Los experimentos

Los experimentos consistieron en colocar unas probetas de PCH cilíndricas en un reactor con un flujo continuo de salmuera 0.5 M NaCl carbonatada, que es inyectado en la parte inferior del reactor y extraído en la parte superior (ver Fig. 3.4).

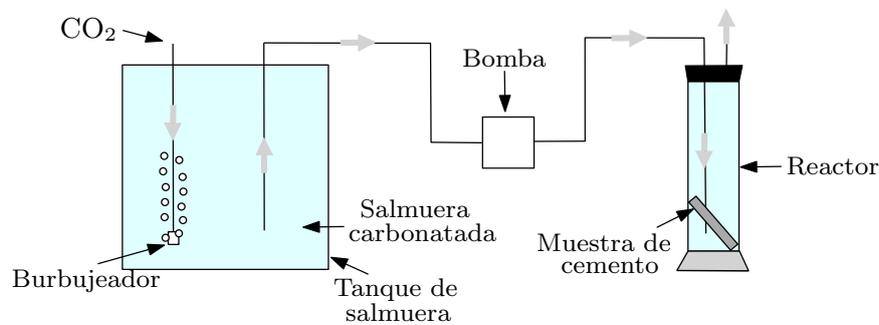


Figura 3.4: Configuración esquemática del ensayo experimental de [Duguid and Scherer \(2010\)](#).

Los experimentos fueron realizados a dos temperaturas diferentes (20 y 50 °C) y para dos pH distintos en la solución de salmuera carbonatada a temperatura ambiente (pH 2.4 y pH 3.7), con el fin de estudiar la sensibilidad del proceso de degradación a estos parámetros. La solución con pH de 3.7, se obtuvo saturando con  $\text{CO}_2$  la salmuera 0.5 M NaCl carbonatada a temperatura ambiente. En

cambio, la solución con pH de 2.4 se obtuvo agregando ácido clorhídrico (HCl) a la solución con pH de 3.7. Los autores del experimento no especifican que concentraciones de dióxido de carbono y de ácido clorhídrico fueron necesarias para alcanzar los valores de pH prescritos. Las probetas de PCH se realizaron con cemento clase H (API, *API Spec. 10A (2002)*) con una relación agua/cemento de 0.38, utilizando unos moldes cilíndricos de 7.5 mm de diámetro y 200 mm de longitud. Una vez desmoldadas, las probetas se curaron durante 12 meses en una solución 0.5 M NaCl antes de exponerlas a salmuera carbonatada. Un grupo de probetas se curó a 20 °C y otro a 50 °C. Después del periodo de curado, se midieron la porosidad total y la densidad aparente, siendo 47% y 1.95 g/cm<sup>3</sup> para las probetas curadas a 20 °C, y 48% y 1.80 g/cm<sup>3</sup> para las probetas curadas a 50 °C.

La evolución del frente de degradación fue seguida mediante el procedimiento de cortar pequeñas muestras del cilindro de cemento en el reactor en distintos momentos a lo largo experimento. Sobre estas muestras, se realizaron mediciones visuales de la profundidad de avance de los diferentes frentes de degradación. En la Fig. 3.5 pueden apreciarse los frentes de degradación desarrollados en dos secciones transversales correspondientes a probetas expuestas a 20 y 50 °C. Las coronas con distinta coloración en estas secciones se corresponden con las zonas delimitadas en la Fig. 3.1, a saber:

**Corona marrón.** Se corresponde a la zona con sílice amorfa en contacto directo con la salmuera carbonatada. Se trata de una zona completamente decalcificada, con alta porosidad y prácticamente sin resistencia mecánica (zona V de la Fig. 3.1).

**Corona blanca.** Se corresponde a la zona de carbonatación. Es la zona donde tiene lugar la precipitación de calcita, asociada con una apreciable disminución de la porosidad (zonas II y III de la Fig. 3.1).

**Corona gris.** Se corresponde a la zona de disolución de la portlandita (zona II de la Fig. 3.1).

**Corona gris oscuro.** Se corresponde a la zona inalterada de la PCH (zona I de la Fig. 3.1).

### 3.3.2. Condiciones y parámetros

Las probetas cilíndricas se han simulado como un problema axisimétrico en 1D, es decir, sólo se considera la existencia de difusión radial en la probeta. Esta simplificación se justifica por la alta relación de longitud/diámetro de las probetas. El radio de la probeta de 3.75 mm, se discretizó espacialmente con 50 elementos finitos lineales de igual tamaño. Todas las simulaciones se realizaron para un tiempo total de 720 h (30 días), discretizado en incrementos de 0.2 h.

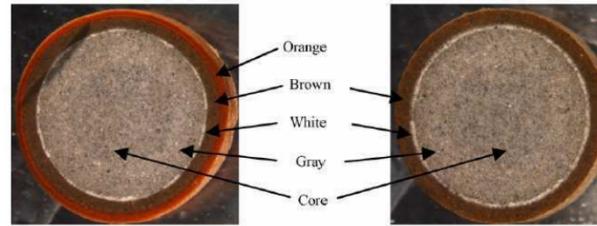


Figura 3.5: Diferentes zonas debidas al mecanismo de carbonatación expuestas en una salmuera carbonatada a pH de 2.7 (izquierda) y de 3.7 (derecha) a 50 °C (Duguid and Scherer, 2010).

Como condiciones de contorno, se impusieron flujos difusivos normales  $j^\beta$  [mol/(m<sup>2</sup>s)] (condición de contorno de Neumann) en el extremo exterior de la muestra ( $\partial\Omega$ ) de acuerdo con la Ec. (3.33), donde  $c_e^\beta$  es la concentración de la especie acuosa  $\beta$  en la salmuera carbonatada que rodea la muestra y  $h$  [m/s] es el coeficiente de “convección”, que se asume igual para todas las especies acuosas consideradas, además de mantenerse constante durante la simulación. El valor de  $h$  adoptado para todas las simulaciones realizadas es de 0.006 m/s. En la configuración experimental (Fig. 3.4), la salmuera carbonatada es renovada continuamente en el reactor, con el fin de mantener las condiciones de exposición lo más constantes posibles. Sin embargo, las mediciones de pH y concentración de calcio del efluente durante los ensayos muestran algunas variaciones. La introducción de estas variaciones en el modelo en simulaciones preliminares no introdujo cambios significativos en los resultados. En consecuencia, y por simplicidad, se acepta la hipótesis que los valores prescritos de  $c_e^\beta$  permanecen constantes durante los ensayos.

$$j^\beta = h(c^\beta - c_e^\beta) \quad \text{en } \partial\Omega \quad (3.33)$$

Dado que las concentraciones de CO<sub>2</sub> y HCl en la salmuera carbonatada no consta en el artículo, ha sido necesario estimarlas simulando el procedimiento seguido por Duguid and Scherer (2010). Para ello, se ha considerado una solución 0.5 M NaCl a temperatura ambiente (asumida de 20 °C), en la que va agregándose CO<sub>2</sub> hasta alcanzar el pH prescrito de 3.7, manteniendo la concentración de calcio igual a cero. Esto resulta en una concentración de carbono total de 46 mmol/L, que es un valor cercano a la solubilidad de CO<sub>2</sub> en un solución de 0.5 M NaCl a 20 °C y 1 bar, de acuerdo con el modelo de solubilidad de CO<sub>2</sub> de Duan and Sun (2003). Posteriormente, manteniendo esta concentración de carbono total se va agregando cloruro a la solución hasta alcanzar el pH prescrito de 2.4, dando como resultado una concentración de cloruro de 504 mmol/L. Dado que Duguid and Scherer (2010) no han proporcionado ninguna información explícita ni implícita sobre

la composición de la salmuera carbonatada a 50 °C, y que tampoco está claro cuál fue la presión del gas durante los ensayos, se supone también que las concentraciones estimadas de carbono total y cloruro en la salmuera carbonatada fueron las mismas a ambas temperaturas del ensayo. La composición estimada de la salmuera carbonatada utilizada para cada uno de los ensayos se resume en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Condiciones de exposición en cada uno de los ensayos considerados.

Id Ensayo	Temperatura °C	pH a 20 °C	$c^{cl}$ mmol/L	$c^{ca}$ mmol/L	$c^r$ mmol/L	$c^{ct}$ mmol/L
A	50	2.4	504	0	500	46
B	20	2.4	504	0	500	46
C	50	3.7	500	0	500	46
D	20	3.7	500	0	500	46

La prolongada exposición de las probetas durante la etapa de curado a una salmuera 0.5 M NaCl, permite suponer que, al inicio de la exposición en salmuera carbonatada, la concentración de álcalis y de cloruro es homogénea en la solución de poros del material e igual que la de la salmuera, es decir,  $c^r = 500$  mmol/L y  $c^{cl} = 500$  mmol/L. La concentración inicial de calcio en la solución de poros del material viene dada por la concentración de equilibrio de la portlandita en contacto con salmuera 0.5 M NaCl a 20 °C ( $c^{ca} = 26.69$  mmol/L) y a 50 °C ( $c^{ca} = 20.95$  mmol/L).

La determinación de la concentración inicial de los compuestos sólidos se ha realizado en dos pasos. El primer paso consistió en estimar la cantidad inicial de los productos de hidratación del cemento en las muestras de pasta de cemento usando las expresiones dadas por [Brouwers \(2004, 2005\)](#), que están basadas en el trabajo de [Powers and Brownyard \(1946\)](#). Al introducir la composición del cemento (no hidratado) y la relación a/c de la pasta, estas expresiones nos permiten estimar las cantidades de los diferentes productos de hidratación, así como las diferentes fracciones de porosidad (porosidad de gel y porosidad capilar). Debido a que [Duguid and Scherer \(2010\)](#) no han especificado la composición del cemento utilizado, se adopta la siguiente composición típica del cemento API clase H ([API Spec. 10A, 2002](#)): 50 wt % C<sub>3</sub>S, 30 wt % C<sub>2</sub>S, 5 wt % C<sub>3</sub>A, 12 wt % C<sub>4</sub>AF, y un 3 wt % de otros (CaO libre, MgO, etc). Las fórmulas propuestas por Brouwers fueron obtenidas para pastas de cemento curadas a temperatura ambiente, por lo que no son estrictamente aplicables a las muestras de pasta de cemento curadas a 50 °C. Además, pueden

esperarse cambios significativos en las microestructuras al aumentar la temperatura de curado. En particular, a medida que aumenta la temperatura de curado, la cantidad de agua de gel en el C-S-H disminuye, lo que a su vez determina un aumento en la densidad del C-S-H y, en consecuencia, también en la porosidad capilar de la PCH (Gallucci et al., 2013). A falta de más información sobre este aspecto, la aplicabilidad de las expresiones dadas por Brouwers se extiende para las PCH curadas a 50 °C, incrementando la densidad de  $C_{1.7}SH_{3.2}$  y reduciendo la cantidad de agua de gel dada por Brouwers por una proporción similar a la observada por Gallucci et al. (2013).

Las composiciones obtenidas para las muestras curadas a 20 y 50 °C, suponiendo un factor de madurez (grado de hidratación) de 0.90, se resumen en la Tabla 3.4, así como la fracción volumétrica de poros capilares. Ha sido necesario agregar un volumen adicional de vacíos a las fracciones de volumen dadas por las expresiones de Brouwers para alcanzar las porosidades totales y las densidades aparentes medidas por Duguid and Scherer (2010). Esto podría indicar que algo de aire quedó atrapado en las probetas en el proceso de colado. También se exploró la posibilidad alternativa de considerar un factor de madurez más bajo tal que, según las fórmulas de Brouwers, resulten en las porosidades observadas. Este procedimiento conduce a factores de madurez muy bajos del orden de 0.35, claramente irreales para probetas curadas en agua para un período de 1 año, por lo que esta alternativa fue descartada. Las densidades y porosidades correspondientes a la composición calculada son 1.96 y 0.47 para las probetas curadas a 20 °C y 1.88 y 0.48 para las probetas curadas a 50 °C. Estos valores son valores similares a los informados por Duguid and Scherer (2010) (y también dados en la Sec. 3.3.1).

Investigaciones experimentales recientes realizadas por Muller et al. (2012, 2013) han demostrado que la suposición del modelo de Powers and Brownyard (1946) (y, en consecuencia, de las fórmulas de Brouwers (2004, 2005)) de una densidad aparente constante para el C-S-H formado puede no ser correcta. Los resultados de Müller indican que el C-S-H (sólido + gel de agua) se densifica progresivamente a medida que avanza la hidratación del cemento. Si bien esto puede llevar a diferencias no desdeñables en la predicción de la porosidad capilar/gel a una edad temprana, los mismos Muller et al. (2012, 2013) señalan que el modelo de Powers y Brownyard da buenos resultados para edades avanzadas (grados de hidratación altos), como las consideradas en este trabajo.

En un segundo paso, se recalculan las composiciones dadas en la Tabla 3.4 en términos de los compuestos sólidos considerados en el modelo, presentados en la Tabla 3.5. El  $C_{1.7}SH_{3.2}$  se ha dividido en  $CSH_{2.5}$  y CH, tal y como se explica en la Sec. 3.2.1. El volumen molar del  $CSH_{2.5}$  se calcula restando el volumen del CH separado y suponiendo que el volumen de agua de gel por

Tabla 3.4: Composición estimada de la pasta de cemento hidratado curada a 20 y 50 °C utilizada en los experimentos de [Duguid and Scherer \(2010\)](#). Los valores entre paréntesis corresponden a 50 °C. Los volúmenes molares a 20 °C son los dados por [Brouwers \(2004, 2005\)](#).

	$\mathcal{N}^\alpha$ $10^3 \text{mol/m}^3$	$\omega^\alpha$ $10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$	$\mathcal{U}^\alpha$ $\text{m}^3/\text{m}^3$
$\text{C}_{1.7}\text{SH}_{3.2}$	3.728 (3.640)	94.58 (81.45)	0.353 (0.296)
CH	4.028 (3.933)	33.05 (33.05)	0.133 (0.130)
$\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$	0.268 (0.261)	285.02 (285.02)	0.076 (0.075)
$\text{C}_4\text{AH}_{22}$	0.201 (0.196)	419.45 (419.45)	0.084 (0.082)
Otros sólidos	N.A.	N.A.	0.098 (0.064)
Poros capilares	N.A.	N.A.	0.100 (0.177)
Otros huecos	N.A.	N.A.	0.157 (0.176)
		SUM	1.000 (1.000)

mol de C–S–H es el mismo para  $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{3.2}$  y para  $\text{CSH}_{2.5}$ . Los volúmenes de  $\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{22}$  y “otros” se agrupan en el componente “PC inerte”. El número de moles de PC inerte se obtiene asignando un valor ficticio de volumen molar. Se acepta que la porosidad del gel es la misma en el  $\text{CSH}_{2.5}$ , el CP inerte y el  $\text{SH}_{1.5}$ , con un valor adoptado tal que se obtenga el mismo volumen total de poros de gel calculado con las fórmulas de Brouwers.

Para el cálculo de la difusividad efectiva (Sec. 3.2.2.6), se adoptan los siguientes parámetros a fin de reproducir los resultados experimentales:  $n_i = 2.7$ ,  $n_f = 0.1$ ,  $\phi_c = 0.18$ ,  $D_s^\beta/D_0^\beta = 1 \times 10^{-3}$  para las muestras curadas a 20 °C y  $D_s^\beta/D_0^\beta = 1 \times 10^{-4}$  para las muestras curadas a 50 °C. Puede esperarse una menor difusividad en la fase sólida  $D_s^\beta$  en pastas de cemento curadas a temperaturas más altas debido a la reducción de la porosidad del gel reportada por [Gallucci et al. \(2013\)](#). Sin embargo, la difusividad efectiva en las muestras curadas a 50 °C es mayor que la de las curadas a 20 °C, ya que el efecto del aumento de la porosidad capilar es determinante. Las difusividades de las especies de calcio y carbono en salmuera a 20 y 50 °C son las que figuran en la Tabla 3.2. Para la variable de carbono total, se asume  $D_0^{tc} = D_0^{c0}$ . La difusividad adoptada para los álcalis ( $D_0^r$ ) es irrelevante para estos casos, como se explica más adelante en la Sec. 3.3.4.

Finalmente, las constantes de los productos de solubilidad ( $K_{sp}^\alpha$ ) y las constantes de equilibrio ( $k_{eq}^\alpha$ ) utilizadas en las simulaciones son las que se dan en la Tabla 3.1, y las constantes cinéticas utilizadas para ajustar los resultados experimentales se dan en la Tabla 3.6. En el proceso de

Tabla 3.5: Concentración inicial y parámetros volumétricos de los componentes sólidos considerados en el modelo para la pasta de cemento hidratado curada a 20 y 50 °C. Los valores entre paréntesis corresponden a 50 °C.

	$\mathcal{N}^\alpha$ 10 <sup>3</sup> mol/m <sup>3</sup>	$\omega^\alpha$ 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol	$\phi^\alpha$ m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	$\mathcal{U}^\alpha$ m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
CSH <sub>2.5</sub>	3.73 (3.64)	71.4 (58.3)	0.406 (0.290)	0.266 (0.212)
CH	6.64 (6.48)	33.1 (33.1)	0.000 (0.000)	0.219 (0.214)
PC inerte	2.58 (2.20)	100.0 (100.0)	0.406 (0.290)	0.258 (0.220)
C $\bar{C}$	0.00 (0.00)	36.9 (36.9)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
SH <sub>1.5</sub>	0.00 (0.00)	52.6 (50.4)	0.406 (0.290)	0.000 (0.000)
Poros capilares	N.A.	N.A.	1.000 (1.000)	0.256 (0.353)
			SUM	1.000 (1.000)

calibración, se ha encontrado que las constantes cinéticas no varían significativamente con la temperatura y, por lo tanto, se utilizan los mismos valores para los ensayos a 20 y 50 °C. La constante cinética de formación de la portlandita no se indica ya que su índice de saturación permanece muy por debajo de 1 en todas las simulaciones. Como ya se indicó en la Sec. 3.2.2.2 la formación del CSH<sub>2.5</sub> no está permitida en el modelo.

Tabla 3.6: Constantes cinéticas utilizadas durante las simulaciones dadas en [mol/(m<sup>3</sup> h)].

$k_d^{CH}$	$k_d^{C\bar{C}}$	$k_d^{CSH}$	$k_f^{C\bar{C}}$
1.000E+02	5.000E+02	2.000E+01	5.000E-02

### 3.3.3. Procedimiento de calibración

En esta sección, se resume el procedimiento de calibración seguido para la obtención de los parámetros desconocidos del modelo. Este procedimiento de calibración consta de dos pasos. El primer paso consistió en estimar independientemente:

- El producto de saturación de CSH<sub>2.5</sub> ( $K_{sp}^{CSH}$ ) a 20 y 50 °C mediante comparación con los resultados experimentales de la literatura, como se explica en la Sec. 3.2.2.2.

- Las concentraciones totales de carbono y cloruro ( $c^{ct}, c^{cl}$ ) en las salmueras carbonatadas utilizadas en los experimentos mediante el ajuste de los valores medidos de pH, como se explica en la Sec. 3.3.2.
- Las fracciones volumétricas iniciales en las muestras de cemento ( $U^\alpha$ ) y las correspondientes porosidades total ( $\phi$ ) y capilar ( $\phi^{cp}$ ) mediante el ajuste de los valores medidos de densidad y porosidad total, como se explica en la Sec. 3.3.2.

En el segundo paso, se calibraron los siguientes parámetros a fin de ajustar los resultados experimentales de los Ensayos C (pH 3.7, 50 °C) y D (pH 3.7, 20 °C):

- Coeficiente de “convección”:  $h$
- Parámetros de difusión:  $n_i, n_f, D_s^\beta/D_0^\beta$
- Constantes cinéticas:  $k_f^{C\bar{C}}, k_d^{CSH}, k_d^{C\bar{C}}, k_d^{CH}$

Como parte de este segundo paso, se realizó un análisis preliminar de sensibilidad para cada uno de los parámetros calibrados a fin de guiar el proceso de calibración. Parte de este análisis de sensibilidad se presenta en la Sec. 3.3.5. Los resultados experimentales de los Ensayos A y B se predijeron posteriormente con el modelo utilizando los parámetros calibrados, obteniéndose un ajuste satisfactorio, como se describe en la siguiente Sec. 3.3.4.

### 3.3.4. Resultados

En la Fig. 3.6, se presentan los perfiles radiales calculados de las concentraciones de carbono total, calcio y cloruro en la solución de poros, así como del pH correspondiente, a diferentes tiempos del Ensayo A (pH 2.4 a 50 °C). Dado que las reacciones consideradas no producen ni consumen álcalis y que la concentración inicial es la misma que en la salmuera y en la solución de poros, la concentración de álcalis permanece constante en 500 mmol/L durante el ensayo.

La forma sigmoidea de los perfiles de carbono total se debe al efecto combinado de, por un lado, el consumo/producción de carbono acuoso asociado con la formación/disolución de calcita y, por otro lado, el aumento de la difusividad efectiva en las zonas degradadas. En los perfiles a 25 y 30 días, la concentración de carbono total aumenta ligeramente por encima de la concentración límite debido al efecto combinado de la disolución de calcita y al aumento de la concentración de carbono total en el eje de simetría de la muestra.

Debido a su alta difusividad efectiva y a la ausencia de términos sumidero, la concentración de cloruro alcanza rápidamente el equilibrio con la concentración en el borde.

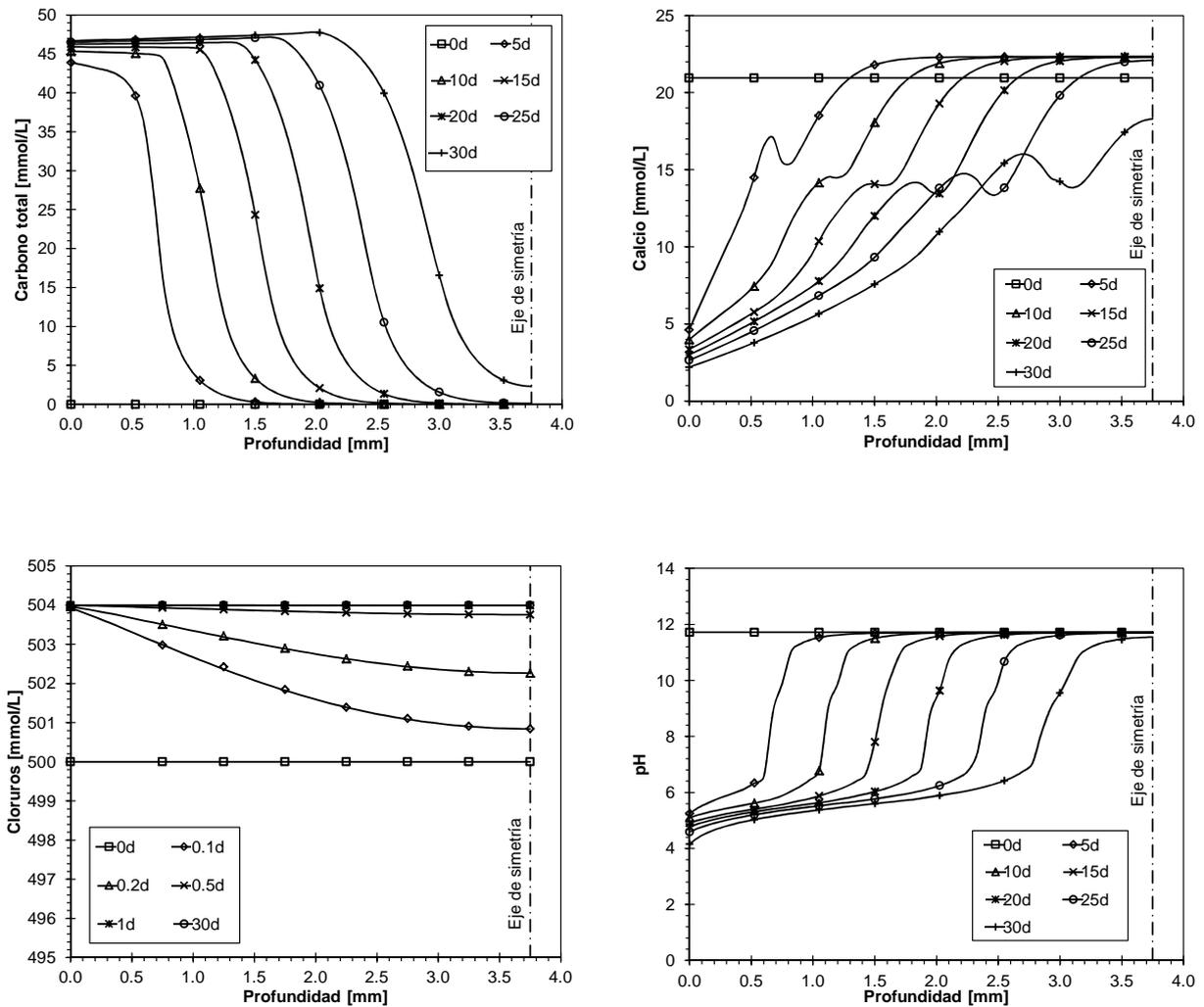


Figura 3.6: Perfiles radiales calculados de las concentraciones de carbono total, calcio y cloruros en solución de poros, así como del pH correspondiente, para el Ensayo A (pH de 2.4 a 50 °C).

El contenido inicial de calcio en la muestra corresponde a la concentración de saturación para la disolución de portlandita en una salmuera 0.5M NaCl a 50 °C. Al principio, la rápida entrada de cloruro reduce el pH en la zona inalterada provocando la disolución de portlandita hasta alcanzar la nueva concentración de equilibrio de calcio. Mientras queda algo de portlandita por disolver, la concentración de calcio permanece por encima de 20 mmol/L, pero una vez agotado el contenido de portlandita, la concentración de calcio se reduce progresivamente hacia el borde de la muestra, con la excepción de los picos locales debido a la formación de calcita y la subsiguiente disolución de  $\text{CSH}_{2.5}$ , como se explica más adelante. Nótese que la condición de contorno impuesta (Ec. (3.33)) implica que las concentraciones en el borde no son constantes sino que progresan hacia las concentraciones en la salmuera carbonatada ( $c_e^\beta$ ).

Los perfiles de pH están determinados principalmente por los perfiles de carbono total y de calcio, pasando de un pH por encima de de 11.5 en la zona inalterada a menos de 5 en el borde de la probeta, con una marcada caída coincidente con el agotamiento de la portlandita.

La evolución temporal de las seis fracciones volumétricas consideradas en el modelo a una profundidad de 1.50 mm se presenta en la Fig. 3.7. En esta figura puede apreciarse claramente la decalcificación progresiva del material debido a la disolución de portlandita y  $\text{CSH}_{2.5}$  hasta que sólo queda sílice amorfa. La precipitación de calcita reduce momentáneamente la porosidad del material, pero posteriormente se ve aumentada sustancialmente.

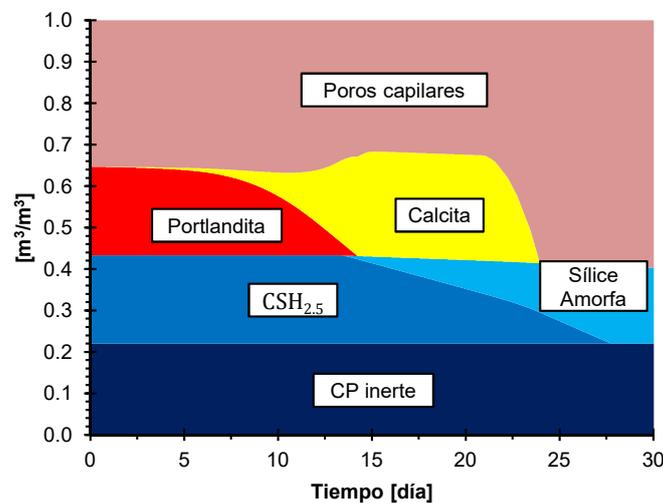


Figura 3.7: Evolución temporal de las fracciones volumétricas a una profundidad de 1.50 mm para el Ensayo A (pH 2.4 y 50 °C).

En la Fig. 3.8, los perfiles radiales calculados de diferentes variables del modelo para el Ensayo A (pH 2.4 y 50 °C) tras 15 días de exposición se trazan juntos para hacer evidentes las relaciones existentes entre ellos. En la Fig. 3.8a se presenta la evolución de las fracciones volumétricas y de la difusividad efectiva de carbono total. En la Fig. 3.8b se presentan los perfiles radiales de las diferentes especies acuosas de carbono. Y finalmente, en la Fig. 3.8c, se presentan juntos los perfiles de los índices de saturación de las especies sólidas consideradas y del pH.

En estos perfiles, se pueden distinguir las cinco zonas características del mecanismo de carbonatación descritas en la Sec. 3.2.1. La primera zona (I) corresponde al material inalterado en el interior de la probeta. Aunque algo de carbono ha alcanzado esta zona, la cantidad es tan baja que no se percibe ninguna alteración significativa del material.

En la segunda zona (II), la concentración de carbono es mayor, lo que lleva a la disolución de portlandita y al consiguiente aumento de la concentración de calcio en la solución de poros (Fig. 3.6 a 15 días). Nótese que la portlandita actúa como un tampón (*buffer*) de pH, manteniéndolo muy por encima de 10. Para este rango de pH, la especie de carbono preponderante es  $\text{CO}_3^{2-}$ , lo que permite la formación de calcita (Reacción (3.7), hacia la izquierda). La disolución simultánea de portlandita y la formación de calcita tienen el efecto neto de un ligero aumento de la porosidad del material y, en consecuencia, de su difusividad efectiva, como se observa en la Fig. 3.8a.

La tercera zona (III) está marcada por una fuerte caída del pH en la solución de poros debido a una concentración aún mayor de carbono y al agotamiento de la portlandita. A medida que el pH disminuye, el índice de saturación de  $\text{CSH}_{2.5}$  disminuye, eventualmente por debajo de 1 a un pH cercano a 10, lo cual provoca su disolución (Fig. 3.8c y Fig. 3.3d en la Sec. 3.2.2.4). Del mismo modo, el índice de saturación de la calcita disminuye varios órdenes, lo que resulta en una tasa de formación prácticamente nula. Nótese que la formación adicional de calcita sólo ocurre mientras el pH permanece por encima de 8, ya que por debajo de 8 prácticamente no hay  $\text{CO}_3^{2-}$  en la solución de poros. La combinación de la producción de calcio debido a la disolución de  $\text{CSH}_{2.5}$  con el final de su consumo para la formación de calcita da como resultado un pico local de concentración de calcio en solución, apreciable en la Fig. 3.6. El balance volumétrico en esta zona debido a la formación de calcita y la disolución de  $\text{CSH}_{2.5}$  causa una reducción adicional de la porosidad, que alcanza su valor mínimo en esta zona (Fig. 3.8a).

La cuarta zona (IV) está marcada por una reducción adicional de pH que lleva al índice de saturación de calcita por debajo de 1, desencadenando una rápida disolución de la calcita previamente formada (Fig. 3.8c). Simultáneamente, la disolución de  $\text{CSH}_{2.5}$  continúa. El efecto conjunto de ambos procesos de disolución da como resultado un marcado aumento de la porosidad del ma-

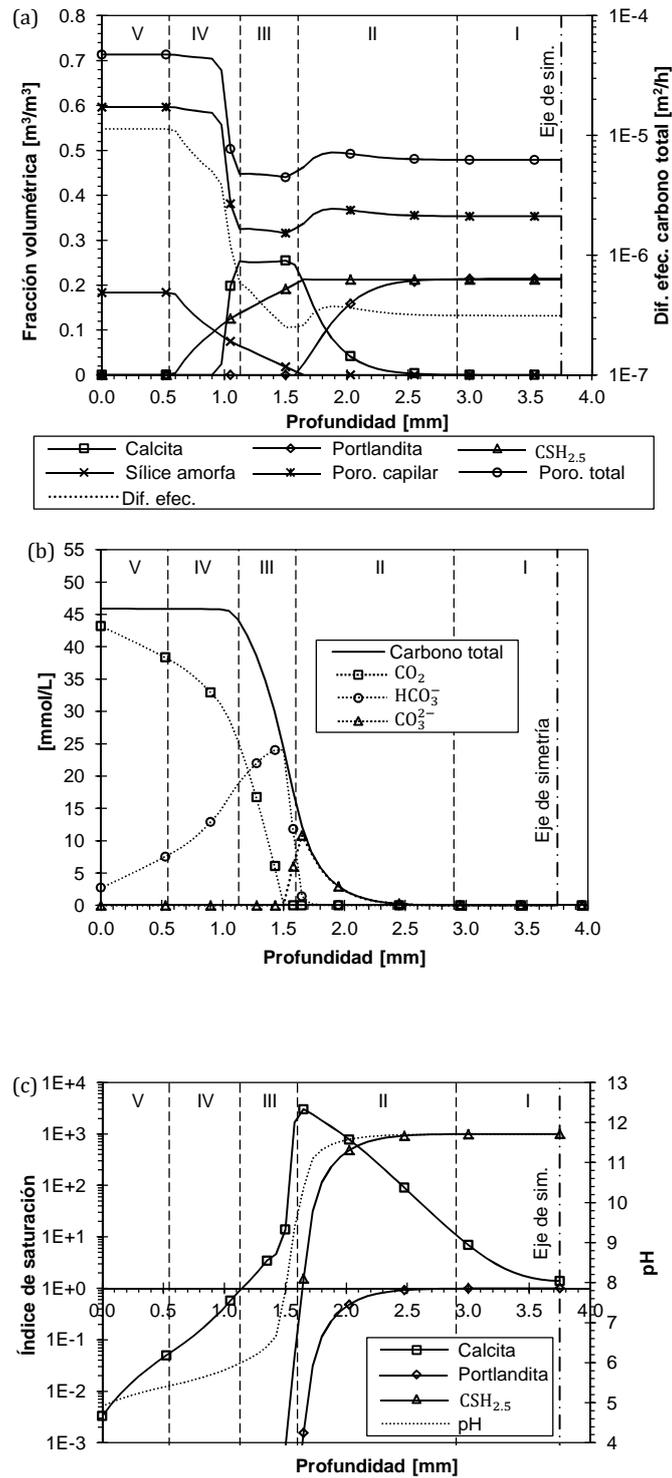


Figura 3.8: Perfiles radiales calculados para el Ensayo A (pH 2.4 y 50 °C) tras 15 días de exposición: (a) Fracciones volumétricas y difusividad efectiva del carbono total; (b) Especies acuosas de carbono; (c) Índices de saturación y pH.

terial (Fig. 3.8a). El efecto de la degradación en la difusividad efectiva es todavía más pronunciado en esta zona que en la anterior debido al efecto de la disolución de  $\text{CSH}_{2,5}$  en el exponente de percolación como se describe en la Sec. 3.2.2.6.

Finalmente, la quinta zona (V) corresponde al material completamente degradado, donde los únicos sólidos restantes son los hidratos de silicato amorfo y la PC inerte (no representada en la Fig. 3.8a). Nótese que la difusividad en esta zona es dos órdenes mayor que la de la zona inalterada.

En el Apéndice B.1 se presentan figuras complementarias, similares a las Figs. 3.6 y 3.8 pero correspondientes al Ensayo B (pH 2.4 y 20 °C), donde puede apreciarse por comparación el efecto de la temperatura de ensayo en distintas variables del modelo.

Con el fin de cuantificar la velocidad de avance de la degradación, Duguid and Scherer (2010) identificaron visualmente unos anillos con diferente coloración en las muestras tomadas de los cilindros de cemento expuestos en el reactor, que fueron asociados con diferentes etapas en el proceso de degradación. En particular, un anillo blanco desarrollado entre el interior de la muestra y la corona exterior prácticamente descalcificada. Esta capa blanca ha sido reportada también por otros autores (Kutchko et al., 2008a; Rimmelé et al., 2008; Liteanu and Spiers, 2011) y asociada con la presencia de calcita y con la reducción local de la porosidad del material. Para comparar las mediciones realizadas por Duguid and Scherer (2010) con nuestros resultados de simulación, es necesario establecer una relación entre una (o más) variable(s) del modelo y el hecho de que el color del material cambie de gris a blanco. En este sentido, parece razonable relacionar el color blanquecino con un cierto valor umbral del contenido de calcita. En los ensayos simulados se ha encontrado que establecer este valor umbral en  $0.22 \text{ m}^3$  de calcita por  $\text{m}^3$  de material ( $5962 \text{ mol/m}^3$ ) permite el mejor ajuste de los datos experimentales reportados por Duguid and Scherer (2010). En la Fig. 3.9 se indica esquemáticamente el procedimiento de obtención de la corona blanca a partir de los perfiles numéricos de calcita.

En la Fig. 3.10 las profundidades de penetración, experimentales y simuladas, de los lados interno y externo de la capa blanca se presentan juntas en función del tiempo de exposición para cada uno de los ensayos. El modelo reproduce bien las tasas de penetración de los frentes interno y externo de la capa blanca en las cuatro condiciones ensayadas, lo que indica que la formulación propuesta capta bien los efectos de la temperatura y el pH sobre la cinética de la degradación de PCH.

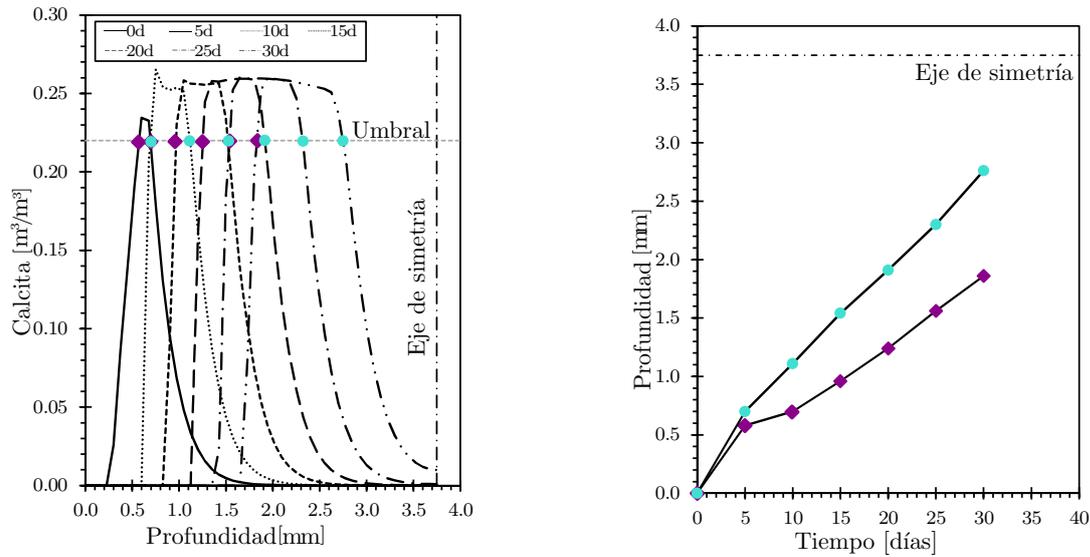


Figura 3.9: Izquierda perfiles radiales calculados de la fracción volumétrica de calcita para distintos tiempos de exposición, correspondientes al Ensayo C (pH 3.7 y 50 °C). Derecha, profundidad de los límites interno (círculo) y externo (rombo) de la capa blanca del frente de degradación. Los puntos marcados en esta gráfica se obtuvieron de la intersección del valor umbral con los perfiles de calcita en la gráfica de la izquierda.

### 3.3.5. Análisis de sensibilidad paramétrica

Con el propósito de evaluar la influencia de algunos parámetros e hipótesis de modelación en los resultados numéricos presentados en la sección anterior (Sec. 3.3.4), se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica bajo las condiciones del Ensayo C (pH 3.7 y 50 °C).

En el primer análisis, la difusividad efectiva de las especies acuosas se calcula de tres maneras distintas:

- (a) Difusividad efectiva constante a lo largo de la simulación.
- (b) Evolución de la difusividad efectiva en función de la porosidad capilar mediante la fórmula analítica propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#) (Ec. 3.28), descrita en la Sec. 3.2.2.6.
- (c) Evolución de la difusividad efectiva mediante la fórmula analítica propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#) (Ec. 3.28), pero con la modificación propuesta en este trabajo para el exponente de percolación  $n$  representativo de la tortuosidad de la estructura porosa del material, descrita en la Sec. 3.2.2.6. Nótese que esta última opción fue la utilizada para las simulaciones de la sección anterior, y que por tanto será el caso de referencia en el análisis.

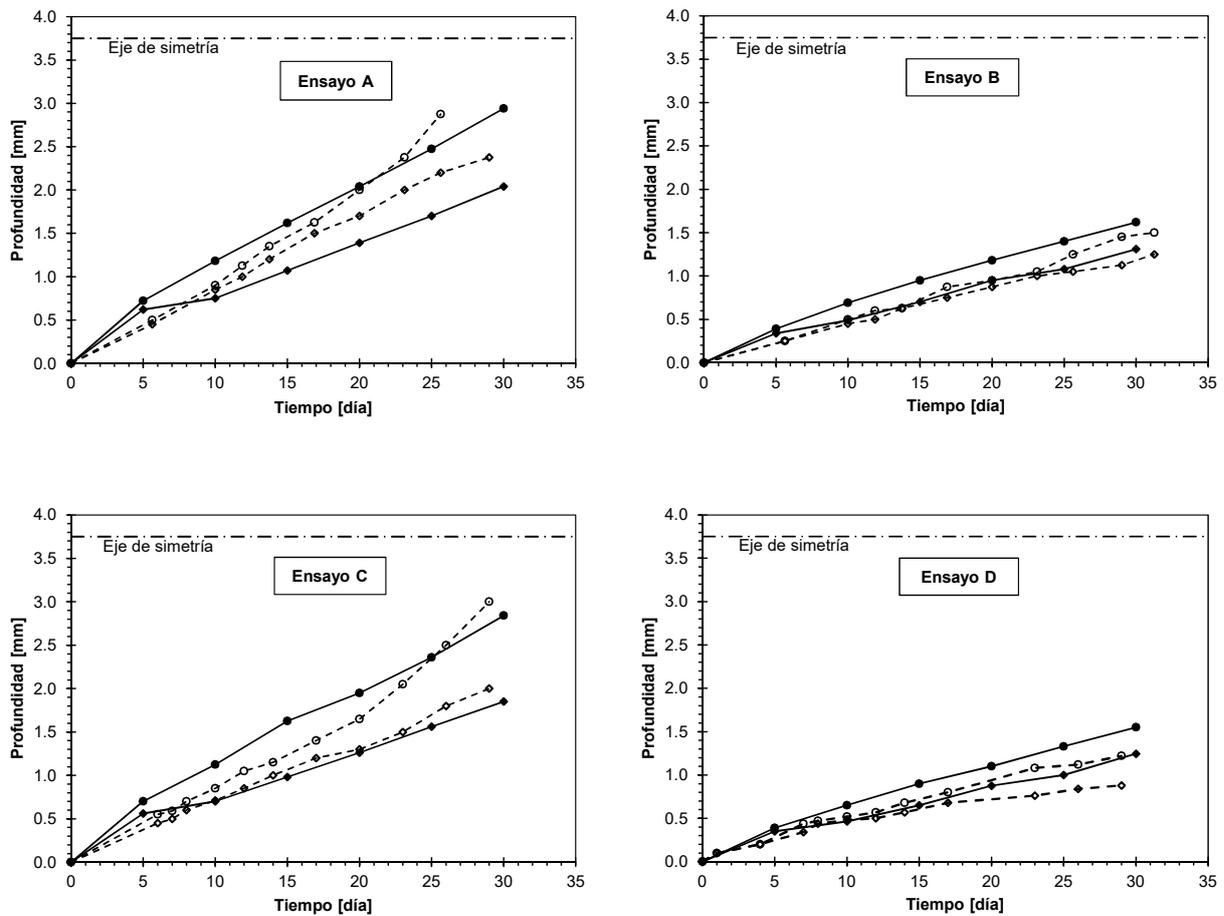


Figura 3.10: Profundidad del frente de degradación versus tiempo para los Ensayos A (pH 2.4 y 50 °C), B (pH 2.4 y 20 °C), C (pH 3.7 y 50 °C) y D (pH 3.7 y 20 °C). Los círculos y los diamantes indican el límite interior y exterior de la capa blanca del frente de degradación, respectivamente. Los marcadores vacíos indican los resultados experimentales de [Duguid and Scherer \(2010\)](#), mientras que los marcadores llenos indican los resultados numéricos obtenidos con el modelo propuesto.

En la Fig. 3.11 se presentan los resultados obtenidos en términos de avance de los frentes de reacción. En esta figura se observa que la velocidad de avance de los frentes de reacción obtenidos con difusividad constante, caso (a), disminuye notablemente con la profundidad de penetración y diverge claramente de los resultados experimentales. Esto puede explicarse por la distancia creciente al borde de la probeta desde donde proviene el  $\text{CO}_2$ . Este efecto no es tan marcado en las curvas experimentales, lo que indicaría que de alguna manera fue compensado por otro mecanismo. Una

posibilidad podría ser que el incremento de la difusividad debido a la degradación del material haya compensado la mayor distancia al borde. Con el fin de introducir este efecto, se realizó un primer intento utilizando la fórmula analítica propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#) (caso (b) en la Fig. 3.11). Como resultado, la tasa de penetración del frente externo aumenta significativamente, pero la curva del frente interior se mantiene prácticamente inalterada. Se deduce de esta observación que el incremento de la difusividad en el material degradado dado por la fórmula de Oh y Jang no es lo suficientemente alto como para ajustarse a los resultados experimentales. Por este motivo, se realizó un segundo intento, caso (c), introduciendo la Ec. (3.29) con la intención de magnificar el efecto de la degradación de la PCH en la difusividad efectiva, lo que resulta en un ajuste mucho mejor de los datos experimentales.

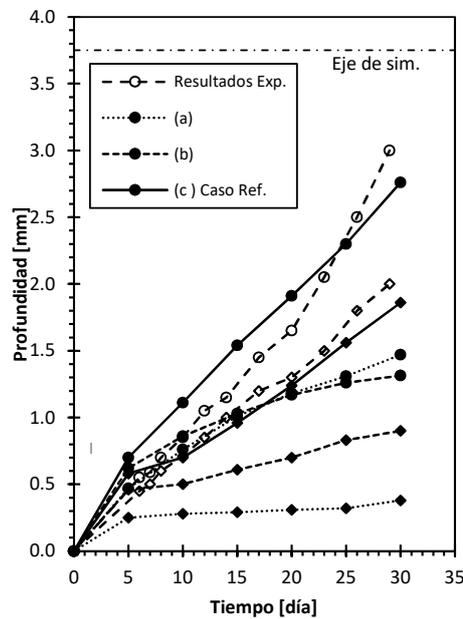


Figura 3.11: Profundidad del frente de degradación tanto experimental como numérico versus tiempo para el Ensayo C (pH 3.7 y 50 °C). Los resultados numéricos corresponden a tres maneras diferentes de considerar la difusividad efectiva: (a) constante a lo largo de la simulación; (b) evolucionando en función de la porosidad capilar utilizando la fórmula propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#); (c) utilizando la fórmula propuesta por [Oh and Jang \(2004\)](#) y añadiendo una ley de evolución para el exponente de percolación  $n$ .

En un segundo análisis de sensibilidad, se evalúa la influencia de las constantes cinéticas en los resultados obtenidos en el caso de referencia. Para ello, se realizaron ocho simulaciones adicionales. En cada caso, sólo se varía el valor de una sola de las constantes cinéticas con respecto a las utilizadas

en el caso de referencia. En la Fig. 3.12, las curvas de profundidad del frente de reacción con el tiempo obtenidas de estas simulaciones adicionales se trazan junto con las curvas experimentales y con las curvas del caso de referencia. Los valores de las constantes cinéticas modificadas se indican en las leyendas de la Fig. 3.12 y en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Constantes cinéticas utilizadas para el análisis de sensibilidad paramétrica, dadas para actividades en  $[\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ h})]$ .

ID	$k_d^{CH}$	$k_d^{C\bar{C}}$	$k_d^{CSH}$	$k_f^{C\bar{C}}$
Caso de referencia	1.00e+02	5.00e+02	2.00e+01	5.00e-02
Valor superior	1.60e+02	5.00e+03	3.00e+01	8.75e-02
Valor inferior	4.00e+01	5.00e+01	5.00e+01	1.25e-02

En el gráfico superior izquierdo de la Fig. 3.12, se representa el efecto de modificar la constante cinética de formación de calcita  $k_f^{C\bar{C}}$ . Cuando  $k_f^{C\bar{C}}$  se reduce, el volumen de calcita formada en los primeros 10 días está por debajo del valor umbral considerado ( $0.22 \text{ m}^3/\text{m}^3$ , ver Sec. 3.3.4). Posteriormente, la cantidad de calcita supera el valor umbral adoptado, mostrando que la velocidad de avance del frente de degradación con respecto al caso de referencia no ha sido reducida, sino que ha aumentado ligeramente. Por otro lado, el incremento de  $k_f^{C\bar{C}}$  lleva prácticamente a las mismas curvas que en el caso de referencia. Estos resultados indican que  $k_f^{C\bar{C}}$  determina el valor máximo del perfil radial de calcita, y que también podría tener cierta influencia en la velocidad de avance de los frentes de degradación.

En el gráfico superior derecho de la Fig. 3.12, se representa el efecto de modificar la constante de disolución de la calcita  $k_d^{C\bar{C}}$ . Tal como se esperaba, sólo la posición del frente de degradación exterior, correspondiente a la disolución de la corona de calcita se ve afectada. Cuando  $k_d^{C\bar{C}}$  es reducida, la disolución de la calcita se retrasa y, en consecuencia, aumenta el ancho de la corona blanca. Por al contrario, cuando aumentamos  $k_d^{C\bar{C}}$ , el ancho de la corona blanca se reduce.

En el gráfico inferior izquierdo de la Fig. 3.12, se representa el efecto de modificar la constante de disolución de la portlandita  $k_d^{CH}$ . Cuando  $k_d^{CH}$  se reduce, el volumen de calcita que se forma en los primeros 10 días se mantiene por debajo del valor umbral. Posteriormente, la cantidad de calcita supera el valor umbral, mostrando una tasa de avance similar al caso de referencia. Por otro lado, al aumentar  $k_d^{CH}$  se obtienen prácticamente las mismas curvas que con el caso de referencia. Estos resultados indican que  $k_d^{CH}$  determina el valor máximo del perfil radial de calcita pero no el

avance de los frentes de degradación.

En el gráfico inferior derecho de la Fig. 3.12, se representa el efecto de modificar la constante cinética de disolución de  $\text{CSH}_{2.5}$ . Cuando  $k_d^{\text{CSH}}$  se incrementa, aumentan tanto la tasa de avance del frente interno como la del externo. Inversamente, cuando  $k_d^{\text{CSH}}$  se reduce, las tasas de avance interno y externo disminuyen. Este efecto es más importante para el frente de degradación interno que para el externo y, por lo tanto, el ancho de la capa blanca aumenta al aumentar  $k_d^{\text{CSH}}$ . La significativa influencia de  $k_d^{\text{CSH}}$  en el avance de los frentes de degradación se atribuye al papel desempeñado por la fracción de volumen de  $\text{CSH}_{2.5}$  en el cálculo de la difusividad efectiva (ver Ecs. (3.28) y (3.29) en la Sec. 3.2.2.6).

### 3.4. Conclusiones del capítulo

La evaluación de la seguridad del almacenamiento de  $\text{CO}_2$  en los reservorios de petróleo agotados requiere comprender y ser capaz de predecir el deterioro de los cementos de pozos cuando se exponen a salmueras carbonatadas. Con este objetivo, en este capítulo se propone un modelo cuantitativo de transporte reactivo. El modelo considera sólo cuatro especies primarias, dos con ecuaciones de difusión-reacción (calcio y carbono total) y dos con sólo difusión (cloruro y álcalis). Las especies secundarias se obtienen de las primarias mediante ecuaciones de equilibrio. La disolución sólida y la precipitación se tratan con ecuaciones cinéticas en todos los casos. La porosidad y la difusividad efectiva del material se actualizan mediante el seguimiento de la evolución volumétrica de las diferentes especies sólidas. La difusividad efectiva del material degradado se obtiene en función de las fracciones volumétricas de las especies sólidas, mediante una fórmula propuesta a tal fin, en base al trabajo de otros autores (Oh and Jang, 2004). En el desarrollo de la formulación se ha hecho un esfuerzo para limitar el número de especies químicas y reacciones al mínimo realmente necesario para reproducir los principales aspectos del fenómeno relevantes para evaluar la evolución de los parámetros mecánicos y de transporte del material. El modelo ha sido comparado con los experimentos de laboratorio realizados por Duguid and Scherer (2010) con pastas de cemento expuestas a salmueras carbonatadas a diferentes temperaturas. A pesar de su relativa simplicidad, el modelo ha sido capaz de reproducir con éxito resultados experimentales tanto cualitativos como cuantitativos.

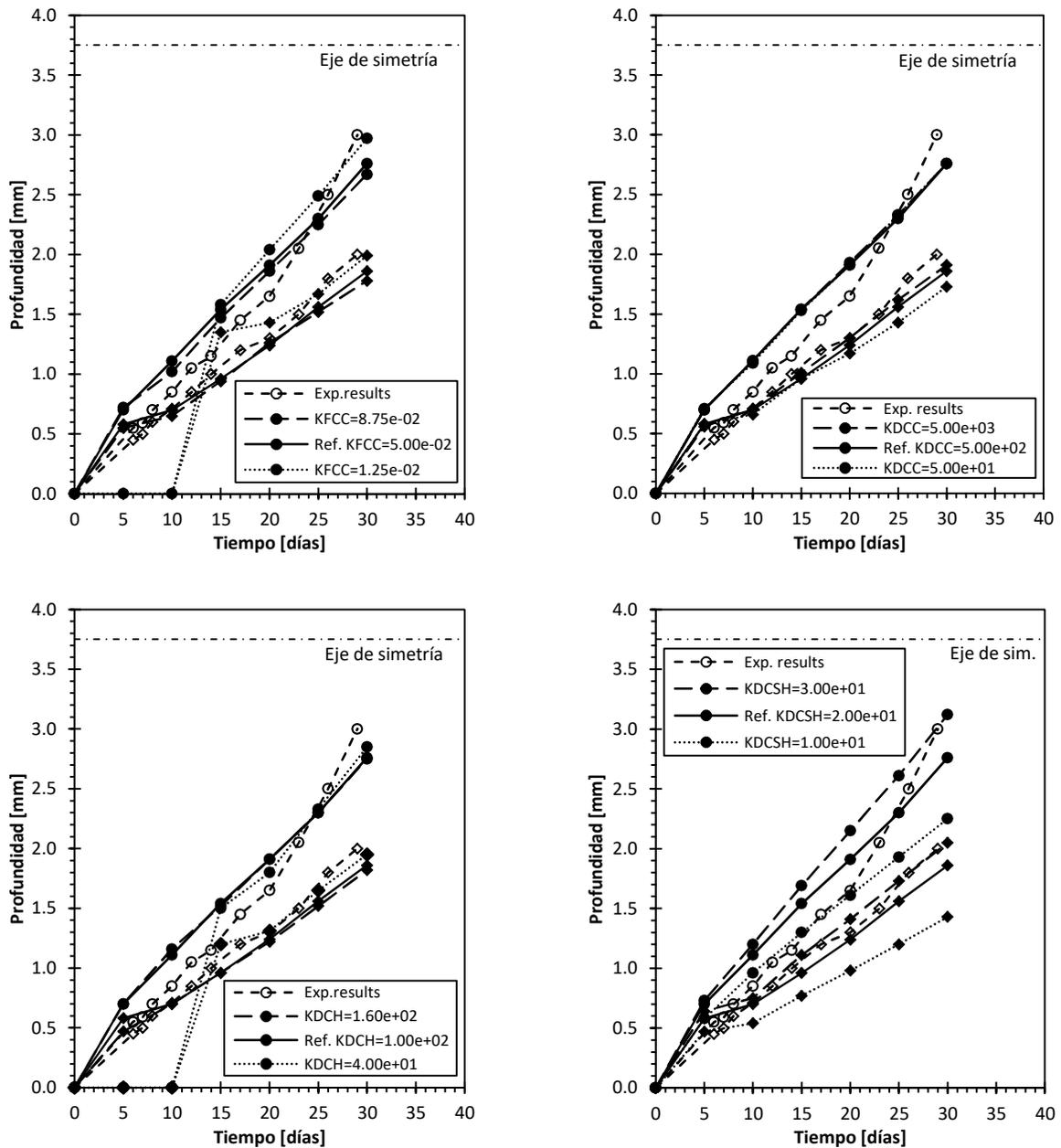


Figura 3.12: Sensibilidad del avance del frente de degradación a la variación de las constantes de cinética química para el Ensayo C (pH 3.7 y 50 °C). Los círculos y los rombos indican el límite interior e exterior de la capa blanca del frente de degradación, respectivamente. Los marcadores vacíos indican los resultados experimentales de [Duguid and Scherer \(2010\)](#), mientras que los marcadores llenos indican los resultados numéricos obtenidos con el modelo propuesto. Nota  $KFCC = k_f^{CC}$ ,  $KDCC = k_d^{CC}$ ,  $KDCH = k_f^{CH}$ , y  $KDCSH = k_f^{CSH}$ .



## Capítulo 4

# Leyes constitutivas de los elementos junta

### 4.1. Introducción

Como se ha visto en el Cap. 3, la velocidad de avance del frente de degradación es relativamente lenta (unos pocos milímetros por mes), disminuyendo a medida que el frente de degradación se mueve hacia el interior de la pasta de cemento hidratado. Si se compara con las longitudes típicas de cementación de pozos de decenas de metros, el avance del frente de degradación en sí no parece tener el potencial de comprometer la integridad de los sellos de los pozos. Sin embargo, si el ataque ácido se considera en combinación con las cargas mecánicas que actúan sobre el cemento del pozo en el reservorio, la situación podría ser diferente.

La evolución temporal de la presión de los poros en el reservorio debido a la inyección/extracción de fluidos, combinada con el hecho de que la cementación se realiza en diferentes momentos de la vida útil del pozo, puede inducir tensiones significativas en el cemento del pozo (Mainguy et al., 2007). Estas tensiones pueden iniciar la propagación de fisuras, en particular en las interfases entre el cemento y la tubería de acero y entre el cemento y la roca. Si la salmuera carbonatada penetra en estas fisuras, la reducción de la resistencia debida al ataque ácido de la punta de la fisura puede inducir un crecimiento subcrítico de la fisura con el consiguiente riesgo de integridad del pozo. Por lo tanto, y a fin de estudiar el mecanismo de degradación químico-mecánico (C-M), es necesario, además del modelo de difusión-reacción desarrollado en el Cap. 3, acoplarlo con un modelo mecánico existente dentro del grupo de investigación. Este modelo mecánico, tiene la característica de usar elementos junta sin espesor con nodos dobles para representar las discontinuidades en los materiales

(Carol et al., 1997; López et al., 2008a).

Los elementos junta fueron introducidos originalmente a finales de la década de 1960 y principios de la década de 1970, motivado por la necesidad de la modelización de discontinuidades en macizos rocosos. Uno de los aspectos fundamentales de estos elementos es su ley constitutiva, ya que caracteriza el criterio de apertura/deslizamiento y su posterior evolución. A partir de la propuesta pionera de Goodman et al. (1968) y las mejoras posteriores realizadas por diversos autores como Ghaboussi et al. (1973), Zienkiewicz et al. (1970), Desai et al. (1984), Gens et al. (1989), Gens et al. (1995), la formulación de elementos junta ha sido implementada ampliamente en códigos de Elementos Finitos y se ha aplicado a muchos problemas prácticos de ingeniería de rocas y hormigón.

En este contexto y como punto de partida del problema a resolver, en la Sección 4.3 se describe brevemente la ley constitutiva considerada para las discontinuidades, originalmente propuesta por Carol et al. (1997), formulada en el marco de la teoría de la elasto-plasticidad que incluye conceptos de la mecánica de fractura y parámetros de energía de fractura. Con el fin de solventar ciertas limitaciones de la ley elasto-plástica para la propuesta de estudio de esta tesis, en la Sección 4.4 se describen los aspectos más destacados de un modelo de daño cohesivo-friccional en desarrollo dentro del grupo de investigación (MECMAT-UPC) y se muestran sus ventajas con respecto a la ley elasto-plástica mediante un ejemplo de tracción bajo ciclos de carga-descarga-recarga.

En la Sección 4.5, se presenta la propuesta más importante de este capítulo donde se desarrolla una nueva ley constitutiva de junta, que permite incorporar el efecto de la degradación química en los parámetros resistentes del material por el ataque ácido.

Finalmente, en la Sección 4.6 se presentan resultados obtenidos con esta nueva ley, a fin de verificar su comportamiento constitutivo e ilustrar su comportamiento en un ejemplo de viga de tres puntos sometida a la acción de una degradación química.

## 4.2. Formulación básica mediante elementos finitos

Los elementos junta de espesor nulo, por lo general, se encuentran insertados entre dos elementos de medio continuo, a fin de representar posibles saltos en las variables básicas (como desplazamiento, tensión, presión, etc.). Su principal característica es el colapso de una de sus dimensiones, y aunque se mantengan sus dos caras (superior e inferior) cada una con sus propios nodos, estos elementos pasan a ser “elementos lineales” en un dominio 2D o “elementos de superficie” en un dominio 3D (Fig. 4.1).

En un problema mecánico, la variable básica es el desplazamiento nodal ( $\mathbf{u}_j$ ). En el caso de los elementos junta de espesor nulo, el desplazamiento nodal (absoluto) es transformado en despla-

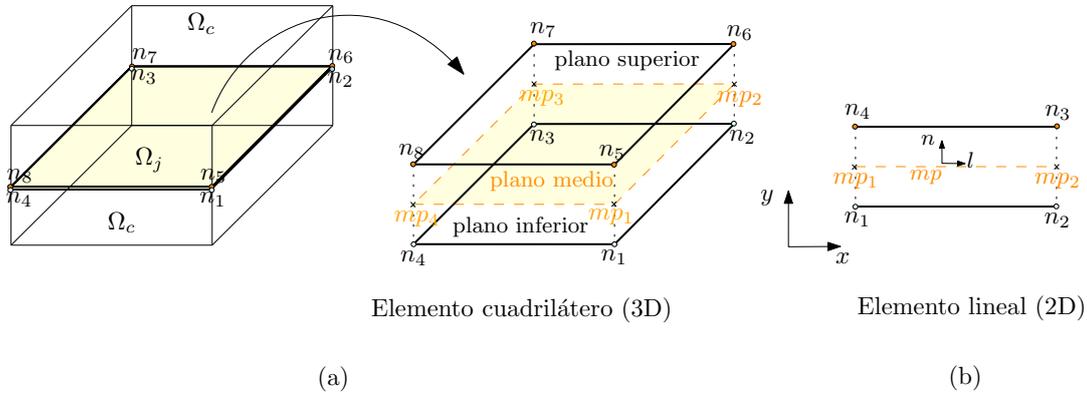


Figura 4.1: Representación de un elemento junta de espesor nulo. (a) Ejemplo de un elemento junta cuadrilátero insertado entre dos elementos hexaédricos continuos, con  $n_i$  correspondiente a los nodos del elemento y  $mp_i$  a los puntos nodales del plano medio. (b) Elemento junta lineal (2D). Nota:  $(x, y)$  son los ejes globales y  $(l, n)$  ejes locales.

miento relativo ( $\mathbf{r}$ ), que representa los saltos de desplazamientos a través de la discontinuidad.

Las variables constitutivas definidas en el plano medio del elemento junta en ejes locales  $(l, n)$  con coordenadas locales  $\xi$  (en 2D) son las componentes normal y tangencial de las tensiones  $\boldsymbol{\sigma}_{mp} = [\sigma_N, \sigma_T]^t$ , y los correspondientes desplazamientos relativos  $\mathbf{r}_{mp} = [r_N, r_T]^t$  ( $t = transpuesta$ ). Como se muestra en la Fig. 4.1, el plano medio del elemento junta conecta los puntos medios ( $mp_i$ ), que se encuentran a media distancia entre cada par de nodos adyacentes. La relación entre los desplazamientos relativos en un punto local ( $mp_i$ ) con coordenada  $\xi$  y los desplazamientos nodales absolutos del elemento junta viene dada por la siguiente expresión:

$$\mathbf{r}_{mp} = \mathbf{R} \mathbf{N}_{mp}^u \mathbf{T}_j^u \mathbf{u}_j = \mathbf{B}_j^u \mathbf{u}_j \quad (4.1)$$

donde,  $\mathbf{u}_j$  es el vector de los desplazamientos nodales del elemento junta (en coordenadas globales),  $\mathbf{R}$  es la matriz de rotación (relaciona el sistema de coordenadas locales en el plano medio, con el sistema de coordenadas globales),  $\mathbf{T}_j^u$  es la matriz de “transporte”, que convierte los desplazamientos nodales del elemento en desplazamientos relativos en los puntos nodales  $mp_i$  del plano medio (Ec. (5.21)) y la matriz  $\mathbf{B}_j^u$  es la relación entre el campo de desplazamiento relativo y el campo de desplazamiento nodal del elemento.

La matriz de funciones de forma nodales,  $\mathbf{N}_{mp}^u$  se define en la Ec. (5.20), donde el índice  $mp_i$

representa el número de puntos nodales en el plano medio, que es equivalente a la mitad del número de nodos del elemento ( $ni$ ), e  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. El índice  $d$  representa el número de grados de libertad mecánicos por nodo, por ejemplo en 3D  $d = 3$  y en 2D  $d = 2$ .

En este tipo de elementos, el desplazamiento relativo desempeña un papel equivalente a las deformaciones en los elementos continuos convencionales. La relación constitutiva entre los desplazamientos relativos ( $\mathbf{r}_{mp}$ ) y sus tensiones conjugadas ( $\boldsymbol{\sigma}_{mp}$ ) viene dada por la matriz de rigidez ( $\mathbf{D}_{mp}^u$ ). Si la relación constitutiva es no lineal se expresa incrementalmente de la siguiente forma:

$$d\boldsymbol{\sigma}_{mp} = \mathbf{D}_{mp}^u d\mathbf{r}_{mp} \quad (4.2)$$

con

$$d\mathbf{r}_{mp} = \mathbf{R}\mathbf{N}_{mp}^u \mathbf{T}_j^u d\mathbf{u}_j = \mathbf{B}_j^u d\mathbf{u}_j \quad (4.3)$$

En el caso particular de un elemento junta unidimensional insertado en un dominio 2D, la forma débil de la ecuación de equilibrio se obtiene por medio del Principio del Trabajo Virtual (*Principle of Virtual Work, PVW*) (Ec. (4.4)). Según este principio, el trabajo realizado por las fuerzas externas debido a los desplazamientos nodales virtuales ( $\delta\mathbf{u}_{i_e}$ ) ha de ser equivalente al trabajo interno realizado por los desplazamientos relativos virtuales ( $\delta\mathbf{r}_{mp}$ ) sobre el plano medio de la junta ( $W_{int} = W_{ext}$ ):

$$(\delta\mathbf{u}_{i_e})^T \mathbf{f}_j^u = \int_{l_{mp}} \delta(\mathbf{r}_{mp})^T \boldsymbol{\sigma}_{mp} dl \quad (4.4)$$

donde  $\mathbf{f}_j^u$  y  $\boldsymbol{\sigma}_{mp}$  son las fuerzas nodales y las tensiones en el plano medio de la junta, respectivamente, y  $l_{mp}$  su longitud. Para un elemento lineal, introduciendo la Ec. (4.3):

$$\begin{aligned} (\delta\mathbf{u}_j)^T \mathbf{f}_j^u &= \int_{l_{mp}} (\delta\mathbf{u}_j)^T (\mathbf{T}_j^u)^T (\mathbf{N}_{mp}^u)^T \mathbf{R}^T \boldsymbol{\sigma}_{mp} dl \\ &= \int_{l_{mp}} (\delta\mathbf{u}_j)^T (\mathbf{B}_j^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{mp} dl \end{aligned} \quad (4.5)$$

Considerando que la Ec. (4.5) se satisface para cualquier desplazamiento virtual  $\delta\mathbf{u}_{i_e}$ , obtenemos de forma general:

$$\mathbf{f}_j^u = \int_{l_{mp}} (\mathbf{B}_j^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{mp} dl \quad (4.6)$$

Considerando la expresión incremental de la Ec. (4.6), y suponiendo el comportamiento constitutivo incremental dado en la Ec. (4.2), se obtiene la ecuación de EF final para los elementos junta sin espesor:

$$d\mathbf{f}_j^u = \mathbf{K}_j^u d\mathbf{u}_j \quad (4.7)$$

donde

$$\mathbf{K}_j^u = \int_{l_{mp}} (\mathbf{B}_j^u)^T \mathbf{D}_{mp}^u \mathbf{B}_j^u dl \quad (4.8)$$

es la matriz tangente del elemento junta.

### 4.3. Ley constitutiva elasto-plástica

En esta sección se describe brevemente el modelo mecánico constitutivo básico considerado para las discontinuidades. La ley constitutiva de los elementos junta se propuso originalmente en Carol et al. (1997); Carol and Lopez (1998) y fue modificada posteriormente en López (1999); Carol et al. (2001); López et al. (2008a).

El modelo, basado en la teoría de la elasto-plasticidad, incorpora conceptos de mecánica de fractura y de energía de fractura. El comportamiento está formulado en términos de las componentes normal y tangencial de las tensiones en el plano de la junta,  $\boldsymbol{\sigma}_{mp} = [\sigma_N, \sigma_T]^t$  y los correspondientes desplazamientos relativos,  $\mathbf{r}_{mp} = [r_N, r_T]^t$  ( $t = transpuesta$ ) (Fig. 4.2).

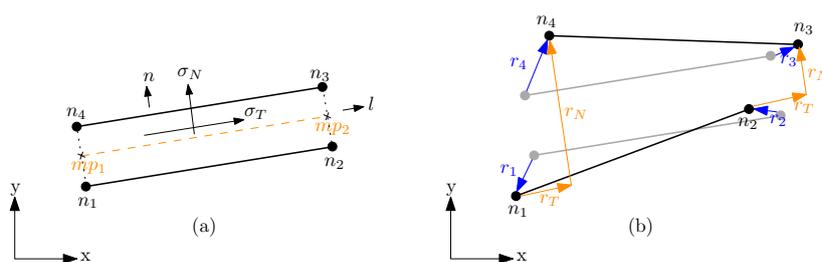


Figura 4.2: Representación 2D de (a) las variables de tensiones y (b) los desplazamientos relativos de los elementos junta. Donde  $n_i$  son los nodos del elemento y  $mp_i$  son puntos nodales en el plano medio del elemento.

### 4.3.1. Superficie de fractura y trabajo disipado

La fisuración empieza cuando la tensión en el plano de la junta alcanza la condición  $F = 0$ , donde  $F$  es la superficie de fractura definida en el espacio de las tensiones normal y tangencial, que depende también de algunos parámetros resistentes agrupados en el vector  $\mathbf{p}$ :

$$F(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \quad (4.9)$$

La superficie adoptada es la hipérbola de tres parámetros (Carol et al., 1997):

$$F(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = \sqrt{(\sigma_T)^2 + (c - \chi \tan \phi)^2} - (c - \sigma_N \tan \phi) = 0 \quad (4.10)$$

donde  $\sigma_N$  es la tensión normal;  $\sigma_T$  la tensión tangencial;  $\chi$  es el vértice de la hipérbola que representa la resistencia a tracción; y  $c$  y  $\tan \phi$  son los parámetros de la asíntota que representan la cohesión aparente y el ángulo de fricción interna, respectivamente, como se muestra en la Fig. 4.3a.

Cuando comienza el proceso de fisuración, la superficie de fractura  $F$  se contrae y decrecen las tensiones, de modo que el punto de tensión actualizado permanezca siempre sobre la superficie. Para una superficie inicial de fractura dada, representada por la “curva 0” en la Fig. 4.3c, su configuración final dependerá del modo de fractura específico que tenga lugar (Fig. 4.3b). Para tracción pura (Modo I) una fractura totalmente desarrollada, requiere como única condición cinemática, que permita la separación normal de los dos lados de la junta (Fig. 4.3b). Debido a la heterogeneidad del material, la fisura es irregular y rugosa, y la superficie final de fractura es una hipérbola, con vértice en el origen, dada por la “curva 1” en la Fig. 4.3c.

La otra situación límite corresponde a una fisuración bajo corte con alta compresión sin dilatación, denominado “modo asintótico” o “Modo IIa” en Carol et al. (1997). En esta condición, se produce un deslizamiento en dirección tangencial, sin dilatación en dirección normal (Fig. 4.3b), y la superficie de fractura final está definida por un par de líneas rectas, que representan un comportamiento friccional puro (“curva 2” en la Fig. 4.3c).

Los parámetros que controlan los mencionados modos de fractura son la energía clásica de fractura en Modo I ( $G_F^I$ ) y la energía de fractura en Modo IIa ( $G_F^{IIa}$ ).

Durante el proceso de fractura, los parámetros de la superficie  $F$ :  $\chi$ ,  $c$  y  $\tan \phi$  van disminuyendo su valor. La evolución de estos parámetros está controlada por una variable interna de historia, que es el trabajo consumido en procesos de fractura,  $W^{cr}$ , que se define de manera incremental como:

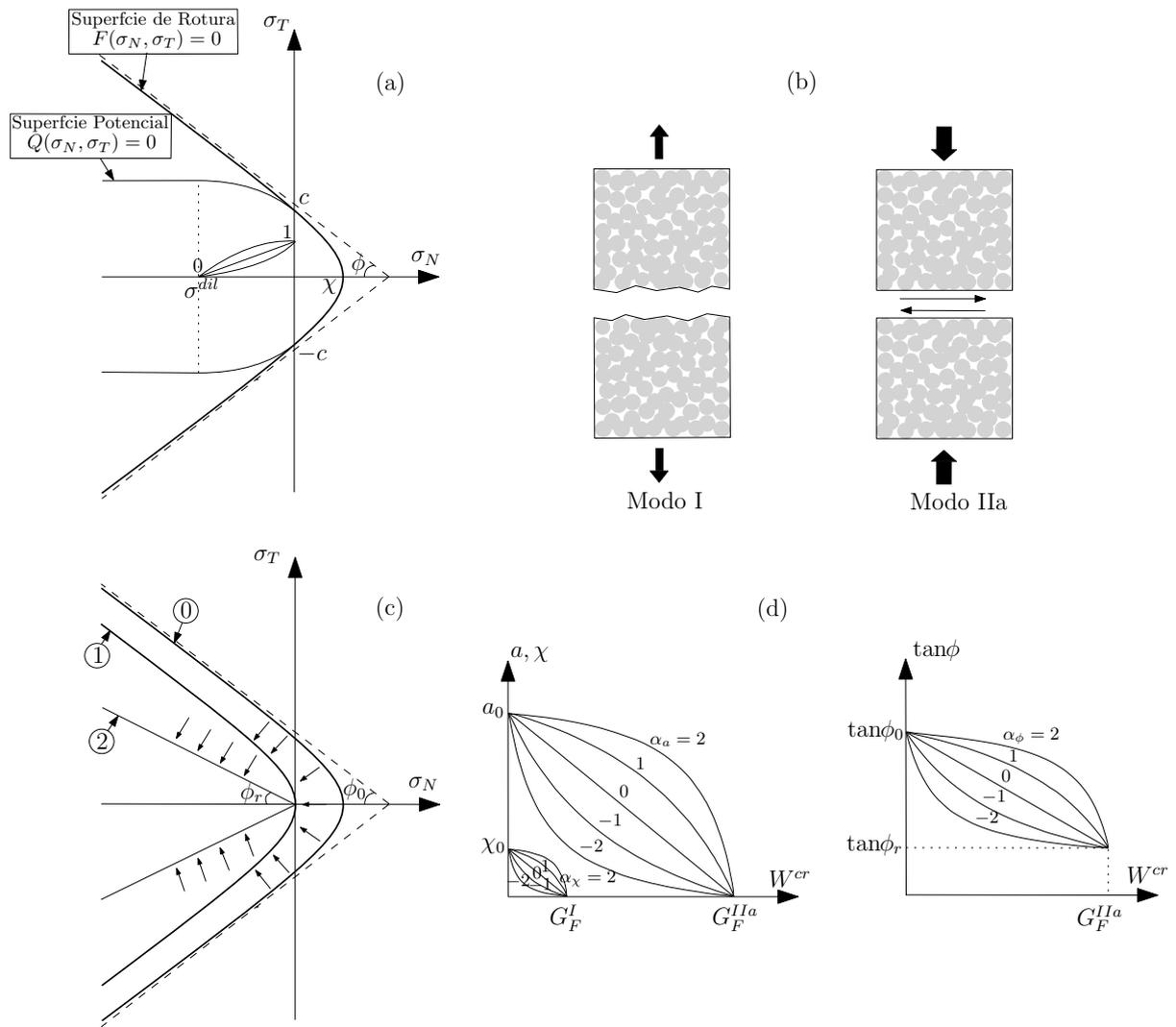


Figura 4.3: Modelo de junta: (a) Superficie de fractura y potencial plástico; (b) Modos básicos de fractura; (c) Evolución de la superficie de fractura; (d) Leyes de reblandecimiento para  $\chi$ ,  $a$  y  $\tan\phi$ . Adaptado de Carol et al. (1997); López et al. (2008a).

$$dW^{cr} = \begin{cases} \sigma_N dr_N^{cr} + \sigma_T dr_T^{cr} & \sigma_N \geq 0 \\ \sigma_T dr_T^{cr} \left(1 - \left| \frac{\sigma_N \tan \phi}{\sigma_T} \right| \right) & \sigma_N < 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

donde  $dr_N^{cr}$  y  $dr_T^{cr}$  representan el incremento de los desplazamientos relativos de apertura normal y de deslizamiento tangencial, respectivamente.

Esta expresión (Ec. (4.11)), implica que en la zona de tracción/corte todo el trabajo disipado en la junta proviene de procesos de fractura, mientras que en la zona de compresión/corte la contribución viene dada por el trabajo de corte al que se le resta el de fricción pura (Carol and Prat, 1990).

#### 4.3.2. Regla de Flujo (dilatancia)

Como en cualquier modelo elasto-plástico, se asume que los desplazamientos relativos pueden descomponerse en una parte elástica ( $d\mathbf{r}^e$ ) y en otra parte no recuperable (plástica) correspondiente a la apertura de la junta ( $d\mathbf{r}^{cr}$ ):

$$d\mathbf{r} = d\mathbf{r}^e + d\mathbf{r}^{cr} \quad (4.12)$$

Las componentes elásticas se relacionan con las tensiones mediante la siguiente expresión:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{cr}) \quad (4.13)$$

donde  $\mathbf{K}^0$  es la matriz de rigidez elástica, constituida con los coeficientes constantes  $K_N^0$  y  $K_T^0$  en la dirección normal y tangencial, respectivamente ( $\mathbf{K}^0 = \text{diag} [K_N^0, K_T^0]$ ). La parte plástica está gobernada por la regla de flujo en términos del potencial plástico  $Q$ . El incremento de los desplazamientos relativos no recuperables se expresa como:

$$dr_N^{cr} = d\lambda \frac{\partial Q}{\partial \sigma_N} \quad ; \quad dr_T^{cr} = d\lambda \frac{\partial Q}{\partial \sigma_T} \quad (4.14)$$

en la que, las derivadas parciales de la función potencial  $Q$  proporcionan la dirección de los desplazamientos relativos plásticos, mientras que  $d\lambda$  es un escalar no negativo, denominado multiplicador plástico, que determina la magnitud de los mismos.

En la Sección 4.5.2, correspondiente a la ley constitutiva con degradación, se expondrá en detalle la regla de flujo, muy similar en ambas leyes.

### 4.3.3. Leyes de evolución de la superficie de fractura

La evolución de la superficie de fractura se produce mediante el decrecimiento de los parámetros de la hipérbola definida en Ec. (4.10): la resistencia a tracción ( $\chi$ ), la cohesión aparente ( $c$ ) y el ángulo de rozamiento interno ( $\tan \phi$ ), en función del incremento del trabajo disipado ( $W^{cr}$ ) durante la formación de la fisura (Ec. (4.11)).

Para definir la evolución de los parámetros se utiliza una función de escala  $S(\xi, \alpha)$  que permite obtener una familia de curvas con diferente evolución según el valor del parámetro de forma  $\alpha$  escogido. La expresión viene dada por (Carol and Prat, 1990; Carol et al., 1997):

$$S(\xi, \alpha) = \frac{e^{-\alpha} \xi}{1 + (e^{-\alpha} - 1)\xi} \quad (4.15)$$

donde  $\xi$  es una variable normalizada. Véase que para el caso particular  $\alpha = 0$  la función de escala que se obtiene es  $S(\xi, 0) = \xi$ .

#### 4.3.3.1. Resistencia a tracción ( $\chi$ )

La resistencia a tracción ( $\chi$ ) disminuye a partir de su valor inicial ( $\chi_0$ ) a medida que  $W^{cr}$  aumenta, convirtiéndose en cero cuando  $W^{cr} = G_F^I$ . Se aplica la función de escala  $S(\xi_\chi, \alpha_\chi)$ , considerando  $\xi_\chi = \frac{W^{cr}}{G_F^I}$  y  $\alpha = \alpha_\chi$  (Fig. 4.3d). La evolución de  $\chi$  viene dada por:

$$\chi = \begin{cases} \chi_0 [1 - S(\xi_\chi, \alpha_\chi)] & \text{si } W^{cr} < G_F^I \\ 0 & \text{si } W^{cr} \geq G_F^I \end{cases} \quad (4.16)$$

#### 4.3.3.2. Cohesión ( $c$ )

Para obtener una adecuada evolución de  $c$  resulta conveniente definir este parámetro indirectamente a través de  $\chi$ ,  $\tan \phi$  y el parámetro  $a$  que representa la distancia entre el vértice de la hipérbola actualizada y sus asíntotas. La relación viene dada por la expresión:

$$c = (\chi + a) \tan \phi \quad (4.17)$$

Para la evolución de  $a$ , se adopta una disminución desde su valor inicial  $a_0$  (obtenido mediante la Ec. (4.17) y utilizando los datos de entrada  $\chi_0$ ,  $c_0$  y  $\tan \phi_0$ ) hasta el valor cero cuando  $W^{cr} = G_F^{IIa}$ . Se aplica la función de escala  $S(\xi_a, \alpha_a)$ , considerando  $\xi_a = \frac{W^{cr}}{G_F^{IIa}}$  y  $\alpha = \alpha_a$  (Fig. 4.3d). La evolución de  $c$  puede expresarse como:

$$c = \begin{cases} c_0 \left[ \frac{\chi_0}{c_0} \tan \phi (S(\xi_a, \alpha_a) - S(\xi_\chi, \alpha_\chi)) \right. \\ \quad \left. + \frac{\tan \phi}{\tan \phi_0} (1 - S(\xi_a, \alpha_a)) \right] & \text{si } W^{cr} < G_F^{IIa} \\ 0 & \text{si } W^{cr} \geq G_F^{IIa} \end{cases} \quad (4.18)$$

#### 4.3.3.3. Ángulo de fricción interna ( $\tan \phi$ )

La evolución del ángulo de fricción interna viene dada por:

$$\tan \phi = \begin{cases} \tan \phi_0 - (\tan \phi_0 - \tan \phi_{res}) S(\xi_\phi, \alpha_\phi) & \text{si } W^{cr} < G_F^{IIa} \\ \tan \phi_{res} & \text{si } W^{cr} \geq G_F^{IIa} \end{cases} \quad (4.19)$$

donde  $\phi_0$  es el ángulo de fricción inicial y  $\phi_{res}$  es el ángulo de fricción residual. Por lo tanto,  $\tan \phi$  varía desde su valor inicial hasta un valor residual al alcanzar la superficie de fractura última (Fig. 4.3d). En este caso, los coeficientes de  $S(\xi_\phi, \alpha_\phi)$  de la Ec. (4.19) vienen dados por  $\xi_\phi = \frac{W^{cr}}{G_F^{IIa}}$  y  $\alpha = \alpha_\phi$ .

Una descripción más extensa del modelo, detalles de la implementación numérica y ejemplos de verificación pueden consultarse en las referencias anteriormente citadas al comienzo de la sección.

#### 4.3.4. Limitaciones de la ley elasto-plástica

La ley de junta elasto-plástica ha sido ampliamente utilizada en diversos estudios de estructuras y mesoestructuras de hormigón y otros materiales cuasifrágiles (Carol et al., 2001; López et al., 2008a,b; Caballero et al., 2006, 2007; Idiart et al., 2011a,b). Sin embargo, presenta algunas limitaciones para su aplicación en este trabajo:

- Una limitación se presenta al simular el comportamiento de juntas bajo ciclos de carga-descarga-recarga, debido a que en los casos reales en estados de tracción pura o tracción/corte, al producirse una descarga las fisuras se cierran de forma total o parcial, aspecto que no puede ser representado por una ley elasto-plástica en la cual la descarga se produce según la dirección de la rigidez inicial. Este efecto da lugar a estados de compresión no realistas al producirse una descarga. Esta limitación puede solventarse mediante una ley constitutiva de tipo cohesivo-friccional, en desarrollo dentro del grupo de investigación. En la Sección 4.4 se describen brevemente las principales características de esta nueva ley y se muestra un

ejemplo de tracción pura, en el cual la descarga se produce según la dirección de una rigidez secante y no según la rigidez inicial (ley elasto-plástica). Posteriormente, en el Cap.5 Sec. 5.2, se presenta un estudio preliminar del estado tensional en un sistema de pozos (formación rocosa-recubrimiento de cemento-tubo de acero-tapón de cemento), donde se reproducen las variaciones a largo plazo de la distribución de presión en el reservorio respecto de las condiciones iniciales. Al tener varias superficies de juntas, puede ocurrir que las juntas se abran o cierren a lo largo de la historia de tensiones debido a la variación de presión en el reservorio a largo plazo. Se muestran resultados con la ley elasto-plástica y con la ley tipo cohesivo-friccional, que reflejan la necesidad de tener en cuenta una descarga de tipo secante.

- La ley elasto-plástica original, por su propia finalidad, no incluye una reducción de resistencia por degradación química debido a un ataque ácido como el  $\text{CO}_2$ . Para tener en cuenta este efecto, en la Sec. 4.5 se propone una nueva ley constitutiva para los elementos junta que permite incorporar el efecto de la degradación de la resistencia mecánica debida al ataque ácido.

#### 4.4. Modelo cohesivo-friccional

A fin de considerar el comportamiento de cierre de las fisuras en descarga, en esta sección se describen de forma breve, los aspectos más relevantes de un modelo constitutivo de junta en desarrollo dentro del grupo de investigación (MECMAT-UPC), que parte del trabajo realizado por Puiggròs (2017), en el cual se combina un comportamiento cohesivo basado en la teoría de daño escalar con un comportamiento friccional formulado en el marco de una plasticidad no asociada.

En este modelo se combinan las actuaciones de un daño elástico progresivo y los efectos de fricción, a fin de reproducir el comportamiento mecánico no lineal de la junta desde su microfisuración hasta la completa formación de la fisura. Para esto, se considera un área representativa  $A$  de la zona de proceso de fractura (*fracture process zone, FPZ*), que puede dividirse en una zona no dañada ( $A_u$ ) y en una zona dañada ( $A_d$ ), como se muestra en la Fig. 4.4. En la parte no dañada la interfase permanece completamente intacta, mientras que en la parte dañada el contacto se produciría sólo por fricción. Considerando un coeficiente de daño  $D$  como  $A_d/A$  se puede escribir:

$$A = A_u + A_d \quad \text{donde} \quad A_u = (1 - D)A \quad ; \quad A_d = DA \quad (4.20)$$

En la Fig. 4.4 pueden apreciarse tres situaciones posibles:

- Punto 1: Zona completamente intacta en la que  $A_u = A$ ;  $A_d = 0$  y  $D = 0$ .

- Punto 2: Zona de proceso de fractura en la que se presenta una zona no dañada y otra dañada  $0 < D < 1$ .
- Punto 3: Zona donde la fisura está completamente formada, con  $A_d = A$ ;  $A_u = 0$  y  $D = 1$ .

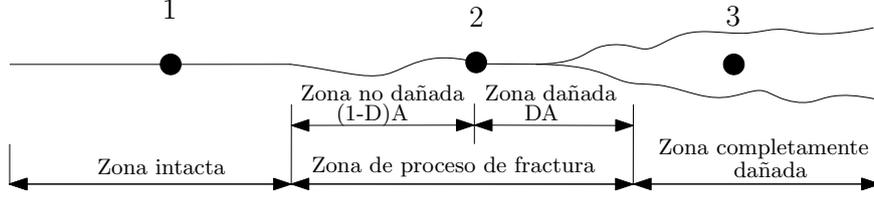


Figura 4.4: Área representativa de la junta, adaptado de Puiggròs (2017).

La ley constitutiva de la junta se establece en un contexto de homogenización en términos de tensiones y desplazamientos relativos nominales o promedio. En primer lugar, los desplazamientos relativos se consideran constantes sobre el área representativa de la junta. Por lo tanto,

$$\mathbf{r}^u = \mathbf{r}^d = \mathbf{r} = [r_N, r_T]^t \quad (4.21)$$

donde,  $\mathbf{r}^u$  y  $\mathbf{r}^d$  son los vectores de los desplazamientos relativos en la parte no dañada y dañada, respectivamente, y  $r_N$  y  $r_T$  las componentes normal y tangencial de los desplazamientos relativos, respectivamente.

Por su parte, el vector de tensiones nominal sobre el área representativa de la junta se obtiene mediante la contribución ponderada de las tensiones en las zonas no dañada y dañada, que viene dada por la siguiente expresión:

$$\boldsymbol{\sigma} = (1 - D)\boldsymbol{\sigma}^u + D\boldsymbol{\sigma}^d \quad ; \quad \boldsymbol{\sigma} = [\sigma_N, \sigma_T]^t \quad (4.22)$$

donde,  $\boldsymbol{\sigma}^u$  representan las tensiones en la zona no dañada;  $\boldsymbol{\sigma}^D = (1 - D)\boldsymbol{\sigma}^u$  son las tensiones que vienen determinadas mediante el modelo de daño escalar que se presenta en el siguiente apartado 4.4.1, donde también se define la evolución de D;  $\boldsymbol{\sigma}^d$  son las tensiones que se obtienen mediante el modelo friccional con dilatación (Sec. 4.4.2).

#### 4.4.1. Modelo de daño escalar

Se trata de un modelo de daño isótropo en el que la degradación elástica de la matriz de rigidez depende de la evolución de una única variable de tipo escalar. La evolución de la rigidez secante

viene definida por la siguiente expresión:

$$\mathbf{K}^{sec} = e^{-L}\mathbf{K} \quad (4.23)$$

en la que la matriz de rigidez elástica  $\mathbf{K}$  se supone como una matriz diagonal constituida por los coeficientes constantes  $K_N$  y  $K_T$  en las direcciones normal y tangencial, respectivamente, y  $\mathbf{K}^{sec}$  es la matriz de rigidez secante.  $L$  es la *variable de daño logarítmico* (variable interna) que conduce a la evolución del daño acumulado en la junta, mediante la siguiente expresión:

$$D = 1 - e^{-L} \quad (4.24)$$

donde  $D$  es el parámetro de daño que varía desde cero para la zona intacta hasta la unidad cuando se encuentra completamente dañada.

Se utiliza la misma superficie de fractura que en la ley constitutiva elasto-plástica (Ec. (4.10)), pero modificando la evolución de los parámetros que la definen:  $\chi$ ,  $c$  y  $\tan \phi$ . En este caso, la evolución de la resistencia a tracción ( $\chi$ ) viene dada por  $\chi = \chi_0(1 - V_h)$ , donde  $V_h$  es una variable de historia que depende de la variación de  $\chi$  con  $dL$ ; por su parte, la evolución de la cohesión aparente  $c$  se produce de tal forma que da lugar a una traslación de la hipérbola hasta el origen cuya expresión es  $c = c_0 - \tan \phi(\chi_0 - \chi)$ , y finalmente el parámetro del ángulo de rozamiento interno ( $\tan \phi$ ) permanece constante a lo largo de todo el proceso de degradación por daño.

Por lo tanto, a partir de la hipérbola inicial, la superficie se traslada en función del decrecimiento de  $\chi$  hasta alcanzar el estado final de la hipérbola con vértice en el origen (como se muestra en la Fig. 4.5) cuando se agota la resistencia a tracción y la variable  $D = 1$ .

De manera análoga que en plasticidad, una vez que se alcanza la superficie  $F(\sigma_N, \sigma_T) = 0$  se produce el inicio y aumento de la degradación y hay un incremento de las deformaciones debido al daño “*degrading*” *relative displacement*.

#### 4.4.2. Comportamiento friccional

En la literatura se encuentran diversas propuestas de leyes constitutivas de un comportamiento friccional tipo Coulomb (sin cohesión) con dilatación y con degradación de la superficie de contacto, utilizadas para simular el comportamiento de discontinuidades geológicas o juntas en rocas, generalmente implementadas dentro de un código de elementos finitos.

En el trabajo de Puiggròs (2017) se adoptó una formulación basada en la propuesta de Snyman and Martin (1992), considerando que no se produce ninguna degradación de las asperezas (la

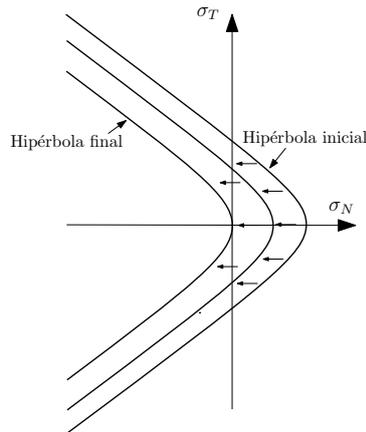


Figura 4.5: Representación de la evolución de la superficie de fractura del modelo de daño definida por una traslación de la hipérbola (reblandecimiento cinemático), adaptado de Puiggròs (2017).

dilatancia se mantiene constante). Se pueden encontrar los detalles en Puiggròs (2017) y Snyman and Martin (1992).

#### 4.4.3. Comparación entre el modelo elasto-plástico y el modelo cohesivo-friccional en el caso de tracción pura

Se muestra un ejemplo de verificación en tracción pura, en el cual se compara la respuesta del comportamiento de descarga de las juntas a lo largo de varios ciclos de carga-descarga-recarga, a fin de poner de manifiesto la diferencia entre el comportamiento de la ley elasto-plástica y la ley constitutiva cohesivo-friccional.

Se han empleado los siguientes parámetros : rigidez elástica  $K_N = K_T = 1000$  MPa/mm; resistencia a tracción  $\chi_0 = 3$  MPa; energía de fractura  $G_{F0}^I = 0.03$  N/mm y el coeficiente de forma  $\alpha_\chi = 0$  (los demás parámetros resultan irrelevantes en este ejemplo). Se prescriben, en primer lugar, incrementos positivos de desplazamiento relativo normal hasta un punto determinado de la curva de *softening*, a partir del cual se produce la descarga y posterior recarga hasta un punto más avanzado de la curva de reblandecimiento en varios ciclos. En la Fig. 4.6 se presenta el comportamiento de cada ley constitutiva.

Se puede apreciar que en la ley elasto-plástica las sucesivas descargas y recargas se producen siguiendo la misma pendiente que la rigidez inicial (Fig. 4.6(a)). En cambio, para la ley cohesivo-friccional las sucesivas descargas y recargas en la zona de tracción se producen según una rigidez secante en cada ciclo, mientras que al pasar a la zona de compresión se produce una restitución de

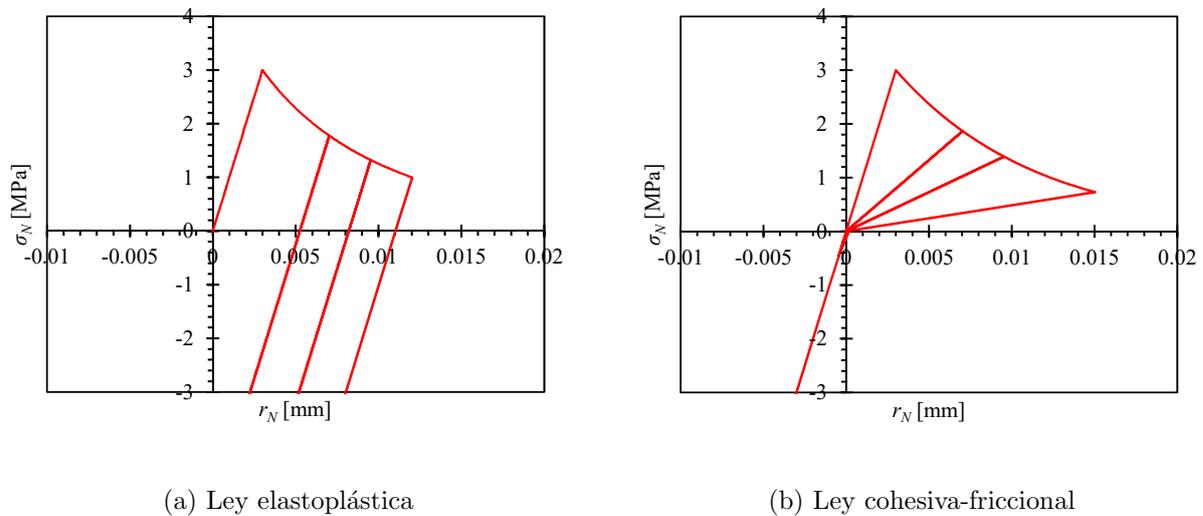


Figura 4.6: Tracción pura: curva tensión-desplazamiento relativo normal para diferentes ciclos de carga-descarga-recarga. El gráfico de la izquierda corresponde a la ley elasto-plástica y el de la derecha a la ley cohesivo-friccional.

la rigidez inicial, tanto en carga como en descarga en todos los ciclos (Fig. 4.6(b)).

#### 4.5. Ley constitutiva de junta con degradación química

A fin de incluir en el comportamiento de la junta el efecto de la degradación química (que permita tener en cuenta el ataque ácido en el cemento de pozos en condiciones de captura y almacenamiento de dióxido de carbono en reservorios), se ha modificado la ley constitutiva descrita en la Sección 4.3.

La superficie de fractura  $F(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})$  es la hipérbola de tres parámetros  $\mathbf{p} = (\chi, c \text{ y } \tan \phi)$  definida en la Ec. (4.10). Una vez alcanzada la superficie de fractura ( $F = 0$ ), esta va contrayéndose a medida que el proceso de fractura y/o el proceso de degradación química progresan. Para controlar la evolución de la superficie, se utilizan  $G_F^I$  y  $G_F^{IIa}$ , que corresponden a la energía de fractura clásica en *Modo I* y a la energía de fractura en *Modo IIa* bajo alta compresión, respectivamente (Fig. 4.3b). Pero ahora, son variables que se ven reducidas por la degradación química del material. Para ello, se incorpora una variable de historia adimensional,  $\eta$ , que representa la degradación química de la junta, que presenta la siguiente variación:

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (4.25)$$

donde 0 correspondería a un material no degradado y 1 a un material completamente degradado.

La evolución de la energía de fractura en *Modo I* debido al incremento de la tasa de degradación química del material ( $\eta$ ) se define de la siguiente manera:

$$G_F^I(\eta) = \begin{cases} G_{F0}^I [1 - S(\eta, \alpha_\eta)] + G_{Fmin}^I S(\eta, \alpha_\eta) & \text{si } \eta < 1 \\ G_{Fmin}^I & \text{si } \eta \geq 1 \end{cases} \quad (4.26)$$

donde  $G_{F0}^I$  y  $G_{Fmin}^I$  son los valores de  $G_F^I$  para  $\eta = 0$  (material no degradado) y  $\eta = 1$  (completamente degradado), respectivamente (ver Fig. 4.7).

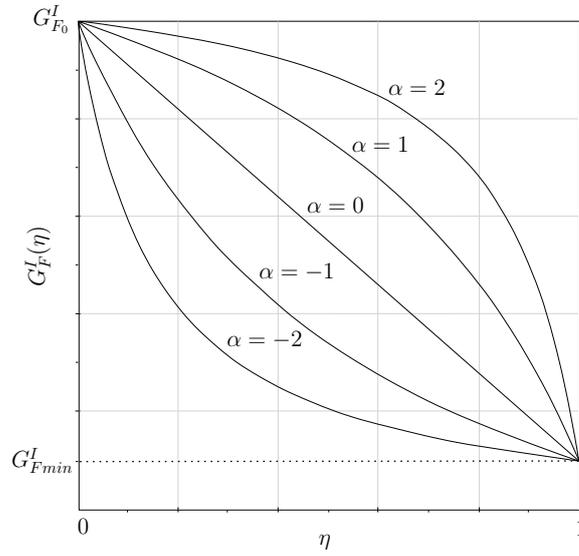


Figura 4.7: Ley de evolución de la energía de fractura en Modo I según el factor de escala  $\alpha$

$S(\eta, \alpha_\eta)$  es la función de escala indicada en la Ec. (4.15).

La evolución de  $G_F^{IIa}(\eta)$  se supone proporcional a  $G_F^I(\eta)$  mediante la expresión:

$$G_F^{IIa}(\eta) = G_F^I(\eta) \frac{G_{F0}^{IIa}}{G_{F0}^I} \quad (4.27)$$

donde  $G_{F0}^I$ ,  $G_{F0}^{IIa}$  y  $G_{Fmin}^I$  son parámetros de entrada.

#### 4.5.1. Variable de historia

El incremento del trabajo disipado en el proceso de fractura,  $dW^{cr}$ , se define de igual manera que en la versión original de la ley:

$$dW^{cr} = \begin{cases} \sigma_N dr_N^{cr} + \sigma_T dr_T^{cr} & \sigma_N \geq 0 \\ \sigma_T dr_T^{cr} \left(1 - \left| \frac{\sigma_N \tan \phi}{\sigma_T} \right| \right) & \sigma_N < 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

donde  $dr_N^{cr}$  y  $dr_T^{cr}$  representan el incremento de los desplazamientos relativos de apertura normal y de deslizamiento tangencial, respectivamente.

En la versión original de la ley constitutiva de junta, la variable interna considerada es directamente el trabajo disipado en el proceso de fractura,  $W^{cr}$ . Sin embargo, debido a la incorporación de la degradación química y a la consecuente evolución de los parámetros de energía de fractura con  $\eta$  (Ec. (4.26), (4.27)), es conveniente definirla de la siguiente forma:

$$d\xi = \frac{dW^{cr}}{G_F^I(\eta)} \quad \text{con} \quad \xi = \int d\xi \quad (4.29)$$

#### 4.5.2. Regla de flujo (dilatancia)

En materiales heterogéneos, los planos de fisuración presentan, en general, irregularidades debidas a una tendencia de propagación según las zonas más débiles (por ejemplo, contactos entre partículas, etc.). En este contexto, el deslizamiento debido a tensiones de corte va acompañado de dilatancia (apertura de la fisura) debido al “efecto dientes de sierra”. Para determinar la dirección de la dilatancia puede utilizarse el espacio de tensiones de manera similar a la seguida en la teoría clásica de plasticidad, en la cual la dirección de las deformaciones plásticas (regla de flujo) en cada punto, resulta perpendicular a una función denominada potencial plástico  $Q$  (Fig. 4.3a). El ángulo de dilatancia puede interpretarse como el ángulo entre el gradiente de  $Q$  y el eje vertical (corte), de manera que una dirección paralela al eje vertical indica ausencia de dilatancia, mientras que una dirección paralela al eje de tensiones normales significa una apertura de fisura sin desplazamiento tangencial, tal y como ocurre en el caso de tracción pura. La dirección de la normal a la superficie potencial plástico  $Q = cte$  puede definirse en función de la dirección normal a la superficie de fractura  $F = 0$  mediante una matriz de transformación  $\mathbf{A}$ , de modo que dicha relación puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\mathbf{m} = \frac{\partial Q}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{A} \mathbf{n} \quad (4.30)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial \sigma_N} \\ \frac{\partial F}{\partial \sigma_T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tan \phi \\ \frac{\sigma_T}{\sqrt{(\sigma_T)^2 + (c - \chi \tan \phi)^2}} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} f_c^{dil} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{si } \sigma_N \geq 0$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} f_\sigma^{dil} f_c^{dil} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{si } \sigma_N < 0$$
(4.32)

Si  $\mathbf{A}$  fuera igual a la matriz identidad ( $\mathbf{A} = \mathbf{I}$ ), entonces la regla de flujo sería asociada ( $Q = F$ ). La Ec. (4.32) por lo tanto en el caso general corresponde a una formulación no asociada.

Resultados experimentales sobre materiales cuasifrágiles y juntas dilatantes (Amadei et al., 1989), reflejan que cuanto mayor es el valor de la tensión de compresión, más reducido es el efecto de la dilatación. Además, la variación de la dilatación decrece con el aumento del estado de degradación de la junta, de modo que por ejemplo, para un ensayo de corte a compresión constante, el ángulo de la dilatación decrece con el aumento del desplazamiento relativo tangencial normal (Pande et al., 1990).

Los efectos de dilatación mencionados se tienen en cuenta mediante una reducción de la componente normal de la matriz  $\mathbf{A}$  utilizando los factores  $f_\sigma^{dil}$  y  $f_c^{dil}$ :

- (a) Reducción por aumento de tensión de compresión. Este efecto se anula cuando se alcanza un valor predefinido de compresión,  $\sigma_{dil}$ . La función  $f_\sigma^{dil}$  decrece de 1 a 0, tal como se muestra en Fig. 4.3a, y se define como:

$$f_\sigma^{dil} = 1 - S\left(\frac{\|\sigma\|}{\sigma_{dil}}, \alpha_{\sigma_{dil}}\right)$$
(4.33)

- (b) Reducción por degradación. La dilatación decrece a medida que se va degradando la superficie de fractura, hasta anularse cuando alcanza el estado de fricción pura (“curva 2” en Fig. 4.3c).

$$f_c^{dil} = 1 - S(\xi_a, \alpha_a)$$
(4.34)

donde  $\xi_a$  se define más adelante en la Secc.4.5.3.2.

En las Ecs. (4.33) y (4.34),  $S$  viene dada por la Ec. (4.15).

La única diferencia en la regla de flujo de ambas leyes constitutivas, es que en la ley con degradación,  $G_F^{IIa}(\eta)$  varía con  $\eta$ , mientras que en la ley elasto-plástica,  $G_F^{IIa}$  es un parámetro constante.

### 4.5.3. Leyes de evolución de la superficie de fractura

La evolución de la superficie de fractura se produce mediante el decrecimiento de los parámetros de la hipérbola definida en la Ec. (4.10), en función del incremento del trabajo disipado durante la formación de la fisura y el incremento de la tasa de la degradación química ( $\eta$ ).

#### 4.5.3.1. Resistencia a tracción ( $\chi$ )

Se emplea la función  $S(\xi_\chi, \alpha_\chi)$ , considerando  $\xi_\chi = \xi$  y  $\alpha = \alpha_\chi$ . La evolución de  $\chi$  viene dada por:

$$\chi = \begin{cases} \chi_0 [1 - S(\xi_\chi, \alpha_\chi)] [1 - S(\eta, \alpha_\eta)] & \text{si } \xi_\chi < 1 \text{ y } \eta < 1 \\ 0 & \text{si } \xi_\chi \geq 1 \text{ o } \eta \geq 1 \end{cases} \quad (4.35)$$

La resistencia a tracción ( $\chi$ ) disminuye a partir de su valor inicial ( $\chi_0$ ) a medida que  $W^{cr}$  y/o la tasa de degradación química del material  $\eta$  aumenten, llegando a anularse cuando  $\xi_\chi = 1$  o  $\eta = 1$ .

#### 4.5.3.2. Cohesión ( $c$ )

La evolución de  $c$  se define, como en la versión original del modelo, mediante la Ec. (4.17). Se adopta la siguiente evolución del parámetro  $a$ :

$$a = a_0 [1 - S(\xi_a, \alpha_a)] \quad (4.36)$$

donde se emplea la función  $S(\xi_a, \alpha_a)$ , considerando  $d\xi_a = \frac{dW^{cr}}{G_F^{IIa}(\eta)}$ . Teniendo en cuenta la Ec. (4.27),

$$\xi_a = \xi_\chi \frac{G_{F_0}^I}{G_{F_0}^{IIa}} \text{ y } \alpha = \alpha_a.$$

Reagrupando las expresiones de  $\chi$  y  $a$  (Ec. (4.35) y (4.36), respectivamente) en la Ec. (4.17), la evolución de  $c$  viene dada por:

$$c = \begin{cases} c_0 \left[ \frac{\chi_0}{c_0} \tan \phi ((1 - S(\xi_\chi, \alpha_\chi))(1 - S(\eta, \alpha_\eta)) - (1 - S(\xi_a, \alpha_a))) \right. \\ \quad \left. + \frac{\tan \phi}{\tan \phi_0} ((1 - S(\xi_a, \alpha_a))) \right] & \text{si } \xi_a < 1 \\ 0 & \text{si } \xi_a \geq 1 \end{cases} \quad (4.37)$$

### 4.5.3.3. Ángulo de fricción interna ( $\tan \phi$ )

La evolución del ángulo de fricción interna puede expresarse como:

$$\tan \phi = \begin{cases} \tan \phi_0 - (\tan \phi_0 - \tan \phi_{res})S(\xi_\phi, \alpha_\phi) & \text{si } \xi_\phi < 1 \\ \tan \phi_{res} & \text{si } \xi_\phi \geq 1 \end{cases} \quad (4.38)$$

donde  $\phi_0$  es el ángulo de fricción inicial,  $\phi_{res}$  es el ángulo de fricción residual. Por lo tanto,  $\tan \phi$  varía desde su valor inicial hasta el valor residual al alcanzar la superficie de fractura última. Se emplea la función de escala  $S(\xi_\phi, \alpha_\phi)$ , con  $\xi_\phi = \xi_\chi \frac{G_{F_0}^I}{G_{F_0}^{IIa}}$  y  $\alpha = \alpha_\phi$ .

Como puede apreciarse  $a$  y  $\tan \phi$  no dependen de  $S(\eta, \alpha_\eta)$ , por lo que la degradación,  $\eta$ , sólo influye a través de la energía de fractura  $G_F^I(\eta)$ .

En la Fig. 4.8 se muestra la evolución de los parámetros  $\chi$ ,  $a$  y  $\tan \phi$  cuando es nulo el efecto de la degradación química.

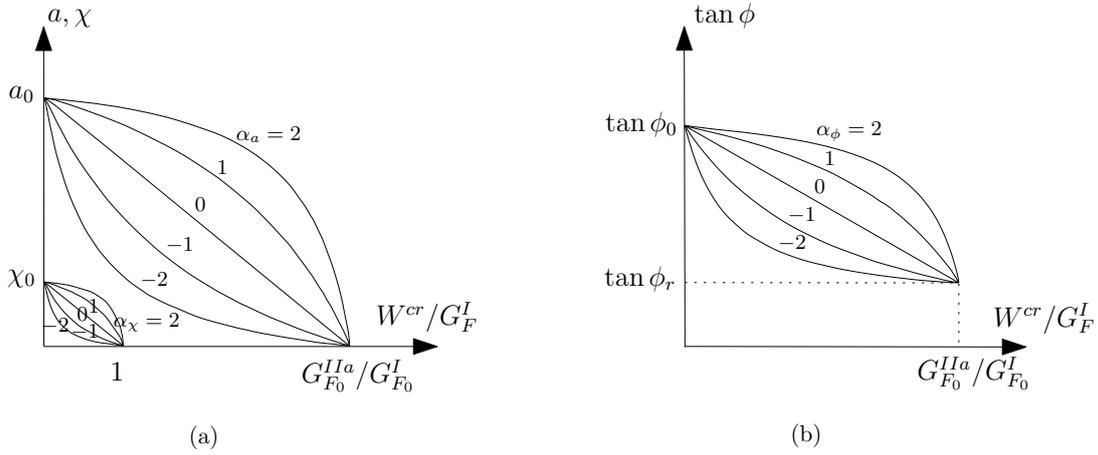


Figura 4.8: Evolución de los parámetros  $\chi$ ,  $a$  y  $\tan \phi$  sin tener en cuenta el efecto de la degradación química.

### 4.5.4. Formulación

Considerando que los desplazamientos relativos totales se expresan como la suma de una componente reversible (elástica) ( $\mathbf{r}^e$ ) y otra parte no recuperable o plástica (componente correspondiente a la apertura de la junta), ( $\mathbf{r}^{cr}$ ):

$$r_i = r_i^e + r_i^{cr} \quad (4.39)$$

La relación constitutiva de la junta viene dada por la expresión:

$$\sigma_i = K_{ij}^0 \cdot r_j^{el} = K_{ij}^0 (r_j - r_j^{cr}) \quad (4.40)$$

siendo  $K_{ij}^0$  la matriz de rigidez elástica de la junta (matriz diagonal), en la que para elementos de interfase sin espesor, generalmente sus módulos normal ( $K_N^0$ ) y tangencial ( $K_T^0$ ) se interpretan como coeficientes de penalización con unos valores muy elevados ( $\mathbf{K}^0 = \text{diag} [K_N^0, K_T^0]$ ).

La componente irreversible de los desplazamientos relativos puede escribirse como:

$$\delta r_j^{cr} = d\lambda \frac{\partial Q}{\partial \sigma_j} \quad (4.41)$$

en la cual el multiplicador plástico  $d\lambda$  puede ser determinado en función del estado de carga que se produzca.

Una vez situados sobre la superficie de fractura ( $F = 0$ ), la teoría de la plasticidad sólo admite dos estados posibles de comportamiento mecánico en un punto determinado del campo de tensiones: el estado elástico y el elasto-plástico. Para discriminar el estado de comportamiento actuante se utilizan las condiciones de Kuhn-Tucker, expresadas mediante las siguientes desigualdades:

$$\delta\lambda \geq 0 \quad ; \quad \delta F \leq 0 \quad ; \quad \delta F \delta\lambda = 0 \quad (4.42)$$

A lo largo de un proceso de carga, estas tres condiciones deben satisfacerse simultáneamente. Si  $\delta F < 0$ , de la tercera condición de Kuhn-Tucker se obtiene  $\delta\lambda = 0$  y, por lo tanto, se trata de una situación de descarga elástica. Por otro lado, si  $\delta\lambda > 0$  entonces se debe cumplir que  $\delta F = 0$ , y el incremento de carga resulta elasto-plástico.

En este último caso se debe satisfacer la condición de consistencia plástica (o de Prager) que permite establecer:

$$\delta F = \left. \frac{\partial F}{\partial \sigma_i} \right|_{\lambda, \eta = cte.} \cdot \delta \sigma_i - H \Big|_{\sigma, \eta = cte.} \cdot \delta \lambda + \left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{\lambda, \sigma = cte.} \cdot \delta \eta = 0 \quad (4.43)$$

a partir de la cual puede determinarse  $\delta\lambda$ .

En esta última expresión,  $H$  es el parámetro de endurecimiento/ reblandecimiento (*hardening/softening*) plástico que expresa una variación en forma y posición de la superficie de fractura debido a la disipación de energía. En nuestro caso,  $H$  siempre es un valor negativo (*softening*) que provoca una contracción de la superficie  $F$  conducida por la evolución de los parámetros ( $p_i$ ) de la hipérbola en función de la variable interna:

$$H = \left. \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right|_{\sigma, \eta = cte.} = - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \xi_q} \frac{\partial \xi_q}{\partial r_j^{cr}} \frac{\partial Q}{\partial \sigma_j} \quad (4.44)$$

Por su parte, el término:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \eta} \quad (4.45)$$

genera un reblandecimiento extra como consecuencia del efecto de la degradación química de los parámetros de la hipérbola.

Combinando adecuadamente las expresiones Ecs. 4.40, 4.41 y 4.43 es posible obtener el multiplicador plástico como:

$$\delta \lambda = \frac{n_k K_{kj}^0 \delta r_j + \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \eta} \delta \eta}{H + n_p K_{pq}^0 m_q} \quad (4.46)$$

Finalmente, la ecuación constitutiva que establece la relación entre las tensiones y los desplazamientos relativos de la junta puede expresarse de la siguiente manera:

$$\delta \sigma_i = \left[ K_{ij}^0 - \frac{K_{ik}^0 m_k n_l K_{lj}^0}{H + n_p K_{pq}^0 m_q} \right] \cdot \delta r_j - \frac{K_{ij}^0 m_j}{(H + n_p K_{pq}^0 m_q)} \frac{\partial F}{\partial p_r} \frac{\partial p_r}{\partial \eta} \delta \eta \quad (4.47)$$

La resolución del modelo es similar a la empleada para la ley elasto-plástica básica (Sec. 4.3), desarrollada en Caballero (2006) y Caballero et al. (2008). Se ha adoptado un criterio de subincrementación análogo al empleado en López (1999) y Carol et al. (2001).

## 4.6. Verificación constitutiva y ejemplos

A fin de ilustrar las principales características de la ley de junta con degradación se presentan algunos ejemplos de verificación constitutiva: una carga de tracción pura, corte con compresión constante y un ensayo de flexión en una viga de tres puntos, los tres combinados con una degradación química

### 4.6.1. Ensayo de tracción pura

En primer lugar se analiza un estado de carga en tracción pura considerando únicamente un elemento junta entre dos elementos de medio continuo. Se han utilizado los siguientes parámetros: la

rigidez elástica  $K_N = K_T = 100000$  MPa/mm (valor alto adoptado para que en las juntas prácticamente sólo existan deformaciones plásticas); resistencia a tracción  $\chi_0 = 3$  MPa; energía de fractura  $G_{F0}^I = 0.03$  N/mm; energía de fractura mínima  $G_{Fmin}^I = 0.01G_{F0}^I$  y coeficiente de forma  $\alpha_\chi = 0$  (los demás parámetros resultan irrelevantes en este ejemplo). Los resultados obtenidos para las diferentes secuencias (“casos”) de carga (prescripción de un incremento positivo del desplazamiento relativo normal) y de degradación química, se muestran en las Figs. 4.9 a 4.12. En todas las figuras, el Caso 0 corresponde al caso de referencia sujeto exclusivamente a un incremento de desplazamiento relativo normal sin degradación química. Nótese que debido a que las tasas de degradación química adoptadas son arbitrarias, el tiempo se considera como una variable adimensional.

En los Casos 1 y 2 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.9), se impone inicialmente un desplazamiento relativo normal ( $r_N$ ) hasta alcanzar el valor de la resistencia a tracción inicial ( $\chi_0$ ) (punto a de la Fig. 4.9). A partir de este instante, se incrementa progresivamente  $r_N$  junto con el parámetro de degradación química ( $\eta$ ), con una tasa de degradación mayor en el Caso 2 que en el Caso 1. Puede apreciarse que una mayor tasa de degradación implica una disminución más rápida de la resistencia a tracción.

En el Caso 3 (en color azul en la Fig. 4.9), se impone inicialmente un  $r_N$  suficientemente pequeño para no sobrepasar el valor de  $\chi_0$  (punto b de la Fig. 4.9). Este desplazamiento  $r_N$  inicial se mantiene constante durante el tiempo en que se incrementa progresivamente la tasa de degradación química hasta alcanzar un valor de  $\eta = 0.6$ . De acuerdo con la Ec. (4.35), esto conduce a una disminución de la resistencia a tracción únicamente debida a la degradación ( $\eta$ ), que siendo en este caso de 0.6, reduce la resistencia al 40% de  $\chi_0$  (punto c de la Fig. 4.9, inferior incluso al punto b de la carga inicial). A partir de este instante, se aplica un incremento progresivo de  $r_N$  sin degradación química adicional, que da lugar a una reducción de la resistencia a partir del punto c debido sólo a la evolución del proceso de fisuración (término  $S(\xi_\chi, \alpha_\chi)$  en la Ec. (4.35)).

En los Casos 4 y 5 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.10), se impone inicialmente un desplazamiento relativo normal ( $r_N$ ) hasta el punto b de la rama de reblandecimiento (este tramo coincide con el Caso 0), que daría una contracción de la superficie como se observa en la Fig. 4.11(1). Este desplazamiento relativo normal se mantiene constante mientras que se incrementa progresivamente la degradación química, hasta una tasa distinta en cada caso de  $\eta = 0.4$  (Caso 4) y  $\eta = 0.6$  (Caso 5). La degradación química provoca la disminución de la tensión normal en la junta ( $\sigma_N$ ) hasta el punto c en el Caso 4 y el punto d en el caso 5 (se produce una contracción de la superficie de fractura, mayor para  $\eta$  más alta, como se ve en la Fig. 4.11(2)). A partir de este instante, se aplica un incremento progresivo de  $r_N$  sin degradación química adicional en ambos

casos, lo cual como en el Caso 3, da lugar a una reducción de resistencia debido a la fisuración (contracción de la superficie como se observa en la Fig. 4.11(3)).

En los Casos 6 y 7 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.12), se sigue la misma secuencia de degradación mecánica y química que en los Casos 4 y 5, con la única diferencia de que se descarga parcialmente antes de aplicar la degradación química hasta puntos  $c \equiv d$ . Hay que mencionar que, debido a que la rigidez elástica ( $K_N$ ) es alta, la descarga del elemento junta no implica prácticamente ningún cambio en  $r_N$  como puede apreciarse en la Fig. 4.12. Como cabía esperar, la rama de reblandecimiento obtenida en los Casos 6 y 7 es exactamente idéntica a la obtenida en los Casos 4 y 5, respectivamente (puntos  $c \equiv e$  y  $d \equiv f$  de las Figs. 4.10 y 4.12).

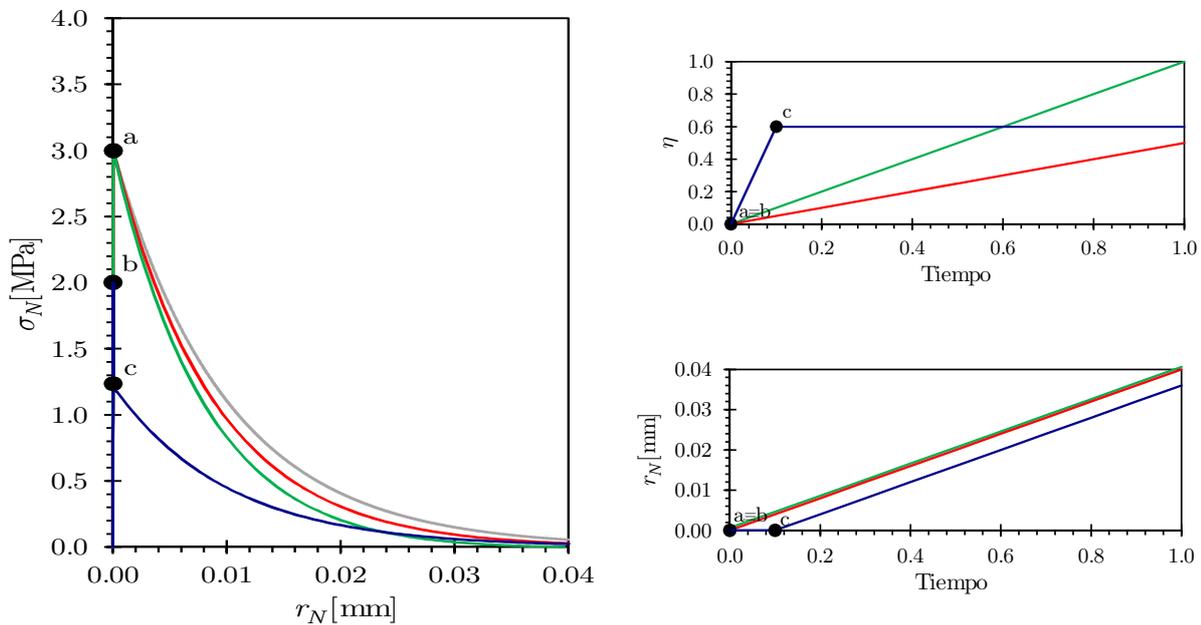


Figura 4.9: Ensayo de tracción pura combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 1 (línea roja), Caso 2 (línea verde) y Caso 3 (línea azul). El gráfico de la izquierda representa la tensión normal versus el desplazamiento relativo normal de la junta. El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo normal de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico inferior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

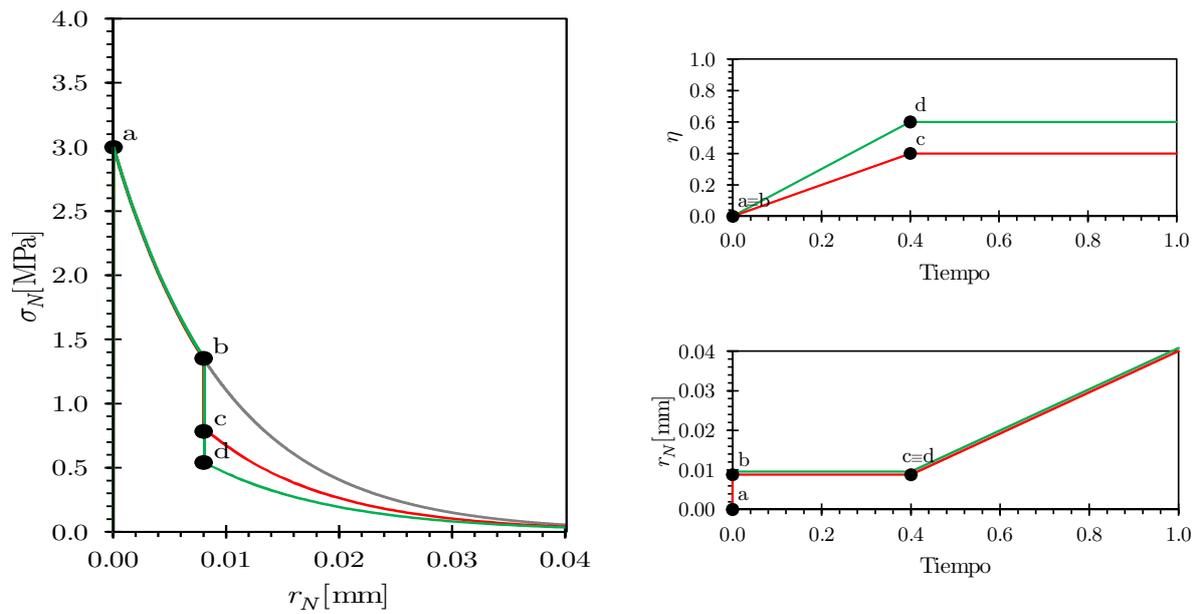


Figura 4.10: Ensayo de tracción pura combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 4 (línea roja) y Caso 5 (línea verde). El gráfico de la izquierda representa la tensión normal versus el desplazamiento relativo normal de la junta. El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo normal de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico inferior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

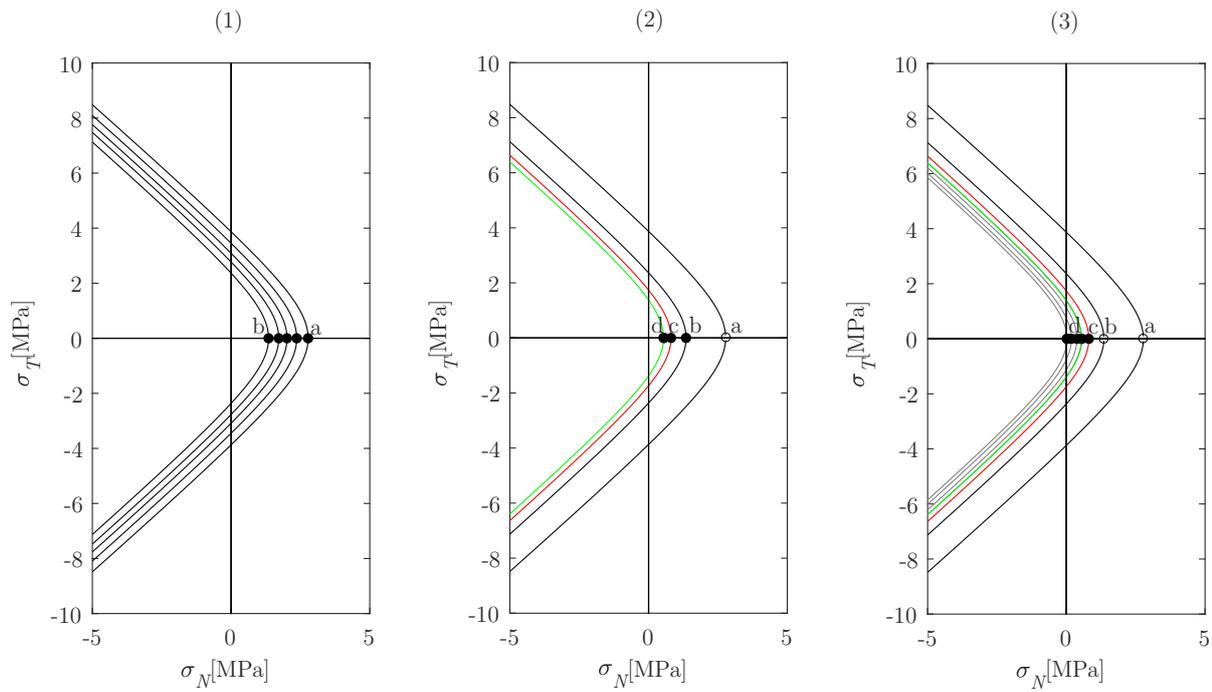


Figura 4.11: Evolución de la superficie de fractura en los Casos 4 y 5 de tracción pura. Evolución de  $F$  al aplicar únicamente incrementos de  $r_N$  para pasar del punto  $a$  (donde  $\sigma_N = \chi_0$ ) hasta el punto  $b$  (1). Evolución de  $F$  desde el punto  $b$  debido únicamente al incremento de la tasa de degradación (en rojo hasta llegar a  $\eta = 0.4$  y en verde hasta llegar a  $\eta = 0.6$ ) (2). Evolución de  $F$  desde el punto  $c$  y  $d$  debido al aumento del incremento del desplazamiento relativo hasta que  $\chi$  tiende a anularse (3). Nota: los círculos llenos representan la trayectoria de tensiones, mientras los círculos vacíos corresponden al punto de partida de cada caso.

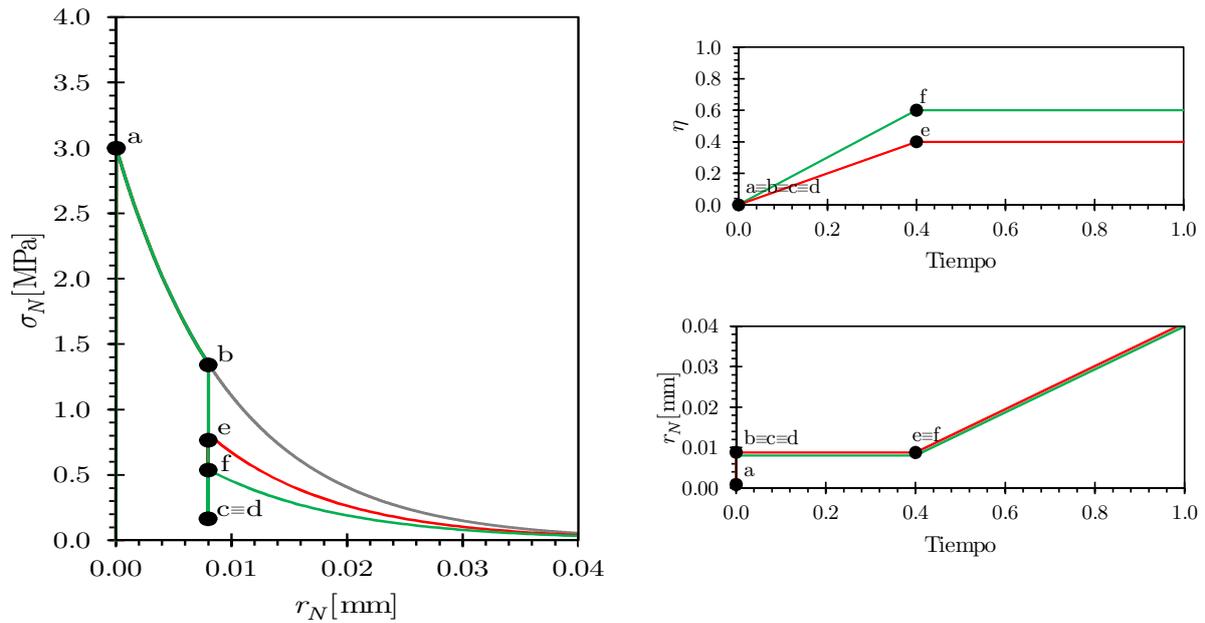


Figura 4.12: Ensayo de tracción pura combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 6 (línea roja) y Caso 7 (línea verde). El gráfico de la izquierda representa la tensión normal versus el desplazamiento relativo normal de la junta. El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo normal de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico inferior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

### 4.6.2. Corte con compresión constante

En la segunda verificación se considera un ejemplo de corte con compresión constante, en el cual también se utiliza un único elemento junta. Se emplean los siguientes parámetros:  $K_N = K_T = 100000$  MPa/mm;  $\chi_0 = 3$  MPa;  $c_0 = 7$  Mpa;  $\tan \phi_0 = 0.8785$ ;  $\tan \phi_{res} = 0.4$ ;  $G_{F0}^I = 0.03$  N/mm;  $G_{F0}^{IIa} = 10G_{F0}^I$  N/mm;  $G_{Fmin}^I = 0.01G_{F0}^I$ ;  $\sigma_{dil} = 1$  MPa y los distintos coeficientes de forma igual a cero. Los resultados obtenidos para las diferentes secuencias (“casos”) de carga y de degradación química se muestran en las Figs. 4.13 a 4.17. En el Caso 0 se aplica un valor constante de tensión de compresión de 2 MPa, y posteriormente el desplazamiento relativo de corte se incrementa progresivamente manteniendo la compresión constante. Este Caso 0 se realiza sin degradación química. El cambio brusco de pendiente que se aprecia en un punto de la curva de reblandecimiento, se debe a que se alcanza  $\xi_\chi = 1$ , se anula la resistencia a tracción  $\chi$  y la superficie de fractura  $F$  corresponde a la hipérbola que pasa por el origen. A partir de este punto disminuye el valor de la tensión de corte hasta su valor residual a causa de la reducción de  $c$  y  $\tan \phi$ . Los restantes casos incluyen algún tipo de degradación química.

En el Caso 1 y Caso 2 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.13) el desplazamiento relativo de corte ( $r_T$ ) se impone hasta alcanzar el valor de la resistencia de corte (punto a de la Fig. 4.13). A partir de este momento, se incrementa progresivamente el  $r_T$  junto con el parámetro de degradación química ( $\eta$ ) distinto en cada caso. En el Caso 3 (en color azul en la Fig. 4.13), se impone un  $r_T$  hasta alcanzar una tensión inferior a la resistencia (punto b de la Fig. 4.13 y Fig. 4.14(1)). Este  $r_T$  se mantiene constante al mismo tiempo que se incrementa progresivamente la tasa de degradación química hasta alcanzar un estado completamente degradado ( $\eta = 1.0$ ), punto c de la Fig. 4.13, que corresponde al valor de corte de la hipérbola que pasa por el origen para  $\sigma_N = -2$  MPa (ver Fig. 4.14(2)). Posteriormente, se aplica progresivamente un incremento de  $r_T$  hasta alcanzar la resistencia residual de la junta. En la gráfica completa tensión-desplazamiento relativo de corte, se puede apreciar que los tres casos presentan un valor residual de corte de  $\sigma_N \cdot \tan \phi_{res}$ .

En los Casos 4 y 5 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.15), se imponen  $r_T$  iniciales, hasta un cierto punto de la rama de reblandecimiento. En el Caso 4, el punto alcanzado (punto b de la Fig. 4.15) es anterior al agotamiento del valor de  $\chi$  ( $\xi_\chi < 1$ ), mientras que en el Caso 5, en el punto alcanzado (punto d de la Fig. 4.15) ya se ha agotado la resistencia a tracción ( $\chi = 0$ ). Posteriormente, en ambos casos, el  $r_T$  inicial impuesto se mantiene constante mientras se incrementa progresivamente la tasa de degradación química hasta alcanzar un valor de  $\eta = 0.6$  (ver Fig.4.15, gráfico superior derecha). Al aplicar la degradación química, la tensión de corte del

Caso 4 se reduce del punto b al c (ver Fig. 4.15 y Fig. 4.16(a)(2)), a causa de la reducción de  $\chi$ , mientras que en el Caso 5, la tensión de corte se mantiene en el mismo punto (d $\equiv$ e) (ver Fig. 4.15 y Fig. 4.16(b)(2)). Durante la degradación química,  $c$  y  $\tan \phi$  se mantienen constantes ya que no hay disipación de energía de fractura ( $r_T$  se mantiene constante). Finalmente, a partir de este momento en ambos casos, se aplica un incremento progresivo de  $r_T$  sin degradación química adicional con lo cual, la resistencia a corte tiende a la resistencia residual. En el Caso 4 se observa al principio una caída de tensión de corte más pronunciada hasta que se anula  $\chi$ , y a partir de aquí una caída más atenuada. En el Caso 5, la reducción de la resistencia a partir del punto e, se diferencia del Caso 0 debido a la degradación de  $G_F^I(\eta)$  (que afecta a  $G_F^{IIa}(\eta)$ , ver Ec. (4.27)) hasta su valor mínimo,  $G_{Fmin}^I$ . En la Fig. 4.16 se presenta la evolución de la superficie de fractura para los Casos 4 y 5, Fig. 4.16(a) y Fig. 4.16(b), respectivamente. Puede apreciarse el distinto comportamiento al aumentar la tasa de degradación desde el punto b que desde el punto d (este último una vez  $\chi = 0$ ). En el Caso 4, Fig. 4.16(a), se observa la siguiente evolución de la superficie de fractura: (1) contracción de  $F$  por aumento de  $r_T$  dando una trayectoria de tensiones desde el punto a al b, en el que el material aún tiene cierta resistencia a tracción; (2) contracción de  $F$  debido al aumento de la tasa de degradación, observándose que se pasa del punto b al c, debido a la evolución de  $\chi$  (Ec. (4.35)); (3) disminución de  $F$  debido al incremento del desplazamiento relativo de corte hasta alcanzar  $\sigma_T^{res}$ . En el Caso 5, Fig. 4.16(b), se observa la siguiente evolución de la superficie de fractura: (1) contracción de  $F$  hasta una hipérbola que pasa por el origen con una trayectoria de tensiones que va desde el punto a al d (el material ya no resiste a tracción); (2) durante la degradación química,  $F$  se mantiene constante (el punto d coincide con el punto e); (3) disminución de  $F$  debido al incremento del desplazamiento relativo de corte hasta alcanzar el valor residual.

En los Casos 6 y 7 (en color rojo y verde, respectivamente, en la Fig. 4.17), se sigue la misma secuencia de degradación mecánica y química que en los Casos 4 y 5, con la única diferencia de que se descarga parcialmente antes de aplicar la degradación química (hasta el punto c en el Caso 6 y el punto g en el Caso 7). Como era de esperar, la rama de reblandecimiento obtenida en los Casos 6 y 7 es idéntica a la obtenida en los Casos 4 y 5, respectivamente (puntos c $\equiv$ e y e $\equiv$ i en las Figs.4.15 y 4.17).

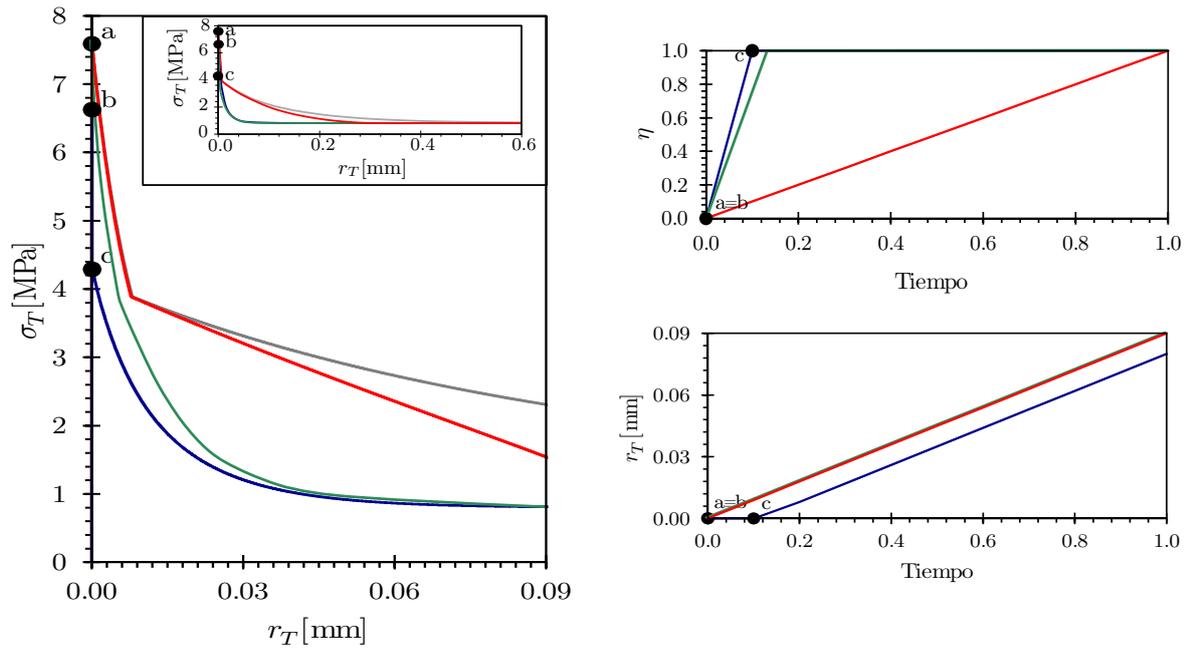


Figura 4.13: Ensayo de corte con compresión constante combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 1 (línea roja), Caso 2 (línea verde) y Caso 3 (línea azul). El gráfico de la izquierda representa parcialmente la tensión de corte versus el desplazamiento relativo de corte de la junta (en la esquina superior derecha se muestra el gráfico completo). El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo de corte de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico inferior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

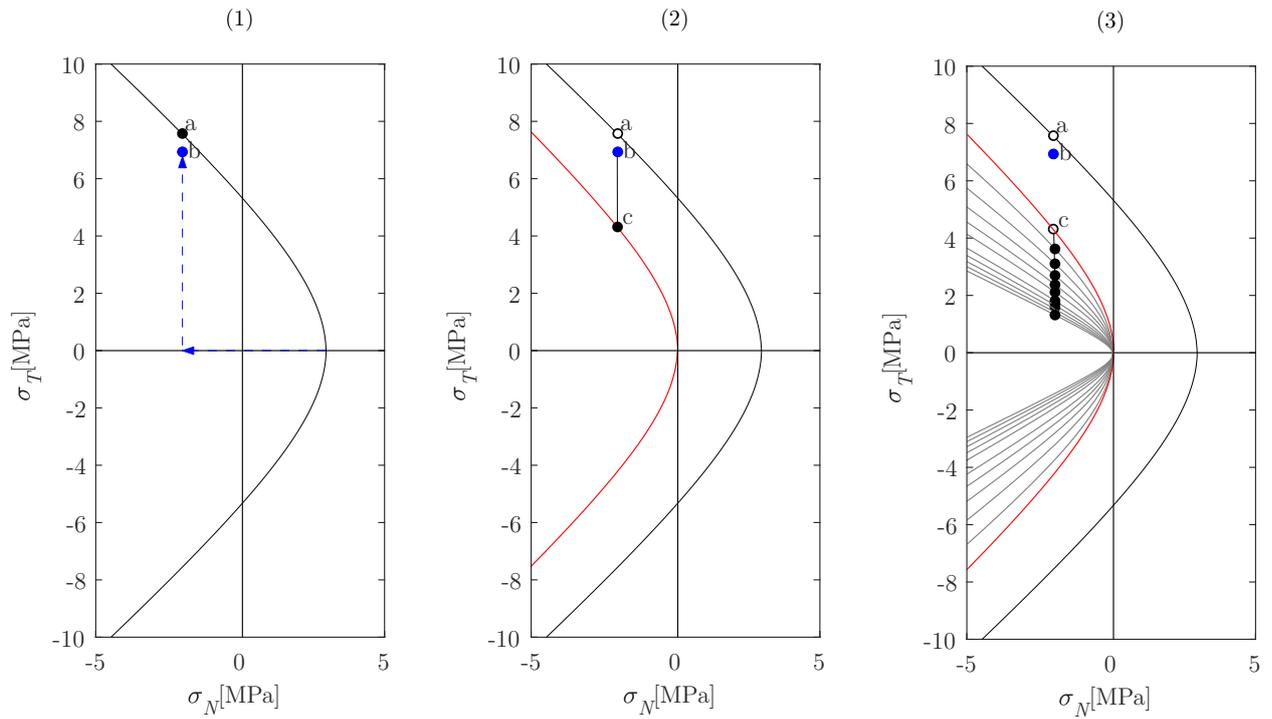


Figura 4.14: Evolución de la superficie de fractura en el Caso 3 de corte con compresión constante: (1) Ubicación de la tensión al aplicar únicamente incrementos de  $r_T$  hasta el punto b (valor de tensión inferior a la resistencia); (2) evolución de  $F$  únicamente por el incremento de la tasa de degradación; (3) evolución de  $F$  debido al aumento del incremento del desplazamiento relativo hasta alcanzar la resistencia residual de corte. Nota: los círculos llenos representan la trayectoria de tensiones, mientras los círculos vacíos corresponden al punto de partida de cada paso de carga.

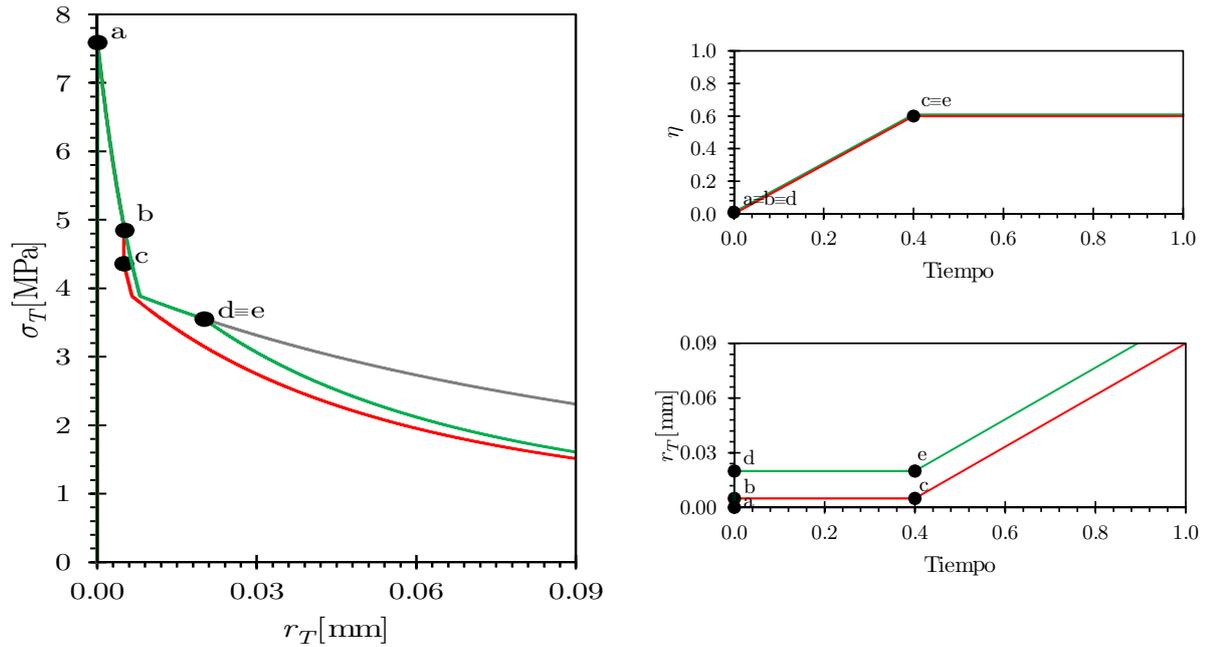


Figura 4.15: Ensayo de corte con compresión constante combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 4 (línea roja) y Caso 5 (línea verde). El gráfico de la izquierda representa la tensión de corte versus el desplazamiento relativo de corte de la junta. El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo de corte de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico superior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

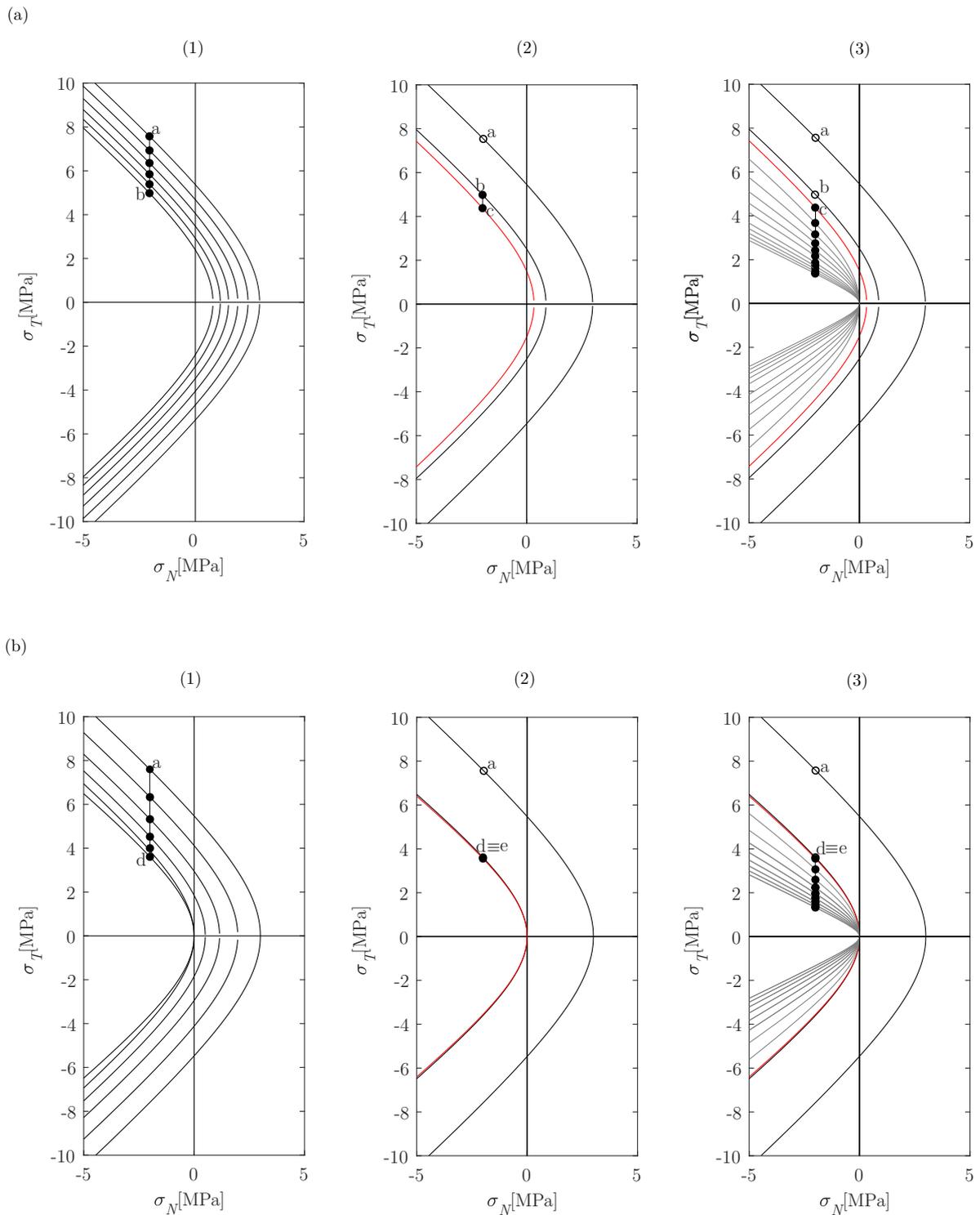


Figura 4.16: Evolución de la superficie de fractura en los Casos 4 y 5, (a) y (b), respectivamente, para: (1) evolución de  $F$  al aplicar únicamente incrementos de  $r_T$  hasta el punto b (en el Caso 4) y el punto d (en el Caso 5); (2) evolución de  $F$  debido únicamente al incremento de la tasa de degradación; (3) evolución de  $F$  debido al aumento del incremento del desplazamiento relativo hasta alcanzar la resistencia residual de corte. Nota: los círculos llenos representan la trayectoria de tensiones, mientras los círculos vacíos corresponden al punto de partida de cada paso de carga.

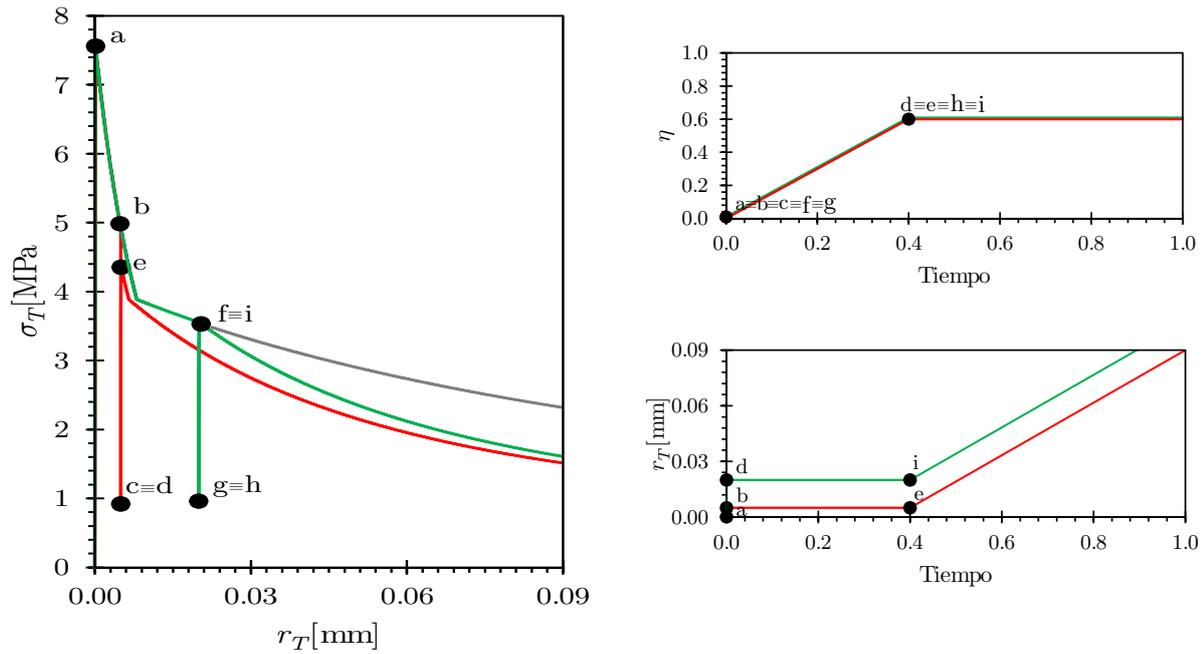


Figura 4.17: Ensayo de corte con compresión constante combinado con diferentes casos de degradación química descritos en el texto: Caso 0 (línea gris), Caso 6 (línea roja) y Caso 7 (línea verde). El gráfico de la izquierda representa la tensión de corte versus el desplazamiento relativo de corte de la junta. El gráfico superior derecho representa la evolución de la degradación química en el tiempo. El gráfico inferior derecho representa el desplazamiento relativo de corte de la junta versus el tiempo. La línea roja en el gráfico superior derecho se ha desplazado ligeramente a fines de una mejor visualización.

### 4.6.3. Ensayo de flexión en una viga de tres puntos

Este ejemplo pretende simular de forma cualitativa, la propagación de una fisura de flexión, incipiente y estable en una viga biapoyada, debido únicamente al efecto de degradación de la resistencia mecánica por un ataque químico que tiene lugar en el vértice inferior de la junta. Para ello, se considera una viga en dos dimensiones (con tensión plana) de 0.6m de longitud y 0.1m de altura, con una línea central con elementos junta (Fig. 4.18). La malla de elementos finitos se discretiza con elementos continuos cuadriláteros de orden cuadrático (y lógicamente también se utilizan elementos de orden cuadrático para las juntas).

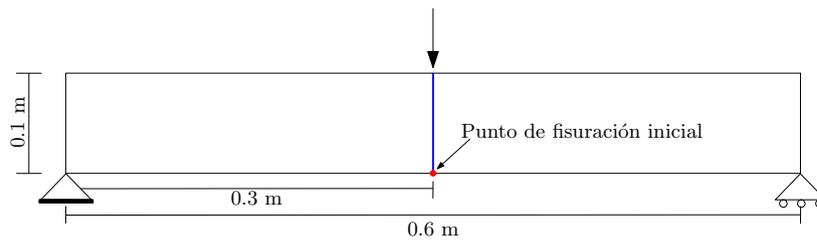


Figura 4.18: Esquema de la viga analizada.

El medio continuo se supone elástico lineal, con módulo de Young  $E = 25000 \text{ MPa}$  y coeficiente de Poisson  $\nu = 0.2$ . Los valores de los parámetros de la junta son:  $K_N = K_T = 100000 \text{ MPa/mm}$ ;  $\chi_0 = 2.7 \text{ MPa}$ ;  $c_0 = 7 \text{ Mpa}$ ;  $\tan \phi_0 = 0.8785$ ;  $\tan_{res} = 0.4$ ;  $G_{F0}^I = 0.03 \text{ N/mm}$ ;  $G_{F0}^{IIa} = 10G_{F0}^I$   $\text{N/mm}$ ;  $G_{Fmin}^I = 0.01G_{F0}^I$ ;  $\sigma_{dil} = 1 \text{ MPa}$  y los coeficientes de forma correspondientes igual a cero.

Se considera que la tasa de degradación química ( $\eta$ ) es la misma en todos los puntos de integración de los elementos junta, pero en este caso con la particularidad de que únicamente se inicia la degradación si el punto de integración ya comenzó su fisuración (cumple que  $W^{cr} > 0$ ). Esta modificación nos permite, de manera simplificada, simular un mecanismo acoplado químico-mecánico, en el cual el ingreso de salmuera carbonatada en una fisura preexistente, puede conducir a una propagación de la fisura debido a la degradación de la resistencia mecánica por ataque ácido en el vértice de la fisura.

La viga se carga inicialmente con un desplazamiento impuesto vertical negativo, aplicado en el punto medio (a longitud 0.3m), en la cara superior de la viga, de modo que el primer elemento junta de la cara inferior de la viga comienza a fisurarse ( $W^{cr} > 0$ ). Este desplazamiento vertical inicial se mantiene constante hasta el final del ensayo, incrementándose únicamente la tasa de degradación ( $\eta$ ).

La malla deformada y la tensión normal de los elementos junta correspondientes a la condición

inicial se indican con el tiempo  $t = 0$  en la Fig. 4.19. En esta condición, la degradación química comienza en el elemento junta inferior, lo que lleva a la contracción de la superficie de fractura y la consiguiente reducción de la resistencia a tracción ( $\chi$ ). Esta reducción de la resistencia a tracción del primer elemento junta conduce a una redistribución de tensiones, que aumenta la tensión normal en los elementos junta que se encuentran por encima. Debido a esta redistribución de tensiones causada por la degradación química, el segundo elemento junta comienza a fisurarse. A medida que pasa el tiempo, este proceso avanza, produciéndose la propagación de la fisura inicial, como se muestra en la Fig. 4.19.

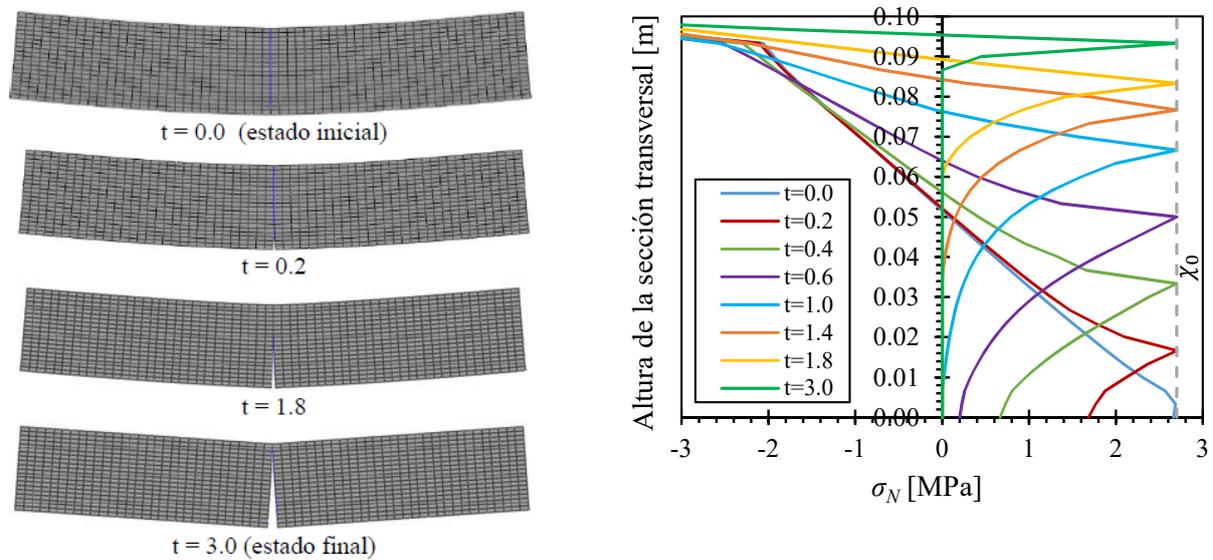


Figura 4.19: Ensayo de degradación química sobre una viga. Se impone un desplazamiento vertical inicial en el punto medio de la cara superior de la viga, que se mantiene constante mientras se incrementa la tasa de degradación química de los elementos junta que se van fisurando. En la izquierda, se observa la malla deformada ( $\times 200$ ) en diferentes momentos. A la derecha, la evolución temporal del perfil de tensión normal de la sección central, donde están las juntas, a medida que la fractura progresa debido a la degradación química.

En la Figura de la derecha se puede apreciar, que para cada tiempo, por debajo del punto en que la junta global alcanza el valor de resistencia  $\chi_0$ , se produce fisuración con una disminución de resistencia gradual hasta anularse y con la apertura de fisura que se aprecia en la figura de la izquierda. Nótese que los altos valores de tensión normal de compresión en el punto superior de la junta, son debidos al efecto de concentración de tensiones generado por el desplazamiento impuesto inicial en los nodos superiores del elemento junta.

En la Fig. 4.20 se presenta la evolución en el tiempo del perfil de la energía de fractura en *Modo I* ( $G_F^I(\eta)$ ) (Fig. 4.20a) y de los parámetros de la superficie de fractura: resistencia a tracción, cohesión y ángulo de fricción interna, respectivamente (Fig. 4.20b a Fig. 4.20d). A medida que se incrementa la degradación,  $G_F^I(\eta)$  disminuye desde su valor inicial hasta alcanzar su valor mínimo  $G_{Fmin}^I$  cuando  $\eta = 1$  como se define en la Ec. (4.26). La evolución de la resistencia a tracción, presenta la misma tendencia que la evolución del perfil de tensión normal en la junta, tal y como puede observarse en la Fig. 4.19 (derecha). La degradación del ángulo de fricción interna y la cohesión es menos acusada ya que los parámetros  $a$  y  $\tan \phi$  no dependen directamente de la degradación  $\eta$ , sino de forma indirecta a través de la energía de fractura  $G_F^I(\eta)$ .

Por último, en la Fig. 4.21, se muestra la evolución temporal del perfil de la redistribución de tensión normal y la resistencia a tracción, debido al proceso de degradación a lo largo de la sección transversal de la junta pero ahora considerando una degradación uniforme de las juntas a lo largo del tiempo (no cuando  $W^{cr} > 0$  como en el caso anterior). Como se puede apreciar, este caso es más desfavorable que el anterior, puesto que la resistencia va disminuyendo con el paso del tiempo y alcanza un límite inferior a  $\chi_0$ .

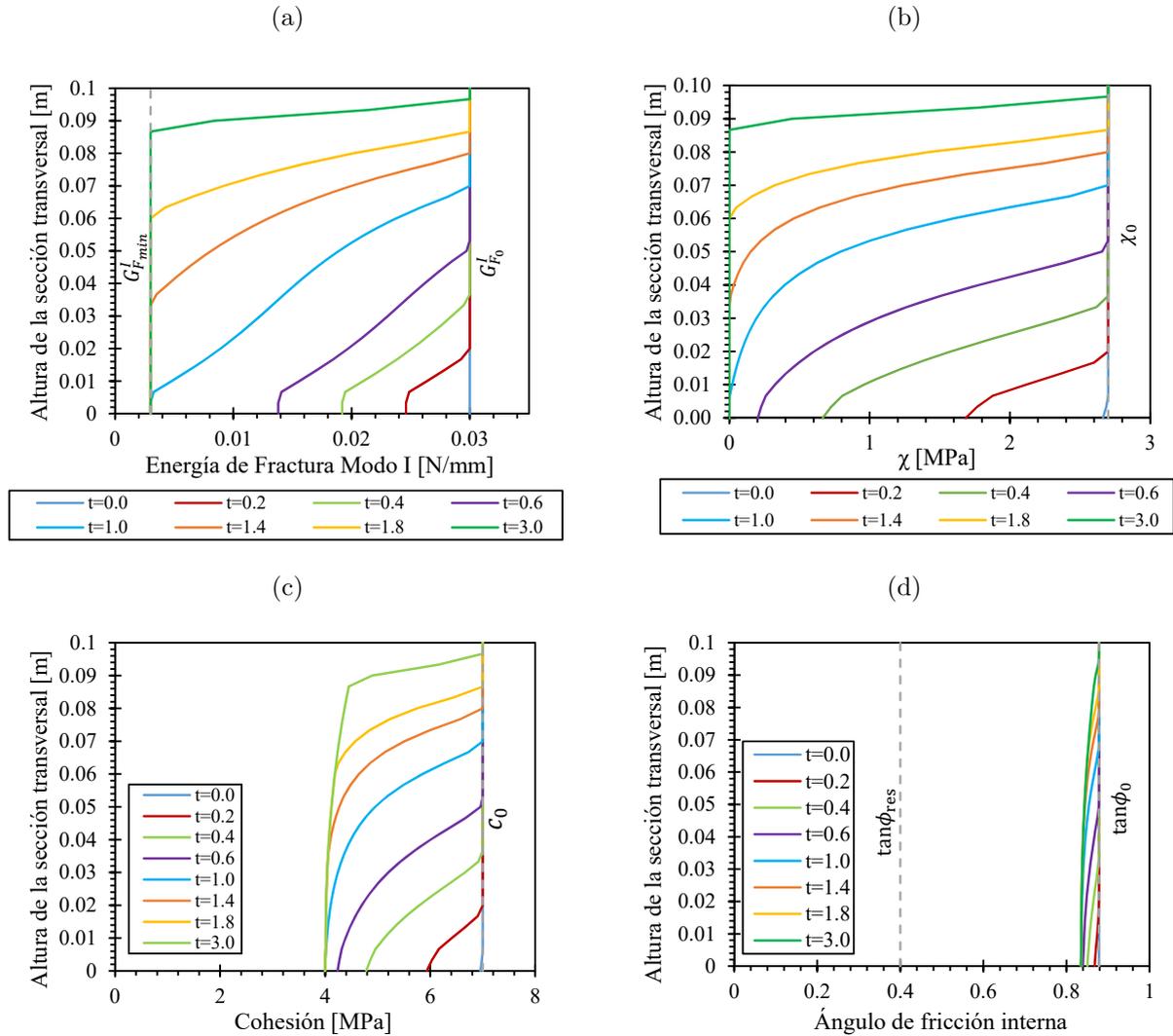


Figura 4.20: Evolución temporal del perfil de (a) la energía de fractura en *Modo I*, (b)-(d) de los parámetros de la superficie de fractura: resistencia a tracción, ángulo de fricción interna y cohesión, respectivamente, para el caso del ensayo de flexión en una viga de tres puntos con degradación química.

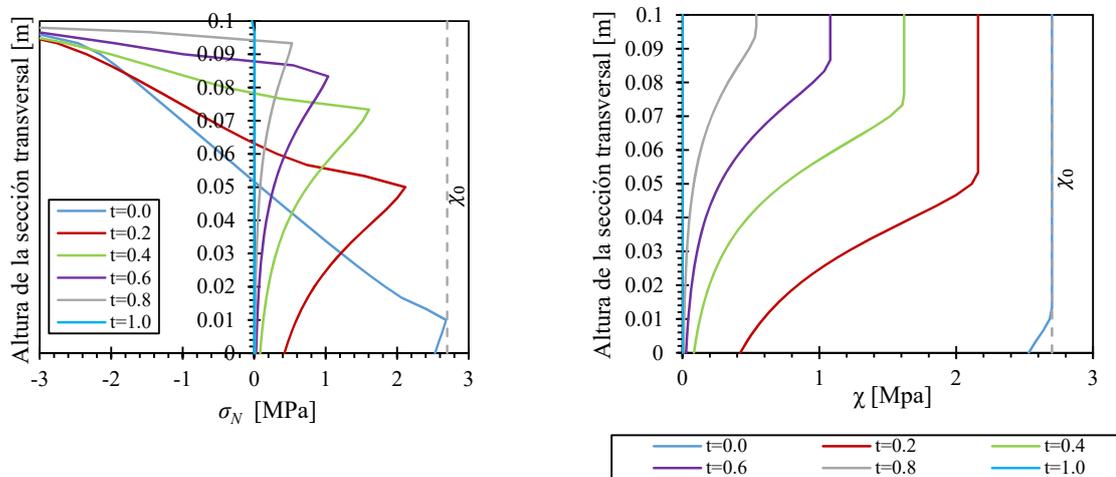


Figura 4.21: Evolución temporal del perfil de distribución de la tensión normal (izquierda) a lo largo de la sección transversal de la junta y de la resistencia a tracción (derecha), en el caso de degradación química en una viga considerando una degradación uniforme de las juntas a lo largo del tiempo.



## Capítulo 5

# Análisis Químico-Mecánico Acoplado

### 5.1. Introducción

En este Capítulo se aborda uno de los aspectos menos estudiados en el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  en reservorios de petróleo agotados con presencia de pozos abandonados, como es el acoplamiento existente entre la degradación de la PCH por el ataque ácido y los esfuerzos mecánicos sobre la misma, cuando estos ocurren simultáneamente. Este acoplamiento se daría en dos direcciones. Por un lado, la degradación química de la PCH debido al ataque ácido conduciría a una degradación de los parámetros mecánicos (energía de fractura, resistencia a la tracción, módulo elástico, etc.), que provocarían que bajo esfuerzos aplicados la fisuración y el daño fueran mayores. Por otro lado, la mayor apertura de fisuras en la PCH daría lugar a caminos preferenciales de difusión de  $\text{CO}_2$  hacia el interior del material, incrementando las zonas afectadas por el ataque ácido. De este modo, ambos fenómenos se retroalimentan de forma que su acción combinada resulta superior a la simple superposición de los efectos aplicados por separado.

En la Sec. 5.2 se presenta un análisis estructural 2D del sistema de pozo compuesto por la formación rocosa, el revestimiento de cemento, la tubería de acero y el sello (o tapón) de cemento, sometido a la acción de los cambios tensionales generados por la variación de las presiones intersticiales durante la etapa de explotación (pozos de extracción o de inyección) y el posterior abandono del reservorio. La finalidad es analizar, con una modelación puramente mecánica, si los cambios tensionales pueden dar lugar a la existencia de zonas de apertura y/o propagación de fisuras que potencialmente puedan convertirse en caminos preferenciales de difusión de  $\text{CO}_2$ .

En la Sec. 5.3 se desarrolla una aproximación del acoplamiento entre el problema químico y el problema mecánico en las discontinuidades, considerando únicamente la difusión de carbono como

responsable del deterioro de la resistencia mecánica en las discontinuidades por el ataque químico.

Finalmente, en la Sec. 5.4, a fin de ilustrar las principales características de la formulación acoplada desarrollada en la sección anterior, se presentan resultados del problema químico-mecánico acoplado en una viga de tres puntos expuesta a una concentración de carbono en la cara inferior. Previamente, se muestran dos ejemplos donde se simula un caso de difusión pura y una simulación del problema químico-mecánico desacoplado.

## 5.2. Estudio preliminar del comportamiento de un sistema de pozo frente a cambios tensionales

En esta sección se presenta un análisis numérico preliminar del estado tensional en un sistema de pozo integrado por el conjunto formación rocosa-recubrimiento de cemento-tubería de acero-tapón de cemento, en el que se reproducen las variaciones a largo plazo de la distribución de presiones intersticiales en el reservorio.

Como se ha visto en la Sec. 2.2 del Cap. 2, las condiciones de un reservorio a lo largo del tiempo presentan cambios de las presiones de poros, ya sea debido a la extracción o a la inyección de fluidos, seguido del cambio posterior generado por el abandono de la explotación. Estas condiciones pueden dar lugar a variaciones significativas del estado de las tensiones efectivas en reservorios, incluyendo tensiones de tracción que pueden generar y/o propagar fisuras, en particular, entre las interfaces formación rocosa-cemento, cemento-tubería de acero y entre tubería de acero-tapón de cemento. Al tener varias superficies de interfase entre materiales, puede ocurrir que las juntas se abran o cierren a lo largo de la historia de tensiones en el reservorio.

El objetivo principal de este estudio es analizar con una modelación puramente mecánica si los cambios tensionales pueden dar lugar a la existencia de zonas donde puedan crearse y/o propagarse las fisuras que puedan permitir así un camino preferencial de difusión de  $\text{CO}_2$  y con ello, un mayor deterioro de resistencia. Dado el carácter puramente mecánico de los cálculos, los cambios tensionales se simularán mediante cambios en la aplicación de las tensiones en los contornos del reservorio. A fin de reflejar el diferente comportamiento de los posibles cierres de fisura, se muestran resultados empleando ambas leyes de junta (sin degradación química): la ley elasto-plástica y la ley de tipo cohesivo-friccional, descritas en las Secs. 4.3 y 4.4, respectivamente, del Cap 4.

### 5.2.1. Modelización del reservorio

#### Geometría y malla de elementos finitos

La geometría considerada en la simulación representa una sección horizontal perpendicular al eje del pozo, alrededor del cual se extiende una superficie suficiente de la formación rocosa, como puede verse en la Fig. 5.1a. Como se observa en la Fig. 5.1b, tres círculos concéntricos delimitan las cuatro zonas diferentes existentes en la representación de la geometría, que desde el interior del pozo hacia el exterior son: el tapón de cemento, la tubería de acero, el revestimiento de cemento y la formación rocosa (para evitar perturbaciones debido a las condiciones de contorno, el límite externo se toma suficientemente lejos del área de interés). Considerando la simetría de la geometría y de cargas se limita la representación de la simulación a una cuarta parte de la sección del sistema de pozo (Fig. 5.1b).

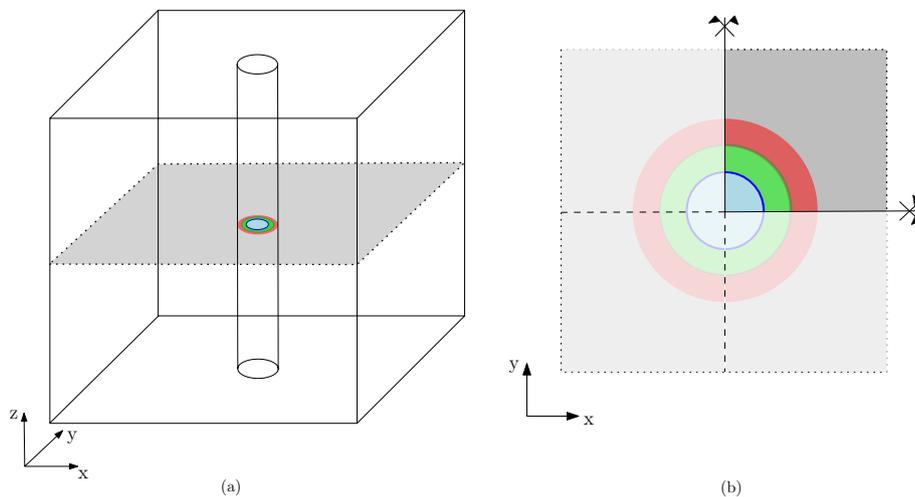


Figura 5.1: Geometría del ejemplo del sistema de pozo considerado.

Las cuatro zonas señaladas van configurándose de forma evolutiva mediante diferentes fases constructivas durante toda la vida útil del pozo. Como puede apreciarse en la Fig. 5.2, las cuatro fases constructivas consideradas en la modelización son:

- Fase 1: corresponde a la roca intacta, situación inicial antes de la construcción del pozo.
- Fase 2: corresponde a la operación de perforación del pozo en la formación rocosa.
- Fase 3: corresponde a la colocación de la tubería de acero y de la cementación en el espacio anular entre la tubería de acero y la formación rocosa.

- Fase 4: corresponde a la colocación del tapón de cemento una vez se decide abandonarlo.

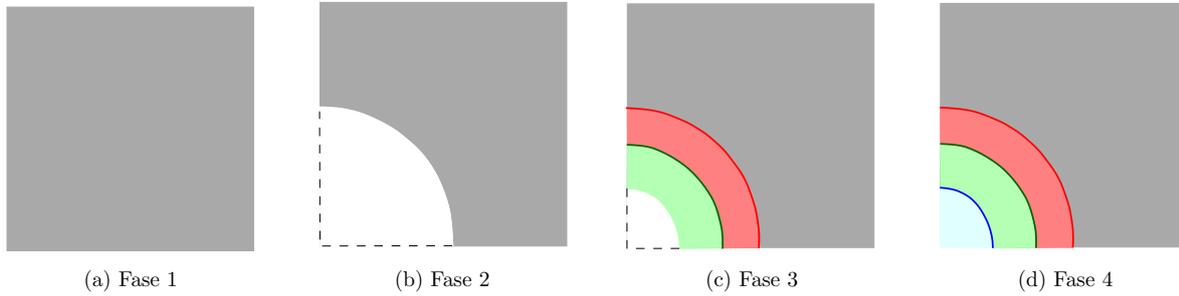


Figura 5.2: Las diferentes fases constructivas consideradas en la simulación durante toda la vida útil del pozo y su posterior abandono.

A partir de la geometría se ha generado la malla de elementos finitos con elementos triangulares de orden cuadrático para el medio continuo, con mayor densidad en la zona de interés (ver Fig. 5.3). En las zonas de contacto entre los diferentes materiales se insertan elementos junta de espesor nulo entre dos elementos de medio continuo (lógicamente también se utilizan elementos de orden cuadrático para las juntas). Se ha generado una malla de 1697 nodos, 751 elementos de medio continuo y 45 elementos junta de espesor nulo. Este análisis 2D se lleva a cabo en condiciones de deformación plana.

### Propiedades de los materiales

Las distintas fases de los materiales de medio continuo se consideran con un comportamiento constitutivo de tipo elástico lineal, cuyos parámetros se presentan en la Tabla 5.1. Los elementos junta representan el comportamiento no lineal de la simulación a través de las dos leyes constitutivas consideradas: la ley elasto-plástica y la ley de tipo cohesivo-friccional. Para estas dos leyes se han utilizado los siguientes parámetros:  $K_N = K_T = 10000$  MPa/mm;  $\chi_0 = 1.2$  MPa;  $c_0 = 2.5$  MPa;  $\tan \phi_0 = 0.8$ ;  $G_F^I = 0.03$  N/mm y el coeficiente de forma  $\alpha_\chi = 0$  (los demás parámetros resultan irrelevantes en este ejemplo).

### Condiciones de contorno

Este análisis sigue una línea de estudio similar a la realizada por Mainguy et al. (2007) que investigaron los efectos de la variación de tensiones en un pozo debido a los cambios de presión de poros y de temperatura del reservorio, considerando una etapa de producción seguida de una etapa

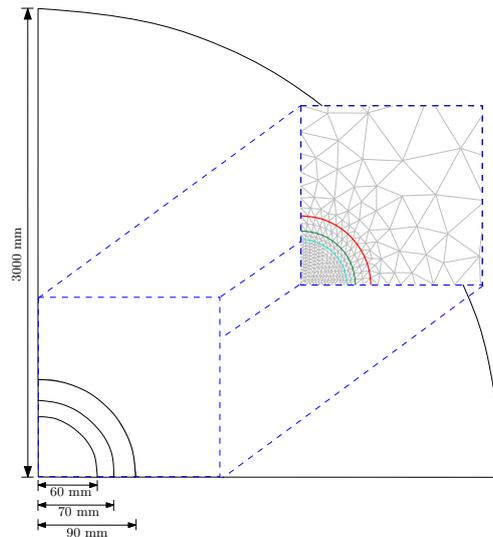


Figura 5.3: Sistema de pozo considerado (no a escala), donde se muestra la geometría y dimensiones de la totalidad del dominio y el detalle de la malla de elementos finitos final en la zona más cercana al pozo (en diferente color se indican los elementos junta en el contacto entre los distintos materiales). El valor de los radios considerados son similares a los presentados en Bai et al. (2015).

Tabla 5.1: Propiedades de los materiales del medio continuo.

Material	Módulo de Young [MPa]	Poisson [-]
Formación rocosa	20000	0.17
Cemento	15000	0.20
Tubería de acero	210000	0.26

de abandono (durante esta última, se coloca el tapón de cemento y se restauran las condiciones iniciales en el reservorio y roca sello a largo plazo). En nuestro análisis no se tiene en cuenta la variación de la temperatura, factor que también afectaría a las tensiones. Se consideran los siguientes dos casos con condiciones de carga distintas:

- **Caso Extracción-Abandono:** se parte de un estado inicial de compresiones hidrostáticas (con tensiones uniformes de 48 MPa aplicadas en el borde exterior de la malla). Durante la etapa de extracción la carga aplicada en el borde de la formación rocosa aumenta hasta 7 MPa más, disminuyéndose posteriormente en la etapa de abandono, hasta recuperar su estado inicial.

- **Caso Inyección-Abandono:** se parte del mismo estado inicial de compresiones hidrostáticas (48 MPa). Durante la etapa de inyección, la carga aplicada en el borde de la formación rocosa disminuye en 7 MPa, recuperándose posteriormente en la etapa de abandono, hasta su estado inicial.

Las condiciones de contorno se aplican en una secuencia de cuatro etapas (ver Fig. 5.4):

- Etapa 1: Imposición de las tensiones en la Fase 1, correspondiente a la roca intacta. En esta etapa, se aplica una carga distribuida uniforme sobre el contorno externo de 48 MPa (ver Fig. 5.4 esquina superior izquierda).
- Etapa 2: Manteniendo la carga distribuida, se procede a excavar la zona donde se colocarán los componentes del pozo, como se puede ver en la Fig. 5.4 esquina superior derecha (Fase 2, correspondiente a la perforación de la roca).
- Etapa 3: Construcción de la tubería de acero y del recubrimiento de cemento (Fase 3). Luego, se varía linealmente la carga distribuida en el contorno externo hasta el final de esta etapa, incrementándose hasta 55 MPa si nos encontramos en el caso de extracción o, por el contrario, disminuyendo hasta 41 MPa, si nos encontramos en el caso de inyección (ver Fig. 5.4 esquina inferior izquierda).
- Etapa 4: Construcción del tapón de cemento al inicio de la etapa (Fase 4). Posteriormente, se varía linealmente la carga distribuida en el contorno externo hasta volver a la condición inicial de 48 MPa de confinamiento (ver Fig. 5.4 esquina inferior derecha).

Los cálculos se han llevado a cabo con el código DRAC, íntegramente desarrollado en el seno del Grupo MECMAT (Mecánica y Nanotecnología de Materiales de Ingeniería), que permite el cálculo en diferentes etapas en las cuales es posible excavar y/o construir elementos de la malla.

## 5.2.2. Resultados numéricos y discusiones

### 5.2.2.1. Caso Extracción-Abandono

En este caso, como ya se ha mencionado, se parte de un estado inicial de compresiones hidrostáticas (48 MPa), a partir del cual se aumenta la carga aplicada durante la etapa de extracción y luego se disminuye durante el abandono hasta recuperar el estado inicial en la formación rocosa. Nótese que debido a que los incrementos de carga aplicada son arbitrarios, el tiempo se considera como una variable adimensional.

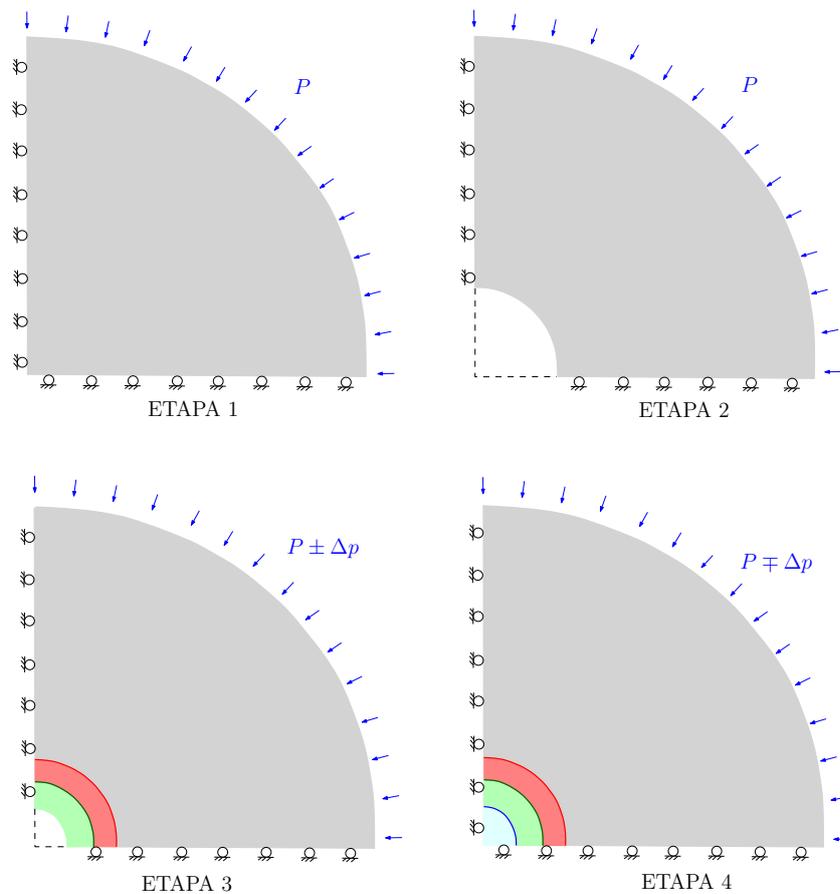


Figura 5.4: Condiciones de contorno para cada una de las etapas seguidas en la simulación.

En la Fig. 5.5 superior izquierda se presenta un esquema de la evolución de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo ficticio, en el que se señalan las cuatro etapas (fases constructivas) del cálculo. En la Fig. 5.5 inferior izquierda se muestra la evolución temporal de la tensión normal en las diferentes juntas a lo largo de cada una de las etapas constructivas (por el tipo de problema estructural, todos los puntos de cada interfase material, solo presentan tensiones normales del mismo valor). Puede observarse en esta figura que a partir de la Fase 3, coincidente con la colocación de la tubería de acero y el revestimiento de cemento, al incrementar de forma lineal la carga distribuida aplicada en la formación rocosa (alcanzando su valor máximo al final de la etapa 3), se produce una compresión creciente en ambas juntas, formación rocosa-revestimiento de cemento (roc-cem) (línea roja) y revestimiento de cemento-tubería de acero (cem-tub) (línea verde), lógicamente de mayor valor en la segunda. Durante el abandono, coincidente con la colocación del

tapón de cemento (fase 4), disminuye la carga distribuida en el contorno externo hasta volver a la condición inicial de confinamiento, al final de la etapa 4. Durante el abandono, las superficies de contacto entre roc-cem-tub, disminuyen su estado de compresión hasta prácticamente anularse. Por el contrario, la nueva superficie de contacto de esta etapa entre la tubería de acero-tapón de cemento (tub-tap) (línea azul de la figura), debido a la descompresión de la formación rocosa, se encuentra en un estado creciente de tracción hasta alcanzar el valor de resistencia (1.2 MPa, valor de  $\chi_0$  adoptado) y a partir de este punto comienza un proceso de reblandecimiento hasta el final de la etapa, en que aún conserva alguna resistencia. En la Fig. 5.5 inferior derecha se presenta una ampliación de la evolución en el tiempo del estado de tensiones en la junta tub-tap, mientras que en la Fig. 5.5 superior derecha se muestra la curva tensión normal-desplazamiento relativo normal de esta junta durante la etapa de abandono. Como en este ejemplo no se producen situaciones de descarga de las juntas, los resultados que se obtienen con ambas leyes constitutivas son coincidentes.

### 5.2.2.2. Caso Inyección-Abandono

Se parte de un estado inicial de compresiones hidrostáticas (48 MPa), a partir del cual se disminuye la carga aplicada durante la etapa de inyección y luego se aumenta durante el abandono hasta recuperar el estado inicial en la formación rocosa. En este caso, se presentan de forma separada los resultados obtenidos con cada una de las leyes constitutiva de junta.

### Resultados con ley elasto-plástica

En la Fig. 5.6 superior izquierda se muestra un esquema de la evolución de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo ficticio, en el que se señalan las cuatro etapas (fases constructivas) del cálculo. En la Fig. 5.6 inferior izquierda se presenta la evolución temporal de la tensión normal en las diferentes juntas a lo largo de cada una de las etapas constructivas.

Puede apreciarse en esta última figura que a partir de la etapa 3, al disminuir de forma lineal la carga distribuida aplicada en el contorno, debido a la descompresión de la formación rocosa se produce al principio un estado de tracción en ambas juntas, formación rocosa-revestimiento de cemento (roc-cem) (línea roja) y revestimiento de cemento-tubería de acero (cem-tub)(línea verde). Sin embargo, la evolución del estado tensional en el tiempo es diferente en cada junta. La junta cem-tub llega antes al valor de resistencia y a partir de este punto disminuye su valor de tracción hasta un estado de compresión al final de la etapa 3. La junta roc-cem presenta una fuerte reducción de la pendiente de crecimiento a partir del punto en que la otra junta llega a su valor de resistencia, que se mantiene hasta alcanzar su valor máximo; a partir de este punto disminuye su valor hasta

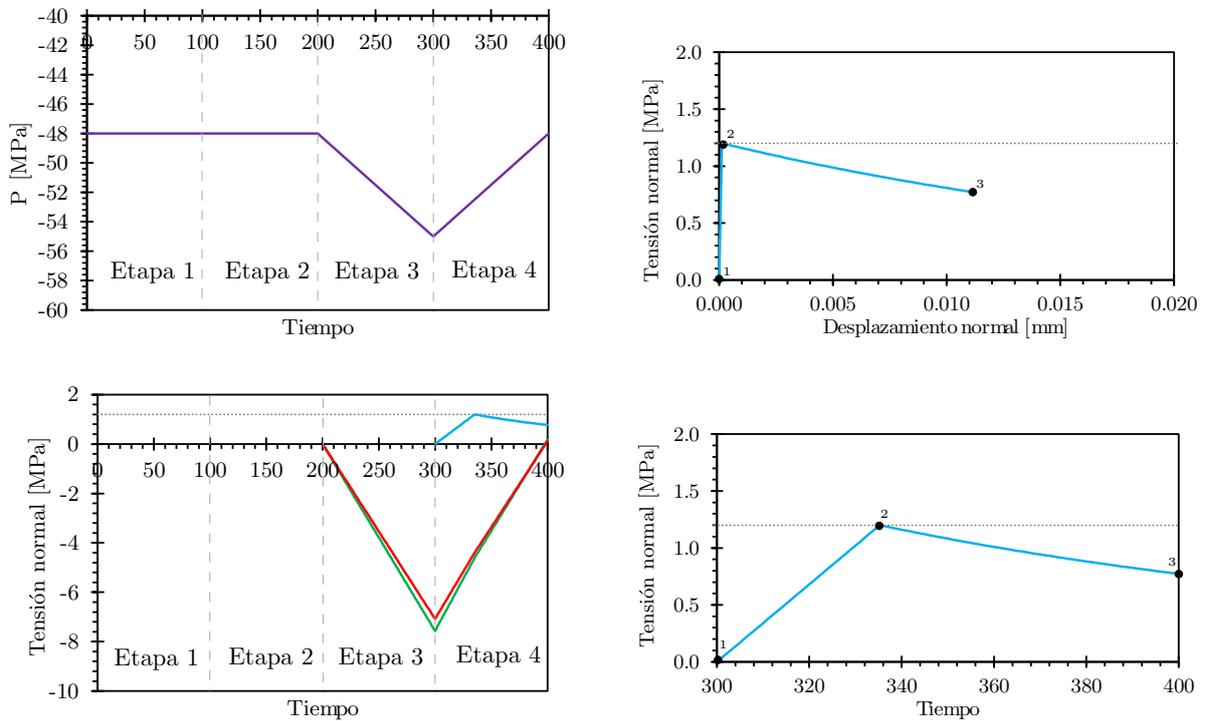


Figura 5.5: Resultados del caso extracción-abandono. El gráfico superior izquierdo presenta un esquema de la evolución de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo. El gráfico inferior izquierdo muestra la evolución en el tiempo de la tensión normal en las diferentes juntas: roc-cem (línea roja), cem-tub (línea verde) y tub-tap (línea azul), durante las diferentes etapas constructivas. El gráfico inferior derecho presenta una ampliación de la evolución en el tiempo del estado de tensiones en la junta tubería de acero-tapón de cemento. El gráfico superior derecho muestra la curva tensión normal-desplazamiento relativo normal de esta junta durante la etapa de abandono.

el final de la etapa, manteniéndose en tracción.

Durante la etapa 4 de abandono, en la que aumenta el confinamiento hasta volver a la condición inicial, todas las juntas, incluida la junta tubería de acero-tapón de cemento (tub-tap) (línea azul) que se incorpora en esta etapa, muestran un crecimiento de las tensiones de compresión lineal en el tiempo (Fig. 5.6 inferior izquierda). En la Fig. 5.6 superior derecha se presenta la evolución en el tiempo del desplazamiento normal en las juntas roc-cem y cem-tub durante las etapas 3 y 4.

El comportamiento presentado por las juntas roc-cem y cem-tub durante las etapas 3 y 4 puede explicarse comparando la evolución de sus tensiones normales en el tiempo, que se muestra en

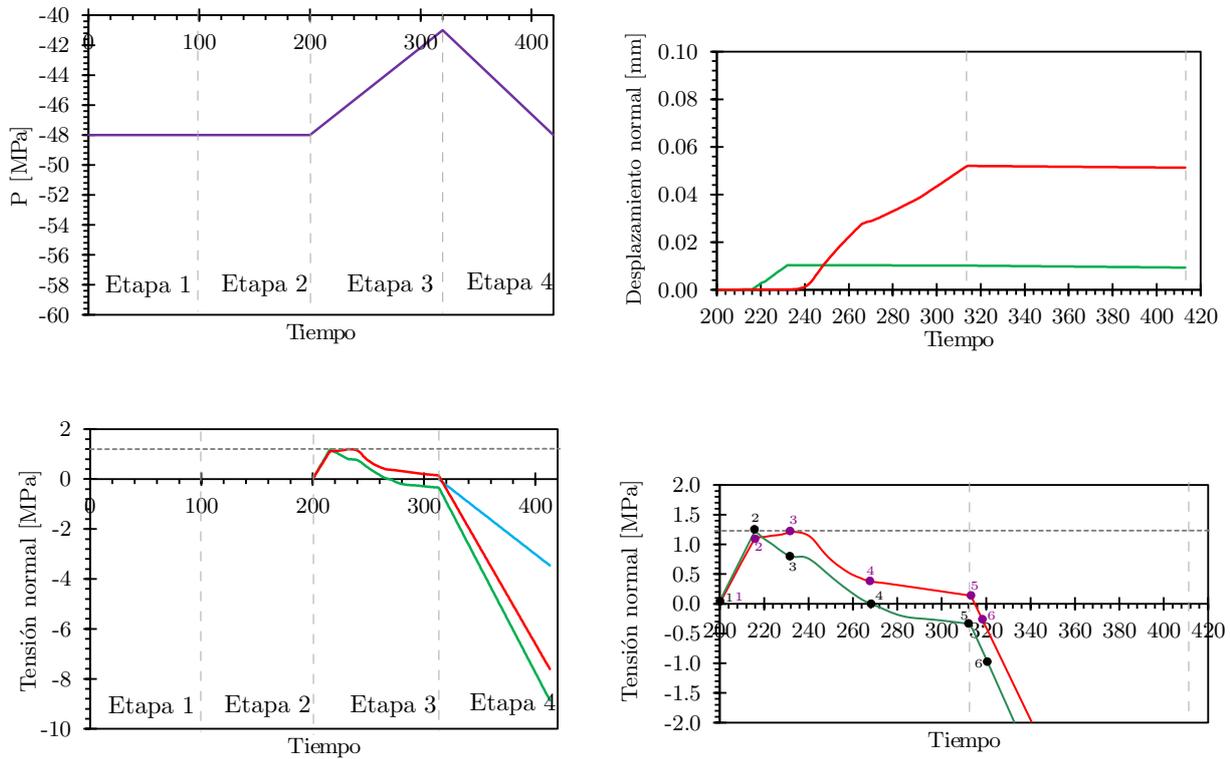


Figura 5.6: Resultados del caso inyección-abandono con ley elasto-plástica. El gráfico superior izquierdo presenta un esquema de la evolución de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo. El gráfico inferior izquierdo muestra la evolución en el tiempo de la tensión normal en las diferentes juntas: roc-cem (línea roja), cem-tub (línea verde) y tub-tap (línea azul), durante las diferentes etapas constructivas. El gráfico superior derecho muestra la evolución en el tiempo del desplazamiento normal y el gráfico inferior derecho presenta una ampliación de la evolución en el tiempo del estado de tensiones, en ambas figuras para las juntas formación rocosa-revestimiento de cemento y revestimiento de cemento-tubería de acero durante las etapas 3 y 4.

mayor detalle en la Fig. 5.6 inferior derecha, y las curvas tensión normal-desplazamiento relativo normal de estas juntas que se presentan en la Fig. 5.7. En ambas figuras se señalan diversos puntos en las dos juntas, de igual número para las mismas edades.

Se puede apreciar en ambas figuras que estas juntas comienzan a estar en tracción al mismo tiempo y que cuando la junta cem-tub llega al valor de resistencia, la junta roc-cem tiene un valor menor (punto 2). A partir de este momento, la tensión normal de la junta cem-tub avanza

por la rama de reblandecimiento, mientras la junta roc-cem aumenta su valor en la rama elástica hasta llegar a su valor máximo (punto 3). A continuación, se aprecia que las tensiones de tracción disminuyen en ambas juntas, pero con un comportamiento diferenciado: mientras la junta roc-cem avanza por la rama de reblandecimiento (carga plástica), la junta cem-tub entra en un estado de descarga elástica (ver Fig. 5.7). Este comportamiento se mantiene en ambas juntas hasta el final de la etapa 3 (punto 5), en que la junta roc-cem se mantiene en la rama de reblandecimiento conservando una pequeña resistencia, mientras la junta cem-tub pasa a valores de compresión a partir del punto 4. En la etapa 4 de abandono, con el crecimiento del confinamiento se produce, como se ha comentado, el aumento de las tensiones de compresión: la junta roc-cem entra en descarga elástica y la junta cem-tub continúa su descarga (punto 6).

Puede apreciarse en la Fig. 5.7 que la descarga elástica de las juntas, al tener un coeficiente de rigidez elástica de muy alto valor (para evitar desplazamientos elásticos), se produce con una caída prácticamente vertical de las tensiones en descarga. Este efecto también puede observarse en la Fig. 5.6 superior derecha, en la que a partir de la descarga elástica de ambas juntas (a partir del punto 3 en la junta cem-tub y del punto 5 en la junta roc-cem) la apertura se mantiene prácticamente constante.

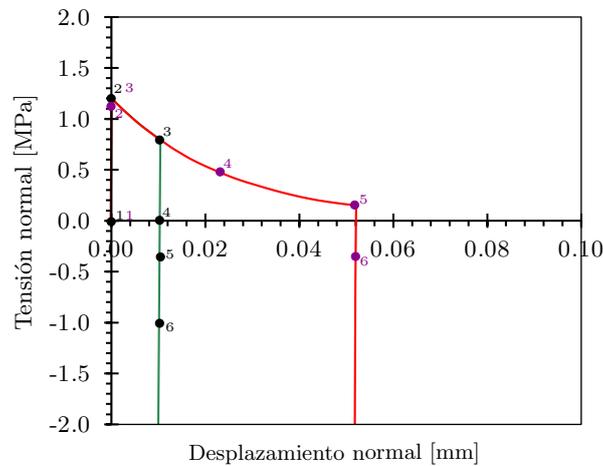


Figura 5.7: Comportamiento constitutivo de la ley de junta elasto-plástica en las juntas roc-cem (línea roja) y cem-tub (línea verde).

### Resultados con ley de tipo cohesivo-friccional

En las Figs. 5.8 y 5.9 se presenta una secuencia de gráficos similares a los presentados en las

Figs. 5.6 y 5.7 para el caso anterior. En la Fig. 5.8 superior izquierda se muestra el esquema de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo ficticio, mientras que en la Fig. 5.8 inferior izquierda se presenta la evolución en el tiempo de la tensión normal en las diferentes juntas a lo largo de cada una de las etapas constructivas. En la Fig. 5.8 superior derecha se presenta la evolución en el tiempo del desplazamiento normal en las juntas roc-cem y cem-tub durante las etapas 3 y 4.

En la Fig. 5.8 inferior derecha se muestra un gráfico ampliado de la evolución de las tensiones normales de las juntas cem-tub y roc-cem durante las etapas 3 y 4, y en la Fig. 5.9 se presentan las curvas tensión normal-desplazamiento relativo normal de estas juntas. Como en el caso anterior, en ambas figuras se señalan diversos puntos en las dos juntas, de igual número para las mismas edades.

En la Fig. 5.8 inferior izquierda puede observarse que durante la etapa 3 el comportamiento de ambas juntas, roc-cem y cem-tub, hasta el punto 3 se mantiene igual al caso anterior con ley elasto-plástica. Sin embargo, a partir de este punto y hasta el final de la etapa, cambia la evolución de la junta cem-tub (línea verde) cuyo descenso se mantiene en zona de tracción. Durante la etapa 4 de abandono, el comportamiento de las tres interfases se diferencia claramente del caso anterior: las tensiones de las juntas roc-cem y cem-tub tienden a anularse uniformemente por el lado traccionado, mientras que la junta tub-tap se mantiene sin cargarse. A diferencia del caso con ley elasto-plástica, ninguna de las tres juntas presenta estados de compresión.

El comportamiento señalado puede explicarse claramente mediante la Fig. 5.9 en la cual se presenta la curva constitutiva tensión normal-desplazamiento relativo normal de las juntas roc-cem y cem-tub de la ley cohesivo-friccional, en comparación con la ley elasto-plástica (en líneas a trazo). Se puede apreciar que hasta el punto 3 el comportamiento de ambas juntas es el mismo con ambas leyes constitutivas. A partir de este punto, la junta roc-cem avanza por la rama de reblandecimiento de la misma forma en las dos leyes durante la etapa 3, pero la junta cem-tub entra en un estado de descarga secante (hacia el origen) hasta alcanzar el punto 5 al finalizar la etapa 3. Finalmente, en la etapa 4 de abandono, con el crecimiento del confinamiento se produce una descarga secante en ambas juntas y el cierre total de ambas fisuras, que permite que no se desarrollen estados de compresión ni en estas dos juntas ni en la junta tub-tap, a diferencia de lo observado con la ley elasto-plástica. Este efecto también puede observarse en la Fig. 5.8 superior derecha, donde a partir de la descarga secante de ambas juntas (a partir del punto 3 en la junta cem-tub y del punto 5 en la junta roc-cem) la apertura se cierra completamente en ambas fisuras.

A fines comparativos en la Fig. 5.10 se presenta de forma conjunta la evolución en el tiempo de la tensión normal de las juntas roc-cem y tub-cem durante las etapas 3 y 4, obtenidas con la ley

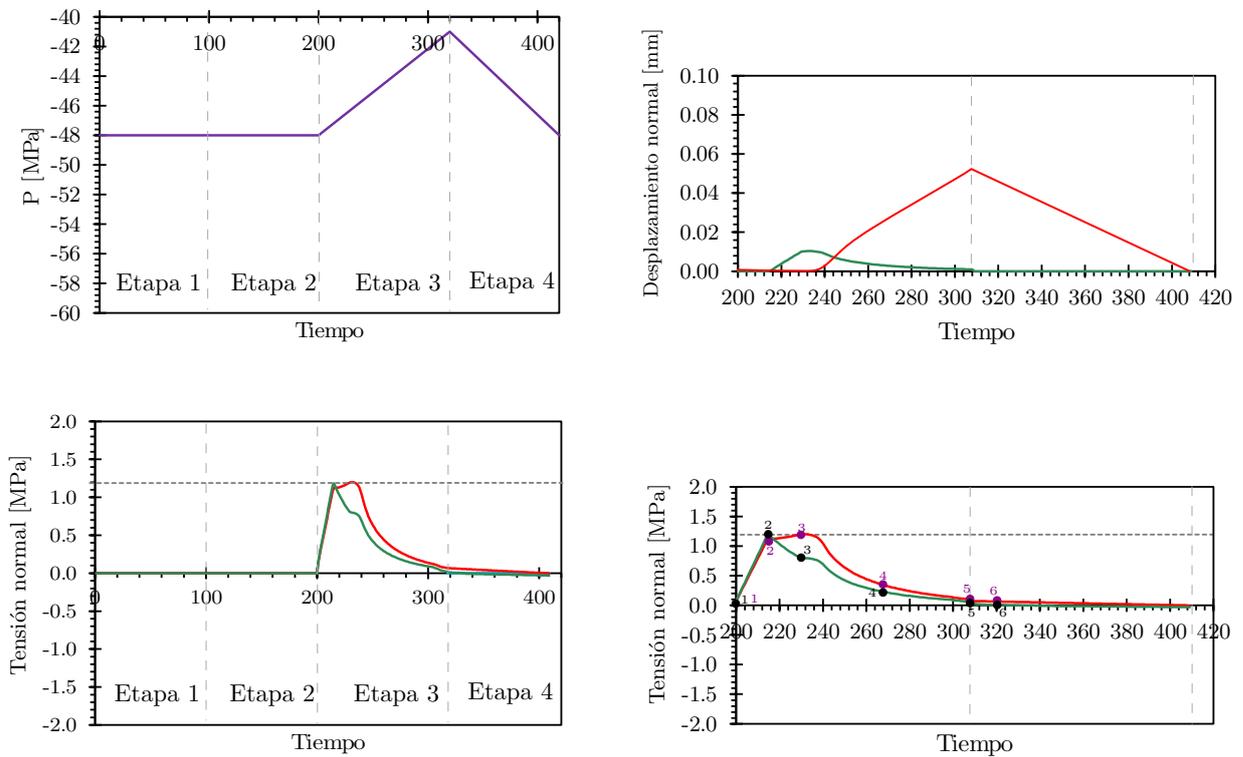


Figura 5.8: Resultados del caso inyección-abandono con ley tipo cohesivo-friccional. El gráfico superior izquierdo presenta un esquema de la evolución de la carga exterior de confinamiento a lo largo del tiempo. El gráfico inferior izquierdo muestra la evolución en el tiempo de la tensión normal en las diferentes juntas: roc-cem (línea roja), cem-tub (línea verde) y tub-tap (línea azul), durante las diferentes etapas constructivas. El gráfico superior derecho muestra la evolución en el tiempo del desplazamiento normal y el gráfico inferior derecho presenta una ampliación de la evolución en el tiempo del estado de tensiones, en ambas figuras para las juntas formación rocosa-revestimiento de cemento y revestimiento de cemento-tubería de acero durante las etapas 3 y 4.

tipo cohesivo-friccional y la ley elasto-plástica (en línea de trazos).

Las simulaciones estructurales llevadas a cabo en los casos de extracción-abandono e inyección-abandono han puesto de manifiesto, en ambos casos, que los cambios de tensiones efectivas en el reservorio causado por las variaciones de presiones intersticiales durante la explotación y posterior abandono del pozo, pueden crear y/o propagar fisuras que permitan un camino preferencial de difusión de  $\text{CO}_2$ .

Como se ha podido observar, el caso de inyección-abandono presenta una situación de variación

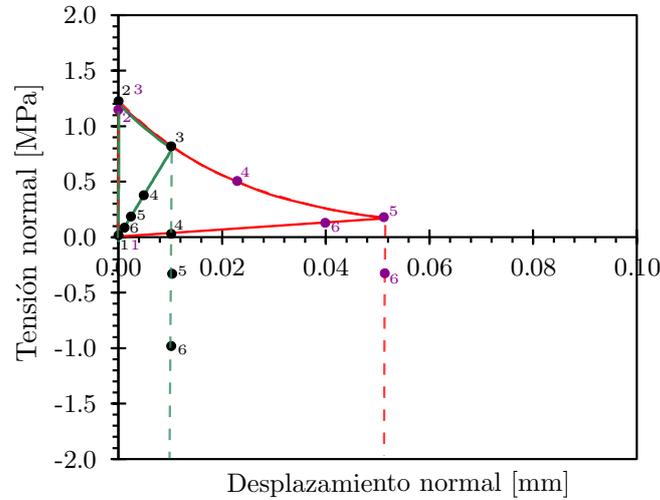


Figura 5.9: Comportamiento constitutivo de la ley de junta tipo cohesivo-friccional en las juntas roc-cem (línea roja) y cem-tub (línea verde). A fines comparativos también se incluye en líneas a trazos los resultados con ley elasto-plástica.

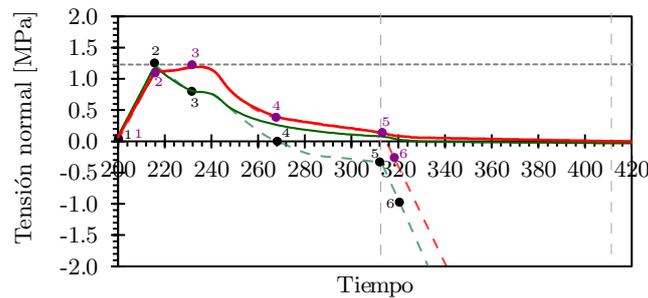


Figura 5.10: A fines comparativos se presenta de forma conjunta la evolución en el tiempo de la tensión normal de las juntas roc-cem y tub-cem durante las etapas 3 y 4, obtenidas con la ley tipo cohesivo-friccional y la ley elasto-plástica (en línea de trazos).

de presiones en el reservorio que dan lugar a que las juntas se abran y cierren a lo largo de las etapas de explotación y posterior abandono. El comportamiento obtenido con una y otra ley constitutiva de junta empleadas en el análisis, resulta muy diferenciado. La ley elasto-plástica ha mostrado su limitación en este ejemplo, ya que al prácticamente impedir el cierre de fisura en descarga da lugar a un estado tensional de altos valores de compresión, muy poco realistas. En cambio, el comportamiento de la ley cohesivo friccional, con su descarga secante, permite un cierre

de las fisuras en tracción que ofrece un comportamiento mecánico mucho más lógico y cercano a la realidad.

### 5.3. Formulación de elementos finitos con acoplamiento Q-M

Como se ha podido apreciar en el Cap. 3, la velocidad de avance del frente de degradación es relativamente lenta (unos pocos milímetros por mes) y disminuye a medida que el frente de degradación se mueve hacia el interior de la pasta de cemento hidratada (Kutchko et al., 2008b; Duguid et al., 2011; Liaudat et al., 2018b). Si se compara con las longitudes típicas de cementación de pozos de decenas de metros, el avance del frente de degradación en sí no parecería tener el potencial de comprometer la integridad del sello de los pozos. Sin embargo, si el ataque ácido se considera en combinación con las cargas mecánicas que actúan sobre el cemento del pozo en el reservorio, la imagen podría ser distinta.

Como se ha podido apreciar en la Sec. 5.2, los cambios tensionales que podrían darse en un reservorio a largo plazo, durante su explotación y posterior abandono, puede dar lugar a la existencia de zonas de apertura y/o propagación de fisuras que potencialmente puedan convertirse en caminos preferenciales de difusión de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, si la salmuera carbonatada penetra en estas fisuras, la reducción de la resistencia debida al ataque ácido de la punta de la fisura puede inducir propagación subcrítica de la fractura con el consiguiente riesgo de la integridad del pozo.

Con el propósito de estudiar este mecanismo de degradación, en esta sección se propone un modelo de elementos finitos con acoplamiento Químico-Mecánico (Q-M). El modelo tiene la característica distintiva de considerar explícitamente las fracturas, tanto para el problema químico como para el mecánico, mediante elementos junta sin espesor. La formulación química considerada es una versión simplificada de la presentada en el Capítulo 3, en la que sólo se considera un especie química (carbono en solución de poros) y la degradación de la PCH se supone una función unívoca de la concentración de esta especie. Para la formulación mecánica se sigue el trabajo de Garolera (2017). A los elementos continuos se les asigna un comportamiento constitutivo lineal-elástico, mientras que para los elementos junta se utiliza la ley constitutiva con degradación química propuesta en la Sec. 4.5.

#### 5.3.1. Problema mecánico

El material se considera formado por zonas continuas separadas por discontinuidades (fracturas). En el enfoque que se propone, la no linealidad del problema se restringe únicamente al

comportamiento de las discontinuidades mientras que el medio poroso continuo se supone que responde a la elasticidad clásica.

Si bien el material se considera completamente saturado de agua, la presión del agua en los poros y en las discontinuidades se supone despreciable, es decir, se supone que las presiones totales y efectivas en el material son iguales. También se supone la validez de la teoría de pequeñas deformaciones y la ausencia de fuerzas de inercia.

A continuación se presentan las ecuaciones de gobierno y las expresiones finales de la formulación de Elementos Finitos (EF) para el medio continuo y para discontinuidades. Detalles sobre la deducción de estas expresiones pueden encontrarse en [Segura \(2007\)](#) y [Garolera \(2017\)](#).

### 5.3.1.1. Medio continuo

El comportamiento mecánico del material continuo para problemas bidimensionales se describe combinando la ecuación de balance de la cantidad de movimiento en un dominio  $\Omega$ , la relación constitutiva y la ecuación de compatibilidad que vincula las deformaciones con los desplazamientos. En notación matricial, estas ecuaciones se pueden escribir como:

$$\text{Balance de la cantidad de movimiento:} \quad (\mathbf{L}^u)^T \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0} \quad \text{en } \Omega \quad (5.1)$$

$$\text{Relación constitutiva:} \quad d\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}^u d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (5.2)$$

$$\text{Ecuación de compatibilidad:} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{L}^u \mathbf{u} \quad (5.3)$$

con

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yy} & \sigma_{zz} & \sigma_{xy} \end{bmatrix}^T \quad (5.4)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zz} & \varepsilon_{xy} \end{bmatrix}^T \quad (5.5)$$

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_x & u_y \end{bmatrix}^T \quad (5.6)$$

$$\mathbf{L}^u = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{bmatrix}^T \quad (5.7)$$

donde  $\boldsymbol{\sigma}$  es el vector de tensiones,  $\mathbf{u}$  es el vector de desplazamiento,  $\mathbf{L}^u$  es el operador diferencial, y  $\mathbf{D}^u$  es la matriz de rigidez tangencial de dimensiones  $4 \times 4$ .

Se consideran dos posibles condiciones de contorno:

$$1. \text{ Desplazamientos prescritos (Dirichlet):} \quad \mathbf{u} - \bar{\mathbf{u}} = \mathbf{0} \quad \text{en } \Gamma_u \quad (5.8)$$

$$2. \text{ Tracciones prescritas (Neumann):} \quad \mathbf{G}^T \boldsymbol{\sigma} - \bar{\mathbf{t}} = \mathbf{0} \quad \text{en } \Gamma_t \quad (5.9)$$

donde  $\bar{\mathbf{u}}$  y  $\bar{\mathbf{t}}$  son los desplazamientos y tracciones prescritas sobre el contorno  $\Gamma_u$  y  $\Gamma_t$ , respectivamente y

$$\mathbf{G}^t = \begin{bmatrix} n_x & 0 & 0 & n_y \\ 0 & n_y & 0 & n_x \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

donde  $\mathbf{n} = (n_x, n_y)$  son los cosenos directores del vector normal unitario hacia el exterior del contorno.

De acuerdo con el Método de los Elementos Finitos (MEF), el campo de desplazamientos dentro de un elemento finito de  $n$  nodos puede aproximarse mediante la siguiente función de interpolación:

$$\mathbf{u}(x, y, t) \approx \sum_n^{i=1} N_i^u(x, y) \mathbf{u}_i(t) = \mathbf{N}_e^u \mathbf{u}_e \quad (5.11)$$

donde  $N_i^u$  es la función de forma y  $\mathbf{u}_i$  es el vector de desplazamientos del nodo  $i$ ,  $x$  e  $y$  son las coordenadas globales y  $t$  el tiempo.  $\mathbf{N}_e^u$  y  $\mathbf{u}_e$  son la matriz de funciones de forma y el vector de desplazamientos nodales del elemento, respectivamente. Para un elemento cuadrilátero lineal ( $n = 4$ ),

$$\mathbf{N}_e^u = \begin{bmatrix} N_1^u & 0 & N_2^u & 0 & N_3^u & 0 & N_4^u & 0 \\ 0 & N_1^u & 0 & N_2^u & 0 & N_3^u & 0 & N_4^u \end{bmatrix}_{(x,y)} \quad (5.12)$$

$$(\mathbf{u}_e)^t = \begin{bmatrix} u_{1x} & u_{1y} & u_{2x} & u_{2y} & u_{3x} & u_{3y} & u_{4x} & u_{4y} \end{bmatrix}^t \quad (5.13)$$

Aplicando el Principio de Trabajos Virtuales (PTV), se alcanza la siguiente expresión:

$$\int_{\Omega_e} (\mathbf{B}_e^u)^T \boldsymbol{\sigma} d\Omega = \mathbf{f}_e^u \quad (5.14)$$

donde la matriz  $\mathbf{B}_e^u = \mathbf{L}^u \mathbf{N}_e^u$  y  $\mathbf{f}_e^u$  es el vector de fuerzas equivalentes en nodos.

Considerando elasticidad lineal ( $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}^u \boldsymbol{\varepsilon}$ ) y reemplazando  $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{B}_e^u \mathbf{u}_e$  en la Ec. (5.14):

$$\mathbf{K}_e^u \mathbf{u}_e = \mathbf{f}_e^u \quad (5.15)$$

donde

$$\mathbf{K}_e^u = \int_{\Omega_e} (\mathbf{B}_e^u)^T \mathbf{D}^u \mathbf{B}_e^u d\Omega \quad (5.16)$$

es la matriz de rigidez del elemento continuo.

### 5.3.1.2. Discontinuidades

Como se explicó en el Cap. 4 en la Sec. 4.2 las tensiones y los desplazamientos relativos se definen en el plano medio de la junta utilizando los ejes locales  $(n,l)$ . En el caso particular de una discontinuidad unidimensional insertada en un dominio 2D, ambos vectores están definidos por una componente normal y otra tangencial:

$$\boldsymbol{\sigma}_{mp} = [\sigma_N \ \sigma_T]^T \quad \mathbf{r}_{mp} = [r_N \ r_T]^T \quad (5.17)$$

donde  $\boldsymbol{\sigma}_{mp}$  es el vector de tensiones en el plano medio de la discontinuidad,  $\sigma_N$  y  $\sigma_T$  las tensiones normal y tangencial en el plano medio,  $\mathbf{r}_{mp}$  es el vector de desplazamiento relativo en el plano medio, y  $r_N$  y  $r_T$  son las componentes normal y tangencial de dicho desplazamiento.

La ecuación constitutiva que relaciona las tensiones en el plano medio de la discontinuidad con sus desplazamientos relativos conjugados puede describirse en forma diferencial como:

$$d\boldsymbol{\sigma}_{mp} = \mathbf{D}_{mp}^u d\mathbf{r}_{mp} \quad (5.18)$$

donde  $\mathbf{D}_{mp}^u$  es la matriz de rigidez tangencial de dimensiones 2x2.

Las discontinuidades se discretizan espacialmente utilizando el MEF y elementos junta sin espesor, tal como se describe en (Segura and Carol, 2008; Garolera, 2017). El campo de desplazamientos relativos en el plano medio de estos elementos se obtiene a partir de los desplazamientos nodales  $\mathbf{u}_j$  (en coordenadas globales) mediante la siguiente expresión:

$$d\mathbf{r}_{mp} = \mathbf{R}\mathbf{N}_{mp}^u \mathbf{T}_j^u \mathbf{u}_j = \mathbf{B}_j^u \mathbf{u}_j \quad (5.19)$$

donde  $\mathbf{R}$  es la matriz de rotación que relaciona el sistema de coordenadas locales en el plano medio con el sistema de coordenadas globales,  $\mathbf{T}^u$  es la matriz de “transporte” que convierte las variables nodales en saltos en los puntos del plano medio y la matriz  $\mathbf{B}_j^u$  es la relación entre el campo de desplazamientos relativos y el campo de desplazamientos nodales.

La matriz de funciones de forma nodal,  $\mathbf{N}_{mp}^u$  se define en la Ec. (5.20), donde el índice  $m$  representa el número de nodos en el plano medio, que es equivalente a la mitad del número de nodos del elemento ( $n$ ), e  $\mathbf{I}_d$  es la matriz identidad de  $d \times d$ , donde el índice  $d$  representa el número de grados de libertad mecánicos por nodo: en 3D,  $d = 3$ , y en 2D,  $d = 2$ . El operador  $\otimes$  denota el producto Kronecker.

$$\mathbf{N}_{mp}^u = (N_1 \ N_2 \ \cdots \ N_m) \otimes \mathbf{I}_d \quad (5.20)$$

De manera similar, la matriz de transporte mecánico se define como:

$$\mathbf{T}_j^u = (-\mathbf{I}_m \ \mathbf{I}_m) \otimes \mathbf{I}_d \quad (5.21)$$

Aplicando el PVT y utilizando la Ec. (5.19), se obtiene la siguiente ecuación para un elemento junta:

$$\mathbf{f}_j^u = \int_{l_{mp}} (\mathbf{B}_j^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{mp} dl \quad (5.22)$$

donde  $\mathbf{f}_j^u$  es el vector de fuerzas nodales. Finalmente, reescribiendo esta ecuación en forma incremental e introduciendo las Ecs. (5.18) y (5.19), obtenemos la ecuación de EF para un elemento junta sin espesor con una ley constitutiva no lineal:

$$d\mathbf{f}_j^u = \mathbf{K}_j^u d\mathbf{u}_j \quad (5.23)$$

donde

$$\mathbf{K}_j^u = \int_{l_{mp}} (\mathbf{B}_j^u)^T \mathbf{D}_{mp}^u \mathbf{B}_j^u dl \quad (5.24)$$

es la matriz de rigidez tangencial del elemento junta.

### 5.3.2. Problema químico

En lugar del complejo mecanismo descrito en el Cap. 3 que incluye difusión y especiación de varias especies químicas en la solución poros, disolución y precipitación de especies sólidas, etc., los procesos de difusión-reacción que producen la degradación de la PCH por ataque ácido, se tratan en este modelo acoplado de manera muy simplificada. Se considera una única especie química (especies acuosas de carbono en solución de poros), cuya concentración determina unívocamente el grado de degradación química del material, que se es representada mediante un único parámetro  $\eta$ . Se supone que las especies de carbono ingresarán a la PCH desde los contornos del material expuestos a la salmuera carbonatada, incrementando progresivamente la concentración de carbono en solución de poros hasta alcanzar el nivel de concentración de la salmuera carbonatada. Se omite por simplicidad el consumo de carbono que ingresa en la PCH en la formación de calcita.

La formulación que se presenta a continuación está basada en los trabajos de [Segura and Carol \(2004\)](#) y [Liaudat \(2018\)](#), y supone que:

- El medio poroso continuo y las discontinuidades se encuentran completamente saturadas de agua.
- La velocidad del agua tanto en el medio continuo como en las discontinuidades es despreciable (no hay transporte advectivo).
- La temperatura se mantiene constante y uniforme en todo el dominio.
- El único proceso de transporte es la difusión Fickiana del carbono en solución.

### 5.3.2.1. Medio continuo

Asumiendo que la difusión de las especies acuosas de carbono en solución de poros obedece la ley de Fick, y considerando la ecuación de balance de masa de carbono en un medio poroso saturado, obtenemos la siguiente ecuación para un dominio  $\Omega$ :

$$\phi \frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad \text{en } \Omega \quad (5.25)$$

donde  $\nabla = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \right]^T$ ,  $c$  es la concentración de carbono en solución de poros expresada en moles por unidad de volumen de solución de poros,  $\phi$  es la porosidad total, y  $D$  es la difusividad efectiva de las especies de carbono en el medio poroso, que se supone uniforme y constante en todo el medio continuo.

Se consideran dos posibles condiciones de contorno:

1. Concentraciones prescritas (Dirichlet):  $c = \bar{c} \quad \text{en } \Gamma_c \quad (5.26)$

2. Flujos prescritos (Neumann):  $j = \bar{j} \quad \text{en } \Gamma_q \quad (5.27)$

donde  $\bar{c}$  es la concentración prescrita en el contorno  $\Gamma_c$  y  $\bar{j}$  es el flujo normal prescrito en el contorno  $\Gamma_q$ , con dirección normal  $\mathbf{n}$ . El flujo normal  $j$  se obtiene mediante la proyección del flujo sobre la dirección normal al contorno:

$$j = -\mathbf{n}^T D \nabla c \quad (5.28)$$

Para discretizar estas ecuaciones de gobierno mediante el MEF, el dominio  $\Omega$  se subdivide en elementos continuos de  $n$  nodos. La distribución de la concentración de carbono al interior de cada elemento, se aproxima mediante la siguiente función de interpolación de las concentraciones nodales:

$$c(x, y, t) \approx \sum_{i=1}^n N_i^c(x, y) c_i(t) = \mathbf{N}_e^c \mathbf{c}_e \quad (5.29)$$

donde  $N_i^c$  es la función de forma y  $c_i$  es la concentración de carbono en el nodo  $i$ ,  $x$  e  $y$  son las coordenadas globales y  $t$  el tiempo.

Luego, aplicando el Método de los Residuos Ponderados de Galerkin, tal como se detalla en [Liaudat \(2018\)](#), se obtiene la siguiente expresión del balance de carbono en un elemento continuo:

$$\mathbf{f}_e^c = \mathbf{S}_e \dot{\mathbf{c}}_e + \mathbf{E}_e \mathbf{c}_e \quad (5.30)$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_e &= \int_{\Gamma_q} (\mathbf{N}_e^c)^T \bar{j} d\Gamma_q && \text{Vector flujos nodales} \\ \mathbf{S}_e &= \int_{\Omega} (\mathbf{N}_e^c)^T \phi \mathbf{N}_e^c d\Omega && \text{Matriz de almacenamiento} \\ \mathbf{E}_e &= \int_{\Omega} (\nabla \mathbf{N}_e^c)^T D \nabla \mathbf{N}_e^c d\Omega && \text{Matriz de difusividad} \end{aligned}$$

### 5.3.2.2. Discontinuidades

Consideramos una discontinuidad con una apertura normal  $r_N$  rodeada por un medio poroso continuo en un dominio bidimensional (2D), y un sistema de coordenadas local  $(l, n)$  definido en el plano tangente a la superficie de la discontinuidad (Fig. 5.11). Se asume que tanto el medio poroso continuo como la discontinuidad están completamente saturados de agua. La difusión de las especies acuosas de carbono puede ocurrir tanto en la dirección longitudinal ( $l$ ) como en la transversal ( $n$ ), en esta última, proviniendo del medio poroso circundante que la contiene a través de uno de los lados y saliendo por el lado contrario.

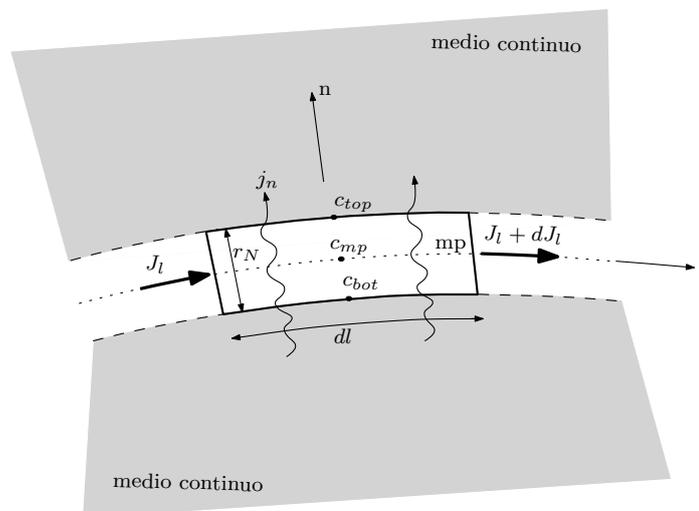


Figura 5.11: Representación del problema de difusión en una discontinuidad en un dominio 2D.

En aras de simplicidad, se supone que el flujo difusivo a lo largo de la discontinuidad depende de la concentración de carbono en el centro de la apertura de la discontinuidad,  $c_{mp}$ , cuyo valor es igual a:

$$c_{mp} = \frac{c_{top} + c_{bot}}{2} \quad (5.31)$$

donde  $c_{top}$  y  $c_{bot}$  son las concentraciones en ambos lados (superior e inferior) de la discontinuidad.

Luego, la ecuación del balance de carbono en solución para un elemento diferencial de discontinuidad es:

$$\frac{\partial(r_N c_{mp})}{\partial t} = -\frac{\partial J_l}{\partial l} \quad (5.32)$$

donde  $J_l$  [ $\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$ ] es el flujo longitudinal de carbono en solución y  $r_N$  [m] es la apertura normal de la discontinuidad, que se obtiene del análisis mecánico.

La segunda ley de Fick relaciona el flujo localizado de carbono en solución con el gradiente longitudinal de concentraciones en el plano medio de la discontinuidad:

$$J_l = -T_l \frac{\partial c_{mp}}{\partial l} \quad (5.33)$$

donde  $T_l$  [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ] es la transmisividad longitudinal de la discontinuidad.

Se supone que la transmisividad longitudinal es una función lineal de la apertura normal de la discontinuidad de acuerdo con la siguiente expresión:

$$T_l = D_w r_N \quad (5.34)$$

donde  $D_w$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] es el coeficiente de difusividad de las especies acuosas de carbono en agua libre. Esta expresión implica que se desprecian los efectos de las “paredes” de la discontinuidad en la difusión longitudinal. Según el trabajo experimental de [Djerbi et al. \(2008\)](#), estos efectos son significativos sólo para aperturas normales menores a 0.1 mm.

Sustituyendo la Ec. (5.33) en la Ec. (5.32) y despreciando el término  $c_{mp} \frac{\partial r_N}{\partial t}$  obtenemos la ecuación que gobierna el flujo longitudinal a lo largo del plano medio de la junta:

$$r_N \frac{\partial c_{mp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left( T_l \frac{\partial c_{mp}}{\partial l} \right) \quad (5.35)$$

Por otra parte, una discontinuidad también puede representar un obstáculo o una resistencia al flujo del soluto en dirección transversal, por ejemplo, debido a la transición desde un sistema de poros a un canal abierto y de vuelta desde el canal abierto al sistema de poros.

Esta resistencia puede reducir el flujo difusivo en la dirección transversal, resultando en una caída localizada de concentración a través de la discontinuidad.

En esta formulación, se considera que la caída transversal de concentración del soluto entre los márgenes de la discontinuidad,  $\check{c}_{mp}$  [mol m<sub>mp</sub><sup>-3</sup>], está relacionada con el flujo transversal  $j_n$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>] por medio del coeficiente de difusividad transversal  $\check{D}_t$  [m s<sup>-1</sup>]:

$$j_n = \check{D}_t(c_{bot} - c_{top}) = \check{D}_t\check{c}_{mp} \quad (5.36)$$

donde  $c_{bot}$  y  $c_{top}$  son las concentraciones en los bordes de la discontinuidad.

Para la discretización de las Ecs. (5.35) y (5.36), se consideran elementos junta sin espesor y con “nodos dobles” propuestos por Segura and Carol (2008) para problemas de difusión. Estos son elementos juntas con 4 o 6 nodos, dependiendo de su carácter lineal o cuadrático respectivamente. Los puntos del plano medio definen un elemento auxiliar unidimensional que se utiliza para discretizar el plano medio de la junta (Fig. 5.12a). La concentración de carbono en el plano medio de la discontinuidad ( $c_{mp}$ ) se aproxima mediante la siguiente función de interpolación:

$$c_{mp}(x, y, t) \approx \sum_{i=1}^n N_{mp_i}^c(x, y)c_{mp_i}(t) = \mathbf{N}_{mp}^c \mathbf{c}_{mp} \quad (5.37)$$

donde  $N_{mp_i}^c$  es la función de forma y  $c_{mp_i}$  la concentración de carbono correspondiente al nodo  $i$ ,  $x$  e  $y$  son las coordenadas globales y  $t$  el tiempo. Para un elemento lineal, es decir, con  $n = 2$ , las expresiones de los vectores de función de forma y de concentraciones nodales son:

$$\mathbf{N}_{mp}^c = [N_{mp1}^c \ N_{mp2}^c] \quad (5.38)$$

$$\mathbf{c}_{mp} = [c_{mp1} \ c_{mp2}]^T \quad (5.39)$$

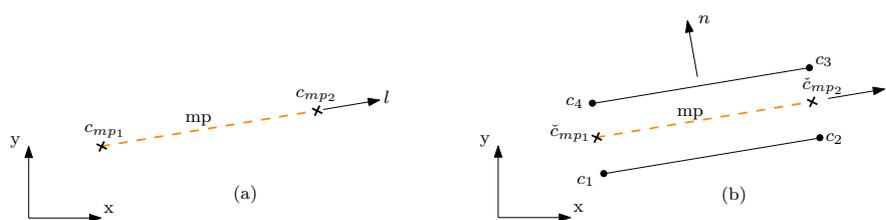


Figura 5.12: Elemento junta sin espesor utilizado en la formulación de Elementos Finitos con respecto al flujo (a) longitudinal y (b) transversal.

Considerando las Ecs. (5.31) y (5.37), la concentración de carbono en el plano medio de la discontinuidad puede obtenerse como una función de la concentración de carbono en los nodos del

elemento junta  $\mathbf{c}_{j_e}$ , mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{c}_{mp} = \frac{1}{2} \mathbf{N}_{mp} \begin{bmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{I}_2 \end{bmatrix} \mathbf{c}_j = \mathbf{N}_{mp} \mathbf{T}_L^c \mathbf{c}_j \quad (5.40)$$

Del mismo modo, el salto de concentración transversal a lo largo del plano medio de la discontinuidad ( $\check{c}_{mp}$ ) se aproxima mediante la interpolación de los saltos de concentración en los nodos auxiliares del plano medio:

$$\check{c}_{mp}(x, y, t) \approx \sum_{i=1}^n N_{mp_i}^c(x, y) \check{c}_{mp_i}(t) = \mathbf{N}_{mp}^c \check{\mathbf{c}}_{mp} \quad (5.41)$$

donde el vector de funciones de forma  $\mathbf{N}_{mp}^c$  tiene la misma expresión que en Ec. (5.38), mientras que el vector de saltos de concentración en los nodos auxiliares del plano medio es:

$$\check{\mathbf{c}}_{mp} = \begin{bmatrix} \check{c}_{mp1} & \check{c}_{mp2} \end{bmatrix}^T \quad (5.42)$$

Considerando las Ecs. (5.36) y (5.41), puede obtenerse el salto transversal de concentración en cualquier punto del plano medio como una función del vector de concentraciones nodales del elemento, mediante la siguiente expresión:

$$\check{c}_{mp} = \mathbf{N}_{mp}^c \begin{bmatrix} \mathbf{I}_2 & -\mathbf{I}_2 \end{bmatrix} \mathbf{c}_j = \mathbf{N}_{mp}^c \mathbf{T}_T^c \mathbf{c}_j \quad (5.43)$$

Luego, partiendo de la analogía existente entre los problemas mecánicos y de difusión (Segura and Carol, 2008), se hace uso del PVT para obtener la siguiente ecuación de elementos finitos para la difusión del carbono en solución a lo largo y a través de una discontinuidad:

$$\mathbf{f}_j^c = \mathbf{S}_j \dot{\mathbf{c}}_j + \mathbf{E}_j \mathbf{c}_j \quad (5.44)$$

donde:

$$\text{Matriz de almacenamiento:} \quad \mathbf{S}_j = (\mathbf{T}_L^c)^T \left( \int_l (\mathbf{N}_{mp}^c)^T r_n \mathbf{N}_{mp}^c dl \right) \mathbf{T}_L^c \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned} \text{Matriz de difusión:} \quad \mathbf{E}_j &= (\mathbf{T}_L^c)^T \left( \int_l \left( \frac{\partial \mathbf{N}_{mp}^c}{\partial l} \right)^T T_l \frac{\partial \mathbf{N}_{mp}^c}{\partial l} dl \right) \mathbf{T}_L^c \\ &+ (\mathbf{T}_T^c)^T \left( \int_l (\mathbf{N}_{mp}^c)^T \check{D}_t \mathbf{N}_{mp}^c dl \right) \mathbf{T}_T^c \end{aligned} \quad (5.46)$$

### 5.3.2.3. Degradación química

Como ya se discutió en el Capítulo 3, a medida que las especies de carbono difunden en la solución de poros de la PCH ocurren una serie de reacciones químicas de disolución y precipitación

que alteran la composición original de las fases sólidas. Para concentraciones bajas de carbono, el fenómeno es similar a la carbonatación de materiales cementíceos expuestos al  $\text{CO}_2$  atmosférico. El carbono en solución reacciona con la portlandita formando calcita. Esta sustitución de una especie sólida por otra no tiene efectos significativos en la resistencia mecánica del material, y, en algunos casos, incluso puede mejorarla. Si la concentración de carbono se incrementa, la calcita formada inicialmente se disuelve sin que se forme otra especie sólida, con el consecuente incremento de la porosidad del material. En esta situación, el carbono consumido en la formación de calcita pasa nuevamente a la solución de poros y la degradación de la resistencia mecánica del material puede ser significativa. Si la concentración de carbono crece aún más, se produce una disolución incongruente del C-S-H, que se descalcifica progresivamente hasta perder toda su capacidad resistente.

Para la formulación del modelo acoplado que se describe en esta sección, este complejo mecanismo de degradación química de la PCH se representa de manera muy simplificada mediante una única variable adimensional  $\eta$ . Esta variable toma un valor de 0, cuando el material no ha sido degradado químicamente, y de 1 cuando el material ha sido completamente degradado, de acuerdo con la siguiente función exponencial:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{c_{mp}}{\hat{c}}\right) \quad (5.47)$$

donde  $c_{mp}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] es la concentración de carbono en solución poros y  $\hat{c}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] es un valor de concentración característico necesario para adimensionalizar el exponente. Nótese que, con esta definición,  $\eta$  no es una variable de historia sino una función univoca de la concentración de carbono, de modo que una reducción en la concentración de carbono en solución poros implicaría una reducción de la degradación química. Este comportamiento no sería realista por lo que esta manera simplificada de tratar el problema sólo es válida para concentraciones de carbono en solución poros siempre crecientes.

La expresión (5.47) puede utilizarse tanto para elementos continuos como para elementos junta. Sin embargo, en esta formulación acoplada,  $\eta$  sólo tiene influencia en el comportamiento mecánico de los elementos junta, a través de la ley constitutiva propuesta en la Sec. 4.5.

### 5.3.3. Acoplamiento Q-M

El acoplamiento entre la formulación mecánica y la formulación química se produce en la dos direcciones y únicamente mediante los elementos junta. Por un lado, cuando un elemento junta se abre, representando la propagación de una fractura debido a las carga mecánica aplicada, el

coeficiente de transmisividad longitudinal ( $T_l$ ) de ese elemento crece en proporción con la magnitud de la apertura (Ec. (5.34)). De esta manera, el elemento junta (la fractura) se constituye en una vía preferencial para la difusión del carbono en solución de poros. La apertura de la junta también incrementa la capacidad de almacenamiento del material (Ec. (5.45)), pero sin que esto tenga un efecto menos significativo en los resultados finales.

Por el otro lado, el incremento de la concentración de carbono en solución de poros provoca la degradación química del material, representada simplificadaamente, a través del parámetro adimensional  $\eta$  (ver Sec. 5.3.2.3). Esta degradación química se traduce en una degradación de los parámetros de resistencia mecánica de la junta a través de la ley constitutiva propuesta en la Sec. 4.5, facilitando de esta manera la propagación de fracturas (apertura de juntas).

#### 5.3.4. Discretización temporal

Para la discretización temporal de las Ecs. (5.15), (5.23), (5.30) y (5.44) se considera la regla generalizada del trapecio. Si el problema ha de ser resuelto entre un tiempo inicial  $t_0$  y un tiempo final  $t_f$ , se considera una partición del intervalo de tiempo  $[t_0, t_f]$ , que resulta en una serie de incrementos  $\Delta t_{n+1} = t_{n+1} - t_n$ . Durante un incremento  $\Delta t_{n+1}$ , la variación temporal un variable  $x$  se aproxima linealmente mediante la siguiente expresión:

$$x_{n+\theta} = (1 - \theta)x_n + \theta x_{n+1} = x_n + \theta \Delta x_{n+1} \quad (5.48a)$$

$$\dot{x}_{n+\theta} = \left[ \frac{dx}{dt} \right]_{n+\theta} = \frac{\Delta x_{n+1}}{\Delta t_{n+1}} \quad (5.48b)$$

donde  $\Delta \mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}_{n+1} - \mathbf{c}_n$  y  $\theta$  es un parámetro que puede variar en 0 y 1, indicando en que momento del incremento de tiempo se evalúa la variable.

Evaluando las Ecs. (5.15), (5.23), (5.30) y (5.44) en el tiempo  $t_{n+1}$ , es decir  $\theta = 1$ , y aplicando las Ecs. (5.48), obtenemos las siguientes expresiones:

$$\begin{cases} - \int_{\Omega} (\mathbf{B}^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{n+1} d\Omega = -\mathbf{f}_{n+1}^u \\ \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_{n+1} (\mathbf{c}_n + \Delta \mathbf{c}_{n+1}) + \mathbf{S}_{n+1} \Delta \mathbf{c}_{n+1} = \Delta t_{n+1} \mathbf{f}_{n+1}^c \end{cases} \quad (5.49)$$

Debido a que las ecuaciones para elementos continuos y para elementos junta tienen formas similares, se han omitido los subíndices “e” y “j” de modo que la Ec. (5.49) vale tanto para elementos continuos como para elementos junta. Para su uso posterior, es conveniente reescribir la Ec. (5.49) como:

$$\begin{cases} - \int_{\Omega} (\mathbf{B}^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{n+1} d\Omega + \mathbf{f}_{n+1}^u = \mathbf{0} \\ (\mathbf{S}_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_{n+1}) \Delta \mathbf{c}_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_{n+1} \mathbf{c}_n - \Delta t_{n+1} \mathbf{f}_{n+1}^c = \mathbf{0} \end{cases} \quad (5.50)$$

### 5.3.5. Solución numérica

El sistema de ecuaciones no lineales acoplado (5.50) se resuelve mediante una implementación monolítica (*fully coupled*) y el método iterativo de Newton-Raphson. Para ello se aprovechó un programa de elementos finitos desarrollado previamente en el grupo de Mecánica de Materiales (MECMAT) de la UPC para resolver problemas Hidro-Mecánicos, el cual se adaptó a la formulación que se propone en este capítulo. A continuación se describen los aspectos principales del método de solución numérica implementado.

Las variables nodales  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{c}$  se agrupan en un único vector de variables nodales  $\mathbf{x}$ , tanto para los valores conocidos  $\mathbf{x}_n$  a tiempo  $t_n$  como para los incrementos desconocidos  $\Delta\mathbf{x}$  entre  $t_n$  y  $t_{n+1}$ .

$$\mathbf{x}_n = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_n \\ \mathbf{c}_n \end{bmatrix}, \quad \Delta\mathbf{x}_{n+1} = \begin{bmatrix} \Delta\mathbf{u}_{n+1} \\ \Delta\mathbf{c}_{n+1} \end{bmatrix} \quad (5.51)$$

Considérese ahora la función  ${}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}$  como una aproximación a la solución del sistema de ecuaciones (5.50). Luego, el vector residual correspondiente se define como:

$$\Psi_{n+1}^u = \Psi({}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}) = \begin{bmatrix} \Psi_{n+1}^u \\ \Psi_{n+1}^c \end{bmatrix} \quad (5.52)$$

donde

$$\Psi_{n+1}^u = - \int_{\Omega} (\mathbf{B}^u)^T \boldsymbol{\sigma}_{n+1} d\Omega + \mathbf{f}_{n+1}^u \quad (5.53)$$

$$\Psi_{n+1}^c = (\mathbf{S}_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_{n+1}) \Delta\mathbf{c}_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_{n+1} \mathbf{c}_n - \Delta t_{n+1} \mathbf{f}_{n+1}^c \quad (5.54)$$

Con el propósito de mejorar la aproximación inicial, se propone la siguiente serie de Taylor del vector residual:

$$\Psi({}^{i+1}\Delta\mathbf{x}_{n+1}) \approx \Psi({}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}) + \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \Delta\mathbf{x}} \right|_{{}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}} {}^{i+1}\delta\Delta\mathbf{x}_{n+1} + \mathcal{O}_2 \quad (5.55)$$

Imponiendo que  $\Psi({}^{i+1}\Delta\mathbf{x}_{n+1}) = \mathbf{0}$  y despreciando el error de truncamiento  $\mathcal{O}_2$ , se obtiene:

$${}^i\mathbf{J}_{n+1} {}^{i+1}\delta\Delta\mathbf{x}_{n+1} = -\Psi({}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}) \quad (5.56)$$

donde

$${}^i\mathbf{J}_{n+1} = \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \Delta\mathbf{x}} \right|_{{}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Psi^u}{\partial \Delta\mathbf{u}} & \frac{\partial \Psi^u}{\partial \Delta\mathbf{c}} \\ \frac{\partial \Psi^c}{\partial \Delta\mathbf{u}} & \frac{\partial \Psi^c}{\partial \Delta\mathbf{c}} \end{bmatrix} \Big|_{{}^i\Delta\mathbf{x}_{n+1}} \quad (5.57)$$

es la matriz Jacobiana, cuyas componentes se obtienen a continuación.

### Matriz Jacobiana para elementos continuos

- Derivada parcial de la ecuación mecánica con respecto al incremento de desplazamientos.

Siguiendo los pasos descritos en [Garolera \(2017\)](#) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \Psi_e^u}{\partial \Delta \mathbf{u}_e} = - \int_{\Omega} (\mathbf{B}_e^u)^T \mathbf{D}_{n+1}^u \mathbf{B}_e^u d\Omega \quad (5.58)$$

- Derivada parcial de la ecuación mecánica con respecto al incremento de concentraciones.

Como la ley constitutiva de los elementos continuos es puramente mecánica (sin degradación química), no hay dependencia de la ecuación mecánica con respecto a la concentración de carbono en solución de poros. Es decir:

$$\frac{\partial \Psi_e^u}{\partial \Delta \mathbf{c}_e} = \mathbf{0} \quad (5.59)$$

- Derivada parcial de la ecuación química con respecto al incremento de desplazamientos.

A diferencia de lo que ocurre en las discontinuidades, la difusividad y el almacenamiento en el medio continuo se considera independiente de las deformaciones en el mismo y por lo tanto:

$$\frac{\partial \Psi_e^c}{\partial \Delta \mathbf{u}_e} = \mathbf{0} \quad (5.60)$$

- Derivada parcial de la ecuación química con respecto al incremento de concentraciones.

$$\frac{\partial \Psi_e^c}{\partial \Delta \mathbf{c}_e} = \mathbf{S}_e|_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_e|_{n+1} \quad (5.61)$$

### Matriz Jacobiana para elementos junta

- Derivada parcial de la ecuación mecánica con respecto al incremento de desplazamientos.

Siguiendo los pasos descritos en [Garolera \(2017\)](#) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \Psi_j^u}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} = - \int_{\Omega} (\mathbf{B}_j^u)^T \mathbf{D}_{mp}^u|_{n+1} \mathbf{B}_j^u d\Omega \quad (5.62)$$

- Derivada parcial de la ecuación mecánica con respecto al incremento de concentraciones.

Para las simulaciones que se presentan en la siguiente Sec. 5.4, se adoptó:

$$\frac{\partial \Psi_j^u}{\partial \Delta \mathbf{c}_j} = \mathbf{0} \quad (5.63)$$

Sin embargo, debido a que la ley constitutiva mecánica que se utiliza para los elementos junta depende de la concentración de carbono en solución de poros a través del parámetro de degradación  $\eta$  (ver Secs. 4.5 y 5.3.2.3), esta componente de la matriz Jacobiana estrictamente estaría dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \Psi_j^u}{\partial \Delta \mathbf{c}_j} = - \int_{\Omega} (\mathbf{B}_j^u)^T \left( \frac{\partial \sigma_{mp}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial c_{mp}} \right)_{n+1} \mathbf{N}_{mp} \mathbf{T}_L^c d\Omega \quad (5.64)$$

En los casos analizados para esta tesis, no se ha notado que esta simplificación haya dificultado significativamente la convergencia de la solución numérica. Lo cual no implica que para casos más complejos sea necesario implementar la Ec. (5.64).

- Derivada parcial de la ecuación química con respecto al incremento de desplazamientos.

A diferencia de lo supuesto para el medio continuo, la difusividad y el almacenamiento de las discontinuidades depende la apertura de las mismas y, por lo tanto:

$$\frac{\partial \Psi_j^c}{\partial \Delta \mathbf{u}} = \Delta t_{n+1} \left. \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \right|_{n+1} \mathbf{c}_j|_{n+1} + \left. \frac{\partial \mathbf{S}_j}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \right|_{n+1} \mathbf{c}_j|_{n+1} \quad (5.65)$$

La derivada de la matriz de difusividad con respecto al incremento de desplazamientos está dada por:

$$\left. \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \right|_{n+1} = (\mathbf{T}_L^c)^T \left( \int_l (\nabla \mathbf{N}^c)^T \frac{\partial T_l}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \nabla \mathbf{N}^c dl \right) \mathbf{T}_L^c \quad (5.66)$$

donde

$$\frac{\partial T_l}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} = \frac{\partial}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} (D_w r_n) = \frac{\partial}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} (D_w \mathbf{B}_j^u \mathbf{u}_j|_{n+1}) = D_w \mathbf{B}_j^u \quad (5.67)$$

La derivada de la matriz de almacenamiento con respecto al incremento de desplazamientos está dada por:

$$\left. \frac{\partial \mathbf{S}_j}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \right|_{n+1} (\mathbf{T}_L^c)^T \int_l (\mathbf{N}^c)^T \frac{\partial r_n}{\partial \Delta \mathbf{u}_j} \mathbf{N}^c dl \mathbf{T}_L^c = (\mathbf{T}_L^c)^T \int_l (\mathbf{N}^c)^T \mathbf{B}_j^u \mathbf{N}_j^c dl \mathbf{T}_L^c \quad (5.68)$$

- La derivada parcial de la ecuación química con respecto al incremento de concentraciones

$$\frac{\partial \Psi_j^c}{\partial \Delta \mathbf{c}_j} = \mathbf{S}_j|_{n+1} + \Delta t_{n+1} \mathbf{E}_j|_{n+1} \quad (5.69)$$

## 5.4. Resultados del problema químico-mecánico acoplado en una viga de tres puntos

A fin de ilustrar las principales características de la formulación acoplada químico-mecánica se presentan dos simulaciones del problema. Previamente, se muestran dos ejemplos: un caso de difusión pura y una simulación del problema químico-mecánico desacoplado.

Se considera una viga biapoyada como la utilizada en la Sec. 4.6.3 del Cap. 4, de 0.6 m de longitud y 0.1 m de altura, que presenta una disposición vertical de elementos junta en su sección central (ver Fig. 5.13). La malla de elementos finitos se discretiza con elementos continuos cuadriláteros de orden cuadrático (también de orden cuadrático para los elementos juntas). Como condiciones de contorno del problema de difusión se impone una concentración de carbono disuelto en agua (salmuera) de  $46 \text{ mol/m}^3$  (condición de Dirichlet) en la cara inferior de la viga. La carga aplicada consiste en un desplazamiento vertical impuesto de valor creciente o de valor fijo, según el ejemplo analizado, en el punto central de la cara superior de la viga.

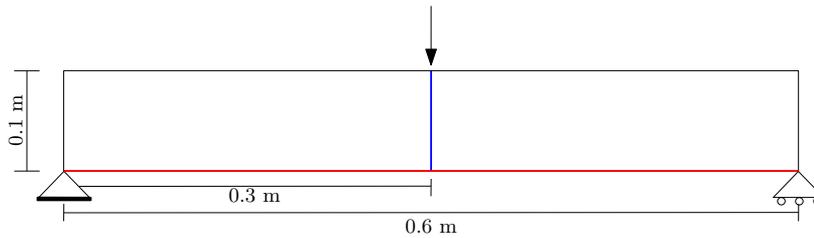


Figura 5.13: Esquema de la viga analizada. En color rojo se indica la línea con la condición de Dirichlet del problema de difusión y en azul la posición de los elementos junta.

Para los elementos continuos se considera un comportamiento mecánico elástico lineal. En cuanto al comportamiento químico se consideran los mismos parámetros utilizados en la Sec. 3.3 del Cap. 3 bajo condición de temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todos los parámetros se muestran en la Tabla 5.2.

Para el comportamiento mecánico de los elementos junta se utiliza la ley constitutiva elasto-plástica con degradación química propuesta en esta tesis (descrita en detalle en la Sec. 4.5 del Cap. 4). La degradación de resistencia de las juntas debido al ataque químico es controlada por la concentración de carbono en los puntos de integración, a través de la variable de degradación química  $\eta$  en función de dicha concentración, mediante la Ec. (5.47) de la Sec. 5.3.2.3.

Los parámetros de la junta se proporcionan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2: Parámetros del material continuo.

Parámetros	Valor	Unidades
Módulo de Young	25000	MPa
Poisson	0.20	-
D	$2.88278 \cdot 10^{-11}$	$\text{m}^2/\text{s}$
$\phi_0$	0.46905	-

Tabla 5.3: Parámetros de las juntas.

Parámetros	Valor	Unidades
$K_N$	100000	MPa/mm
$K_T$	100000	MPa/mm
$\chi_0$	2.7	MPa
$\tan \phi_0$	0.8784	-
$c_0$	7.0	MPa
$G_f^I$	0.03	N/mm
$G_{fmin}^I$	0.003	N/mm
$T_{lmin}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$\text{m}^3/\text{s}$
$D_w$	$1.668 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2/\text{s}$
$\check{D}_t$	1	m/s
$\check{c}$	4.6	$\text{mol}/\text{m}^3$

#### 5.4.1. Ejemplo de una difusión pura

En este ejemplo se muestra el comportamiento difusivo de la concentración de carbono en el medio continuo a diferentes tiempos (sin carga externa). En este caso, la junta actuará de manera similar que el medio continuo. En la Fig. 5.14 se presenta la evolución en el tiempo de la variación de concentración de carbono para 30, 360 y 1080 días, únicamente debido a procesos de difusión. En la figura se puede observar, como cabía esperar, un avance uniforme de la concentración a lo largo del tiempo hacia el interior de la viga.

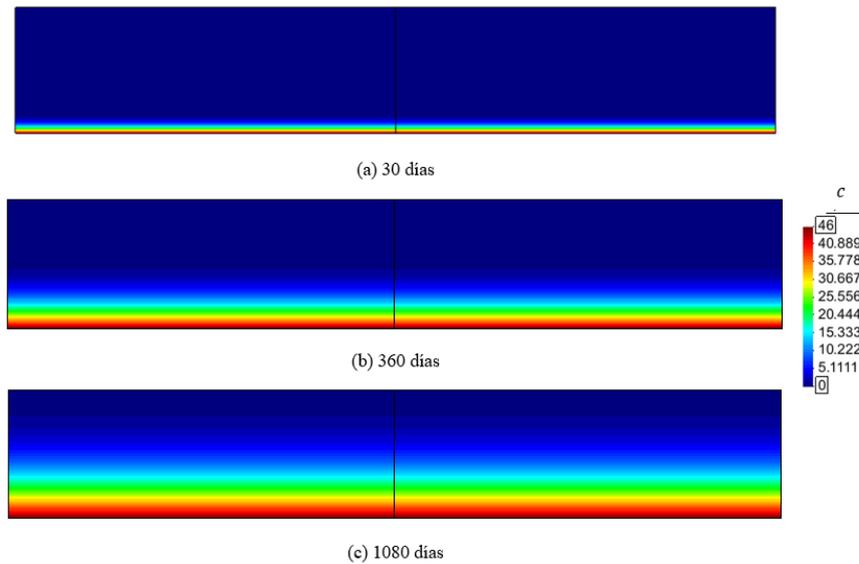


Figura 5.14: Evolución en el tiempo de la concentración de carbono únicamente por difusión correspondiente a 30, 360 y 1080 días.

#### 5.4.2. Problema químico-mecánico desacoplado

Este ejemplo muestra el comportamiento difusivo de la junta (que depende de manera lineal de su apertura normal, como se indica en la Ec. (5.34) de la Sec. 5.3.2.2) debido a la apertura progresiva de la fisura por flexión generada por la disipación de la energía en el proceso de fractura. Al tratarse de un problema desacoplado la ley elasto-plástica de junta con degradación química se comporta de igual forma que la ley elasto-plástica original, ya que el parámetro de degradación química se mantiene nulo ( $\eta = 0$ ).

Se simulan dos casos en los que se impone en la viga un desplazamiento vertical negativo de forma creciente hasta alcanzar un valor total igual en ambos casos, pero uno a lo largo de 30 días y el otro en 360 días.

En la Fig. 5.15 superior se presenta la evolución en el tiempo de la concentración de carbono a lo largo de la altura donde se encuentran los elementos junta, correspondiente a 30 días (izquierda) y a 360 días (derecha). Puede apreciarse, como cabía esperar, una evolución más acentuada de la concentración de carbono en el caso expuesto durante 360 días.

En la Fig. 5.15 inferior se presenta, en la configuración deformada de la malla, la evolución de la concentración de carbono en el medio continuo a medida que pasa el tiempo, correspondiente a una exposición de 30 días (izquierda) para 1, 15 y 30 días, de arriba hacia abajo; y para una exposición

de 360 días (derecha) para 6, 150 y 360 días, de arriba hacia abajo. Se puede apreciar cómo una difusión de carbono más acelerada en la junta debido a que la apertura de la fisura representa un camino preferencial de difusión, produce una distribución de forma acampanada y simétrica de la concentración en el continuo en la zona cercana a la fisura, de una intensidad mayor en el caso expuesto durante 360 días.

En la Fig. 5.16 se presenta la evolución en el tiempo del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa (izquierda) y la evolución temporal del perfil de la apertura normal de la fisura (derecha). Ambas figuras se indican para el caso de exposición de 360 días, si bien serían iguales a los del caso de exposición de 30 días para tiempos proporcionales. En la Fig. 5.16 izquierda se puede apreciar para cada tiempo, que por debajo del punto en que la junta global alcanza el valor de resistencia  $\chi_0$ , se produce una evolución creciente de la fisuración con una disminución de resistencia gradual hasta tender a anularse. Como se comentó en el caso de la viga del Cap. 4, los altos valores de tensión normal de compresión en la zona superior de la junta se deben al efecto de concentración de tensiones que genera el desplazamiento impuesto creciente en los nodos superiores del elemento junta. Una forma de disminuir estos efectos sería densificar la malla alrededor de los puntos de desplazamiento impuesto.

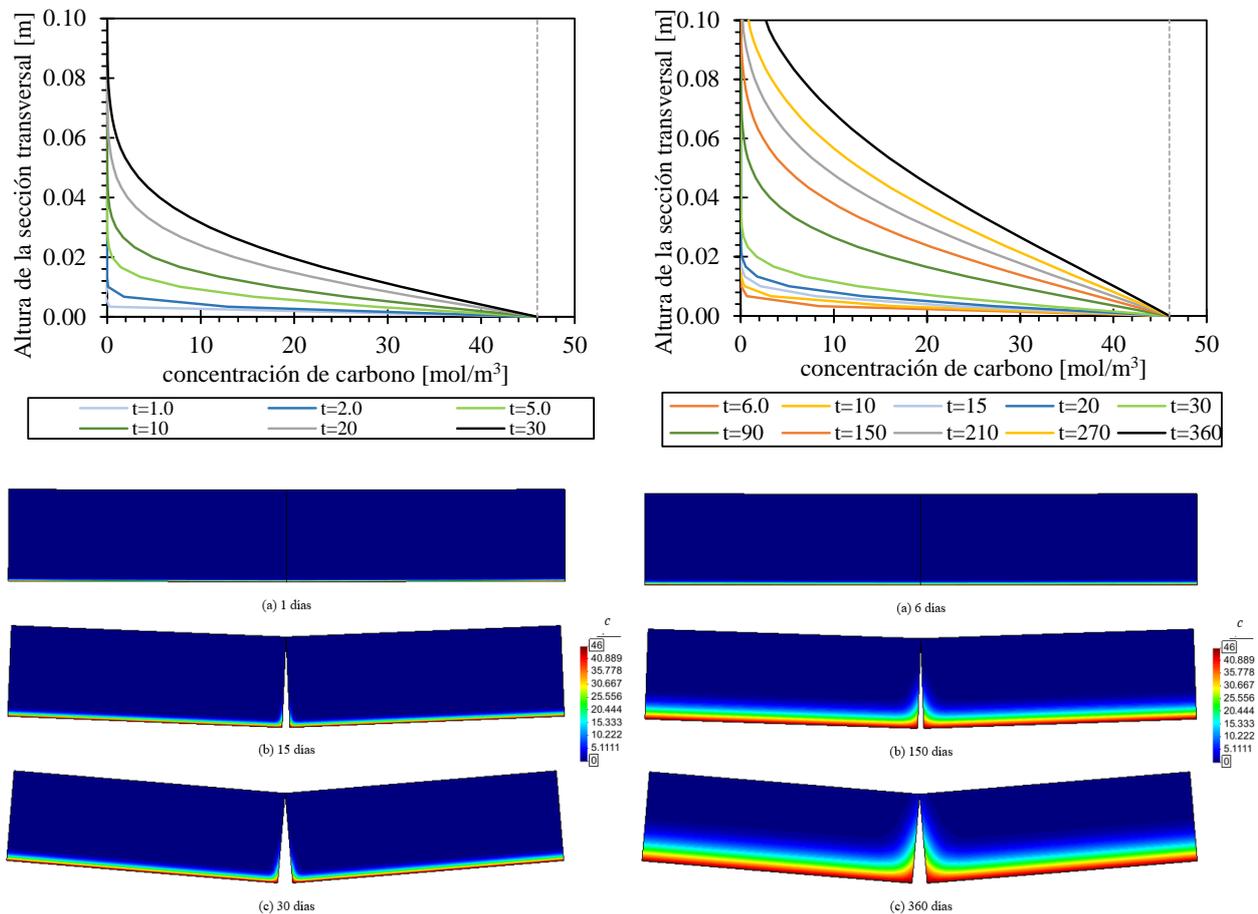


Figura 5.15: Resultados del problema de difusión. En la parte superior se presenta la evolución en el tiempo de la concentración de carbono a lo largo de la altura donde se encuentran los elementos junta, correspondiente a 30 días (izquierda) y a 360 días (derecha). En la parte inferior se presenta en la configuración deformada de la malla (x5), la evolución de la concentración de carbono en el medio continuo a medida que pasa el tiempo, correspondiente a una exposición de 30 días (izquierda) para 1, 15 y 30 días, de arriba hacia abajo; y para una exposición de 360 días (derecha) para 6, 150 y 360 días, de arriba hacia abajo.

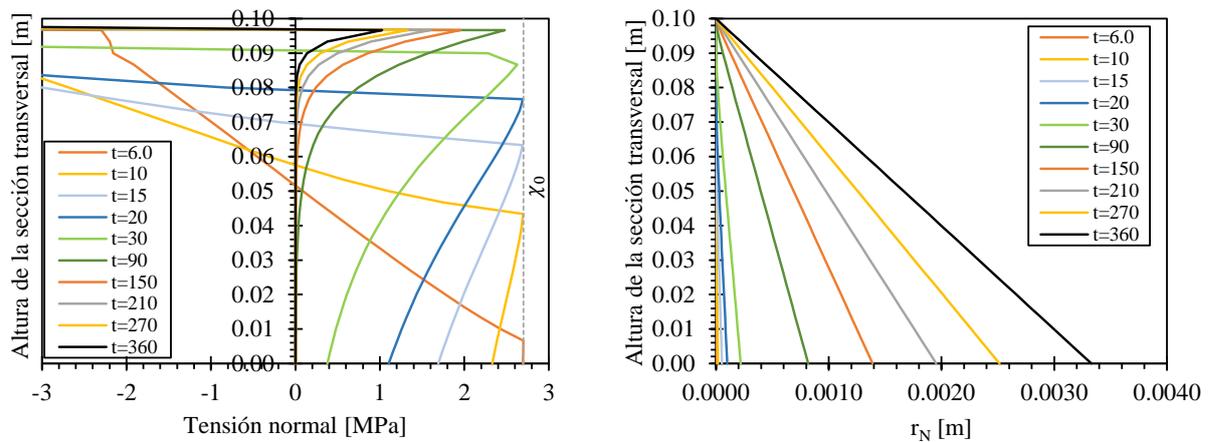


Figura 5.16: Evolución en el tiempo del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa (izquierda) y evolución temporal del perfil de la apertura normal de la fisura (derecha). Ambas figuras se indican para el caso de exposición de 360 días, si bien serían iguales a los del caso de exposición de 30 días para tiempos proporcionales.

### 5.4.3. Problema químico-mecánico acoplado

#### 5.4.3.1. Acción conjunta de una carga exterior y una degradación química

En este ejemplo se pone de manifiesto la influencia del comportamiento acoplado químico-mecánico (cuya formulación se ha presentado en la Sec. 5.3) mediante la simulación del mismo caso presentado en la anterior Sec. 5.4.2 para una exposición durante 360 días, que permite apreciar las diferencias entre los resultados desacoplados y acoplados.

En la Fig. 5.17 izquierda se presenta la evolución en el tiempo de la variable de degradación química  $\eta$  a lo largo de la altura donde se encuentran los elementos junta, obtenida con la Ec. (5.47) de la Sec. 5.3.2.3 a partir de la evolución temporal de la concentración de carbono (similar a la que se muestra en la Fig. 5.15 superior derecha). En concordancia con la evolución de la concentración de carbono, se puede apreciar en la figura la forma en que va creciendo  $\eta$  con el tiempo para cada punto de la junta, con un efecto más acentuado en la medida que la distancia a la superficie expuesta es menor, como cabía esperar.

En la Fig. 5.17 derecha se presenta la evolución en el tiempo del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa (curvas continuas) y se incluye también el resultado desacoplado (curvas a trazos), que coincide con los gráficos de la Fig. 5.16 izquierda. Como puede apreciarse en la figura, el comportamiento acoplado químico-mecánico se diferencia

del caso desacoplado, sobre todo a edades más tempranas en las que presenta una mayor reducción de las tensiones de tracción en la zona inferior de la viga, a consecuencia de la degradación química generada por la difusión preferencial del carbono en las fisuras. Se ha podido apreciar también que la degradación química prácticamente no tiene influencia en la evolución temporal del perfil de la apertura normal de la fisura, con lo cual para el caso acoplado se mantiene el comportamiento presentado en las Figs. 5.15 derecha y 5.16 derecha.

Finalmente, en la Fig. 5.18 se presenta la evolución de la fuerza de reacción en función del desplazamiento vertical impuesto de forma creciente en el punto central de la cara superior de la viga, para diferentes tiempos de exposición a la concentración de carbono en la cara inferior hasta alcanzar el mismo desplazamiento impuesto final (es decir, a mayor tiempo menor velocidad de desplazamiento impuesto, lo que implica un tiempo mayor de actuación del ataque ácido) (también se incluye el resultado puramente mecánico). Como se puede observar, todas las curvas presentan una tendencia similar de evolución de la fuerza, que luego de alcanzar un valor máximo disminuye hasta prácticamente anularse cuando la sección transversal de junta se queda prácticamente sin resistencia. La diferencia se aprecia al aumentar los días de exposición a la acción de la salmuera, ya que la mayor degradación debida a la acción química ( $\eta$ ) provoca que el valor máximo de la fuerza sea inferior.

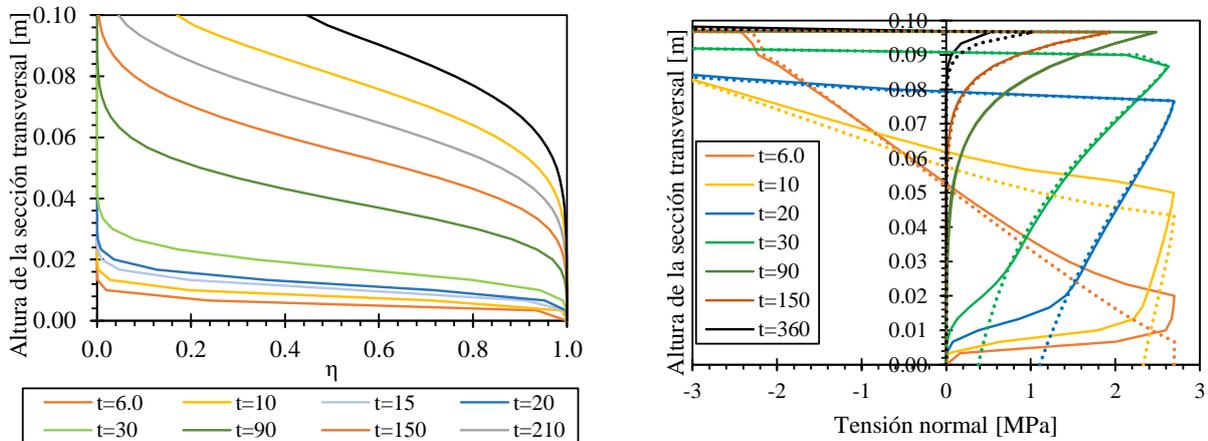


Figura 5.17: Evolución para diferentes tiempos de la variable de degradación química  $\eta$  a lo largo de la altura de la sección transversal de junta (izquierda) y evolución para diferentes tiempos del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa (curvas continuas) junto con el resultado desacoplado mostrado en curvas a trazos (derecha).

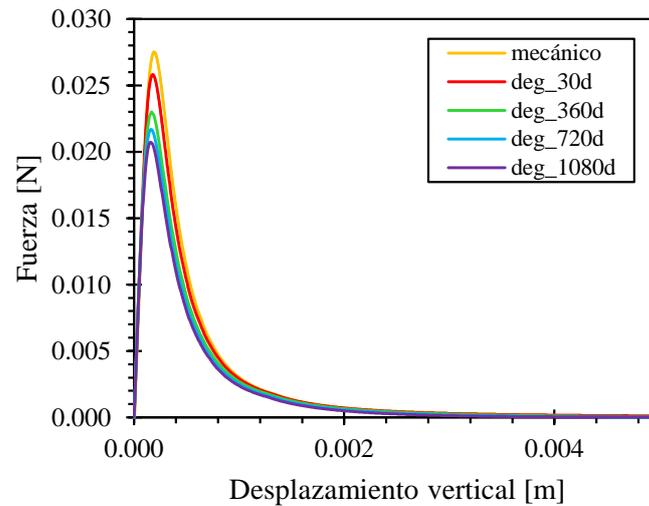


Figura 5.18: Evolución de la fuerza de reacción en función del desplazamiento vertical impuesto de forma creciente en el punto central de la cara superior de la viga, para diferentes tiempos de exposición a la concentración de carbono en la cara inferior hasta alcanzar el mismo desplazamiento impuesto final (es decir, a mayor tiempo menor velocidad de desplazamiento impuesto, lo que implica un tiempo mayor de actuación del ataque ácido) (también se incluye el resultado puramente mecánico).

#### 5.4.3.2. Propagación de una fisura inicial sólo por efecto de la degradación química

En este ejemplo se muestra el comportamiento de la viga cuando a partir de una fisura de flexión, incipiente y estable, únicamente actúa una concentración de carbono disuelto en agua (salmuera) de  $46 \text{ mol/m}^3$  (condición de Dirichlet) en la cara inferior de la viga, a lo largo del tiempo.

La viga se carga inicialmente con un desplazamiento impuesto vertical negativo, aplicado en el punto medio (a longitud  $0.3 \text{ m}$ ), en la cara superior de la viga, de modo que los primeros elementos junta de la cara inferior comiencen a fisurarse ( $W^{cr} > 0$ ). Este desplazamiento vertical inicial se mantiene constante en lo que resta de la simulación. La tensión normal y el desplazamiento normal de los elementos junta correspondientes a la condición inicial se indican con  $t=0$  en la Fig. 5.19.

En la Fig. 5.19 se presenta la evolución en el tiempo del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa debido a la degradación química (izquierda) y la evolución temporal del perfil de la apertura normal de la fisura (derecha).

En la Fig. 5.20 izquierda se presenta la evolución en el tiempo de la variable de degradación química  $\eta$  a lo largo de la altura donde se encuentran los elementos junta y en la Fig. 5.20 derecha

se muestra la evolución, en la configuración deformada de la malla ( $\times 200$ ), de la concentración de carbono en el medio continuo a medida que pasa el tiempo, correspondiente a 30, 360 y 1080 días.

Se puede apreciar en la Fig. 5.19 izquierda que la degradación química que comienza en el elemento junta inferior, genera una reducción de la resistencia a tracción de este elemento que da lugar a una redistribución de tensiones que aumenta la tensión en los elementos junta que se encuentran por encima, que también alcanzan su valor de resistencia y entran en un estado de reblandecimiento. A medida que pasa el tiempo, el proceso de deterioro avanza y la sección central de la viga tiende a perder su resistencia global. Como se puede apreciar en la Fig. 5.19 derecha, el proceso de propagación de la fisuración generado por la degradación química da lugar a unas aperturas de fisura de un orden muy inferior al generado por aumento de la carga exterior (ver Fig. 5.16 derecha). Por esta razón, el gráfico de concentración de carbono en el medio continuo a medida que pasa el tiempo, mostrado en la Fig. 5.20 derecha, presenta una tendencia uniforme en la zona cercana a la fisura, en contraste por ejemplo con lo observado en la Fig. 5.15 inferior derecha.

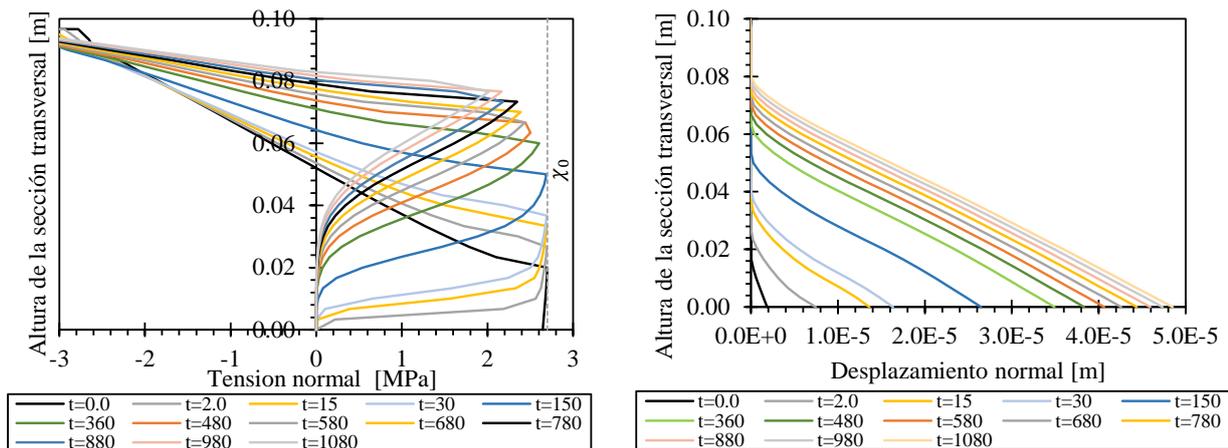


Figura 5.19: Evolución en el tiempo del perfil de la tensión normal a lo largo de la junta vertical a medida que la fractura progresa debido a la degradación química (izquierda) y evolución temporal del perfil de la apertura normal de la fisura (derecha).

Finalmente, en la Fig. 5.21 se presenta la evolución en el tiempo de la fuerza de reacción en el punto central de la cara superior de la viga, en el que se ha impuesto el desplazamiento vertical fijo. Como cabía esperar, el valor de esta fuerza disminuye con el tiempo transcurrido, debido a la disminución de resistencia de la junta causada por la degradación química.

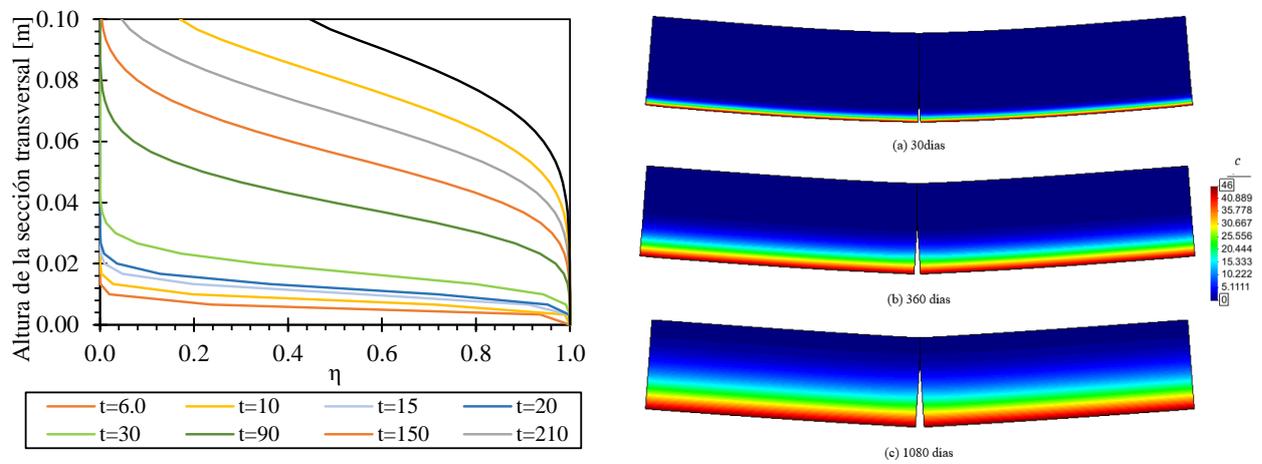


Figura 5.20: Evolución para diferentes tiempos de la variable de degradación química  $\eta$  a lo largo de la altura de la sección transversal de junta (izquierda) y evolución en la configuración deformada de la malla ( $\times 200$ ) de la concentración de carbono en el medio continuo a medida que pasa el tiempo, correspondiente a 30, 360 y 1080 días, de arriba hacia abajo (derecha).

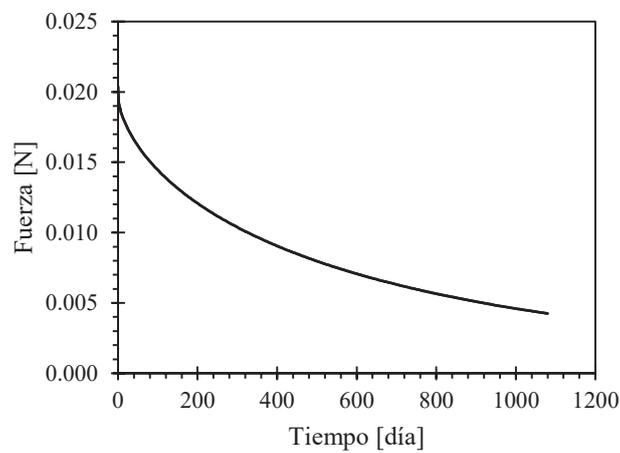


Figura 5.21: Evolución en el tiempo de la fuerza de reacción en el punto central de la cara superior de la viga, en el que se ha impuesto el desplazamiento vertical fijo.



## Capítulo 6

# Resumen, conclusiones y trabajos futuros

### 6.1. Resumen y conclusiones

El objetivo general de esta tesis es contribuir en la evaluación de la integridad de los antiguos pozos situados en reservorios de hidrocarburos abandonados que posteriormente han sido destinados al almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. El estudio se ha desarrollado teniendo en cuenta que por un lado, la degradación química de la pasta de cemento hidratada tipo Portland, debido al ataque ácido conduce a una degradación de los parámetros mecánicos (energía de fractura, resistencia a la tracción, módulo elástico, etc.), y, por otro lado, la apertura de fisuras en la pasta de cemento hidratada debido a los esfuerzos mecánicos daría lugar a caminos preferenciales de difusión de CO<sub>2</sub> hacia el interior del material, incrementando las zonas afectadas por el ataque ácido.

Este objetivo general ha dado lugar a desarrollos específicos como la necesidad de proponer un modelo de transporte reactivo simple, capaz de reproducir los principales aspectos del fenómeno, relevantes para evaluar la evolución de los parámetros mecánicos y de transporte del material, además de proponer un mecanismo capaz de reproducir la propagación de fisuras al entrar en contacto con la salmuera carbonatada debido a la degradación de los parámetros resistentes del material.

A continuación se presentan las principales conclusiones específicas de la tesis:

#### a) Modelo de difusión-reacción para ataque ácido

La evaluación de la seguridad del almacenamiento de CO<sub>2</sub> en los reservorios de petróleo agotados

requiere comprender y ser capaz de predecir el deterioro de los cementos de pozos cuando se exponen a salmueras carbonatadas. Con este objetivo:

- Se ha propuesto un modelo cuantitativo de transporte reactivo dominado por procesos de difusión, capaz de simular la degradación de la pasta de cemento debido a la exposición a salmuera carbonatada.
- Se ha hecho un esfuerzo para limitar el número de especies y reacciones químicas relevantes para evaluar la evolución de los parámetros mecánicos y de transporte del material.
- Las principales características de la formulación de difusión-reacción son:
  - El modelo considera cuatro especies primarias, dos con ecuación de difusión-reacción (calcio y carbono total) y dos con difusión (cloruro y álcalis).
  - A partir de la concentración de las especies acuosas primarias, la concentración de las especies acuosas secundarias (p. ej.  $H^+$  y  $OH^-$ ) se calculan localmente en función de ecuaciones de equilibrio.
  - La cantidad de especies reactivas evoluciona de acuerdo con las reacciones de disolución/precipitación, mediante leyes cinéticas determinadas por la concentración de especies acuosas primarias y secundarias en la solución de poros.
  - El balance de volumen de las especies sólidas determina la evolución de la porosidad del material y, por lo tanto, de la difusividad efectiva de las especies acuosas.
- El modelo propuesto permite simular las diversas interacciones observadas entre la difusión de las especies acuosas en solución de poros y la precipitación o disolución de especies sólidas. La calidad de las predicciones se ha verificado mediante la reproducción satisfactoria de la tasa de avance de los diferentes frentes de degradación en el medio continuo observados en resultados experimentales publicados en la literatura.
- Se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad con el propósito de evaluar la influencia de algunos parámetros e hipótesis de la modelación, que ha indicado: la necesidad de considerar la evolución de la difusividad en materiales degradados, y que las constantes cinéticas determinan principalmente el ancho del frente de degradación, con un efecto menor en el avance del frente, a excepción de la constante cinética del  $CSH_{2,5}$  debido a su relación con la forma en la que se calcula la difusividad efectiva.

## b) Modelo de junta con degradación química

Partiendo de un modelo mecánico existente dentro del grupo de investigación de Mecánica de Materiales (MECMAT) que utiliza elementos junta sin espesor para representar las discontinuidades y fisuras en los materiales (Carol et al., 1997; López et al., 2008a), se ha desarrollado un nuevo modelo constitutivo para tener en cuenta la degradación de los parámetros mecánicos por procesos químicos, como el ataque ácido. Este nuevo modelo presenta las siguientes características:

- El modelo de partida (Carol et al., 1997; López et al., 2008a) está basado en la teoría de la elasto-plasticidad, incorpora conceptos de mecánica de fractura y de energía de fractura. El comportamiento está formulado en términos de las componentes normal y tangencial de las tensiones en el plano medio de la junta y los correspondientes desplazamientos relativos. La superficie adoptada es una hipérbola de tres parámetros: resistencia a tracción ( $\chi$ ), cohesión aparente ( $c$ ) y ángulo de fricción interna ( $\tan \phi$ ). La evolución de la superficie es controlada por los parámetros de energía de fractura. Todos los parámetros están controlados por una variable interna de historia que representa el trabajo consumido en procesos de fractura.
- Con el fin de incluir en el comportamiento de la junta el efecto de la degradación química se ha modificado la ley original en los siguientes aspectos:
  - Se ha incorporado una variable de historia adimensional,  $\eta$ , que representa el grado de degradación química de la junta que varía entre los valores 0 y 1, siendo  $\eta = 0$  para un material no degradado y  $\eta = 1$  para un material completamente degradado.
  - Los parámetros de energía de fractura que regulan la evolución de la superficie de fractura se ven reducidos por la degradación química del material.
  - La evolución de la superficie de fractura se produce mediante el decrecimiento de los parámetros de la hipérbola en función del incremento del trabajo consumido en procesos de fractura y el incremento de la tasa de degradación química. Por lo tanto, se han propuesto nuevas leyes de evolución para  $\chi$ ,  $c$  y  $\tan \phi$ .
- El comportamiento de la nueva ley constitutiva de junta con degradación química ha sido verificado mediante algunos ejemplos a nivel constitutivo, así como con un ejemplo simplificado de una viga en flexión sujeta a un ataque químico desde la parte inferior, que se impone directamente en forma de degradación de la ley constitutiva de las juntas una vez han superado el punto de fisuración inicial. Los resultados obtenidos muestran que el modelo es

capaz de reproducir los procesos de acoplamiento químico-mecánico mínimos necesarios para la simulación de un mecanismo para la propagación de fracturas debido al ataque ácido.

### c) Estudio 2D de la integridad del sistema de pozo + revestimientos, ante cambios de tensiones efectivas

Se ha presentado un análisis en 2D que evalúa la integridad estructural del sistema de pozo + revestimientos (entubación y cemento inyectado) + tapón sello, teniendo en cuenta que la construcción de los diferentes componentes de un pozo se dan en distintos momentos de su vida útil y considerando la variación tensional producida a largo plazo por la explotación y posterior abandono del reservorio. El objetivo de este análisis era estudiar si debido a estos cambios tensionales pueden darse las condiciones para la apertura y/o propagación de fisuras que potencialmente pudieran convertirse en caminos preferenciales de difusión de CO<sub>2</sub> hacia el interior del material. De los resultados de este análisis se desprende que:

- Aunque las tensiones efectivas en el medio rocoso se mantienen siempre con valores de compresión, su intensidad evoluciona con la variación de las presiones intersticiales, tanto durante la fase de explotación (pozos de extracción o inyección) como después del abandono, debido en este caso al lento retorno de las presiones intersticiales. Como en el momento de su instalación el tapón se encuentra libre de tensiones, su estado de compresión o tracción sólo dependerá de las deformaciones a las que se vea sometido tras su construcción. Todo ello lleva a una evolución no trivial de las tensiones en las juntas roca-cemento, cemento-tubería de acero y tubería de acero-tapón de cemento, que en algunas situaciones pueden llevar a la apertura de fisuras en alguna de estas juntas.
- Para este estudio es fundamental utilizar un código con opciones de construcción evolutiva, y como se ha puesto de manifiesto en los resultados obtenidos, una ley constitutiva de la junta que represente adecuadamente el cierre de las fisuras, en este caso, la ley de tipo cohesivo-friccional descrita en el Cap. 4 que se ha incorporado especialmente con este fin.
- Los resultados numéricos obtenidos en ambos casos, extracción-abandono e inyección-abandono, han confirmado que, en las condiciones de la simulación realizada, se generarían fisuras que evolucionan con apertura y cierre en descarga a lo largo de las etapas de explotación y abandono del pozo.
- En pozos de extracción, las presiones intersticiales se reducen durante la explotación, y se vuelven a incrementar tras el sellado del pozo, debido al retorno a largo plazo de las presio-

nes a valores de campo. Suponiendo tensiones totales constantes, este último incremento de presiones causa una disminución de las tensiones efectivas, lo que en los ejemplos analizados lleva a la fisuración de la interfase entre tubería de acero y tapón de cemento.

- En pozos de inyección la situación es la opuesta y durante la explotación el incremento de las presiones intersticiales genera una disminución de tensiones efectivas que tras el sellado del pozo recupera su estado inicial. Esta situación genera que, ya durante la explotación, las juntas roca-cemento y cemento-tubería de acero entren en estado de fisuración que, en su interacción, da lugar a la descarga de la junta cemento-tubería de acero mientras la junta roca-cemento continuará activa en zona de reblandecimiento. En cuanto a la fase de retorno de presiones, la tendencia es la opuesta, es decir, aumento de presiones y disminución de tensiones efectivas, lo que tiende a cerrar las fisuras abiertas en la etapa anterior. Pero la respuesta obtenida con cada una de las dos leyes constitutivas empleadas ha sido muy diferente. La ley elasto-plástica, al prácticamente impedir el cierre de fisura en descarga, da lugar a altos valores de compresión muy poco realistas. En cambio, la ley tipo cohesivo-friccional, al posibilitar una descarga secante, permite el cierre de la fisura y con ello que las tracciones tiendan a reducirse progresivamente sin llegar a entrar en compresión, comportamiento que parece más físico y realista.
- Los estudios realizados han supuesto unas condiciones de tensiones totales constantes, lo que en general puede no darse, pues las variaciones de presiones intersticiales generan a su vez cambios de volumen en grandes áreas del reservorio y terreno circundante, que a su vez pueden generar fenómenos de redistribución de las tensiones estructurales totales. El estudio de estos efectos, sin embargo, excede el ámbito de esta tesis y queda como línea para posibles trabajos futuros.

#### d) Modelo con acoplamiento químico-mecánico

El acoplamiento químico-mecánico consistiría en que la salmuera carbonatada en condiciones de almacenamiento de  $\text{CO}_2$  penetraría a través de las fisuras existentes e inicialmente estables, reduciendo la resistencia en la punta de la fisura y propiciando la propagación subcrítica de la misma. Dados los resultados obtenidos con el modelo de ataque químico de la PCH, con degradaciones que afectan sólo a los primeros milímetros, este proceso acoplado sería el único que en la práctica podría poner en riesgo la integridad del pozo. Con el propósito de estudiar este mecanismo de degradación, se ha desarrollado un modelo con acoplamiento químico-mecánico (Q-M) simplificado que se

ha implementado en el programa de elementos finitos del grupo. Este modelo tiene la característica distintiva de considerar explícitamente las fracturas mediante elementos junta sin espesor, tanto para el problema mecánico como para el problema químico.

La formulación utilizada en el problema mecánico se encuentra descrita de forma detallada en [Garolera \(2017\)](#), donde los elementos continuos tienen un comportamiento constitutivo elástico-lineal, mientras que los elementos junta se rigen por la ley constitutiva con degradación química propuesta en el Cap. 4.

Respecto al problema químico, en lugar del complejo mecanismo descrito en el Cap. 3 que incluye difusión y especiación de varias especies químicas en la solución de poros, disolución y precipitación de especies sólidas, etc., se ha adoptado una versión simplificada al máximo de los procesos de difusión-reacción que producen la degradación de la pasta de cemento hidratada (PCH) por ataque ácido. Las hipótesis básicas de este modelo son las siguientes

- Las especies de carbono ingresan en la PCH desde los contornos del material expuestos a la salmuera carbonatada, incrementando progresivamente la concentración de carbono en solución de poros hasta alcanzar el nivel de concentración de la salmuera carbonatada. Además, se omite el consumo de carbono que ingresa en la PCH en la formación de calcita.
- Se considera flujo únicamente difusivo, el medio poroso continuo y las discontinuidades se encuentran totalmente saturadas en agua, la temperatura se mantiene constante y uniforme en todo el dominio.
- Existe una única especie química (las especies acuosas de carbono en solución de poros) cuya concentración determina unívocamente el grado de degradación química del material, representado mediante una única variable adimensional  $\eta$ . Esta variable está definida mediante una función exponencial que toma un valor de 0, cuando el material no ha sido degradado químicamente, y de 1 cuando el material ha sido completamente degradado.
- La variable que controla el grado de degradación química ( $\eta$ ) influye solamente en el comportamiento mecánico de los elementos junta (y no del continuo). El efecto de degradación química propuesto se introduce a través de la ley constitutiva.
- El acoplamiento entre la formulación mecánica y la formulación química se produce en las dos direcciones, unívocamente, mediante los elementos junta. Es decir,
  - El coeficiente de transmisividad longitudinal de un elemento junta fracturado (debido únicamente a la aplicación de cargas externas) aumenta de forma proporcional a la

apertura de la junta. De este modo, la fractura se convierte en una vía preferencial para la difusión del carbono en solución de poros.

- El incremento de la concentración de carbono en solución de poros provoca la degradación química del material. Esta degradación se traduce en una disminución de los parámetros de resistencia mecánica de la junta a través de la ley constitutiva con degradación química, facilitando de esta manera la propagación de fracturas (apertura de juntas).

A fin de ilustrar las principales características de la formulación acoplada químico-mecánica se han presentado una serie de ejemplos en una viga de tres puntos, que ponen de manifiesto la influencia del mecanismo de degradación descrito, considerando las simplificaciones mencionadas:

- Se compara el mismo caso, en el que se aplica un desplazamiento impuesto creciente en el punto central de la cara superior de la viga, en una simulación sin acoplamiento y otra con acoplamiento. El comportamiento químico-mecánico acoplado se diferencia del caso desacoplado, sobre todo a edades más tempranas en las que se presenta una mayor reducción de las tensiones de tracción en la zona inferior de la viga, a consecuencia de la degradación química generada por la difusión preferencial del carbono en las fisuras.
- Cuando se considera un desplazamiento impuesto constante que produce una fisura incipiente y estable, seguido de un tiempo durante el que este desplazamiento se mantiene constante pero actuando la acción química, se observa que en este segundo período, y debido únicamente a la degradación química, el proceso de deterioro avanza produciendo la propagación de la fisura inicial y la consiguiente redistribución de tensiones, aún cuando las tensiones existentes pudieran ser inferiores a las necesarias para la propagación de la fisura en condiciones normales (sin ataque químico).
- Estos resultados indican la posible importancia de acoplamiento químico-mecánico para el avance subcrítico de fisuras con el consiguiente riesgo incrementado de degradación y posible pérdida de estanqueidad de los tapones de sellos de cemento Portland en antiguos pozos ubicados en lugares geológicos de almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

## 6.2. Trabajos futuros de investigación

El desarrollo de la tesis ha abierto nuevas posibilidades de investigación futura; entre las muchas líneas posibles, sólo las principales se mencionan a continuación:

## Mejoras en el modelo de difusión-reacción para ataque ácido

El modelo de difusión-reacción descrito en el Cap. 3, que es un modelo menos complejo que algunos de los modelos químicos encontrados en la literatura, resulta capaz de reproducir los aspectos principales de la degradación de la pasta de cemento hidratada por ataque ácido, tal y como se ha visto con los resultados obtenidos con el modelo al compararlo con resultados de un ensayo experimental de la literatura (Duguid and Scherer, 2010). No obstante, se pueden proponer muchas mejoras para el modelo de difusión-reacción. Las más significativas de ellas serían:

- Considerar más especies químicas. En particular, considerar especies de sulfato ( $SO_4^{2-}$  acuoso y etringita sólida) sería relevante para un cálculo más preciso del pH de la solución de poros a alta temperatura. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que cada nueva especie acuosa primaria agregada implica un grado adicional de libertad en cada nodo del modelo de elementos finitos con el correspondiente aumento del costo de cálculo. Por lo tanto, cualquier especie acuosa primaria adicional a considerar debe elegirse cuidadosamente.
- Usar ecuaciones de equilibrio para reacciones de disolución/precipitación. Algunas de las reacciones de disolución/precipitación consideradas por el modelo pueden considerarse instantáneas en relación con los tiempos requeridos para los flujos difusivos de especies acuosas (por ejemplo, la disolución de portlandita). Por lo tanto, desde el punto de vista numérico, puede ser más conveniente considerar estas reacciones mediante ecuaciones de equilibrio en lugar de ecuaciones cinéticas químicas.
- Considerar modelos de interacción de iones más complejos para el cálculo de los coeficientes de actividad, p. ej. el modelo de Pitzer (1991). Esto conduciría a cálculos más precisos de la especiación de especies acuosas y de los índices de saturación de especies sólidas reactivas, aunque a expensas de aumentar los costos de codificación y cálculo.
- Considerar explícitamente el balance de agua en el dominio de modo de poder determinar su campo de velocidades y su efecto en el transporte de las especies químicas en solución (transporte advectivo). Esta mejora puede no ser muy significativa para el medio poroso continuo, donde generalmente la permeabilidad es baja y los flujos de agua pequeños, pero seguramente sería determinante si el modelo extendiese para considerar también discontinuidades (fracturas).

## Desarrollo de ley de junta con degradación química y cierre de fisura en descarga

Como se ha podido apreciar en la Sec. 5.2, la ley constitutiva de junta original, y por lo tanto también, la ley con degradación química por ataque ácido desarrollada a partir de la ley anterior, no permiten el cierre parcial o total de una fisura abierta, ya que una vez que se activa su comportamiento plástico, la descarga se produce según la dirección de la rigidez inicial (muy alta), pudiendo dar lugar a estados de compresión no realistas al producirse la descarga. Esta limitación pudo solventarse de cara a las simulaciones de los efectos del retorno de presiones (Sec. 5.2), mediante la adopción para esos cálculos concretos, de una ley constitutiva alternativa de tipo cohesivo-friccional, actualmente en fase de desarrollo dentro del grupo, en la cual la descarga se produce según la dirección de una rigidez secante y no según la rigidez inicial. Pero esta ley (que se ha descrito en el Cap. 4) no incluye la degradación química. Por lo tanto, un desarrollo futuro relacionado sería incorporar la degradación química por ataque ácido a la ley de tipo cohesivo-friccional.

## Estudiar el efecto estructural debido variación de las presiones intersticiales en el reservorio y en la roca sello

Los estudios realizados, en el Cap. 5, sobre la integridad del sistema de pozo+revestimientos ante cambios en las presiones intersticiales durante la explotación y posterior abandono de un reservorio, se han llevado a cabo suponiendo unas condiciones de tensiones totales constantes. En general, esta situación puede no darse, pues la variación de las presiones intersticiales puede generar a su vez cambios de volumen en grandes áreas del reservorio y terreno circundante. Por ejemplo, en el caso de inyección, el aumento de la presión de poros intersticiales puede generar la expansión del reservorio, deformando de esta forma la roca sello situada por encima de ésta, generando fenómenos de redistribución de las tensiones estructurales totales (Rutqvist et al., 2010). Este fenómeno podría tener importancia en la evaluación del sistema pozo+revestimientos situado en el contacto entre reservorio-roca sello, lugar en el que se colocaría el tapón de cemento que garantice la estanqueidad del pozo, y donde la pasta de cemento hidratada estaría en contacto directo con la salmuera carbonatada.

Este estudio se ha iniciado, de forma muy preliminar, en un modelo hidro-mecánico acoplado, en el programa de elementos finitos DRAC, mediante la simulación de la variación de las tensiones en el reservorio-roca sello debido a los cambios de las presiones intersticiales durante la explotación (extracción-inyección) y posterior abandono.

### Mejoras en el acoplamiento Q-M

El modelo químico, desarrollado en el Cap. 3 para el medio continuo, ha mostrado que la degradación se produce en un espesor muy limitado del material (pocos milímetros), lo que exigió adoptar una malla submilimétrica. Llevar este requerimiento al modelo Q-M requeriría de mallas demasiadas finas. Por ello, el modelo químico adoptado en las discontinuidades es una versión muy simplificada, con respecto a los procesos de difusión-reacción que produce la degradación de la pasta de cemento hidratada por ataque ácido, teniendo en cuenta un único proceso de difusión hacia el interior de la pasta de cemento con una única especie acuosa, el carbono.

En este sentido, sería conveniente evaluar el mecanismo acoplado existente, mediante una consideración más realista sobre los procesos de difusión-reacción que se producen en la PCH. Para llevar a cabo dicha combinación de una forma asequible, posiblemente se requeriría de una reformulación de la química, considerada en el Cap. 3, de manera que, aunque el transporte se produzca en todo el dominio (continuo y juntas), la degradación química sólo afecte a la resistencia mecánica de las juntas. Esta aproximación ya se ha utilizado con éxito en un estudio reciente de ataque del hormigón por reacción álcali-sílice ([Liaudat, 2018](#)).

### Ejemplos más complejos

Hasta el momento las formulaciones desarrolladas se han aplicado a ejemplos simples de tipo académico, como son un sistema de pozo+revestimientos 2D sin tener en cuenta la degradación química por ataque ácido, o además de ejemplos de verificación del mecanismo químico-mecánico acoplado en una viga de tres puntos. En este sentido, una vez verificado el comportamiento con ejemplos sencillos, se debería incorporar dicho estudio en ejemplos más complejos y más realistas, como por ejemplo, la integración del estudio de degradación química con el de la inyección y difusión del  $\text{CO}_2$ , y por lo tanto de la evolución en el tiempo de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el pozo.

# Referencias

- Amadei, B., Sture, S., Saeb, S., and Atkinson, R. (1989). An evaluation of masonry joint shear strength in existing buildings. *Report Prepared for National Science Foundation*.
- API Spec. 10A (2002). Specification for Cements and Materials for Well Cementing, 23rd ed. Washington, DC, USA.
- Asamoto, S., Le Guen, Y., Poupard, O., and Capra, B. (2013). Well integrity assessment for CO<sub>2</sub> injection: A numerical case study on thermo-mechanical behavior in downhole CO<sub>2</sub> environments. *Engineering Computations*, 30(6):842–853.
- Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44(3):277–289.
- Bachu, S. and Bennion, D. B. (2009). Experimental assessment of brine and/or CO<sub>2</sub> leakage through well cements at reservoir conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(4):494–501.
- Bagheri, M., Shariatipour, S. M., and Ganjian, E. (2018). A review of oil well cement alteration in CO<sub>2</sub>-rich environments. *Construction and Building Materials*, 186:946–968.
- Bai, M., Sun, J., Song, K., Reinicke, K. M., and Teodoriu, C. (2015). Evaluation of mechanical well integrity during CO<sub>2</sub> underground storage. *Environmental earth sciences*, 73(11):6815–6825.
- Barenblatt, G. I. (1962). The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. *Advances in applied mechanics*, 7:55–129.
- Bazant, Z. and Cedolin, L. (1979). Blunt crack band propagation in finite element analysis. *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 105(2):297–315.

- Bažant, Z. and Oh, B. H. (1983). Crack band theory for fracture of concrete. *Materiaux et construction*, 16:155–177.
- Bažant, Z. P. (1976). Instability, ductility, and size effect in strain-softening concrete. *ASCE J Eng Mech Div*, 102(2):331–344.
- Börjesson, S., Emrén, A., and Ekberg, C. (1997). A thermodynamic model for the calcium silicate hydrate gel, modelled as a non-ideal binary solid solution. *Cement and Concrete Research*, 27(11):1649–1657.
- Brouwers, H. (2004). The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1697–1716.
- Brouwers, H. (2005). The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 2. *Cement and Concrete Research*, 35(10):1922–1936.
- Brunet, J.-P. L., Li, L., Karpyn, Z. T., Kutchko, B. G., Strazisar, B., and Bromhal, G. (2013). Dynamic evolution of cement composition and transport properties under conditions relevant to geological carbon sequestration. *Energy & Fuels*, 27(8):4208–4220.
- Caballero, A. (2006). *3D meso-mechanical numerical analysis of concrete fracture using interface elements*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) (España).
- Caballero, A., Carol, I., and M., L. C. (2007). Mesomechanical analysis of concrete specimens under biaxial loading. *Fatigue and Fracture Engng. Mat. and Structures*, 30:877–886.
- Caballero, A., López, C., and Carol, I. (2006). 3d meso-structural analysis of concrete specimens under uniaxial tension. *Compututational Methods Applications Mechanical Engineering*, 195:7182–7195.
- Caballero, A., William, K., and Carol, I. (2008). Consistent tangent formulation for 3d interface modeling of cracking/fracture in quasi-brittle materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 197(33):2804–2822.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S. J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P. C., Wehner, S. C., Raines, M. A., and Guthrie Jr, G. D. (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1):75–85.

- Carol, I. and Bažant, Z. (1995). New developments in micro-plane and multicroack models for concrete. *Proceedings of FRAMCOS2*, ed. Wittmann, FH Aedificatio, Germany, pages 841–856.
- Carol, I. and Lopez, C. (1998). Fracture-based interface model: theory, implementation and applications. In S. Idelsohn, E. O. and Dvorkin, E., editors, *Computational Mechanics*, Barcelona. CIMNE.
- Carol, I., López, C., and Roa, O. (2001). Micromechanical analysis of quasi-brittle materials using fracture interface elements. *International Journal Numerical Methods Engineering*, 52:193–215.
- Carol, I. and Prat, P. (1990). A statically constrained microplane model for the smeared analysis of concrete cracking. *Computer aided analysis and design of concrete structures*, 2:919–930.
- Carol, I., Prat, P., and Lopez, C. (1997). Normal/shear cracking model: application to discrete crack analysis. *Journal of Engineering Mechanics*, 123(8):765–773.
- Carroll, S., Carey, J. W., Dzombak, D., Huerta, N. J., Li, L., Richard, T., Um, W., Walsh, S. D., and Zhang, L. (2016). Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO<sub>2</sub> storage environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 49:149–160.
- Chen, X., Wu, S., and Zhou, J. (2013). Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 40:869–874.
- Choi, Y.-S., Young, D., Nešić, S., and Gray, L. G. (2013). Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16:S70–S77.
- Cope, R., Rao, P., Clark, L., and Norris, P. (1980). Modelling of reinforced concrete behaviour for finite element analysis of bridge slabs. *Numerical Methods for Nonlinear Problems I*, pages 457–470.
- Crow, W., Carey, J. W., Gasda, S., Williams, D. B., and Celia, M. (2010). Wellbore integrity analysis of a natural CO<sub>2</sub> producer. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2):186–197.
- Desai, C., Zaman, M., Lightner, J., and Siriwardane, H. (1984). Thin-layer element for interfaces and joints. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 8(1):19–43.

- Djerbi, A., Bonnet, S., Khelidj, A., and Baroghel-Bouny, V. (2008). Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete. *Cement and Concrete Research*, 38(6):877–883.
- Duan, Z. and Sun, R. (2003). An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193(3-4):257–271.
- Dugdale, D. S. (1960). Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8(2):100–104.
- Duguid, A., Radonjic, M., and Scherer, G. W. (2011). Degradation of cement at the reservoir/cement interface from exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6):1413–1428.
- Duguid, A. and Scherer, G. W. (2010). Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3):546–560.
- Fabbri, A., Corvisier, J., Schubnel, A., Brunet, F., Goffé, B., Rimmelé, G., and Barlet-Gouédard, V. (2009). Effect of carbonation on the hydro-mechanical properties of portland cements. *Cement and Concrete Research*, 39(12):1156–1163.
- Fabbri, A., Jacquemet, N., and Seyedi, D. (2012). A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO<sub>2</sub> geological storage conditions. *Cement and Concrete Research*, 42(1):8–19.
- Gallucci, E., Zhang, X., and Scrivener, K. (2013). Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C–S–H). *Cement and Concrete Research*, 53:185–195.
- García, V. (1997). *Estudio de la fractura en modo mixto de los materiales cuasifrágiles: aplicación al hormigón convencional y al hormigón de alta resistencia*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona.
- Garolera, D. (2017). *Zero-thickness interface elements in petroleum geomechanics: sand production and hydraulic fracture*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Gasda, S., Bachu, S., and Celia, M. (2004). The potential for CO<sub>2</sub> leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology*, 46(6-7):707–720.

- Gens, A., Carol, I., and Alonso, E. (1989). An interface element formulation for the analysis of soil-reinforcement interaction. *Computers and Geotechnics*, 7(1-2):133–151.
- Gens, A., Carol, I., and Alonso, E. (1995). Rock joints: Fem implementation and applications. *Studies in Applied Mechanics*, 42:395–320.
- Ghaboussi, J., Wilson, E., and Isenberg, J. (1973). Finite element for rock joints and interfaces. *Journal of Soil Mechanics and Foundations Division*, 99:833.
- Gisby, J. and Davies, R. (2007). C–S–H solubility modeling at different temperatures. *International Congress on the Chemistry of Cement, Cement Association of Canada, Montreal, Canada*, pages 1–12.
- Goodman, R., Taylor, R., and Brekke, T. (1968). A model for the mechanics of jointed rock. *Journal of the soil mechanics and foundation division*, 94(SM3):637–659.
- Griffith, A. A. (1921). The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 221:163–198.
- Hawkes, C., Mclellan, P., and Bachu, S. (2005). Geomechanical factors affecting geological storage of CO<sub>2</sub> in depleted oil and gas reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44(10):52–61.
- Hillerborg, K., Mod er, M., and Petersson, P. (1976). Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. *Cement and Concrete Research*, 6:773–781.
- Huerta, N. J., Hesse, M. A., Bryant, S. L., Strazisar, B. R., and Lopano, C. (2016). Reactive transport of CO<sub>2</sub>-saturated water in a cement fracture: Application to wellbore leakage during geologic CO<sub>2</sub> storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44:276–289.
- Huet, B. M., Prevost, J. H., and Scherer, G. W. (2010). Quantitative reactive transport modeling of portland cement in CO<sub>2</sub>-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3):561–574.
- Idiart, A., López, C., and Carol, I. (2011a). Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: a meso-scale model. *Cement and Concrete Composites*, 33:411–423.

- Idiart, A., López, C., and Carol, I. (2011b). Modeling of drying shrinkage of concrete specimens at the meso-level. *Materials and Structures*, 44:415–435.
- Inglis, C. (1913). Stresses in plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Transactions of the Royal Institution of Naval Architects*, 55:219–241.
- Ingraffea, A., Linsbauer, H., and Rossmanith, H. (1987). Computer simulation of cracking in a large arch dam: downstream side cracking. *Fracture of Concrete and Rock*, pages 334–342.
- Irwin, G. (1958). Fracture. *Encyclopedia of Physics*, VI:551–590.
- Johannsen, K. and Rademacher, S. (1999). Modelling the kinetics of calcium hydroxide dissolution in water. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 27(2):72–78.
- Kestin, J., Khalifa, H. E., and Correia, R. J. (1981). Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20–150 °C and the pressure range 0.1–35 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(1):71–88.
- Kutchko, B. G., Strazisar, B. R., Dzombak, D. A., Lowry, G. V., and Thaulow, N. (2007). Degradation of well cement by CO<sub>2</sub> under geologic sequestration conditions. *Environmental Science & Technology*, 41(13):4787–4792.
- Kutchko, B. G., Strazisar, B. R., Lowry, G. V., Dzombak, D. A., and Thaulow, N. (2008a). Rate of CO<sub>2</sub> attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions. *Environmental Science & Technology*, 42(16):6237–6242.
- Kutchko, B. G., Strazisar, B. R., Lowry, G. V., Dzombak, D. A., and Thaulow, N. (2008b). Rate of CO<sub>2</sub> attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions. *Environmental Science & Technology*, 42(16):6237–6242.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*, volume VIII, 600 p. Upper Saddle River (N.J.) : Prentice Hall.
- Lasry, D. and Belytschko, T. (1988). Localization limiters in transient problems. *International Journal of Solids and Structures*, 24:581–597.
- Liaudat, J. (2018). *Experimental and Numerical Study of the Effect of Stress on ASR Expansions in Concrete*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.

- Liaudat, J., López, C., and Carol, I. (2018a). Coupled cm meso-scale model for asr expansion in concrete. In *Computational Modelling of Concrete Structures*, pages 363–370. CRC Press.
- Liaudat, J., Martínez, A., López, C., and Carol, I. (2018b). Modelling acid attack of oilwell cement exposed to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 68:191–202.
- Lide, D. R. (2004). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 85th edition.
- Liteanu, E. and Spiers, C. (2011). Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 281(3-4):195–210.
- López, C., Carol, I., and Aguado, A. (2008a). Meso-structural study of concrete fracture using interface element ii: compression, biaxial and brazilian test. *Materials and Structures*, 41(3):601–620.
- López, C., Carol, I., and Aguado, A. (2008b). Meso-structural study of concrete fracture using interface element.i: numerical model and tensile behaviour. *Materials and Structures*, 41(3):583–599.
- López, C. M. (1999). *Análisis microestructural de la fractura del hormigón utilizando elementos finitos tipo junta. Aplicación a diferentes hormigones*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona.
- Mainguy, M., Longuemare, P., Audibert, A., and Lécolier, E. (2007). Analyzing the risk of well plug failure after abandonment. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 62(3):311–324.
- Martínez, A., Liaudat, J., López Garello, C. M., and Carol, I. (2017). Diffusion-reaction modelling of the degradation of oil-well cement exposed to carbonated brine. In *Computational Plasticity XIV: Fundamentals and Applications: proceedings of the XIV International Conference on Computational Plasticity: Fundamentals and Applications, held in Barcelona, Spain 5-7 September 2017*, pages 625–635.
- Mason, H. E., Du Frane, W. L., Walsh, S. D., Dai, Z., Charnvanichborikarn, S., and Carroll, S. A. (2013). Chemical and mechanical properties of wellbore cement altered by CO<sub>2</sub>-rich brine using a multianalytical approach. *Environmental science and technology*, 47(3):1745–1752.
- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., and Meyer, L. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland).

- Muller, A., Scrivener, K., Gajewicz, A., and McDonald, P. (2013). Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C–S–H in cement paste. *Microporous and Mesoporous Materials*, 178:99–103.
- Muller, A. C., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M., and McDonald, P. J. (2012). Densification of C–S–H measured by  $^1\text{H}$  NMR relaxometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(1):403–412.
- Nelson, E. B. (1990). *Well cementing*, volume 28. Newnes.
- Ngo, D. and Scordelis, A. C. (1967). Finite element analysis of reinforced concrete beams. *Journal Proceedings*, 64(3):152–163.
- Oh, B. H. and Jang, S. Y. (2004). Prediction of diusivity of concrete based on simple analytic equations. *Cement and Concrete Research*, 34(3):463–480.
- Orlic, B. (2009). Some geomechanical aspects of geological  $\text{CO}_2$  sequestration. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 13(4):225–232.
- Pande, G., Beer, G., and Williams, J. (1990). Numerical methods in rock mechanics.
- Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N. (1991). Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *Materials Journal*, 88(4):363–373.
- Peerlings, R. H. (1999). *Enhanced damage modelling for fracture and fatigue*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (The Netherlands).
- Pijaudier-Cabot, G. and Bazant, Z. P. (1987). Nonlocal damage theory. *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, 113:1512–1533.
- Pitzer (1991). *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2n edition.
- Powers, T. C. and Brownyard, T. L. (1946). Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. *ACI Journal Proceedings*, 43(9):101–132.
- Prat, P., Gens, A., Carol, I., Ledesma, A., and Gili, J. (1993). Drac: A computer software for the analysis of rock mechanics problems. *Application of computer methods in rock mechanics. Shaanxi Science and Technology Press, Xian, China*, pages 1361–1368.
- Puiggròs, L. (2017). Modelo de comportamiento de juntas basado en la mecánica de daño, plasticidad y fractura. Master’s thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona.

- Rahman, M. M., Nagasaki, S., and Tanaka, S. (1999). A model for dissolution of CaO - SiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O gel at Ca/Si > 1. *Cement and Concrete Research*, 29(7):1091–1097.
- Raouf, A., Nick, H., Wolterbeek, T., and Spiers, C. (2012). Pore-scale modeling of reactive transport in wellbore cement under CO<sub>2</sub> storage conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11:S67–S77.
- Rashid, Y. R. (1968). Ultimate strength analysis of prestressed concrete pressure vessels. *Nuclear Engineering and Design*, 7(4):334–344.
- Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., and Brunet, F. (2008). Heterogeneous porosity distribution in portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids. *Cement and Concrete Research*, 38(8-9):1038–1048.
- Rodríguez, M., López Garello, C. M., and Carol, I. (2017). Modelling of heat and moisture transfer in concrete at high temperature. In *Computational Plasticity XIV - Fundamentals and Applications*, pages 732–741, Barcelona. CIMNE.
- Rots, J. (1988). *Computational modeling of concrete fracture*. PhD thesis, Delft University of Technology.
- Rutqvist, J. (2012). The geomechanics of CO<sub>2</sub> storage in deep sedimentary formations. *Geotechnical and Geological Engineering*, 30(3):525–551.
- Rutqvist, J., Vasco, D. W., and Myer, L. (2010). Coupled reservoir-geomechanical analysis of CO<sub>2</sub> injection and ground deformations at in salah, algeria. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2):225–230.
- Samson, E. and Lemaire, G. (1999). Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, 15:285–294.
- Samson, E. and Marchand, J. (2007). Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 37(3):455–468.
- Segura, J. and Carol, I. (2004). On zero-thickness interface elements for diffusion problems. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 28(9):947–962.
- Segura, J. M. (2007). *Coupled HM analysis using zero-thickness interface elements with double nodes*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

- Segura, J. M. and Carol, I. (2008). Coupled hm analysis using zero-thickness interface elements with double nodes. part i: Theoretical model. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 32(18):2083–2101.
- Shen, J., Dangla, P., and Thiery, M. (2013). Reactive transport modeling of CO<sub>2</sub> through cementitious materials under CO<sub>2</sub> geological storage conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18:75–87.
- Shukla, R., Ranjith, P., Haque, A., and Choi, X. (2010). A review of studies on CO<sub>2</sub> sequestration and caprock integrity. *Oil & Fuel*, 89(10):2651–2664.
- Snyman, M. and Martin, J. (1992). A consistent formulation of a dilatant interface. *International Journal for Numerical Analytical Methods Geomechanics*, 16(7):493–527.
- Stankowski, T. (1990). *Numerical simulation of progressive failure in particle composites*. PhD thesis, University of Colorado, Boulder (USA).
- Stankowski, T., Runesson, K., and Sture, S. (1993). Fracture and slip of interfaces in cementitious composites. i: Characteristics. *Journal of Engineering Mechanics*, 2(119):292–314.
- Suidan, M. and Schnobrich, W. (1973). Finite element analysis of reinforced concrete. *Journal Structures Division*, 99(10):2109–2122.
- Talman, S., Wiwchar, B., Gunter, W., Scarge, C., Spencer, R., and Chou, I. (1990). Dissolution kinetics of calcite in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system along the steam saturation curve to 210 °C. *Fluid-Mineral Interactions: A Tribute to HP Eugster*, pages 41–55.
- Teodoriu, C., Kosinowski, C., Amani, M., Schubert, J., and Shadravan, A. (2013). Wellbore integrity and cement failure at hph conditions. *International Journal of Engineering*, 2(2):2305–8269.
- Thermoddem (2014). Thermochemical and mineralogical tables for geochemical modeling [www document]. Bureau de Reserches Géologiques et Minières URL <http://thermoddem.brgm.fr> (Acceso el 7 de Noviembre del 2016).
- Trapote-Barreira, A., Cama, J., and Soler, J. M. (2014). Dissolution kinetics of C–S–H gel: Flow-through experiments. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70:17–31.
- Červenka, V. (1970). *Inelastic finite element analysis of reinforced concrete panels under in-plane loads*. PhD thesis, Univ. of Colorado, Boulder, Colo.

- Vonk, R. A. (1992). *Softening of concrete loaded in compression*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Netherland).
- Walsh, S. D., Du Frane, W. L., Mason, H. E., and Carroll, S. A. (2013). Permeability of wellbore-cement fractures following degradation by carbonated brine. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 46(3):455–464.
- William, K., Pramono, E., and Sture, S. (1987). Fundamental issues of smeared crack models. In *SEM/RILEM International Conference on Fracture of Concrete and Rock*, pages 142–153.
- Wu, T. and Wriggers, P. (2015). Multiscale diffusion-thermal-mechanical cohesive zone model for concrete. *Computational Mechanics*, 66:999–1016.
- Yuan-Hui, L. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(5):703–714.
- Zhang, M. and Bachu, S. (2011). Review of integrity of existing wells in relation to CO<sub>2</sub> geological storage: What do we know? *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4):826–840.
- Zhang, Y. and Dawe, R. (1998). The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water. *Applied Geochemistry*, 13(2):177–184.
- Zienkiewicz, O., Best, B., Dullage, C., and Stagg, K. (1970). Analysis of nonlinear problems in rock mechanics with particular reference to jointed rock systems. In *Proceedings of the Second International Congress on Rock Mechanics*.



## Apéndice A

# Apéndice de modelización numérica

### A.1. Especiación química de la solución de poros

Dada la concentración de especies primarias en solución de poros ( $c^{ct}, c^{ca}, c^r, c^{cl}$ ), las concentraciones de las especies secundarias ( $c^{c0}, c^{c1}, c^{c2}, c^{oh}, c^h$ ) se obtienen mediante la resolución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2c^{ca} + c^h - c^{oh} - c^{c1} - 2c^{c2} - c^{cl} + c^r = 0 \\ K_{eq}^w = c^h \gamma^h c^{oh} \gamma^{oh} \\ K_{eq}^{c0} = \frac{c^h \gamma^h c^{c1} \gamma^{c1}}{c^{c0} \gamma^{c0}} \\ K_{eq}^{c1} = \frac{c^h \gamma^h c^{c2} \gamma^{c2}}{c^{c1} \gamma^{c1}} \\ c^{ct} = c^{c0} + c^{c1} + c^{c2} \end{array} \right. \quad (A.1)$$

donde los coeficientes de actividad  $\gamma^\beta$  son dados por la Ec.(3.16) con  $z^\beta = 1$ , es decir:

$$\begin{aligned} \log_{10} \gamma^{oh} &= \log_{10} \gamma^h = \log_{10} \gamma^{c0} = \\ &= \log_{10} \gamma^{c1} = \log_{10} \gamma^{c2} = -A_\gamma \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \left( 0.2I - \frac{I^2}{24} \right) \right] \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\text{con } I = \frac{1}{2} \left( c^{oh} + c^h + 4c^{ca} + c^{c1} + 4c^{c2} + c^{cl} + c^r \right)$$

Nótese que la especie acuosa de carbono  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , con superíndice  $c0$ , tiene carga 0, y por lo

tanto no aparece en la ecuación de balance de cargas (primera ecuación de la Ec.(A.1)), ni en la Ec.(A.2).

Operando algebraicamente con las ecuaciones del sistema (A.1), se obtiene:

$$\frac{c^{c0}}{c^{ct}} = \left( \frac{(c^h)^2 (\gamma^h)^2 \gamma^{c1} \gamma^{c2}}{(c^h)^2 (\gamma^h)^2 \gamma^{c1} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} c^h \gamma^h \gamma^{c0} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} K_{eq}^{c1} \gamma^{c0} \gamma^{c1}} \right) = \alpha_0 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{c^{c1}}{c^{ct}} = \left( \frac{K_{eq}^{c0} c^h \gamma^h \gamma^{c0} \gamma^{c2}}{(c^h)^2 (\gamma^h)^2 \gamma^{c1} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} c^h \gamma^h \gamma^{c0} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} K_{eq}^{c1} \gamma^{c0} \gamma^{c1}} \right) = \alpha_1 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{c^{c2}}{c^{ct}} = \left( \frac{K_{eq}^{c0} K_{eq}^{c1} \gamma^{c0} \gamma^{c1}}{(c^h)^2 (\gamma^h)^2 \gamma^{c1} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} c^h \gamma^h \gamma^{c0} \gamma^{c2} + K_{eq}^{c0} K_{eq}^{c1} \gamma^{c0} \gamma^{c1}} \right) = \alpha_2 \quad (\text{A.5})$$

Reescribiendo el sistema de ecuaciones (A.1) con las Ecs. (A.3), (A.4) y (A.5), se obtiene:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2c^{ca} + c^h - c^{oh} - c^{c1} - 2c^{c2} - c^{cl} + c^r = 0 \\ K_{eq}^w = c^h \gamma^h c^{oh} \gamma^{oh} \\ c^{c0} = \alpha_0 c^{ct} \\ c^{c1} = \alpha_1 c^{ct} \\ c^{c2} = \alpha_2 c^{ct} \end{array} \right. \quad (\text{A.6})$$

Suponiendo que se conocen los coeficientes de actividad ( $\gamma^\beta$ ), y después de operar con el sistema de ecuaciones (A.6), llegamos a un polinomio de cuarto grado en términos de  $c^h$ :

$$f(c^h) = A_0 + A_1 c^h + A_2 (c^h)^2 + A_3 (c^h)^3 + A_4 (c^h)^4 = 0 \quad (\text{A.7})$$

A priori, este polinomio podría tener cuatro raíces distintas de las cuales sólo una tiene sentido físico. Para hallar esta raíz, primero se determina un intervalo  $[c_{min}^h, c_{max}^h]$  en el que se encuentra, tal que  $f(c_{min}^h) f(c_{max}^h) < 0$ , y luego se aplica el método numérico de la bisección para obtener la raíz buscada. El valor extremo superior del intervalo ( $c_{max}^h$ ), es decir el valor correspondiente a una solución más ácida, se obtiene planteando un sistema de ecuaciones similar a (A.1) pero imponiendo que la concentración de calcio sea nula ( $c^{ca} = 0$ ) y que la única especie de carbono sea  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $c^{c2} = c^{ct}$ ). El sistema de ecuaciones resultante es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{max}^h - c^{oh} - 2c^{c2} - c^{cl} = 0 \\ K_{eq}^w = c_{max}^h \gamma^h c^{oh} \gamma^{oh} \end{array} \right. \quad (\text{A.8})$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, obtenemos a un polinomio de segundo grado:

$$f(c_{max}^h) = B_0 + B_1 c_{max}^h + B_2 (c_{max}^h)^2 = 0 \quad (\text{A.9})$$

con

$$\begin{aligned} B_0 &= -K_{eq}^w \\ B_1 &= 2c^{ca} \gamma^{oh} \gamma^h - c^{cl} \gamma^{oh} \gamma^h \\ B_2 &= \gamma^{oh} \gamma^h \end{aligned}$$

De manera similar, el valor del extremo inferior del intervalo, correspondiente a una solución más alcalina, se obtiene imponiendo que la concentración de cloruros y de carbono total sean nulas ( $c^{cl} = c^{ct} = 0$ ). El sistema de ecuaciones resultante es el siguiente:

$$\begin{cases} c_{min}^h - c^{oh} + 2c^{ca} + c^r = 0 \\ K_{eq}^w = c_{min}^h \gamma^h c^{oh} \gamma^{oh} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos a un polinomio de segundo grado:

$$f(c_{min}^h) = C_0 + C_1 c_{min}^h + C_2 (c_{min}^h)^2 = 0 \quad (\text{A.11})$$

con

$$\begin{aligned} C_0 &= -K_{eq}^w \\ C_1 &= 2c^{ca} \gamma^{oh} \gamma^h + c^r \gamma^{oh} \gamma^h \\ C_2 &= \gamma^{oh} \gamma^h \end{aligned}$$

En el caso particular de que no haya carbono en solución ( $c^{ct} = 0$ ), las tres últimas ecuaciones del sistema (A.6) ya no son aplicables y deben quitarse del sistema de ecuaciones. En este caso, se obtiene una ecuación polinómica cuadrática en lugar de un polinomio de cuarto grado:

$$f(c^h) = D_0 + D_1 c^h + D_2 (c^h)^2 = 0 \quad (\text{A.12})$$

con

$$\begin{aligned}
 D_0 &= -K_{eq}^w \\
 D_1 &= 2c^{ca}\gamma^{oh}\gamma^h + c^r\gamma^{oh}\gamma^h - c^{cl}\gamma^{oh}\gamma^h \\
 D_2 &= \gamma^{oh}\gamma^h
 \end{aligned}$$

Finalmente, para resolver el sistema de ecuaciones (A.6) incluyendo los coeficientes de actividad como funciones de las incógnitas (Ec. (A.2)), se utiliza el siguiente algoritmo:

1. Asignar un valor tentativo a los coeficientes de actividad igual a 1 ( $\gamma^\beta = 1$ , para todo  $\beta$ ).
2. Si  $c^{ct} > 0$ , obtener la raíz con significado físico del polinomio de cuarto grado (A.7) mediante el método de la bisección, para lo cual previamente se debe delimitar esta raíz mediante la obtención de  $c_{max}^h$  y  $c_{min}^h$  a partir de los polinomios de segundo grado (A.9) y (A.11). Si  $c^{ct} = 0$ , obtener  $c^h$  resolviendo el polinomio de segundo grado (A.12).
3. Reemplazar el valor obtenido de  $c^h$  en la Ec. (A.6) para obtener las concentraciones de:  $c^{oh}$ ,  $c^{c0}$ ,  $c^{c1}$ ,  $c^{c2}$ .
4. Calcular los coeficientes de actividad mediante la Ec. (A.2).
5. Repetir desde el paso 2 hasta que la diferencia entre los valores de  $c^h$  obtenidos en dos iteraciones consecutivas sea menor a la tolerancia preestablecida.

## A.2. Constantes de equilibrio en función de la temperatura

### Autoionización del agua

La constante de autoionización del agua  $k_{eq}^w$ , para actividades de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  dadas en mol/L, puede aproximarse como una función de la temperatura absoluta de la solución de poros  $T$  [°K] mediante la siguiente expresión (Liaudat (2018)):

$$\log_{10} k_{eq}^w = A + C \cdot T^{-1} - E \cdot T^{-2} \quad (\text{A.13})$$

donde  $A$ ,  $C$  y  $E$  son parámetros de ajuste dados en la Tabla A.1. Esta ecuación se obtuvo ajustando valores experimentales de  $k_{eq}^w$  reportados en la literatura (Lide (2004)) para temperaturas del agua en un rango de 0 a 60 °C.

Tabla A.1: Parámetros de ajustes para estimar las constantes de equilibrio  $k_{eq}^w$ ,  $k_{eq}^{c0}$  y  $k_{eq}^{c1}$  utilizando las Ecs. (A.13) y (A.14).

Eq.	$A$	$B$	$C$	$D$	$E$
H <sub>2</sub> O	-1.0085e+01	n/a	5.7855e+02	n/a	-5.2006e+05
CO <sub>2</sub>	6.8216e+02	1.1432e-01	-3.8165e+04	-2.4658e+02	2.5136e+06
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-7.7058e+02	-1.2433e-01	4.2038e+04	2.7739e+02	-2.6727e+06

### Disociación de las especies acuosas de carbono

Las constantes de equilibrio de las especies acuosas de carbono para la disociación del CO<sub>2(aq)</sub> y para la disociación del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Reacciones (3.4) y 3.5), pueden aproximarse en función de la temperatura absoluta  $T$  [°K] de la solución mediante la siguiente expresión:

$$\log_{10} k_{eq}^{\beta} = A + B \cdot T + C \cdot T^{-1} + D \cdot \log_{10}(T) + E \cdot T^{-2} \quad (\text{A.14})$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  son parámetros de ajuste que dependen de la especie de carbono acuosa que se está considerando. Los valores de estos parámetros se obtuvieron de la base de datos termodinámica [Thermoddem \(2014\)](#), y son válidos para actividades expresadas en mol/L, asumiendo por simplicidad que la molaridad es aproximadamente igual a la molalidad.

### A.3. Constantes del producto de solubilidad en función de la temperatura

#### Portlandita

Suponiendo que el coeficiente de actividad para la portlandita (Ca(OH)<sub>2(s)</sub>) es igual a 1, la ecuación de equilibrio (producto de solubilidad) de la Reacción (3.2) está dada por:

$$\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{OH}^{-}\}^2 = K_{sp}^{CH} \quad (\text{A.15})$$

La constante del producto de solubilidad de la portlandita,  $K_{sp}^{CH}$ , se estima en función de la temperatura absoluta  $T$  [°K] mediante la siguiente expresión:

$$\log_{10} K_{sp}^{CH} - 2 \log_{10} k_{eq}^w = A + B \cdot T + C \cdot T^{-1} + D \cdot \log_{10}(T) + E \cdot T^{-2} \quad (\text{A.16})$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  son parámetros de ajuste dados en la Tabla A.2, y  $k_{eq}^w$  es la constante de autoionización del agua, que se da en función de la temperatura  $T$  en el Apéndice A.2. Esta expresión ha sido adaptada de la dada en la base de datos geoquímicos [Thermoddem \(2014\)](#). El valor resultante de  $K_{sp}^{CH}$  es válido para actividades expresadas en mol/L, asumiendo por simplicidad que la molaridad es aproximadamente igual a la molalidad.

Tabla A.2: Parámetros de ajustes para estimar las constantes del producto de solubilidad de la portlandita ( $K_{sp}^{CH}$ ) y la calcita ( $K_{sp}^{C\bar{C}}$ ), de acuerdo con las ecuaciones indicadas en la primera columna.

Ec.	$A$	$B$	$C$	$D$	$E$
(A.16)	-2.8493e+02	-4.4711e-02	2.1380e+04	1.0420e+02	-7.5425e+05
(A.18)	-8.5010e+02	-1.3947e-01	4.6881e+04	3.0965e-02	-2.6591e+06

### Calcita

Aceptando la hipótesis que el coeficiente de actividad para la calcita ( $\text{CaCO}_3(s)$ ) es igual a 1, la ecuación de equilibrio (producto de solubilidad) de la Reacción (3.7) está dada por:

$$\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\} = K_{sp}^{C\bar{C}} \quad (\text{A.17})$$

La constante del producto de solubilidad  $K_{sp}^{C\bar{C}}$  se estima en función de la temperatura absoluta  $T$  [°K] mediante la siguiente expresión:

$$\log_{10} K_{sp}^{C\bar{C}} - \log_{10} k_{eq}^{c1} = A + B \cdot T + C \cdot T^{-1} + D \cdot \log_{10}(T) + E \cdot T^{-2} \quad (\text{A.18})$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  son parámetros de ajuste dados en la Tabla A.2, y  $k_{eq}^{c1}$  es la constante de equilibrio de la disociación de  $\text{HCO}_3^-$ , que se da en función de la temperatura  $T$  en el Apéndice A.2. Esta expresión ha sido adaptada de la dada en la base de datos geoquímicos [Thermoddem \(2014\)](#). El valor resultante de  $K_{sp}^{C\bar{C}}$  se considera válido para actividades expresadas en mol/L, suponiendo por simplicidad que la molaridad es aproximadamente igual a la molalidad.

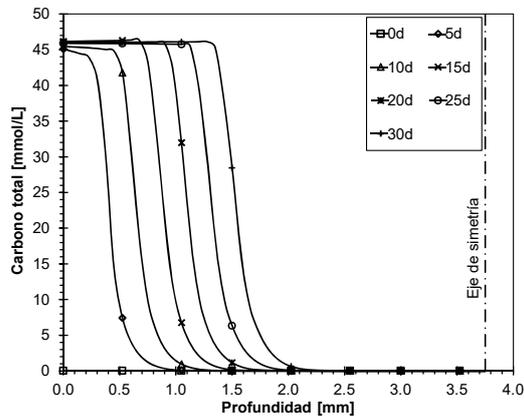
## Apéndice B

# Apéndice de resultados adicionales

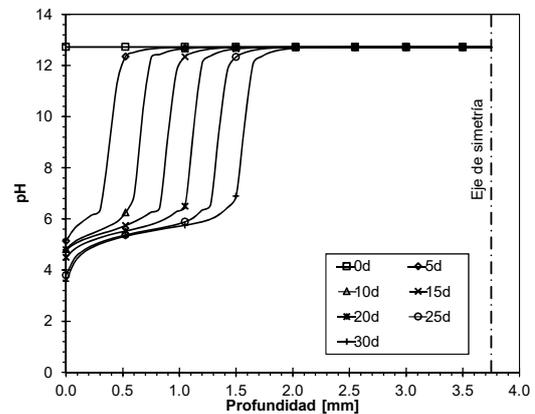
### B.1. Resultados complementarios a los presentados en el Capítulo 3

Con el propósito de apreciar el efecto de la temperatura en distintas variables del modelo, en este apéndice se presentan las mismas gráficas que se presentaron en el Cap. 3 Sec. 3.3.4 para el Ensayo A (pH 2.4 y 50 °C), pero ahora para el Ensayo B (pH 2.4 y 20 °C).

En la Fig. B.1, se presenta los perfiles radiales calculados de las concentraciones de carbono total así como del pH correspondiente, a diferentes tiempos del Ensayo B (pH 2.4 y 20 °C).



(a) Carbono total



(b) pH

Figura B.1: Perfiles radiales calculados de la concentración de carbono total así como el pH correspondientes, para el Ensayo B (con pH de 2.4 a 20°C).

En las Fig. B.2 se presenta la evolución de las fracciones volumétricas y de la difusividad efectiva de carbono total para el Ensayo B (pH 2.4 y 20 °C) tras 5, 15 y 30 días de exposición.

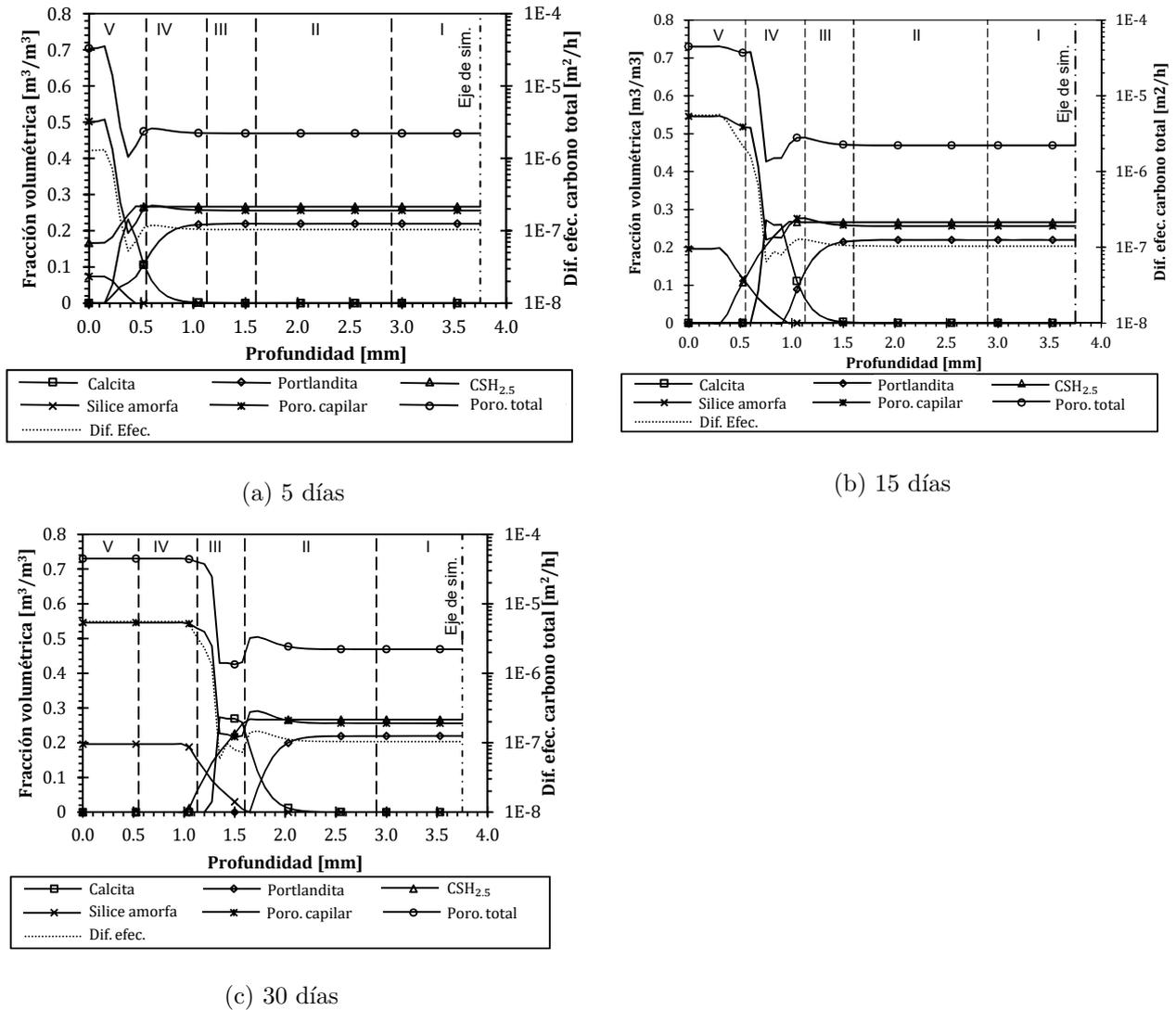


Figura B.2: Perfil radial para la evolución de las fracciones volumétricas y la difusividad del carbono total tras 5, 15, 30 días de exposición para el Ensayo B (con pH de 2.4 a 20°C).