

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE
RECURSOS NATURALES

ULTRASONIDO APLICADO AL ESTUDIO DE LA PENETRACIÓN Y LIGADO DE CLORUROS EN PASTAS DE CEMENTO

Alumno: Arturo Emanuel Ramírez Ortiz

Directores de Tesis:

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Dr. Francisco Castellanos León

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, Diciembre 2013

RESUMEN

El presente trabajo estudia el ingreso de iones cloruro y su posterior ligado en pastas de cemento conteniendo adiciones minerales. Se utilizaron cuatro sistemas cementicios: control, cemento + 10% humo de sílice, cemento + 20% ceniza volante y cemento + 40% ceniza volante. Se elaboraron especímenes cilíndricos de 65 mm de diámetro y 100 mm de longitud empleando pastas con relación agua/material cementante en peso de 0.55. Se curaron en húmedo por 254 días para lograr un alto grado de hidratación. Al final del curado, los especímenes fueron secados en horno a 105°C y posteriormente se saturaron al vacío con soluciones de NaCl al 0%, 16.5% y 33%. Se utilizó el método del equilibrio para determinar la capacidad de ligado de cloruros de las pastas de cemento trituradas, y se realizaron mediciones ultrasónicas a diferentes tiempos en los especímenes cilíndricos utilizando transductores de cortante y compresión con frecuencias de 50 kHz, 100 kHz, 180 kHz, 250 kHz, 500 kHz, 1000 kHz y 2250 kHz. Las muestras utilizadas en el método de equilibrio fueron analizadas por medio de XRD para determinar la presencia de sal de Friedel. Las señales ultrasónicas fueron analizadas en el dominio de la frecuencia por medio de la Transformada de Fourier y también se determinó las variaciones de energía en función del tiempo. La interpretación del análisis de las señales se apoyó en el estudio de XRD y las isotermas de ligado. Los resultados indican que existe una relación entre la amplitud de los espectros de Fourier y el tipo de pasta que es determinado por su densidad. Además, a partir de la energía promedio y su evolución en el tiempo podemos identificar la presencia de las soluciones de NaCl de 0% a 16.5% y en algunos casos de 16.5% a 33%. En cuanto a la capacidad de ligado, no fue posible determinar a partir de las variaciones de energía promedio la ocurrencia del ligado de cloruros empleando únicamente las isotermas de ligado. Sin embargo, es importante destacar que se observó una relación exponencial entre la frecuencia media obtenida con los transductores a cortante de 500 kHz y los cloruros ligados determinados por el método de equilibrio.

ABSTRACT

The present work studies the ingress of chloride ions and their subsequent binding in cement pastes containing mineral admixtures. Four cementitious systems were used: control, cement + 10% Silica fume, cement + 20% fly ash and cement + 40% fly ash. Cylindrical specimens measuring 65 mm in diameter and 100 mm in height were cast using cement pastes with water/cementitious material ratio of 0.55. They were moist cured for 254 days to achieve a high degree of hydration. At the end of the curing, the specimens were oven-dried at 105°C and then vacuum-saturated with NaCl solutions at 0%, 16.5% and 33%. The equilibrium method was used to determine the chloride binding capacity of ground cement pastes, and ultrasonic measurements were undertaken at different times in cylindrical specimens using shear and compression transducers at frequencies of 50 kHz, 100 kHz, 180 kHz, 250 kHz, 500 kHz, 1000 kHz and 2250 kHz. The samples used in the equilibrium method were analyzed by XRD to determine the presence of Friedel's salt. The ultrasonic signals were analyzed in the frequency domain by Fourier Transform and also the energy variations as a function of time were determined. The interpretation of the ultrasonic signals was based on the XRD study and the chloride binding isotherms. The results indicate that there is a relationship between the amplitude of the Fourier spectra and the type of paste that is determined by its density. In addition, from the average energy and its evolution over time it is possible to identify the presence of NaCl solutions from 0% to 16.5% and in some cases 16.5% to 33%. With respect to chloride binding capacity, it was not possible to determine the chloride binding from variations in average energy. However, it is important to note that an exponential relationship was observed between the average frequency obtained with the 500 kHz shear transducers and the bound chlorides determined by the equilibrium method.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a los doctores Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y Francisco Castellanos León por su gran apoyo en la dirección de este trabajo.

A todos los integrantes del jurado de tesis: Dra. Luicita Lagunez Rivera, Dr. Pedro Montes García, Dr. Sadoth Sandoval Torres y Dr. Magdaleno Caballero Caballero, quienes revisaron y enriquecieron con sus comentarios el contenido de esta tesis.

Agradezco a todos ellos por su generosa disposición de compartir sus conocimientos y su valioso tiempo.

A mis compañeros del CIIDIR: Mario, Frank, Edison, Floriberto, Venustiano, Marco, Susana y Alejandro por su amistad, apoyo, comentarios y sugerencias brindadas durante toda la maestría.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por otorgarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

Al **Programa Institucional de Formación de Investigadores** por el apoyo económico brindado como parte de los proyectos “Resonancia magnética nuclear para la evaluación no destructiva del desarrollo de propiedades mecánicas y refinamiento de porosidad en materiales basados en cemento” con calve 20110616, “Desarrollo y caracterización no destructiva de materiales de alto desempeño basados en cemento” con clave 20120415 y 20130808.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo económico brindado como parte del proyecto “Análisis en el dominio tiempo-frecuencia de la penetración de agentes agresivos en elementos de concreto hidráulico”

DEDICATORIA

A mi esposa Adelaida y mi hija Sofía por su comprensión, cariño y apoyo incondicional, con los cuales pude concluir esta etapa.

A todo mi familia porque siempre han estado a mi lado apoyándome en todos y cada uno de los momentos de mi vida.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
DEDICATORIA	iv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2. JUSTIFICACIÓN	3
1.3. ANTECEDENTES	4
1.3.1. Ligado de cloruros en materiales base cemento	4
1.3.2. Caracterización de materiales basados en cemento por ultrasonido	7
1.4. OBJETIVOS.....	9
1.4.1. Objetivo General	9
1.4.2. Objetivos Específicos.....	9
1.5. HIPÓTESIS.....	10
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	11
2.1. TRANSPORTE DE IONES CLORURO POR DIFUSIÓN	11
2.1.1 Migración de iones a escala de poro.....	12
2.2. LIGADO DE CLORUROS EN PASTAS DE CEMENTO.....	14
2.2.1. Factores que influyen en el ligado de cloruros	15
2.2.2. Mecanismos de ligado de cloruros	17
2.2.3. Cuantificación de la capacidad de ligado de cloruros	18
2.2.4. Efecto de materiales cementicios suplementarios en el ligado de cloruros en pastas de cemento endurecido	20
2.3. CARACTERIZACIÓN ULTRASÓNICA DE MATERIALES CEMENTICIOS.....	22
2.3.1 Definición de ultrasonido.....	22
2.3.2. Frecuencia, periodo y longitud de onda	22
2.3.3. Caracterización de materiales por la técnica de ultrasonido.....	23
2.3.4. Propagación de Ondas	25
2.3.5. Energía de una señal y teorema de Parseval	28
2.3.6. Análisis de Fourier	29

2.3.6.1 Serie de Fourier	29
2.3.6.2 Transformada de Fourier	30
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODO	32
3.1. MATERIALES	34
3.2. EQUIPO Y ACCESORIOS PARA LAS MEDICIONES ULTRASÓNICAS	34
3.3. MÉTODO.....	36
3.3.1. Elaboración y curado de los especímenes	36
3.3.2. Método de equilibrio para determinar cloruros ligados	37
3.3.2.1. Titulación.....	38
3.3.2.2. Determinación de las isotermas de ligado.....	38
3.3.3. Difracción de rayos X.....	39
3.3.4. Mediciones ultrasónicas en especímenes de pasta de cemento.....	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1. GRADO DE HIDRATACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO	44
4.2. ISOTERMAS DE LIGADO.....	45
4.2.1. Método de equilibrio	45
4.2.2. Efecto de las adiciones minerales	46
4.3. MEDICIONES ULTRASÓNICAS.....	50
4.3.1. Variaciones de peso de los especímenes durante las mediciones ultrasónicas.....	50
4.3.2. Energía total de las señales ultrasónicas en el dominio del tiempo	51
4.3.3. Procesamiento de señales ultrasónicas por Transformada de Fourier	55
4.3.3.1. Identificación de los sistemas cementicios.....	57
4.3.3.2. Identificación de las soluciones presentes en las pastas de cemento.....	67
4.3.3.3 Identificación de la capacidad de ligado	76
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
5.1. CONCLUSIONES	83
5.2. RECOMENDACIONES.....	84
REFERENCIAS.....	86
ANEXO I	90
ANEXO II	107
ANEXO III	111

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD LONGITUDINAL Y LA CALIDAD EL CONCRETO (SEGURA PÉREZ, 2008)	8
TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LAS PASTAS DE CEMENTO	34
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS DE LOS TRANSDUCTORES DE PRUEBA	35
TABLA 4. NIVELES DE REEMPLAZO DE CEMENTO POR ADICIONES MINERALES PARA ELABORAR LAS PASTAS DE CEMENTO	36
TABLA 5. REGISTRO DE SEÑALES ULTRASÓNICAS	42
TABLA 6. PARÁMETROS DE ADQUISICIÓN DE SEÑALES ULTRASÓNICAS (GANANCIA DB, PREAMPLIFICADOR A).....	43
TABLA 7. VARIACIONES DE PESO (%) DE LOS CILINDROS POR DÍA DE PRUEBA RESPECTO A DÍA CERO	51
TABLA 8. DENSIDAD DE LAS PASTAS DE CEMENTO	58

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 ISOTERMAS DE LIGADO DE CLORURO TIPO LANGMUIR (DELGRAVE <i>ET AL.</i> , 1997)	5
FIGURA 2. ISOTERMAS DE LIGADO /ABSORCIÓN DE CLORUROS EN PASTAS DE CEMENTO PORTLAND Y CEMENTO CON ALTO CONTENIDO DE ALÚMINA EXPUESTOS A NaCl Y CaCl ₂ . (JUSTNES, 1996).....	6
FIGURA 3. TRASPORTE DE IONES A ESCALA DE PORO (MARCHAND,2001).....	14
FIGURA 4. ESQUEMA DE LA CLASIFICACIÓN DE CLORUROS EN EL MEDIO POROSO (MARUYA, 1998)	15
FIGURA 5. ESQUEMA QUE MUESTRA EL INTERCAMBIO IÓNICO ENTRE LOS IONES CLORURO Y EL ION HIDROXILO QUE RESIDEN EN LOS ESPACIOS INTERLAMINARES DE UNA FASE AFM HIDROXILO (ZIBARA, 2001).	18
FIGURA 6. ISOTERMA DE LIGADO DE LAS DIFERENTES FASES DE CSH EN PASTAS DE CEMENTO ENDURECIDO (ZIBARA, 2001)	19
FIGURA 7. MORFOLOGÍA DE (A) SAL DE FRIEDEL DE FORMACIÓN LENTA DE ORIGEN C ₃ A DE CPO Y (B) SAL DE FRIEDEL DE FORMACIÓN RÁPIDA DE ORIGEN Al ₂ O ₃ (TALERO 2012)	21
FIGURA 8. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
FIGURA 9. EQUIPO UTILIZADO PARA LAS MEDICIONES ULTRASÓNICAS (A) EMISOR-RECEPTOR 5058-PR, (B) OSCILOSCOPIO Y (C) TRANSDUCTORES DE CONTACTO	35
FIGURA 10. A) ROTACIÓN DE LOS ESPECÍMENES DE PASTA DE CEMENTO Y B) CURADO SATURADO	37
FIGURA 11. PROCEDIMIENTO REQUERIDO POR EL MÉTODO DE EQUILIBRIO DE TANG Y NILSSON (1993)	38
FIGURA 12. SATURACIÓN LA VACÍO DE ESPECÍMENES DE PASTA DE CEMENTO.....	40
FIGURA 13. FORMACIÓN DE PARTÍCULAS EN LAS SOLUCIONES DE NaCl.....	41
FIGURA 14. DISPOSICIÓN DE LOS TRANSDUCTORES DURANTE LAS PRUEBAS ULTRASÓNICAS.....	41
FIGURA 15. GRADO DE HIDRATACIÓN DE LOS SISTEMAS CEMENTICIOS.....	45
FIGURA 16. VARIACIONES DE CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE NaCl AL 3M CON RESPECTO AL TIEMPO	46
FIGURA 17. ISOTERMAS DE LIGADO DE LOS CUATRO SISTEMAS CEMENTICIOS A UNA TEMPERATURA DE 23°C	47
FIGURA 18 DIFRACTOGRAMAS DE LOS SISTEMAS CEMENTICIOS MOSTRANDO LOS PICOS CORRESPONDIENTES A LA SAL DE FRIEDEL.....	48
FIGURA 19. MÁXIMO PICO DE INTENSIDAD DEL ÁNGULO 2θ CORRESPONDIENTE A LA SAL DE FRIEDEL PARA CADA SISTEMA CEMENTICIO.....	48
FIGURA 20. RELACIÓN ENTRE LA CANTIDAD DE ALÚMINA DE CADA SISTEMA CEMENTICIO Y LA CANTIDAD DE CLORUROS LIGADOS DE LA SOLUCIÓN DE NaCl Ci=3M.....	49
FIGURA 21. RELACIÓN ENTRE EL MÁXIMO PICO DE INTENSIDAD DE DRX DEL ÁNGULO 2θ CORRESPONDIENTE A LA SAL DE FRIEDEL Y LA CANTIDAD DE CLORUROS LIGADOS DE LA SOLUCIÓN DE NaCl Ci=3M	50

FIGURA 22. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.	53
FIGURA 23. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.	53
FIGURA 24. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.	54
FIGURA 25. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.	54
FIGURA 26. EJEMPLO DE SEÑAL DE RESPUESTA ULTRASÓNICA DE UNA PASTA PARA LA CONDICIÓN DE SATURADO CON CLORURO 16.5% A 0 DÍAS, FRECUENCIA 180 KHZ A CORTANTE	56
FIGURA 27. ESPECTRO DE FOURIER DE LA SEÑAL MOSTRADA EN LA FIGURA 26 PARA LA CONDICIÓN DE SATURADO CON CLORURO 16.5% A 0 DÍAS, FRECUENCIA 180 KHZ A CORTANTE	56
FIGURA 28. ESPECTRO DE FOURIER PROMEDIO EN EL INTERVALO DE CONFIANZA DEL TRANSDUCTOR DE 180 KHZ A CORTANTE PARA UNA PASTA SATURADA CON CLORURO AL 16.5% Y 0 DÍAS.	57
FIGURA 29 AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA ONDAS A COMPRESIÓN (A) -4 DÍAS, SATURADO INICIAL CON AGUA Y (B) -1 DÍA, ESTADO SECO	58
FIGURA 30. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A COMPRESIÓN PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN LOS DÍAS 0 (REGLÓN SUPERIOR) Y 1 (REGLÓN INFERIOR)	59
FIGURA 31. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A COMPRESIÓN PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN LOS DÍAS 3 (REGLÓN SUPERIOR) Y 7 (REGLÓN INFERIOR)	60
FIGURA 32. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A COMPRESIÓN PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN EL DÍA 14	61
FIGURA 33. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA ONDAS A CORTANTE (A) -4 DÍAS, SATURADO INICIAL CON AGUA Y (B) -1 DÍA, ESTADO SECO..	61
FIGURA 34. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A CORTANTE PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN LOS DÍAS 0 (REGLÓN SUPERIOR) Y 1 (REGLÓN INFERIOR)	62
FIGURA 35. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A CORTANTE PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN LOS DÍAS 3 (REGLÓN SUPERIOR) Y 7 (REGLÓN INFERIOR)	63
FIGURA 36. AMPLITUD PROMEDIO POR FRECUENCIA DE TRANSDUCTOR A CORTANTE PARA NaCl 0% (AGUA), 16.5% Y 33% DE CONCENTRACIÓN EN EL DÍA 14	64
FIGURA 37. ESPECTRO DE AMPLITUD DE FOURIER 100 KHZ A CORTANTE; (A) AGUA INICIAL (-4 DÍAS), (B) SECO (-1 DÍA), (C) SATURADO INICIAL CON AGUA (0 DÍAS) Y (D) SATURADO AGUA (1 DÍA)	65
FIGURA 38. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%, FRECUENCIA 180 KHZ A CORTANTE. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO	68
FIGURA 39. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%, FRECUENCIA 250 KHZ A COMPRESIÓN. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO	69
FIGURA 40. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%, FRECUENCIA 250 KHZ A CORTANTE. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO	70
FIGURA 41. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%, FRECUENCIA 500 KHZ A COMPRESIÓN. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO	71
FIGURA 42. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%, FRECUENCIA 500 KHZ A CORTANTE. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO	72
FIGURA 43. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO, ESPECÍMENES SATURADOS CON (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33% FRECUENCIA 1000 KHZ A COMPRESIÓN.	73
FIGURA 44. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 250 KHZ A CORTANTE. SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%.....	77
FIGURA 45. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 500 KHZ A COMPRESIÓN. SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%	79
FIGURA 46. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 500 KHZ A CORTANTE. SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl 16.5% Y (C) NaCl 33%	80

FIGURA 47. RELACIÓN ENTRE LA FRECUENCIA PROMEDIO Y CLORUROS LIGADOS, TRANSDUCTOR 500HZ A CORTANTE, UTILIZANDO LOS ESPECÍMENES SATURADOS CON NaCl AL 16.5%.....	81
FIGURA 48. RELACIÓN ENTRE LA FRECUENCIA PROMEDIO Y CLORUROS LIGADOS, TRANSDUCTOR 500HZ A CORTANTE, UTILIZANDO LOS ESPECÍMENES SATURADOS CON NaCl AL 33%.....	81
FIGURA 49. RELACIÓN ENTRE LA FRECUENCIA PROMEDIO Y CLORUROS LIGADOS, TRANSDUCTOR 500HZ A CORTANTE, UTILIZANDO LOS ESPECÍMENES SATURADOS CON NaCl AL 16.5 % Y 33%.....	82
FIGURA 50. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E1 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	91
FIGURA 51. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E2 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	91
FIGURA 52. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E3 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	92
FIGURA 53. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E4 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	92
FIGURA 54. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E6 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	93
FIGURA 55. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E7 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	93
FIGURA 56. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E8 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	94
FIGURA 57. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P1 E8 (CPO) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	94
FIGURA 58. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E1 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	95
FIGURA 59. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E2 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	95
FIGURA 60. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E3 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	96
FIGURA 61. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E4 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	96
FIGURA 62. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E6 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	97
FIGURA 63. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E7 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	97
FIGURA 64. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E8 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	98
FIGURA 65. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P2 E9 (10HS) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	98
FIGURA 66. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E1 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	99
FIGURA 67. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E2 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	99
FIGURA 68. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E3 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	100
FIGURA 69. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E4 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	100

FIGURA 70. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E6 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	101
FIGURA 71. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E7 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	101
FIGURA 72. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E8 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	102
FIGURA 73. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P3 E9 (20CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	102
FIGURA 74. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E1 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	103
FIGURA 75. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E2 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	103
FIGURA 76. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E3 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 0%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	104
FIGURA 77. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E4 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	104
FIGURA 78. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E6 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 16.5%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	105
FIGURA 79. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E7 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	105
FIGURA 80. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E8 (40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	106
FIGURA 81. CAMBIOS DE ENERGÍA DE LA SEÑAL POR DÍA DE PRUEBA P4 E9(40CV) SATURADO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 33%; (A) ONDAS A CORTANTE Y (B) ONDAS A COMPRESIÓN.....	106
FIGURA 82. EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA PROMEDIO 50 KHz A CORTANTE (PRIMER RENGLÓN) Y 100 KHz A COMPRESIÓN (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO.....	108
FIGURA 83. EVOLUCIÓN DE ENERGÍA PROMEDIO 100 KHz A CORTANTE (PRIMER RENGLÓN) Y 1000 KHz A CORTANTE (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%. SE MUESTRA LA MEDIA \pm 1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA ENERGÍA PROMEDIO.....	109
FIGURA 84. EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA PROMEDIO 2250 KHz A COMPRESIÓN (PRIMER RENGLÓN) Y 2250 KHz A CORTANTE (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%.....	110
FIGURA 85. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 50 KHz A CORTANTE (PRIMER RENGLÓN) Y 100 KHz A COMPRESIÓN (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%.....	112
FIGURA 86. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 100 KHz A CORTANTE (PRIMER RENGLÓN) Y 1000 KHz A CORTANTE (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%.....	113
FIGURA 87. EVOLUCIÓN DE LA FRECUENCIA PROMEDIO 2250 KHz A COMPRESIÓN (PRIMER RENGLÓN) Y 2250 KHz A CORTANTE (SEGUNDO RENGLÓN). SATURADO (A) AGUA, (B) NaCl (16.5%) Y (C) NaCl 33%.....	114

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La durabilidad en las estructuras de concreto reforzado se puede definir como la capacidad que tienen de resistir los ataques de agentes agresivos del medio ambiente circundante como ataques químicos, biológicos, de abrasión y cualquier otro proceso de deterioro (Sánchez, 2006). A este respecto, uno de los principales mecanismos de deterioro de las estructuras de concreto es la corrosión del acero de refuerzo, debida principalmente al ataque por cloruros o por carbonatación o ambos fenómenos. Esto representa gastos excesivos en mantenimiento, reparación y reforzamiento de las estructuras. Por ejemplo, se estima que en los países industrializados alrededor del 40 % del total de los recursos de la construcción están siendo aplicados a la reparación y mantenimiento de las estructuras existentes y solo el 60 % a nuevas edificaciones (Mehta y Monteiro, 2006).

Los cloruros son la principal causa de daño por corrosión y pueden estar presentes desde el mezclado de los materiales que componen el concreto o ingresar desde el exterior, por ejemplo, en ambientes marinos y en lugares donde se utilizan sales descongelantes (Neville, 1995). De la cantidad total de cloruros que penetran en el concreto, una parte se liga a los productos de hidratación del cemento a partir de mecanismos químicos y físicos (Hirao *et al.*, 2005). Los cloruros que no se ligan física o químicamente se denominan libres y se encuentran presentes en la solución de poro del concreto, propiciando el proceso de corrosión una vez que alcanzan una concentración umbral a la profundidad del acero de refuerzo (Marinescu y Brouwers, 2010).

La aplicación del ultrasonido en la evaluación del concreto hidráulico ha servido para correlacionar algunas de sus propiedades físicas y mecánicas como la resistencia a la compresión en laboratorio y para estimar la resistencia *in situ* de estructuras (Popovics, 1990; ACI 228.1R-03), defectos internos tales como grietas y oquedades (Malhotra y Carino, 1991), fraguado y endurecimiento de pastas de cemento (Trtnik, 2009). También se ha utilizado para obtener correlaciones entre la porosidad y

permeabilidad de mortero (Lafhaj *et al.*, 2006). Todos estos estudios han utilizado la velocidad de pulso ultrasónico y la atenuación de la señal como respuesta del material. Sin embargo, son prácticamente inexistentes los estudios relacionados con la detección de cloruros en concreto por medio del ultrasonido. El único trabajo reportado en la literatura es el de Cortés (2011), quien detectó cambios en la señal ultrasónica de respuesta en función del tiempo de especímenes elaborados con pasta de cemento sujetos a penetración de soluciones de cloruro de sodio. Dichas variaciones pudieron deberse al ligado de cloruros, no obstante, no tuvo la evidencia necesaria para comprobar esta hipótesis.

El estudio de la capacidad de ligado de cloruros contribuye a una mejor estimación del ciclo de vida de las estructuras, (Martín-Pérez *et al.*, 2000) ya que son los cloruros libres los que ocasionan corrosión del acero de refuerzo y no el total presente en el material. La presente investigación tuvo como objetivo la interpretación de señales ultrasónicas obtenidas en función del tiempo para la caracterización de especímenes de pastas de cemento sujetos a saturación al vacío de soluciones de cloruro de sodio con concentraciones de 0%, 16.5% y 33%. Esta interpretación se complementó con la determinación de las isotermas de ligado de cloruros de diferentes sistemas cementicios mediante la técnica convencional de equilibrio de la solución.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los métodos convencionales para determinar la penetración de iones cloruro a través de perfiles de concentración y la obtención de las isothermas de ligado requieren de tiempos de prueba prolongados y son de naturaleza destructiva. Las mediciones ultrasónicas han mostrado cambios en la señal cuando soluciones conteniendo cloruros ingresan en pastas de cemento (Cortés, 2011). Sin embargo, estos cambios no han sido asociados de manera clara al ligado de cloruros en la pasta de cemento hidratada. En la presente investigación se utilizó el ultrasonido como una técnica no destructiva y no invasiva para detectar la presencia de iones cloruros, a partir de la interpretación de los cambios en la energía de la señal de respuesta en especímenes de pastas de cemento así como también su comportamiento en el dominio de la frecuencia, considerando la información sobre ligado de cloruros que proveen las isothermas de ligado de iones cloruro de las dichas pastas.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Existen técnicas destructivas para la determinación de los cloruros libres y totales en muestras de polvo extraídos de materiales basados en cemento, las cuales requieren la extracción de núcleos de concreto de los elementos estructurales para la obtención de muestras de polvo a distintas profundidades o bien la obtención directa de muestras de polvo para su posterior análisis por titulación química. Lo anterior implica costos de muestreo, daño a la estructura analizada y periodos relativamente largos para la obtención de perfiles de concentración de cloruros.

Desde el punto de vista de conservación ya aprovechamiento de recursos naturales, la futura aplicación de métodos de inspección no destructivos a edades tempranas contribuiría a una reducción del consumo de materiales de reparación y reactivos químicos para la determinación de cloruros en las estructuras de concreto.

Debido a que se cuenta con un escaso conocimiento sobre el uso del ultrasonido en la detección de la penetración y ligado de cloruros en estructuras de concreto, se manifiesta la importancia de esta investigación, la cual explora el potencial del ultrasonido como técnica no destructiva para la detección de la presencia de cloruros y su posterior ligado en materiales base cemento, contribuyendo de esta manera al desarrollo futuro de un método no destructivo que permita detectar el ingreso y cuantificar el ligado de cloruros.

1.3. ANTECEDENTES

1.3.1. Ligado de cloruros en materiales base cemento

De los primeros estudios relacionados con el proceso de ligado de cloruros en materiales basados en cemento, encontramos el desarrollado por Tang y Nilsson (1993), quienes concluyen que la capacidad de ligado de los cloruros dependen en gran medida del contenido de silicato hidratado de calcio (CSH) presente en el concreto. Además, mencionan que la relación entre cloruros ligados y libres puede ser descrita mediante isothermas tipo Freundlich en el caso de concentraciones altas de cloruros (Ecuación 1.1).

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad 1.1$$

donde C_b es la cantidad de cloruros ligados, C_f es la cantidad de cloruros libres, α y β son coeficientes obtenidos por regresión no lineal.

Para concentraciones bajas se pueden emplear las isothermas de Langmuir (Figura 1.), las cuales se expresan de acuerdo con la ecuación 1.2.

$$C_b = \frac{(C_0 - C_1)V}{W} \quad 1.2$$

donde C_b = cantidad de cloruros ligados; C_0 , C_1 = concentración inicial y de equilibrio de cloruros; V = volumen de la solución de cloruros y W = peso de la muestra.

Las isotermas de ligado de cloruros pueden ser determinadas con el procedimiento desarrollado por Tang y Nilsson (1993), basado en la adsorción de una solución de NaCl en una fracción de muestra de mortero o pasta de cemento. Esta fracción es colocada en una recipiente y se mantiene a una temperatura controlada por un tiempo determinado hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, lo cual ocurre aproximadamente en dos semanas para relaciones agua/materiales cementantes (a/mc) igual a 0.50. En ese momento se determina la concentración de cloruros por titulación potenciométrica con nitrato de plata ($AgNO_3$) y un electrodo selectivo de cloruros.

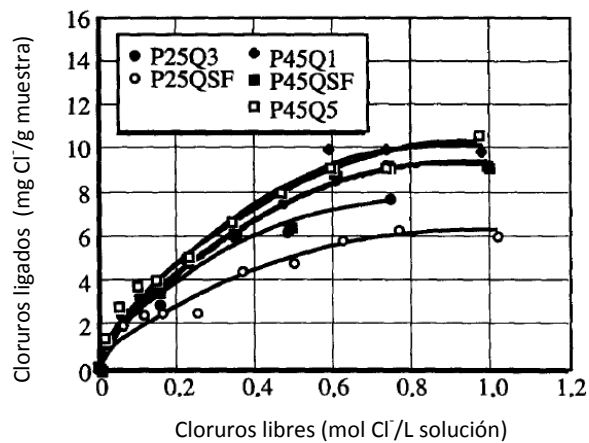


Figura 1 Isotermas de ligado de cloruro tipo Langmuir (Delagrave *et al.*, 1997)

Los estudios para determinar los mecanismos de ligado de cloruros han tomado mayor importancia en las últimas décadas, los cuales han demostrado que la relación entre cloruros libres y ligados puede ser independiente de la relación a/mc de la pasta y dependen más de la composición química del cemento, principalmente del contenido de aluminato tricálcico, así como del tipo de adición mineral utilizada (Delagrave, *et al.*, 1997). Sin embargo la relación entre cloruros ligados y libres todavía no es muy clara.

Delagrave *et al.* (1997) concluyen que la composición química de la solución de cloruros influye significativamente en la cantidad de cloruros ligados, es así que la capacidad ligante de cloruros corresponde a una naturaleza no lineal y depende además de la concentración de cloruros presente en la solución de poro del concreto.

Se han propuesto diferentes expresiones matemáticas para las isotermas de ligado de cloruros. Una de ellas es la relación lineal propuesta por Arya *et al.* (1990). Sin embargo, los datos experimentales de la mayoría de los investigadores no se ajustan a este tipo de relación. En la mayoría de los casos, las relaciones entre cloruros libres y ligados no son lineales (Castellote *et al.*, 1999).

La Figura 2 muestra los resultados de los experimentos de La Fundación para la Investigación Científica e Industria (SINTEF por sus siglas en noruego) en pastas maduras de cemento Portland ordinario (CPO) y cemento con alto contenido de alúmina (CAA), selladas y curadas a 38 °C durante 28 días. Las pastas se molieron y dispersaron en soluciones de diferentes concentraciones de cloruro (es decir, la concentración inicial), ya sea a partir de cloruro de sodio (NaCl) o cloruro de calcio (CaCl₂), durante 7 días bajo mezcla continua hasta que el líquido se filtró y se analizó para determinar la cantidad de cloruros libres (es decir, la concentración de equilibrio). Cualquier solución que reaccionó en la pasta de acuerdo con este procedimiento, conducen a un efecto de reducción en la concentración y coloca la curva por debajo de la línea de 45 ° en la Figura 2.

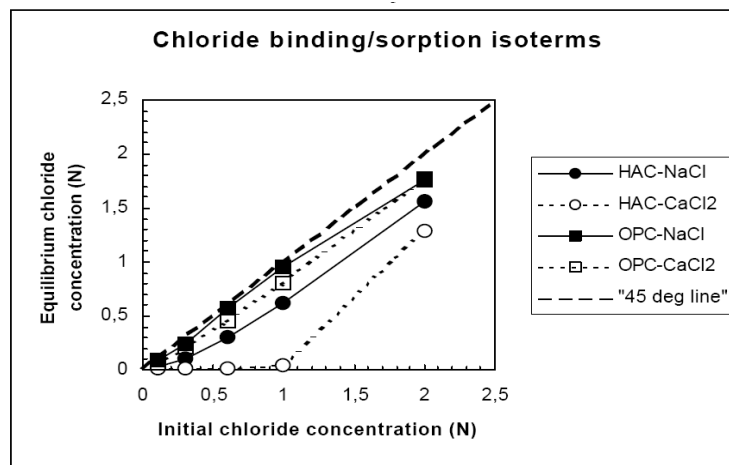


Figura 2. Isotermas de ligado /absorción de cloruros en pastas de cemento Portland y cemento con alto contenido de alúmina expuestos a NaCl y CaCl₂. (Justnes, 1996).

Un enfoque similar al anterior fue seguido por Tang y Nilsson (1993), sólo que en éste, se secaron las muestras al 11% de humedad relativa. Delagrave, *et al.*, (1997) adaptó el método de Tang y Nilsson (1993) en el estudio de la capacidad de ligado de cloruro en

varios sistemas de la pasta de cemento hidratada. Byfors (1986) también utiliza la metodología anterior y mediante la determinación de la cantidad de agua en la pasta de cemento hidratada vuelve a calcular esta cantidad de contenido de cloruro ligado por peso de cemento.

1.3.2. Caracterización de materiales basados en cemento por ultrasonido

El ultrasonido como técnica no destructiva para la caracterización de materiales basados en cemento se ha desarrollado desde hace unos 50 años. Aunque existen aplicaciones prácticas e incluso sistemas comerciales basados en el uso del ultrasonido, la heterogeneidad del concreto dificulta enormemente definir criterios concluyentes que se apliquen sobre las mediciones realizadas (Molero, 2009).

La medida de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas es el método dentro de los ensayos no destructivos (END) más empleado para la caracterización de propiedades mecánicas y físicas en materiales basados en cemento, ya que este parámetro está relacionado directamente con las constantes elásticas y de densidad del material. Asimismo, diversos estudios han relacionado esta medida únicamente con propiedades físicas de los materiales basados en cementos como por ejemplo: la resistencia a la compresión (del Río *et al.* 2004; Popovics *et al.* 1990), medidas de porosidad (Hernández *et al.* 2006, 2004; Punurai, *et al.*, 2007), la evaluación de daños y grietas (Chaix *et al.*, 2003; Lafhaj y Goueygou, 2001; Shiotani y Aggelis, 2009), grado de hidratación (Krau y Hariri, 2006) y proceso de endurecimiento (Lee *et al.* 2004), relación agua/cemento (del Río *et al.* 2004) entre otros estudios.

La aplicación de las técnicas ultrasónicas en materiales base cemento en campo se han enfocado principalmente al estudio de la homogeneidad del concreto y a la estimación *in situ* de la resistencia a la compresión. La velocidad de pulso ultrasónico se ha utilizado también para clasificar de manera cualitativa la calidad del concreto. La Tabla 1,

muestra una clasificación de la calidad del concreto en función de su velocidad ultrasónica V (Tobio, 1967).

Tabla 1. Relación entre la velocidad longitudinal y la calidad el concreto (Segura Pérez, 2008)

Calidad	V (m/s)	Resistencia a la compresión aproximada (Kg/cm^2)
Muy pobre	< 2000	
Pobre	2000 a 3000	≤ 40
Ligeramente bueno	3000 a 3500	≤ 100
Bueno	3500 a 4000	≤ 250
Muy bueno	4000 a 4500	≤ 400
Excelente	> 4500	> 400

Esta Tabla expresa una relación muy simplificada entre la calidad del concreto y la velocidad de las ondas ultrasónicas. En primer lugar, no se tiene en cuenta la posible dependencia de la velocidad con la frecuencia utilizada en la inspección. En segundo lugar, no establece ninguna clasificación entre los distintos tipos de concreto; según la composición del cemento, del tipo y cantidad de agregados ni de las características de la pasta de cemento hidratada (productos de hidratación, porosidad, grado de hidratación, entre otros).

El desarrollo de técnicas de ensayo no destructivas y su aplicación en los materiales basados en cemento ha originado la posibilidad de caracterizar el proceso de degradación de los materiales, que nos indiquen el estado de una estructura de concreto de forma continua en el tiempo (Molero, 2009). Entre otros, nos encontramos los trabajos de Burlion (2006) y de Goueygou (2001) quienes han aplicado técnicas no destructivas para la caracterización de diferentes procesos de degradación por daño químico, por ejemplo la lixiviación y ataque por ácidos, respectivamente. De nuevo, estos trabajos utilizan las técnicas no destructivas como una herramienta cualitativa para caracterizar los procesos de degradación, pero sin llegar a proporcionar correlaciones entre los cambios microestructurales y la información proporcionada por las técnicas no destructivas.

El ultrasonido se ha utilizado en la inspección de estructuras de concreto para establecer parámetros que correlacionen las mediciones de velocidad y atenuación (Naffa, *et al.*, 2002) con características asociadas con la durabilidad de la estructuras.

Con base en lo anterior, se observa que la aplicación del ultrasonido para detectar la penetración y el ligado de cloruros no ha sido abordada por muchos investigadores. Cortés (2011) detectó cambios en la señal de respuesta de mediciones ultrasónicas en especímenes sujetos a absorción capilar o saturados al vacío con agua destilada y soluciones de cloruro de sodio al 16.5% y 33%. Sin embargo, la interpretación de los cambios observados en la señales por la penetración de las soluciones de cloruro de sodio no se asociaron claramente al proceso de ligado.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo General

Interpretar los cambios observados en las señales obtenidas de mediciones ultrasónicas realizadas en función del tiempo en especímenes saturados con soluciones de distintas concentraciones de cloruro de sodio, para identificar la presencia de iones cloruro y su posterior ligado, validando los resultados mediante su comparación con las isotermas de ligado obtenidas con técnicas convencionales.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar la composición química de las adiciones minerales y del cemento a utilizar para la elaboración de pastas de cemento con relación $a/mc = 0.55$.
- Curar en húmedo pastas de cemento hasta obtener un grado de hidratación constante.

- Obtener las isotermas de ligado de cloruros de las pastas de cemento a partir de la técnica desarrollada por Tang y Nilsson (1993).
- Realizar mediciones ultrasónicas con transductores a distintas frecuencias en función del tiempo en especímenes saturados con agua destilada y con soluciones de cloruro de sodio al 16.5 % y 33.0 %.
- Analizar las señales ultrasónicas para la caracterización de los especímenes cementicios saturados con soluciones a distintas concentraciones de cloruro de sodio.

1.5. HIPÓTESIS

- ✓ A partir del análisis por transformada de Fourier de mediciones ultrasónicas, es posible detectar la presencia de cloruros y su posterior ligado en diferentes sistemas cementicios.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. TRANSPORTE DE IONES CLORURO POR DIFUSIÓN

El transporte de iones cloruro juega un papel importante en la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado, el cual es un proceso complejo que implica principalmente difusión y acción capilar, acompañada por la unión física y química de los cloruros a los productos de hidratación del cemento. Existen varios métodos reportados para la evaluación de la difusión del ion cloruros en sistemas cementicios, los cuales pueden ser clasificados en tres tipos, en estado estacionario, en estado no estacionario y métodos eléctricos.

La difusión es una transferencia de masa de moléculas o iones en un gas, un fluido o un sólido de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración de la sustancia difundida. En estructuras de concreto, este mecanismo de transporte opera en un medio insaturado o completamente saturado como en el caso de estructuras sumergidas. Para materiales porosos como el concreto, el coeficiente de difusión, D , es la propiedad característica del material, que describe la transferencia de una sustancia dada conducida por gradientes de concentración (CC & AA, 2009).

La difusión de cloruros en el concreto, como cualquier proceso de difusión, es expresada en su forma más simple por las leyes de Fick, que, en una situación unidimensional de estado estacionario (Primera Ley de Fick), establece lo siguiente:

$$J = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad 2.1.$$

donde J es el flujo de iones cloruro, D_{eff} es el coeficiente de difusión efectiva, C es la concentración de iones cloruro y x es una variable de posición.

En estructuras de concreto reales las dimensiones de los elementos estructurales implican que es prácticamente imposible alcanzar el estado estacionario, por lo que la Ec. 2.1 no es de utilidad para la determinación del coeficiente de difusión de cloruros. Es por

esto que es común emplear la Segunda ley de Fick que es la más simple representación de un proceso de difusión en estado no estacionario (cuando las concentraciones cambian en función del tiempo), y que está dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 2.2.$$

Esta ecuación ha sido resuelta usando las condiciones de frontera

- $C(x=0, t>0) = C_0$ (la concentración en la superficie es constante a C_0).
- $C(x>0, t=0) = 0$ (la concentración inicial en el concreto es 0).
- $C(x=\infty, t>0) = 0$ (suficientemente lejos de la superficie, la concentración será siempre 0).

La solución es:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 2.3.$$

2.1.1 Migración de iones a escala de poro

Desde un punto de vista estrictamente teórico, la Segunda ley de Fick no podría ser utilizada para analizar los datos de la migración de iones en materiales basados en cemento. El formalismo adecuado sería integrar una combinación tanto de las teorías de Nernst y la eléctrica de doble capa. Sin embargo, la Segunda ley de Fick podría ser aun utilizada para concreto, sobre una base puramente empírica.

Para comprender lo que ocurre en los procesos de transporte de iones, es necesario conocer lo que ocurre a nivel de la estructura de poro del material. Varios fenómenos pueden contribuir en el transporte de iones en el fluido, no sólo el gradiente de concentración. Por ejemplo, los iones pueden moverse bajo un gradiente de potencial electroquímico y también pueden ser transportados por un movimiento del fluido (Marchand, 2001). Los anteriores son factores que no suelen ser considerados en los modelos convencionales que buscan la simplificación del fenómeno, sin tomar en cuenta

la interacción de la microestructura del poro con los iones que penetran al medio. De acuerdo con Marchand (2001), el flujo j_i de especies iónicas está dado por la ecuación 2.4:

$$j_i = -Bc_i \text{grad} \mu_i + c_i v \quad 2.4$$

donde c_i es la concentración, μ_i es el potencial electroquímico, B es una constante fenomenológica y v es la velocidad del fluido. El potencial electroquímico está definido como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + z_i F \psi \quad 2.5$$

donde μ_i^0 es la constante de potencial estándar, R es la constante de gases ideales, T es la temperatura, γ_i es el coeficiente de actividad química, c_i es la concentración de especies iónicas i , z_i es el número de valencia, F es la constante de Faraday, y ψ es el potencial eléctrico

Sustituyendo la ecuación 2.5 en la ecuación 2.4 obtenemos la siguiente expresión:

$$j_i = -BRT \text{grad} c_i - BRT c_i \text{grad}(\gamma_i) - Bz_i F c_i \text{grad} \psi + c_i v \quad 2.6$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 2.6, puede ser asociado a la ley de difusión de Fick, que relaciona un flujo de partículas a un gradiente de concentración a través del coeficiente de difusión D . La ecuación 2.6 puede ser modificada considerando que:

$$B = \frac{D_i^p}{RT} \quad 2.7$$

Con D_i^p siendo el coeficiente de difusión de especies iónicas i en agua libre y en una solución ideal, sustituyendo 2.7 en 2.6

$$j_i = -D_i^p \text{grad} c_i - D_i^p c_i \text{grad}(\gamma_i) - \frac{D_i^p z_i F}{RT} c_i \text{grad} \psi + c_i v \quad 2.8$$

Considerando la ecuación de conservación de la masa a la escala de poro, que está dada por:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(j_i) + r_i = 0 \quad 2.9$$

donde r_i es un término origen/disipación que considera las reacciones sufridas por las especies iónicas en la fase acuosa. Sustituyendo 2.8 en 2.9 obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div} \left(D_i^p \text{grad} c_i + D_i^p c_i \text{grad}(\gamma_i) + \frac{D_i^p z_i F}{RT} c_i \text{grad} \psi - c_i v \right) + r_i = 0 \quad 2.10$$

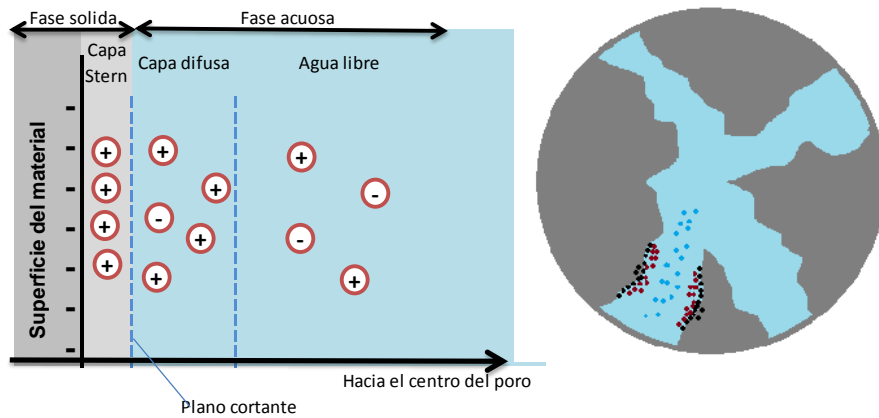


Figura 3. Transporte de iones a escala de poro (Marchand,2001).

2.2. LIGADO DE CLORUROS EN PASTAS DE CEMENTO

Una parte de los iones cloruro que ingresan al concreto serán retenidos por los productos de hidratación de la pasta de cemento, ya sea a través de enlaces químicos o por adsorción física (Figura 4). Estos iones cloruro retenidos se denominan genéricamente como "cloruros ligados". Los iones cloruro que no están ligados por los productos de hidratación (denominados "cloruros libres") son capaces de moverse a través de la solución de los poros de la matriz cementante hasta el nivel del acero de refuerzo.

Cuando una determinada concentración de cloruros se alcanza en la zona de transición concreto-acero de refuerzo, la corrosión se inicia. Por lo tanto, el ligado de cloruros puede retrasar el alcance de la concentración límite de cloruros en el nivel del acero de refuerzo mediante la disminución de estos en la solución de los poros (Justnes, 1996).

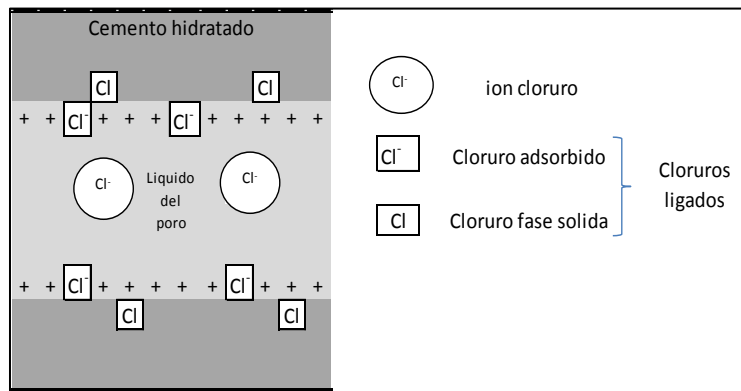


Figura 4. Esquema de la clasificación de cloruros en el medio poroso (Maruya, 1998)

2.2.1. Factores que influyen en el ligado de cloruros

El parámetro más importante que afecta a la capacidad de ligado de cloruros de una pasta endurecida de CPO es la composición del cemento. El contenido de C_3A determinará la cantidad de la fase de monosulfoaluminato (AFm), mientras que las cantidades de C_3S y C_2S se pueden correlacionar con la cantidad de CSH formado durante la hidratación del cemento. La cantidad de SO_3 en la composición del cemento determinará la composición de la fase de AFm, así como la cantidad de etringita (fase de la AFt). Además de la composición del cemento, el siguiente factor importante que influye en el ligado de cloruros es la concentración de cloruros libres en la solución de poro. La relación entre la concentración de cloruros ligados y la concentración de iones cloruros libres, que por lo general se expresa en mol Cl^-/L de solución de poro,, se pueden describir utilizando las isotermas de ligado de cloruros. Las isotermas de Freundlich

proporcionan el mejor ajuste a las concentraciones de cloruros superiores a 0.01 mol NaCl /L, que es el caso de los ambientes marinos. La concentración típica de NaCl en agua de mar es bastante constante y oscila entre 0.6-0.7 mol NaCl/L (Marinescu y Brouwers, 2012).

Otros factores que influyen en la capacidad de ligado de cloruros de la pasta de cemento endurecido son la relación agua/cemento, temperatura, grado de carbonatación, pH de la solución de los poros (Qiang, *et al.*, 2009); ente otros. Un aumento de la relación agua/cemento conduce al aumento de ligado de cloruros, por una parte, debido a que promueve un mayor grado de hidratación y por otra, porque conduce a una mayor porosidad de la pasta de cemento endurecido, facilitando así el transporte de cloruros libres a través de la estructura.

Una temperatura más alta parece aumentar el ligado de cloruros de las soluciones concentradas (alrededor de 3 mol NaCl / L), pero puede disminuir el ligado de cloruros cuando la concentración de cloruros libres es menor de 1 mol NaCl / L. Aria et al (1990) examinaron el efecto de la temperatura en pastas de CPO a 28 días de edad con cloruros agregados en la mezcla y curados a temperaturas de 8°, 20° y 38° C. Los resultados muestran un incremento en el ligado de cloruros conforme la temperatura de curado aumenta. El incremento de 20° a 38°C fue relativamente más pequeño que entre 8° a 20°C.

La capacidad de ligado de los cloruros en el concreto puede influir en su durabilidad en un medio ambiente agresivo. Se sabe que las adiciones minerales, tales como ceniza volante, humo de sílice, escoria granulada de alto horno, metacaolín, entre otras; pueden aumentar la capacidad de ligado de cloruros o disminuir la difusividad de éste en el concreto (Thomas *et al.*, 2012). Se supone que sólo los cloruros libres serán capaces de iniciar la corrosión del acero de refuerzo. Los cloruros ligados deben ser inofensivos. Este punto de vista es todavía controvertido, no sólo en la definición de "libre" y "ligado", sino también sobre la liberación de cloruros fijados en los productos de hidratación del cemento (Xinying, *et al.*, 2002).

La carbonatación de la pasta de cemento endurecida ocasiona la liberación de los cloruros ligados y por lo tanto aumentan el riesgo de corrosión. Este efecto nocivo de la carbonatación se suma a la reducción del valor del pH del agua de los poros, por lo que puede seguir una corrosión severa. También se ha encontrado en pruebas de laboratorio que la presencia, incluso en pequeñas cantidades, de iones cloruro en el concreto con CO₂ aumenta la velocidad de corrosión inducida por la reducción de la alcalinidad por carbonatación (Neville, 1995).

La carbonatación causa una excesiva descomposición de los productos de hidratación, y también de los productos formados del ligado de cloruros como la sal de Friedel descomponiéndola en carbonato de calcio y óxido de aluminio, por lo tanto liberando iones cloruros y agua. El mismo efecto se observa en el caso de un aumento del pH de la solución de los poros. Mientras que la composición del cemento y la relación agua/cemento se puede controlar, la temperatura exterior y la carbonatación de una estructura sólo se puede medir y cuantificar sus efectos (Qiang, 2009).

2.2.2. Mecanismos de ligado de cloruros

Existen dos productos de hidratación principales que pueden ligar cloruros, uno es el CSH y el otro es la fase AFm. El primero conlleva un mecanismo físico de adsorción de cloruros y el segundo se basa en una reacción química. Sin embargo, estudios recientes investigan la capacidad de ligado que tiene otros productos de hidratación como la portlandita, la etringita y la sal de Friedel (Marinescu y Brouwers, 2012).

Con el fin de explicar la capacidad de la fase CSH para ligar físicamente cloruros, se ha considerado la teoría eléctrica de doble capa. Según este modelo, la capacidad de ligado de cloruros de la fase CSH depende de una serie de parámetros tales como la superficie específica del CSH, la temperatura, las diferentes concentraciones de iones en la solución de poro y su carga eléctrica correspondiente (Zibara, 2001).

Se sabe que la fase de AFm une a los cloruros a través de una reacción química, con la cual se forma la sal de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Existen dos mecanismos de esta reacción propuestos en la literatura (Quiang 2009). El primero es el mecanismo de intercambio iónico, lo que implica que los iones cloruro son ligados mediante la sustitución de los iones hidroxilo de las capas intermedias de la fase de hidroxil-AFm. El segundo mecanismo se basa en el hecho de que las fases AFm tienen estructuras de capas derivadas de la estructura de portlandita, por la sustitución ordenada de un ion Ca^{2+} de cada tres en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por una capa de iones Al^{3+} . Esta sustitución provoca un desequilibrio de la carga en cada capa principal, que se corrige con la absorción de un ion Cl^- en el espacio entre capas (Figura 5).

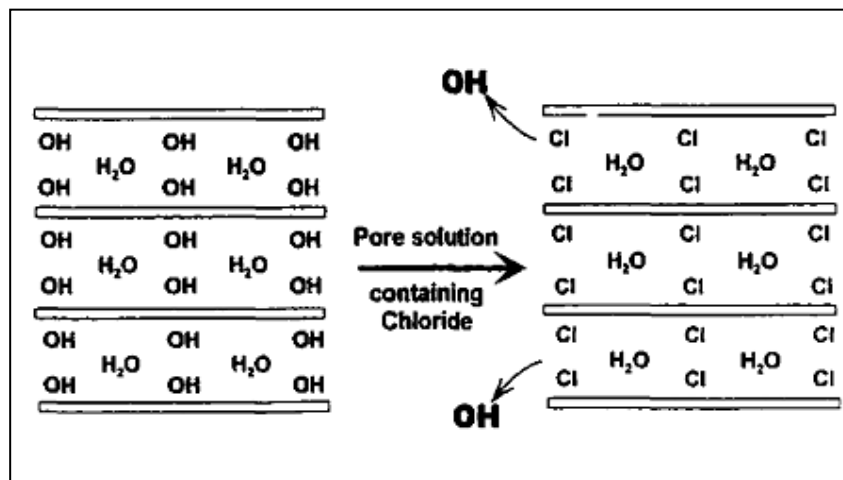


Figura 5. Esquema que muestra el intercambio iónico entre los iones cloruro y el ion hidroxilo que residen en los espacios interlaminares de una fase AFM hidroxilo (Zibara, 2001).

2.2.3. Cuantificación de la capacidad de ligado de cloruros

El "método de equilibrio" empleado para la cuantificación de la capacidad de ligado de cloruros implica la inmersión de partículas pequeñas obtenidas por pulverización de la muestra de concreto en una solución de cloruro con una concentración conocida, en un contenedor cerrado, hasta que se alcanza el equilibrio. Tang y Nilsson (1993)

concluyeron que el equilibrio entre la concentración de cloruros libres en la solución de los poros y la concentración de cloruro de la solución externa se alcanza en un tiempo de dos semanas para una concentración de 1.0 M. Debido a la pequeña dimensión de las partículas de la muestra, la concentración de iones de cloruro en la solución de los poros se considera que es igual a la concentración de la solución externa en el momento de equilibrio.

Zibara (2001) determinó la capacidad de ligado de cloruros de los productos de hidratación del C_3S puro y C_2S puro, (denominado $C_3S Z$ y $C_2S Z$, respectivamente).

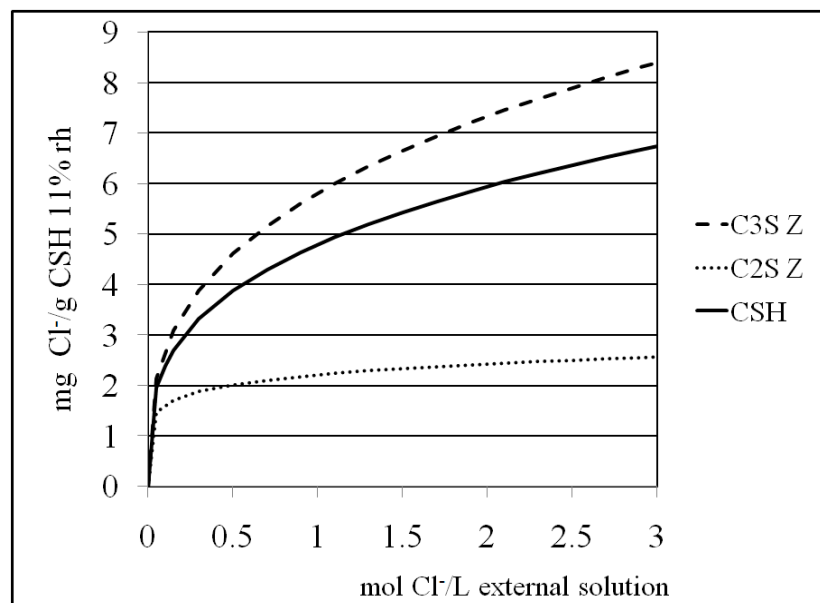


Figura 6. Isotherma de ligado de las diferentes fases de CSH en pastas de cemento endurecido (Zibara, 2001)

La Figura 6 compara las isoterma de ligado de cloruros de C_3S y C_2S . La isoterma CSH se calcula utilizando la relación C_3S/C_2S en una composición seleccionada arbitrariamente de CPO, con el fin de calcular la capacidad de ligado de cloruro media de la fase de CSH. Debido al hecho de que por lo general el C_3S se encuentra en una mayor proporción en CPO que el C_2S , la línea CSH está más cerca de la isoterma de ligado de cloruro de la pasta de C_3S .

La cuantificación de la cantidad de cloruros ligados por la fase de AFm debe tener en cuenta los diferentes tipos de AFm que pueden coexistir en la pasta de cemento endurecida (monosulfoaluminato, hidroxí-AFm, monocarboaluminato o hemicarboaluminato) y también el alcance de sus soluciones sólidas entre sí y con la sal de Friedel. La mayoría de los datos experimentales disponibles en la literatura no tiene en cuenta la posibilidad de carbonatación o no se menciona la extensión de la misma. Lo mismo es cierto para la distinción entre el hidroxí-AFm y monosulfoaluminato.

2.2.4. Efecto de materiales cementicios suplementarios en el ligado de cloruros en pastas de cemento endurecido.

Los materiales cementicios suplementarios (MCS) como la ceniza volante, la escoria de alto horno, el humo de sílice, el metacaolín y las puzolanas naturales, tienen un impacto significativo en la capacidad del concreto para resistir la penetración de iones cloruro. Este beneficio es en gran parte atribuido a la estructura poros refinados que resultan de la utilización adecuada de MCS, que a su vez, tienen resultados de reducción de la permeabilidad y difusividad iónica. Sin embargo, los MCS también alteran la composición y, por ende, la capacidad de ligado de cloruros de las fases hidratadas. El ligado tiene un efecto significativo en la penetración de cloruros y, por tanto, en el momento de inicio de la corrosión (Thomas et al, 2012). Es conveniente incluir la influencia del ligado de cloruros en el proceso de penetración de cloruros en el modelado de la vida útil de estructuras de concreto reforzado. Sin embargo, se requiere del conocimiento de las isotermas de ligado para los diferentes tipos de materiales basados en cemento.

Los cloruros reaccionan químicamente con el aluminato tricálcico (C_3A) o sus hidratos de calcio para formar cloro-aluminato, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, conocido comúnmente como sal de Friedel. También hay evidencia de que la unión física se produce debido a la adsorción de cloruros en la superficie de la CSH (Ramachandran, 1971). Talero (2012) observó que la rapidez de formación de la sal de Friedel de origen puzolanico es más alta que la rapidez de formación de origen C_3A presente en el cemento

portland ordinario; consecuentemente, los cristales hexagonales en forma de placa son más pequeños y presentan numerosos defectos reticulares en la sal de Friedel de formación rápida que en aquellos de formación lenta (Figura 7).

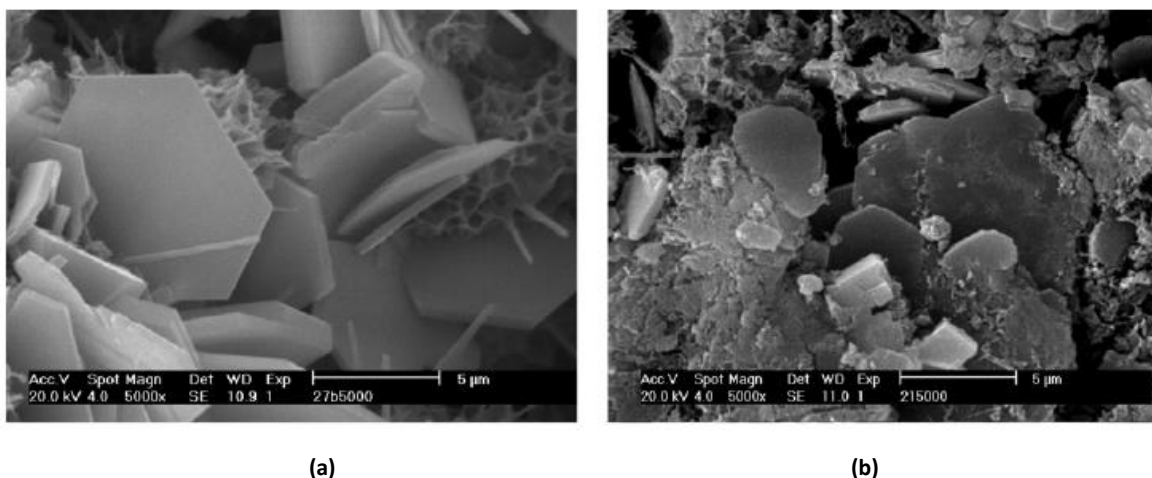


Figura 7. Morfología de (a) sal de Friedel de formación lenta de origen C_3A de CPO y (b) sal de Friedel de formación rápida de origen Al_2O_3 (Talero 2012)

El efecto de los MCS en el ligado de cloruro es muy variado. Con escoria granulada de alto horno y cenizas volantes en general, se muestra un aumento de ligado de cloruros (Arya, 1990) mientras que con el humo de sílice se observa una disminución de la capacidad de ligado (Sandberg y Larsson, 1993). Un aumento en la cantidad de CSH generalmente implica un aumento en el ligado de cloruros. Sin embargo, los cloruros ligados normalmente se reducen por la adición de humo de sílice a pesar de un aumento en la cantidad de CSH.

Beaudoin, *et al.*, (1990) sugieren que el grado de unión de cloruros con el CSH es una función de la relación calcio/sílice (C/S). Una relación baja resulta en un menor grado de ligado, lo que podría explicar la reducción en el ligado cuando el humo de sílice está presente. La mayor parte de la información sobre ligado de cloruros para los materiales cementantes que contienen MCS son estudios donde los cloruros se han introducido en el

momento de la mezcla y por lo tanto están presentes para reaccionar directamente con los compuestos del clínker durante la hidratación.

2.3. CARACTERIZACIÓN ULTRASÓNICA DE MATERIALES CEMENTICIOS

2.3.1 Definición de ultrasonido

El sonido generado con una frecuencia mayor al rango audible por los humanos (20 kHz) es llamado ultrasonido. El rango de frecuencia normalmente empleado en pruebas ultrasónicas no destructivas es de 100 kHz a 50 MHz. El ultrasonido se comporta de una manera similar al sonido y tiene una longitud de onda mucho más corta, lo que significa que puede ser reflejado por superficies muy pequeñas tales como los defectos dentro de los materiales. Es esta propiedad la que hace al ultrasonido muy útil para pruebas no destructivas de materiales.

2.3.2. Frecuencia, periodo y longitud de onda

Las vibraciones ultrasónicas viajan en forma de onda, similar a la forma en que viaja la luz. A diferencia de las ondas luminosas que pueden viajar en el vacío, el ultrasonido requiere un medio elástico tal como un líquido o un sólido para propagarse.

El número de ciclos completos en un segundo es llamado frecuencia (f) y es medido en Hertz (Hz), con múltiplos como los siguientes:

- 1 ciclo/segundo = 1 Hz
- 1000 ciclos/segundo = 1 kHz
- 1,000,000 ciclos/segundo = 1 MHz

El tiempo requerido para completar un ciclo completo es el periodo (T), medido en segundos. La relación entre frecuencia y periodo en una onda continua está dada por la ecuación:

$$f = \frac{1}{T} \quad 2.11$$

La longitud de onda describe la distancia existente entre dos crestas o valles consecutivos de la onda. La letra griega "lambda" (λ) se utiliza comúnmente para representar la longitud de onda en ecuaciones. La longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia de la onda. Una longitud de onda larga corresponde a una frecuencia baja, mientras que una longitud de onda corta corresponde a una frecuencia alta.

La longitud de las ondas de sonido, en el rango que los seres humanos pueden escuchar, oscilan entre menos de 2 cm, hasta aproximadamente 17 metros.

La frecuencia y longitud de onda de una onda están relacionadas entre sí mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad 2.12$$

donde "lambda" (λ) es la longitud de onda, "v" es la velocidad de la onda, y "f" es la frecuencia.

2.3.3. Caracterización de materiales por la técnica de ultrasonido

El análisis ultrasónico de materiales está basado en un simple principio de física: el movimiento de cualquier onda será afectado por el medio a través del cual se propaga. Por lo tanto, cambios en algún parámetro medible y asociado con la propagación de una onda ultrasónica a través de un material (tales como duración de la señal, atenuación, dispersión, contenido de frecuencia, entre otros) puede frecuentemente ser relacionado con cambios en propiedades físicas tales como dureza, módulo de elasticidad, densidad y homogeneidad.

Los pulsos sónicos son normalmente generados y recibidos por transductores piezoeléctricos que han sido acústicamente acoplados al material de prueba. En la mayoría de los casos un único transductor es acoplado a un lado de la pieza de prueba y sirve como transmisor y receptor (modo pulso-eco), aunque en algunas situaciones de materiales que presentan una alta atenuación y reflexión se utilizan por separado un transductor emisor y un transductor receptor en lados opuestos del material por analizar (modo transmisión directa). Una onda ultrasónica es emitida por la excitación del transductor (emisor) con algún pico de voltaje o un impulso de onda continua. La onda ultrasónica viaja a través del material de prueba, cualquier reflejo de lados lejanos regresa al punto de origen (modo pulso-eco), o llega a ser recibido por otro transductor, alejado una distancia dada del emisor (modo transmisión directa). La señal recibida es luego amplificada y analizada.

Los parámetros de medida relevantes serán uno o más de los siguientes:

- Velocidad del sonido/tiempo de tránsito del pulso. La velocidad del sonido es usualmente el parámetro más fácil de medir. La velocidad del sonido en un medio homogéneo está directamente relacionada al módulo de elasticidad y a su densidad; por lo tanto, cambios en estas propiedades afectarán el tiempo de tránsito del pulso a través de una muestra de espesor dado.
- Atenuación. La energía sónica es absorbida o atenuada en diferentes cantidades por distintos materiales, gobernada en una forma compleja por efectos interactivos de densidad, dureza, viscosidad y estructura molecular. La atenuación normalmente se incrementa con la frecuencia en un material dado y disminuye conforme se incrementa la distancia de propagación de la onda.
- Dispersión. Las ondas sónicas son reflejadas en los límites entre materiales distintos. Cambios en la microestructura, orientación de fibras, porosidad, concentración de partículas y otras variaciones microestructurales pueden afectar la amplitud, dirección y el contenido de frecuencia de las señales dispersadas.

- Frecuencia. Todos los materiales tienden a actuar en algún grado, atenuando o dispersando los componentes de alta frecuencia más que los componentes de baja frecuencia. Por lo tanto el análisis de cambios en el contenido de frecuencia de un pulso que ha pasado a través del material de prueba puede seguir los efectos combinados de atenuación y dispersión descritos anteriormente.

La caracterización ultrasónica de los materiales cementicios se realiza, principalmente, mediante la medida, el tratamiento y el procesado de parámetros que permitan estudiar las variaciones de las propiedades físicas de las ondas ultrasónicas cuando se propagan o se reflejan sobre el material objeto de la caracterización (Molero, 2009).

La interpretación de la atenuación requiere un estudio más detallado entre los mecanismos que intervienen en la disipación (absorción) y dispersión de la energía asociada a la onda ultrasónica, la dependencia frecuencial debido a los efectos de dispersión, y la influencia de esta medida con respecto a parámetros microestructurales de los materiales cementantes (Molero, 2009).

En la actualidad, diferentes grupos de investigación están estudiando la caracterización de los materiales cementicios a partir de la dependencia de la velocidad y la atenuación ultrasónica con la frecuencia, mediante el uso de modelos de dispersión ultrasónica (Aggelis y Philippidis, 2004; Punurai *et al.*, 2006). Esta dependencia frecuencial es consecuencia de la relación existente entre la longitud de onda de la señal ultrasónica y el tamaño de las heterogeneidades presentes en estos materiales. Así, se establece un estudio más profundo entre la propagación de las ondas a través de los materiales cementicios.

2.3.4. Propagación de Ondas

Las ondas ultrasónicas (y otras ondas de sonido) se propagan en cualquier material elástico de maneras distintas en función del material de propagación. Cuando las

partículas atómicas o moleculares de un material elástico son desplazadas de sus posiciones de equilibrio por cualquier fuerza aplicada, esfuerzos internos actúan para restaurar o reacomodar a sus posiciones originales.

Debido a las fuerzas interatómicas que existen entre las partículas adyacentes del material, un desplazamiento en un punto induce un desplazamiento en los puntos vecinos y así sucesivamente, originando entonces una propagación de ondas de esfuerzo-deformación. El desplazamiento real que se produce en el material como consecuencia de las ondas ultrasónicas es extremadamente pequeño.

La amplitud, modo de vibración y velocidad de las ondas se diferencian en los sólidos, líquidos y gases debido a las grandes diferencias que entre las distancias de sus partículas internas. Estas diferencias influyen en las fuerzas de atracción entre partículas y el comportamiento elástico de los materiales.

2.3.4.1 Tipos de ondas

Existen cuatro tipos de ondas generadas por un impulso ultrasónico aplicado a un sólido como es el caso del concreto:

- Ondas longitudinales o de compresión
- Ondas de cortante
- Ondas superficiales o de Rayleigh
- Ondas de Lamb

Cada tipo de onda se caracteriza por su dirección, velocidad y la energía transportada (ligadas con la dirección de oscilación de las partículas con relación a la dirección de propagación de la onda). Las diferentes velocidades de estas ondas se relacionan y dependen de los parámetros intrínsecos del material como su módulo de elasticidad dinámico E , su coeficiente de Poisson, su módulo de corte dinámico o de Coulomb G , y de su densidad.

2.3.4.1.1. Ondas longitudinales

La onda longitudinal o de compresión se propaga perpendicularmente al plano del transductor emisor. Las oscilaciones de las partículas ocurren en la dirección de propagación de la onda. Se denomina también una onda de presión o de densidad. Son las ondas más rápidas. La velocidad viene dada por la expresión:

$$V_C = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}} \quad 2.13$$

donde E es el módulo de elasticidad dinámico del material, ν es el coeficiente de Poisson y ρ es la densidad el material.

2.3.4.1.2. Ondas de cortante

Las ondas de cortante son también utilizadas ampliamente en la inspección ultrasónica de materiales. Podemos visualizar las ondas de cortante en términos de vibraciones como una cuerda que se agita rítmicamente en la que cada partícula vibra hacia arriba y hacia abajo en un plano perpendicular a la dirección de propagación.

A diferencia de las ondas longitudinales, las ondas de cortante no pueden ser soportadas por una colisión elástica de las partículas o moléculas adyacentes. Para la propagación de estas ondas es necesario que cada partícula exhiba una elevada fuerza de atracción con las partículas o moléculas vecinas, de tal manera que la partícula se pueda mover hacia atrás y hacia adelante moviendo a la partícula vecina y causando de este modo que el sonido se mueva a través del material con la velocidad asociada a las ondas cortantes que es aproximadamente el 50% de la velocidad de las ondas longitudinales para el mismo material.

Los fluidos como el aire y el agua no soportan las ondas de cortante. En los gases las fuerzas de atracción de las moléculas son tan pequeñas que las ondas de cortante no pueden ser transmitidas.

La velocidad de las ondas de cortante, V_s , se define como:

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Si} \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$V_s = \sqrt{\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}} V_c \quad 2.14$$

donde V_s es la velocidad de las ondas de cortante, G es el módulo de elasticidad transversal del material o módulo de elasticidad al cortante, E es el módulo de elasticidad dinámico del material, ν es el coeficiente de Poisson y ρ es la densidad del material.

2.3.5. Energía de una señal y teorema de Parseval

Es importante establecer cierta terminología que describa la energía de una señal, ya que ésta se considera a menudo como una abstracción matemática. Muchas veces el significado físico de la señal se desconoce o ignora en aras de la simplicidad del análisis. La energía de la señal (contrario a solamente energía) en tiempo continuo se define como el área bajo el cuadrado de la magnitud de la señal:

$$E_{fc} = \int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt \quad 2.15$$

Por lo tanto las unidades de la energía de la señal dependen de las unidades de la señal, si la unidad de la señal es el volt (V) y la unidad de tiempo es segundo (s), la energía de la señal así definida se expresa en V^2s . La energía de una señal en tiempo discreto se puede definir de manera análoga como:

$$E_{fd} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |f[n]|^2 \quad 2.16$$

Aun cuando una señal de energía y su transformada de Fourier en tiempo continuo pueden verse bastante diferentes, tiene algo en común: disponen de la misma energía. Es decir, la energía total calculada en el dominio del tiempo $\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt$ es igual a la energía total calculada en el dominio de la frecuencia $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{F}(\omega)|^2 d\omega$. (Ver la sección 2.3.6.2.).

El teorema de Parseval establece la equivalencia de la energía de la señal en cualquier dominio, ya sea del tiempo o de la frecuencia según la siguiente expresión

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{F}(\omega)|^2 d\omega \quad 2.17$$

2.3.6. Análisis de Fourier

2.3.6.1 Serie de Fourier

La serie de Fourier y la transformada de Fourier son tratadas frecuentemente de manera separada. Sin embargo, la transformada de Fourier es una extensión de la serie de Fourier permitiendo que el periodo T de una función periódica se acerque al infinito. La representación de la serie de Fourier de una función periódica de valores reales está dada por

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k e^{ik\omega_0 t} \quad 2.18$$

Donde

$$a_k = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) e^{-ik\omega_0 t} dt \quad 2.19$$

Siendo a_k los coeficientes de Fourier y el periodo $T = 2\pi/\omega_0$, y ω_0 la frecuencia fundamental de la señal. El conjunto de funciones $\{e_k\} = \{e^{ik\omega_0 t}\}$, $k \in \mathbb{Z}$, forman una base ortogonal completa en $L^2[t_0, t_0 + T]$.

Una serie de Fourier puede ser representada en otras formas. La representación usando funciones seno y coseno está dada por:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos k\omega_0 t + b_k \sin k\omega_0 t) \quad 2.20$$

Donde

$$a_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos k\omega_0 t dt \quad 2.21$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin k\omega_0 t dt \quad 2.22$$

2.3.6.2 Transformada de Fourier

Las transformaciones matemáticas son aplicadas a las señales para obtener de ellas más información que aquella que se puede extraer de la señal en su dominio original. Entre un gran número de transformaciones existentes, sin lugar a dudas la más conocida es la Transformada de Fourier. Ésta permite descomponer una señal en sus componentes sinusoidales de diferentes frecuencias, en otras palabras, puede pensarse que es una técnica matemática para transformar el punto de vista de una señal desde la base del tiempo a la base de la frecuencia.

La extensión de la serie de Fourier a la Transformada de Fourier considerando la función en el tiempo $f(t)$ en la ecuación 2.18, puede ser expresada usando la ecuación 2.19 como:

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t') e^{-ik\omega_0 t'} dt' \right] e^{ik\omega_0 t} \quad 2.23$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \omega_0 \left[\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t') e^{-ik\omega_0 t'} dt' \right] e^{ik\omega_0 t} \quad 2.24$$

Extendiendo el periodo T al infinito de modo que ω_0 se acerca a $d\omega$ y $k\omega_0$ tiende a una variable continua ω . La sumatoria en 2.24 se convierte en una integral,

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(t') e^{-i\omega t'} dt' \right] e^{i\omega t} d\omega \quad 2.25$$

La integral dentro de los paréntesis es representada por una función continua $\mathcal{F}(\omega)$:

$$\mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t') e^{-i\omega t'} dt \quad 2.26$$

y 2.25. se convierte en

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad 2.27$$

Si se usa $f(t)$ para representar una función en el dominio del tiempo escribimos 2.26 como la transformada de Fourier de una función de energía finita $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$ de una variable real t como:

$$\mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad 2.28$$

La interpretación de 2.27 es muy importante, ya que establece que para un ω_1 , $\mathcal{F}(\omega_1)$ representa la componente de $f(t)$ en ω_1 . Si podemos determinar todos los componentes de $f(t)$ sobre el eje ω , una superposición de esos componentes debe reconstruir la función original $f(t)$:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad 2.29$$

En muchos casos, el análisis mediante Transformada de Fourier resulta extremadamente útil, razón por la cual sería natural preguntarse porque podría ser necesario el uso de otra herramienta para el análisis de señales; pues bien, al pasar una señal al dominio de la frecuencia se pierde información referente al tiempo.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODO

El desarrollo experimental se dividió en 4 fases (Figura 8), la primera correspondiente a la caracterización química de los materiales que se utilizaron en la elaboración de las pastas de cemento, cuyas proporciones se presentan en la Tabla 2. Se determinó el grado de hidratación de cada sistema cementicio, el cual se monitorio mensualmente durante cuatro meses para determinar las variaciones que se presentaron durante el periodo de curado.

En la segunda fase se determinó la cantidad de cloruros ligados a partir del método desarrollado por Tang y Nilsson (1993), el cual está basado en el equilibrio de la concentración de una solución externa conteniendo iones cloruro en una muestra molida de la región central de especímenes. En la tercera fase se efectuaron mediciones ultrasónicas con transductores de contacto a 12 distintas frecuencias, con el fin de evaluar las que permitieran observar cambios en la señal de respuesta en especímenes de CPO saturados al vacío con agua desionizada y con una solución de NaCl al 16.5%. La cuarta fase correspondió a las mediciones ultrasónicas de los especímenes de los cuatro sistemas cementicios. Las mediciones se efectuaron con todos los transductores de la etapa anterior, considerando saturación al vacío con tres fluidos: agua desionizada y soluciones de cloruro de sodio al 16.5% y 33.0%.

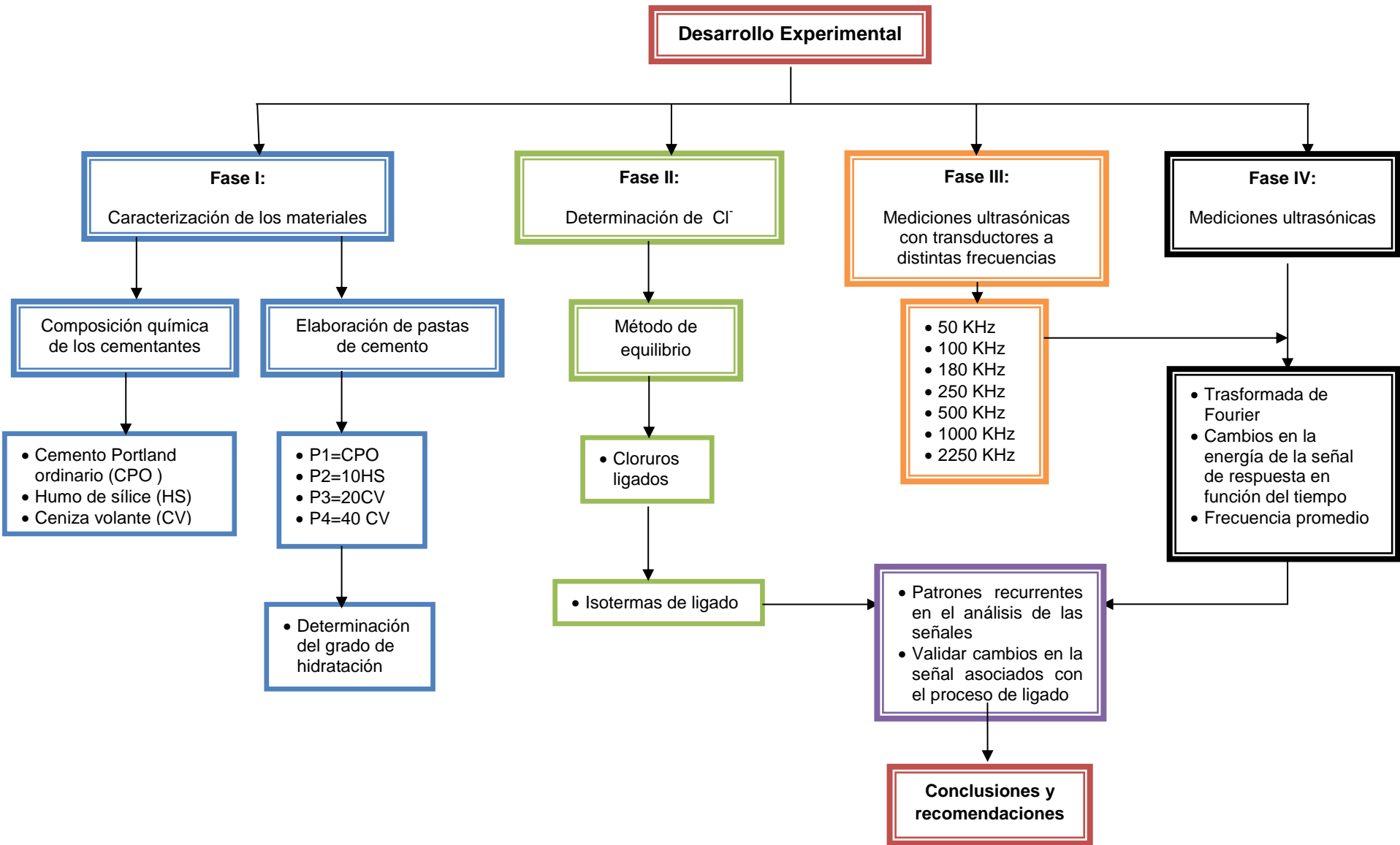


Figura 8. Representación esquemática del desarrollo experimental

3.1. MATERIALES

El cemento portland empleado fue el tipo CPO 30RS. Se utilizó además ceniza volante (CV) clase F con dos niveles de sustitución de 20% y 40% con respecto al peso del cemento y el humo de sílice (HS) con 10 % de sustitución. La caracterización físico química del cemento y de las adiciones minerales se llevó a cabo bajo las normas NMX C 414, ASTM C 150, C 595, C 1157 y ASTM C 618. La composición química del cemento y de las adiciones minerales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de los materiales empleados en las pastas de cemento

Óxido	CPO % en peso	HS % en peso	CV % en peso
SiO ₂	21.07	94.92	62.28
Al ₂ O ₃	3.69	0.03	20.38
Fe ₂ O ₃	4.5	0.03	4.09
CaO	61.93	0.56	4.68
TiO ₂	0.97	<.02	0.94
P ₂ O ₅	0.1	0.13	0.38
MgO	1.83	0.38	0.98
MnO	0.08	0.05	0.09
Na ₂ O	0.09	0.08	0.31
K ₂ O	0.3	0.86	0.99
FeO	<.01	<.01	0.96
Fe	3.15	<.07	3.61
PPI a 1000 °C	4.38	3.69	3.43

3.2. EQUIPO Y ACCESORIOS PARA LAS MEDICIONES ULTRASÓNICAS

Se utilizó un emisor-receptor de alta tensión marca Olympus modelo 5058-PR (Figura 9a) para las mediciones ultrasónicas, el cual posee un emisor de alto voltaje con ajustes conmutados o ajustables en forma continua hasta 900 V, receptor de alta ganancia con banda ancha (10 MHz) de bajo ruido y modos pulso-eco y transmisión directa.

También se empleó un osciloscopio HS4 Handyscope (Figura 9b) de cuatro canales de entrada, el cual cuenta con una resolución seleccionable de 12 bits, 14 bits o 16 bits, rango de escala de entrada

de 200 mV a 80 V y una frecuencia de muestreo máxima de 50 MHz en los cuatro canales simultáneamente.

Los transductores utilizados (Figura 9c) para las mediciones en los especímenes saturados al vacío fueron de contacto de la marca Olympus, cuyas características se presentan en la Tabla 3.



Figura 9. Equipo utilizado para las mediciones ultrasónicas (a) Emisor-receptor 5058-PR, (b) Osciloscopio y (c) Transductores de contacto

Tabla 3. Características de los transductores de prueba

Frecuencia (KHz)	Nomenclatura	Tipo de onda	Diámetro (mm)
50	X1021	cortante	38
100	X1020	cortante	38
	V1011	Longitudinal	38
180	X1019	cortante	38
250	V1012	longitudinal	38
	V150	cortante	25
500	V101	Longitudinal	25
	V151	cortante	25
1000	V102	longitudinal	25
	V152	cortante	25
2250	V106	Longitudinal	13
	V154	cortante	13

3.3. MÉTODO

3.3.1. Elaboración y curado de los especímenes

Las pastas de cemento se prepararon mezclando el cemento y las adiciones minerales con agua destilada en una relación $a/mc = 0.55$, realizando las sustituciones de cemento portland como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4. Niveles de reemplazo de cemento por adiciones minerales para elaborar las pastas de cemento

Pasta	Nomenclatura	Descripción
P1	CPO	100 % de cemento portland ordinario (CPO)
P2	10HS	90% de cemento portland ordinario y 10% de humo de sílice
P3	20CV	80% de cemento portland ordinario y 20% de ceniza volante
P4	40CV	80% de cemento portland ordinario y 40% de ceniza volante

Con estas pastas se elaboraron especímenes cilíndricos con dimensiones de 6.5 cm de diámetro y 10 cm de altura. El llenado de los cilindros se efectuó en dos capas, compactando cada una mediante la aplicación de sesenta golpes en la base del molde a una velocidad de 2 golpes/s aproximadamente. Los especímenes elaborados fueron colocados en un dispositivo que se diseñó y construyó para rotarlos a una velocidad de 7 rpm para eliminar los efectos de sedimentación de las partículas más densas en las pastas en estado fresco (Figura 10a). Al día siguiente se desmoldaron y se inició el curado por inmersión en una solución de agua saturada con hidróxido de calcio (3 g/L) durante un mínimo de 120 días (Figura 10b) para asegurar un alto grado de hidratación de las pastas y minimizar efectos de rehidratación de estas durante las mediciones ultrasónicas. La temperatura de curado se mantuvo controlada a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.



Figura 10. a) Rotación de los especímenes de pasta de cemento y b) curado saturado

3.3.2. Método de equilibrio para determinar cloruros ligados

Se determinaron las isotermas de ligado de los 4 sistemas cementicios siguiendo el procedimiento de Tang y Nilsson (1993), mostrado en la Figura 11. Después del periodo de curado cuando se observó un grado de hidratación aproximadamente constante, se tomó de cada espécimen una rodaja de 3 a 5 mm de espesor de la región central de los especímenes. Estas rodajas se colocaron en un desecador conteniendo gel de silica y cal sodada durante tres días. Posteriormente se colocaron en otro desecador con cloruro de litio y cal sodada, con el fin de obtener una humedad relativa alrededor del 11 % y eliminar el CO_2 del ambiente, respectivamente. Las rodajas permanecieron en el desecador por un periodo de 30 días y después fueron molidas con un mortero hasta obtener un tamaño de partícula entre 0.25 y 2.5 mm. Se colocaron 15 g de las muestras molidas en recipientes de plástico de 125 g de capacidad, los cuales estuvieron durante 2 horas en un desecador antes de ser llenados con soluciones de NaCl al 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 y 3.0 M saturadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3 g/L). El volumen de las soluciones que se colocaron en los recipientes fue de 60 mL aproximadamente. Los recipientes fueron cerrados y almacenados a una temperatura de 23 ± 1 °C. Se utilizaron también soluciones control por cada sistema cementicio para evaluar el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio.



Figura 11. Procedimiento requerido por el método de equilibrio de Tang y Nilsson (1993)

3.3.2.1. Titulación

Se monitorearon los controles de cada sistema cementicio con la concentración de 3.0 M para medir las variaciones de concentración con respecto al tiempo y determinar el punto donde se obtiene el equilibrio de la solución externa con la solución de poro de la muestra triturada. Se tomó 1 mL de dicha solución y se diluyó 50 veces con agua desionizada. De esta solución se tomaron 2.5 mL para titulación con una solución de nitrato de plata al 0.1 N.

De las 7 concentraciones empleadas, sólo la de 0.1 M se tituló directamente, el resto de las soluciones fueron diluidas. De las soluciones con concentraciones de 0.3, 0.5 y 0.7 M se tomó una muestra de 1.0 mL, la cual fue diluida 20 veces con agua desionizada en un vaso de precipitado de 100 mL. Solo se tituló 2.5 mL de esta muestra diluida. Para el caso de las concentraciones de 1.0, 2.0 y 3.0 M, se tomó una muestra de 1.0 mL y se diluyó 50 veces en un vaso de precipitado de 100 mL, tomando 2.5 mL de esta solución diluida para titulación.

3.3.2.2. Determinación de las isotermas de ligado

Esta técnica supone que una vez alcanzado el equilibrio entre la solución externa y la solución de poro de la muestra, la reducción en la concentración de la solución externa se debe al ligado de cloruros por los productos de hidratación del cemento. Por lo tanto, conociendo la concentración inicial

y final, el volumen de la solución externa y la masa seca de la muestra, se puede calcular la cantidad de cloruros ligados de acuerdo con la expresión 3.1 (Zibara, 2001):

$$C_b = \frac{35.453V(C_i - C_e)}{W_{11}(1 - \xi_{11})} \quad 3.1$$

Donde C_b es la cantidad de cloruros ligados en mg Cl/g de muestra, V es el volumen de la solución externa en mL, C_i es la concentración inicial de cloruros de la solución externa en mol/L, C_e es la concentración de cloruros libres en equilibrio con la solución externa en mol/L, 35.453 es la masa molar del ion cloruro, W_{11} es la masa en g de la muestra a una humedad relativa de 11% y ξ_{11} es el contenido de agua evaporable a 11% HR.

Cada concentración ensayada representa un punto en las isotermas de ligado para cada sistema cementicio.

3.3.3. Difracción de rayos X

Concluida la titulación de las soluciones empleadas en el método de equilibrio, las muestras molidas de los recipientes correspondientes a la solución de NaCl al 3M de los cuatros sistemas cementicios fueron secadas en horno durante 24 horas a temperatura constante de 100°C. Después las partículas fueron molidas y tamizadas por la malla No. 100 y fueron estudiadas por difracción de rayos x (XRD) para determinar la presencia de la sal de Friedel formada durante el ligado químico de iones cloruro.

3.3.4. Mediciones ultrasónicas en especímenes de pasta de cemento

Con la finalidad de que las condiciones de saturado inicial de las pastas de cemento fueran semejantes en todos los casos, se procedió primero a saturar los especímenes al vacío con agua desionizada durante al menos 1 hora. Después fueron pesados y cubiertos con parafilm para evitar pérdida de agua. Bajo esta condición se obtuvieron señales ultrasónicas con los transductores seleccionados. Concluida la obtención de las señales, se retiró el parafilm de los especímenes y se colocaron en un horno a 105°C durante dos días hasta peso constante, periodo después del cual se

tomaron nuevamente mediciones ultrasónicas. Al día siguiente y aun en estado seco, grupos de tres especímenes fueron saturados al vacío (4.08 bar) con agua desionizada y soluciones de NaCl al 16.5% y 33%, respectivamente (Figura 12). Se realizaron mediciones ultrasónicas a 0, 1, 3, 7 y 14 días. Se colocó un recubrimiento con parafilm en los especímenes para evitar la pérdida de humedad en las muestras y se registraron las variaciones de peso antes de cada medición para detectar alguna posible pérdida de humedad de los especímenes.



Figura 12. Saturación al vacío de especímenes de pasta de cemento

Es importante mencionar que durante el procedimiento de saturación al vacío de los especímenes se observó que las soluciones NaCl al 16.5% y 33% presentaron una tonalidad café con presencia de partículas en suspensión, las cuales después de un día precipitaron (Figura 13). Se tomaron muestras de las partículas precipitadas para que fueran analizadas con la técnica de FTIR y determinar los compuestos que se formaron durante la saturación.

El análisis de FTIR mostró la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3) en las muestras, lo cual puede deberse a la lixiviación del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) a través de las grietas ocasionadas durante el secado en horno. Al tener contacto el Ca(OH)_2 con el CO_2 durante la saturación al vacío, reaccionan para formar el CaCO_3 .

Con la eliminación de hidróxido de calcio de la matriz cementicia, la cantidad de sólidos de la estructura disminuiría e incrementaría la porosidad del sistema, esto se evidencia en las figuras de variación de energía de la señal en casi todas las frecuencias, las cuales muestran la menor amplitud durante la saturación de las muestras después del secado (cero días). Este efecto fue principalmente observado en las pastas conteniendo solo cemento portland y que contienen todo el hidróxido de calcio producido durante la hidratación, ya que las que contienen puzolanas como la ceniza volante y el

humo de sílice lo consumen, especialmente la pasta P4, debido a la reacción puzolánica y que permite generar CSH adicional (Mehta y Monteiro, 2006)

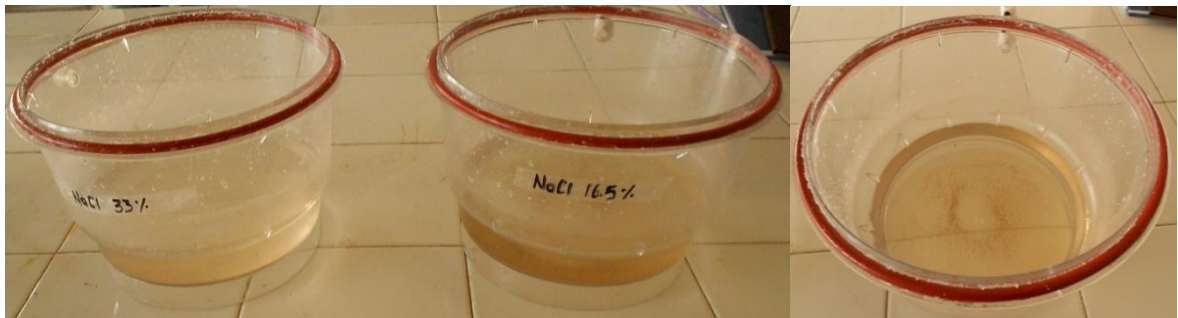


Figura 13. Formación de partículas en las soluciones de NaCl

Para realizar las mediciones ultrasónicas, los transductores se colocaron en los extremos de manera que estuvieran centrados en las caras del espécimen. La presión que se ejerció sobre ellos fue proporcionada por una masa constante de 2.5 Kg. Se mantuvo la misma posición de transductores y especímenes en las mediciones a diferentes edades considerando el arreglo mostrado en la Figura 14.



Figura 14. Disposición de los transductores durante las pruebas ultrasónicas

Se obtuvieron registros de la señal de respuesta ultrasónica de los 4 sistemas cementicios considerando cinco condiciones de los especímenes (saturado inicial con agua, seco, saturado con agua, solución de NaCl al 16.5% y 33%), 7 edades de prueba (-4, -1, 0, 1, 3, 7 y 14 días), 12 transductores y tres replicas por cada transductor (Tabla 5). Las señales fueron obtenidas con los parámetros mostrados en la Tabla 6.

Se consideró como cero días la condición de saturado al vacío con las tres soluciones empleadas, NaCl al 0% (agua), NaCl al 16.5% y NaCl al 33%; cuatro días antes se tomaron lecturas con un saturado inicial con agua para todas las pastas y todos los especímenes que corresponde a la edad de -4 días; la condición de seco corresponde a las lecturas tomadas un día antes (-1 día) del saturado con las tres soluciones de prueba después de que los especímenes fueron sacados del horno. Los días de prueba 1 al 14 corresponden a los días posteriores al saturado al vacío con las tres soluciones de prueba en el día cero.

Tabla 5. Registro de Señales ultrasónicas

Pasta	condicion	día	Frecuencia	Especimen
P1 (CPO) P2(10HS) P3(20CV) P4(40CV)	AGUA INICIAL	-4	2.25 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.25 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.18 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.05 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
	SECO	-1	2.25 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.25 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.18 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz compresión	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.05 MHz cortante	E1, E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
	AGUA CLORURO 16.5% CLORURO 33%	0 1 3 7 14	2.25 MHz compresión	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz compresión	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			1.0MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz compresión	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.5 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.25 MHz compresión	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			2.25 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.18 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.1 MHz compresión	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9
			0.05 MHz cortante	E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9

Tabla 6. Parámetros de adquisición de señales ultrasónicas (Ganancia dB, preamplificador A)

Frecuencia	Onda	PASTA 1			PASTA 2		
		AI	S	0-14D	AI	S	0-14D
50	cortante	40	40	40	40	40	40
100	cortante	40	40	40'	40	40	60
	Longitudinal	40	40	40'	40	40	40
180	cortante	40	60	60	40	60	40A
250	longitudinal	40	60	60	40	40	60
	cortante	40	60	40A ⁺	40	60	40A
500	Longitudinal	40	60	40A ⁺	40	60	40A
	cortante	40	60	40A ⁺	40	40A	40A
1000	longitudinal	40	60	40A ⁺	40	60	40A
	cortante	60	60	40A [*]	60	40A	40A
2250	Longitudinal	60	60	40A [*]	60	40A	40A
	cortante	60	60	40A [*]	60	40A	40A

*300V para especímenes saturados con agua

⁺ 60 dB 200V para especímenes saturados con CI al 33%

[']60 dB 200V para especímenes saturados con CI al 16.5%

Frecuencia	Onda	PASTA 3			PASTA 4		
		AI	S	0-14D	AI	S	0-14D
50	cortante	40 0V	40 0V	40 0V	40 0V	40 0V	40 0V
100	cortante	40 0V	60 0V	60	40 0V	60 0V	60 100V'
	Longitudinal	40 100V	60 100V	60 100V	40 100V	60 100V	60 100V
180	cortante	40 100V	60 100V	60 200V	40 100V	60 100V	40A 0V
250	longitudinal	40	60	60	40	60	60
	cortante	40	60	60	40	40A [*]	40A [*]
500	Longitudinal	40	60	60	40	60	60 ⁺
	cortante	60	40A	40A	40	40A [*]	40A
1000	longitudinal	40	60	60	40	60	60
	cortante	60	40A	40A	60	40A	40A
2250	Longitudinal	60	40A	40A	60	40A	40A
	cortante	60	40A	40A	60	40A	40A

* 60dB 200V para especímenes saturados con agua

⁺ 300V para especímenes saturados con CI al 16.5%

[']0V para especímenes saturados con CI al 33%

4.1. GRADO DE HIDRATACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO

Debido a que la hidratación es un proceso que modifica la densidad de las pastas de cemento al generar sólidos, se monitoreó mensualmente hasta 120 días la evolución del grado de hidratación de cada sistema cementicio, para determinar cuando el fenómeno presentaría menos influencia en las lecturas de ultrasonido y no fuera un parámetro que afectara significativamente la adquisición de señales. El grado de hidratación se obtuvo por medio del método de calcinación a 1000 °C determinando el agua químicamente combinada calentando las pastas desde 105 °C hasta 1000 °C, de acuerdo con la expresión 4.1.

$$\alpha = \frac{\frac{W_d - W_i}{W_i}}{0.23} \cdot 100 \quad 4.1$$

donde W_d es el peso de la muestra después de ser secada en horno a 105 °C, W_i es el peso de la muestra después de ser calcinada a 1000 °C.

Fagerlund (2009) propone un método de corrección del grado de hidratación cuando se utiliza humo de sílice como sustituto parcial del cemento en pastas, debido a que después de 90 días de edad ocurre una disminución de la cantidad del agua químicamente ligada cuando incrementa el tiempo de hidratación sin que exista un mecanismo detrás de este fenómeno que esté claramente explicado. La expresión para determinar el grado de hidratación es la siguiente:

$$\alpha_{cem} = \frac{1}{0.25} \left[\frac{W_n}{c} + 0.34(\alpha_{Si}) \left(\frac{Si}{c} \right) \right] \quad 4.2$$

donde α_{cem} es el grado de hidratación del cemento, α_{Si} es el grado de reacción del humo de sílice, c es el contenido de cemento, Si es el contenido de humo de sílice, W_n es la cantidad de agua químicamente ligada, los coeficientes 0.25 y 0.34 corresponden al agua químicamente ligada de la hidratación completa del cemento y del humo de sílice en relación a los contenidos totales de ambos.

Las variaciones más significativas del grado de hidratación, de acuerdo con la Figura 15, se observan a edades tempranas si consideramos que a los 28 días se ha alcanzado más del 70% de la

hidratación. El grado de hidratación de los sistemas cementicios tiende a mantenerse prácticamente constante y la variación con respecto al tiempo no exceden del 3 % de 90 a 120 días para el caso de P2 (10 HS). Para los demás sistemas las variaciones se mantienen por debajo de este valor. Si consideramos que las pruebas de ultrasonido se realizaron a los 254 días de curado, suponemos que el efecto de la hidratación en las mediciones ultrasónicas es prácticamente despreciable. Los datos fueron ajustados a una función potencial de la forma $y=ax^b$, la cual nos produjo el valor más alto de R^2 .

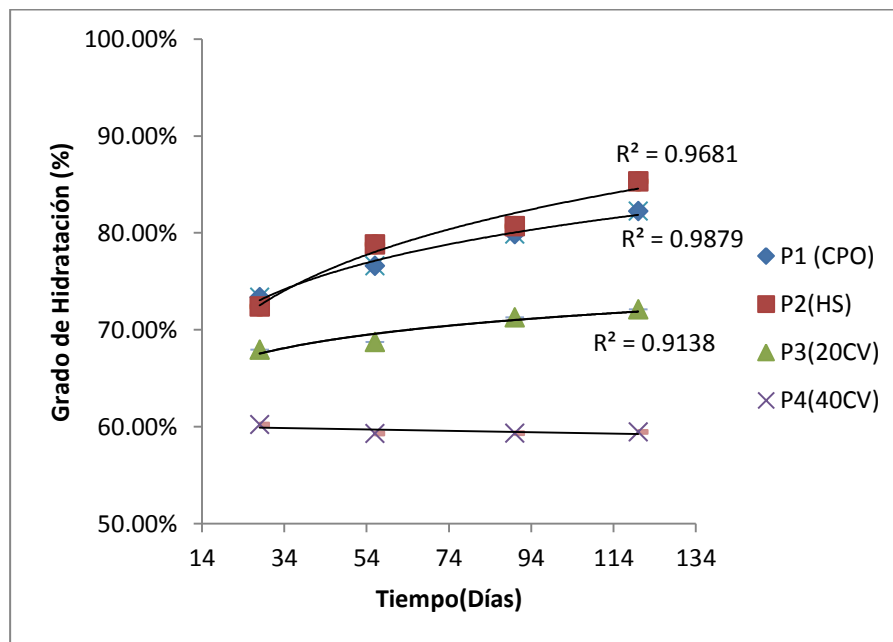


Figura 15. Grado de hidratación de los sistemas cementicios

4.2. ISOTERMAS DE LIGADO

4.2.1. Método de equilibrio

Las variaciones de concentración de las soluciones control de NaCl con respecto al tiempo se presentan en la Figura 16. En general, la concentración de la solución se empieza a estabilizar entre la primera y segunda semana. En la tercera semana la concentración de los cuatro sistemas ya no cambió significativamente, por lo cual en la cuarta semana se procedió a titular las muestras que contenían las 7 concentraciones de cloruro de sodio empleadas. Se eligió monitorear la concentración de 3M porque una solución con mayor concentración requiere más tiempo para alcanzar el equilibrio. Zibara (2001) y Thomas *et al* (2011) encontraron tiempos semejantes en los que se alcanza el equilibrio, es decir en

tres semanas la concentración externa permanece prácticamente constante para una relación a/mc = 0.5 sin importar el tipo de cemento empleado. Concluyen que el tiempo de equilibrio dependerá de la relación a/mc y de la composición de la mezcla. Delagrave, *et al.*, (1999) también observaron que para pastas con relación a/mc = 0.45 el equilibrio de la solución se alcanza alrededor de la tercera semana.

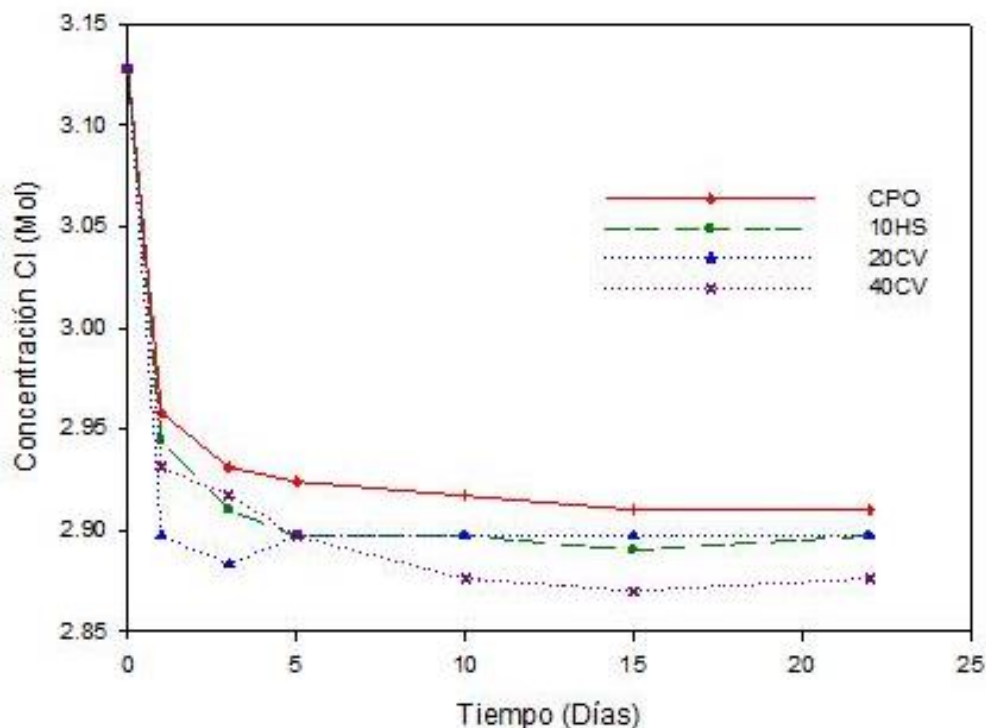


Figura 16. Variaciones de concentración de la solución de NaCl al 3M con respecto al tiempo

4.2.2. Efecto de las adiciones minerales

En la Figura 17 se observa que la pasta que contiene una sustitución de 40% de cemento por ceniza volante (40CV) presenta una mayor capacidad e ligado, seguida por la pasta con una sustitución de 10% de humo de sílice (10HS), 20% de ceniza volante (20CV) y CPO respectivamente.

Las isoterms de ligado obtenidas muestran una tendencia no lineal y se ajustaron mediante una función potencial de la forma $C_b = \alpha C_f^\beta$, donde α y β son constantes. Este tipo de isoterms se conoce como tipo Freundlich.

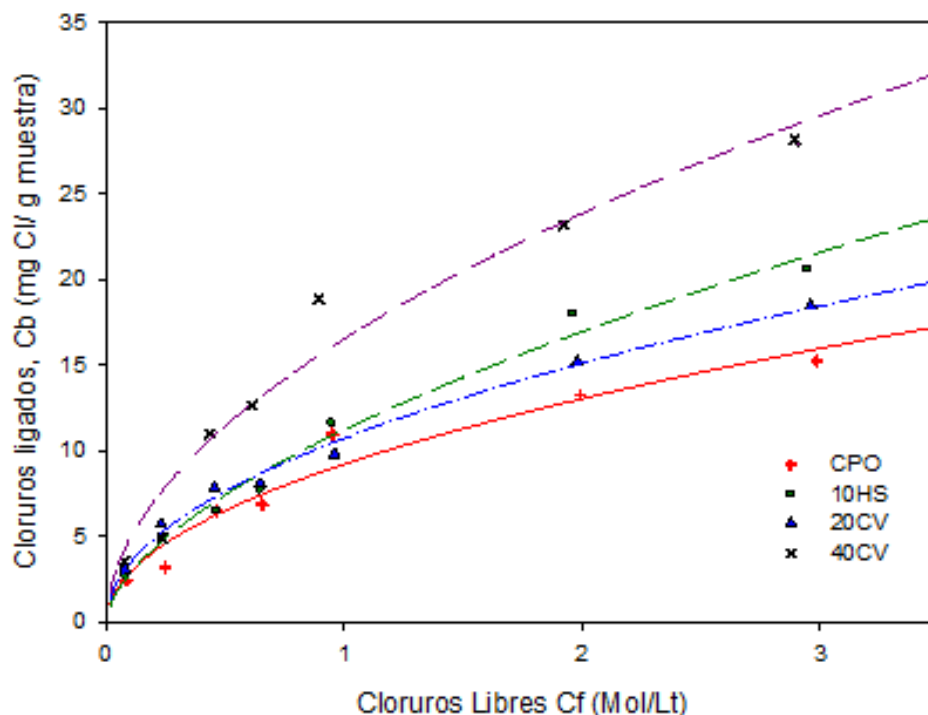


Figura 17. Isotermas de ligado de los cuatro sistemas cementicios a una temperatura de 23°C

El análisis de DRX se muestra en la Figura 18 y se observa la presencia de picos que corresponden a la sal de Friedel en el ángulo $2\theta = 11.3^\circ$ con un espaciamiento de red $d=7.8\text{\AA}$. También se observa cómo la reacción puzolánica en las pastas P2, P3 y especialmente la P4 consumen el hidróxido de calcio o portlandita en diferente grado para generar silicato de calcio hidratado adicional (Mehta y Monteiro, 2006), mientras que la pasta 1 mantiene en su totalidad el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento

La intensidad de estos picos está relacionada con la cantidad de sal formada y varía en cada sistema cementicio, presentando una mayor amplitud en la pasta P4 (40CV), seguido por la pasta P3 (20CV), pasta P1 (CPO) y finalmente la pasta P2 (10HS), la cual se espera tenga la menor cantidad de formación de sal de Friedel (Figura 19).

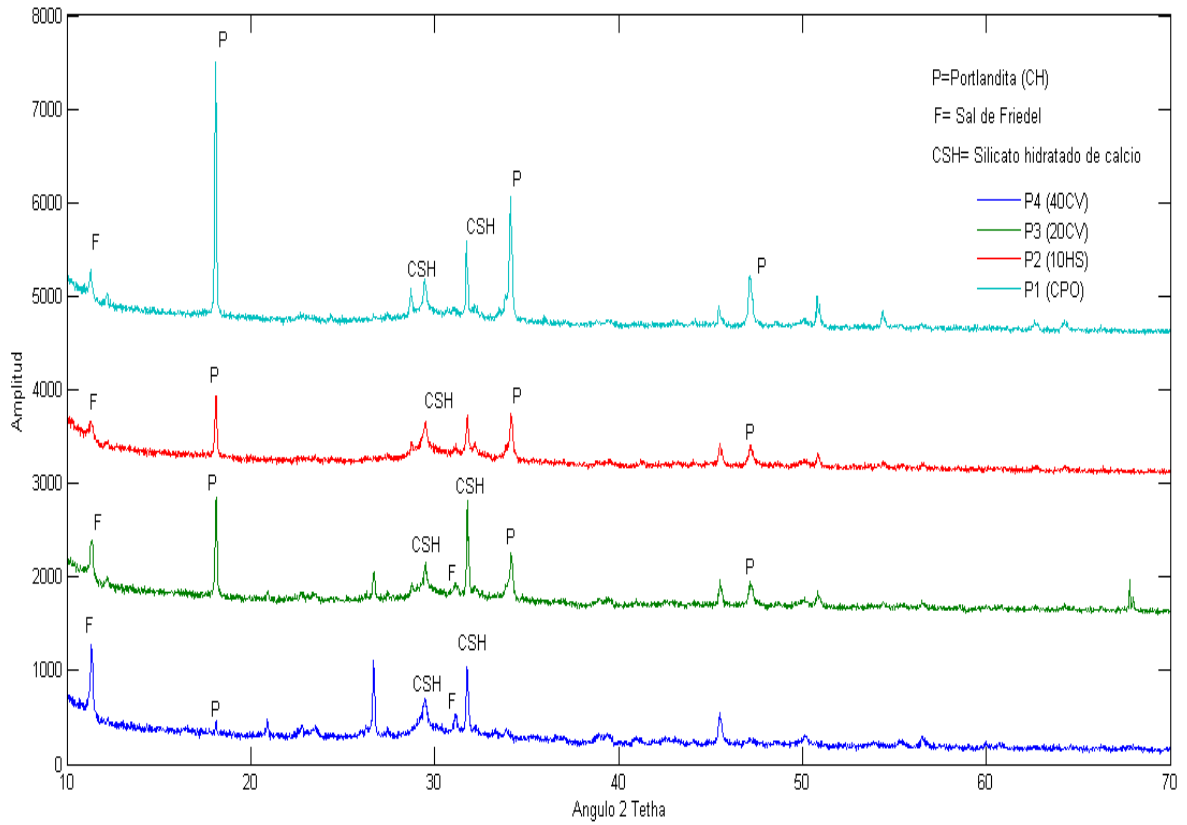


Figura 18 Difractogramas de los sistemas cementicios mostrando los picos correspondientes a la sal de Friedel

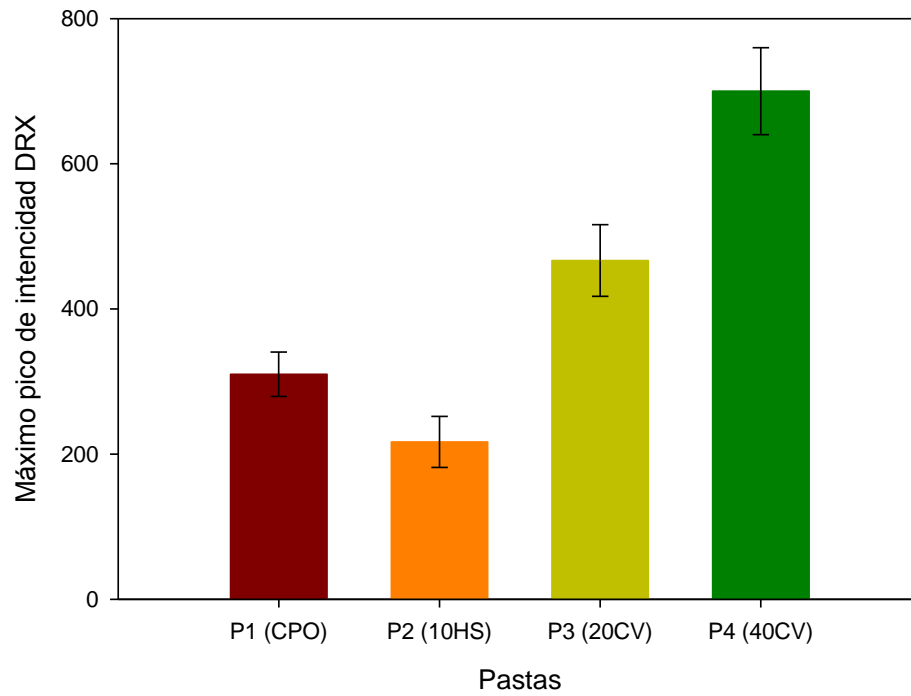


Figura 19. Máximo pico de intensidad del ángulo 2θ correspondiente a la sal de Friedel para cada sistema cementicio

De acuerdo con la Figura 20, la capacidad de ligado se ve influenciada por la cantidad de alúmina (Al_2O_3) presente en cada sistema cementicio, que liga químicamente a los iones cloruro con algunos productos de hidratación formando sal de Friedel. En el caso de la pasta con 10 HS su capacidad de ligar cloruros puede atribuirse principalmente a la adsorción de iones en las paredes de los poros del silicato hidratado de calcio, ya que de acuerdo con el análisis químico mostrado en la Tabla 2, la cantidad de alúmina presente en este sistema es menor y la formación de sal de Friedel contribuiría muy poco en la cantidad total de cloruros ligados (Figura 21). Los resultados anteriores son similares a los reportados por Zibara (2001) y Thomas *et al* (2011) para los sistemas CPO,20CV y 40CV. Sin embargo, ellos reportan una menor capacidad de ligado cuando el sistema cementicio presenta humo de sílice aunque la formación de sal de Friedel es consistente con lo reportado en esta investigación.

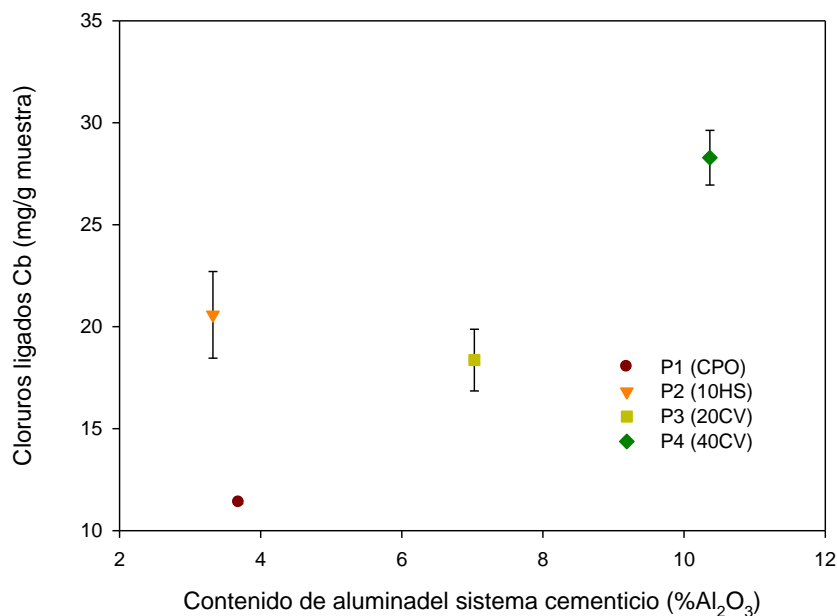


Figura 20. Relación entre la cantidad de alúmina de cada sistema cementicio y la cantidad de cloruros ligados de la solución de NaCl Ci=3M

Existe una relación entre la intensidad máxima de los picos del ángulo 2θ correspondientes a la sal de Friedel y la cantidad de cloruros ligados, al menos para los sistemas que no contienen humo de sílice (Figura 21).

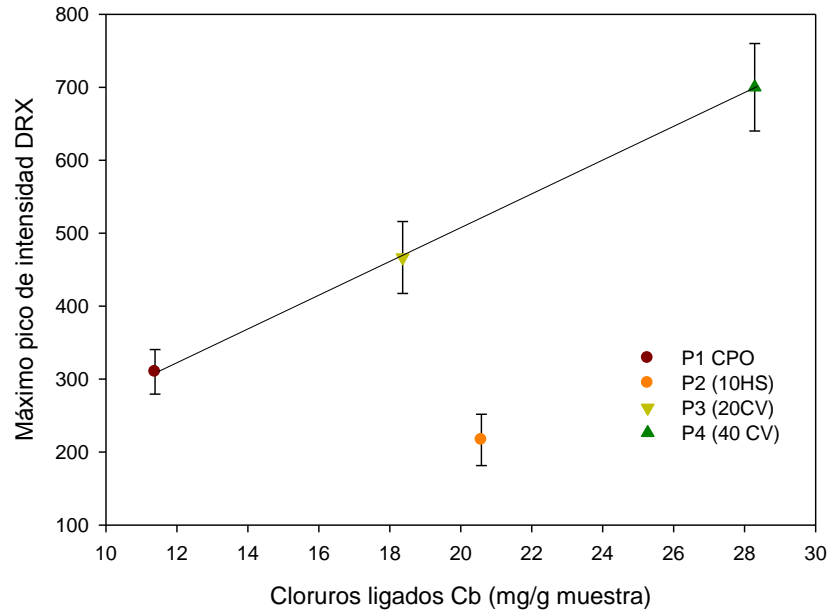


Figura 21. Relación entre el máximo pico de intensidad de DRX del ángulo 2θ correspondiente a la sal de Friedel y la cantidad de cloruros ligados de la solución de NaCl Ci=3M

4.3. MEDICIONES ULTRASÓNICAS

4.3.1. Variaciones de peso de los especímenes durante las mediciones ultrasónicas.

El contenido de humedad determinado después del saturado inicial osciló entre el 30% y 34% para las pastas P1, P2 y P3. En el caso de la pasta 4, debido a un cambio en el horno de secado, la pérdida de humedad fue mayor y osciló entre el 38% y 41%, lo cual generó un agrietamiento mayor comparado con las otras pastas de cemento.

Durante las mediciones ultrasónicas las variaciones en peso de los especímenes con respecto al peso inicial de saturado a cero días fue en promedio del 0.033% (Tabla 7) con lo cual podemos decir que no se presentaron variaciones significativas en peso debido a la pérdida de humedad de los especímenes.

Tabla 7. Variaciones de peso (%) de los cilindros por día de prueba respecto a día cero

Pasta	Días de prueba			
	1	3	7	14
P1	0.0264%	0.0264%	0.0197%	0.0693%
P2	0.0268%	0.0259%	0.0278%	0.0635%
P3	0.0260%	0.0176%	0.0358%	0.0473%
P4	0.0276%	0.0180%	0.0572%	0.0353%

4.3.2. Energía total de las señales ultrasónicas en el dominio del tiempo

La primera evaluación de la señales se realizó a partir de su energía, la cual se definió en el Capítulo 3 como $E = \sum_{n=1}^N |x(n)|^2$ y nos proporciona un índice de la magnitud o tamaño de la señal a partir de un escalar asignado a cada una. Se agruparon matrices de energía por tipo de pasta, espécimen y condición a la cual fueron sometidos (saturado con agua, solución de NaCl al 16.5% y 33%). Cada elemento de una matriz de energía incluye todas las frecuencias para cada tipo de onda (longitudinal o cortante) y su evolución en el tiempo para cada espécimen. Se graficaron dichas matrices para observar patrones recurrentes entre especímenes de la misma condición y determinar las frecuencias a las cuales ocurren cambios significativos de energía.

Debido a que los parámetros de entrada para la adquisición de señales fueron diferentes en cada frecuencia (Tabla 6), se normalizaron las variaciones de energía de cada matriz con respecto a la energía producida por el espécimen a cero días.

De manera general se presenta una disminución de energía en el tiempo a cero días en todas las pastas y bajo todas las condiciones de saturado. Este tiempo corresponde al saturado al vacío de las pastas con agua y soluciones de NaCl al 16.5% y NaCl al 33%. Las Figuras 22, 23, 24 y 25 muestran las variaciones de energía de las señales saturadas NaCl al 16.5% obtenidas de un espécimen por cada uno de los cuatro sistema cementicios, empleando 12 transductores de distintas frecuencias. Las Figuras correspondientes a la condición de saturado con agua y con NaCl al 33% se presentan en el anexo I.

Es evidente que a cero días existe una modificación importante en la estructura sólida de la pasta, la cual es atribuida en parte a la pérdida de hidróxido de calcio ocasionada por el saturado al vacío que se mencionó en el apartado 3.3.4, excepto en la pasta P4 cuyo contenido de Ca(OH)_2 es

prácticamente nulo como se muestra en la Figura 18. También otra contribución a las modificaciones físicas pueden deberse a la separación de las capas de silicato hidratado de calcio durante la saturación, si consideramos que cuando las pastas fueron secadas al horno, la pérdida de humedad genera la contracción del material y con ello el acercamiento entre capas de silicato hidratado de calcio además de agrietamiento. Con el saturado, los poros vuelven a llenarse y generan de nuevo la separación entre capas. Dicha separación, junto con la pérdida de Ca(OH)_2 más el, además del agrietamiento generado durante el secado, pudieron ocasionar la disminución de energía. El comportamiento de las variaciones de energía en los subsecuentes días permitió elegir las frecuencias a las cuales se efectuó el análisis por transformada discreta de Fourier para observar variaciones ahora en el intervalo de frecuencias correspondiente a cada transductor.

Las variaciones de las señales de los especímenes saturados con agua (anexo I) se considera son debidos a una posible rehidratación. Si bien se mencionó anteriormente que el grado de hidratación no varió significativamente después de 254 días de curado, es conocido que no es posible hidratar completamente todo el cemento. Al presentarse el agrietamiento posiblemente algunos granos de cemento sin hidratar quedaron expuestos y al entrar en contacto con agua comenzaron a formar productos de hidratación que modifican la estructura de la matriz cementicia y con ello las variaciones en las señales ultrasónicas.

Cada pasta presenta diferentes patrones de variación de energía dependiendo tanto de la condición de saturado a la que fueron sometidos como al tipo de onda del transductor. Si bien estos cambios no nos permiten determinar la ocurrencia de la penetración de iones cloruro al sistema, si nos sirve de base para observar de manera general la variación de energía de las señales asociada a cada frecuencia y tipo de onda del transductor en función de la concentración de solución de NaCl a la cual fueron sometidos los especímenes. También sugiere que el agrietamiento generado por el secado de los especímenes puede haber influido en los patrones de energía obtenidos para cada transductor, produciendo patrones específicos para cada espécimen en función de la frecuencia analizada, lo cual puede dificultar la caracterización de las condiciones de saturado para cada sistema cementicio.

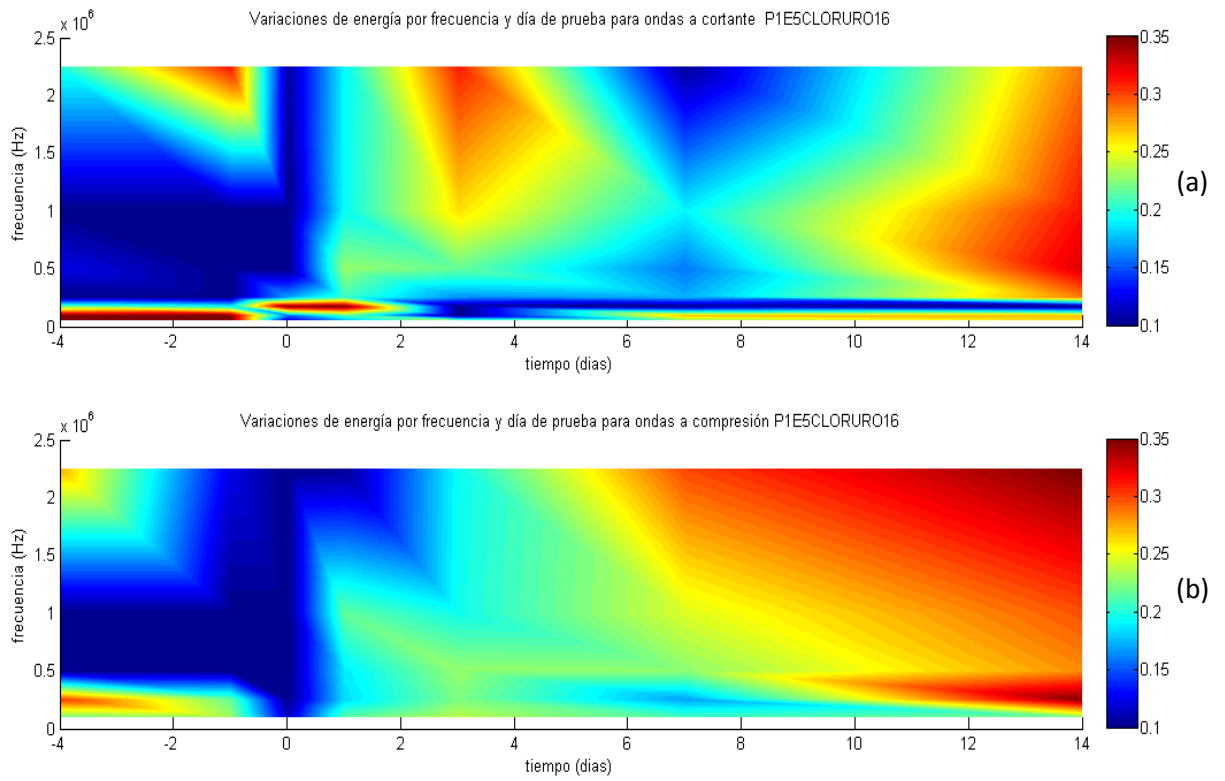


Figura 22. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

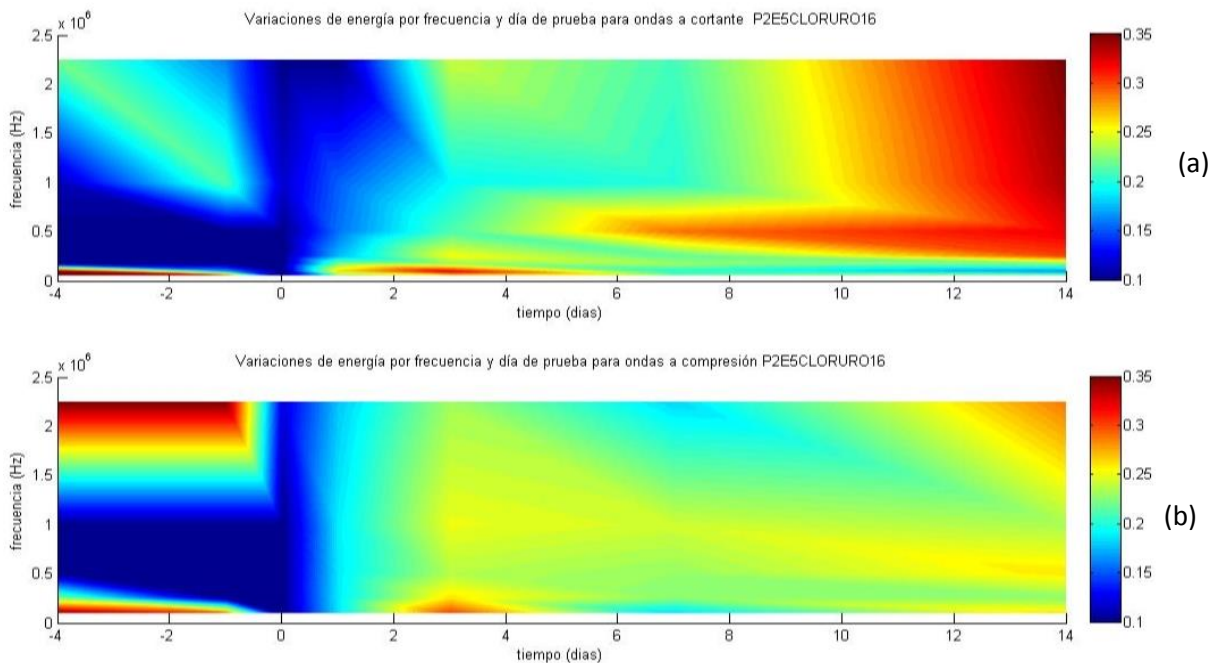


Figura 23. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

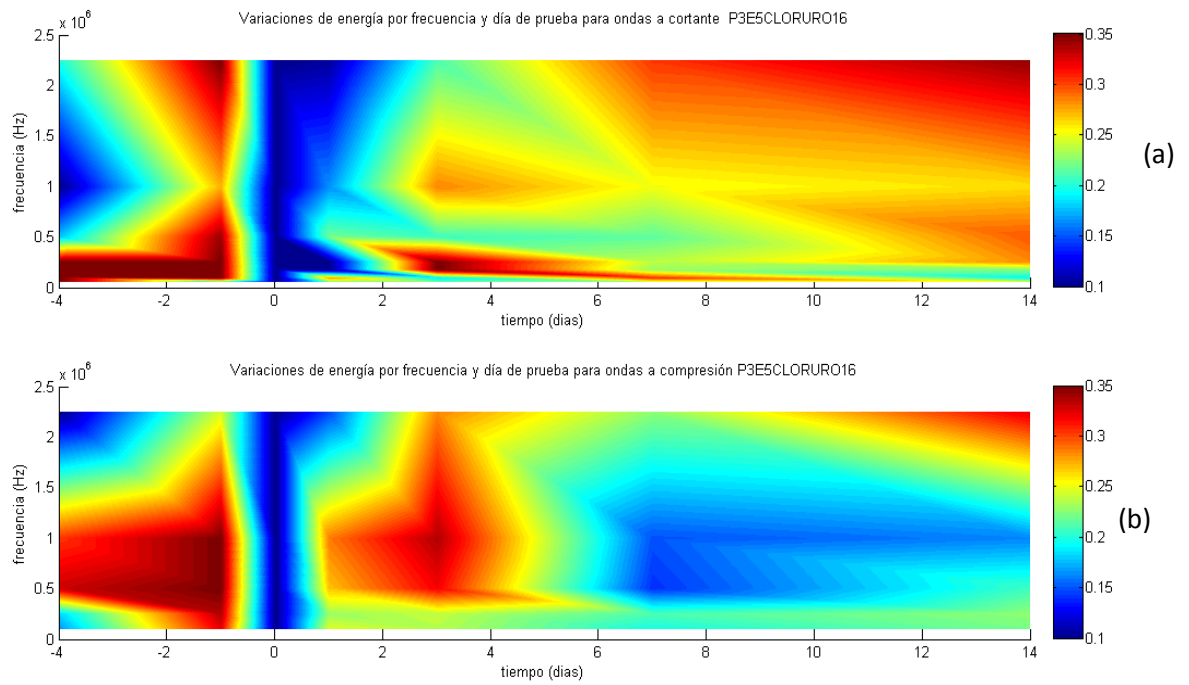


Figura 24. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

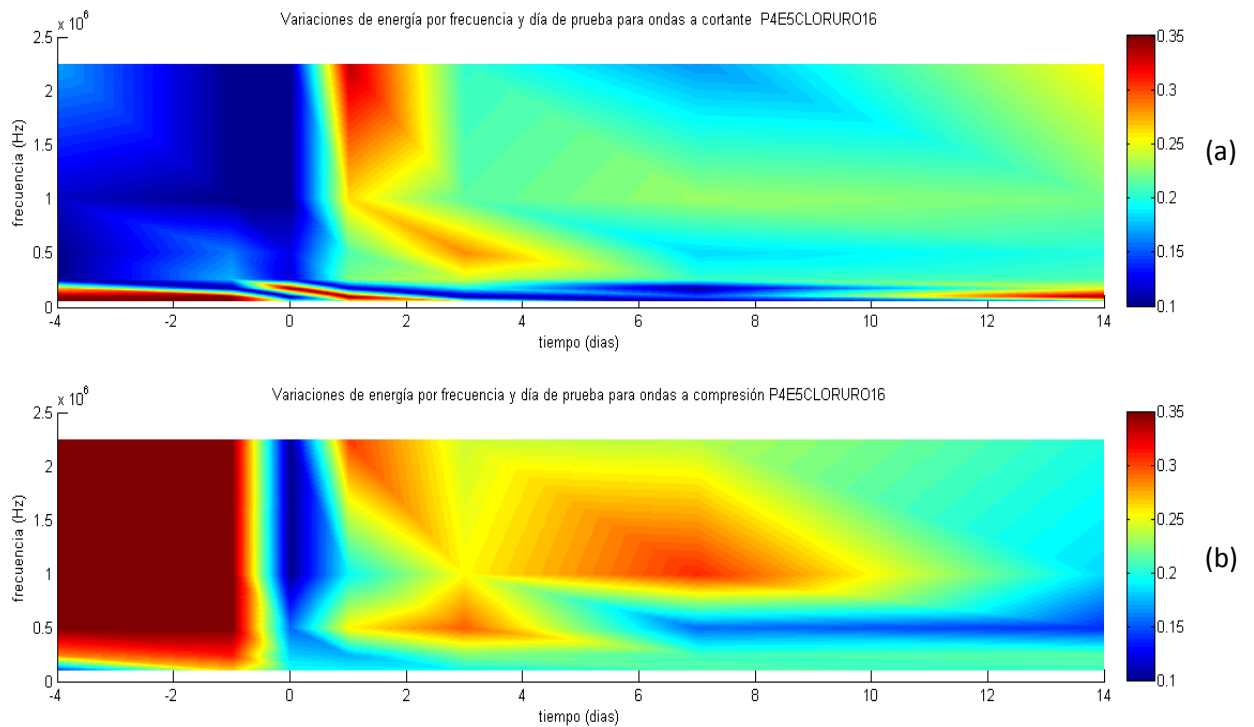


Figura 25. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

4.3.3. Procesamiento de señales ultrasónicas por Transformada de Fourier

Las señales obtenidas a partir del saturado a 0 días (por ejemplo, ver la señal presentada en la Figura 26) presentaron una variación en el coeficiente de correlación de 0.35 a 0.95 entre especímenes de la misma pasta bajo la misma condición de exposición y de la misma frecuencia del transductor empleado, por lo que el promediar las tres réplicas para representar el comportamiento individual de cada sistema cementicio para todas las frecuencias resultaría incierto. Con base en lo anterior se procedió a elegir al menos dos señales representativas de cada sistema por cada una de las condiciones de exposición. El coeficiente de correlación entre la señal promedio de cada lote con las señales de los especímenes individuales sirvió como método de discriminación para elegir la señal representativa; es decir, la señal que tuvo un mayor coeficiente de correlación con el promedio y entre especímenes, se eligió para el análisis posterior de los espectros de frecuencia.

Cada transductor empleado tiene su propia función de transferencia que amplifica ciertos rangos de frecuencia. En otras palabras, de todo el espectro de Fourier obtenido que compone la señal (Figura 27), sólo se puede considerar confiable cierto rango de frecuencias con base en la preferencia que tienen los transductores por algunas de ellas (Figura 28). Considerando lo anterior y de acuerdo al teorema de Parseval (Expresión 2.16), se estimó la energía del espectro de Fourier en el intervalo de confianza de cada transductor y su evolución con respecto al tiempo, de 0 a 14 días para todas las condiciones de saturado con una solución de NaCl al 0% (agua), 16.5% y 33%. A partir de este procesamiento de las señales ultrasónicas se identifican los distintos sistemas cementicios analizados, las concentraciones de las soluciones de cloruro de sodio empleadas y la capacidad de ligado de los cloruros.

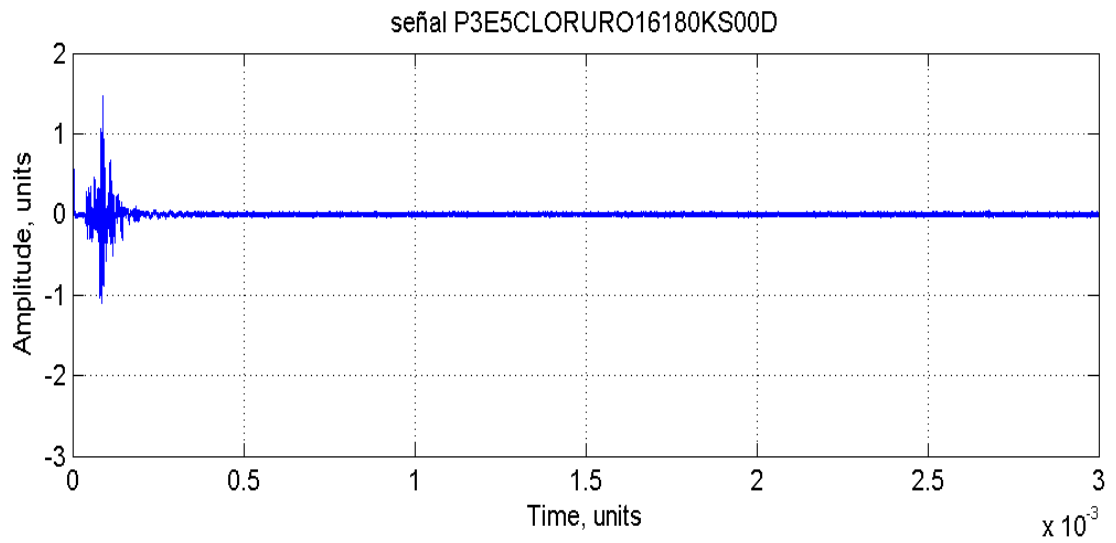


Figura 26. Ejemplo de señal de respuesta ultrasónica de una pasta para la condición de saturado con cloruro 16.5% a 0 días, frecuencia 180 kHz a cortante

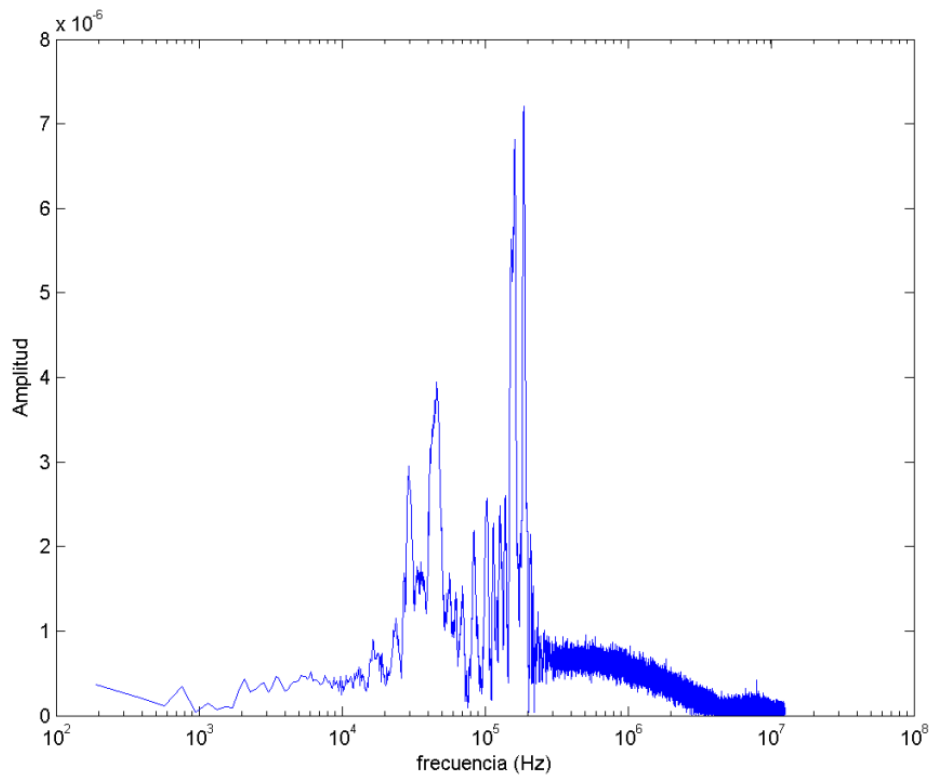


Figura 27. Espectro de Fourier de la señal mostrada en la Figura 26 para la condición de saturado con cloruro 16.5% a 0 días, frecuencia 180 kHz a cortante

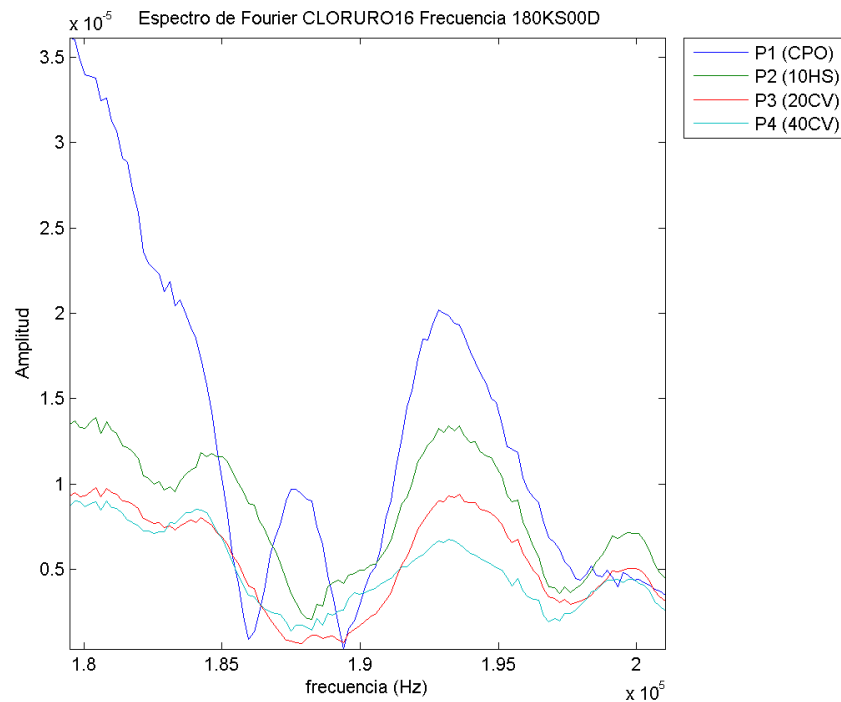


Figura 28. Espectro de Fourier promedio en el intervalo de confianza del transductor de 180 kHz a cortante para una pasta saturada con cloruros al 16.5% y 0 días.

4.3.3.1. Identificación de los sistemas cementicios.

Esta identificación se realiza a partir del análisis de los espectros de Fourier de las señales ultrasónicas registradas para las distintas pastas, sometidas a las distintas condiciones dentro del intervalo de días considerado (-4, -1, 0, 1, 3, 7 y 14 días).

Se obtuvieron las amplitudes promedio del espectro de Fourier en el intervalo de frecuencias de mayor amplificación de los transductores, y se observó que en la condición de saturado inicial con agua no se puede distinguir entre las distintas pastas en ambos tipos de transductores, tanto en compresión como en cortante (Figuras 29a y 33a).

Para la condición de estado seco (Figuras 29b y 33b) se pueden distinguir a partir de la amplitud promedio los cuatro sistemas cementicios para los dos tipos de transductores (compresión y cortante) en todas las frecuencias. Esta tendencia puede estar relacionada con la densidad de cada sistema cementicio, si tomamos en cuenta que P1 presenta la mayor densidad y conforme la cantidad de

sustitución de cemento por las puzolanas (que tienen menor densidad que el cemento) se incrementa, la densidad de la pasta disminuye (Tabla 8).

Cuando las pastas se saturaron con las soluciones de NaCl al 0% (Agua), NaCl al 16.5% y NaCl al 33% se puede identificar durante su evolución en el tiempo (0-14 días) los diferentes sistemas cementicios por su amplitud promedio en los transductores de compresión en altas frecuencias principalmente de 500 kHz a 2250 kHz para NaCl al 0%, 250kHz a 2250kHz para NaCl al 16.5% y NaCl al 33%. Esta distinción se torna más clara conforme aumenta el tiempo (Figuras 30, 31, 32).

En los transductores a cortante es más complicado hacer la identificación entre pastas, ya que las amplitudes promedio difieren poco, pero es aún más difícil hacer la identificación en la condición de saturado con NaCl al 0% donde sólo se puede hacer la distinción en las frecuencias de 1000 kHz y 2250 kHz. Para el caso de saturado con NaCl al 16.5% y NaCl al 33% la distinción entre pastas se puede hacer a partir de la frecuencia de 250 kHz a 2250 kHz principalmente (Figuras 34, 35, 36).

Tabla 8. Densidad de las pastas de cemento

Pasta	Densidad (g/cm ³)
P1	2.582
P2	2.448
P3	2.425
P4	2.353

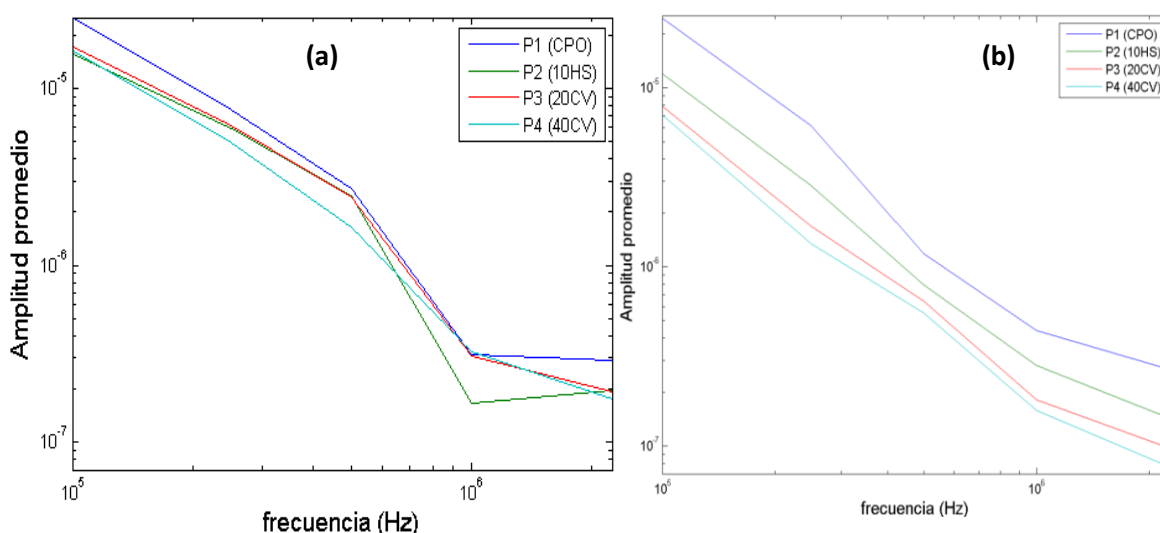


Figura 29 Amplitud promedio por frecuencia ondas a compresión (a) -4 días, saturado inicial con agua y (b) -1 día, estado seco

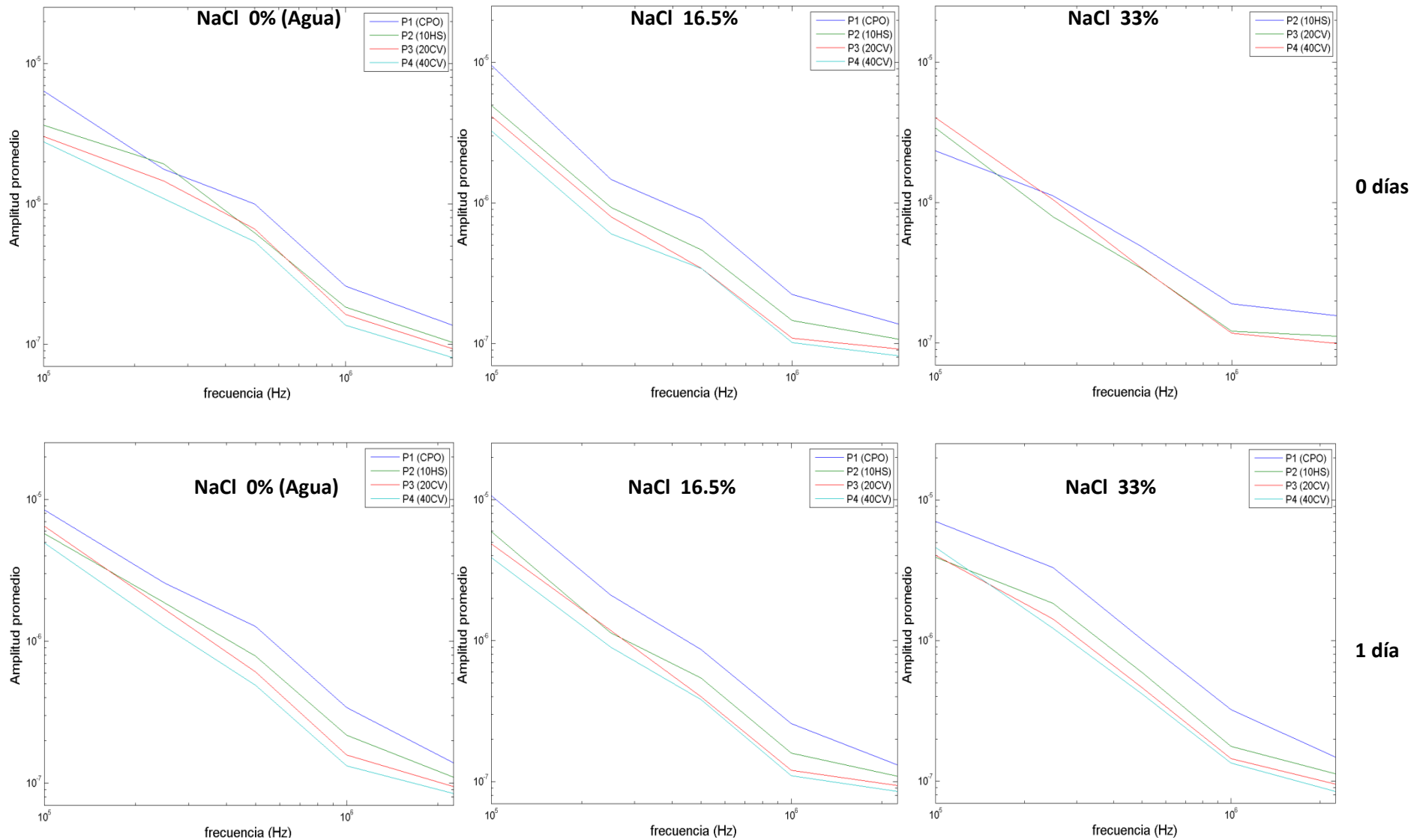


Figura 30. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a compresión para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en los días 0 (Renglón superior) y 1 (Renglón inferior)

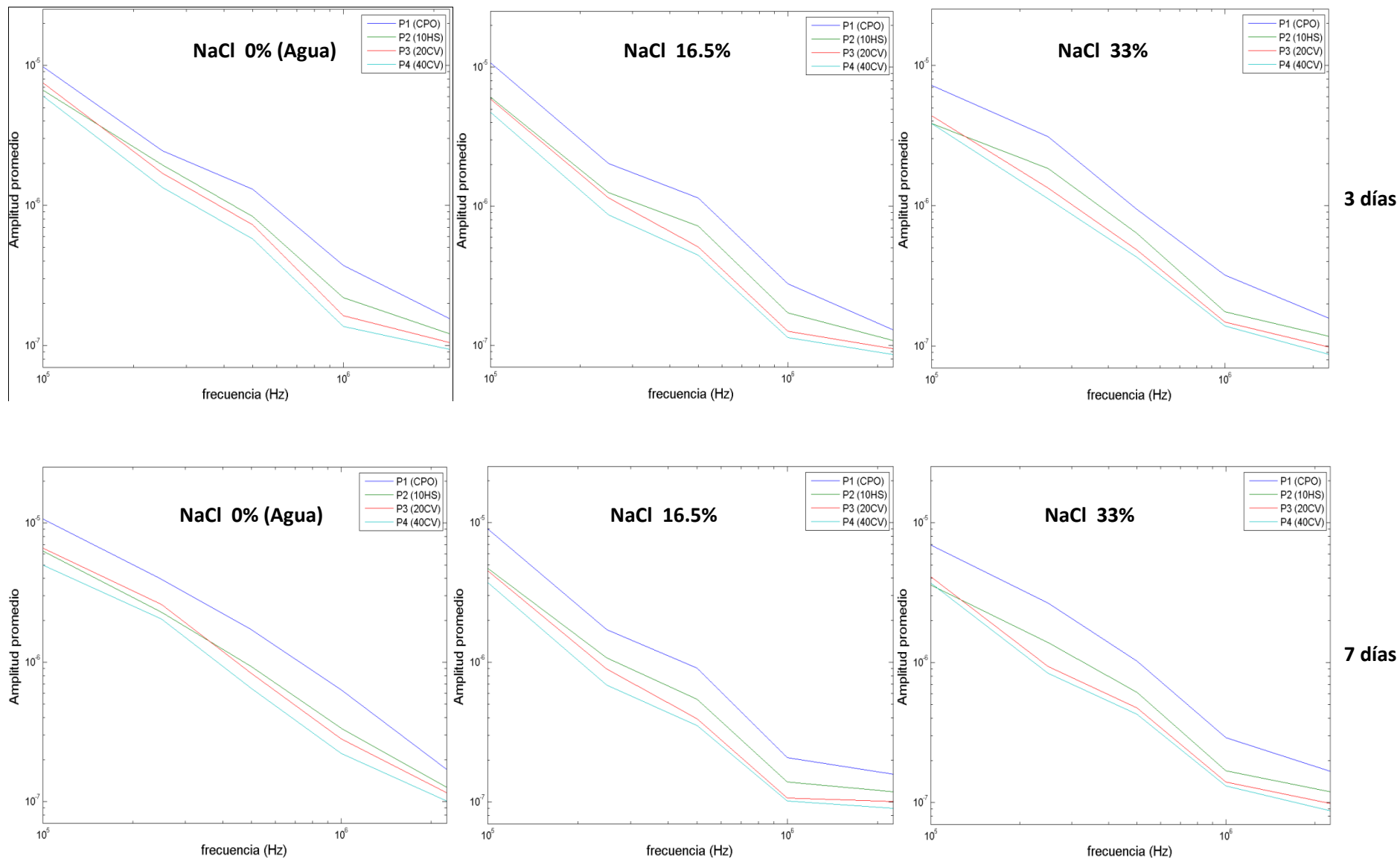


Figura 31. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a compresión para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en los días 3 (Renglón superior) y 7 (Renglón inferior)

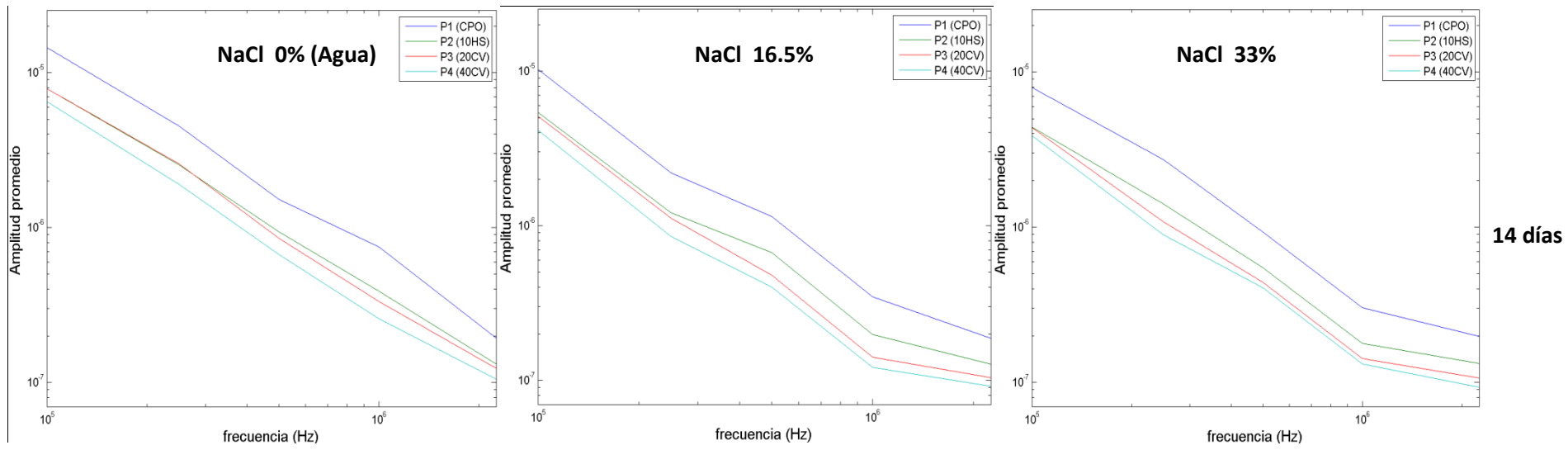


Figura 32. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a compresión para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en el día 14

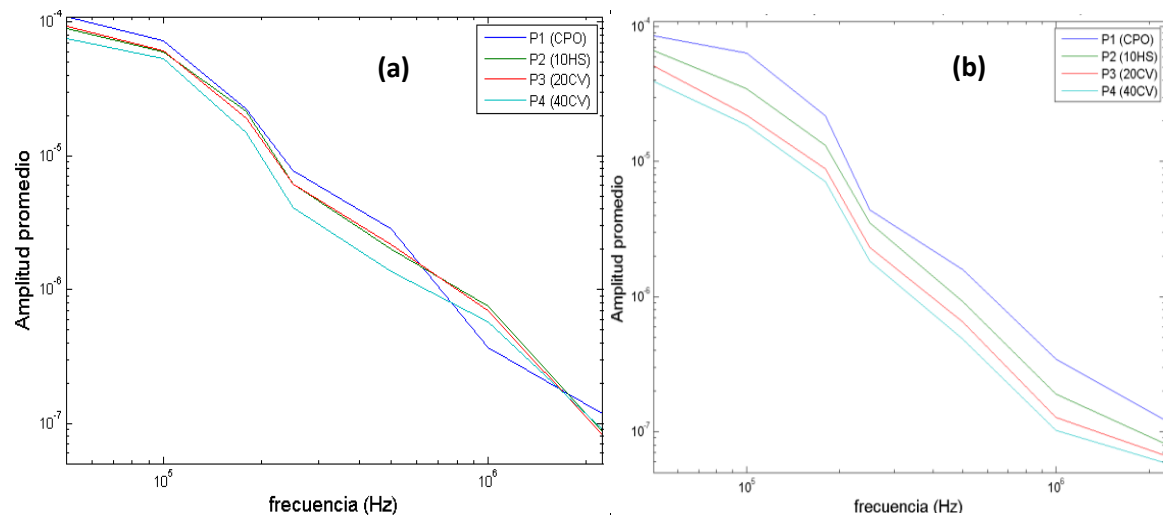


Figura 33. Amplitud promedio por frecuencia ondas a cortante (a) -4 días, saturado inicial con agua y (b) -1 día, estado seco

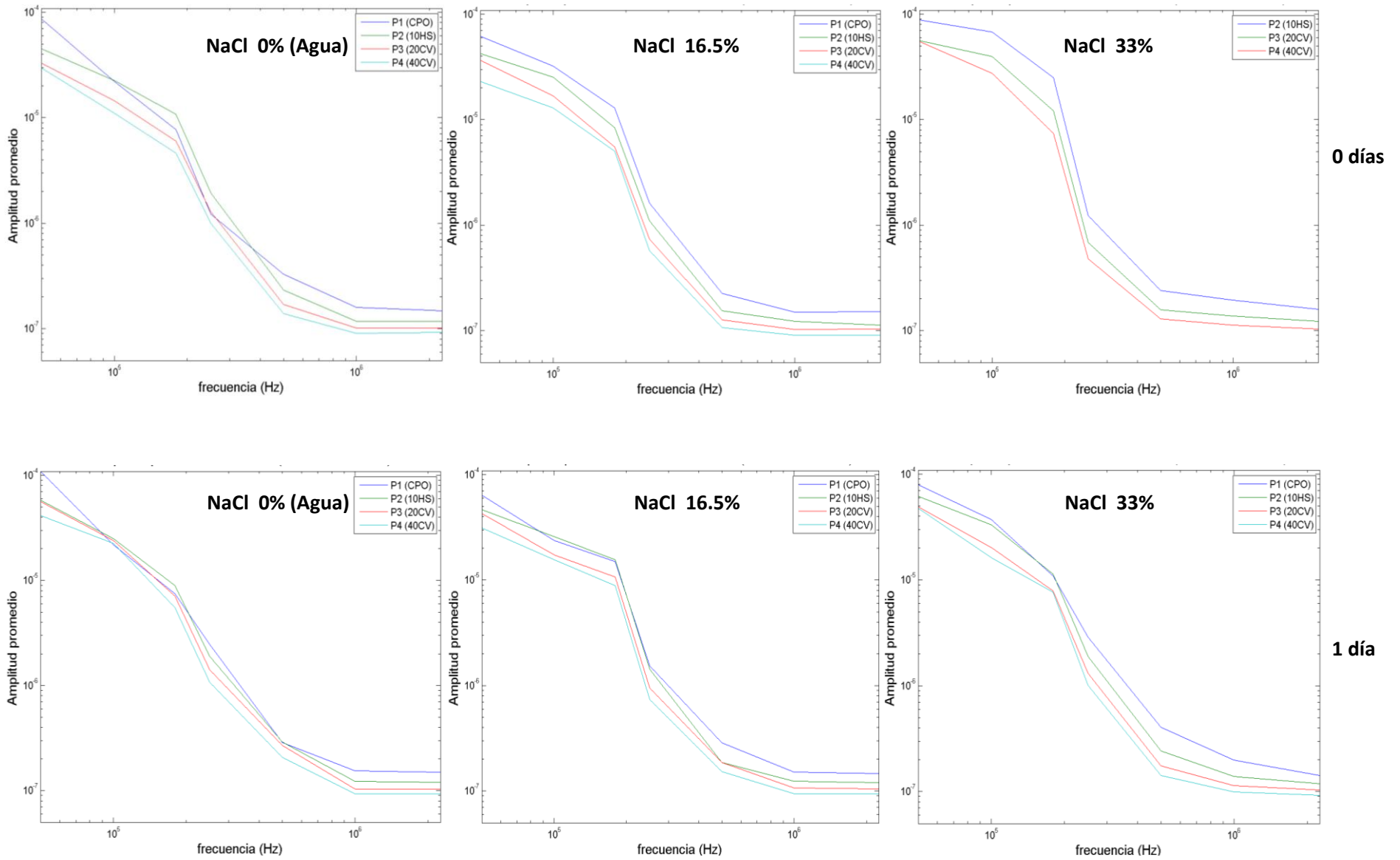


Figura 34. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a cortante para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en los días 0 (Renglón superior) y 1 (Renglón inferior)

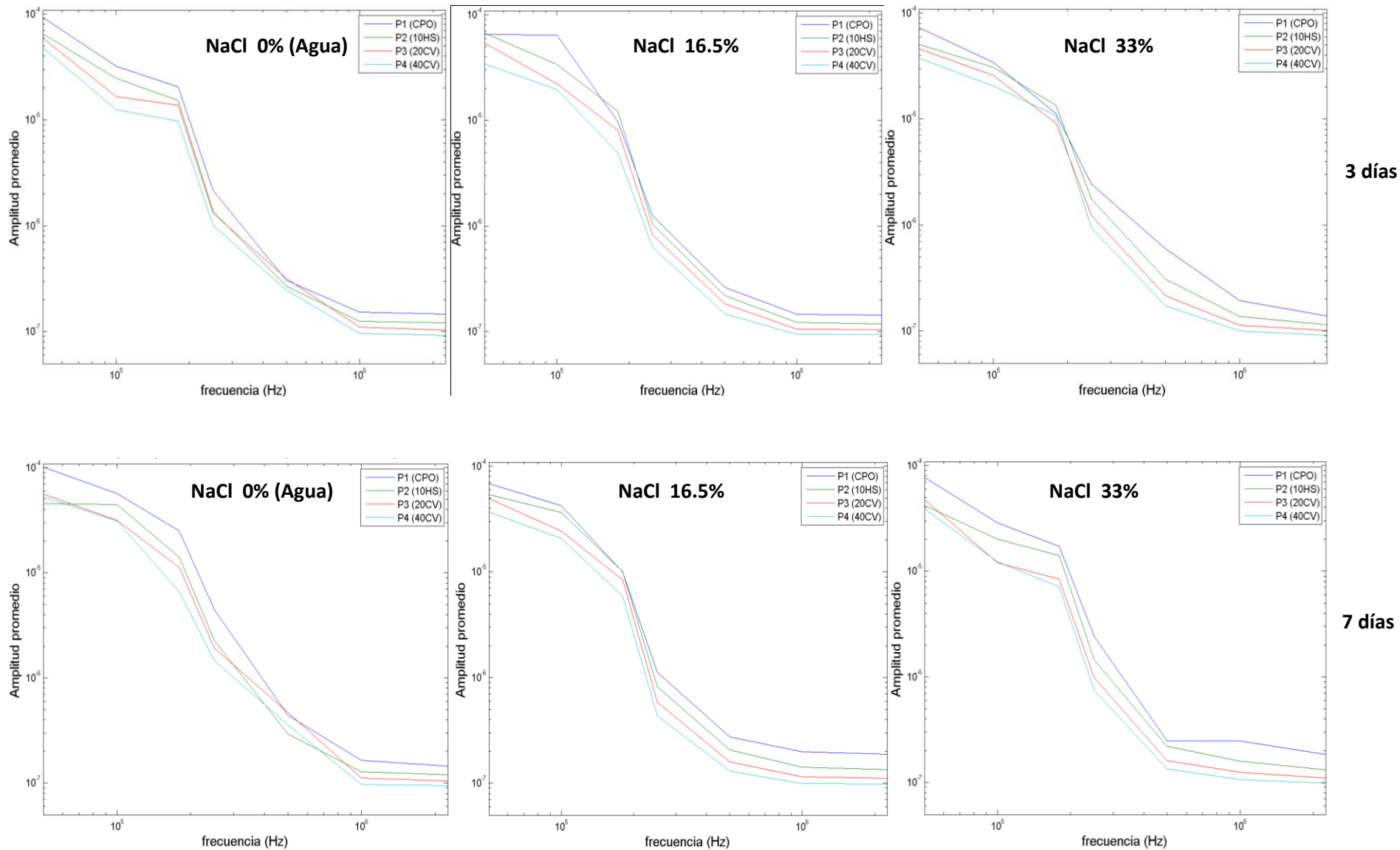
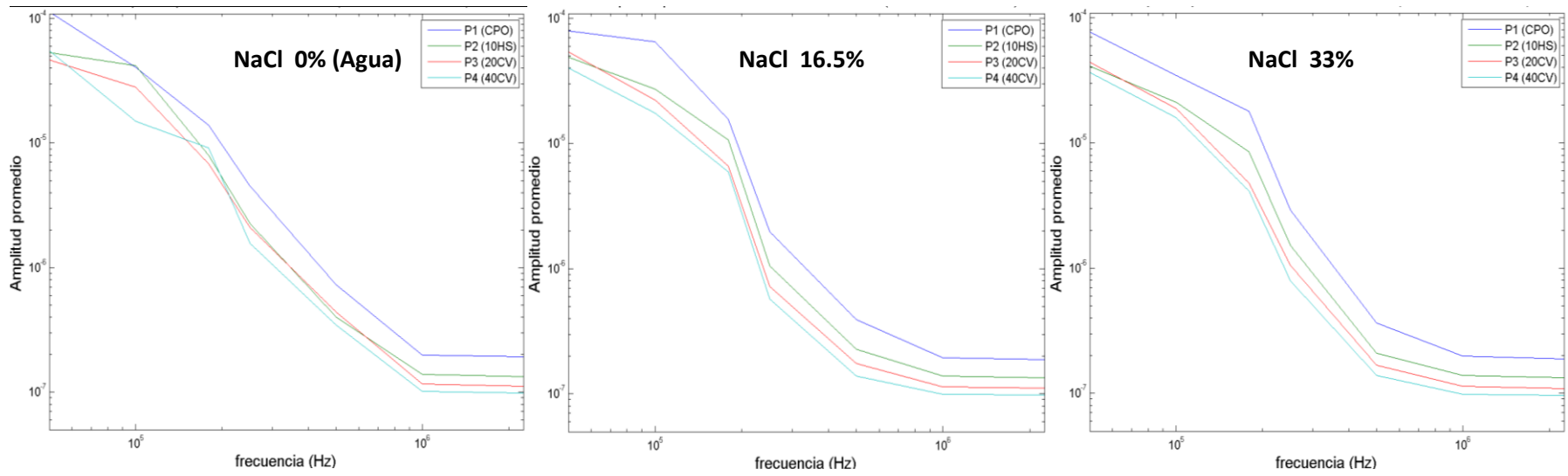


Figura 35. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a cortante para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en los días 3 (Renglón superior) y 7 (Renglón inferior)



14 días

Figura 36. Amplitud promedio por frecuencia de transductor a cortante para NaCl 0% (agua), 16.5% y 33% de concentración en el día 14

Sin embargo, es posible distinguir entre pastas al analizar los espectros de Fourier calculados para cada frecuencia de las señales generadas por ondas a cortante, según se observa en la Figura 37 donde se muestra el ejemplo más evidente de este comportamiento. A diferencia de asignar una amplitud media al intervalo de frecuencias mostrado en las Figuras 29 a 36, la distribución de la energía en función de la frecuencia muestra patrones que siguen los criterios de densidad de las pastas en estado seco (Figura 37b) y la presencia de adiciones minerales, las cuales se agrupan en la condición de saturado inicial con agua (Figura 37a)

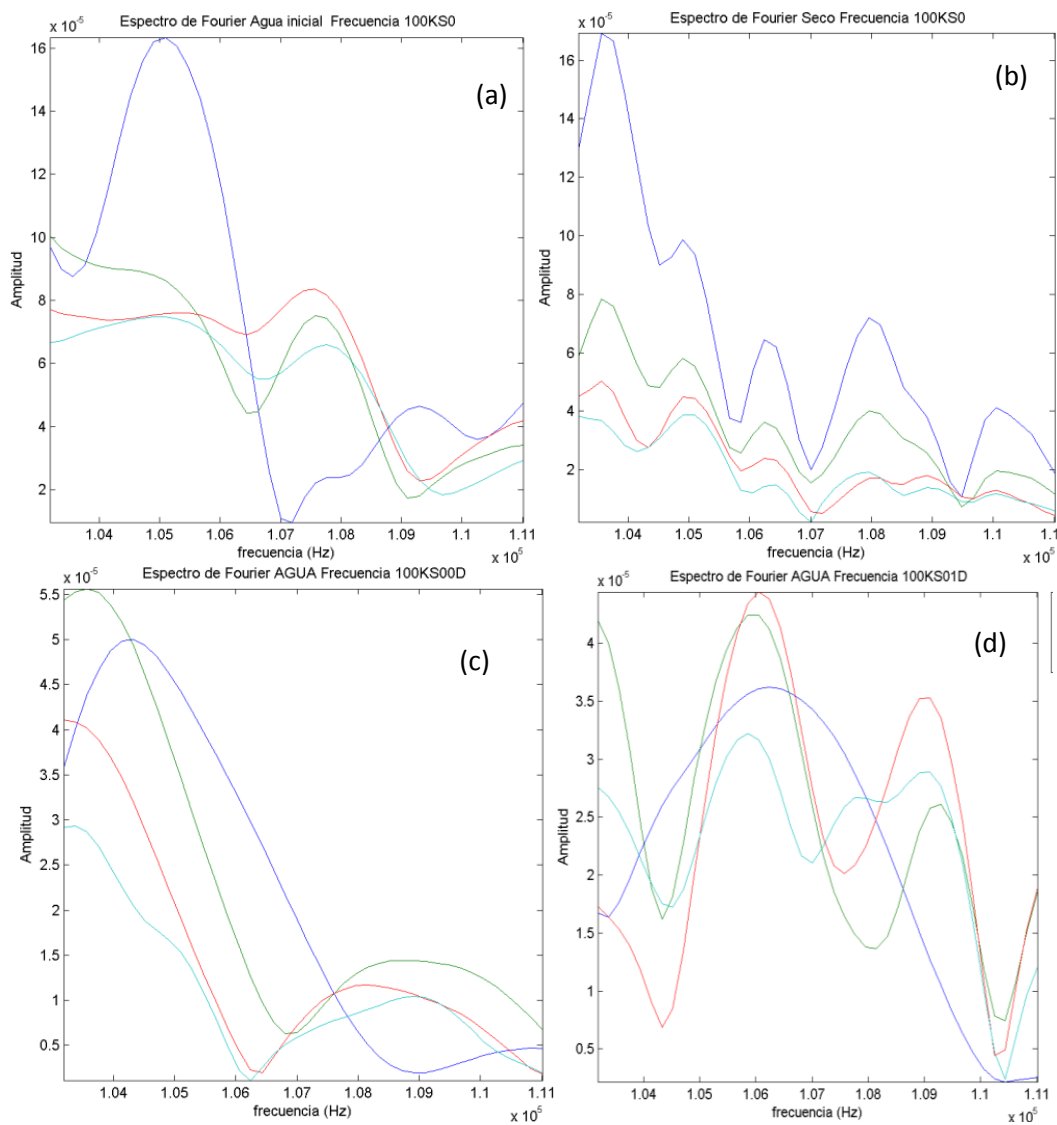


Figura 37. Espectro de amplitud de Fourier 100 KHz a cortante; (a) Agua Inicial (-4 días), (b) Seco (-1 día), (c) Saturado inicial con Agua (0 días) y (d) Saturado Agua (1 día)

Lo anterior se explica a partir de considerar que las pastas P2, P3 y P4 tuvieron un tiempo de curado en húmedo extenso (254 días) el cual se manifiesta como un incremento de la cantidad de silicato hidratado de calcio debido a la reacción puzolánica entre el sílice presente en las adiciones y el hidróxido de calcio presente en la solución de poro (Neville, 1995), a diferencia de la pasta P1 que al final del mismo periodo de curado mantiene todo el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento y la estructura de la pasta es más porosa.

El secado en horno a 105°C produce esfuerzos de tensión en los poros capilares y gel debido a la formación de meniscos dentro de los poros, lo cual conduce al agrietamiento de las pastas. Estos esfuerzos se incrementan con una disminución en el tamaño de poros, que en el caso de las pastas P2, P3 y P4 son menores a los generados en la pasta P1. Es por esto que se espera que el agrietamiento sea más severo en las pastas conteniendo puzolanas que en la que contiene solo cemento.

Por lo anterior ya no es posible diferenciar con facilidad entre los tipos de pastas con los transductores a cortante después de saturados con agua (Figura 37c y d). Si se consideran los dos efectos mencionados: 1) el agrietamiento extenso ocasionado por el secado que afecta la velocidad de propagación de la onda acústica y que se debe reflejar tanto en los transductores de compresión como de cortante, y 2) La precipitación de hidróxido de calcio observada en el recipiente con las soluciones empleadas para saturar los especímenes al vacío. Esta última observación es importante, ya que si bien durante la saturación al vacío no necesariamente se extrajo todo el hidróxido de calcio presente en el espécimen (25 a 30% del volumen de la pasta de cemento hidratada), si puede generar cambios importantes en la respuesta ultrasónica debido a que se cambian las propiedades del fluido en los poros.

4.3.3.2. Identificación de las soluciones presentes en las pastas de cemento

Esta identificación se realiza a partir de la estimación de la evolución en el tiempo de las energías y de las frecuencias promedio pesadas por la energía de los espectros de Fourier evaluados en los intervalos de frecuencia correspondientes a los distintos transductores empleados.

Existe una tendencia a disminuir la energía de la señal cuando existe la presencia de las soluciones de cloruro de sodio en los sistemas cementicos con respecto al saturado con agua. Este comportamiento es más evidente en las frecuencias de 180 kHz, 250 kHz, 500 kHz (Figuras 38, 40 y 42, respectivamente) con ondas de cortante y en las frecuencias de 250 kHz y 1000 kHz (Figuras 39 y 43, respectivamente) con ondas de compresión. Las frecuencias anteriores sirvieron para el análisis posterior de energía y frecuencia promedio. Es importante considerar que las soluciones de NaCl utilizadas para saturar los especímenes cambian su densidad y viscosidad con respecto al agua pura. Por ejemplo, para la concentración máxima de NaCl (33% ó 2.8M) se observa un incremento en la densidad de aproximadamente 11% y de viscosidad de aproximadamente el 38% con respecto al agua (Lin y Brown, 1993). Obviamente estos cambios tendrán influencia en la transmisión de la onda acústica en la pasta de cemento, particularmente cuando se utilizan los transductores de compresión.

Cuando los especímenes fueron saturados con agua se presenta una tendencia de incremento de energía en función del tiempo (0 a 14 días) para las pastas P1, P3 y P4 (Figuras 37a, 38a 39a, 40a, 41a y 42a). La pasta P2 tiene un comportamiento distinto ya que no mantiene constante su incremento de energía, incluso presenta una disminución de la misma en los últimos días de prueba en casi todas las frecuencias o no se observa cambios de energía significativos a lo largo del tiempo.

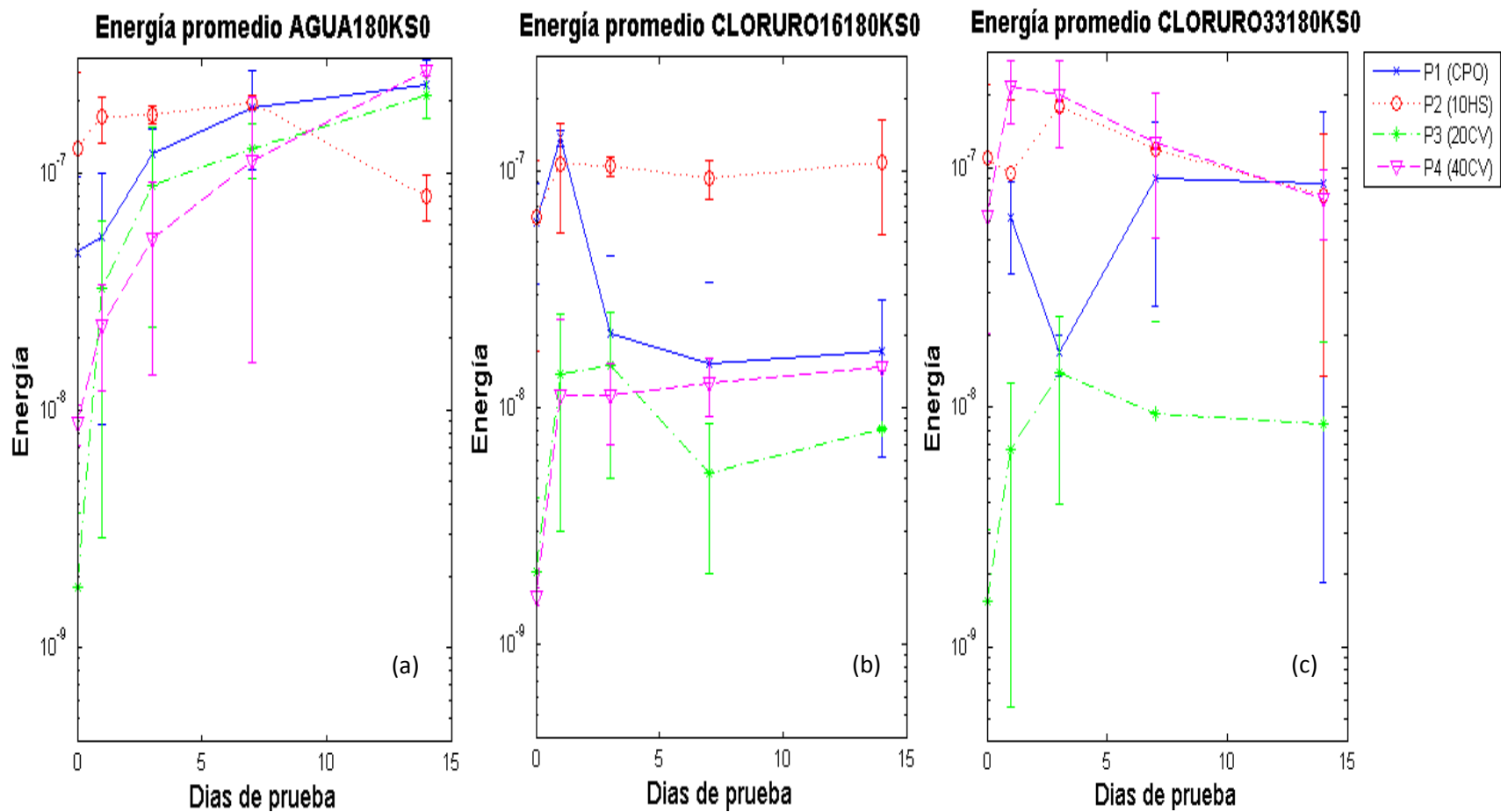


Figura 38. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%, frecuencia 180 KHz a cortante. Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

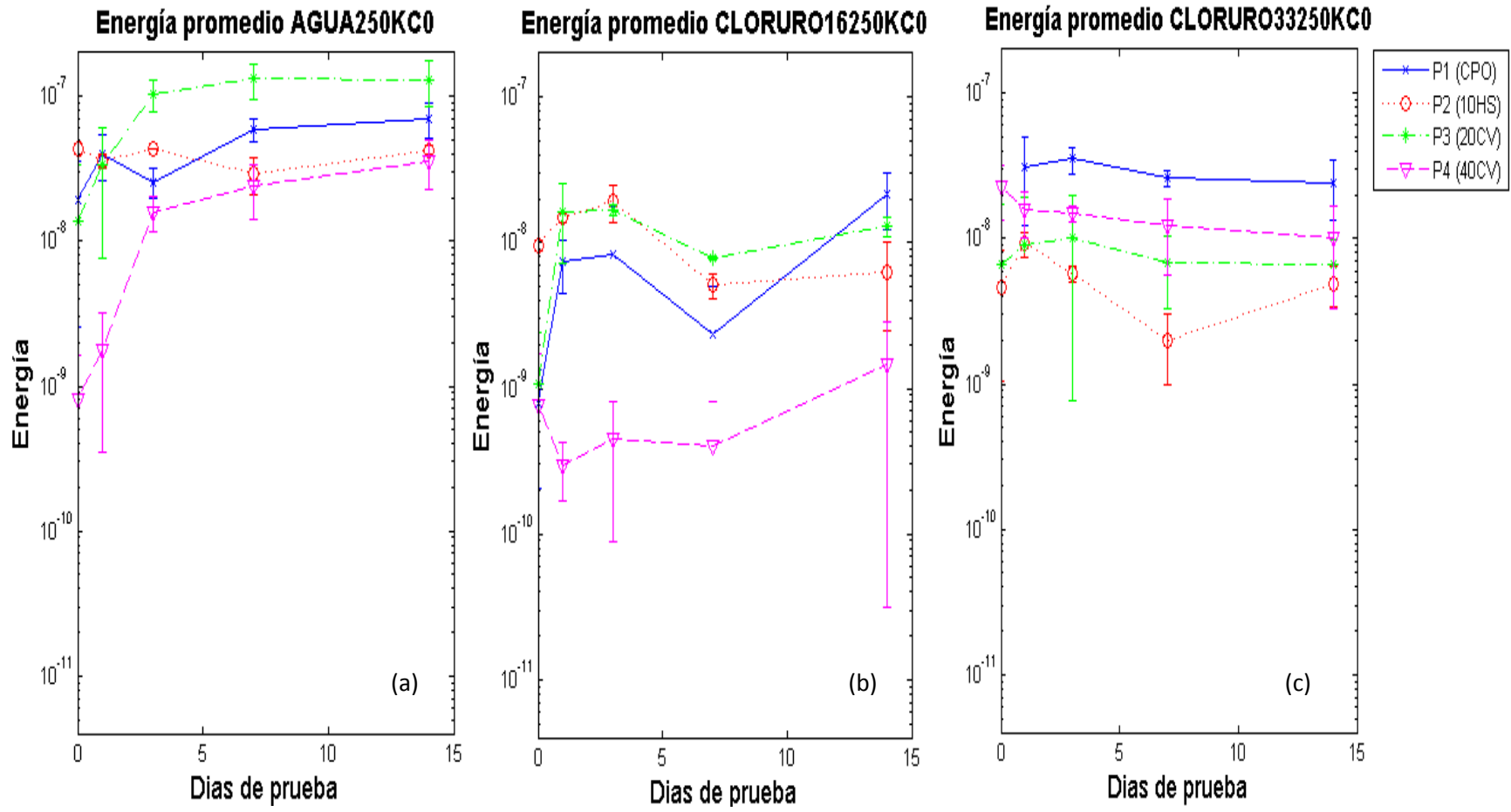


Figura 39. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%, frecuencia 250 KHz a compresión. Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

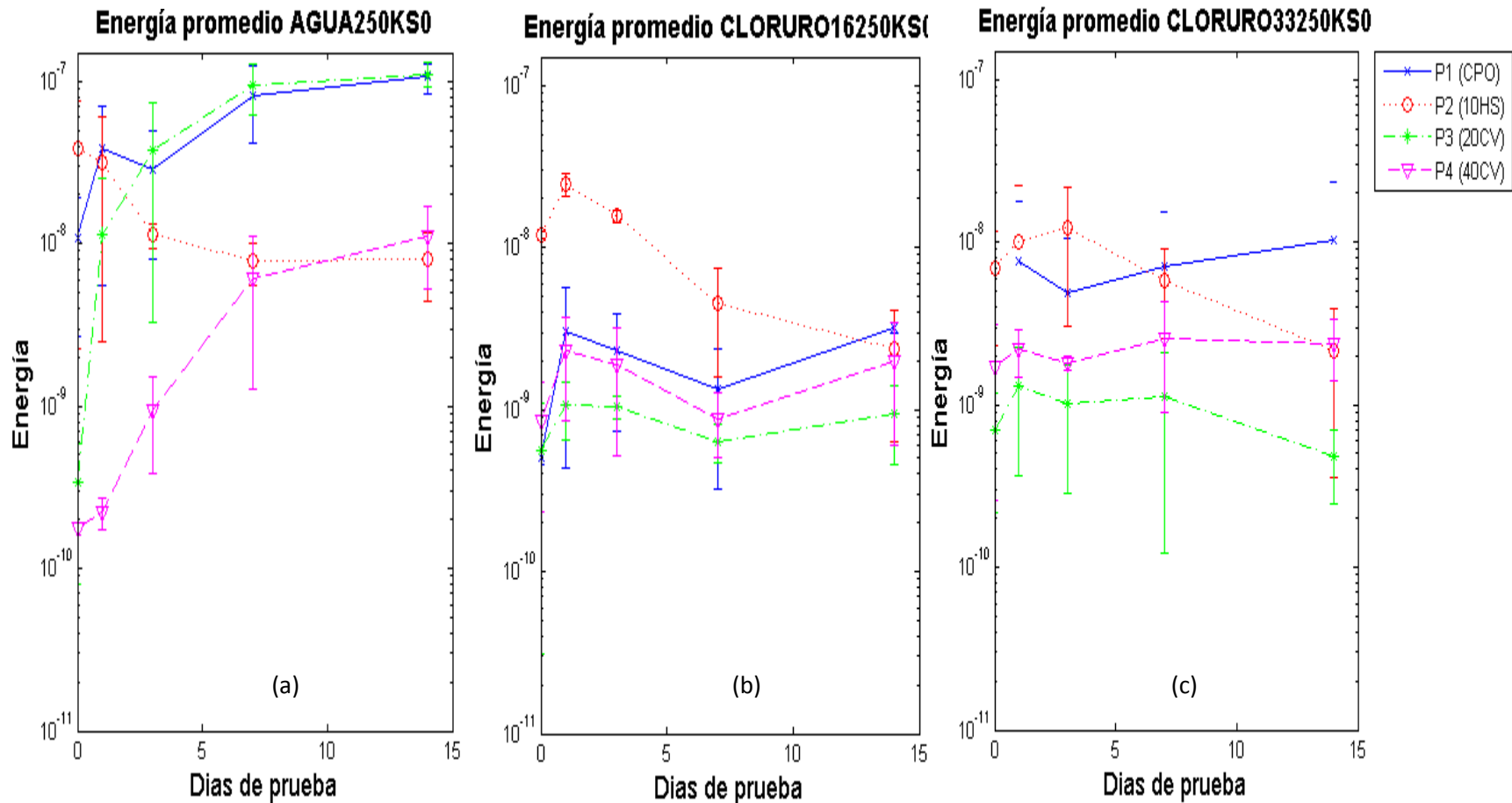


Figura 40. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%, frecuencia 250 KHz a cortante. Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

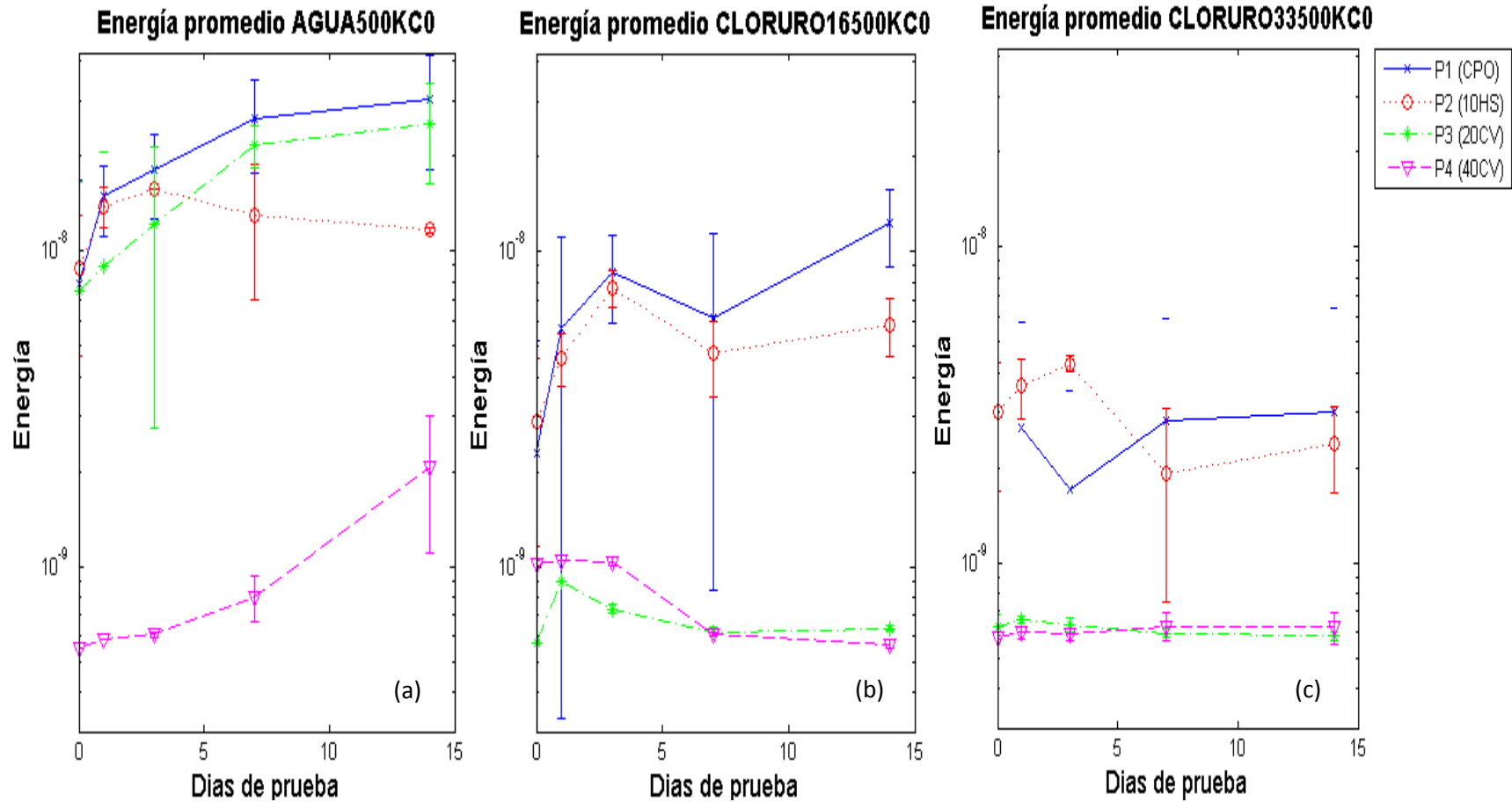


Figura 41. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%, frecuencia 500 KHz a compresión. Se muestra la media \pm 1 desviación estándar de la energía promedio

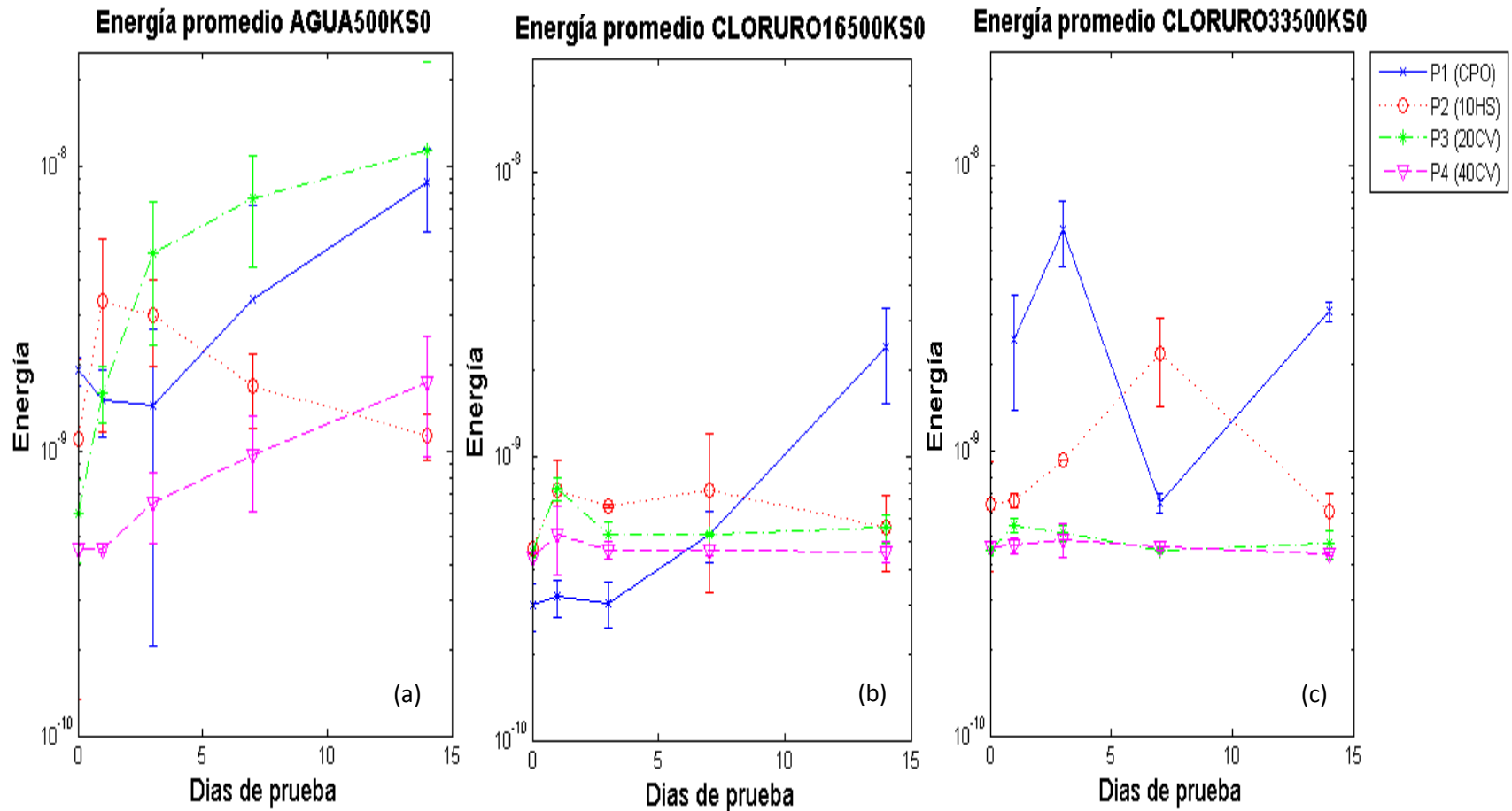


Figura 42. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%, frecuencia 500 KHz a cortante. Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

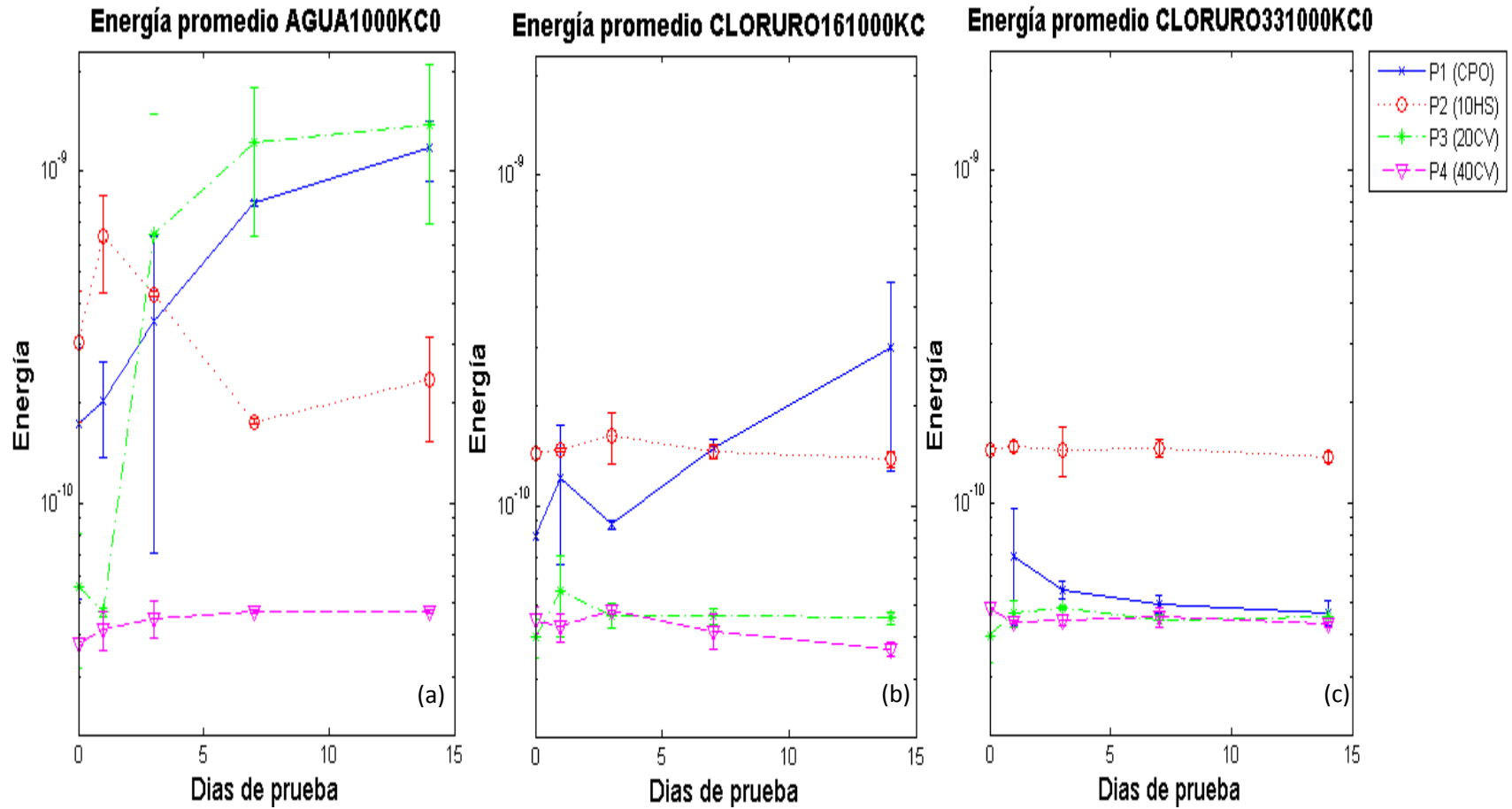


Figura 43. Evolución de energía promedio, especímenes saturados con (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33% frecuencia 1000 KHz a compresión.

Se muestra la media \pm 1 desviación estándar de la energía promedio

Cuando los especímenes fueron saturados con la solución de cloruro de sodio al 16.5% (Figuras 38b, 39b 40b, 41b, 42b y 43b), la energía inicial de los sistemas cementicios es menor en comparación con la energía de la saturación con agua. El comportamiento en función del tiempo para la pasta P3 corresponde a un ligero incremento de energía en los primeros días (0 a 3 días) para las frecuencias de 180 kHz a cortante y 250 kHz a compresión), seguido de un periodo de equilibrio donde la energía no varía significativamente. En todas las demás frecuencias, se observa un menor incremento de energía que en las frecuencias mencionadas (0 a 1 día), presentando cambios de energía menores con respecto a su estado inicial. La pasta P4 presenta pocas variaciones de energía y permanece prácticamente constante para todos los días de prueba excepto en la frecuencia de 180 kHz a cortante donde tiene un incremento de energía importante en el día 1 comparado con el día cero del 11 % a 76% y para el resto de los días permanece con poca variaciones. La pasta P1 se comporta en general con una tendencia a incrementar su energía en función del tiempo. La pendiente con que incrementa la energía es menor comparada con el saturado con agua en las frecuencias de 250 kHz, 500 kHz y 1000 kHz a compresión (tomar en cuenta que el eje de las ordenadas es logarítmico). En el caso de los transductores a cortante (180 kHz, 250 kHz y 500 kHz) esta tendencia se ve disminuida y prácticamente no se observan variaciones de energía en función del tiempo, incluso para 180 kHz se observa un incremento de energía a un día y después se presenta un decaimiento de la misma a 3 días para mantenerse constante hasta 14 días. La pasta P2 presenta una tendencia a incrementar su energía en los primeros días y posteriormente comienza a decrecer o a permanecer constante hasta los 14 días. Para las frecuencias de 500 kHz a cortante y 1000 kHz a compresión no existen cambios significativos de energía en función del tiempo y se pueden considerar que permanecieron constantes.

En la condición de saturado con solución de cloruro de sodio al 33% (Figuras 38c, 39c 40c, 41c, 42c y 43c), la pasta P3 presenta un ligero incremento de energía de 0 a 3 días, posteriormente no presenta cambios en las frecuencias de 180 kHz a cortante y 250 kHz a compresión. Para las demás frecuencias, presenta una tendencia similar pero con variaciones de energía prácticamente constantes. La pasta P4 incrementa su energía del

día 0 al día 1 y después comienza a decaer hasta el día 14 en la frecuencia de 180 kHz a cortante. En el caso de la frecuencia de 250 kHz a compresión su energía comienza a decaer desde el día 1 y tiende a mantenerse constante del día 7 al día 14. Para las demás frecuencias se presenta el mismo comportamiento que la pasta P3, incluso en el mismo intervalo de amplitud de energía. La pasta P1, en general, presenta un comportamiento constante en su energía en todos los días de prueba, excepto en 180 kHz y en 500 kHz a cortante, donde no se observa una tendencia clara en su comportamiento, disminuyendo e incrementando energía en diferentes días. La pasta P2 presenta una tendencia a incrementar su energía en los primeros días y posteriormente comienza a decrecer o a permanecer constante hasta los 14 días. Para las frecuencias de 1000 kHz a compresión no existen cambios significativos de energía en función del tiempo y se puede considerar que permaneció constante. En la frecuencia de 180 kHz a cortante no se observa una tendencia clara en su comportamiento, observándose disminución e incremento en la energía de la señal en diferentes días.

Las frecuencias que pueden ser asociadas a una tendencia más clara respecto a la concentración de la solución de cloruro de sodio son 500 kHz y 1000 kHz a compresión, teniendo el comportamiento más evidente la pasta P1. Esta relación podría ser la pendiente que se genera en función del tiempo, es decir, para una solución libre de cloruros existe una mayor pendiente que en la solución de cloruro de sodio al 16.5% donde la pendiente de ganancia de energía disminuye, a su vez la pendiente que se observa en la concentración de 33% es cercana a cero o negativa. Además de la pendiente, se observa una reducción de energía conforme se incrementa la concentración de cloruro de sodio en todos los sistemas cementicios. Según el criterio anterior, de las pastas P2 y P3 sólo se distingue de manera evidente el agua de cloruros (al 16.5% y al 33%) a lo largo del tiempo. Es posible distinguir la concentración de la solución para la pasta P2 en la frecuencia de 500 kHz a compresión el día 14. La distinción entre agua y cloruros para la pasta P4 es ligeramente distinguible en la energía presente a lo largo del tiempo que se presenta en la frecuencia de 500 kHz a compresión, siendo más evidente esta diferencia al día 14.

Las frecuencias que no se consideraron para el análisis anterior se presentan en el anexo II.

4.3.3.3 Identificación de la capacidad de ligado

La frecuencia media ponderada por la energía se utilizó para observar una tendencia acerca del desplazamiento de esta frecuencia a partir de la concentración de energía en el intervalo de mayor amplificación de los transductores. Podemos observar que en las frecuencias de 250 kHz y 500 kHz a cortante, adicionalmente de 500 kHz a compresión, se presentan ciertas tendencias del comportamiento de la frecuencia promedio de cada pasta. Las frecuencias que no se consideraron para este análisis se muestran en el anexo III.

4.2.3.3.1 Frecuencia 250 kHz a cortante

Para las pastas P3 y P4 en el caso de saturación con agua con el transductor de 250 kHz a cortante (Figura 44a), inician con una frecuencia promedio entre 295 y 300 kHz a cero días, posteriormente presentan una disminución de su frecuencia promedio de 230 kHz a 240 kHz en el día 3, finalmente incrementan su frecuencia media a 14 días para llegar a 260 kHz para pasta P3 y a 240 kHz para pasta P4. La pasta P2 no presenta variaciones significativas de la frecuencia media, la cual se mantiene alrededor de 240 kHz. La pasta P1, a excepción del día 3 donde se presenta un incremento de frecuencia media, no presenta cambios significativos y se mantiene alrededor de 240 kHz.

Cuando se presenta la saturación con la solución de cloruro de sodio al 16.5% (Figura 44b), las pastas P3 y P4 inician con una frecuencia media menor, con respecto a las pastas saturadas en agua, de 270 kHz a 250 kHz. Posteriormente ocurre una disminución en la frecuencia media a 235 kHz a 3 días y posteriormente, se mantiene con pocos cambios aproximadamente hasta 14 días. Este comportamiento se presenta en P1 pero con una reducción máxima a 1 día y posteriormente tiende a incrementarse hasta el día 14. La pasta P2 presenta un incremento de frecuencia a 1 día y después disminuye hasta 7 días para mantenerse constante hasta 14 días.

Cuando la saturación es con la solución de NaCl al 33%, la frecuencia inicial media para las pastas P3 y P4 es ligeramente más baja que en el caso anterior (NaCl al 16.5%) de 250 kHz a 235 kHz. Posteriormente disminuye hasta 7 días para después presentar un ligero incremento. Para las pastas P1 y P2 no hay variaciones importantes de la frecuencia media y se pueden considerar constantes (Figura 44c).

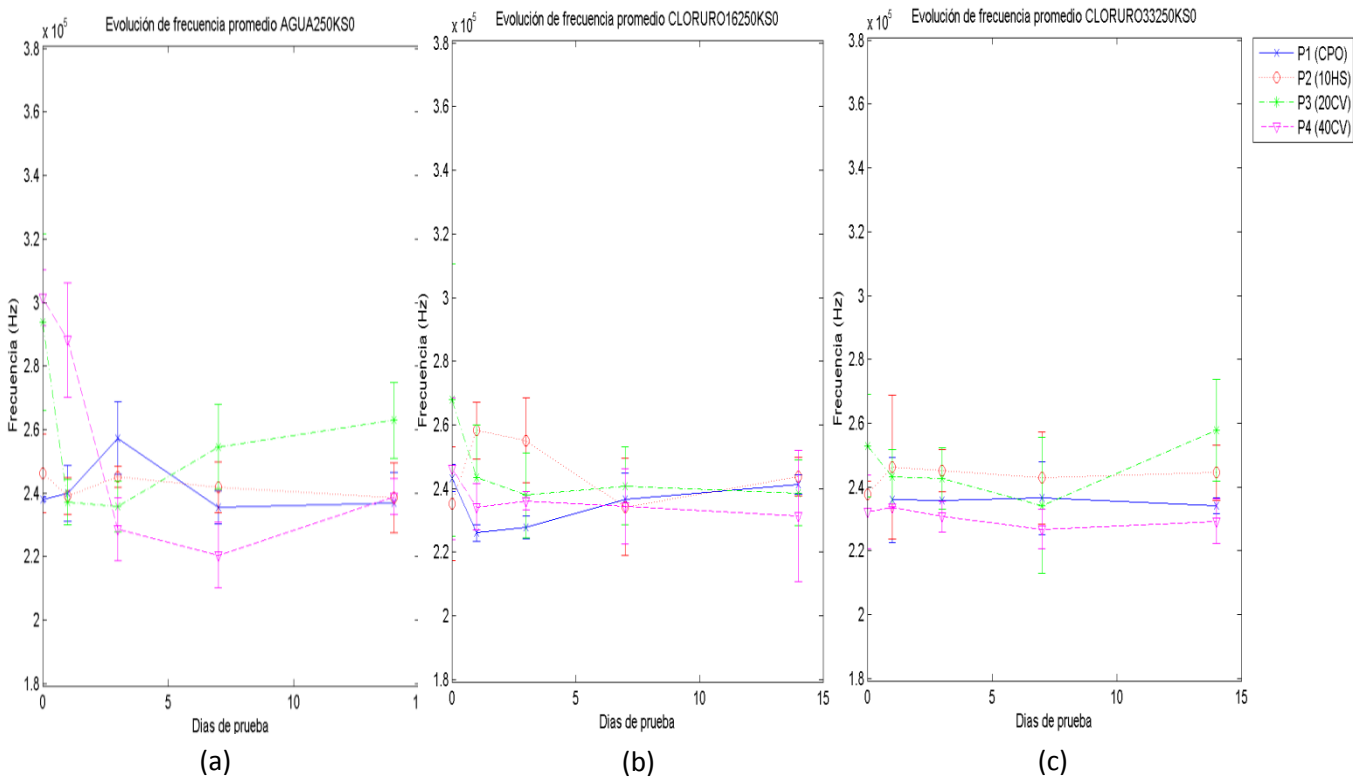


Figura 44. Evolución de la frecuencia promedio 250 kHz a cortante. Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%

4.2.3.3.2 Frecuencia 500 kHz a compresión

Para la frecuencia de 500 kHz a compresión en especímenes saturados con agua (Figura 45a), P4 tiende a disminuir su frecuencia media en función del tiempo de 520 KHz a 400 KHz aproximadamente. P1 tiende a incrementarla ligeramente de 410 kHz a 450 kHz. P2 se mantiene casi constante alrededor de 425 kHz y en la pasta P3 no se observa una tendencia clara, ya que incrementa y reduce su frecuencia, variaciones que en promedio se mantienen alrededor de 430 kHz.

Las pastas P3 y P4 tienen comportamientos similares en presencia de cloruros. No presentan variaciones significativas de su frecuencia, tanto en cloruro al 16.5% como en

33% (Figuras 45b y 45c). Su frecuencia media está comprendida alrededor de 525 kHz para P4 mientras que la de P3, aunque presenta variaciones más significativas en día 1 en cloruro 16.5% (disminución de frecuencia), su frecuencia media está alrededor de 500 kHz. Las pastas P1 y P2 presentan un comportamiento similar saturados con cloruro al 16.5%, incluso oscilando alrededor de la misma frecuencia en todos los días. Al inicio presentan una disminución de su frecuencia media (1 a 3 días) y posteriormente se mantienen constantes alrededor de 400 kHz (Figura 44b). En la solución de NaCl al 33%, P2 no presenta variaciones en su frecuencia media y se mantiene alrededor de 400 kHz. P1 tiene mayor variación, oscilando alrededor de una frecuencia media de 450 kHz (Figura 45c).

4.2.3.3.3 Frecuencia 500 kHz a cortante

Para la frecuencia de 500 kHz a cortante en saturación con agua (Figura 46a), P4 y P3 tiende a disminuir su frecuencia media en función del tiempo de 525 kHz a 425 kHz para P4 y de 500 kHz a 390 kHz para P3, aproximadamente. P2 tiende a disminuir su frecuencia media los primeros días (1 a 3 días) y posteriormente presenta un incremento de frecuencia hasta 440 kHz aproximadamente. P1 se mantiene casi constante alrededor de 400 kHz.

Las pastas P3 y P4 tienen comportamientos similares en presencia de cloruros, ambas no presentan variaciones significativas de su frecuencia, tanto en cloruro al 16.5% como en 33% (Figuras 45b y 45c, respectivamente). Sus frecuencias medias están comprendidas alrededor de 510 kHz para P4, mientras que la de P3 está alrededor de 490 kHz. La pasta P1 saturada con cloruro al 16.5% se mantiene prácticamente constante hasta 7 días con una frecuencia promedio de 490 kHz aproximadamente, después presenta un descenso en su frecuencia hasta 400 kHz a 14 días. La pasta P2 al inicio presentan una disminución de su frecuencia media (1 a 3 días) de 525 kHz a 460 kHz, posteriormente se incrementa hasta 490 kHz a 14 días (Figuras 46b).

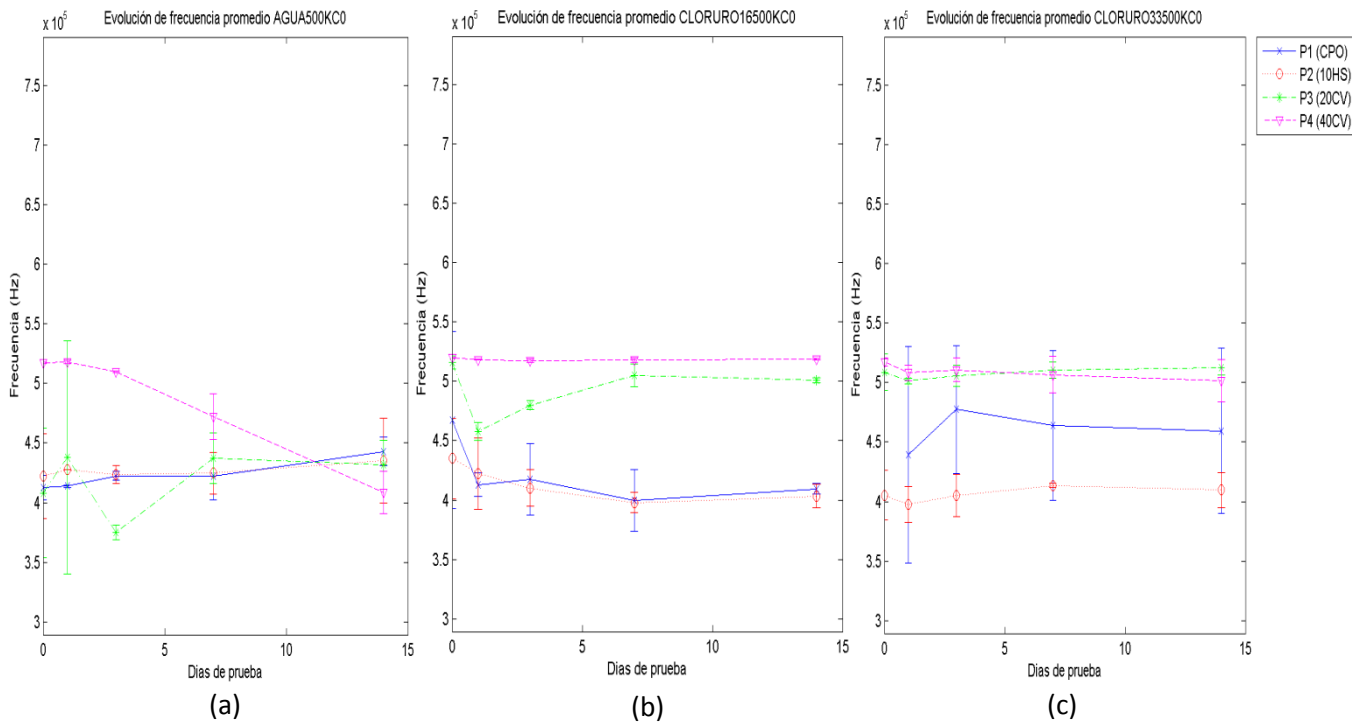


Figura 45. Evolución de la frecuencia promedio 500 KHz a compresión. Saturado (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%

En la solución de cloruro al 33% (Figura 46c), P4 y P3 no se presentan variaciones en su frecuencia media y se mantienen en torno a 510 kHz. P1 se mantiene constante alrededor de 380 kHz. La pasta P2 disminuye su frecuencia media de 500 kHz a cero días hasta 390 kHz a 7 días, después incrementa su frecuencia hasta 460 kHz a 14 días (Figura 46c).

La relación entre la capacidad de ligado y la frecuencia media de las señales podría observarse en la información obtenida con el transductor de 500 kHz a compresión en la solución de cloruro al 16.5% (Figura 44b), donde P4 con una mayor capacidad de ligado presenta la frecuencia media más alta, seguida de P3 que de acuerdo al análisis de DRX presenta una mayor formación de sal de Friedel en comparación con P2 y P1, que presentan los picos menos intensos en el difractograma (Figura 18). La tendencia en la solución de cloruro al 33% es similar, pero ya no es posible distinguir entre P4 y P3, lo cual tal vez sea consecuencia del extenso microagrietamiento sufrido por P4, según se explicó en el apartado 4.2.2.1. Es notoria la diferencia entre el comportamiento en las pastas con

ceniza volante (P3 y P4) con agua y cuando existe la presencia de cloruros. Esta tendencia es menos clara con la pasta que contiene humo de sílice (P2).

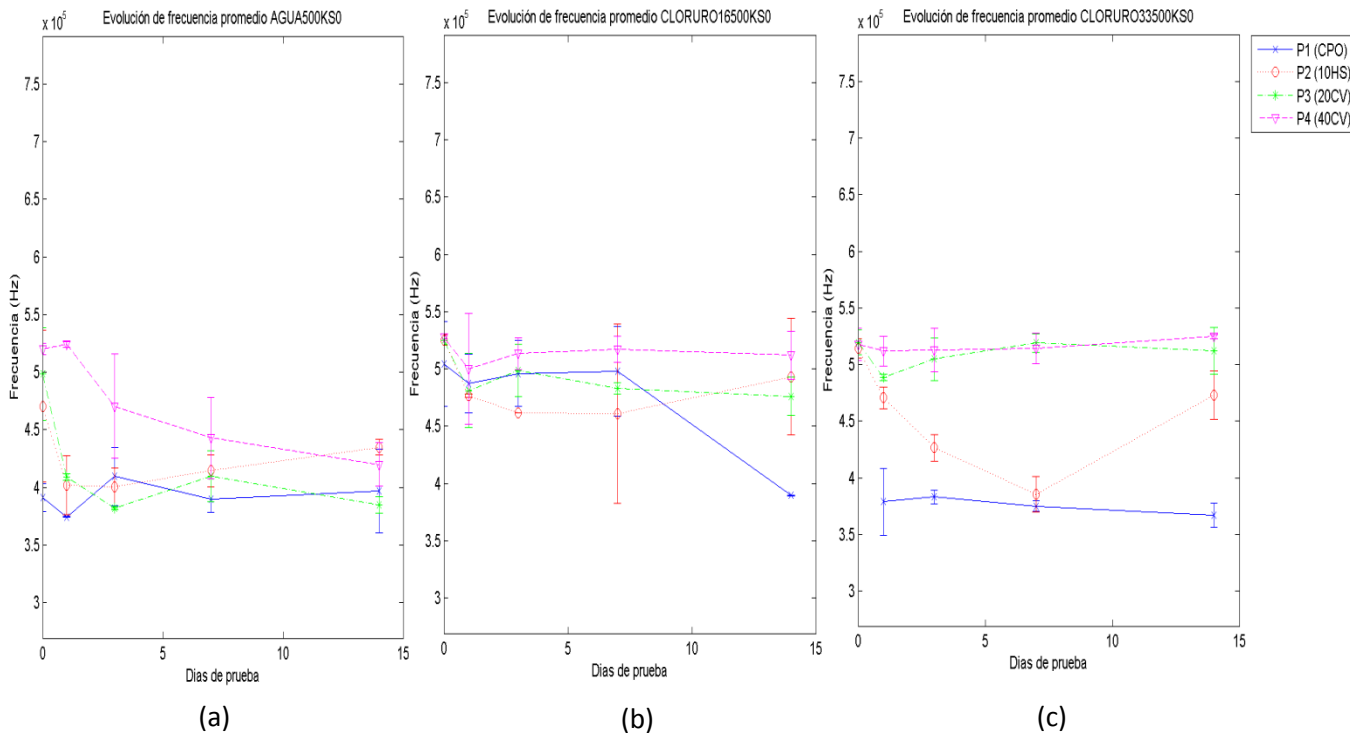


Figura 46. Evolución de la frecuencia promedio 500 kHz a cortante. Saturado (a) agua, (b) NaCl 16.5% y (c) NaCl 33%

También si comparamos las tendencias de P3 y P4 en el transductor de 250 KHz a cortante (Figura 44) existe un decremento de la frecuencia media de 0 a 3 días. Este decremento es más pronunciado en presencia de agua y es menor conforme se incrementa la concentración de cloruro, esto puede deberse a que ambos sistemas forman más sal de Friedel y con ello un incremento en la rigidez de la matriz. La pasta P4 presenta un decremento en la frecuencia menos abrupto en cloruro al 16.5% que P3 y P1, mientras que P2 tiene un comportamiento totalmente distinto ya que no disminuye, sino incrementa su frecuencia media que pudiera estar relacionado con la adsorción de iones, ya que este sistema liga más cloruros por el mecanismo físico de adsorción. En el saturado con cloruro al 33% es difícil distinguir entre pastas ya que el comportamiento de las cuatro es relativamente semejante, aunque con diferente frecuencia media.

Las figuras 47 48 y 49 muestran que existe una relación exponencial entre la frecuencia promedio obtenida a los 14 días con el transductor de 500 kHz a cortante después de saturar los especímenes con soluciones de NaCl al 16.5 y 33%. Esta relación puede explicarse a partir del hecho de que el ligado químico de los cloruros que produce sal de Friedel ocasiona cambios físicos en la estructura de la parte sólida de la pasta de cemento, lo que produce cambios en la respuesta obtenida en el dominio de la frecuencia. También se mantiene una relación similar si graficamos la información de estas figuras en una sola.

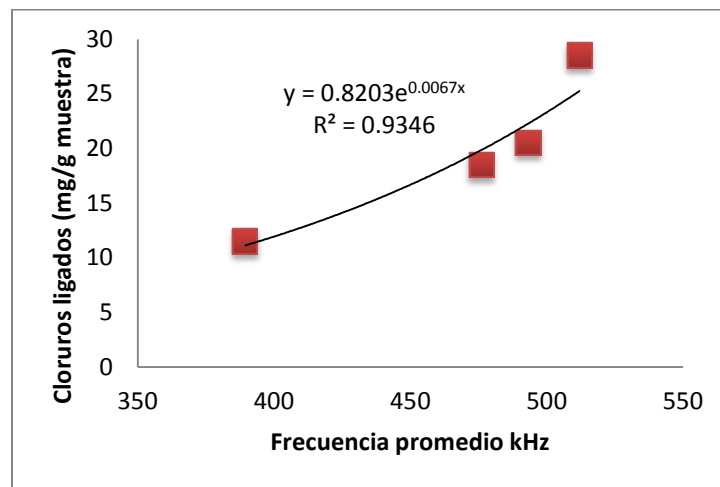


Figura 47. Relación entre la frecuencia promedio y cloruros ligados, transductor 500 kHz a cortante, utilizando los especímenes saturados con NaCl al 16.5%

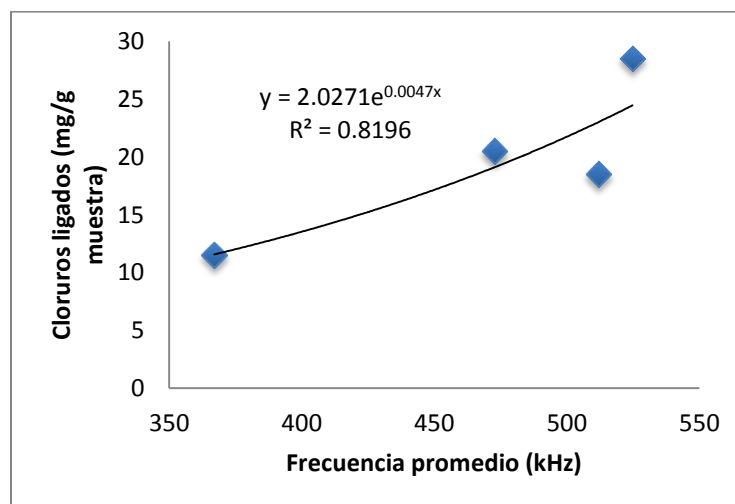


Figura 48. Relación entre la frecuencia promedio y cloruros ligados, transductor 500 kHz a cortante, utilizando los especímenes saturados con NaCl al 33%

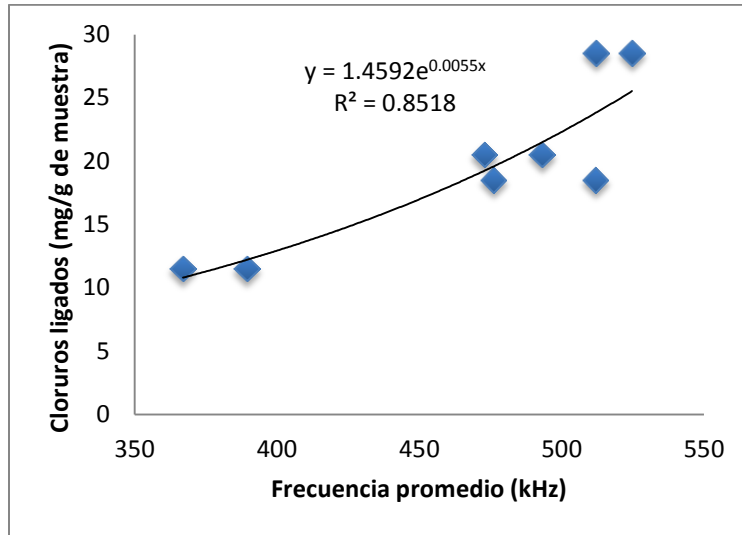


Figura 49. Relación entre la frecuencia promedio y cloruros ligados, transductor 500 kHz a cortante, utilizando los especímenes saturados con NaCl al 16.5 % y 33%

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- El tiempo de equilibrio de la solución externa de NaCl al 3.0 M con la concentración de cloruros dentro de la solución de poros se obtiene después de tres semanas.
- Las isotermas de ligado no tienen un comportamiento lineal y se ajustan mejor con una función potencial de la forma $C_b = \alpha C_f^\beta$.
- Con base en las isotermas de ligado, el sistema cementicio 40CV (P4) presenta la mayor capacidad de ligado, seguido por 10HS (P2), 20CV (P3) y CPO (P1), respectivamente.
- Con base en los resultados de DRX, la capacidad de ligado de las pastas P1, P3 y P4 está relacionada con la formación de sal de Friedel, mientras que la de la pasta P2 está más relacionada con la adsorción de iones cloruro.
- La intensidad de los picos de DRX en el ángulo 2θ correspondiente a la sal de Friedel está relacionado con el contenido de alúmina de cada sistema.
- Existe una pérdida de energía de la señal cuando las pastas fueron saturadas al vacío (cero días), lo cual puede deberse al agrietamiento, a la pérdida de hidróxido de calcio (principalmente en los sistemas con mayor cantidad de CPO) y la modificación física de la matriz por la separación de las capas de silicato hidratado de calcio, los cuales generan discontinuidades en el sólido y mayor porosidad con lo cual se atenúan las señales.
- Es posible distinguir el comportamiento de los sistemas cementicios que contienen adiciones minerales del que contiene sólo CPO, ya que antes de ser secadas, su comportamiento en el espectro de amplitudes es similar entre los sistemas que contiene puzolanas y tienden a agruparse. Después del secado los espectros de Fourier de las cuatro pastas son similares en forma pero con diferente amplitud la cual está relacionada con la densidad de cada sistema, lo cual permite la distinción entre pastas.
- Con base en el análisis de los espectros de Fourier en los intervalos de confianza de los traductores, existe una relación entre la amplitud de los coeficientes y la concentración de cloruros de las pastas de cemento. A mayor concentración

menor amplitud de los coeficientes. Esta tendencia es más clara en los transductores de 500 KHz y 1000 KHz que generan ondas a compresión, y en los casos en que se satura las pastas únicamente con agua con respecto a las que tienen algún porcentaje de NaCl.

- No existe coincidencia de las variaciones de concentración con respecto al tiempo obtenidas del experimento de equilibrio y con las variaciones resultantes de las amplitudes del espectro de Fourier de las señales ultrasónicas, ya que las condiciones de exposición de cloruros no son iguales en ambos casos. Se sugiere que el ligado de cloruros ocurre de manera más lenta que lo que se determinó en la prueba de equilibrio.
- Con los resultados obtenidos de las transformadas de Fourier y con base en el tratamiento recibido (cálculo de las variaciones de energía y determinación del promedio de frecuencia ponderado), no es posible determinar a partir de este procesamiento de señales, la ocurrencia del ligado de cloruros empleando únicamente las isotermas de ligado. Sin embargo, se sugieren algunos indicios de estas relaciones a partir de las variaciones de las frecuencias medias presentadas por las pastas analizadas bajo las distintas condiciones de estudio.

5.2. RECOMENDACIONES

Las siguientes recomendaciones surgen de los resultados obtenidos de esta investigación con la finalidad de continuar esta investigación.

- En el caso de que se requiera secar los especímenes al horno, se recomienda explorar el liofilizado o bien secar a menor temperatura con una rampa prolongada para reducir agrietamiento.
- Considerar el efecto que tiene la pérdida de hidróxido de calcio durante la saturación al vacío para evaluar la inclusión de soluciones saturadas con dicho compuesto, así como las modificaciones físicas sufridas por la matriz de la pasta según lo sugieren las señales ultrasónicas obtenidas posterior a la saturación al vacío del espécimen.
- Utilizar concentraciones adicionales de cloruro de sodio entre 0% y 16.5% para conocer si es posible identificarlas dentro de las pastas de cemento.

- Monitorear con ultrasonido de manera continua los especímenes saturados con cloruro de sodio hasta que las variaciones en los espectros de amplitud de Fourier no sean significativas, procurando aislar los especímenes de otras variables que puedan influir en las lecturas (pérdida de humedad, variaciones de temperatura, carbonatación).
- Realizar pruebas en paralelo que determinen las variaciones de concentración de cloruro de sodio durante el periodo de pruebas ultrasónicas, que relacionen en tiempo lo que ocurre dentro de la pastas con los resultados obtenidos de las señales.
- En los espectros de Fourier identificar intervalos de frecuencia en los espectros de Fourier que presenten comportamientos similares en todos los sistemas cementicios para tomarlos en cuenta en análisis posteriores de energía y frecuencia promedio. media, después de someterlos a una deconvolución con respecto a la función de transferencia de los transductores correspondientes.

REFERENCIAS

- American Concrete Institute (ACI) 228.1R-03: In-Place Methods to Estimate Concrete Strength (2003), pp.1-44
- Aggelis D.G., y Philippidis T.P., *Ultrasonic wave dispersion and attenuation in fresh mortar*, NDT&E International (2004), Vol. 37, pp. 617–631
- Arya C., Buenfeld N. R., Newman J.B., *Factors influencing chloride binding in concrete*, Cement and Concrete Research (1990), Vol.20, No. 2, pp. 291–300
- Beaudoin J.J., Ramachandran V.S., R.F. Feldman, *Interaction of chloride and C–S–H*, Cement and Concrete Research (1990), Vol. 20, No. 6, pp. 875–883
- Burlion, N., Bernard, D. y Chen, D.; *X-Ray microtomography: Application tomicrostructure analysis of a cementitious material during leaching process*. Cement and Concrete Research (2006), Vol. 36, No.2, pp. 346-357.
- Byfors, K.; *Chloride Binding in Cement Paste*, Nordic Concrete Research (1986), Publication No. 5, pp. 27-38.
- Castellote M., Andrade C., Alonso C., *Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments*, Cement and Concrete Research (1999), Vol 29, No. 11, pp. 1799–1806.
- Cement Concrete & Aggregates Australia, *Chloride Resistance of Concrete*, Report June(2009), pp. 3-34.
- Chaix, J.F.; Garnier, V. y Corneloup, G., *Concrete damage evolution analysis by backscattered ultrasonic waves*, NDT&E International, (2003). Vol. 36, No. 7, pp. 461–469.
- Cortés Ortiz Eduardo; *Caracterización de procesos físicos en materiales basados en cemento mediante interferometría ultrasónica*, Tesis de Maestría, CIIDIR Unidad Oaxaca,(2011)
- Delagrave Anik, Jacques Marchand, Jean-Pierre Ollivier, Simone Julien, y Kati Hazrati, *Chloride Binding Capacity of Various Hydrated Cement Paste Systems*, Advanced Cement Based Materials (1997), Vol. 6, No. 1, , 28-35.
- Del Río, L.M.; Jiménez, A.; López, F.; Rosa, F.J.; Rufo, M.M. y Panigua, J.M., *Characterization and hardening of concrete with ultrasonic testing*, Ultrasonics, (2004), Vol. 42, No.9, pp. 527–530.

- Fagerlund Göran, *Chemically bound water as measure of degree of hydration method and potential errors*, Lund Institute of Technology Lund University, Division of building materials (2009), pp. 25-26
- Goueygou, M., Naffa, S. O., Piwakowski, B. y Buyle-Bodin, F. *Nondestructive evaluation of degraded concrete cover using high-frequency ultrasound* (2001), IEEE Ultrasonics Symposium,
- Hernández, M.G.; Anaya, J.J.; Izquierdo, M.A.G. y Ullate, L.G. ,*Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound*, Cement and Concrete Research, (2006), Vol.34, No.4, pp. 617-624
- Hirao H., Yamada K., Takahashi H., and Zibara H., *Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates*, Journal of Advanced Concrete Technology (2005), Vo. 3, No. 1, pp. 77-84
- Justnes, H., *A Review of Chloride Binding in Cementitious Systems*, Cement and concrete, (1996), Trondheim, Norway.
- Krau, M. y Hariri, K., *Determination of initial degree of hydration for improvement of early-age properties of concrete using ultrasonic wave propagation*. Cement & Concrete Composites (2006). Vol. 28, No.4, pp. 299–306.
- Lafhaj Zoubair, Goueygou Marc, Djerbi Assia, Kaczmarek Mariusz, *Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/ cement ratio and water content*, Cement and Concrete Research (2006), Vol. 36, pp. 625 – 633
- Lafhaj, Z. y Goueygou, M., *Experimental study on sound and damaged mortar: Variation of ultrasonic parameters with porosity*, Construction and Building Materials, (2009), Vol.23, No.2, pp. 953–958.
- Lee, H.K.; Lee, K.M.; Kim, Y.H.; Yim, H. y Bae, D.B., *Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete*. Cement and Concrete Research, (2004),Vol. 34, No.4, pp. 631–640.
- Lin J. and Brown C. W., *Simultaneous determination of physical and chemical properties of sodium chloride solutions by near infrared spectroscopy*, Journal of Near Infrared Spectroscopy (1993), Vol. 1, pp. 109-120.
- Malhotra, V.M. y Carino, N.J., *Handbook on Nondestructive Testing of Concrete*, (1991) CRC Press, Boca Raton, p. 343
- Marchand, J.; Samson, E. ; Beaudoin, J. J., *Modeling ion transport mechanisms in unsaturated porous media*, National Research Council Canada (2001), pp. 1-18
- Marinescu M.V.A. y Brouwers H.J.H., *Free and bound chloride contents in Cementitious Materials*, 8th fib PhD Symposium in Kgs. Lyngby, Denmark (2010), pp. 1-6

- Marinescu M.V.A., y Brouwers H.J.H., Chloride binding related to hydration products Part I: Ordinary Portland Cement, , Cement and Concrete Research. (2012),Vol. 42, No.2, pp. 282–290
- Martín-Pérez B, Zibara H., Hooton R.D., Thomas M.D.A., *A study of the effect of chloride binding on service life predictions*, Cement and Concrete Research , (2000) ,Vol 30, No. 8, pp.1215-1223
- Maruya, T., Tangtermsirikul, S. and Matsuoka Y., *Modeling of movement of chloride ions in concrete surface layer*, Proceedings of JSCE, (1998), pp, 79–95.
- Mehta P. Kumar y Monteiro Paulo J. M.; *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*; Third Edition; McGraw-Hill, (2006); pp. 145-147.
- Molero Armenta Miguel Ángel, *Caracterización de materiales cementicios mediante la dispersión ultrasónica*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, (2009),pp. 4-6.
- Naffa, S.O., M. Goueygou, , B Piwakowski, y Buyle-Bodin, F.;*Detection of chemical damage in concrete using ultrasound*. Ultrasonics (2002), Vol. 40, pp. 247-251.
- Neville Adam, *Chloride attack of reinforced concrete: an overview*, Materials and Structures (1995), Vol. 28, pp.63-70
- Popovics, S.;Rose, J.L. y Popovics, J.S. *The behavior of ultrasonic pulse in concrete*, Cement and Concrete Research (1990), Vol. 20, No.2, pp. 259–270.
- Punurai Wonsiri, Jarzynski Jacek, Qu Jianmin , Kurtis Kimberly E., Jacobs Laurence J., *Characterization of entrained air voids in cement paste with scattered ultrasound*, NDT&E International (2006), Vol. 39, pp.514–524
- Punurai, W.; Jarzynski, J.; Qu, J.; Kim, J.-Y.; Jacobs, L.J. y Kurtis, K.E., Characterization of multi-scale porosity in cement paste by advanced ultrasonic techniques, Cement and Concrete Research (2007). Vol. 37, No.1, pp. 38–46.
- Qiang Y., Caijun S., Geert D.S., Katrien A., Dehua D., *Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review*, Construction and Building Materials (2009), Vol. 23, No. 1, pp. 1-13.
- Ramachandran V.S., *Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride*, Materiauxet Constructions (1971), Vol. 4, No.19), pp. 3–12.
- Sánchez de Guzmán Diego, *Durabilidad y Patología del Concreto*, Asociación Colombiana de Productores de Concreto, ASOCRETO, (2006), pp. 13-47.
- Sandberg P., Larsson J., *Chloride binding in cement pastes in equilibrium with synthetic pore solution*, in:, Chloride Penetration into Concrete Structures, Nordic Miniseminar, (1993), pp. 98–107.

- Segura Pérez D. Ignacio, *Caracterización del proceso de descalcificación en morteros, mediante ensayos destructivos y no destructivos*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid (2008), 57-60.
- Shiotani, T. y Aggelis, D.G., *Wave propagation in cementitious material containing artificial distributed damage.*, *Material and Structures*, (2009). Vol 42, No.3, pp. 377–384.
- Talero Rafael, *Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution*, *Construction and building materials* (2012), Vol. 33, 164–180
- Tang Luping y Nilsson Lars-Olof, *Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of CPO Pastes and Mortars*, *Cement and Concrete Research* (1993). vol. 23, No.2, , 247-253.
- Thomas M.D.A., Hooton R.D, Scott A., Zibara H., *The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste*, *Cement and Concrete Research* (2012), Vol. 42, No. 1, pp. 1-7
- Tobio, J.M. *Ensayos no destructivos, Métodos aplicables a la construcción*. Instituto Eduardo Torroja de la construcción y del cemento, Madrid, España. (1967).
- Trtnik Gregor , Kavčič Franci , Turk Goran , *Prediction of concrete strength using ultrasonic pulse velocity and artificial neural networks*. *Ultrasonics* (2009), Vol. 49, No.1, pp. 53–60
- Xinying Lu, Cuiling Li, Haixia Zhang, *Relationship between the free and total chloride diffusivity in concrete*, *Cement and Concrete Research*(2002), Vol 32, pp. 323–326
- Zibara Hassan, *Binding of external chloride by cement pastes*, PhD thesis, Department of Building Materials (2001), University of Toronto, Canada.

ANEXO I

Evolución de energía de la señal en
todas las frecuencias

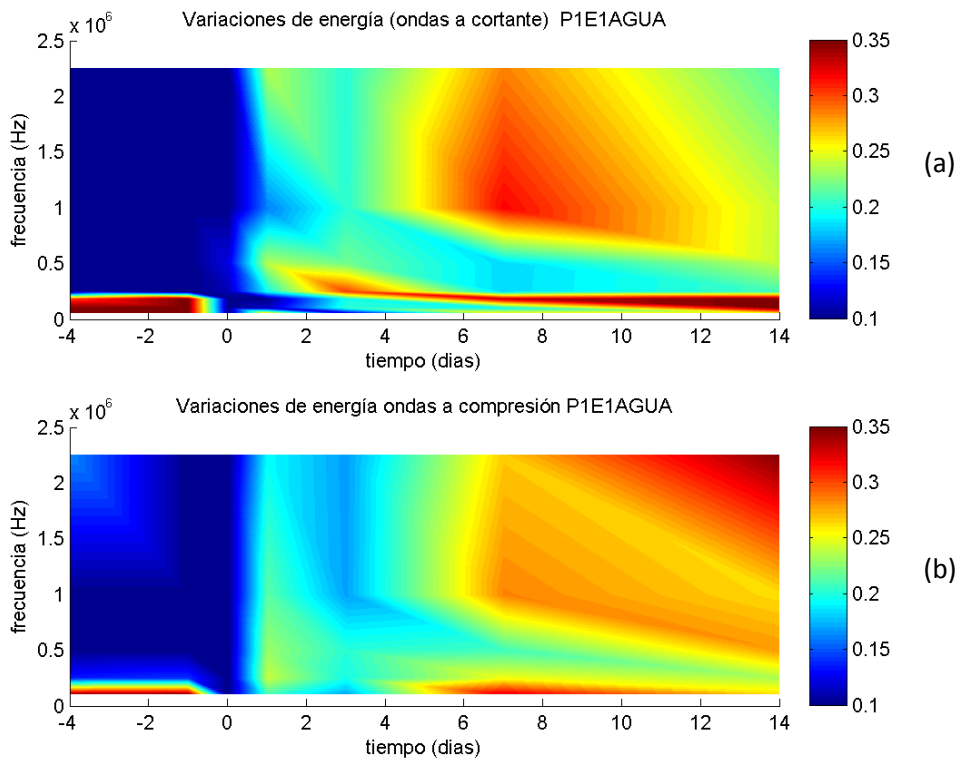


Figura 50. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E1 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

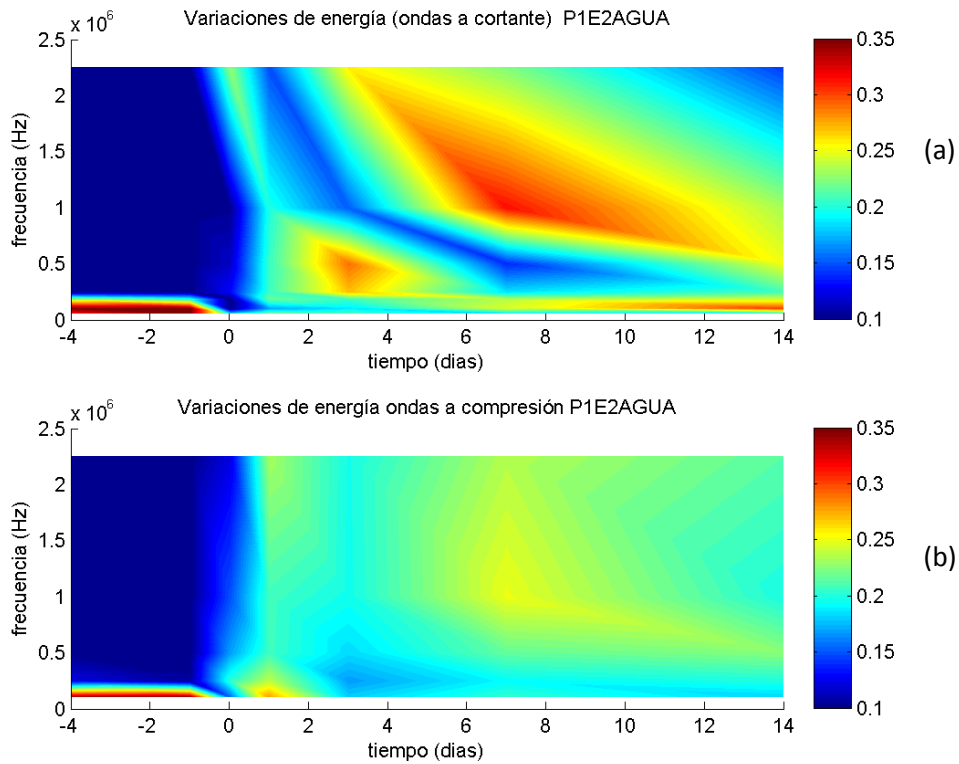


Figura 51. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E2 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

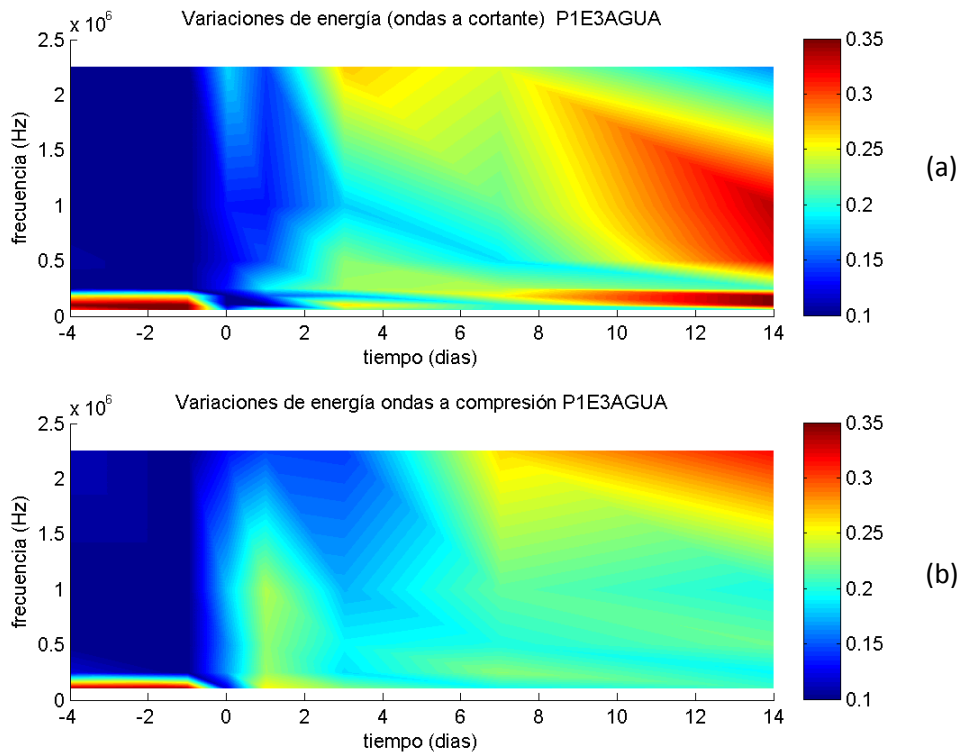


Figura 52. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E3 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

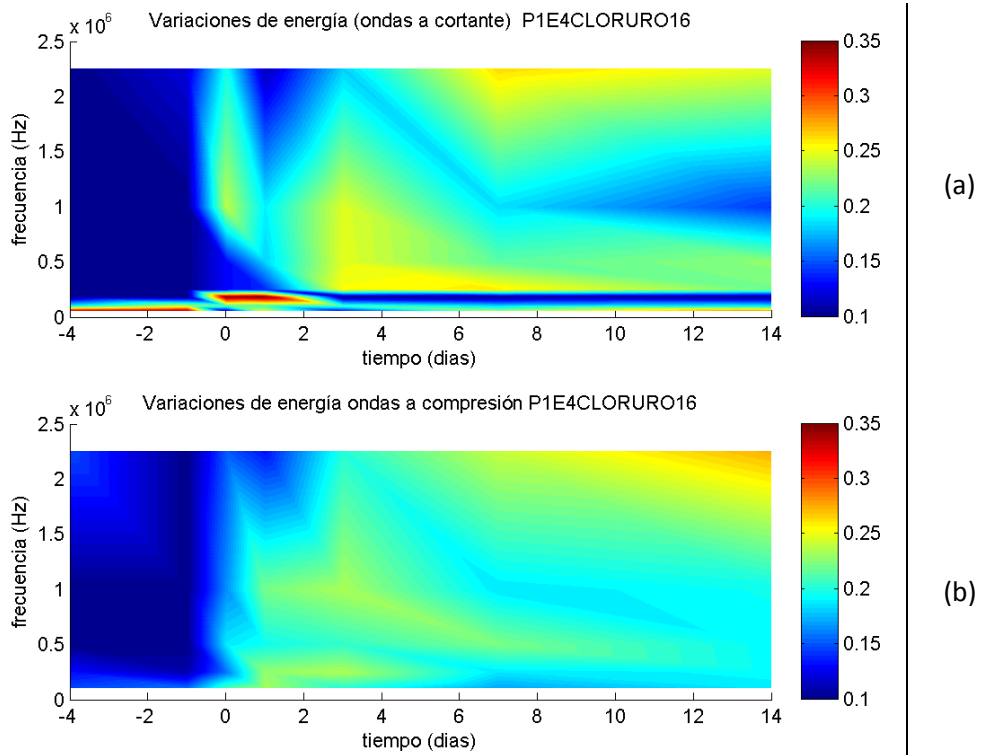


Figura 53. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E4 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

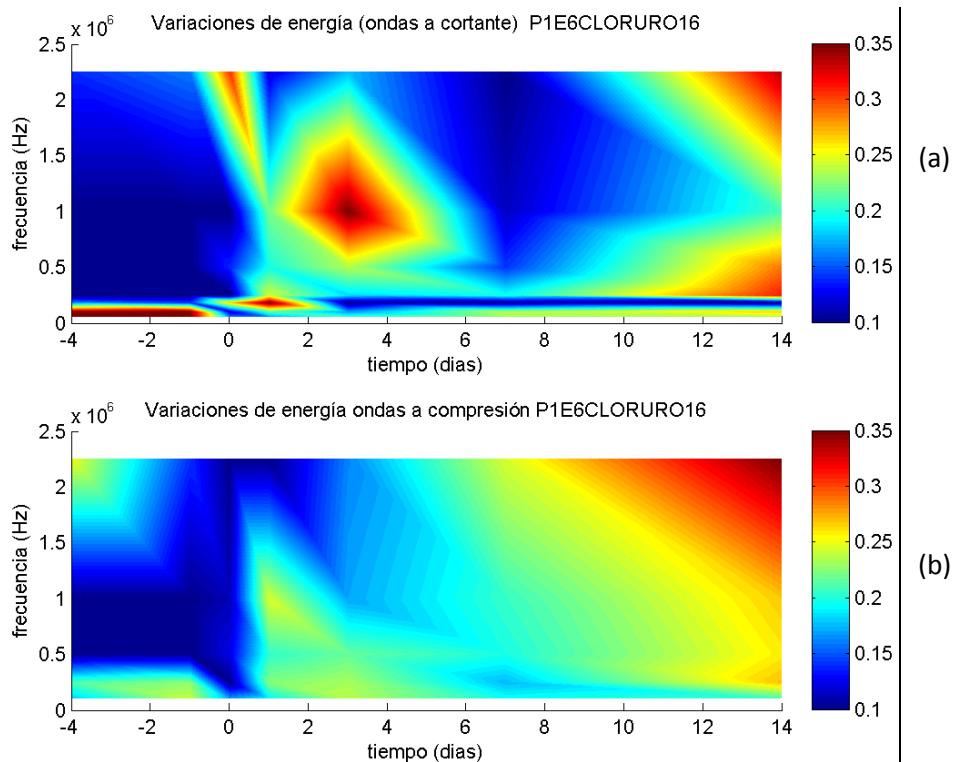


Figura 54. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E6 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

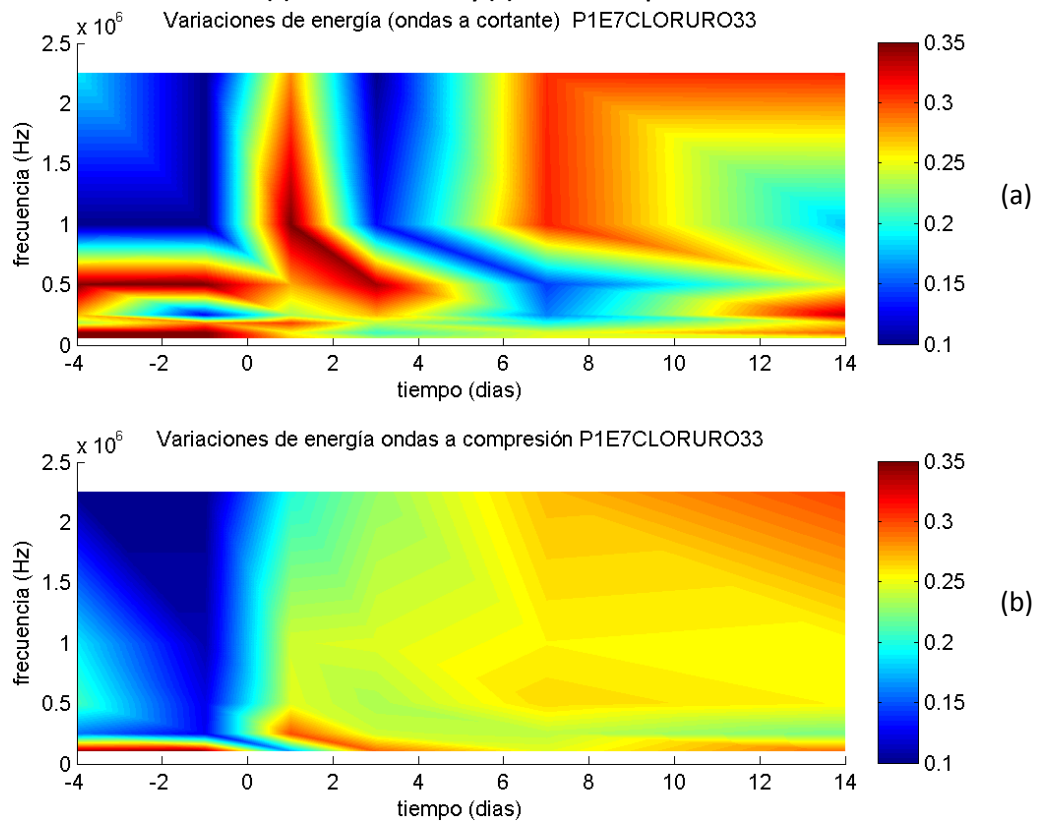


Figura 55. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E7 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

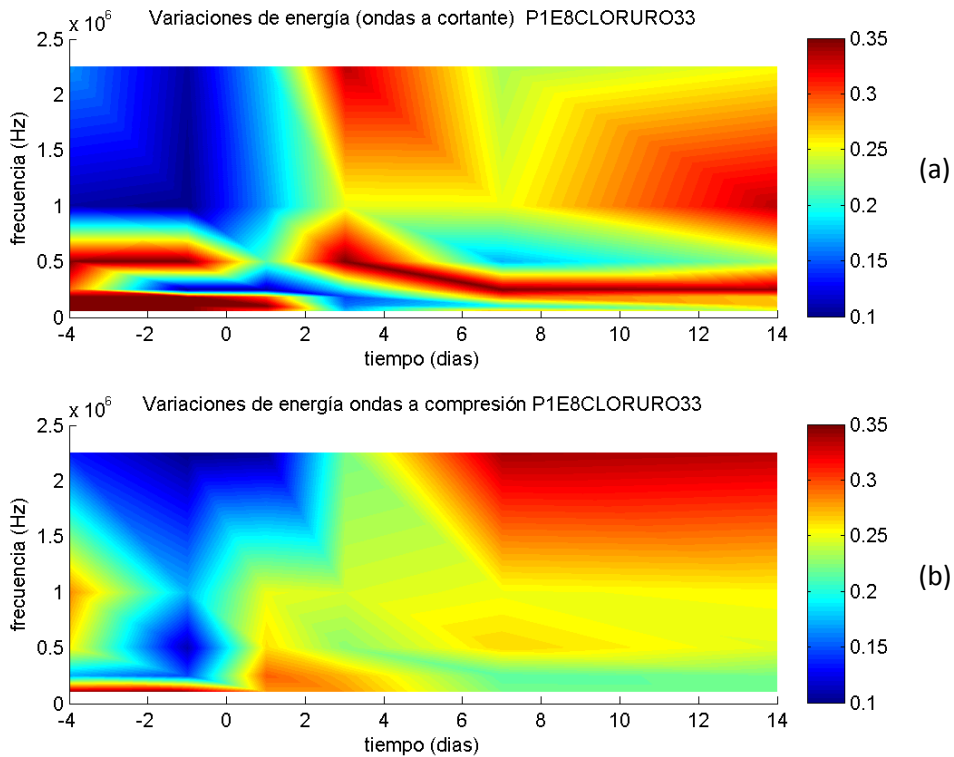


Figura 56. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E8 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

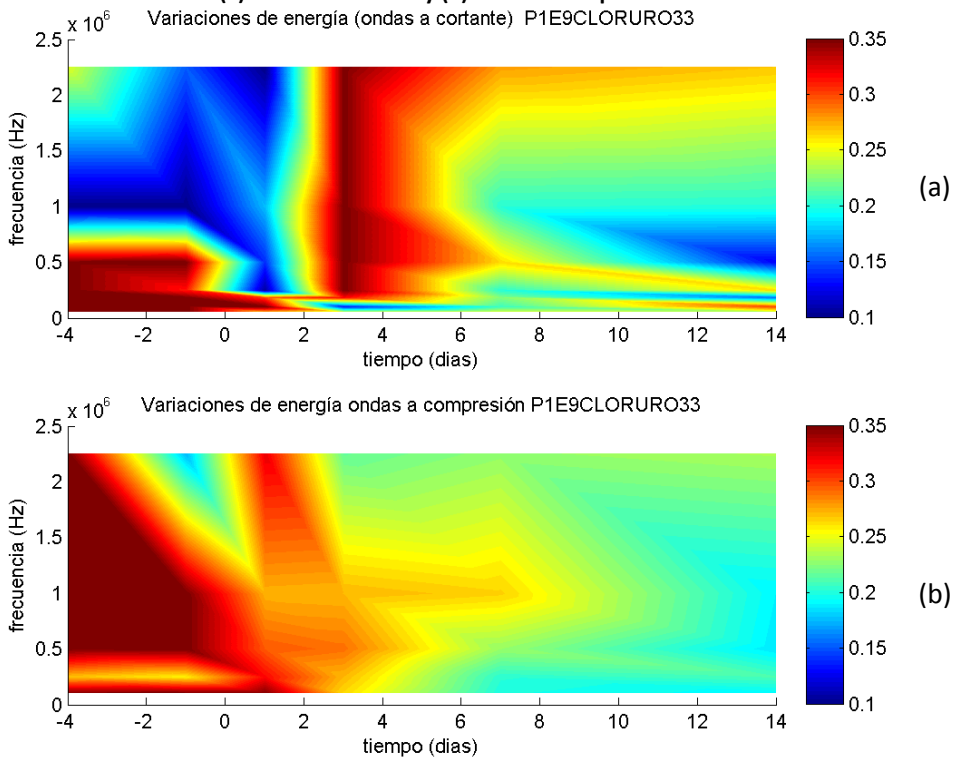


Figura 57. Cambios de energía de la señal por día de prueba P1 E8 (CPO) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

Nota: No se cuentan con los datos a cero días para la solución de NaCl al 33 %, por lo que la interpolación no considera dicho dato.

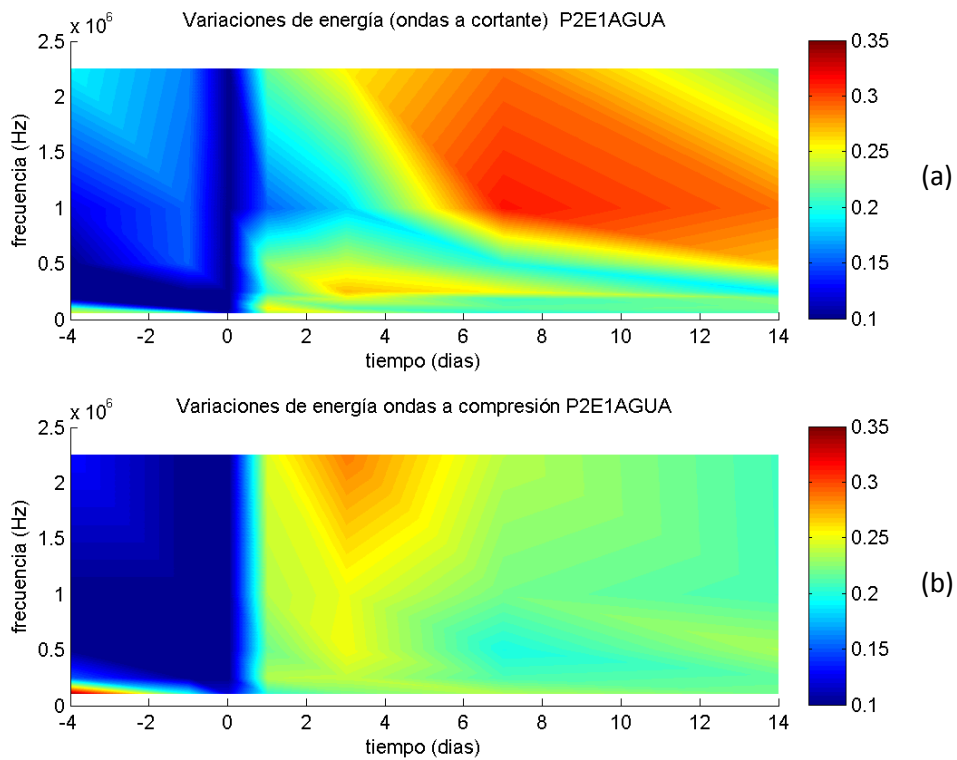


Figura 58. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E1 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

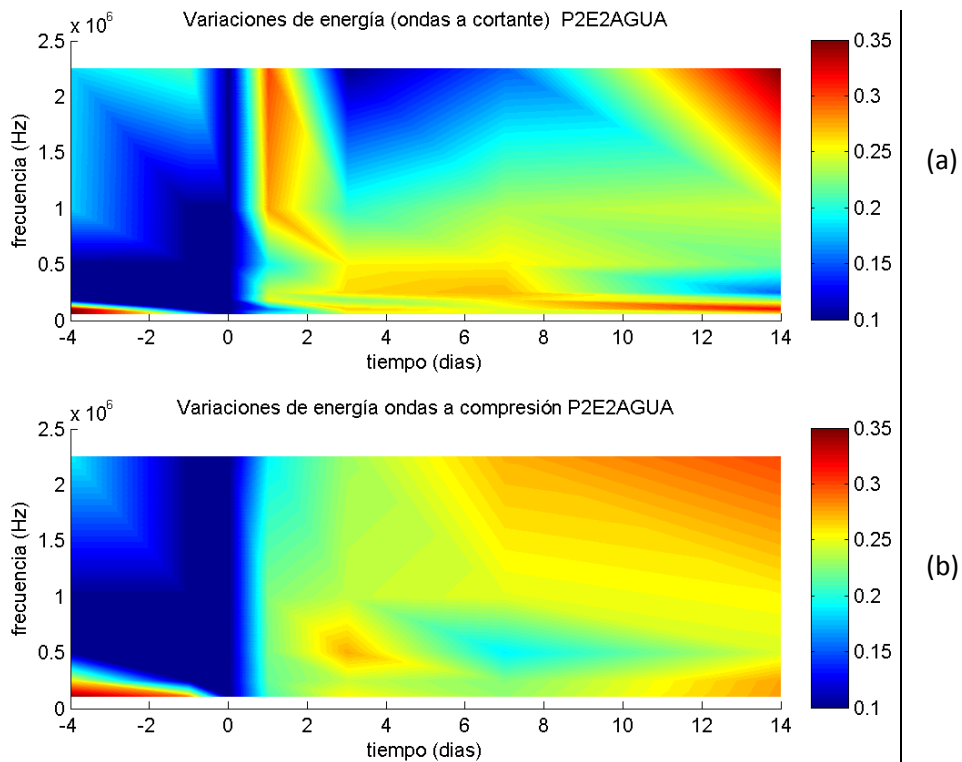


Figura 59. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E2 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

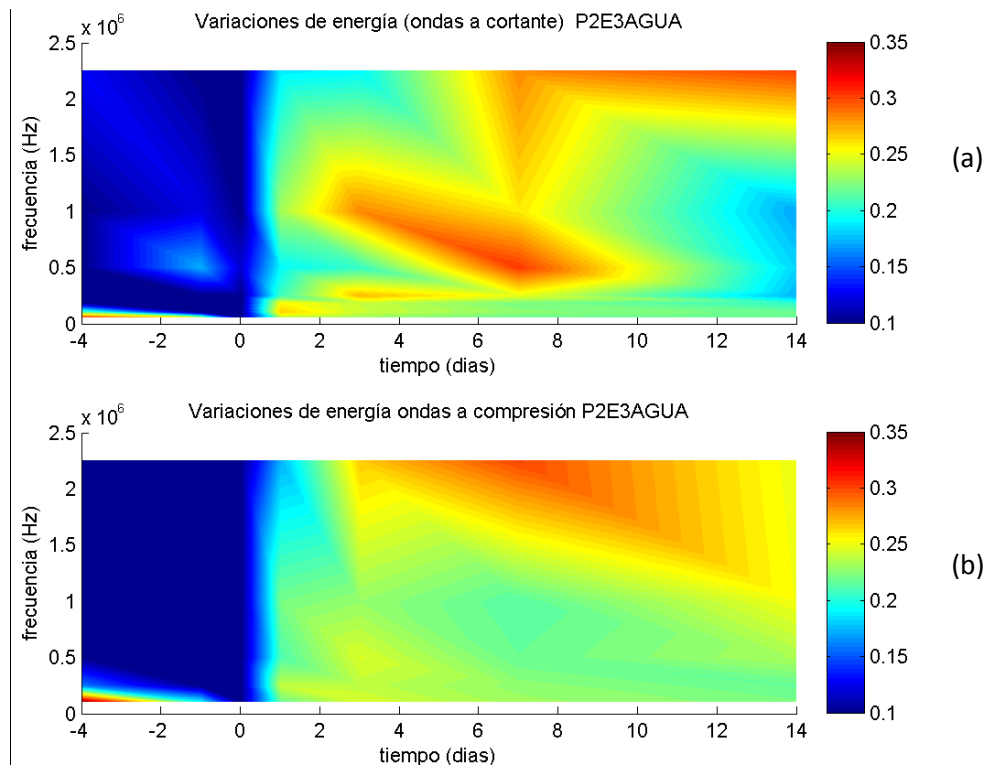


Figura 60. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E3 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

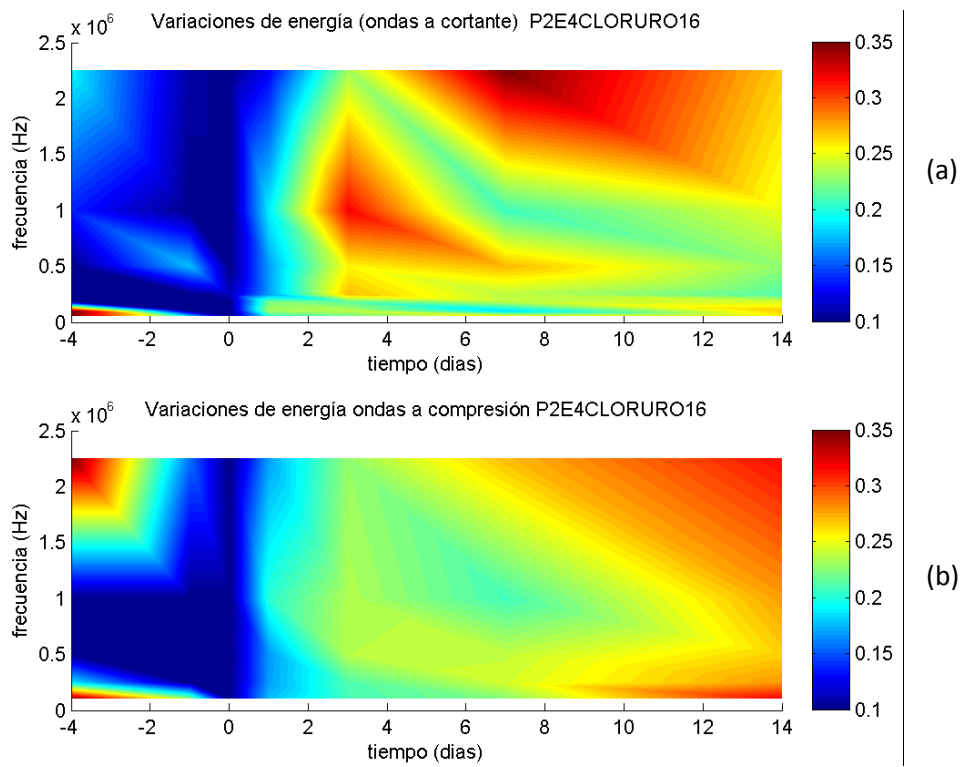


Figura 61. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E4 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

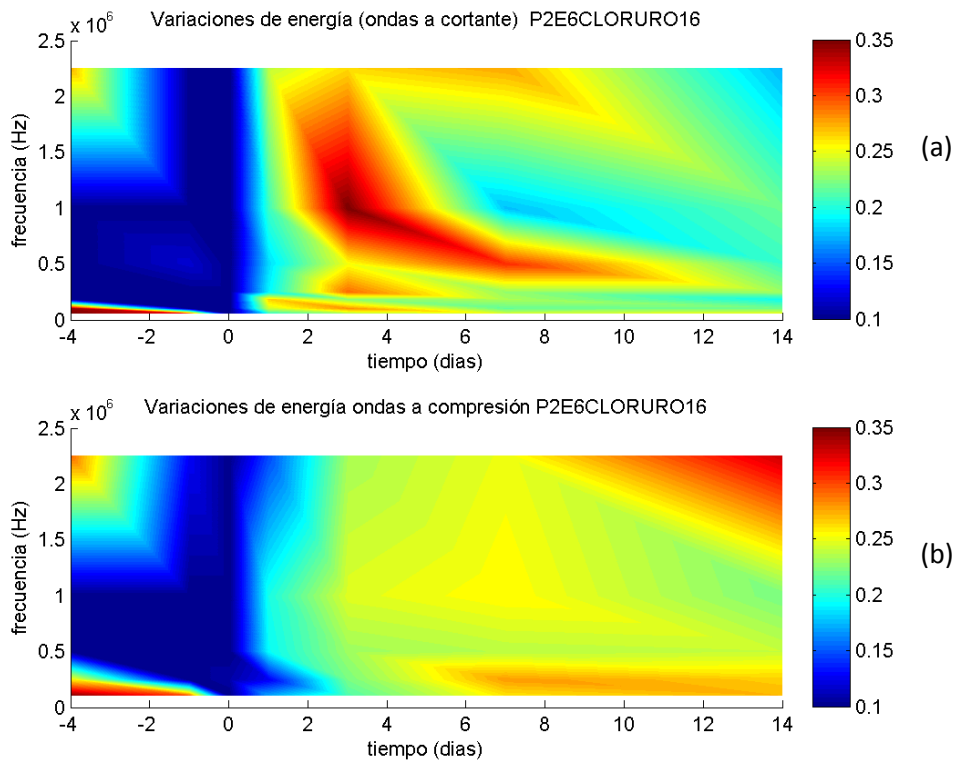


Figura 62. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E6 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

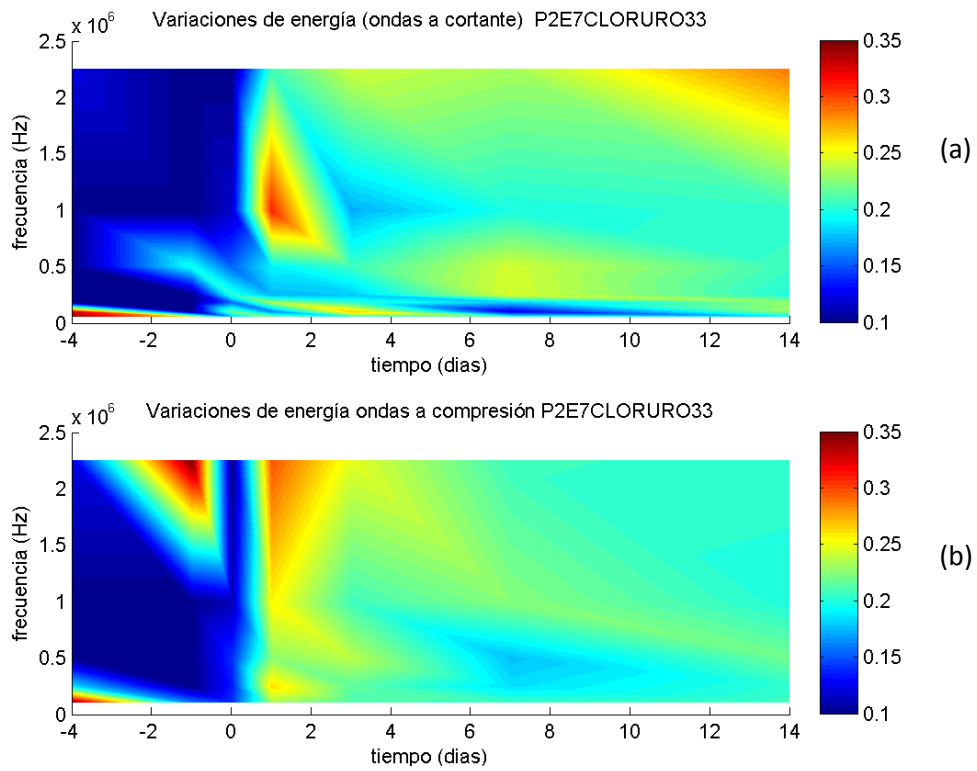


Figura 63. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E7 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

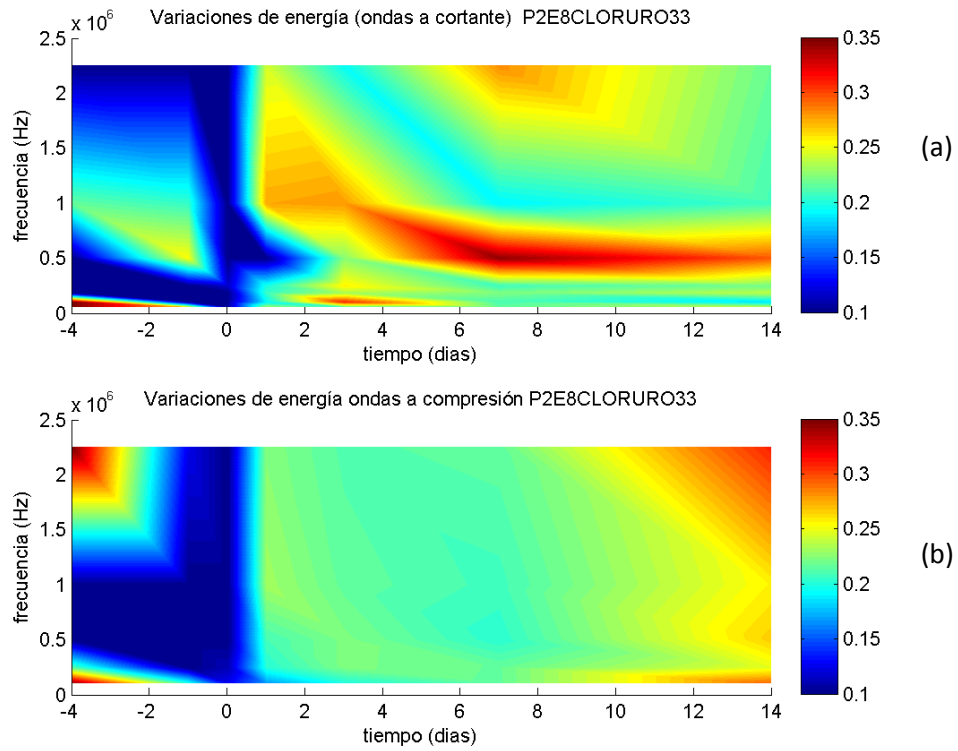


Figura 64. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E8 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

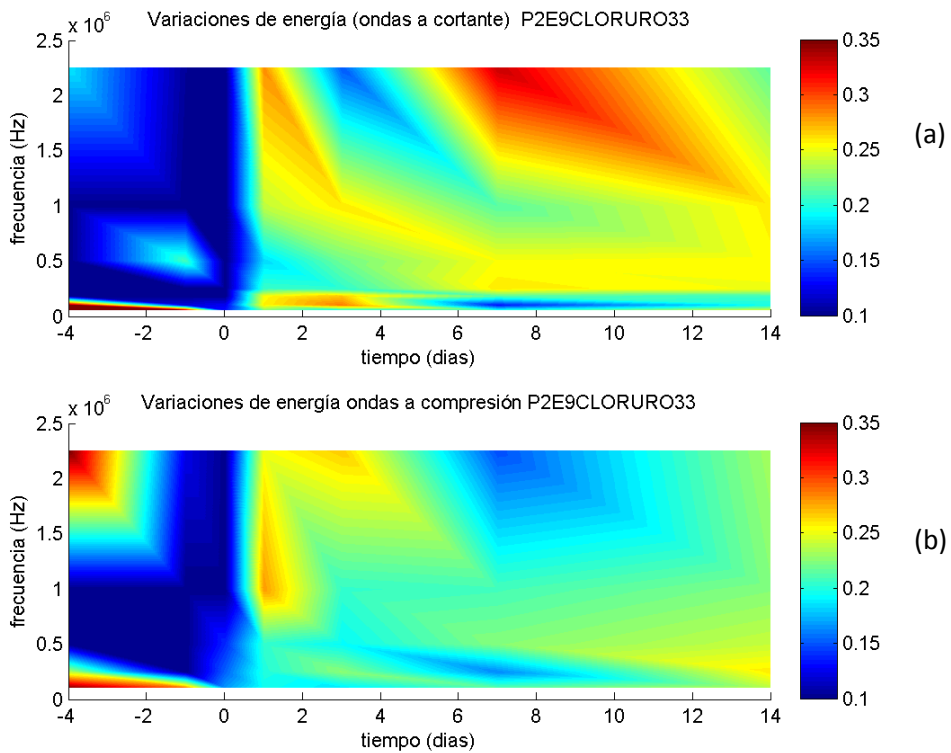


Figura 65. Cambios de energía de la señal por día de prueba P2 E9 (10HS) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

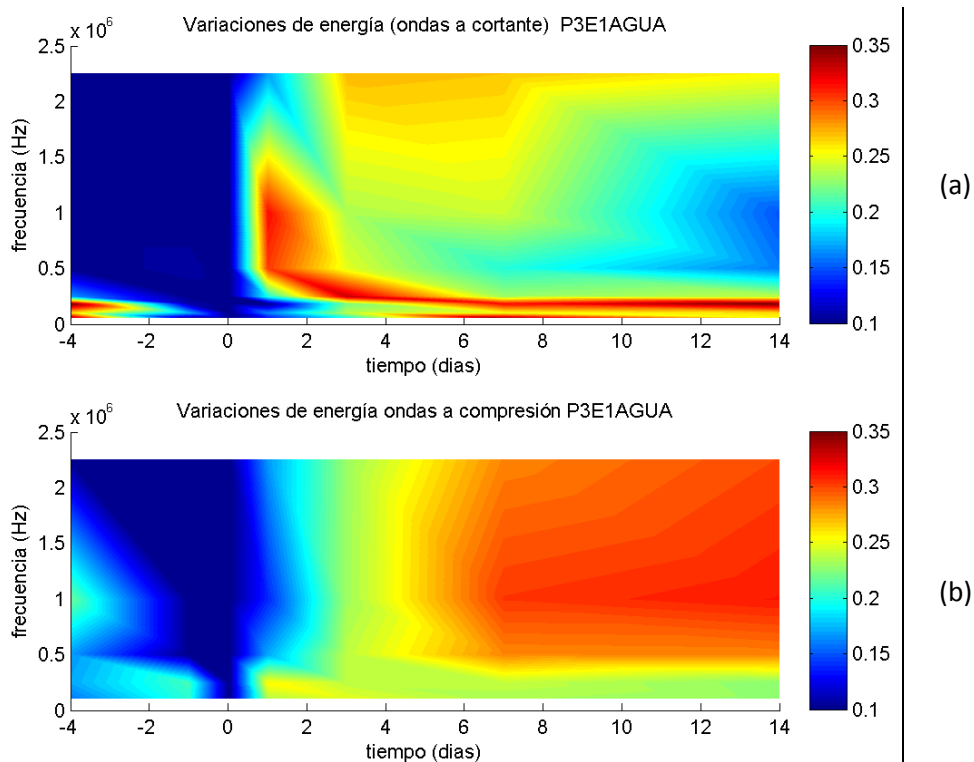


Figura 66. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E1 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

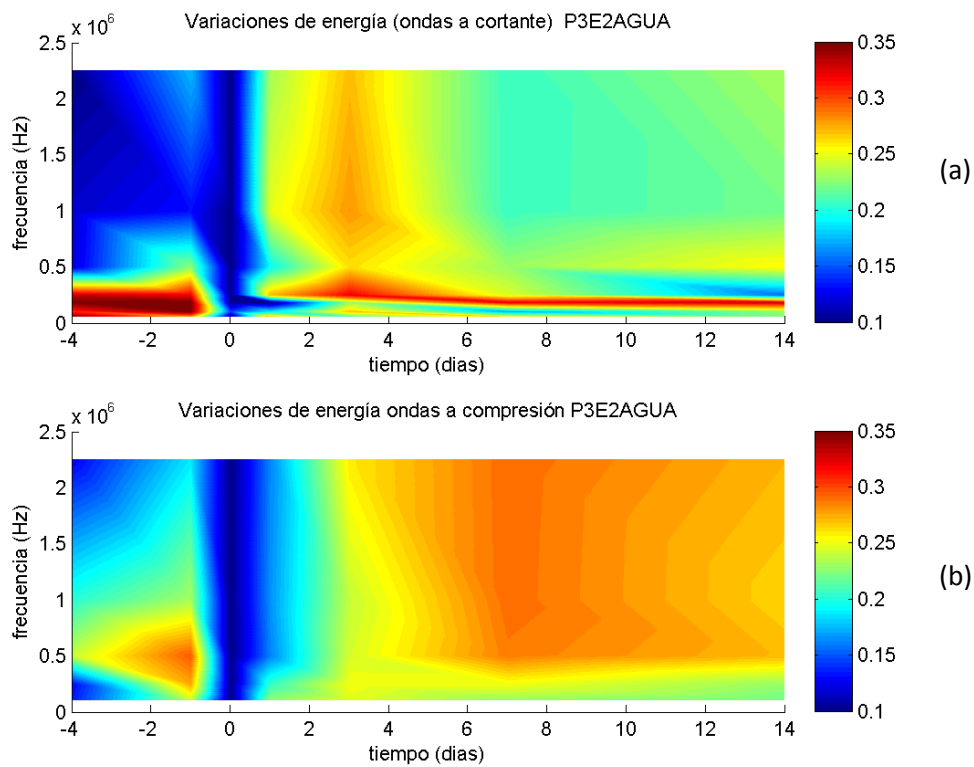


Figura 67. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E2 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

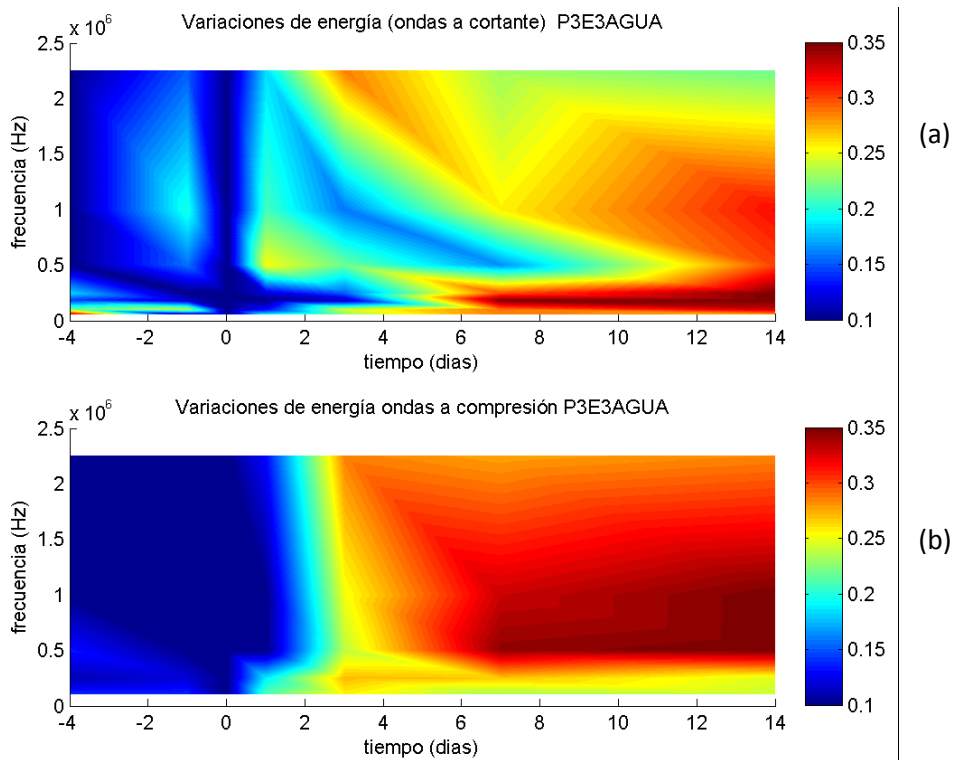


Figura 68. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E3 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

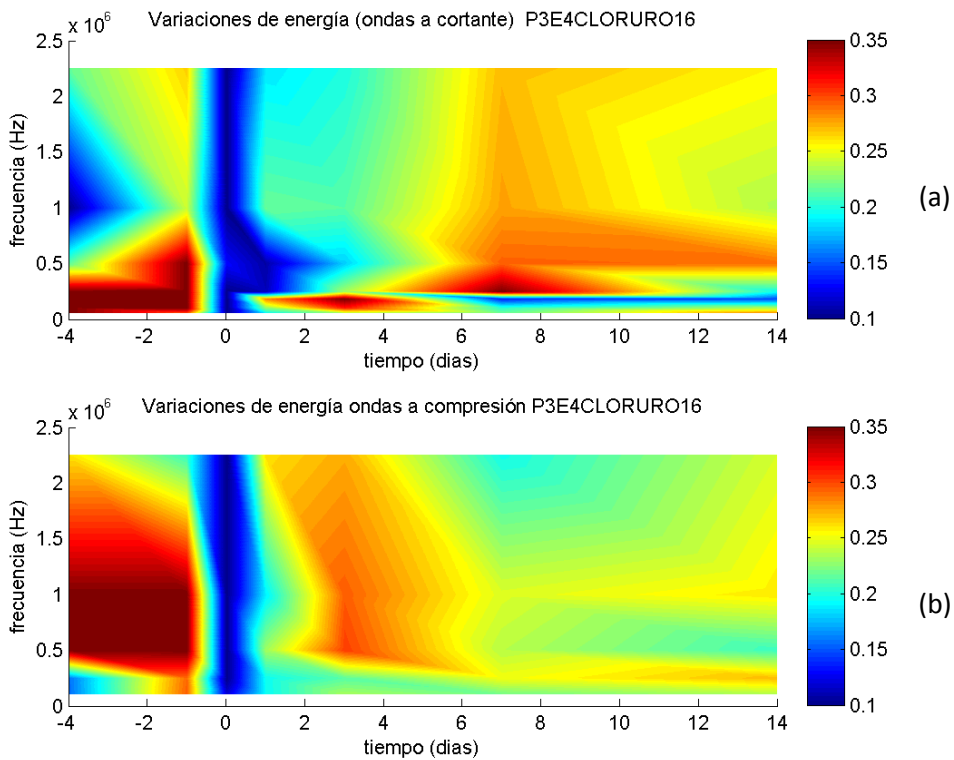


Figura 69. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E4 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

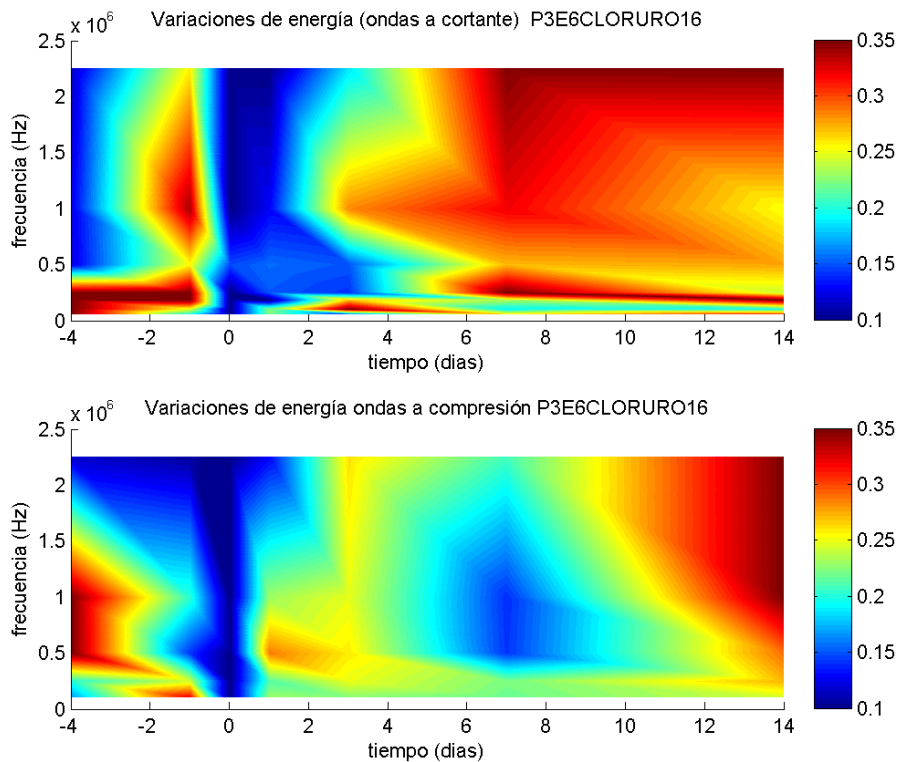


Figura 70. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E6 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

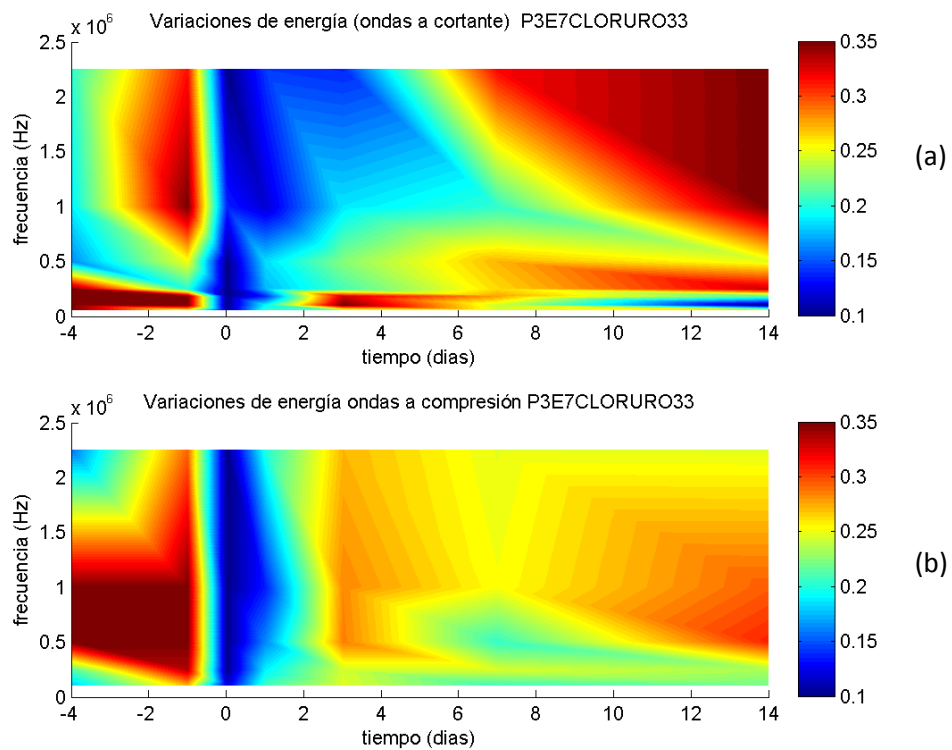


Figura 71. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E7 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

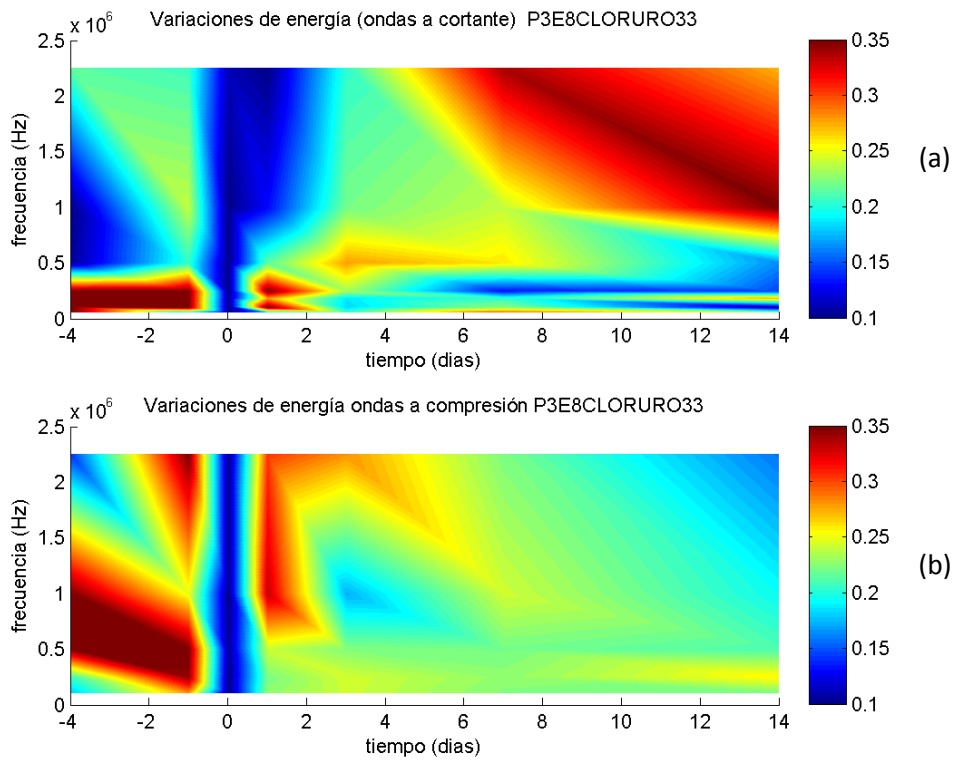


Figura 72. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E8 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

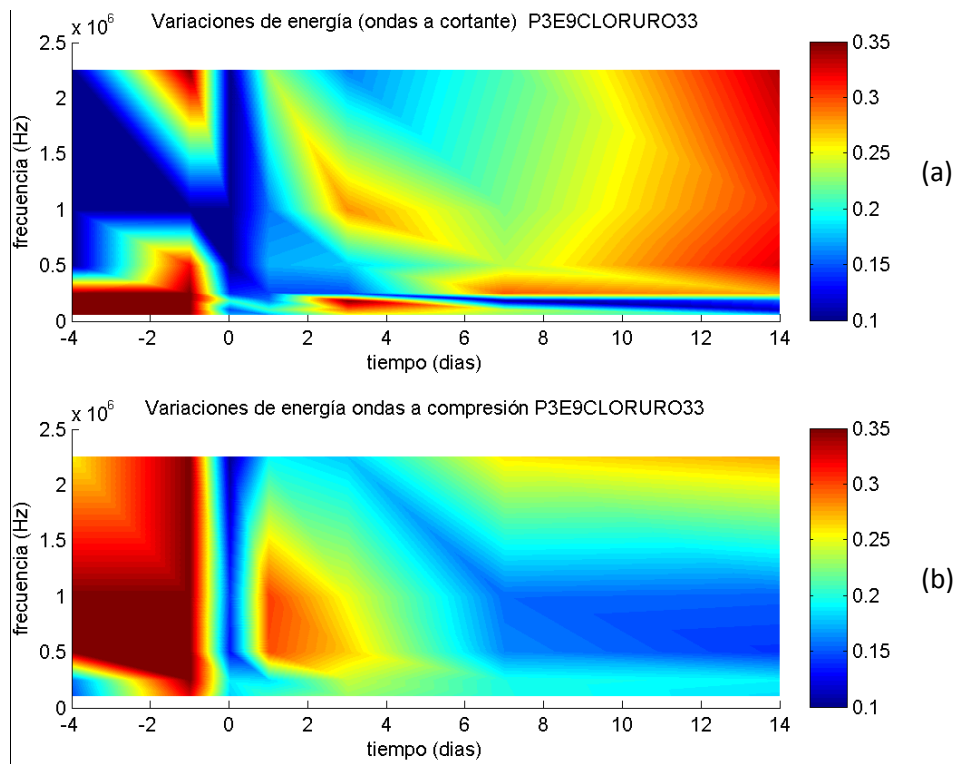


Figura 73. Cambios de energía de la señal por día de prueba P3 E9 (20CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

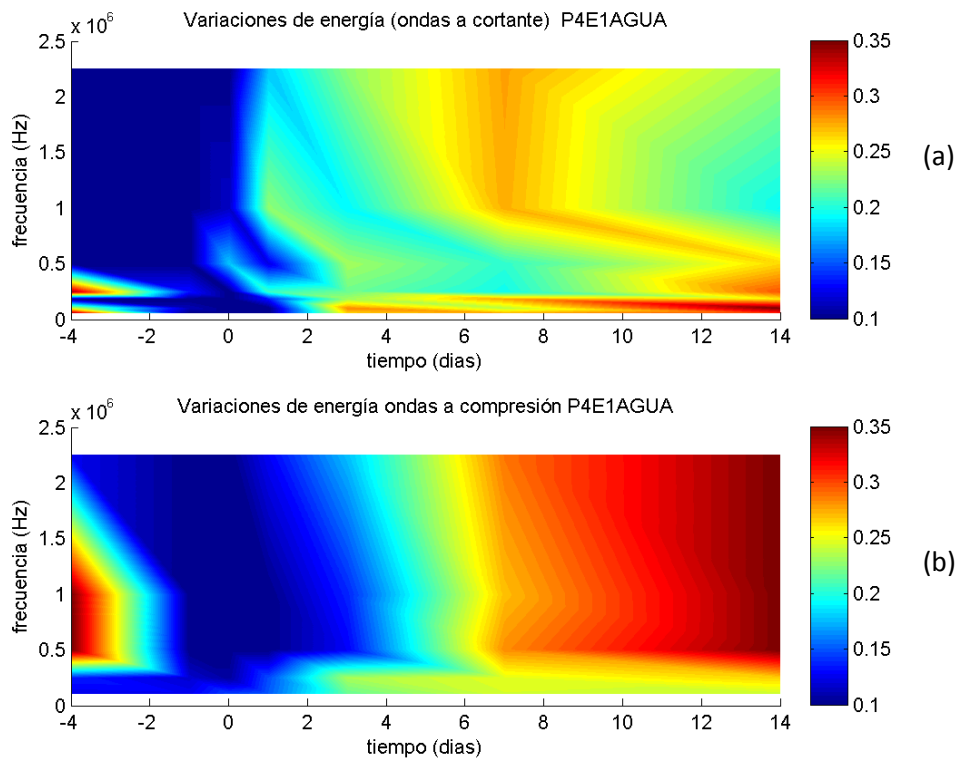


Figura 74. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E1 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

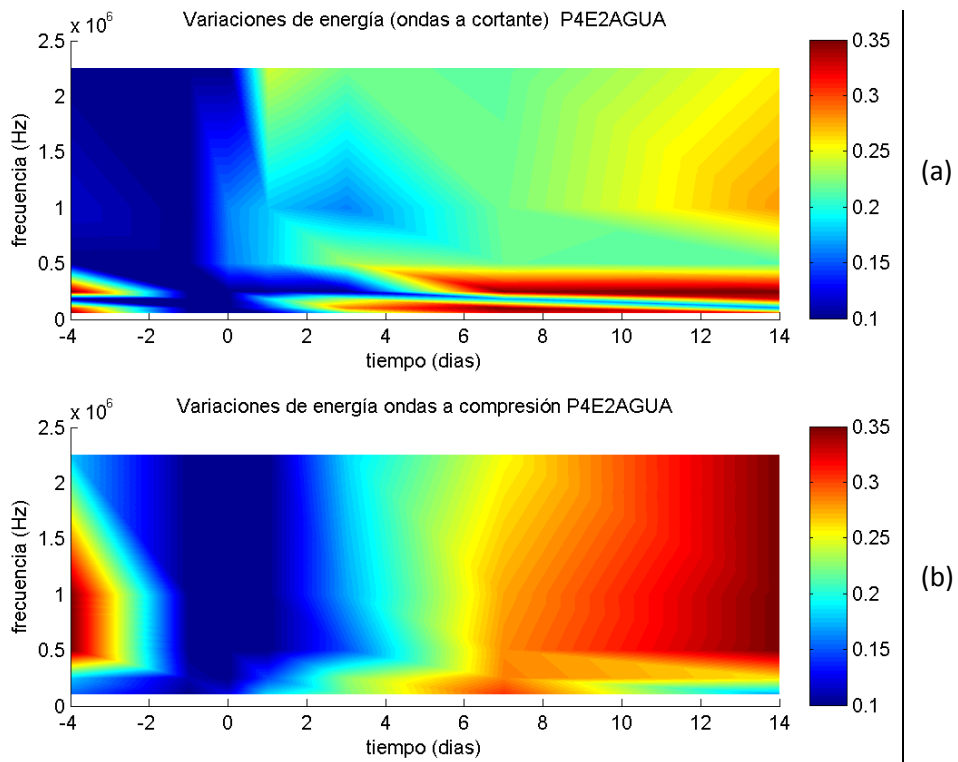


Figura 75. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E2 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

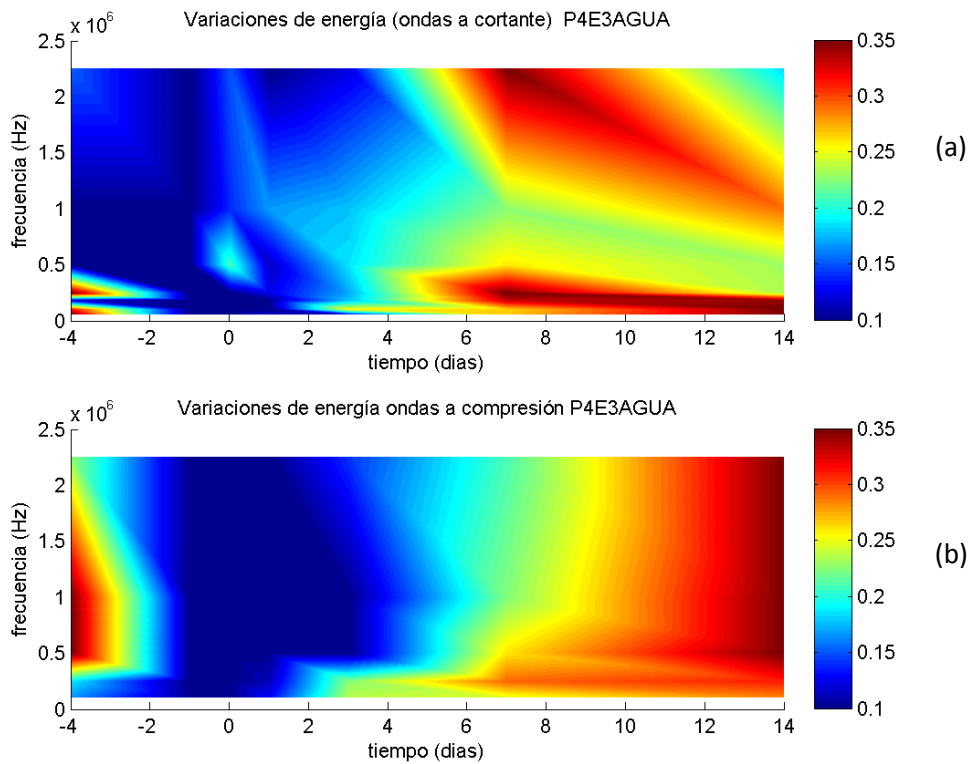


Figura 76. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E3 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 0%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

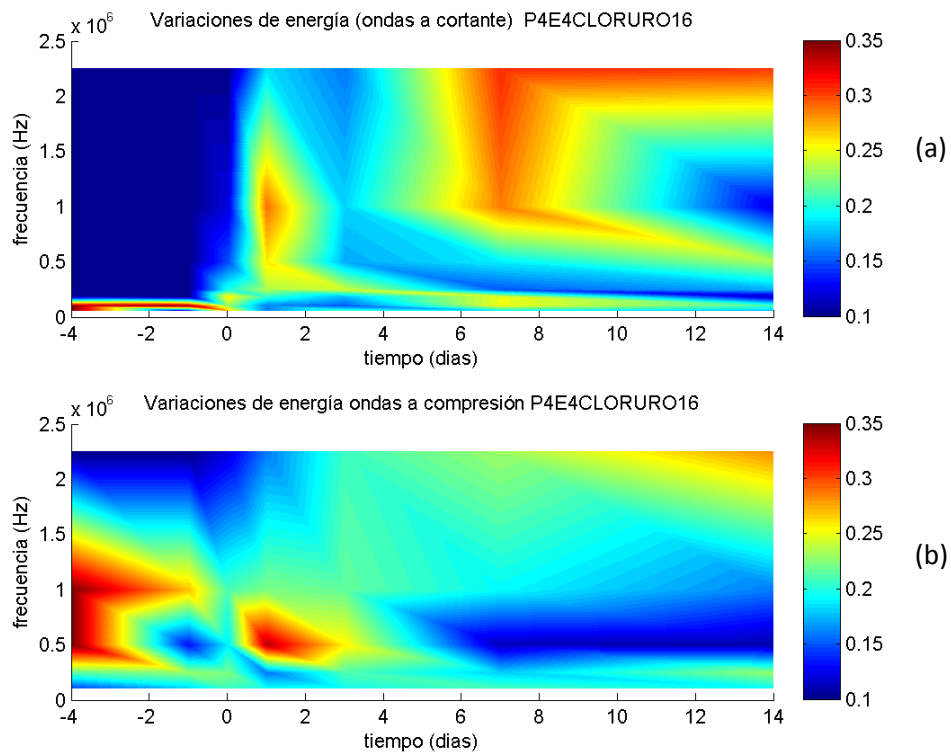


Figura 77. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E4 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

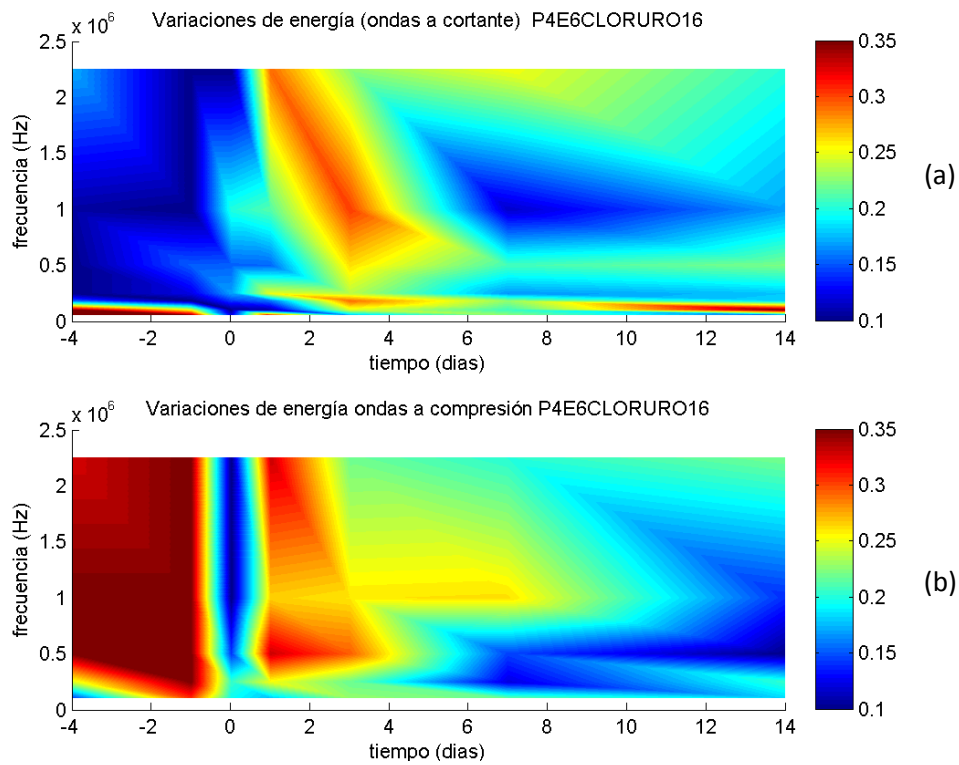


Figura 78. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E6 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 16.5%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

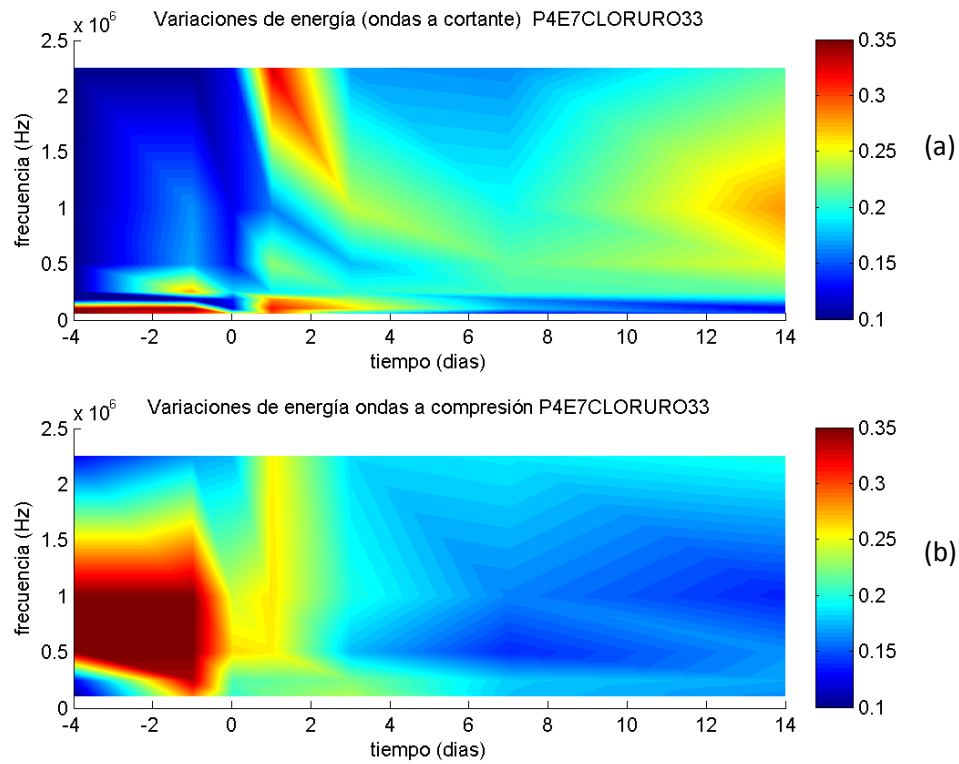


Figura 79. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E7 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

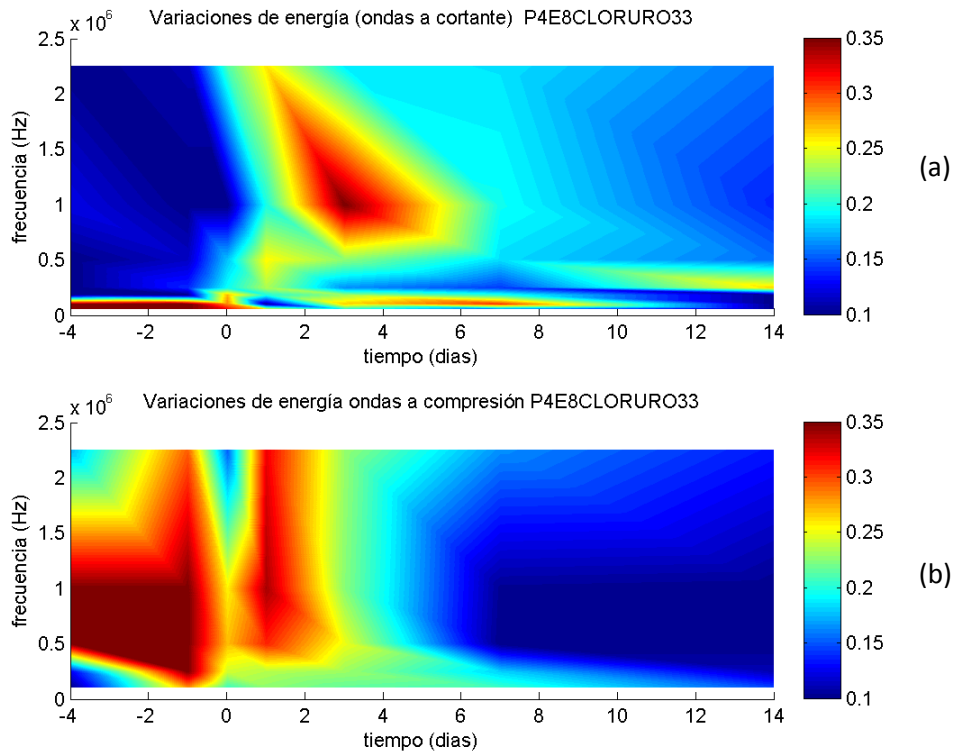


Figura 80. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E8 (40CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

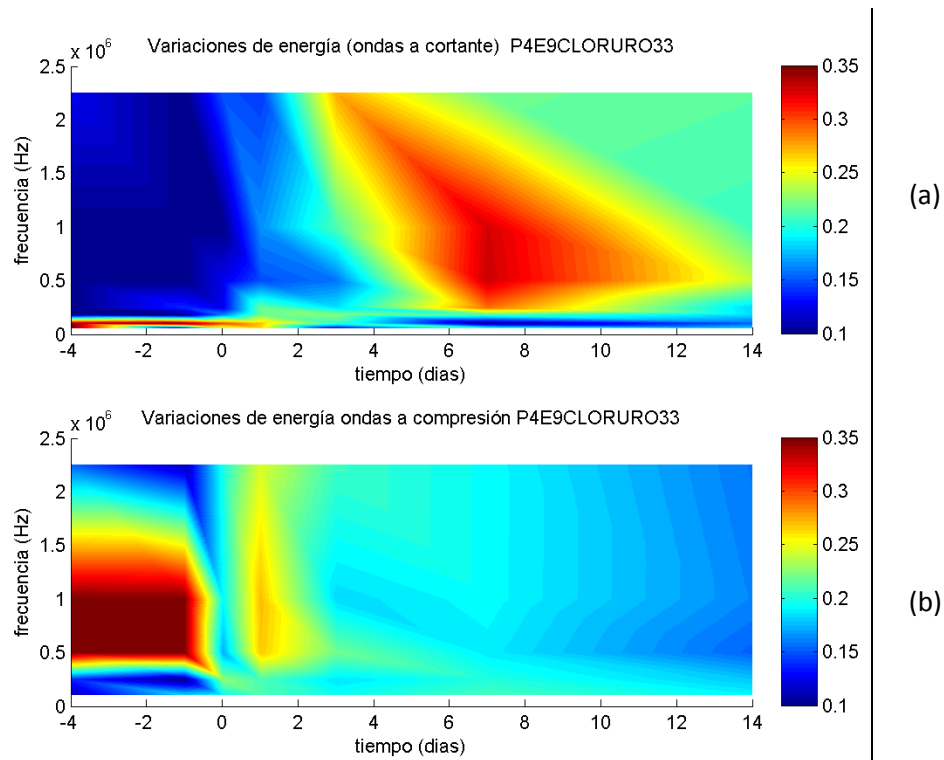


Figura 81. Cambios de energía de la señal por día de prueba P4 E9(40CV) saturado con una solución de NaCl al 33%; (a) ondas a cortante y (b) ondas a compresión.

ANEXO II

Evolución de la energía promedio de la
señal

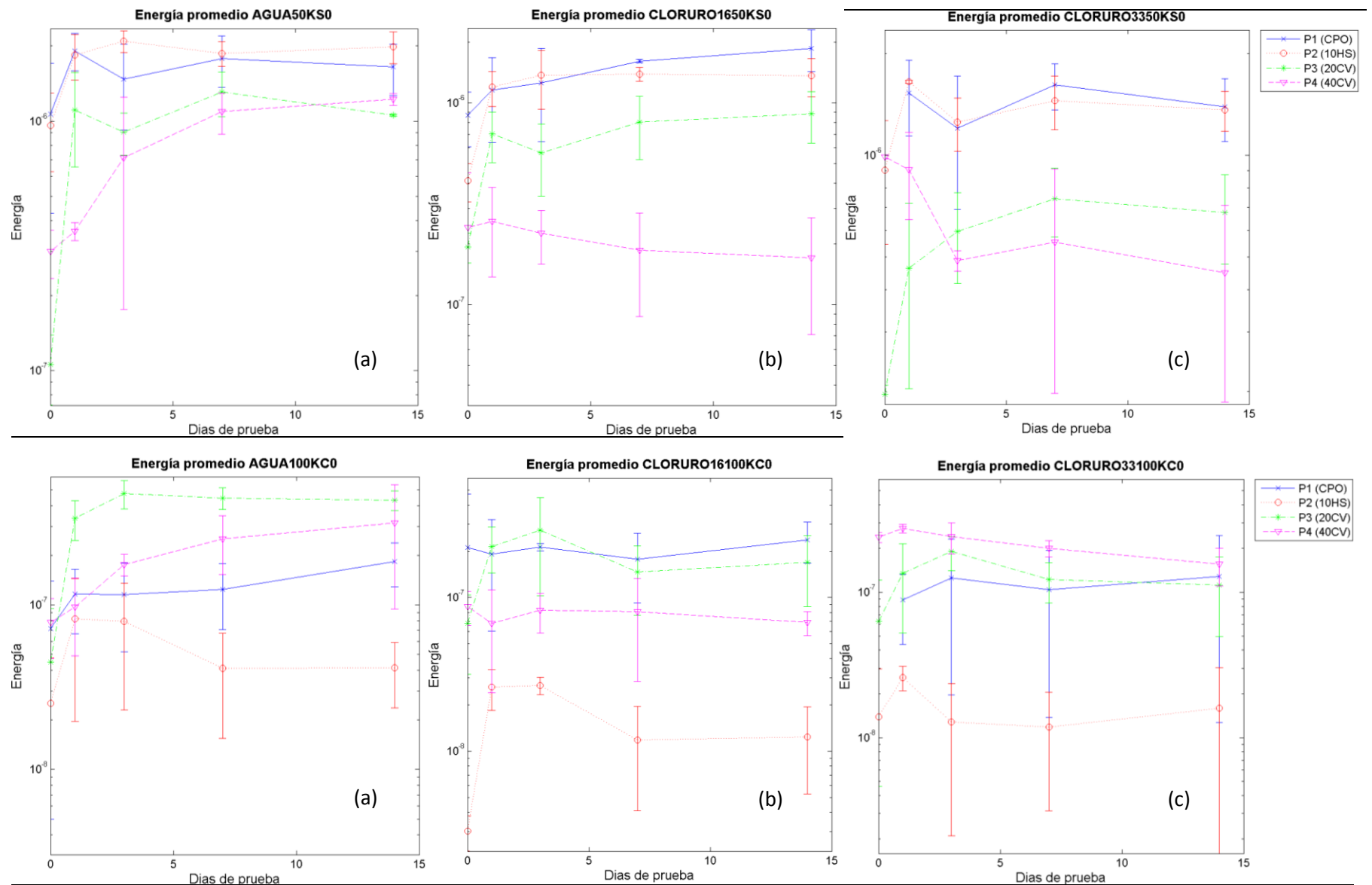


Figura 82. Evolución de la energía promedio 50 KHz a cortante (Primer renglón) y 100 kHz a Compresión (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33% . Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

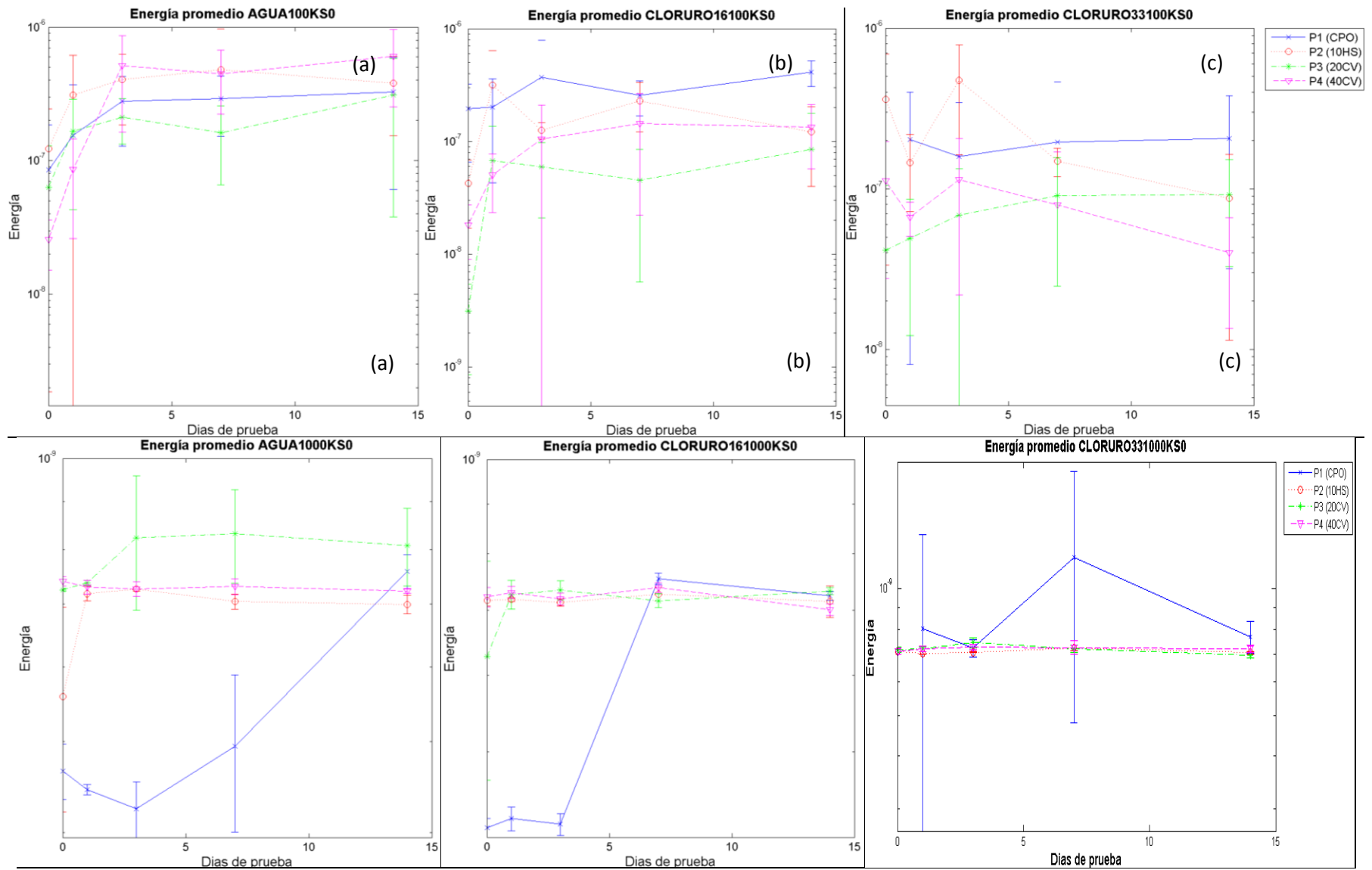


Figura 83. Evolución de energía promedio 100 kHz a cortante (Primer renglón) y 1000 kHz a Cortante (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%. Se muestra la media ± 1 desviación estándar de la energía promedio

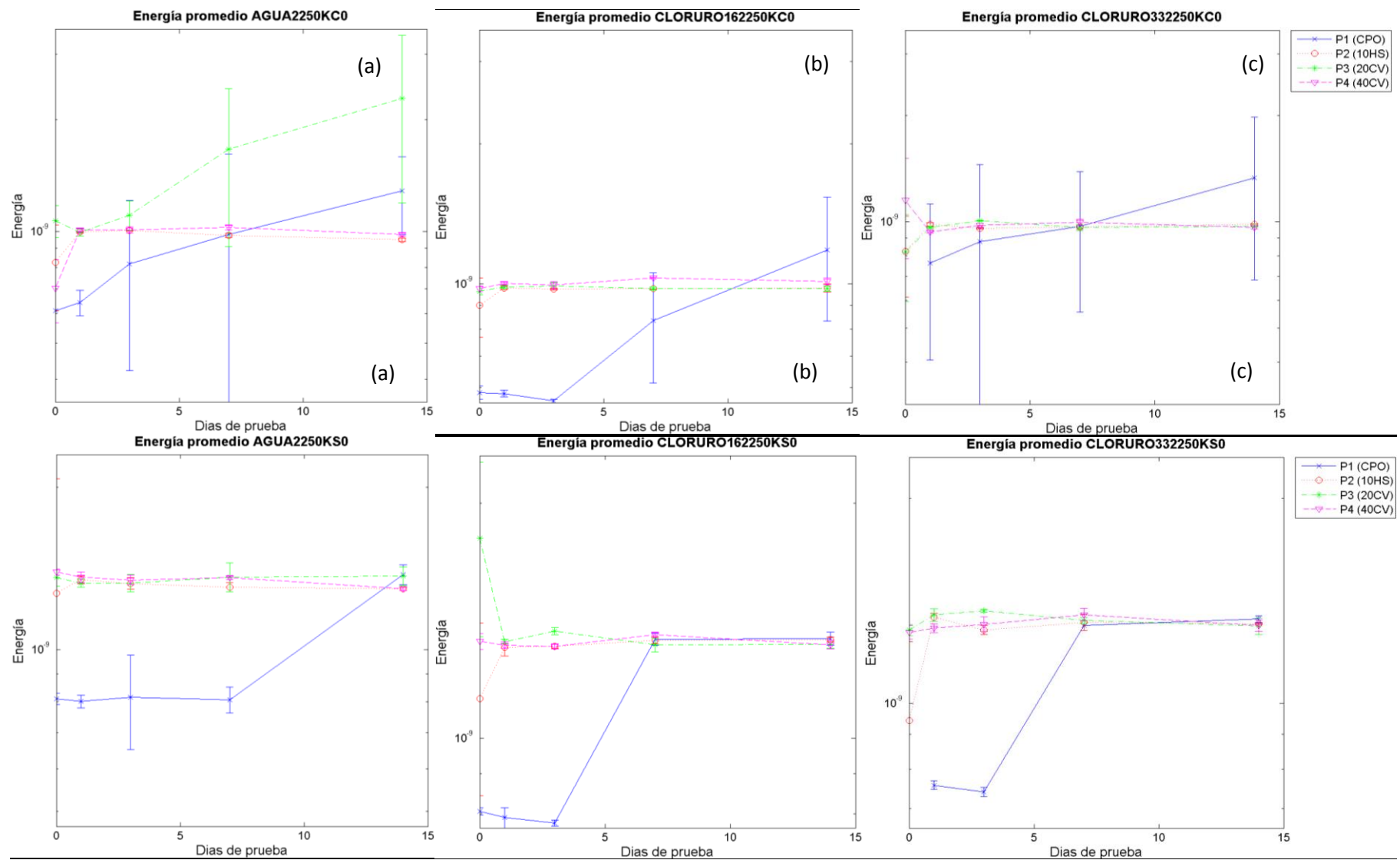


Figura 84. Evolución de la energía promedio 2250 kHz a compresión (Primer renglón) y 2250 kHz a Cortante (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%

Se muestra la media \pm 1 desviación estándar de la energía promedio

ANEXO III

Frecuencia promedio ponderada

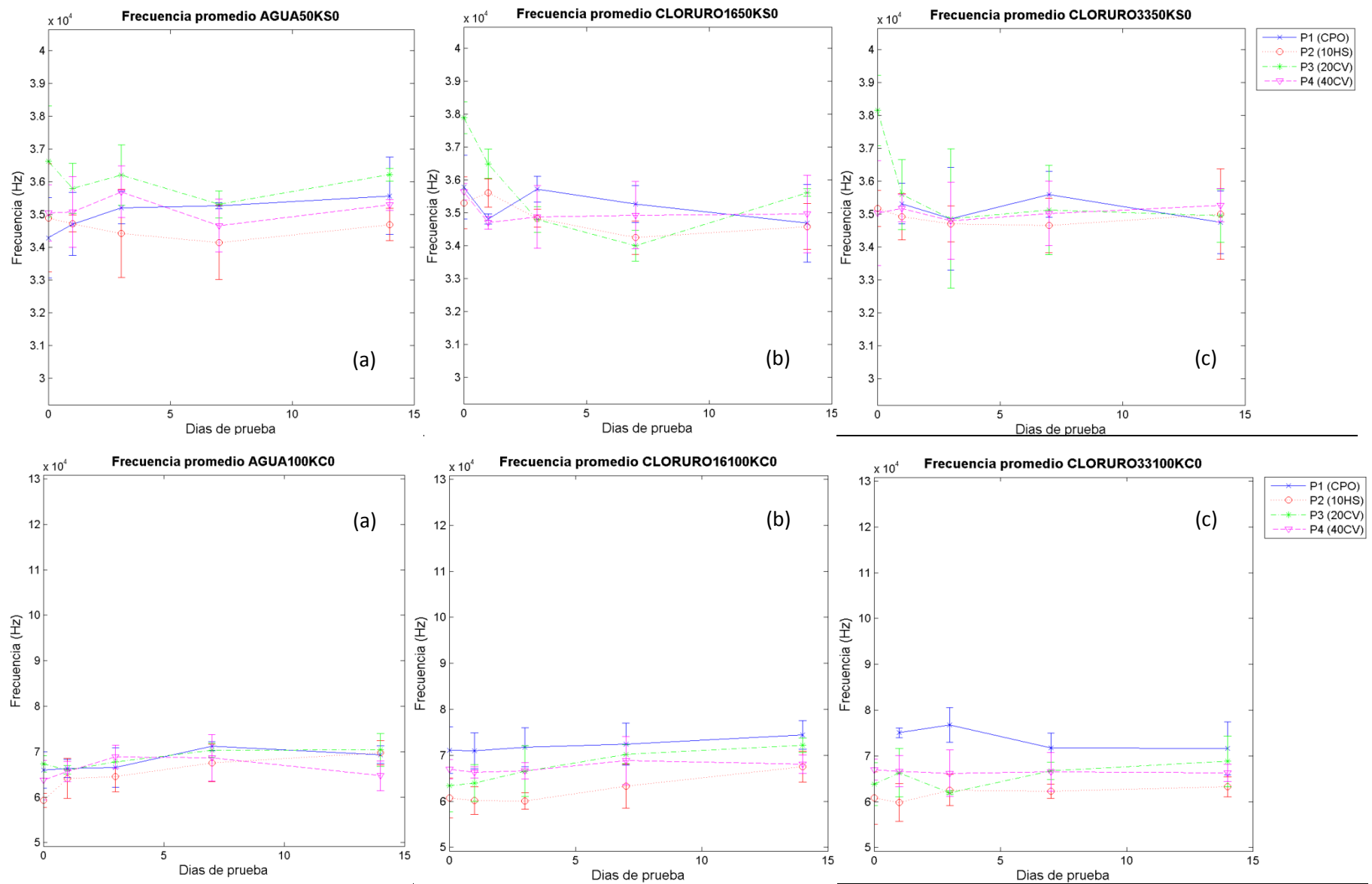


Figura 85. Evolución de la frecuencia promedio 50 KHz a cortante (Primer renglón) y 100 kHz a Compresión (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%

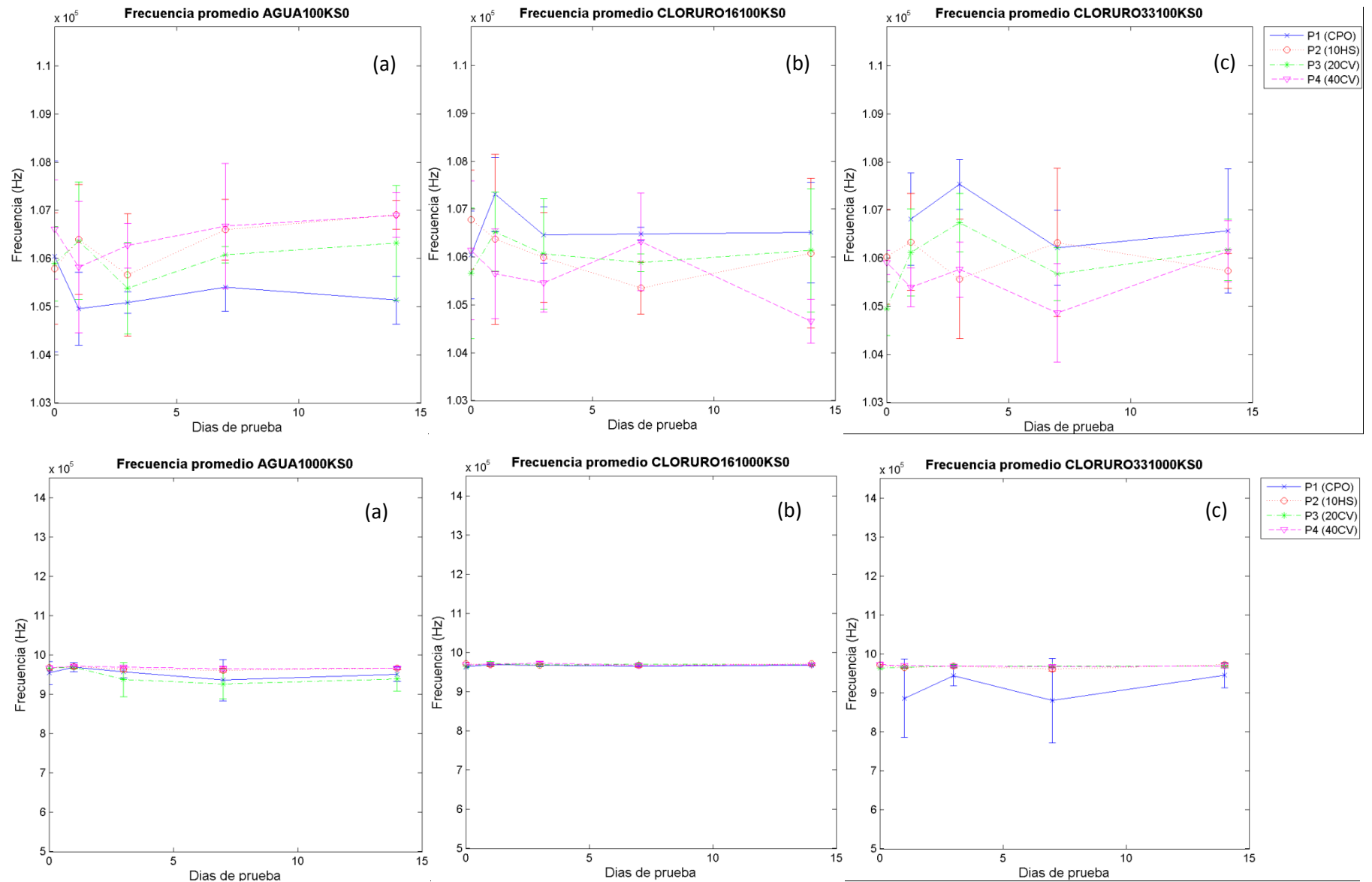


Figura 86. Evolución de la frecuencia promedio 100 kHz a cortante (Primer renglón) y 1000 kHz a Cortante (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%

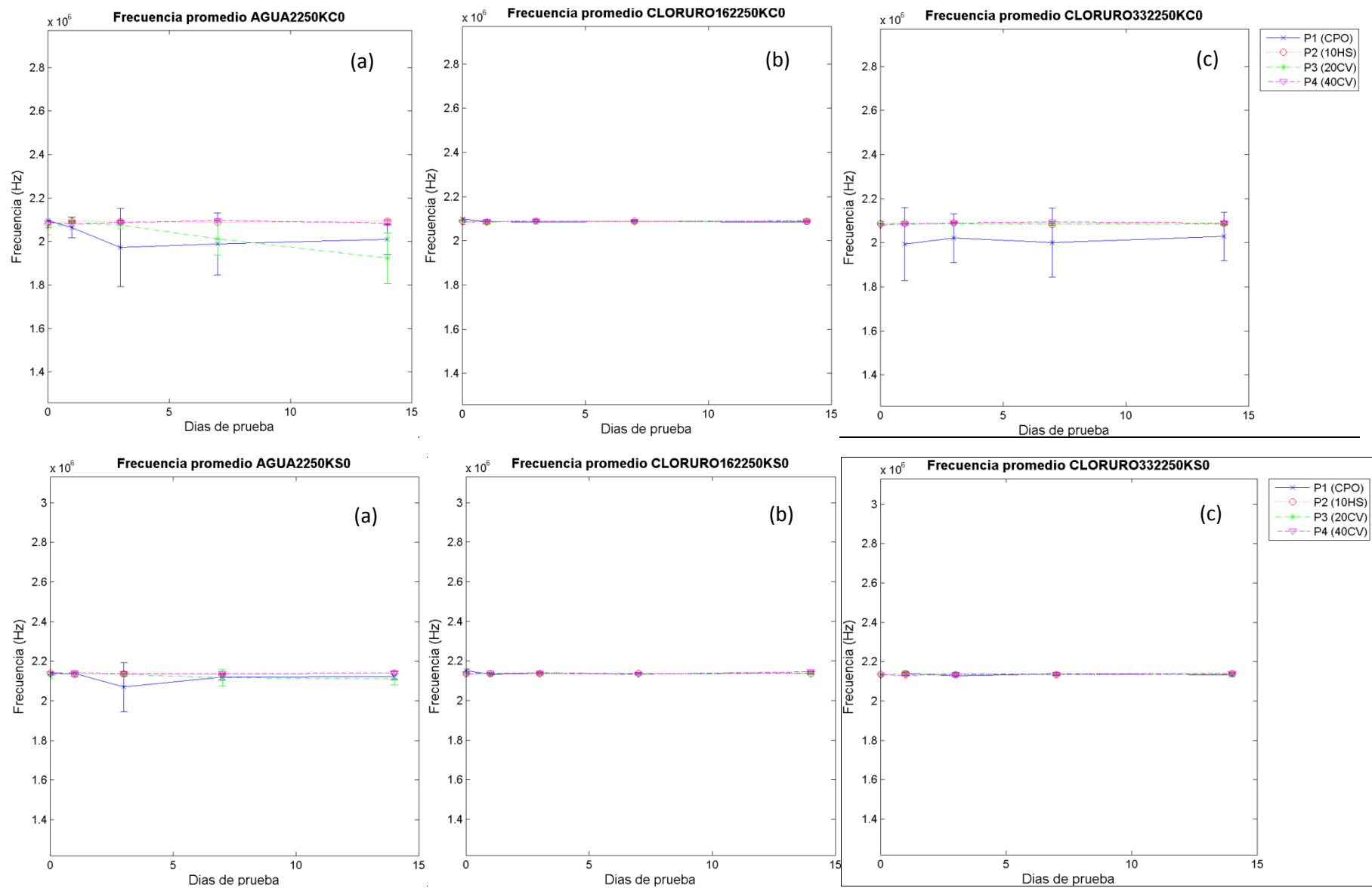


Figura 87. Evolución de la frecuencia promedio 2250 kHz a compresión (Primer renglón) y 2250 kHz a Cortante (Segundo renglón). Saturado (a) agua, (b) NaCl (16.5%) y (c) NaCl 33%

