

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACION PARA EL DESARROLLO INTEGRAL
REGIONAL UNIDAD OAXACA

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Especialidad Ingeniería de Procesos

Tesis: "Tiempos de relajación de resonancia magnética nuclear y su relación con el grado de hidratación de pastas de cemento"



Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

SUSANA EDITH HERNÁNDEZ ARRAZOLA

Directores de tesis:

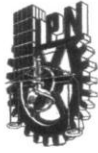
DR. PRISCILIANO FELIPE DE JESÚS CANO

BARRITA

DR. ALFREDO ODÓN RODRIGUEZ

SANTA CRUZ DE XOXOCOTLAN, OAXACA

JUNIO 2012



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 25 del mes de mayo del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA) para examinar la tesis de grado titulada: "Tiempos de relajación y resonancia magnética nuclear y su relación con el grado de hidratación de pastas de cemento"

Hernández
Apellido paterno

Arrazola
materno

Susana Edith
nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	1	9	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

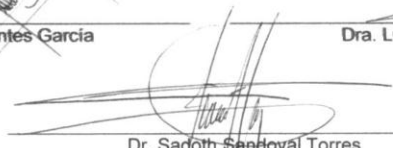
LA COMISION REVISORA
Directores de tesis:


Dr. Prisciliano Felipe de Jesus Cano Barrita



Dr. Alfredo Odón Rodríguez González


Dr. Pedro Montes García


Dra. Luicita Lagunes Rivera


Dr. Sadoth Sandoval Torres

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


Dr. Rafael Pérez Pacheco



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 25 del mes mayo **del año 2012**, el (la) que suscribe **Hernández Arrazola Susana Edith** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **A100195**, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dres Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y Alfredo Odón Rodríguez González. y cede los derechos del trabajo titulado: "Tiempos de relajación y resonancia magnética nuclear y su relación con el grado de hidratación de pastas de cemento" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó sigma_310183@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Hernández Arrazola Susana Edith



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

Resumen

En el presente trabajo se investigó la relación entre el grado de hidratación y la distribución de tamaño de poros en pastas de cemento con el tiempo de relajación transversal T_2 de Resonancia Magnética Nuclear. Se elaboraron 18 especímenes cilíndricos de 1.8 cm de diámetro y 4 cm de altura y 18 especímenes de 7.5 cm diámetro x 15 cm de altura, utilizando dos pastas de cemento blanco con relaciones agua/cemento en peso de 0.50 y 0.60, los cuales fueron sometidos a tres tipos de curado a una temperatura de 23 °C. A edades de 1, 15 y 28 días se determinó el decaimiento de la magnetización transversal utilizando la técnica CPMG de resonancia magnética nuclear, el grado de hidratación por medio de la técnica de calcinación, así como la distribución de tamaño de poros por medio de la técnica BET. Se determinó la velocidad de pulso ultrasónico a las mismas edades de prueba para obtener una indicación de cambios en la resistencia a la compresión. Los resultados indican una relación inversamente proporcional entre el tiempo de relajación transversal T_2 y el grado de hidratación obtenido por calcinación. La distribución de tiempos de relajación T_2 , relacionada con la distribución del tamaño de poros, muestra una disminución progresiva de T_2 a medida que avanza la hidratación, indicando una reducción del tamaño de poros. La comparación entre la distribución de tiempos de relajación y la distribución de poros obtenidas con las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear y BET, respectivamente, indican que ambas técnicas detectan dos poblaciones de poros, que corresponden a los poros gel y capilares. La velocidad de pulso ultrasónico está inversamente relacionada con los tiempos de relajación T_2 .

Abstract

In this work the relationship between the degree of hydration and the pore size distribution of cement pastes with the magnetic resonance transverse relaxation times T_2 was investigated. Eighteen cylindrical specimens measuring 1.8 cm in diameter and 4 cm, and eighteen specimens measuring 7.5 cm in diameter and 15 cm in height, were prepared with white cement pastes having water/cement ratios of 0.50 and 0.60 by weight, and were subjected to three types of curing at 23 °C. The magnetic resonance transverse magnetization decay measured by the CPMG technique, the degree of hydration by calcination, as well as the pore size distribution by the BET technique were determined at 1, 15, and 28 days of age. The ultrasound pulse velocity was measured to have indication of changes in compressive strength. The results indicate an inverse relationship between the transverse relaxation time T_2 and the degree of hydration obtained by calcination. The distribution of T_2 relaxation times, related to the pore size distribution, shows a decrease of T_2 , indicating a reduction of the pore size as a result of cement hydration. Comparison between the T_2 relaxation times distribution and the BET pore size distribution indicate the presence of two populations of pores, corresponding to gel and capillary pores. The ultrasonic pulse velocity is inversely related to the T_2 relaxation time.

Dedicatorias

A mi familia en especial a mí padre por apoyarme. A mis amigos por estar conmigo dándome ánimo en las buenas y en las malas.

Con amor a mi novio Roy y con respeto y cariño a doña Feli que han estado conmigo apoyándome.

Al Dr. Jesús Cano Barrita, por la paciencia, el empeño, la atención y por no rendirse conmigo.

Agradecimientos

En especial al Dr. P. Felipe de Jesús Cano Barrita por su apoyo y los conocimientos en investigación que me proporcionó, y sobre todo por el apoyo recibido a lo largo de la elaboración de este trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por financiar el proyecto “Resonancia magnética nuclear como técnica no destructiva y no invasiva para estudiar microestructura y fenómenos del transporte en medios porosos”, Clave Conacyt CB 103763, así como también al Conacyt y al IPN por el apoyo al proyecto de Actualización de Equipo Científico 2009 “Laboratorio Central de Instrumentación para Análisis de Materiales”, Clave Conacyt 123158.

A la **SIP del Instituto Politécnico Nacional** por financiar el proyecto “Resonancia magnética nuclear para la evaluación no destructiva del desarrollo de propiedades mecánicas y refinamiento de porosidad en materiales basados en cemento, Clave SIP 20110616.

A la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (**COFAA**) del Instituto Politécnico Nacional por la beca **PIFI** (Programa Institucional de Formación de Investigadores) otorgada de enero del 2010 a junio de 2012.

Al **Instituto Politécnico Nacional** por la beca institucional y a la **Coordinación de Cooperación Académica del Instituto Politécnico Nacional** por la beca ECOES para la estancia de investigación.

Al departamento de Ingeniería Biomédica de la **Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa (UAM-I)** por abrirme sus puertas en la estancia de investigación.

Al jurado de examen y mis compañeros de generación.

ÍNDICE

Capítulo 1 Planteamiento de la Investigación.....	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Planteamiento del problema.....	15
1.3 Antecedentes.....	16
1.4 Justificación	21
1.5 Objetivo general	22
1.6 Objetivos específicos.....	22
1.7 Hipótesis	23
Capítulo 2 Marco teórico y conceptual	24
2.1 Cemento portland	24
2.1.1 Hidratación del cemento.....	25
2.1.2 Principales reacciones hidratación	25
2.1.3 Sólidos en la pasta de cemento hidratada	27
2.1.4 Grado de hidratación.....	28
2.1.5 Porosidad.....	29
2.1.5.1 Poros de gel.....	30
2.1.5.2 Poros capilares	31
2.1.5.3 Vacíos de aire atrapado	32
2.1.5.4 Relación entre porosidad y permeabilidad	32
2.1.6 El agua en la pasta de cemento hidratada	32
2.2 Conceptos básicos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	35
2.2.1 Campo magnético	35
2.2.2 Momento magnético.....	35
2.2.3 Espín nuclear	36
2.2.4 Magnetización de una población de espines	37
2.2.5 Frecuencia de resonancia, precesión y relajación	38
2.2.6 FID (Decaimiento de Inducción Libre).....	39
2.2.7 Tiempo T_1	40
2.2.8 Tiempo T_2	41

2.2.9 Secuencia espín-eco.....	43
2.2.10 Técnica de medición CPMG	44
2.2.11 Transformada Inversa de Laplace	46
Capítulo 3 Materiales y método	48
3.1 Materiales	48
3.1.1 Cemento portland	48
3.1.2 Agua	48
3.2 Metodología.....	48
3.3 Diseño de experimentos	49
3.4 Método	50
3.4.1 Proporcionalidad entre la señal de RMN y la cantidad de agua en pastas de cemento frescas	50
3.4.2 Cambios en cantidad de agua evaporable en pastas durante la hidratación .	50
3.4.3 Distribución del tamaño de poro en función de mediciones de tiempo de relajación T_2 y ancho de grieta en pastas de cemento.....	50
3.4.4 Grado de hidratación, medición del decaimiento de la magnetización transversal y distribución de tamaño de poros	52
3.4.5 Determinación de velocidad de pulso ultrasónico (VPU)	55
Capítulo 4 Resultados y discusión	56
4.1 Proporcionalidad entre la señal de RMN y la cantidad de agua en pastas de cemento frescas.....	56
4.2 Cambios en cantidad de agua evaporable en pastas durante la hidratación...	57
4.3 Relación entre el tiempo de relajación T_2 y ancho de grietas.....	58
4.4 Relación entre el grado de hidratación y T_2.....	60
4.5 Distribución de T_2 y la distribución de tamaño de poros	68
4.6 Velocidad de pulso ultrasónico (VPU) y T_2.....	81
Conclusiones	84
Referencias	86
ANEXOS	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Óxidos y compuestos típicos del cemento portland	24
Tabla 2.2. Clasificación de los poros de acuerdo a Mehta	30
Tabla 3.1. Composición química del cemento.	48
Tabla 4.1. Componentes T_{21} y T_{22} extraídas del decaimiento de magnetización transversal	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Formación de productos de hidratación. Feldman and Sereda (1970).....	28
Figura 2.2 Modelo de Feldman-Sereda, los diferentes tipos de agua asociadas al H-S-C. Mehta (2006)	34
Figura 2.3 Campo magnético producido por una carga positiva y una carga negativa. (Moriel, 1997)	35
Figura 2.4 Momento magnético producido por una carga positiva. Mc Robbie et al., (2006)._____	36
Figura 2.5 Estado paralelo y anti-paralelo. Mc Robbie et al., (2006)	37
Figura 2.6 Alineación de protones sin acción de un campo magnético y con acción de un campo B_0 . Moriel, (1997).....	37
Figura 2.7 Precesión de protones con acción de un campo B_0 . Mc Robbie et al., (2006).....	39
Figura 2.8 Decaimiento de Inducción Libre (FID). Mc Robbie et al., (2006)	40
Figura 2.9 Curva exponencial T_1 teórica. Gálvez (2005)	41
Figura 2.10 Curva exponencial T_2 teórica. Gálvez, (2005)	42
Figura 2.11 Secuencia Espín-Eco. Mc Robbie et al., (2006)	44
Figura 2.12 Secuencia de pulso CPMG. (Coates, 1999)	46
Figura 2.13 Transformación de ecos a la distribución T_2 . Autor (2012)	47
Figura 3.1 Diagrama metodológico para la investigación	49
Figura 3.2 Simulación de grietas en especímenes de pasta de cemento blanco con relación a/c 0.55	51
Figura 3.3 Especímenes saturados con vacío	51
Figura 3.4 Calcinación de especímenes a 1000°C	53
Figura 3.5 Equipo Kea2 con magneto unilateral MOLE	54
Figura 4. 1 Curva de decaimiento de la magnetización transversal de RMN obtenida con la técnica CPMG	56
Figura 4.2 Relación la amplitud de la señal de RMN y T_2 , con la cantidad de agua en las pastas de cemento	57
Figura 4.3 Variación de la amplitud de la señal a 0, 1 y 7 días para las distintas pastas	58
Figura 4.4 Picos característicos para diferentes anchos de grieta	59
Figura 4.5 Relación entre el ancho de grieta y el tiempo de relajación T_2	60
Figura 4.6 Grado de hidratación (α) para una relación a/c = 0.50 y 0.60, con tres tipos de curado sellado (sell), saturado (sat) y sellado-saturado (s-s) a 3 edades 1, 15 y 28 días (1D, 15D y 28D)	61
Figura 4.7 Decaimiento exponencial para un curado sellado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días	62

Figura 4.8 Decaimiento exponencial para un curado saturado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días	63
Figura 4.9 Decaimiento exponencial para un curado sellado-saturado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días	63
Figura 4.10 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades	65
Figura 4.11 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades	66
Figura 4.12 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades	66
Figura 4.13 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades	67
Figura 4.14 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades	67
Figura 4.15 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades	68
Figura 4.16 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades	69
Figura 4.17 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades	70
Figura 4.18 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades	71
Figura 4.19 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades	72
Figura 4.20 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades	72
Figura 4.21 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades	73
Figura 4.22 Correlación entre las componentes analizadas con el ajuste de datos a la ecuación 2.4 y transformada inversa de Laplace	74
Figura 4.23 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades	75
Figura 4.24 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades	75
Figura 4.25 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades	76
Figura 4.26 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades	76
Figura 4.27 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades	77
Figura 4.28 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades	77
Figura 4.29 Comparación entre especímenes uno con secado a 60°C y el segundo sin secado para especímenes con relación a/c 0.50, tres tipos de curado a 1d (a, b y c).	80
Figura 4.30 Comparación entre picos obtenidos con las técnicas de RMN y BET	81
Figura 4.31 Velocidad de pulso ultrasónico (VPU) para una relación a/c 0.50 y 0.60 con tres tipos de curado y 3 edades	82
Figura 4.32 Relación entre la velocidad de pulso ultrasónico (VPU) y la componente larga del tiempo de relajación transversal (T_2), para relaciones a/c 0.50 y 0.60 con tres tipos de curado y 3 edades	83

Capítulo 1 Planteamiento de la Investigación

1.1 Introducción

La relación entre la estructura y las propiedades de los materiales es el centro de la ciencia moderna de los materiales. El concreto tiene una estructura altamente heterogénea y compleja. Por lo tanto es muy difícil construir modelos matemáticos que permitan predecir el comportamiento del material. Sin embargo un conocimiento de la estructura y las propiedades de los componentes individuales del concreto y de las relaciones de unos con otros, es útil para ejercer cierto control en las propiedades del material.

En los últimos años ha sido considerable el esfuerzo para entender la microestructura de la pasta de cemento hidratado y para explicar su comportamiento (Bentz y Stutzman, 2006). La investigación en los materiales basados en cemento ha estado activa y se ha dedicado una atención especial a las propiedades de estabilidad dimensional y la durabilidad del concreto. Aunado a esto también encontramos el enorme problema del secado prematuro de las estructuras de concreto que pueden darse por la condición del clima cálido, con alta radiación solar y baja humedad relativa que no permiten la evolución adecuada de la hidratación (Luco, 2009).

Para la investigación de todos estos procesos en los cuales se involucra la microestructura del concreto por lo general se utilizan métodos destructivos, por eso se han estudiado otras posibilidades de aplicación de métodos no destructivos. Los métodos no destructivos auxilian a la ingeniería actual en el diagnóstico de problemas, especificar reparaciones, y cuantificar las condiciones de deterioro de las estructuras (Poston et al., 1995). El avance reciente de los métodos no destructivos en la inspección de la obras e inclusive en el control de la calidad de las mismas, gozan en la actualidad de un gran auge debido a su utilidad práctica en la industria general. Los métodos no destructivos de estudio

(NDT) se definen como aquellos que permiten realizar estudios sobre el concreto sin producir daños significativos en la estructura del mismo. La mayoría de los métodos NDT se basan en inferir el estado de la estructura a partir de la medición de la respuesta ante un estímulo, tal como un impacto o una radiación electromagnética (Espejo y Ruch, 2004).

Entre estas técnicas cabe resaltar el uso del multisensor core logger (MSCL) que trata de un sistema automatizado que permite registrar en continuo y con alta resolución propiedades físicas de testigos litológicos (García-Cortés, *et al.*, 2009). La utilización de técnicas espectrofotométricas portátiles permite determinar el grado de ensuciamiento de los materiales y los cambios cromáticos que sufren por diferentes agentes de degradación. La prospección ultrasónica es una técnica para determinar la calidad de materiales, el grado de anisotropía, diferentes grados de alteración y la vida útil de la piedra (Fort y Rodríguez, 2001).

La Espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS), y la Espectrometría de fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva están ofreciendo excelentes resultados en cuanto a variaciones en la composición química de los materiales como respuesta a procesos de alteración, así como técnicas de luminiscencia para entender los cambios cromáticos de los materiales (Tufiño y Costa, 2010).

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la Tomografía Computarizada (TC) son técnicas que se están empleando para caracterizar materiales ante procesos de deterioro y tratamientos de conservación (Gómez-Villalba, *et al.*, 2010).

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un método no destructivo que permite analizar prácticamente cualquier sustancia en estado líquido, sólido o gaseoso (Mc Robbie, *et al.*, 2006). Esta técnica empezó a ser utilizada durante las dos décadas pasadas en el campo de la medicina para la visualización de tejidos blandos en el cuerpo humano midiendo su contenido de agua (Marfisi *et al.*, 2005

y Mc Robbie, *et al.*, 2006). La RMN proporciona información sobre la estructura local de los entornos de los átomos, permitiendo la caracterización de materiales tanto amorfos como cristalinos (Gómez-Villalba, *et al.*, 2010).

Debido a todo lo anterior, en el presente estudio se obtuvo información sobre la pérdida de agua evaporable y distribución de tamaño de poros resultado de distintos tipos de curado de pastas de cemento mediante RMN y se determinó su relación con el grado de hidratación obtenido con la técnica convencional de calcinación.

Este trabajo se estructuró de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se presenta el planteamiento de la investigación, en el Capítulo 2 se aborda el marco teórico que soporta ésta investigación. La metodología se presenta en el Capítulo 3, los resultados y su discusión se presentan en el Capítulo 4. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas y las recomendaciones para trabajo futuro.

1.2 Planteamiento del problema

La permeabilidad del concreto es crucial para resistir el ingreso de agentes agresivos como agua, iones cloruro, sulfatos y dióxido de carbono (Mehta, 1997). Esta propiedad depende principalmente de la porosidad y de la conectividad de los poros, los cuales están determinados por la relación agua/cemento y el grado de hidratación, respectivamente. Este último a su vez depende de la disponibilidad de humedad, la cual es función del tipo y tiempo de curado, así como de las condiciones de temperatura y humedad relativa del ambiente de exposición del material (Neville, 1995).

Obviamente en condiciones de alta temperatura y baja humedad relativa esta exposición causará secado de la zona más expuesta del concreto y su efecto no

será uniforme, debido a que las capas exteriores serán más afectadas por la pérdida de humedad.

La mayoría de los problemas de durabilidad son causados porque el material no ha sido curado correctamente y además está sujeto a secado, lo cual contribuye a tener distintos grados de hidratación y porosidad capilar en el material a diferentes profundidades, que significa mayor permeabilidad, y por lo tanto mayor movimiento de agentes agresivos en el concreto que recubre el refuerzo.

El progreso de la hidratación del cemento portland se determina por medio del grado de hidratación, el cual se obtiene de manera convencional a través de la pérdida de agua químicamente combinada entre los 105°C y 1000°C. Sin embargo, en campo se requiere de tomar muestras del material, lo cual es de naturaleza destructiva, por lo tanto una alternativa es el uso de técnicas no destructivas como la RMN, por lo cual este trabajo se orientará al empleo de la RMN para conocer el progreso de la hidratación del cemento a través del tiempo de relajación T_2 .

1.3 Antecedentes

Lura et. al (2007) realizaron investigación sobre el curado interno y su efecto en el concreto. Hicieron una observación experimental del uso de agregados ligeros saturados de agua y sus efectos benéficos en la hidratación del cemento. Como primeras consecuencias del curado observaron que el grado de saturación se incrementó 20% en mezclas con baja relación agua/cemento, los perfiles de distribución de humedad obtenidos por RMN para analizar el movimiento interno del agua demostraron que en los primeros días de endurecimiento el frente de secado avanzó varios mm hacia el interior de la muestra. En el esfuerzo autógeno se observó que los esfuerzos de tensión desarrollados en el agua capilar y la retracción por autodesecación fueron significativamente reducidos. Ahora como consecuencias secundarias observaron que incrementando el grado de

hidratación de las pastas incrementa su resistencia a la compresión a edades tardías, reduce la porosidad en un periodo de tiempo entre 160 y 180 días, y densifica la zona de transición interfacial.

Giraldo y Tobón (2006) realizaron un estudio de la evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. Utilizaron 32 muestras de cemento provenientes de la misma fábrica, realizando análisis mineralógicos a 3, 7 y 28 días mediante un difractómetro de rayos X (DRX). Se elaboraron 172 especímenes con una relación agua/cemento de 0.47 curados en agua saturada con cal a 23°C, hasta edades de 3, 7 y 28 días. Después de este tiempo se prepararon muestras para estudiarlas con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Con estos análisis encontraron que el proceso de hidratación ocurre de manera diferente en cada mineral por la velocidad de reacción o por los cambios cristalinos experimentados por estos durante la transformación de la fase anhidra a la hidratada. Se apreció la formación de gel de tobermorita (S-H-C), portlandita y etringita. El calor de hidratación liberado durante el proceso produce fisuras caracterizadas por formarse alrededor del cristal que reacciona. Estas fisuras generan un plano de discontinuidad que interfiere en el correcto desarrollo de la capa de gel encargada de la adherencia, por tanto en el correcto desarrollo de las resistencias, además estas fisuras se convierten en lugares adecuados para la formación de etringita tardía cuyos efectos son nocivos por generar expansión y ruptura.

Marfisi et al. (2005) utilizaron la Imaginología Resonancia Magnética (IRM) para medir la propagación de fracturas en el concreto y relacionarlo con su microestructura. Construyeron un dispositivo para saturar las grietas con agua mientras se les aplicaba carga en flexión dentro del escáner de RM. Primero hicieron pruebas con la viga para determinar la carga de falla siendo ésta de 1,2 MPa como máximo. La viga se colocó en un tanque de acrílico con agua que se conectó a un tanque externo por medio de tuberías flexibles. La viga quedó

sumergida en agua y posteriormente se le aplicó carga hasta el 90% de su capacidad máxima. Después se drenó el tanque externo para eliminar el agua circundante y por último se llevó a cabo una adquisición de resonancia magnética. Las imágenes obtenidas fueron superpuestas y fusionadas para producir una imagen de la estructura de las muestras que son más largas que el campo de visión del escáner de RM. La deformación medida en las imágenes y las cargas aplicadas fueron utilizadas para construir una curva de momento-deflexión que fue el esperado, con una dura respuesta inicial mientras que la sección es fisurada, seguido de una reducción en la rigidez después de la fisuración. Estas imágenes también se pasaron a 3-D para ser analizadas, donde se observó el agua en las grietas. Una vez que las grietas se han formado, el relleno de grietas con agua no tiene un efecto significativo. Por lo tanto concluyeron que es posible superponer la estructura y la fractura de imágenes para mostrar cómo la presencia de piezas individuales de agregado puede desviar las grietas. Por otra parte, este trabajo demostró que un marco de ensayo se puede montar dentro de un escáner de resonancia magnética para permitir las exploraciones mientras el espécimen está bajo carga. Además que la RM es la única técnica no destructiva para la observación directa y la medición cuantitativa de la grieta interna estructuras con tanto detalle.

Gorce y Milestone (2007) Utilizaron relaxometría por resonancia magnética nuclear en combinación con técnicas convencionales como porosimetría por intrusión de mercurio, liofilización y el análisis termogravimétrico para investigar la evolución de la microestructura y la distribución de las fases de agua en dos mezclas de cemento durante un período de un año. Las dos mezclas se elaboraron con cemento portland ordinario (OPC) en combinación con escoria de alto horno (BFS), en proporciones de 75% en peso (mezcla 3:1) y 90% en peso (mezcla 9:1). Después de un año, encontraron que la microestructura en la mezcla 3:1 se caracterizó por los poros de gel pobremente interconectados con un volumen de 35% y un tamaño aproximado de 3-4nm, mientras que menos del 4%

en volumen era de poros capilares entre 150 y 400nm. La microestructura de la mezcla 9:1 se caracterizó por una red menor de poros de gel y mayor de poros capilares de aproximadamente 21 y 22% volumen, con tamaños de poro de 7 nm y 600 nm, respectivamente. Con esto comprobaron la viabilidad de seguir la modificación de la microestructura por medio de RMN.

Fargelund (2009) determinó el grado de hidratación en pastas de cemento mediante una técnica termogravimétrica. La técnica consiste en someter a secado a 105°C para obtener la cantidad de agua evaporable, seguido de una exposición a 1000 °C a fin de obtener la cantidad de agua químicamente ligada. Con la pérdida de agua evaporable y químicamente combinada se obtienen valores confiables del grado de hidratación. La técnica compensa por errores potenciales cuando las pastas contienen adiciones minerales, están carbonatadas o pre-hidratación.

Cano et al. (2009) construyeron sensores miniatura de RMN para monitorear el cambio del contenido de agua en pastas de cemento causada por la hidratación /secado en función del tiempo. Los resultados obtenidos con estos sensores fueron comparados con los obtenidos con un instrumento ordinario comercial de RMN de magnetos permanentes. Estos experimentos se realizaron en especímenes de mortero con cemento tipo I, con diferentes relaciones a/c (0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 y 0.60), la medición de la señal con el sensor se hizo usando la técnica CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) Esto se realizó para determinar la habilidad de los sensores para detectar las diferentes concentraciones de agua en astas de cemento frescas. También se elaboraron cilindros de mortero con relaciones agua/cemento de 0.60 y 0.45, con dimensiones de 40 mm de diámetro y 40 mm de longitud. Los sensores fueron colocados en el centro del espécimen. Se mantuvieron sellados a 23°C para evitar la pérdida significativa de agua debido al secado. Después de haber sido medidos se secaron a 60°C y se saturaron con agua y se repitió la medición CPMG. Los resultados de las medidas

obtenidas con un sensor ordinario arrojaron una desviación estándar menor del 1% lo que indica que tiene una buena correlación lineal con los sensores miniatura, no se tuvieron datos de un scanner móvil de RMN para comparar su repetitividad. Demostraron que la relación entre la señal de RMN y la cantidad de agua a diferentes relaciones a/c es lineal y su cruce es cercano a cero, lo que demuestra la habilidad de los sensores para detectar cuantitativamente las diferentes concentraciones de agua en muestras de pastas de cemento fresco. En los cilindros se muestra que a medida que se pierde la cantidad de agua evaporable por la hidratación se va perdiendo la señal y con la resaturación de los cilindros fue recobrada parte de la señal de NMR, entonces la amplitud de la señal de RMN es proporcional a la cantidad de agua evaporable en pastas de cemento en estado fresco y endurecidas durante el secado.

Pel y Kopinga (1996) determinaron por medio de RMN perfiles de humedad en materiales de construcción porosos. En este estudio midieron los perfiles de humedad dinámicos por imaginología por resonancia magnética nuclear, la cual mencionan, es una poderosa técnica para medir estos perfiles de una forma no destructiva. Indican que en un rango de iones paramagnéticos de 0.1-5% de Fe, el equipo de imaginología no se puede utilizar. Los investigadores desarrollaron un equipo de RMN especialmente para el estudio de transporte de humedad en medios porosos, donde obtuvieron los perfiles de humedad en una dimensión en muestras de pastas de cemento con un diámetro de 20 mm con una precisión del 1% y resolución de 1 mm. El tiempo requerido para determinar el contenido de humedad en una posición específica fue de 40 s.

Schönfelder et al. (2007) usaron cortes de muros de contención de los sitios contaminados y barreras verticales en suelo de baja conductividad hidráulica. La construcción de estas barreras fue hecha con una suspensión acuosa de auto-endurecimiento basada en un ligante hidráulico especial a base de cemento y bentonita cemento-estable, la formación de la estructura porosa durante el

endurecimiento de la suspensión conteniendo diferentes sólidos fue estudiada de manera no destructiva mediante técnicas de H^1 de RMN. Encontraron que la cantidad de sólidos hidratando conduce al decrecimiento del tiempo de relajación de RMN y los coeficientes de auto-difusión en el agua de poro indicando la reducción del tamaño de poro y la mejora de la resistencia a la difusión.

1.4 Justificación

Históricamente, el diseño de las estructuras de concreto se ha realizado con el criterio de la resistencia mecánica; sin embargo se han encontrado problemas con el medio ambiente en el que se encuentra la estructura afectando su durabilidad. Por ejemplo, en países desarrollados como el Reino Unido se destina el 40% de la inversión en construcción a la reparación y mantenimiento (Neville, 2001 y Hernández y Mendoza, 2006). Según Buffenbarger (1998) en Estados Unidos los problemas de durabilidad en estructuras de transporte intermodal tuvieron un costo de 20 billones de dólares en el 1986. En Tailandia, país en vías de desarrollo, se ha encontrado que la mayoría de estructuras construidas en la última década presentaron muchos problemas de deterioro causado por la insuficiencia del conocimiento y atención en varias etapas como el análisis y diseño, selección de materiales, construcción y mantenimiento (Tangtermsirikul, 2001). En Canadá se estima que más del 40% de todos los puentes son mayores de 40 años y está en necesidad de rehabilitación o reemplazo. El retraso en el mantenimiento, rehabilitación y sustitución de la carretera puentes se estima en \$10 mil millones de dólares. Así como estos otros países tienen los mismos problemas de durabilidad (Cusson e Isgor, 2004). En México no se tiene información precisa de los problemas de durabilidad pero al ser un país con recursos económicos insuficientes, la dificultad para sustituir la infraestructura, cuando se alcanza el final de su vida de servicio, provoca en muchos casos la subutilización de las construcciones en condiciones inseguras; así como un costo

excesivo de reparaciones correctivas periódicas al quedar descartada la opción de demoler y construir de nueva cuenta (Solís et al. 2005).

Al considerar la durabilidad de las estructuras de concreto, la caracterización de la distribución de la humedad y la porosidad se convierte en una cuestión de gran preocupación. Debido a lo anterior se ve la necesidad de monitorear la hidratación del concreto durante el proceso de curado y su exposición al medio ambiente, de manera que se garantice un adecuado desarrollo de propiedades mecánicas y de durabilidad.

Por lo tanto esta investigación se enfocará al estudio no destructivo y no invasivo del contenido de agua evaporable y de la distribución de tiempos de relajación obtenidos por RMN para obtener una indicación del grado de hidratación y la porosidad de pastas de cemento y comparar estos resultados con técnicas convencionales.

1.5 Objetivo general

Determinar la pérdida de agua evaporable y la distribución de poros en pastas de cemento sujetas a distintos tipos de curado, por medio de tiempos de relajación de RMN, con el objeto de estimar el grado de hidratación y la distribución del tamaño de poros.

1.6 Objetivos específicos

- Determinar la pérdida de agua evaporable y el tiempo de relajación de T_2 RMN en pastas de cemento con relaciones $a/c=0.50$ y 0.60 , sujetas a diferentes regímenes de curado.

- Determinar el grado de hidratación por pérdida de agua por ignición y la distribución de tamaño de poros por medio del tiempo de relajación T_2
- Determinar la distribución de tamaño de poro por medio de la técnica BET

1.7 Hipótesis

El tiempo de relajación T_2 de RMN es una indicación directa del grado de hidratación y del tamaño de poros en la pasta de cemento.

Capítulo 2 Marco teórico y conceptual

2.1 Cemento portland

El cemento es un material finamente pulverizado que no es en sí mismo adhesivo sino que desarrolla esta propiedad como resultado de la hidratación. Un cemento es llamado hidráulico cuando los productos de la hidratación son estables en un medio acuoso. El cemento hidráulico más comúnmente usado para hacer concreto es el cemento Portland, que consiste principalmente de silicatos de calcio. La composición química de los principales fases del clinker corresponde a silicato tricálcico (C_3S , Alita), silicato dicálcico (C_2S , Belita), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF , Celita); en un cemento portland ordinario sus cantidades respectivas son generalmente del rango de entre 45 y 60, 15 y 30, 6 y 12, y 6 y 8 por ciento (Mehta y Monteiro, 2006) en la Tabla 2.1 se muestran los óxidos y compuestos de un cemento portland.

Tabla 2.1. Óxidos y compuestos típicos del cemento portland (Neville, 1995)

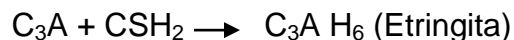
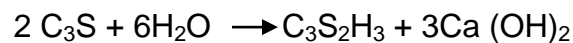
Óxidos	%	Compuestos	%
CaO	63	C_2S	10.8
SiO ₂	20	C_3S	54.1
Al ₂ O ₃	6	C_3A	16.6
Fe ₂ O ₃	3	C_4AF	9.1
MgO	1.5	Componentes menores	--
SO ₃	2		
K ₂ O	0.5		
Na ₂ O	0.5		
Otros	1		
Pérdida por ignición	2		
Residuos insolubles	0.5		

2.1.1 Hidratación del cemento

La propiedad de adherencia de las pastas de cemento Portland se debe a la reacción química entre el cemento y el agua llamada hidratación. Las reacciones químicas de hidratación de los compuestos del cemento condicionan en gran medida las microestructuras que se desarrollarán posteriormente (Feldman y Sereda, 1970). Existe dos mecanismos de hidratación, el primero es la hidratación total de la solución que comprende la disolución de los compuestos anhidros a sus constituyentes iónicos, la formación de hidratos en la solución y, debido a su baja solubilidad, la precipitación final de los hidratos de la solución sobresaturada. Este mecanismo de solución total contempla la reorganización completa de los constituyentes de los compuestos originales durante la hidratación del cemento. En el segundo mecanismo llamado topoquímica o hidratación del estado sólido del cemento, las reacciones se llevan a cabo en la superficie de los compuestos anhidros sin que hayan sido disueltos (Mehta y Monteiro, 2006, Neville 1998).

2.1.2 Principales reacciones hidratación

Las principales reacciones químicas de hidratación que tienen lugar cuando los diferentes componentes del cemento entran en contacto con el agua son:



donde C_3S es silicato tricálcico, C_2S es silicato dicálcico, C_3A es aluminato tricálcico, $C_3S_2H_3$ es hidratos de silicato de calcio (Neville, 1998).

Cuando el cemento portland es dispersado en agua el sulfato de calcio a alta temperatura tiende a disolverse y la fase líquida se satura rápidamente con varias especies de iones. Como resultado de las combinaciones entre iones de calcio, de sulfatos, de aluminatos y de hidroxilo, a los pocos minutos aparecen los cristales

en forma de aguja de etringita; unas horas después comienzan a llenarse los espacios vacíos inicialmente ocupados por agua y con las partículas de cemento en solución, con grandes cristales prismáticos de hidróxido de calcio, después de unos días, la etringita se vuelve inestable y se descompone para formar el hidrato de monosulfato.

Los dos silicatos de calcio, los cuales constituyen cerca del 75% del peso del cemento Portland, reaccionan con el agua para formar dos nuevos compuestos: el hidróxido de calcio y el hidrato de silicato de calcio. Este último es el componente cementante más importante en el concreto que determinan las características del endurecimiento.

El grado de hidratación depende no sólo del grado de hidratación del clinker, también depende de la composición de los hidratos y de la mezcla, la temperatura, la relación agua / cemento, etc.

El grado de hidratación del cemento Portland se estima a menudo mediante la determinación del contenido de agua no evaporable de la pasta, es decir, la pérdida de peso que ocurre en especímenes secos calcinados entre 105 y 1000°C. El agua no evaporable incluye las aportaciones de todos los productos de hidratación, y por tanto de hidróxido de calcio también. El contenido de agua no evaporable es sólo un indicador del grado de la hidratación del cemento Portland desde la composición de los hidratos (aunque no se conoce con precisión) y el agua ligada que se pierde durante el secado de las muestras preliminares a 105°C. Al restar el agua ligada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir de agua no evaporable, se obtiene el contenido de agua que está químicamente combinado en los hidratos de silicatos y aluminatos (Hewlett, 1998).

2.1.3 Sólidos en la pasta de cemento hidratada

El hidrato de silicato de calcio (H-S-C), representa de 50 a 60 por ciento del volumen de sólidos en una pasta de cemento portland completamente hidratada y es, por tanto el más importante para determinar las propiedades de la pasta. Tiene área superficial aproximadamente de 100 a 700 m²/g.

Existen diferentes modelos y teorías que tratan de explicar la estructura del gel de H-S-C. Los modelos básicos sobre su estructura son, el de Brunauer y el de Feldman-Sereda (Figura 2.1) que describen un gel pobremente cristalizado que forma ensamblados laminares unidos mediante fuerzas de Van der Waals, a lo que se le atribuye la resistencia del material (Neville, 1998).

El hidróxido de calcio también llamado portlandita constituye del 20 a 25 por ciento del volumen de los sólidos en la pasta hidratada, tiende a formar cristales con una morfología de prismas hexagonales, su resistencia debido a las fuerzas de Van der Waals es mínimo y tiene un efecto adverso en la durabilidad química frente a soluciones ácidas, debido a que es más soluble en agua que el H-S-C.

Los sulfoaluminatos de calcio ocupan del 15 al 20 por ciento y tienen una contribución menor en la relación de propiedades de estructura esto debido a que favorece la formación de hidrato de etringita o hidrato de trisulfato con forma de cristales prismáticos como agujas, que finalmente se transforma en hidrato de monosulfato con forma de cristales planos hexagonales. La presencia de hidratos de monosulfatos hace al concreto vulnerable al ataque de sulfatos (Mehta y Monteiro, 2006).

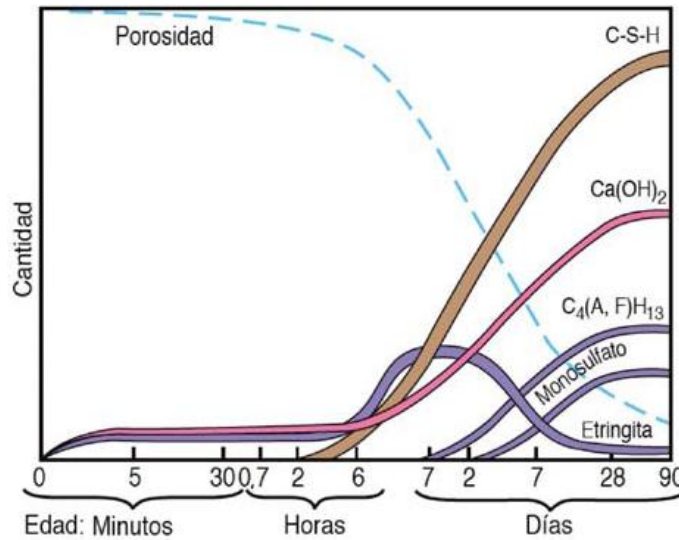


Figura 2.1 Formación de productos de hidratación. Feldman and Sereda (1970)

Los últimos sólidos son los granos de clinker no hidratados la cantidad de estos depende de la distribución de partícula del cemento anhidro y del grado de hidratación (Feldman y Sereda, 1970).

2.1.4 Grado de hidratación

El grado de hidratación se define como la fracción del cemento portland (incluyendo la adición de yeso), que ha reaccionado con agua. El grado de hidratación se supone que es directamente proporcional a la cantidad de agua químicamente combinada. Toda el agua químicamente combinada se supone que se pierde al someter la muestra a 1000°C. El agua libre se pierde en el calentamiento a 105°C. El grado de hidratación es por lo tanto, determinadas mediante un análisis gravimétrico de la muestra después del secado a 105°C y después de la ignición a 1000°C. La diferencia de peso corresponde con el contenido de agua químicamente combinada. Para el cálculo del grado de hidratación de la pasta de cemento se usa la siguiente ecuación (Lam *et al.*, 2000):

$$\alpha = 100 \times \frac{W_n}{0.23} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

α = Grado de hidratación de la pasta del cemento, %

W_n = Contenido de agua químicamente combinada

2.1.5 Porosidad

La microestructura porosa de los materiales cementantes es uno de los puntos que más influyen en el comportamiento físico, químico y mecánico de estos materiales. Esta microestructura porosa (estructura porosa y fase acuosa de los poros) determina el transporte de iones en el material y su interacción con los componentes de los materiales cementantes, así como las características de difusión de estos materiales (Neville 1998). La porosidad en los materiales cementantes viene dada por dos factores fundamentales:

- Con relaciones agua/cemento altas, en la hidratación del cemento se utiliza una cantidad de agua superior a la necesaria para hidratar totalmente el cemento. Este exceso de agua, también necesario para lograr una adecuada trabajabilidad del material, condiciona la presencia de una red de poros interconectados en mayor o menor medida, los cuales son los responsables de los mecanismos de transporte dentro de la estructura.
- Los procesos de reacción e hidratación de los materiales cementantes conllevan, junto con el desarrollo de los productos de la pasta de cemento hidratado, a la aparición de porosidad como una parte inherente a la estructura del gel de H-S-C.

La microestructura porosa suele determinarse en función de tres propiedades estructurales: el volumen de poros o porosidad, la superficie específica interna de los poros y la distribución de tamaños o diámetros de poro:

- a. La porosidad expresa la relación entre la parte del volumen (total o accesible) de muestra ocupado por poros, con respecto al volumen total de la muestra.
- b. La superficie específica interna de los poros es el área o superficie accesible por unidad de volumen o de masa de una sustancia dada.
- c. La distribución de tamaños o diámetros de poro permite delimitar el volumen total de poros por rangos de tamaños definidos.

En la Tabla 2.2 se presenta los diferentes tamaños de poro en la pasta de cemento hidratado, según Mehta (Mehta y Monteiro, 2006).

Tabla 2.2. Clasificación de los poros de acuerdo a Mehta

Clasificación de los poros	Diámetro
Espacio entre capas en el H-S-C	de 1 a 3 nm
Poros capilares (a/c baja)	10 a 50 nm
Poros capilares (a/c alta)	3 a 5 μm
Aire atrapado	50 a 1 mm

2.1.5.1 Poros de gel.

Estos poros se forman como resultado de la hidratación del cemento, dado que los productos de hidratación no rellenan completamente el volumen y dejan un espacio entre las partículas del gel. Los poros de gel son los espacios existentes entre las láminas del gel CSH, de tamaños comprendidos entre 5 y 25 Å. Estos poros, por su pequeño tamaño, no influyen negativamente en la resistencia mecánica de los materiales cementantes. Sin embargo el agua contenida en dichos poros juega un papel fundamental en la estabilidad de volumen del material. Cambios del contenido de este tipo de agua, por aplicación de carga, por

variación en la HR, pueden actuar en la microestructura del material (Mehta y Monteiro, 2006).

2.1.5.2 Poros capilares

Esta porosidad es inherente al exceso de agua que se emplea durante el amasado de los materiales cementantes para conseguir una buena trabajabilidad. Según los estudios de Powers y Brownyard (Brouwers, 2004) a relaciones a/c menores de 0.39 no se puede llevar a cabo la hidratación completa, porque es necesaria una relación a/c más alta para que los poros de gel se hallen completamente llenos de agua, de forma que los productos de hidratación dispongan de espacio donde nuclear y crecer y no se produzca el fenómeno de la auto-desección. La situación final es que los productos de hidratación no rellenan el volumen libre en la pasta de cemento hidratado, dejando un volumen remanente que incrementará el volumen de poros capilares presentes en la pasta de cemento hidratado y que puede llegar a formar una red de poros interconectada con el exterior.

El volumen y tamaño de éstos vendrá determinado por la distancia original entre las partículas de cemento sin hidratar, la relación a/c y por el grado de hidratación del material. En función de su tamaño y distribución, pueden ejercer bastante influencia en las propiedades de los materiales cementantes, permeabilidad, durabilidad, resistencia mecánica, etc. Este tipo de poros controlan en gran medida los procesos de difusión e intercambio de iones entre el material cementante y el medio externo, por lo que son los que mayores influencias presentan en la durabilidad del material (Mehta y Monteiro, 2006).

2.1.5.3 Vacíos de aire atrapado

Suelen ser generalmente esféricos, procediendo de burbujas de aire que se han quedado atrapadas durante el amasado de estos materiales, por una mala compactación. Su presencia no interviene en los fenómenos de transporte y suelen estar secos. Estos poros afectan negativamente a la resistencia mecánica por su gran tamaño, aunque juegan un papel muy importante a la resistencia a las heladas (Segura 2008).

2.1.5.4 Relación entre porosidad y permeabilidad

Por causa de la existencia de poros de diferentes clases, de los cuales algunos contribuyen a la permeabilidad y otros no, es importante distinguir entre porosidad y permeabilidad. La porosidad es una medida de la proporción del volumen total del concreto ocupado por poros, y se acostumbra expresar en porcentaje. Si la porosidad es alta y los poros están interconectados, éstos contribuyen al transporte de los fluidos a través del concreto, de manera que su permeabilidad es también alta. Por otro lado, si los poros son discontinuos o inefectivos de otra manera con respecto al transporte, entonces la permeabilidad del concreto es baja, aun si su porosidad es alta.

2.1.6 El agua en la pasta de cemento hidratada

El agua puede existir en la pasta de cemento hidratado en muchas formas. La clasificación de las aguas en varios tipos, se basa en el grado de dificultad o la facilidad con la que se puede quitar de la pasta de cemento hidratada. Cuando la humedad relativa del ambiente se reduce, hay una pérdida continua de agua en la pasta de cemento. La clasificación del agua que se pierde totalmente a cierta temperatura es útil para comprender las propiedades de la pasta de cemento hidratada. Esta clasificación es útil para entender los cambios de volumen que se

asocian con el agua en los poros. La clasificación de los distintos estados del agua en la pasta de cemento hidratada se presenta a continuación:

1. Agua capilar. Esta es el agua presente en los poros más grandes de aproximadamente 50 Å. Puede ser descrito como el volumen de agua que está libre de la influencia de las fuerzas de atracción ejercida por la superficie sólida. En realidad, desde el punto de vista del comportamiento del agua capilar en la pasta de cemento hidratado, es conveniente dividir el agua por el tamaño del capilar donde se encuentra en dos categorías: el agua en grandes capilares del orden de > 50 nm (0.05 micras), que puede ser llamado agua libre (ya que su eliminación no causa ningún cambio de volumen), y el agua retenida por la tensión capilar en los pequeños capilares (de 5 a 50 nm), la eliminación de lo que puede causar la contracción del sistema.

2. Agua adsorbida. Esta es el agua que está cerca de la superficie sólida. Bajo la influencia de las fuerzas de atracción, las moléculas de agua están físicamente adsorbidas sobre la superficie de sólidos en la pasta de cemento hidratada. Se ha sugerido que hasta seis capas moleculares de agua (15 Å) puede estar físicamente en poder de puentes de hidrógeno (Mehta y Monteiro, 2006). Debido a que las energías de enlace de las moléculas individuales de agua disminuyen con la distancia desde la superficie sólida, una parte importante del agua adsorbida se puede perder cuando la pasta de cemento hidratada se seca en un 30 por ciento de humedad relativa. La pérdida de agua adsorbida es responsable de la contracción de la pasta de cemento hidratada.

3. Agua entre capas. Esta es el agua asociada con la estructura de H-S-C. Se ha sugerido que una capa monomolecular de agua entre las capas de H-S-C es sostenida fuertemente por puentes de hidrógeno. El agua entre capas se pierde sólo por debajo de 11 por ciento de humedad relativa. La estructura H-S-C se contrae considerablemente cuando el agua entre capas se pierde.

4. Agua químicamente combinada. Esta es el agua que es una parte integral de los diferentes productos de hidratación del cemento. Esta agua no se pierde por secado, sino que se desarrolla cuando los hidratos se descomponen por el calor.

Basado en el modelo de Feldman-Sereda, los diferentes tipos de agua asociadas al H-S-C se ilustran en la Figura 2.2.

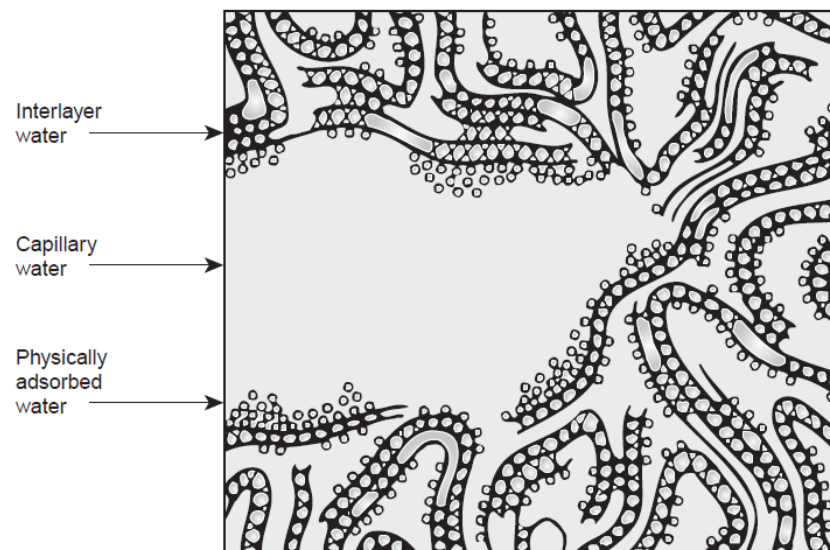


Figura 2.2 Modelo de Feldman-Sereda, los diferentes tipos de agua asociadas al H-S-C. Mehta (2006)

El secado puede eliminar el agua necesaria para la hidratación y por lo cual es necesario aplicar un curado adecuado para que se lleven a cabo las reacciones de hidratación y así tener una menor conectividad y un menor tamaño de poros. El curado es el mantenimiento de un adecuado contenido de humedad y temperatura en el concreto a edades tempranas, para que este pueda desarrollar sus propiedades. Sin un buen suministro de humedad, los materiales cementantes no pueden reaccionar para formar un producto de calidad.

2.2 Conceptos básicos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

2.2.1 Campo magnético

Un campo magnético son líneas de fuerza que se producen como resultado del movimiento de cargas eléctricas. Estas líneas de fuerza producen el fenómeno de magnetismo, en el cual actúan fuerzas que atraen o repelen otros materiales. Toda la materia exhibe algún grado de magnetismo. La región más pequeña de magnetismo es llamada dominio magnético (Figura 2.3).

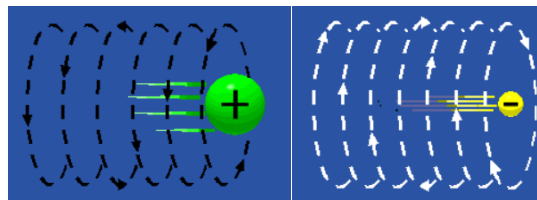


Figura 2.3 Campo magnético producido por una carga positiva y una carga negativa. (Moriel, 1997)

2.2.2 Momento magnético

Todas las partículas fundamentales giran sobre sus propios ejes, y el núcleo de hidrógeno es, pues, un efecto positivo en continua rotación de carga. El electromagnetismo básico nos dice que una carga en movimiento (es decir, una corriente) tiene un campo magnético asociado, por lo que el protón genera su propio campo pequeño conocido como su momento magnético (Figura 2.4), comportándose como pequeños imanes. El momento magnético nuclear se va a dar por la suma de los momentos magnéticos de las cargas dentro del núcleo.

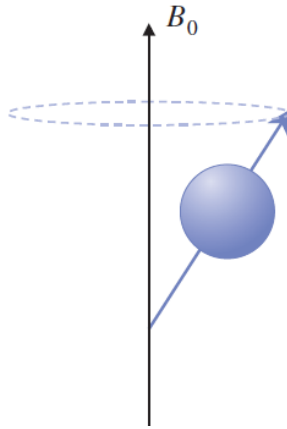


Figura 2.4 Momento magnético producido por una carga positiva. Mc Robbie et al., (2006).

2.2.3 Espín nuclear

Clásicamente representa el movimiento de rotación de la carga alrededor de sí misma. El electrón, como carga eléctrica en movimiento, crea un campo magnético que puede ser del mismo sentido o de sentido opuesto a otro campo magnético externo. Al poder tener sólo dos sentidos de giro sobre sí mismo, sólo podrá tomar 2 valores $+1/2$ y $-1/2$.

Los electrones de espines opuestos, como dos imanes colocados paralelamente y de sentido opuesto (antiparalelamente), se atraen, compensando las fuerzas de repulsión electrostática, quedando éstos apareados. Por otro lado, los electrones de spines paralelos, al igual que dos imanes colocados paralelamente y en el mismo sentido, se repelen. Es imposible aparear dos electrones del mismo espín por las repulsiones de las fuerzas eléctrica y magnética.

Al igual que los electrones, los protones y neutrones tienen un momento angular de giro, también pueden estar en dirección paralela o antiparalela (Figura 2.5), y también se aparean cancelando su momento angular de giro, pero para los núcleos que contribuyan a la señal de RM debe tener un momento angular diferente de cero. Debido a lo anterior la suma de momentos angulares será denominada espín nuclear. En la literatura se utiliza un modelo clásico,

imaginando que las partículas subatómicas, protones y neutrones, giran sobre sus ejes. Estas cargas girando se comportan como pequeños imanes.

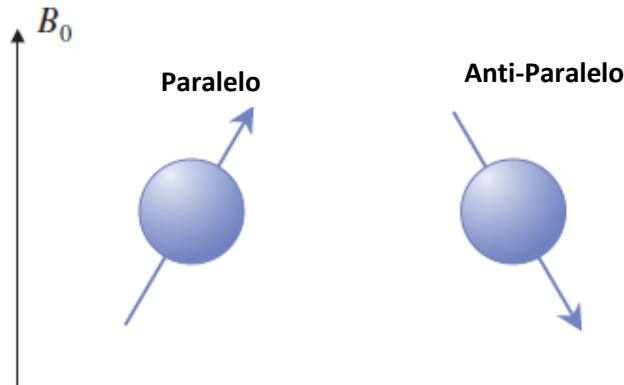


Figura 2.5 Estado paralelo y anti-paralelo. Mc Robbie et al., (2006)

2.2.4 Magnetización de una población de espines

El fenómeno de magnetización es el resultado de la interacción de un campo magnético externo, con el momento magnético de un núcleo atómico (núcleos con masa impar o número atómico impar).

Las cargas girando se comportan como pequeños imanes, un protón girando colocado cerca (o dentro) de un gran campo magnético externo (llamado B_0) se alinearán con el campo externo. En el nivel atómico, algunos de los protones se alinean con el campo y algunos que se alinean en contra con el campo se anulan mutuamente. Un ligero exceso se alineará con el campo para que el resultado neto sea un alineamiento con el campo externo.

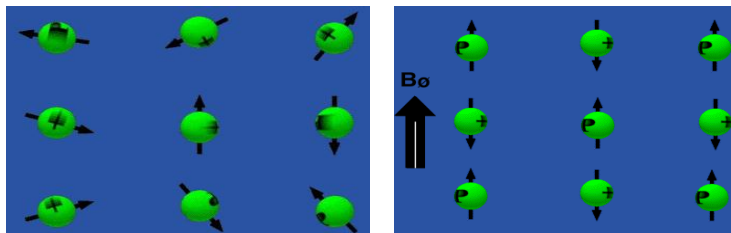


Figura 2.6 Alineación de protones sin acción de un campo magnético y con acción de un campo B_0 . Moriel, (1997)

Dos alineaciones son posibles, pero el que tiene el campo es un estado de menor energía (Figura 2.6). Los protones son continuamente oscilantes de ida y vuelta entre los dos estados, pero en un momento dado, y con una muestra lo suficientemente grande, habrá una pequeña diferencia que estará alineada con el campo. Cuanto mayor sea el campo externo B_0 , mayor será la diferencia en los niveles de energía y mayor es el exceso en el número alineado con el campo. El número en exceso es proporcional a B_0 . La magnetización total del exceso de protones es llamado M_0 (Moriel, 1997) y es manipulado con pulsos de radiofrecuencia y gradientes para obtener información global o localizada de la densidad de protones.

2.2.5 Frecuencia de resonancia, precesión y relajación

Cuando el núcleo se coloca en un campo magnético (B_0) mayor al suyo y constante, primero se alinea, luego presenta el movimiento de precesión (movimiento en forma de cono alrededor del campo B_0 , (Figura 2.7)). Cuando la frecuencia natural de la precesión corresponde con una frecuencia de radio externa que inciden en el material, la energía es absorbida de la onda electromagnética por el núcleo. Esta absorción selectiva de energía es la resonancia y depende del tipo del núcleo. La frecuencia a la cual presenta la resonancia está representada por la ecuación 2.2 denominada frecuencia de Larmor o frecuencia de resonancia (Mc Robbie *et al.*, 2006).

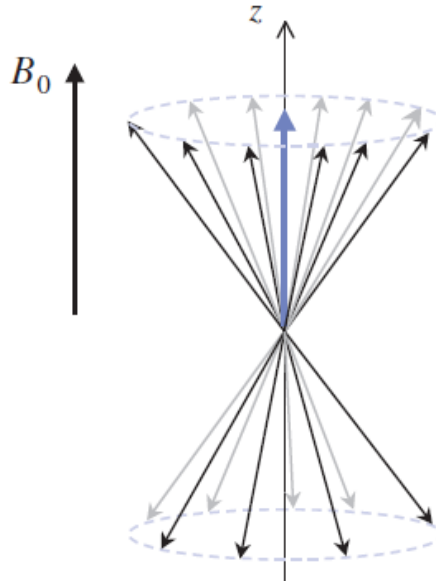


Figura 2.7 Precesión de protones con acción de un campo B_0 . Mc Robbie et al., (2006)

$$\omega = \gamma B_0 \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

ω : frecuencia (MHz)

γ : constante giromagnética (42.58 MHz/Tesla para el ^1H)

B_0 : campo magnético estático (Tesla)

Cuando se emite energía a un material mediante un pulso de radiofrecuencia, los protones de dicho material pierden su equilibrio, posteriormente esa energía la emiten a sus alrededores, regresando a su estado de equilibrio, este proceso es conocido como relajación.

2.2.6 FID (Decaimiento de Inducción Libre)

Es la señal de resonancia magnética que decae a cero obtenida después de aplicar un pulso de radiofrecuencia de 90° . Siendo T_2^* la constante de decaimiento de Inducción Libre (Figura 2.8).

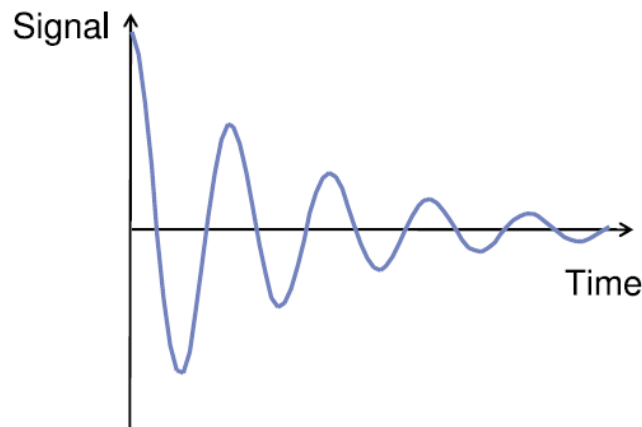


Figura 2.8 Decaimiento de Inducción Libre (FID). Mc Robbie et al., (2006)

2.2.7 Tiempo T_1

También llamado spin-lattice o tiempo de relajación longitudinal. Es una medición del tiempo que se requiere para lograr una realineación con el campo magnético externo.

La constante T_1 nos informa que tan rápido el movimiento espín del núcleo puede emitir la energía de radiofrecuencia absorbida al medio circundante, por lo que se entiende la dependencia de factores como tipo de moléculas, movilidad y entorno.

La relajación longitudinal tiene la forma de una exponencial creciente regulada por una constante de tiempo llamada T_1 (ms), que caracteriza su recuperación. Matemáticamente se expresa por la ecuación 2.3 y que describe una curva creciente con un valor máximo Dp (Figura 2.9).

$$M_{T_1}(t) = Dp (1 - k e^{-t/T_1}) \quad \text{Ec. 2.3}$$

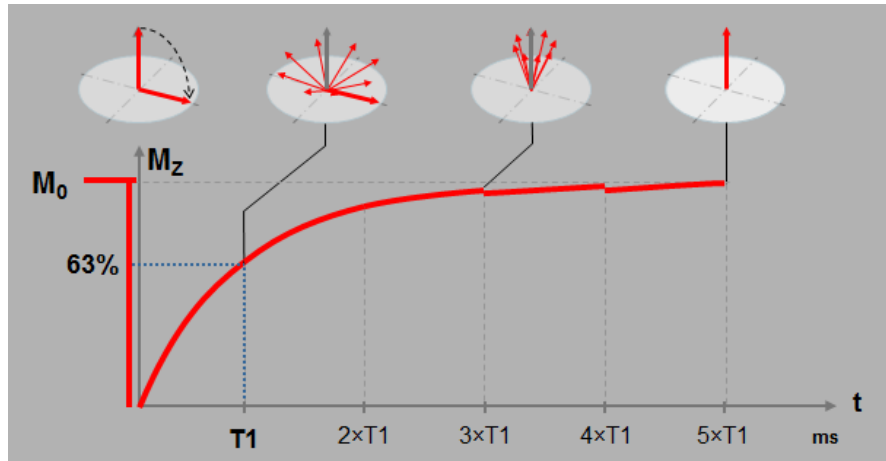


Figura 2.9 Curva exponencial T_1 teórica. Gálvez (2005)

Si $k=1$, cuando el tiempo transcurrido a partir del pulso inicial (t) sea igual a T_1 , M_{T_1}/M_0 será igual a $1 - \exp(-1) = 1 - 0,37 = 0,63$, lo que quiere decir que el T_1 es el tiempo que tarda la magnetización en recuperar un 63% de su valor (Galvez *et al.*, 2005).

2.2.8 Tiempo T_2

La recuperación de la magnetización longitudinal es acompañada por el decaimiento de la magnetización transversal caracterizada por la constante T_2 que se denomina tiempo de relajación espín-espín o tiempo de relajación transversal.

Los fenómenos de relajación espín-espín afectan a la duración natural de la señal de inducción libre, durante la cual los diversos componentes de magnetización en el plano xy se mantienen más o menos en fase. Cuando acaba el pulso de excitación, los núcleos no sólo perciben el campo estático externo sino también los campos locales asociados con las propiedades magnéticas de los núcleos vecinos, de forma que van adquiriendo una frecuencia de precesión ligeramente diferente, lo que provoca una caída de la magnetización transversal.

Se obtiene la señal en forma de “eco de espín” o de una serie de ecos, aplicando un perfil especial de pulso de radiofrecuencias, conocido como la secuencia de

pulsos Carr-Purcell modificada. En dicha secuencia, la señal inicial de amortiguación de inducción libre y cada uno de los ecos de espín individual decaen con una constante de tiempo T_2 , aunque las alturas del pico de los sucesivos ecos de espín decaen con una constante de tiempo igual al valor intrínseco de T_2 en la muestra.

La evolución de la magnetización transversal con el tiempo hasta que se anula, corresponde a una senoide a la frecuencia de relajación hasta que se anula, amortiguada por una exponencial decreciente.

Se llama T_2 al fenómeno que considera los factores que influyen en el desfase de los espines o T_2 si no se consideran ni variaciones locales ni la influencia de las heterogeneidades del campo magnético externo.

La envolvente exponencial que rige el decrecimiento se expresa en la siguiente ecuación 2.4 y que describe una curva exponencial decreciente, como se muestra en la Figura 2.10.

$$M_{T_2}(t) = M_{0T_2} e^{-t/T_2}$$

Ec. 2.4

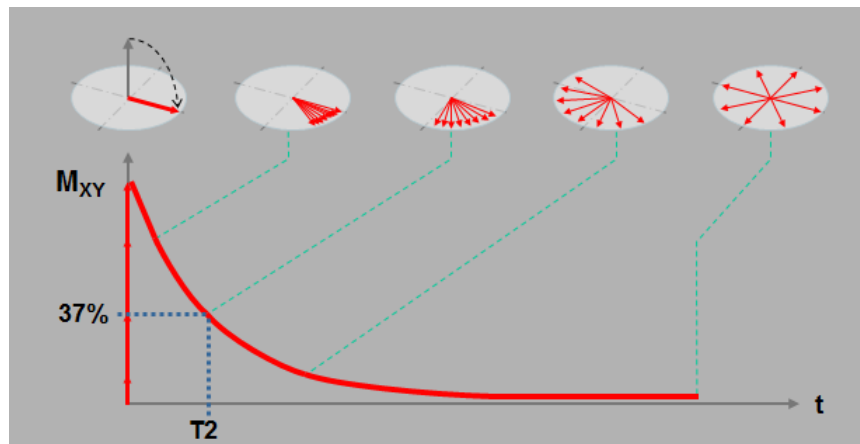


Figura 2.10 Curva exponencial T_2 teórica. Gálvez, (2005)

La RMN es una técnica no destructiva que proporciona información del sistema poroso de los materiales. Mediante esta técnica es posible obtener imágenes (IRM) y tiempos de relajación tras la magnetización de las muestras, tiempo de relajación longitudinal o espín-red (T_1) y tiempo de relajación transversal o espín-espín (T_2), que pueden relacionarse con la abundancia y el tamaño de los poros del material. Altos valores de tiempos de relajación T_1 y T_2 obtenidos por RMN están relacionados con la presencia de grandes poros, mientras que un decrecimiento de estos tiempos significa la disminución del tamaño de los poros o la generación de poros más pequeños (Coates, 1999).

2.2.9 Secuencia espín-eco

En el inciso (a) se encuentra la secuencia de pulsos espín-eco que comienza con un impulso de excitación RF de 90° colocando los espines en el plano transversal. Inicialmente los espines están en fase (b), posteriormente se desfasan naturalmente los espines por un tiempo determinado (c). Una vez desfasados los espines se aplica un pulso de 180° , inmediatamente después del impulso sus fases están invertidas, pero siguen desfasar en la misma dirección (e) formando un eco (f) y luego de nuevo se desfasan (g).

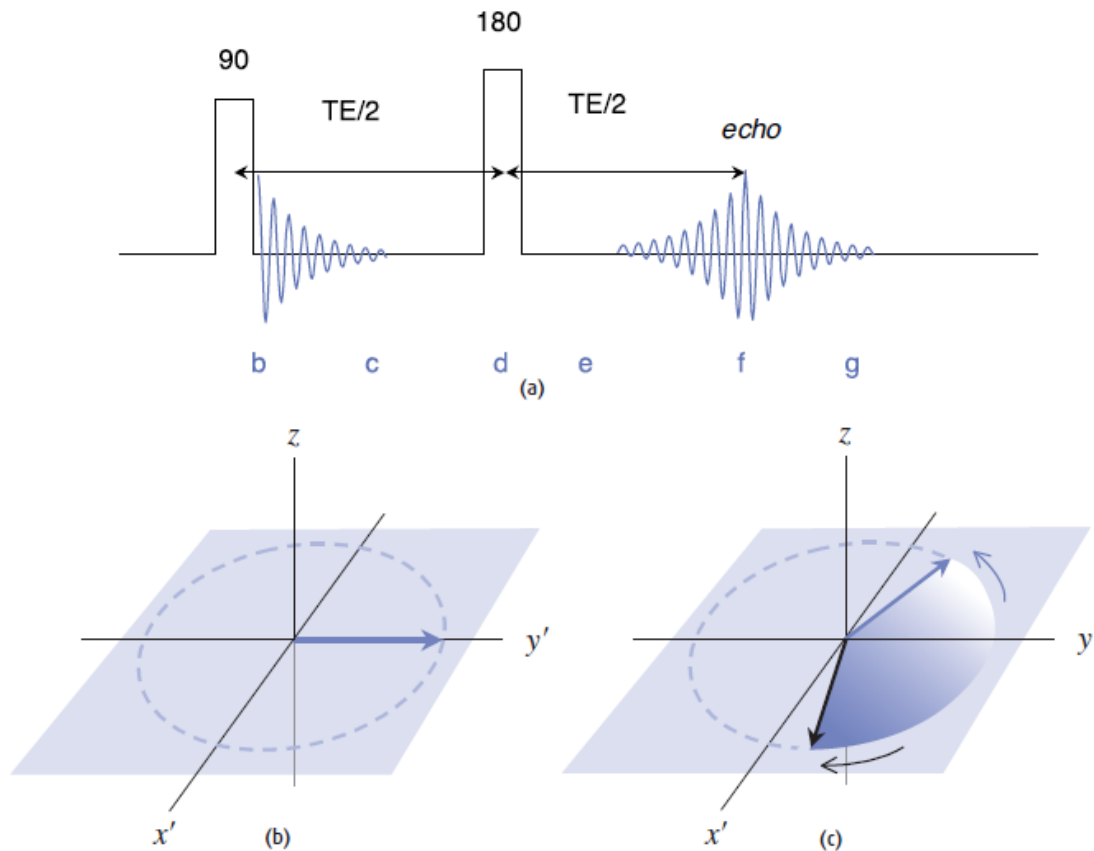


Figura 2.11 Secuencia Espín-Eco. Mc Robbie et al., (2006)

2.2.10 Técnica de medición CPMG

En una secuencia espín-eco, se parte de un sistema de espines alineado con un campo externo, en el eje z . Se aplica primero un pulso de 90° al sistema de espines. El pulso de 90° grados rota la magnetización hacia abajo en el plano xy . La magnetización transversal empieza a desfasear. Por ejemplo, si se está aplicando un pequeño campo en el eje z y los espines están precesando en el plano xy , pequeñas variaciones locales o gradientes del campo harán que unos espines precesen ligeramente más rápido que otros, y por tanto dejen de estar alineados. Tras un cierto tiempo de espera τ_e , se aplica un segundo pulso de 180° que da la vuelta a los espines sobre el eje x , y se repite el mismo tiempo de espera τ_e , los espines vuelven a agruparse, recuperando la magnetización, y originando así un eco.

La ecuación de señal para una secuencia de eco de espín, se define como el tiempo entre el impulso de 90 ° y la amplitud máxima del eco, en función del tiempo de repetición (TR) y el tiempo de eco (TE), siendo esta la siguiente:

$$S = k\rho(1 - e^{-\frac{TR}{T_1}})(e^{-\frac{TE}{T_2}}) \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde, k es una constante de proporcionalidad y ρ es la densidad de espines en la muestra.

La técnica Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) es una variante de la secuencia espín-eco, se utiliza para obtener el tiempo de decaimiento de la señal T_2 . Los datos de decaimiento obtenidos permiten, obtener el tiempo T_2 y la amplitud de la señal, $M(0)$, que es proporcional a la cantidad de agua en la muestra.

Si transcurre un tiempo τ entre la aplicación de la pulsación B_1 a 90° y la pulsación B_1 a 180°, entonces el mismo tiempo τ va a transcurrir entre la aplicación de la pulsación B_1 a 180° y el pico del eco de momentos rotacionales. Es decir, el tiempo de refasaje es igual al tiempo de desfase, y el pico de ecos de momentos rotacionales ocurre a 2τ , que se define como TE.

Se puede registrar un tren de ecos de momentos rotacionales, como ilustra en la Fig. 2.7. Un eco de momentos rotacionales se forma a mitad del camino entre cada par de pulsaciones a 180°. El espaciamiento entre ecos TE es el tiempo entre los picos de ecos adyacentes. El número de pulsaciones en el tren de pulsaciones es NE. Una pulsación a 90° seguida por una larga serie de pulsaciones a 180° se llama una secuencia de CPMG.

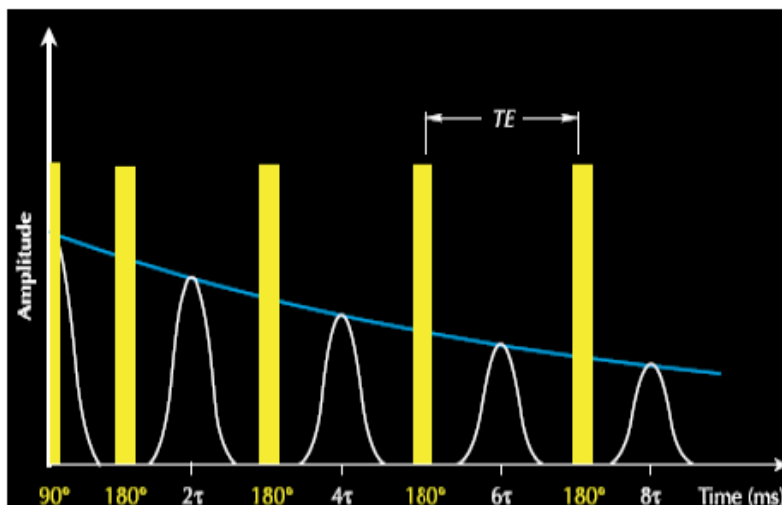


Figura 2.12 Secuencia de pulso CPMG. (Coates, 1999)

2.2.11 Transformada Inversa de Laplace

En la aplicación de la RMN al estudio de medios porosos, la información es a menudo codificada de una manera bastante diferente a la espectroscopía de alta resolución de RMN. En lugar de buscar los cambios químicos y acoplamientos de espines característicos de la estructura molecular, que son más a menudo relacionados con la obtención de información sobre la dinámica molecular de rotación y traslación de las moléculas del líquido, aquí se utiliza la dinámica que se asocia a la estructura de la matriz sólida circundante. El ejemplo mejor conocido se refiere al uso del tiempo de relajación para determinar las distribuciones de tamaño de poro (Figura 2.13), un efecto que se debe a que las colisiones de los espines con las paredes de los poros, lo cual provoca una relajación más rápida, por lo que existe una correlación simple entre la relajación y la relación superficie-volumen de los poros.

Estos experimentos de relajación presentan un decaimiento exponencial de la señal. El análisis de Fourier no es capaz de separar las diferentes componentes. Una transformación más natural para analizar tales datos es la transformada inversa de Laplace, que es ideal, el caso de la superposición de decaimiento exponencial, que resuelve en una suma de exponenciales correspondiente al "espectro de relajación" (Galvosas y Callaghan, 2010).

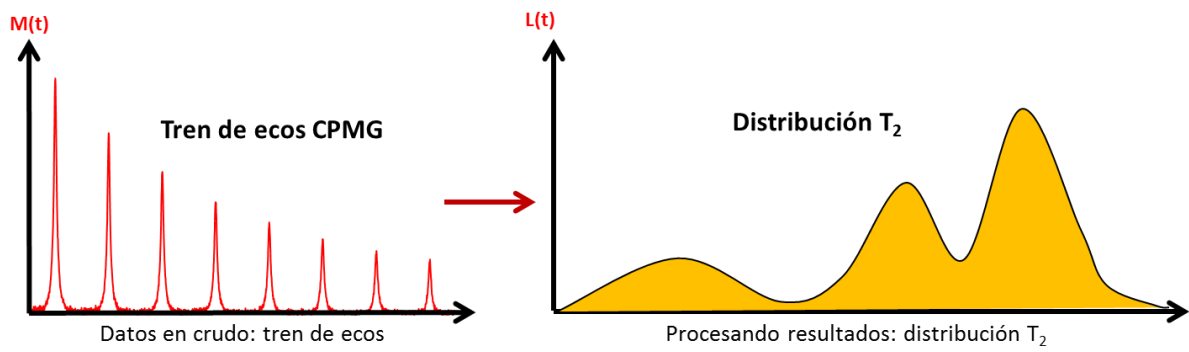


Figura 2.13 Transformación de ecos a la distribución T_2 . Autor (2012)

Capítulo 3 Materiales y método

3.1 Materiales

3.1.1 Cemento portland

El cemento utilizado en la elaboración de las pastas fue cemento portland blanco de acuerdo a la norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-1999 (Tabla 3.1) y la norma ASTM C-150. La composición química del cemento utilizado fue la siguiente.

Tabla 3.1. Composición química del cemento

Fe	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PXC	FeO
0.215	3.89	67.3	0.31	0.365	0.6	N.D.	0.1	N.D.	21.95	0.07	5.71	N.D.

3.1.2 Agua

Se utilizó agua destilada.

3.2 Metodología

En la Figura 3.1 se muestra la metodología utilizada en el presente trabajo.

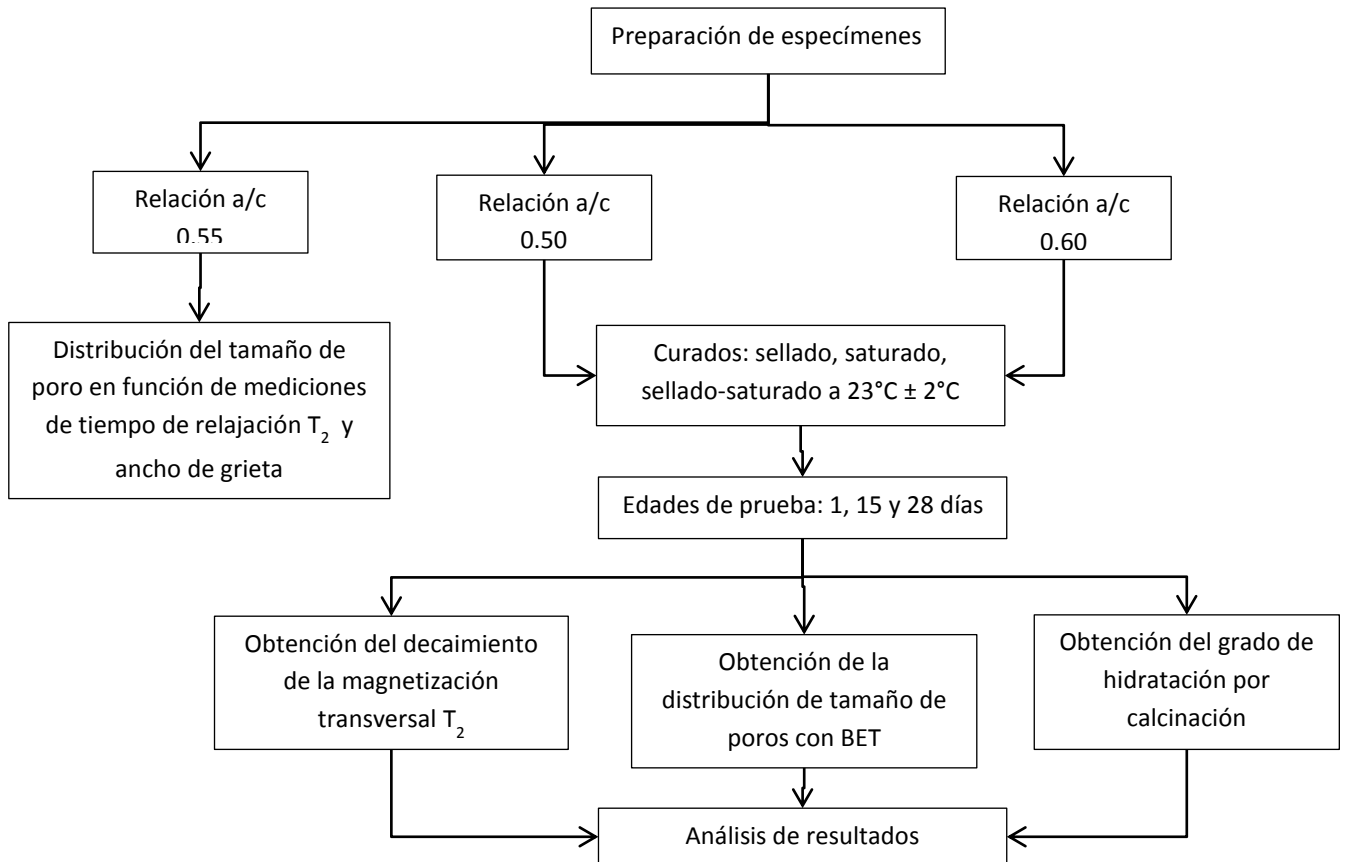


Figura 3.1 Diagrama metodológico para la investigación

3.3 Diseño de experimentos

El diseño utilizado fue multifactorial con 3 factores: relación agua/cemento (a/c), método de curado (C) y edad (E). El primero con 2 niveles (0.50 y 0.60), el segundo con 3 niveles ($C1$ = curado sellado, $C2$ = curado sellado saturado y $C3$ = curado saturado) y el último con 3 niveles (1, 15 y 28 días). Para obtener un error menor las muestras se hicieron por triplicado.

3.4 Método

3.4.1 Proporcionalidad entre la señal de RMN y la cantidad de agua en pastas de cemento frescas

Se realizaron experimentos para determinar la relación entre la señal RMN y la cantidad de agua en pastas de cemento frescas. Se prepararon pastas con relaciones agua/cemento de 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 y 0.60. Con la técnica CPMG se obtuvo el decaimiento de la magnetización transversal T_2 , utilizando un espectrómetro Kea² y un sensor unilateral MOLE a una frecuencia de 3.226 MHz (Mobile Lateral Explorer). Antes de analizar las muestras se determinó si se detectaba señal en los frascos vacíos y en el cemento anhidro.

3.4.2 Cambios en cantidad de agua evaporable en pastas durante la hidratación

Las muestras preparadas en el apartado 3.3.1 con las diferentes relación a/c también fueron caracterizadas a 0, 1 y 7 días con el equipo Kea² para determinar cómo se modifica la cantidad de agua evaporable producto de la hidratación del cemento, mediante cambios en el tiempo de relajación T_2 .

3.4.3 Distribución del tamaño de poro en función de mediciones de tiempo de relajación T_2 y ancho de grieta en pastas de cemento

Se hicieron 26 especímenes cilíndricos de 1.8cm de diámetro por 4cm de altura, con pasta de cemento blanco con una relación a/c 0.55 Figura 3.2.



Figura 3.2 Simulación de grietas en especímenes de pasta de cemento blanco con relación a/c 0.55

Para simular una grieta, fueron fisurados los cilindros con un calibrador métrico para espacios con un espesor de fisura diferente para cada cilindro, los espesores fueron 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 y 0.63 mm respectivamente. Se muestreo un espécimen sin fisura, como control para realizar las comparaciones respectivas. Los especímenes fueron colocados en un cuarto con una HR de 95% a 23°C por 1 día. Antes de caracterizar los especímenes en el espectrómetro de RMN (Kea^2), se saturaron con agua a vacío Figura 3.3.

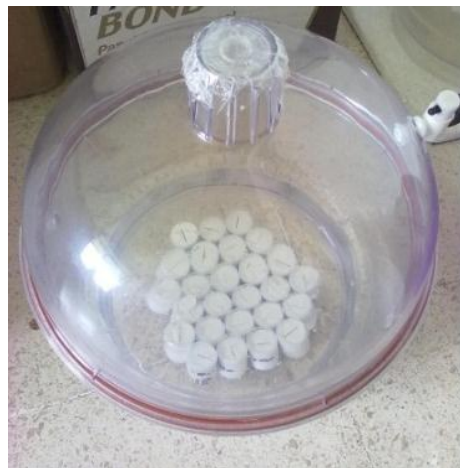


Figura 3.3 Especímenes saturados con vacío

Esto se realizó con el fin de determinar la relaxividad del material, el cual está determinado por la composición química del material, mediante la ecuación 3.1.

$$\frac{1}{T_2} = \rho \left(\frac{S}{V} \right) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

ρ : Relaxividad en la superficie de poro

(S/V): relación entre superficie del poro y volumen

3.4.4 Grado de hidratación, medición del decaimiento de la magnetización transversal y distribución de tamaño de poros

Se prepararon pastas de cemento con relaciones agua/cemento 0.50 y 0.60 de acuerdo a la norma ASTM C 305-99. Para lograr una mezcla homogénea, se utilizó una batidora de movimiento planetario. Se elaboró especímenes de aproximadamente 5 g, se elaboraron cilindros de 1.8cm de diámetro y 4cm de altura. El método de calcinación se realizó bajo la norma NOM-116-SSA1-1994 para determinar el contenido de agua evaporable y agua químicamente combinada.

Los tipos de curado fueron: a) curado saturado, en el cual se adicionó una pequeña cantidad de agua destilada, una vez que se removió el agua de sangrado, b) curado sellado, en el cual los especímenes fueron colocados en recipientes de plástico y sellados una vez que se removió el agua de sangrado, c) curado sellado-saturado. En este último, los recipientes de plástico fueron abiertos y sobre los especímenes se les adicionó una pequeña cantidad de agua y se volvieron a sellar, la temperatura de curado fue de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Los especímenes fueron removidos a edades de 1, 15 y 28 días para su estudio correspondiente.

Para hacer las pruebas de pérdida de peso por calcinación la muestra se trituró y se molió, se le aplicó metanol para detener la hidratación del cemento. La cantidad de agua químicamente combinada (w_n) de cada muestra se determinó por la pérdida de masa entre 105 y 1000°C (Figura 3.4), dividido por la masa de la

muestra calcinada. Los valores de w_n se usaron para estimar el grado de hidratación.

La cantidad de agua químicamente combinada en la pasta se calculó con la siguiente ecuación (Law *et al.*, 2000):

$$W_n = \frac{\text{Peso Seco}(g) - \text{Peso calcinado}(g)}{\text{Peso calcinado}(g) - LOI} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

W_n = Contenido de agua químicamente combinada

LOI = Pérdida de masa por ignición

Para el cálculo del grado de hidratación de la pasta de cemento se usó la siguiente ecuación:

$$\alpha = 100 \times \frac{W_n}{0.23} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

α = Grado de hidratación de la pasta del cemento, %



Figura 3.4 Calcinación de especímenes a 1000°C

El decaimiento de la magnetización transversal T_2 se determinó a las edades de 1, 15 y 28 días. El equipo utilizado fue un espectrómetro de nombre comercial Kea² con un sensor unilateral MOLE a una frecuencia del hidrogeno 3.226 MHz (Figura 3.5). Fue monitoreado usando una secuencia de pulsos CPMG, con un tiempo de

eco $TE=180\mu s$, esto permite solamente la detección de la señal de RMN del H^1 en el agua de los poros de gel y poros capilares. El H^1 que esta químicamente combinado en la fase de Silicato de Calcio Hidratado tiene tiempos de relajación más cortos que $100\mu s$, así que no puede contribuir a la señal de RMN observada (Friedemmanm, Stallmach y Kärger, 2005).

Para incrementar la relación señal/ruido para las mediciones de T_2 con CPMG, se utilizaron 200 repeticiones sucesivas. Con un tiempo de repetición $TR=2.1s$ suficiente para permitir que los espines nucleares regresen al equilibrio después de cada repetición individual, las mediciones tomaron aproximadamente 15 minutos.

El registro del decaimiento de la magnetización transversal (M) fue transformada con La Inversa de Laplace Regularizada, usando el programa 2D Laplace Inversion (Wellington, Nueva Zelanda). A partir del decaimiento de la magnetización transversal se obtuvo la distribución de T_2 .



Figura 3.5 Equipo Kea² con magneto unilateral MOLE

Los tiempos de relajación T_2 se obtuvieron ajustando la envolvente obtenida con la técnica CPMG, a la ecuación 3.4.

$$M_{T_2}(t) = M_{0T_2}e^{-t/T_2} \quad \text{Ec. 3.4}$$

La intensidad de la señal (M_{0T_2}) es proporcional a la cantidad de agua evaporable en la muestra. La envolvente del decaimiento del tiempo T_2 fue procesado por

medio de la transformada inversa de Laplace para obtener la distribución de tiempos de relajación.

Los análisis de BET se realizaron en un equipo NOVA 2000e Quantachrome Instruments en la Universidad Autónoma de Nuevo León, utilizando 20 puntos de adsorción entre 0.05 – 0.99 de presión relativa y 20 puntos de desorción entre 0.99 – 0.030 de presión relativa. Las muestras fueron sometidas a tratamiento de desgasificación a 300°C por 1 hora previo al análisis, para posteriormente evaluar su medición utilizando nitrógeno líquido como gas adsorbente a -196°C. Previo al análisis los especímenes fueron secados a 60°C por 48h.

Especímenes con relaciones agua/cemento = 0.50 y 0.60, sometidos a tres tipos de curado (sellado, saturado y sellado-saturado), y tres edades 1, 15 y 28 días, fueron secados a 60°C por 48h. Después del secado se resaturaron a vacío y se analizaron con el equipo de RMN Kea² para obtener su distribución de poros por tiempos de relajación. La distribución de poros por tiempos de relajación de especímenes con secado y sin secado fueron comparados.

3.4.5 Determinación de velocidad de pulso ultrasónico (VPU)

La velocidad de pulso ultrasónico se realizó como una indicación de cambios en la resistencia a la compresión, se efectuó bajo la norma ASTM-C 597–02; además para la obtención de los valores de VPU se utilizó un dispositivo de la marca SCHAFFNER, modelo PUNDIT 6A. De acuerdo con las especificaciones del equipo se evaluaron especímenes 7.5cm de diámetro y 15cm de altura, debido a que este equipo opera a una frecuencia de 50 KHz. De igual manera se cuidó que la parte superficial del concreto tuviera un contacto adecuado con los transductores del dispositivo mediante el uso de vaselina como agente de acoplamiento.

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Proporcionalidad entre la señal de RMN y la cantidad de agua en pastas de cemento frescas

La Figura 4.1 muestra un resultado típico de la medición del decaimiento de la magnetización transversal en pastas de cemento por medio de la técnica CPMG. La intersección de la curva con el eje y (M_{0T2}) está relacionada con el contenido de agua evaporable en la muestra.

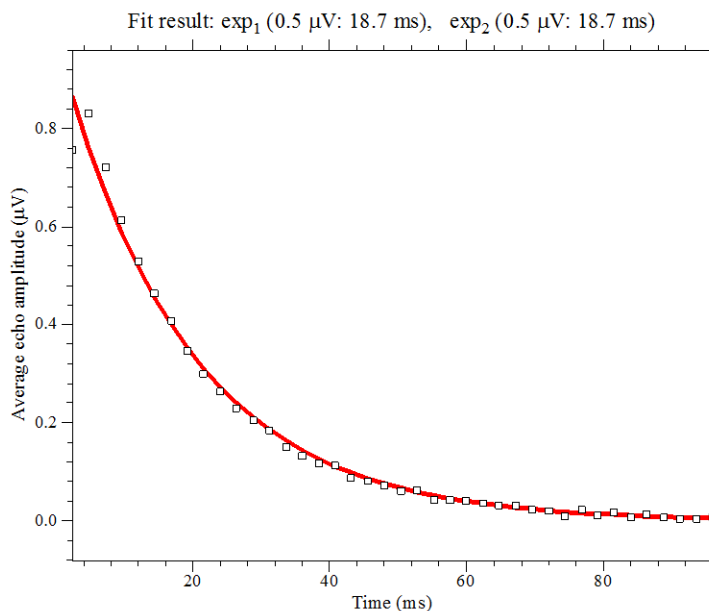


Figura 4. 1 Curva de decaimiento de la magnetización transversal de RMN obtenida con la técnica CPMG

Mediante el programa 2D Table Curve se ajustaron los datos del decaimiento de la señal de RMN a la ecuación 4.1.

$$M_{T2}(t) = M_{0T2}e^{-t/T2} \quad \text{Ec. 4.1}$$

En la Figura 4.2 se observa la relación lineal que existe entre la amplitud de la señal de RMN (M_{0T_2}) y la relación a/c, obteniéndose un coeficiente $R^2=0.997$, lo que indica la detección de diferentes concentraciones de agua en las pastas de cemento frescas. También se observa la relación lineal entre T_2 y la cantidad de agua en las pastas de cemento, con un coeficiente $R^2=0.994$. Esta relación es debido a que en estado fresco la distancia entre partículas de cemento está en función de la relación a/c (Bentz y Aitcin, 2008).

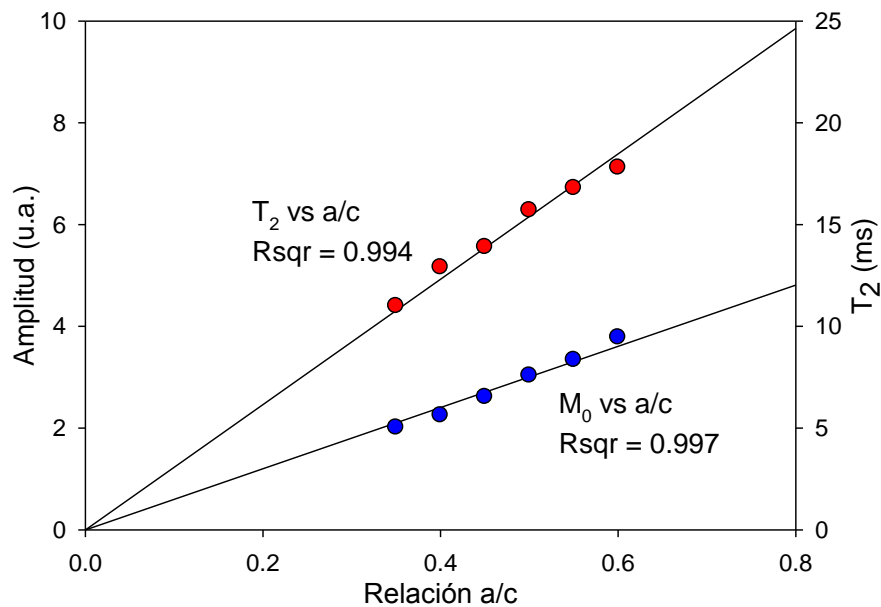


Figura 4.2 Relación la amplitud de la señal de RMN y T_2 , con la cantidad de agua en las pastas de cemento

4.2 Cambios en cantidad de agua evaporable en pastas durante la hidratación

Los resultados del cambio en la cantidad de agua evaporable (M_{0T_2}) en las pastas de cemento estudiadas a 0, 1 y 7 días se presentan en la Figura 4.3. Se observa una disminución en la amplitud de la señal, lo cual indica el consumo de agua evaporable como resultado del progreso de la hidratación. A la edad de 7 días solo en las muestras con relaciones a/c= 0.50, 0.55 y 0.60 se detectó señal, debido a

que inicialmente contienen una mayor cantidad de agua comparadas con las relaciones a/c bajas.

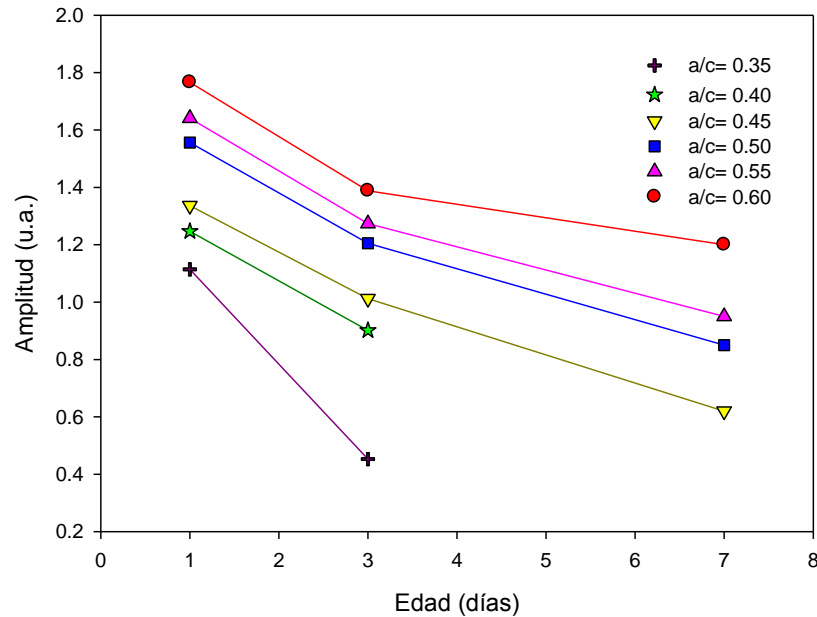


Figura 4.3 Variación de la amplitud de la señal a 0, 1 y 7 días para las distintas pastas

4.3 Relación entre el tiempo de relajación T_2 y ancho de grietas

Como se puede observar en la distribución de T_2 (Figura 4.4), en todos los especímenes se encuentra un $T_2 = 2.5 \times 10^3 \mu s$, que corresponde a los poros gel y capilares. El T_2 correspondiente al segundo pico, incrementa su valor a medida que se incrementa el ancho de grieta. Es importante señalar que el T_2 de la grieta tiene una tendencia a comportarse como agua en estado libre con un $T_2 = 3.76 \times 10^6 \mu s$. Esto es lógico debido a que entre mayor sea el espacio que confina al agua, menor será la interacción de las moléculas de agua con las paredes de la grieta y por lo tanto la relajación será menos eficiente.

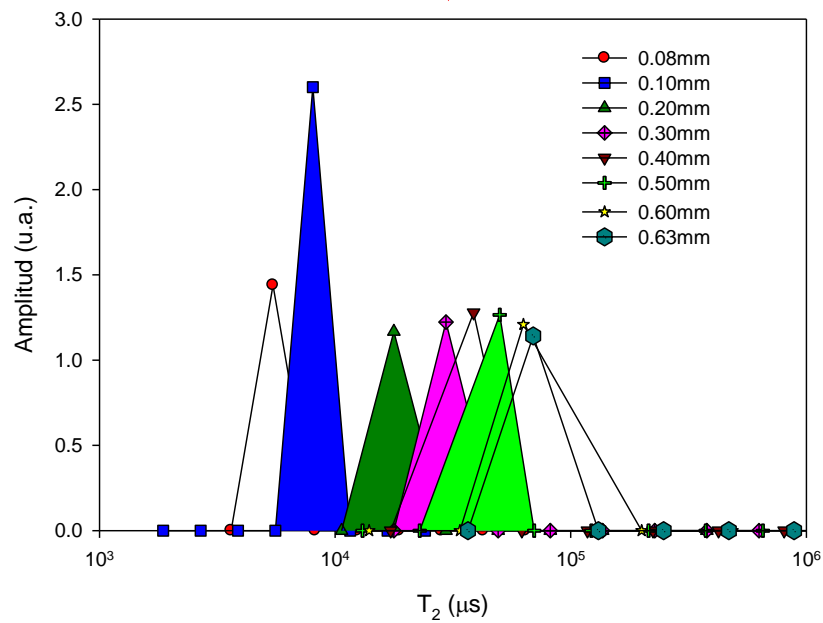
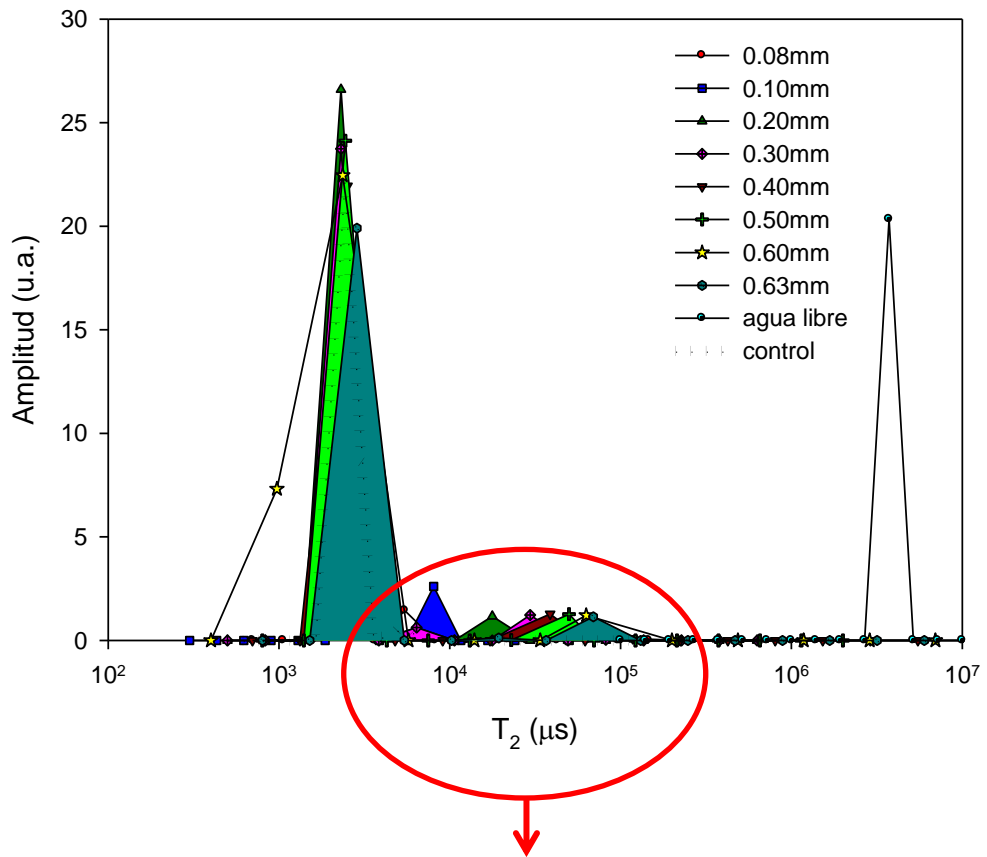


Figura 4.4 Picos característicos para diferentes anchos de grieta

En la Figura 4.5 podemos observar una relación lineal entre T_2 en el cual es encontrado el segundo pico y el ancho de grieta, con un coeficiente de correlación $r^2=0.997$. Este resultado es muy importante ya que permitirá de una manera sencilla relacionar los tiempos de relajación T_2 con el tamaño de los poros, sin necesidad de conocer previamente la relaxividad de la superficie.

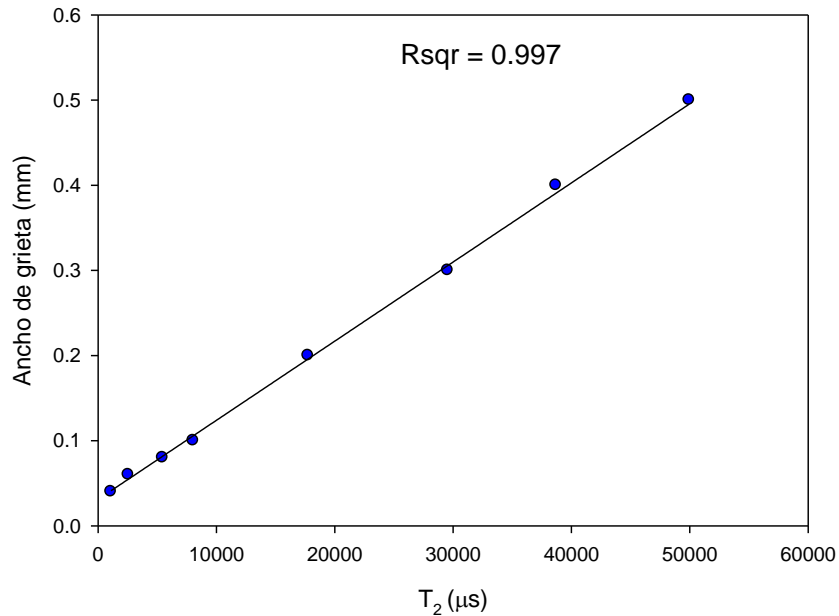


Figura 4.5 Relación entre el ancho de grieta y el tiempo de relajación T_2

Se requiere realizar un mayor número de mediciones con anchos de grietas más pequeños, para poder resolver el tamaño de microporos capilares y poros gel.

4.4 Relación entre el grado de hidratación y T_2

En la Figura 4.6 se muestra el grado de hidratación a diferentes edades y tipos de curado para relaciones $a/c = 0.50$ y 0.60 . Se puede observar que con la cantidad de agua adicional que tenían los curados saturado y sellado-saturado tuvieron mejores condiciones para que se llevaran a cabo las reacciones de hidratación, en comparación con los especímenes con curado sellado.

El grado máximo de hidratación obtenido en las pastas de cemento durante 28 días fue de 63.6% para la relación 0.50 y 70.6% para la relación 0.60. En los especímenes con diferentes condiciones de curados su grado de hidratación máximo obtenido fue de 52.2% para el sellado, 53.7% para el saturado y 54.6% para el curado sellado-saturado en la relación 0.50 y de 58.1% para el sellado, 61.0% para el saturado y 61.5% en la relación 0.60. De acuerdo a la bibliografía, para una relación $a/c = 0.63$ se obtendría un grado de hidratación del 75% a 28 días (Mehta y Monteiro, 2006), que demuestra la coherencia de los resultados obtenidos en esta investigación.

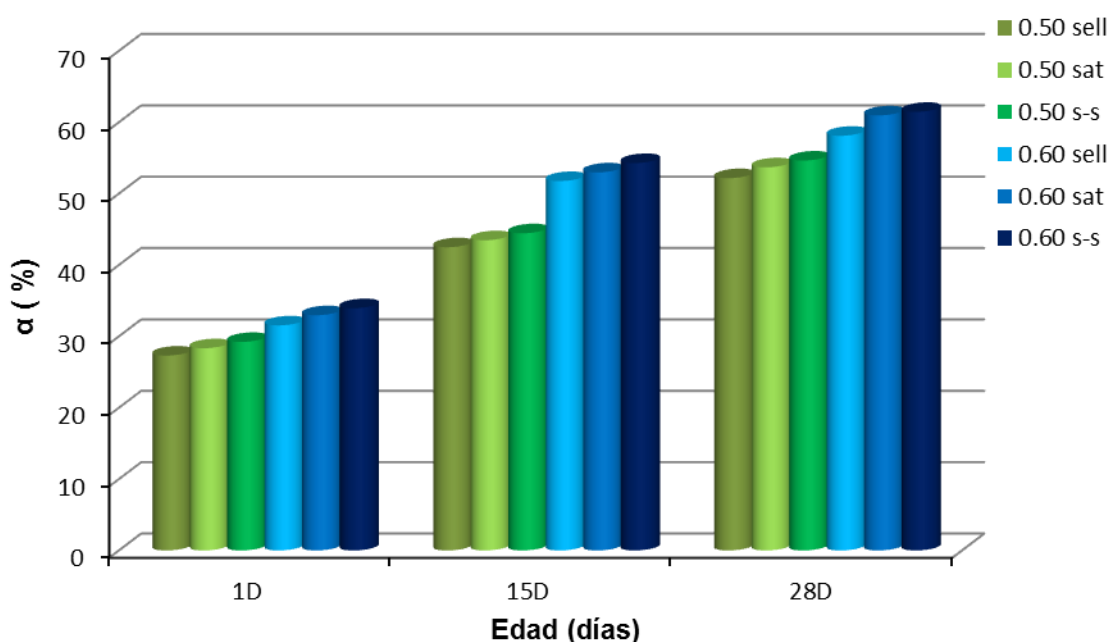


Figura 4.6 Grado de hidratación (α) para una relación $a/c = 0.50$ y 0.60 , con tres tipos de curado sellado (sell), saturado (sat) y sellado-saturado (s-s) a 3 edades 1, 15 y 28 días (1D, 15D y 28D)

En las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se muestra el decaimiento de la señal a diferentes edades y tipos de curado para relaciones $a/c = 0.50$ y 0.60 . También se puede observar que para los curados saturado y sellado-saturado se tiene una amplitud de la señal mayor comparada con la que se muestra para el curado sellado, lo cual es debido a que en este último curado no se le agregó agua extra a la pasta.

La amplitud de la señal no se podría considerar como una indicación confiable del grado de hidratación, ya que el contenido de agua puede disminuir también por efecto del secado.

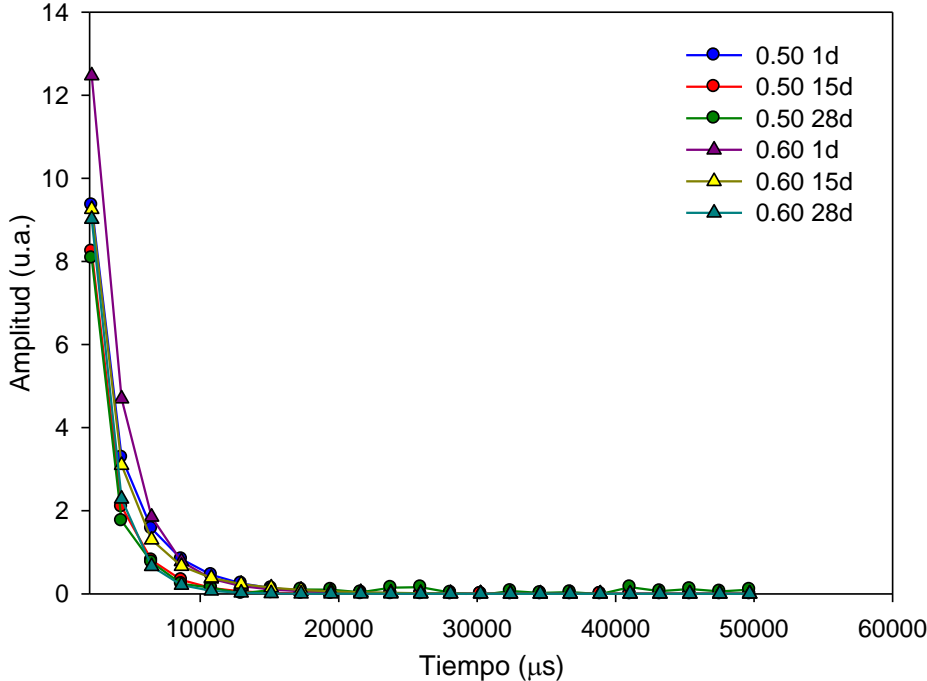


Figura 4.7 Decaimiento exponencial para un curado sellado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días

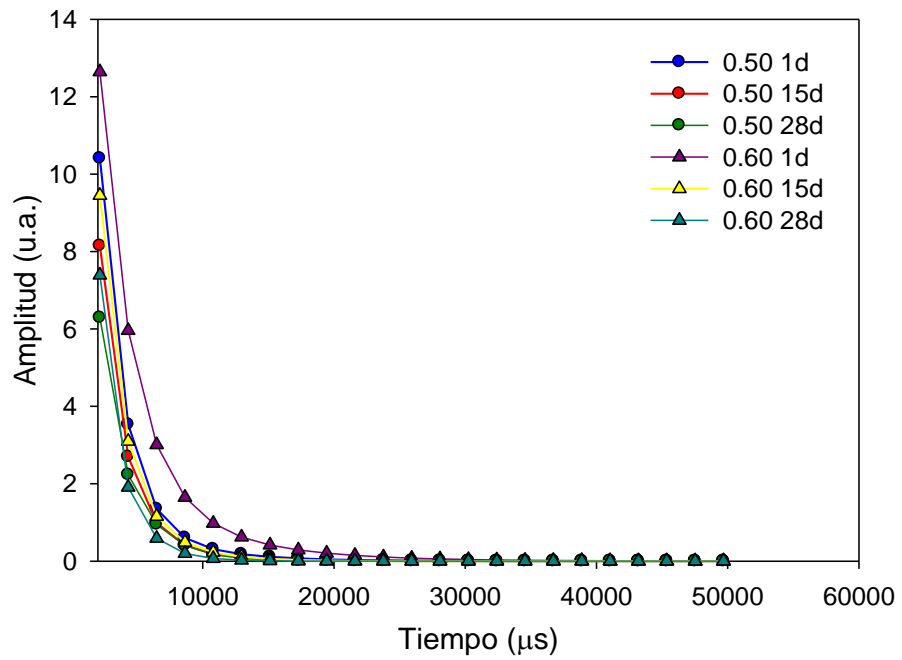


Figura 4.8 Decaimiento exponencial para un curado saturado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días

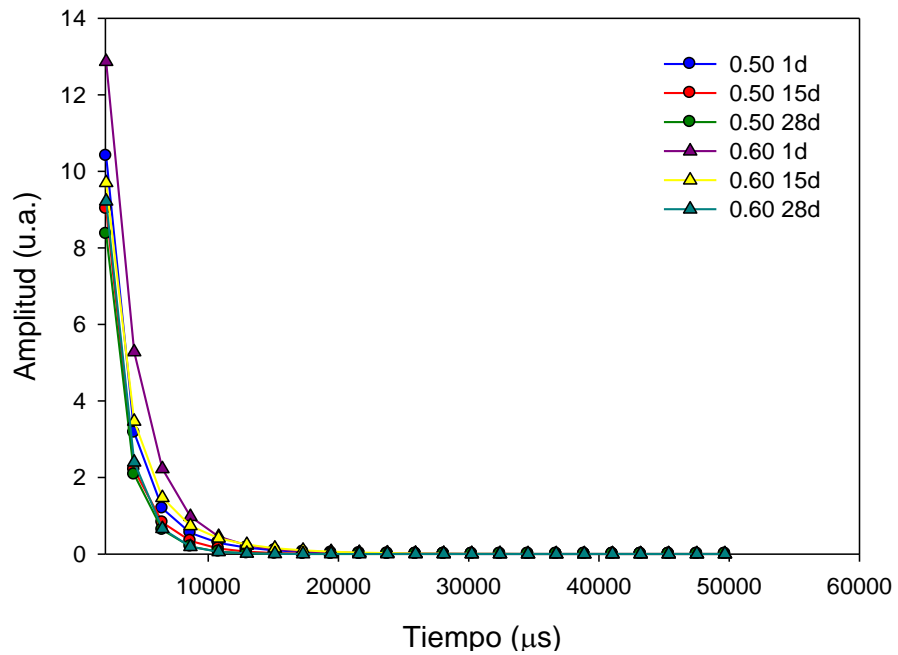


Figura 4.9 Decaimiento exponencial para un curado sellado-saturado, con a/c 0.50 y 0.60, para 1, 15 y 28 días

En la Tabla 4.1 se muestran las dos componentes extraídas de los decaimientos de la magnetización transversal mostrados en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9.

Tabla 4.1 Componentes T_{21} y T_{22} extraídas del decaimiento de magnetización transversal

Especimen	Edad			
	0.50 SELLADO	1 día	15 días	28 días
T_{21} (μ s)	1930	1180	799	
T_{22} (μ s)	3730	2530	1870	
α (%)	27	42	52	
0.50 SATURADO				
T_{21} (μ s)	1780	1230	1200	
T_{22} (μ s)	5120	3830	2240	
α (%)	28	43	54	
0.50 SELL-SAT				
T_{21} (μ s)	2090	1980	1650	
T_{22} (μ s)	4590	1460	1260	
α (%)	29	44	55	
0.60 SELLADO				
T_{21} (μ s)	5590	4760	2120	
T_{22} (μ s)	2080	1510	1210	
α (%)	32	52	58	
0.60 SATURADO				
T_{21} (μ s)	2430	1560	1040	
T_{22} (μ s)	6970	3320	2090	
α (%)	33	53	61	
0.60 SELL-SAT				
T_{21} (μ s)	6000	4750	1970	
T_{22} (μ s)	2320	1650	1370	
α (%)	34	54	62	

Las Figuras 4.10 a 4.15 muestran la relación entre el grado de hidratación y el tiempo de relajación transversal T_2 . Se observa una relación inversamente proporcional, debido a que a medida que en el espécimen se llevan a cabo las reacciones de hidratación, y se reduce el tamaño de los poros, el tiempo de relajación disminuye, de acuerdo a la ecuación 3.4. Estos resultados son importantes porque demuestran el potencial de la técnica de RMN para monitorear el progreso de la hidratación de materiales basados en cemento de manera no destructiva. Esto comprueba la hipótesis del que el tiempo de relajación T_2 de RMN es una indicación del grado de hidratación en la pasta de cemento.

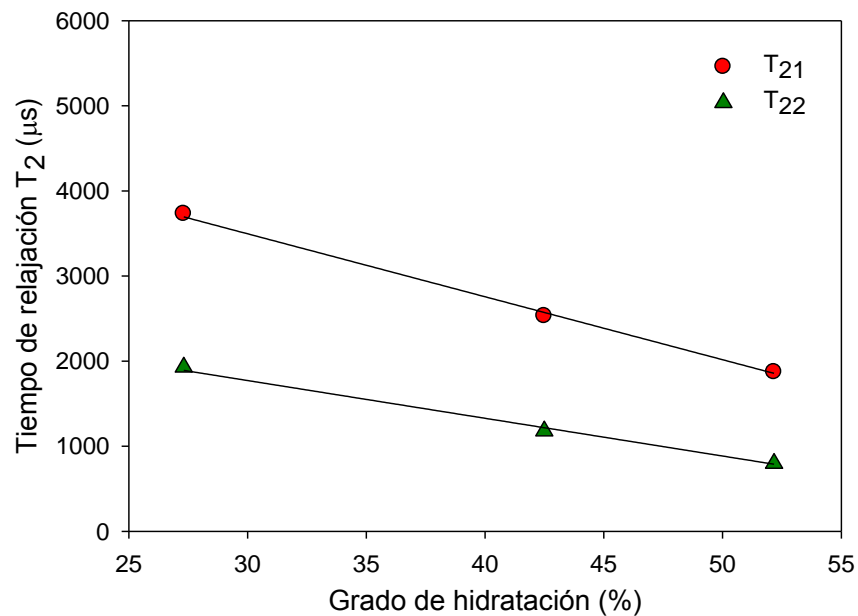


Figura 4.10 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades

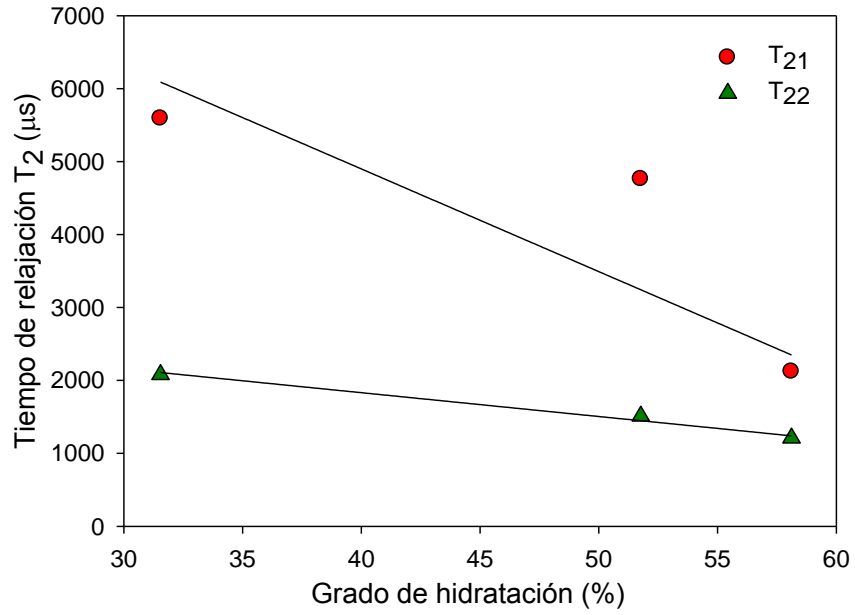


Figura 4.11 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades

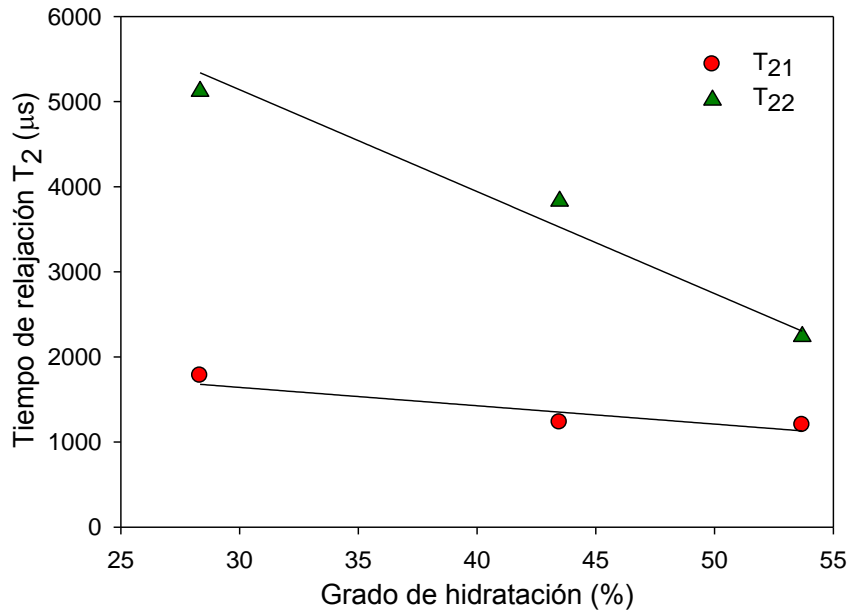


Figura 4.12 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades

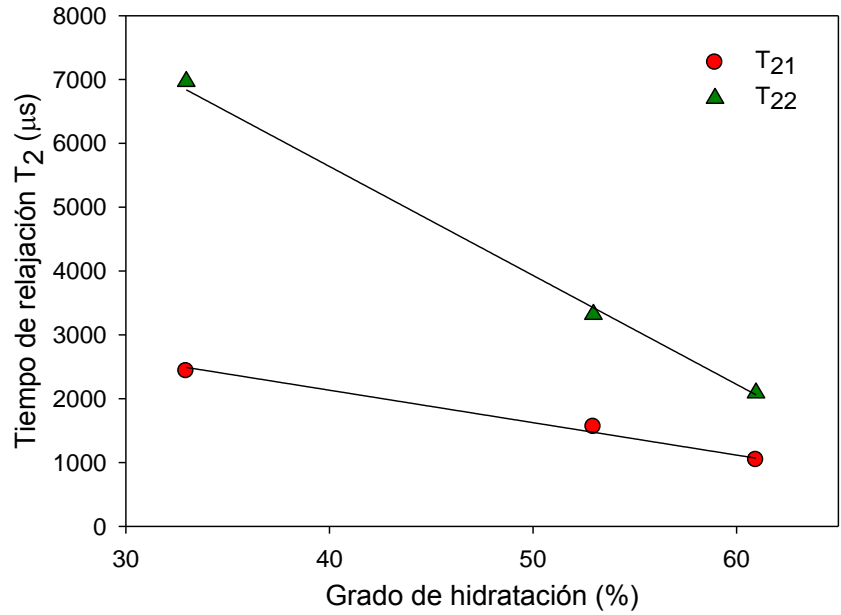


Figura 4.13 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades

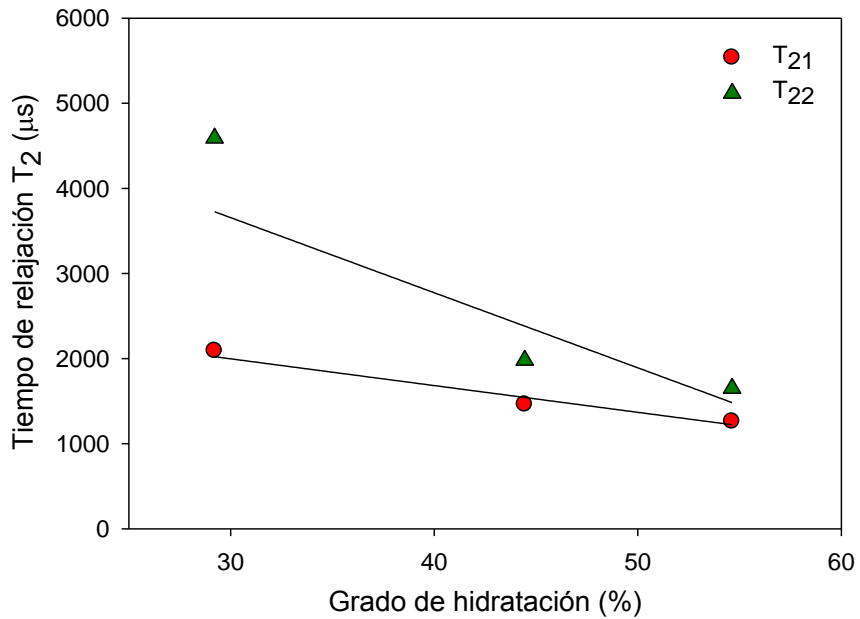


Figura 4.14 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades

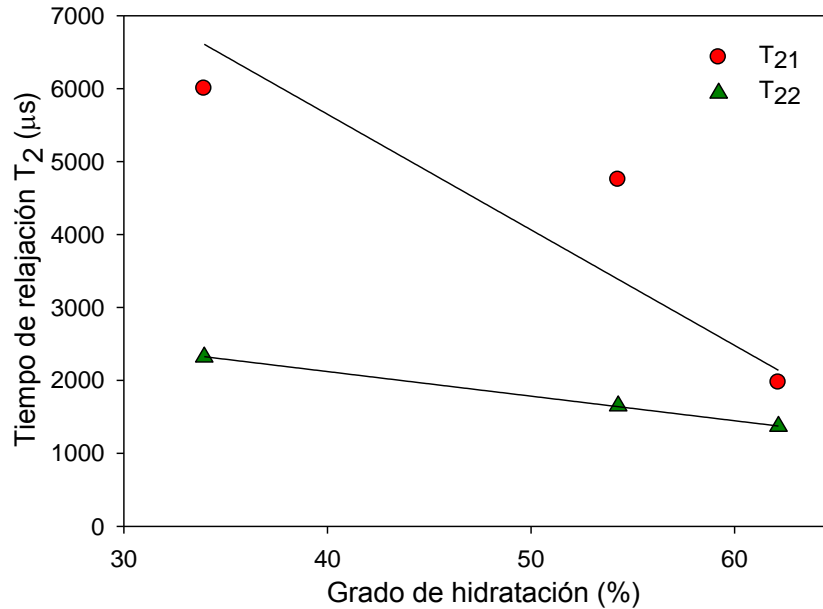


Figura 4.15 Relación entre el grado de hidratación (α) y el tiempo de relajación transversal T_2 para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades

4.5 Distribución de T_2 y la distribución de tamaño de poros

El decaimiento de la magnetización transversal fue procesado por medio de la transformada inversa de Laplace, lo cual permitió resolver dos componentes de T_2 . La componente larga se considera relacionada con los poros capilares y la corta con los poros gel (Gorce y Milestone, 2007).

En la Figura 4.16 para la pasta con relación a/c = 0.50, la distribución de T_2 se extiende sobre dos órdenes de magnitud después de 1 día. Una amplitud menor se observa por encima de $3.73 \times 10^3 \mu s$ que se asigna al agua en grandes poros capilares mientras una amplitud mayor está por debajo de $1.93 \times 10^3 \mu s$ se atribuye a las moléculas de agua en los entornos más limitados de poros de gel (Gorce y Milestone, 2007). En esta etapa, ya existe una cantidad significativa de H-S-C. Después de 15 días, los poros grandes capilares inicialmente presentes van disminuyendo en cantidad y volumen, aumentando la porosidad gel.

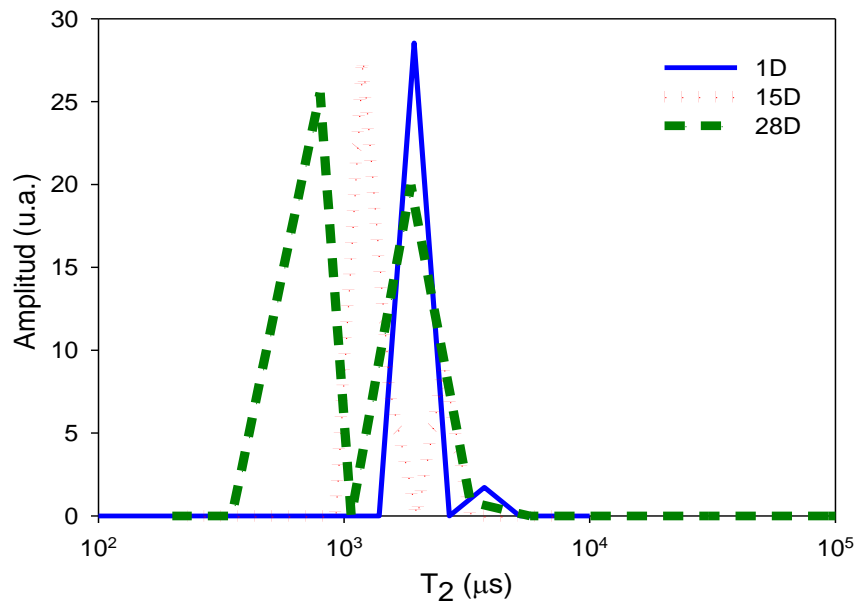


Figura 4.16 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades

La distribución de T₂ se va extendiendo hacia valores más pequeños de T₂ ahora se centra alrededor de $1.1 \times 10^3 \mu s$. Después de 28 días, la distribución cambia con la población de poro principal a $0,7 \times 10^3 \mu s$.

En la Figura 4.17 para la pasta con relación a/c 0.60, se observa un pico asignado a grandes poros capilares, que se encuentra a $2.08 \times 10^3 \mu s$ y $5 \times 10^3 \mu s$ después de 1 día. La amplitud del primer pico es mayor que la observada para la pasta 0.50 y su relajación es más lenta. Esto es lógico debido a una mayor cantidad de agua en los poros capilares por su relación a/c mayor.

Después de 15 días, la población de poros capilares grandes disminuye a $4 \times 10^3 \mu s$ y $1.51 \times 10^3 \mu s$, este último tiempo indica que se está formando más H-S-C. La mayoría de los poros capilares iniciales ubicados alrededor de $5 \times 10^3 \mu s$ y $2 \times 10^3 \mu s$ desaparecen. Después de 28 días, los poros capilares grandes ya no son

predominantes. El agua cada vez es más restringida a poros más pequeños, como lo indica el aumento de la población concentrada en $1 \times 10^3 \mu\text{s}$.

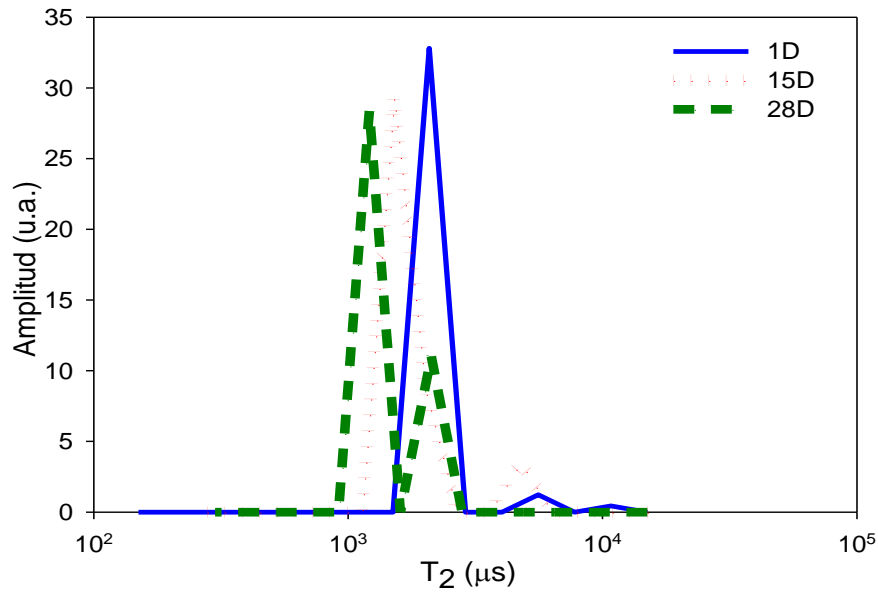


Figura 4.17 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades

Con base en lo anterior, se concluye que el cambio en T_2 indica una reducción del tamaño de los poros, como se esperaba. Esto permite también la observación de los efectos de los regímenes de curado en el desarrollo de la microestructura con el tiempo.

En las figuras de la 4.18 a 4.21 todos los curados presentan una disminución en la distribución de T_2 a medida que aumenta su edad, y varían en la amplitud.

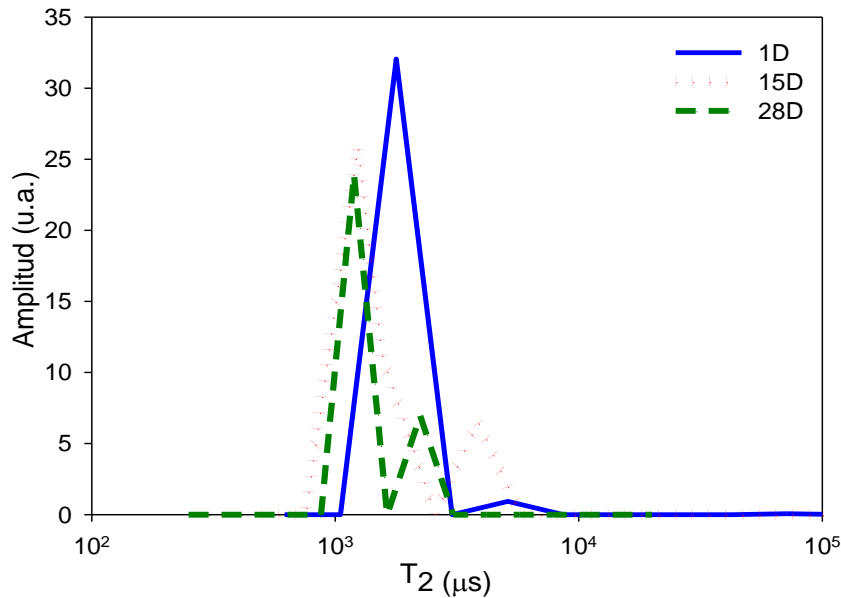


Figura 4.18 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades

Para el curado saturado la distribución de T_2 se encontró inicialmente centrada en $1.78 \times 10^3 \mu s$ y $4.18 \times 10^3 \mu s$ para 0.50, $2.43 \times 10^3 \mu s$ y $6.97 \times 10^3 \mu s$ para 0.60 (Figuras 4.18 y 4.19).

En los especímenes con curado sellado-saturado (Figuras 4.20 y 4.21), se observan dos picos centrados en $2.09 \times 10^3 \mu s$, $4.59 \times 10^3 \mu s$ para la relación a/c 0.50 y $2.32 \times 10^3 \mu s$, $5.82 \times 10^3 \mu s$ para 0.60. Comparado los valores anteriores con la gráfica para distintos anchos de grieta se puede inferir que se tienen diámetros de poro alrededor de 0.06mm a 0.08mm para T_2 entre el rango de $1.10 \times 10^3 \mu s$ y $5.46 \times 10^3 \mu s$.

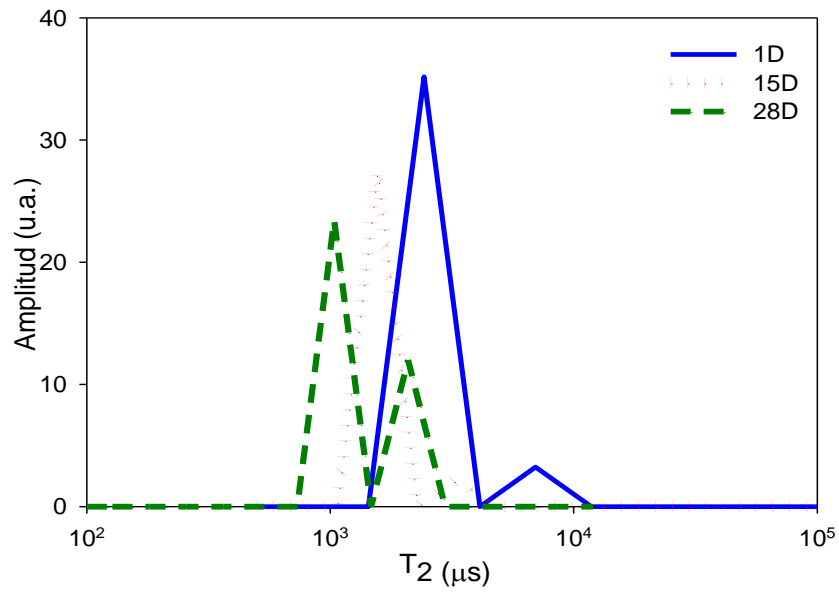


Figura 4.19 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades

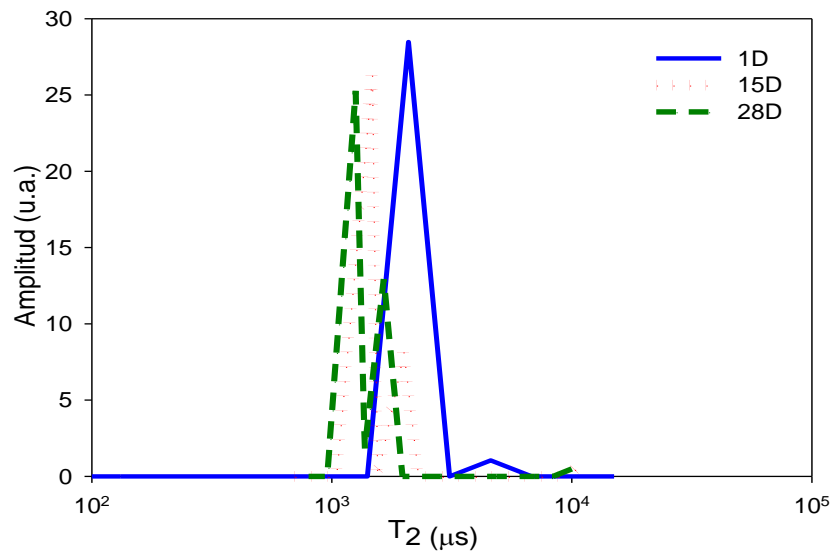


Figura 4.20 Picos característicos para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades

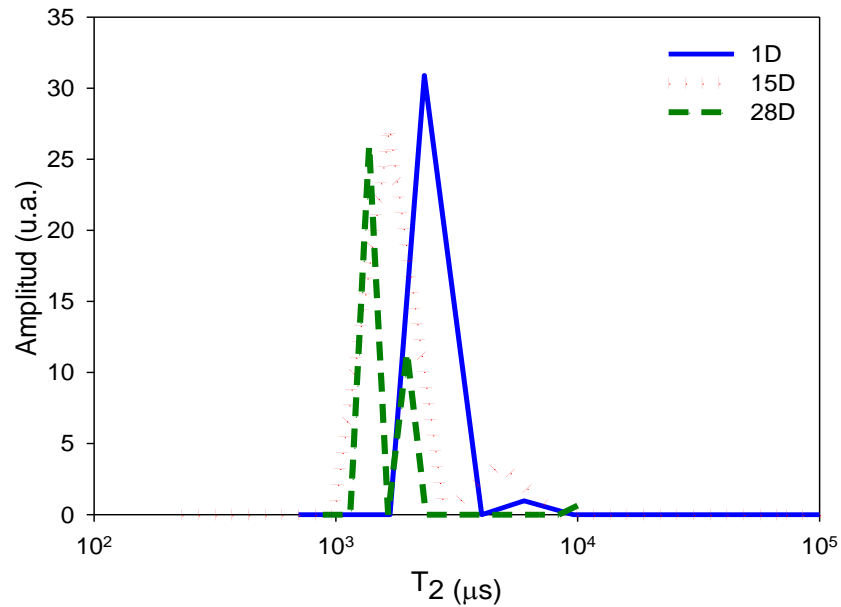


Figura 4.21 Picos característicos para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades

El T_2 obtenido por medio de la transformada inversa de Laplace se corroboró con el T_2 adquirido con el ajuste de la sumatoria de dos exponenciales. Comparando ambos métodos se obtuvo un coeficiente de correlación $r^2 = 0.9958$, como se muestra en la Figura 4.22. Esto indica que cualquiera de los dos métodos es confiable, siendo el más simple de realizar el de suma de exponenciales.

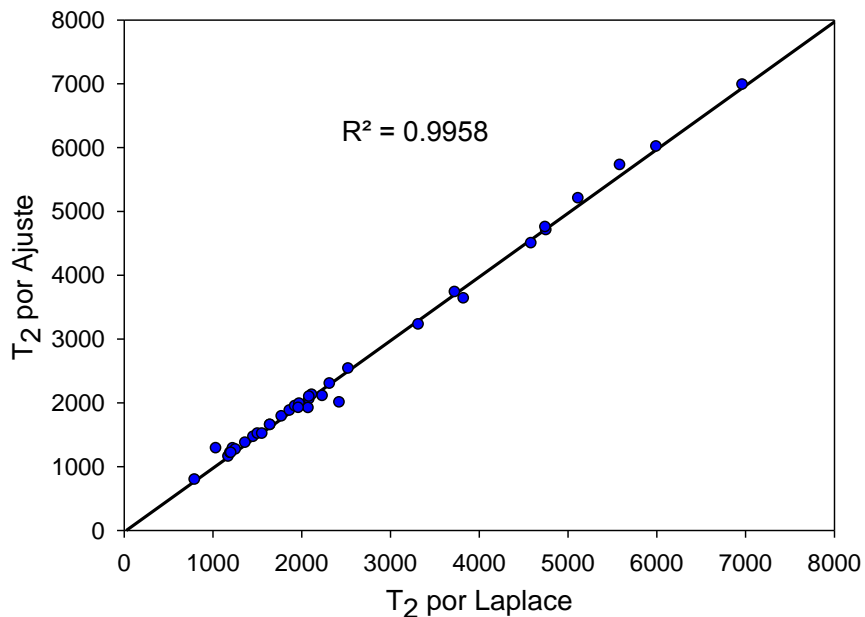


Figura 4.22 Correlación entre las componentes analizadas con el ajuste de datos a la ecuación 2.4 y transformada inversa de Laplace

Con relación a la técnica BET, las Figuras 4.23 y 4.24 muestran un diámetro de poro promedio de 9 nm y 10 nm para las pastas curadas selladas con relación $a/c = 0.50$ y 0.60 , respectivamente. A medida que las pastas maduraron, el diámetro medio de poro y la porosidad disminuyen, esto ya se esperaba debido a que al inicio de la hidratación las pastas contienen poros grandes que posteriormente se llenan con los productos de hidratación. Los especímenes con curado saturado mostraron un diámetro de poro promedio de 8 nm y 10 nm correspondientes a las pastas con relación $a/c = 0.50$ y 0.60 , respectivamente (Figuras 4.25 y 4.26). Por último en los especímenes con curado sellado-saturado su tamaño de poro promedio se encontró en 10nm y 11nm correspondientes a las pastas con relación $a/c = 0.50$ y 0.60 , respectivamente (Figuras 4.27 y 4.28).

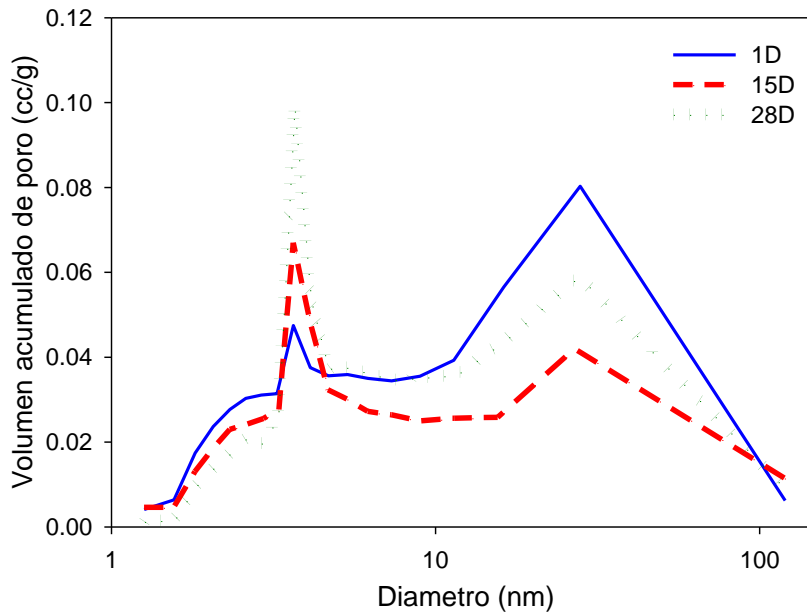


Figura 4.23 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado sellado a 3 edades

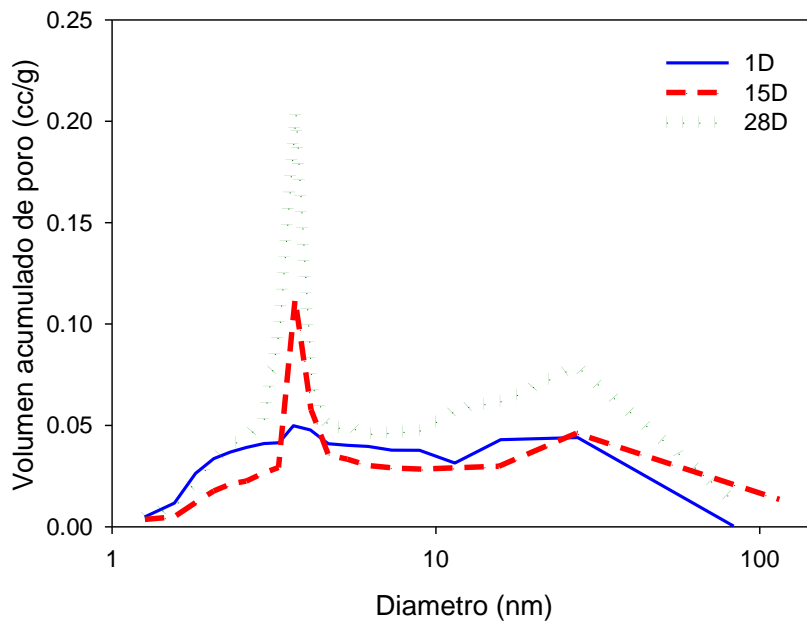


Figura 4.24 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado sellado a 3 edades

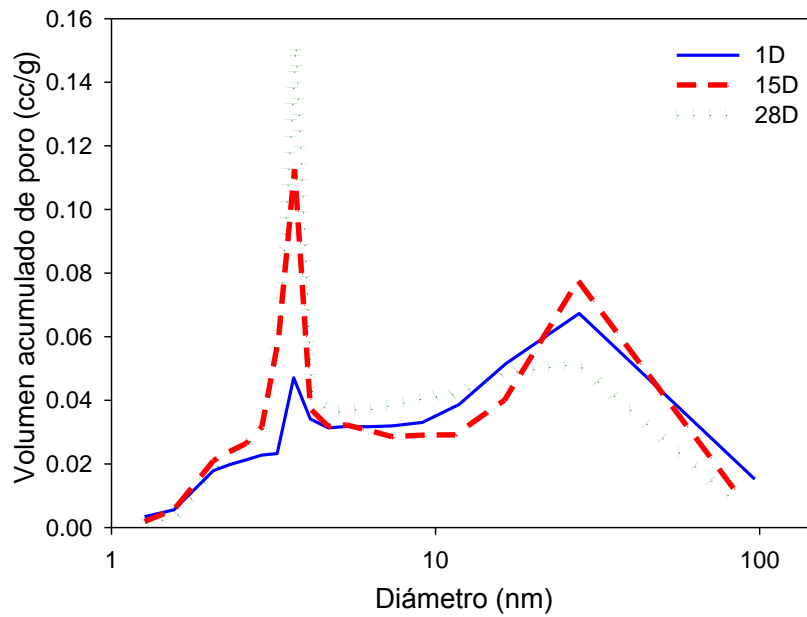


Figura 4. 25 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado saturado a 3 edades

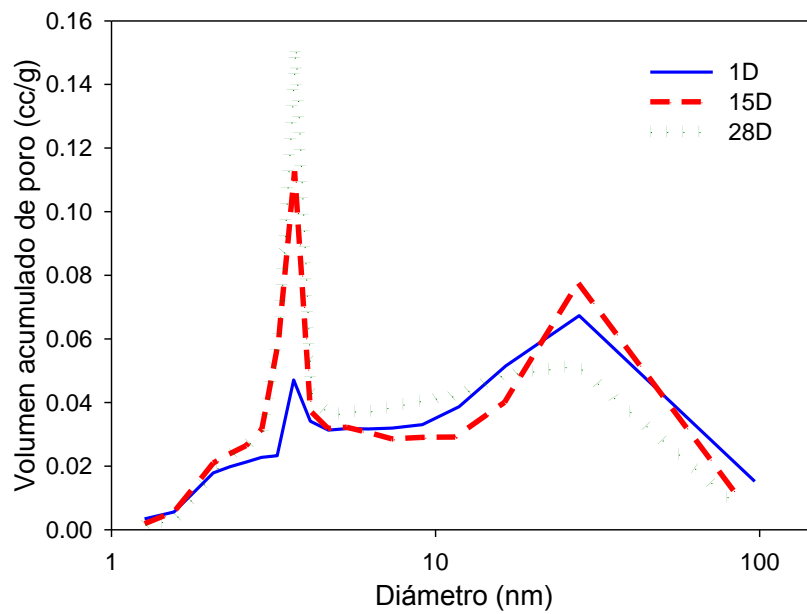


Figura 4.26 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado saturado a 3 edades

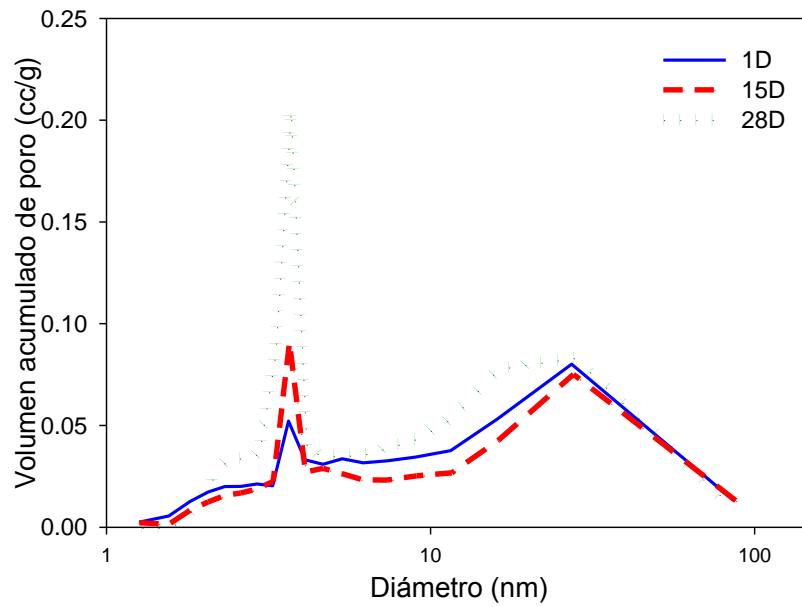


Figura 4.27 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.50 y curado sellado-saturado a 3 edades

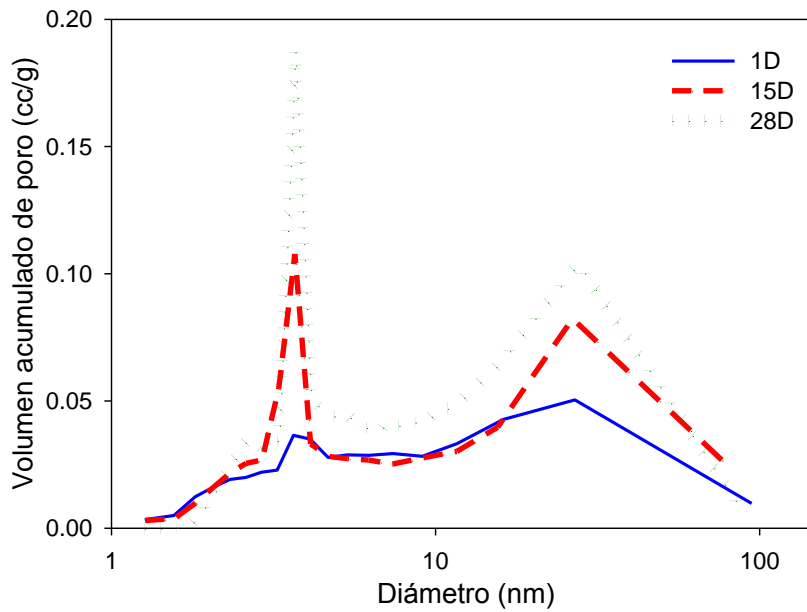


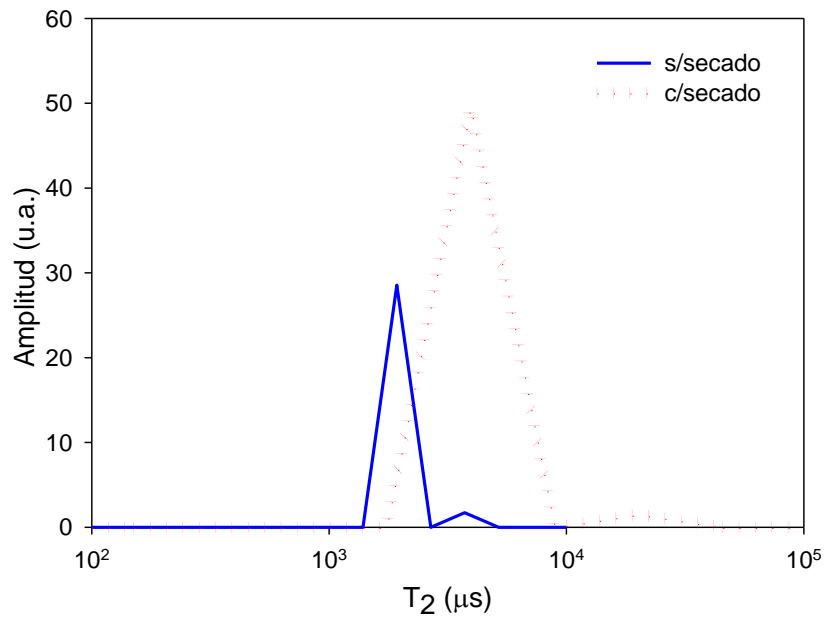
Figura 4.28 Distribución de tamaño de poro por BET para una relación a/c 0.60 y curado sellado-saturado a 3 edades

Con relación a todos los especímenes analizados con la técnica BET, mostraron dos picos el primero hace referencia a los poros gel y el segundo a los poros capilares con un diámetro de poro promedio entre los 7nm y 13nm. Los especímenes en ambas relaciones 0.50 y 0.60 con los distintos curados y edades de prueba, mostraron una tendencia de disminuir su diámetro de poro promedio a medida que avanza su edad. Comparando los resultados obtenidos por RMN y por BET, se observa en ambos la misma tendencia en la reducción de tamaño de poros.

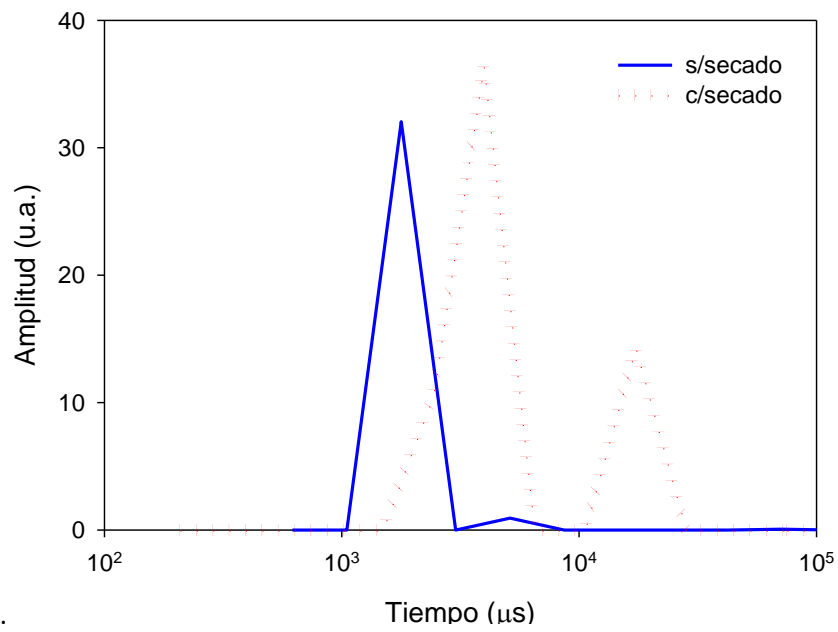
Es importante mencionar que el secado de los especímenes requerido en las técnicas de porosimetría de mercurio y BET cambia la microestructura del material. Esto se demuestra en la Figura 4.29 a, b y c, donde se presentan la distribución de tiempos de relajación en pastas secadas en horno a 60°C. Se observa el desplazamiento de la distribución de T_2 original sin secado, hacia la derecha cuando ya fue sometido a dicho proceso, generando microagrietamiento en las pastas de cemento.

Este fenómeno se presentó se presentó en todos los especímenes, dando lugar a un aumento en la distribución de T_2 para los poros, la amplitud aumentó debido a que las muestras secadas fueron resaturadas con agua.

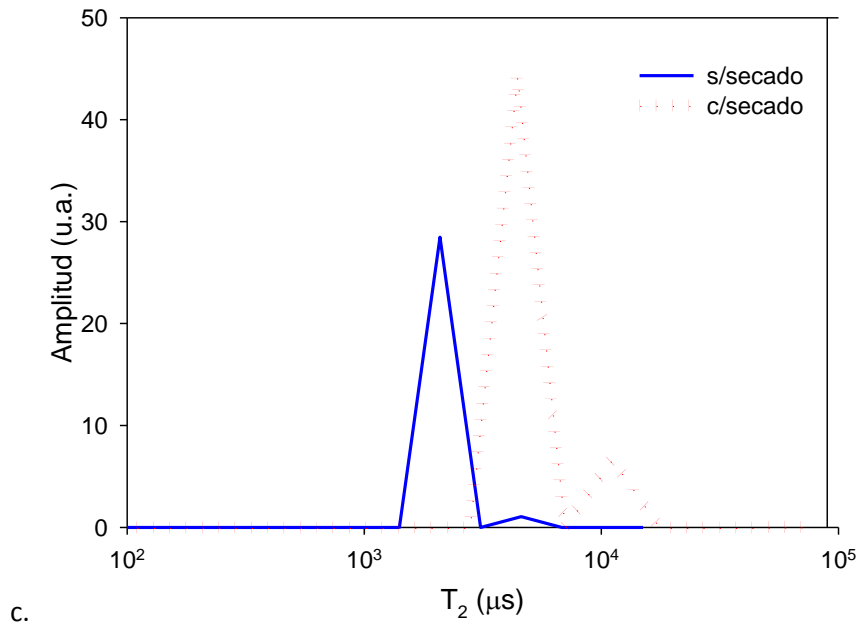
Con lo anterior podemos confirmar que la técnica de RMN es confiable debido a que monitorea el material sin ningún pre-tratamiento que afecte su microestructura.



a.



b.



c.

Figura 4.29 Comparación entre especímenes uno con secado a 60°C y el segundo sin secado para especímenes con relación a/c 0.50, tres tipos de curado a 1d (a, b y c).

La comparación entre los picos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear y los obtenidos con BET, indica una concordancia entre las dos gráficas debido a que en ambas encontramos dos picos parecidos, el primero hace referencia a los poros gel y el segundo a los poros capilares (Figura 4.30). Sin embargo, debido a que los métodos son diferentes no se puede obtener una relación específica entre el tamaño de poro y el tiempo de relajación de cada componente.

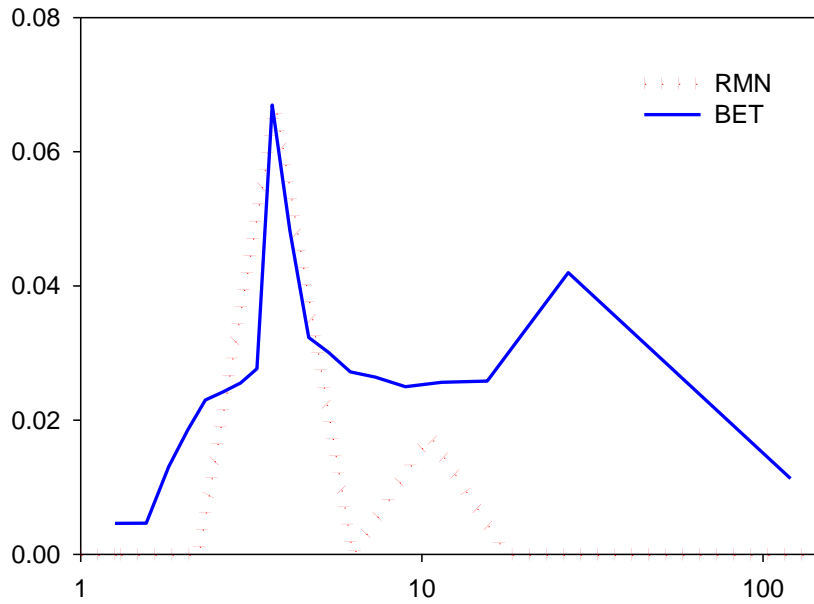


Figura 4.30 Comparación entre picos obtenidos con las técnicas de RMN y BET

4.6 Velocidad de pulso ultrasónico (VPU) y T_2

Los resultados de VPU se presentan en la Figura 4.31. Se observa que para las pastas con relación $a/c = 0.50$, los valores de VPU son más altos indicando, como se espera, una matriz más densa que aquellos con relación $a/c = 0.60$. También se observa un incremento de los valores de VPU con respecto al tiempo, producto de la hidratación del cemento que reduce la porosidad y por lo tanto incrementa la resistencia del material.

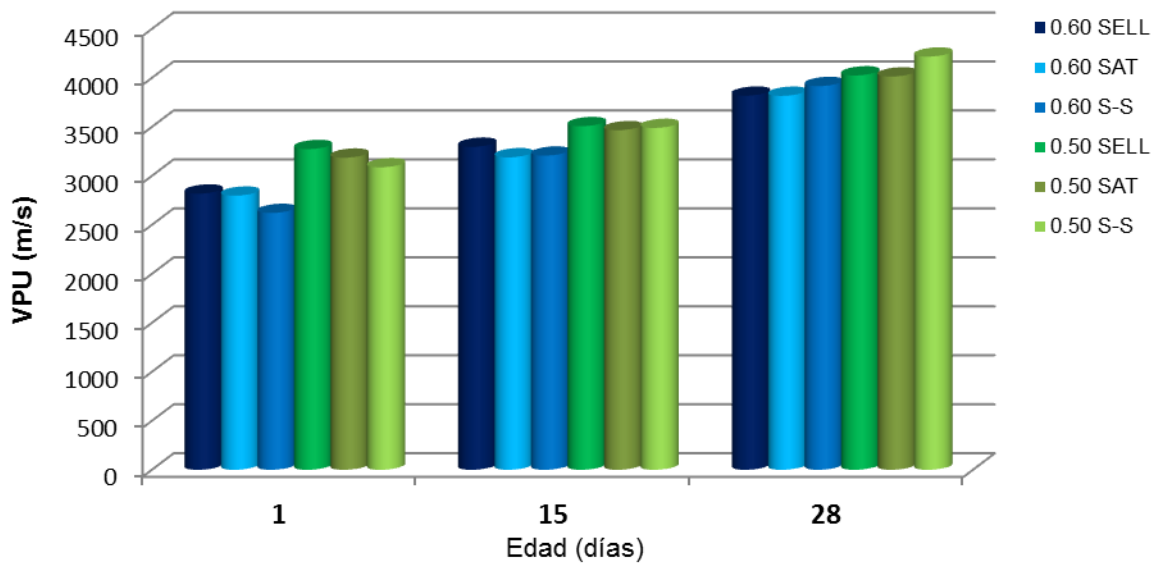


Figura 4.31 Velocidad de pulso ultrasónico (VPU) para una relación a/c 0.50 y 0.60 con tres tipos de curado y 3 edades

En la Figura 4.32 se muestra la relación entre la velocidad de pulso ultrasónico que es una medida indirecta de la resistencia mecánica a la compresión (Trtnik, Kavcic y Turk, 2009) y los tiempos de relajación T_2 . Se observa que a mayor tiempo de relajación (menor grado de hidratación) corresponde una menor velocidad de pulso ultrasónico, que corresponde a un material menos denso de menor resistencia a la compresión.

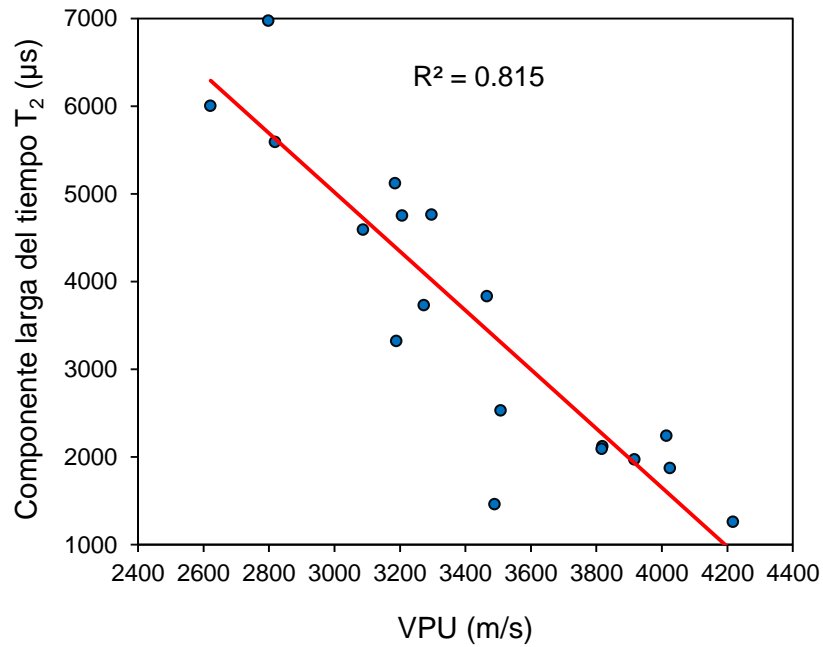


Figura 4. 32 Relación entre la velocidad de pulso ultrasónico (VPU) y la componente larga del tiempo de relajación transversal (T₂), para relaciones a/c 0.50 y 0.60 con tres tipos de curado y 3 edades

Conclusiones

La relación entre la amplitud de la señal de CPMG obtenida con el Kea y la cantidad de agua evaporable en las pastas es lineal, con un coeficiente de determinación de 0.995.

La relación entre los tiempos de relajación y el ancho de grieta es lineal con un $r^2=0.997$. A medida que incrementa el ancho de grieta incrementa el tiempo de relajación T_2 acercándose al comportamiento del agua en estado libre.

La distribución de tamaño de poro obtenida con RMN muestra una disminución de T_2 , lo que indica una reducción del tamaño de poros y una reducción de la cantidad de agua evaporable ambos causados por la hidratación.

Con relación a los distintos tipos de curado el comportamiento de la microestructura en el curado sellado mostró en la transformada inversa de Laplace, T_2 mayores que nos indican que existe una distribución de tamaño de poro mayor debido a la falta de agua para que se llevaran a cabo las reacciones de hidratación, caso contrario en el curado saturado y sellado saturado.

La relación entre el tiempo de relajación T_2 y el grado de hidratación es inversamente proporcional, debido a T_2 disminuye cuando el grado de hidratación aumenta y viceversa. También la distribución de tiempos de relajación es una derivación de la distribución de tamaño de poros que se forman a medida que avanza la hidratación de las pasta de cemento.

El microgrietamiento causado por el secado en las pastas de cemento se evitan con el uso de la RMN, debido a que no requiere un pre-tratamiento como las técnicas convencionales.

La comparación entre los picos obtenidos mediante las dos técnicas RMN y BET, hay una concordancia entre ambas técnicas debido a que se encontraron dos picos parecidos, sin embargo debido a que los métodos son diferentes no se obtuvo una relación específica entre el tamaño de poro y el tiempo de relajación de cada componente.

La VPU está relacionada con los tiempos de relajación T_2 de manera inversa. Esto indica una mayor resistencia a la compresión debido a que la VPU es una medida indirecta de la resistencia a la compresión.

Recomendaciones

Al término del presente trabajo se recomienda lo siguiente:

Es necesario determinar el tiempo de relajación T_2 de anchos de grietas más pequeñas para poder calibrar la pendiente obtenida en el apartado 4.3, y así dimensionar el tamaño de los poros en función de T_2 .

Referencias

Amen, D K H 2011, 'Degree of Hydration and Strength Development of Low Water-to-Cement Ratios in Silica Fume Cement System', Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS, vol. 11, no. 5, pp. 10-17

Bentz, D P 2000, 'CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package', Gaithersburg: Building and Fire Research Laboratory - National Institute of Standards and Technology.

Bentz, D P 2006, 'Quantitative comparison of real and CEMHYD3D model microstructures using correlation functions', Cement and Concrete Research, vol.36, pp. 259 – 263

Bentz, D P & Garboczi, E J 1991, 'Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructure model', Cement and Concrete Research, vol.21, no. 2, pp. 325– 344.

Blinic, R M, Burgar, M, Lahajnar, G, Rozmarin M, Rutar V 1998, 'NMR Relaxation Study of Adsorbed water in cement and C₃S pastes', Journal of Ceramic Society, vol. 61, no. 1-2, pp. 35-37.

Blümich B 2008, 'Mobile single-sided NMR', Journal Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 52, pp. 197–269

Brouwers, H J H 2004, 'The work of Powers and Brownar revisited: part 1, Cement and Concret, vol. 34, pp. 1697-1716

Brunauer, S 1959, 'The surface energy of tobermorite', Canadian Journal of Chemistry, vol. 37, pp. 714-724

Cano-Barrita, P.F de J. & et al. 2009, 'Embedded NMR sensors to monitor evaporable water loss caused by hydration and drying in Portland cement mortar', Cement and Concrete Research, vol. 39, pp. 324-328

Castañeda. H O 2006, 'Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico', Ingeniería, Investigación y Tecnología UNAM, vol. 7 no. 001 pp. 57-70

Chen, S et al. 2010, 'Magnetic resonance for downhole complex-lithology earth formation evaluation', New Journal of Physics, vol. 13, pp. 14

Coates, G R et al. 1999, NMR LOGGING; Principles & Applications', Halliburton Energy Services Houston

Cusson, D & Isgor, B 2004, 'Durability of concrete structures: prevention, evaluation, inspection, repair and prediction', Canadian Civil Engineer, vol. 21, no. 2, pp. 4-5,

Espejo, H & Ruch, M 2004, 'A history of non-destructive testing in Argentina', The British Institute of Non-Destructive Testing (BINDT), vol. 4, no. 12, pp. 723-726.

Fagerlund, G 2009, 'Chemically bound water as measure of degree of hydration', Lund Institute of Technology Division of Building Materials

Feldman, R F & Sereda, P J 1970, 'A new model for hydrated Portland cement and its practical implications', Engineering Journal, vol.53, no. 8/9 pp. 53-59

Fort, R & Rodríguez J 2001, 'Prospección ultrasónica para determinar el deterioro de la Estela de Barros', III Congreso Nacional de Arqueometría, serie abierta 50, pp. 49-58

Friedemann, K, Stallmach, S, Kärger, K 2006, 'NMR diffusion and relaxation studies during cement hydration. A non-destructive approach for clarification of the mechanism of internal post curing of cementitious materials'. Journal of Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 818-825

Gálvez, M M et al. 2005,'Calculo de T1 y T2 in vitro', Revista Chilena de Radiología, vol. 11, no. 3, pp. 109-115.

Galvosas P & Callaghan P T 2010, 'Multi-dimensional inverse Laplace spectroscopy in the NMR of porous media', C. R. Physique, vol. 11, pp. 172-180

García-Cortés, A et al. 2009, 'Estudio de alta resolución del registro lacustre del sondeo FU-1', Proyecto CICYT CGL-2004-06212/BTE Estudio Paleoclimático del mar de Fuentillejo, pp. 1-86

Giraldo, M M & Tobón, J I 2006, 'Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación'. Dyna, Redalyc. vol.73, no. 148, pp. 69-81

Gómez-Villalba LS et al. 2011, 'Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. Ministerio de Cultura, pp. 10-14

Gómez-Villalba, L.S et al. 2011, 'La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural, Patrimonio Cultural de España', Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 50, pp.85-92.

Gorce, J-P & Milestone, NB 2007, 'Probing the microstructure and water phases in composite cement blends' Journal of Cement and Concrete Research, vol. 37, pp. 310-318

Hernández R J & Quinto D P 2005, 'Secado de medios porosos: una revisión de las teorías actualmente en uso', Científica ESIME, vol. 9, no. 002, pp. 63-71

Hernández, C O & Mendoza, E C J 2006, 'Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico', Ingeniería Investigación y Tecnología, vol. 7, no.1, pp. 57-70

Hewlett, P 1998, Lea's chemistry of cement and concrete, Elsevier China.

Idiart, A E 2008, 'Análisis numérico de la retracción por secado en muestras de hormigón', Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Cataluña. Cataluña, España.

Jennings, H M 1991, 'Towards establishing relationships between microstructure and properties of cement-based materials', *Ceramics Transactions - Advances in cementitious materials*, The American Ceramic Society, 289-316

Koptyug I V, Sagdeev D R, Gerkema E, Van A H, Sandeev R Z 2005, 'Solid-state ²⁷Al MRI and NMR thermometry for catalytic applications with conventional (liquids) MRI instrumentation and techniques', *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 175 pp. 21-29

Law L et al. 2000, 'Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems', *Journal of Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 747-756

Luco L 2009, 'Importancia del curado en la calidad del hormigón de recubrimiento, Parte 1, Análisis teórico de los efectos del secado prematuro', *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA)*, no. 925, pp. 38-47

Lura, P, Mejlhede, O, Igarashi, S 2007, 'Experimental observation of internal water curing of concrete', *Materials and Structures*, vol. 40, pp. 211-220

Mc Robbie, DW 2006, *MRI From Picture to Proton*, 2nd edn, Cambridge University Press

Marfisi E, Burgoyne, C J, Amin, M H G, Hall, L D 2005, 'The use of MRI to observe the structure of concrete', *Magazine of concrete research*, vol. 57 no. 2 pp. 101-109

Mehta P K & Monteiro P J M 2006, *Microstructure, Properties and Materials*, 3rd edn, Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley

Mehta P K 1997, 'Durability- Critical Issues for the future', *Point of View*, pp. 27-33

Moriel, N 1997, *All about MRI physics*. USA. Simply Physics

- Neville, A M 1995, 'Properties of Concrete', Longman Group Limited
- Neville, A 2001, 'Consideration of durability of concrete structures', Materials and Structures, vol. 34, pp. 114-118
- Neville, A 1998, Concrete Technology, Prentice Hall
- Pel, L & Kopinga K 1997, 'Moisture transport in porous building materials, HERON Journal, vol. 41, no. 2
- Poston. R. W., Whitlock, A. R., and Kesner, K. E, Condition assessment using nondestructive evaluation, Concrete International, Vol. 17, No. 7, 1995, pp. 36-42
- Segura, P I 2008, 'Caracterización del proceso de descalcificación en morteros, mediante ensayos destructivos y no destructivos, Tesis doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, España.
- Schönfelder, W et al. 2007, 'NMR studies of pore formation and water diffusion in self-hardening cut-off wall materials', Cement and Concrete, vol. 37, pp. 902-908
- Solís, R, et.al. 2005, 'Predicción de la resistencia del concreto con base en la velocidad de pulso ultrasónico y un índice de calidad de los agregados', Revista de Ingeniería, vol. 2, pp. 41-52
- Song, Y 2007, 'Novel NMR techniques for porous media research', Cement and Concret, vol. 37, pp. 325-328
- Tangtermsirikul, S 2001,'Situation and Problems of Concrete Construction in Thailand', Asian Concrete Forum Workshop Proceedings, Sapporo, Japan, pp.57-62
- Taylor H F W 1990, 'Cement Chemistry', University of London
- Torres, T E 2003, 'Analysis of the temperature regime influence on lateritic mineral drying', Journal of Mining and Geology, vol.19, no. 1-2, pp. 119-123

Trtnik, G Kavcic, F Turk, G 2009, 'Prediction of concrete strength using ultrasonic pulse velocity and artificial neural networks', Ultrasonics, vol. 49, pp. 53–60.

Tufiño, Z G & Costa V C 2010, 'Aplicación de espectroscopia de ruptura inducida por Láser (LIBS), para el análisis de la chatarra usada en la fundición de aluminio, Tesis, Escuela Nacional Politécnica de Ecuador, pp. 10-14

ANEXOS

Anexo 1

Datos de la Figura 4.2

Relación a/c	T ₂
0	0
0.35	11.0
0.40	12.9
0.45	13.9
0.50	15.7
0.55	16.8
0.60	17.8

Anexo 2

Tabla 2. Tiempo de relajación para cada ancho grieta

Ancho de Grieta (mm)	T ₂ (μs)
0.04	1.10x10 ³
0.06	2.55x10 ³
0.08	5.46x10 ³
0.10	8.04x10 ³
0.20	1.77x10 ⁴
0.30	2.96x10 ⁴
0.40	3.87x10 ⁴
0.50	4.99x10 ⁴
0.60	6.30x10 ⁴
0.63	6.93x10 ⁴

El coeficiente de relaxividad obtenido fue de $\rho=1.6 \times 10^{-6}$ cm/μs