



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo  
Integral Regional Unidad Oaxaca**

**RESPUESTA ULTRASÓNICA DE PASTAS DE  
CEMENTO SUJETAS A DIFUSIÓN Y LIGADO DE  
IONES CLORURO**

**T E S I S**

**Que para obtener el Grado de:**

**Doctor en ciencias en conservación y aprovechamiento de recursos  
naturales**

**Presenta:**

M. C. Arturo Emanuel Ramírez Ortiz

**Directores de Tesis:**

Dr. Francisco Castellanos León

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, diciembre 2018



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca Siendo las 13:00 horas del día 25 del mes de octubre del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR UNIDAD OAXACA para examinar la tesis titulada:

**Respuesta ultrasónica de pastas de cemento sujetas a difusión y ligado de iones cloruro**

Presentada por el alumno:

Ramírez  
Apellido paterno  
Nombre(s) Arturo Emanuel

Ortiz  
Apellido materno

Con registro: 

B	1	4	0	0	4	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

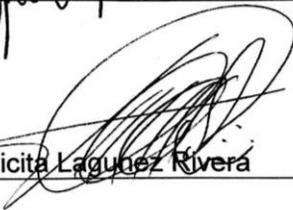
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

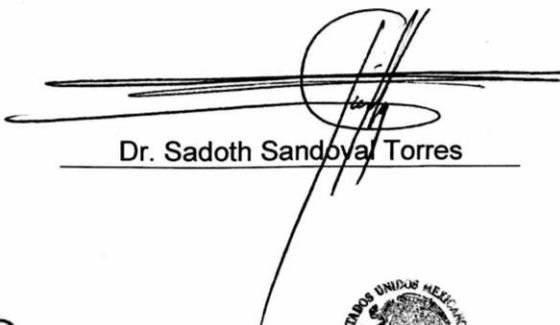
### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
Dr. Francisco Castellanos León

  
Dr. Prisciliano Felipe de Jesús  
Cano Barrita

  
Dra. Luicita Lagunes Rivera

  
Dr. Sadoth Sandoval Torres

  
Dra. Lucía Medina Gómez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



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



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 27 del mes de noviembre del año 2018, el (la) que suscribe Arturo Emanuel Ramírez Ortiz alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales, con número de registro B140045, adscrito(a) al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Francisco Castellanos León y Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y cede los derechos del trabajo intitulado **“Respuesta ultrasónica de pastas de cemento sujetas a difusión y ligado de iones cloruro”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [arturo\\_iciv@hotmail.com](mailto:arturo_iciv@hotmail.com) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Arturo Emanuel Ramírez Ortiz  
Nombre y firma del alumno(a)

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

## RESUMEN

La presente tesis está integrada por el compendio de tres artículos científicos cuyo objetivo en común fue el estudio de la presencia de iones cloruro en pastas de cemento con diferentes capacidades de ligado a partir de las variaciones de su respuesta ultrasónica. Dichas variaciones fueron interpretadas con base en técnicas convencionales destructivas y no destructivas utilizadas para caracterizar especímenes de pastas de cemento y mortero. Se estudiaron tres alternativas de inclusión de cloruros en los especímenes. Las primeras dos se enfocaron en el ingreso de los cloruros desde el exterior del material con dos velocidades de penetración diferentes, el primer caso fue mediante saturación al vacío que corresponde a un proceso acelerado de penetración. La segunda alternativa de penetración de los iones cloruro consistió en un proceso difusivo unidireccional con una velocidad de penetración menor que en el primer caso. Por último, se evaluó el efecto de los iones cloruro (presentes en el agua de mezclado) sobre el proceso de hidratación de pastas de cemento en las primeras horas después del mezclado de los materiales. Los resultados mostraron que la capacidad de ligado químico de los cloruros y los coeficientes de difusión dependen del contenido de alúmina presente en el sistema cementicio. Incrementos del contenido de alúmina supone una mayor capacidad de ligado de cloruros. La respuesta ultrasónica del material se caracterizó con base en las variaciones de la energía de las señales, frecuencia media ponderada, difusividad ultrasónica y disipación de la energía (atenuación de la señal). A mayor cantidad de cloruros ligados la frecuencia media ponderada del espectro de Fourier se ubicó en frecuencias más altas y la energía de las señales en el tiempo disminuyó. A mayor contenido de alúmina el coeficiente de difusividad ultrasónica aumenta y el coeficiente de difusión de iones cloruro disminuye, también incrementos en el contenido de alúmina se relacionan con la disminución del valor del coeficiente de disipación ultrasónica. Con relación al proceso de hidratación de las pastas de cemento, los resultados mostraron que los iones cloruro aceleran la cinética de reacción del cemento, lo cual se pudo observar con incrementos mayores de la velocidad de pulso ultrasónico con respecto a pastas que fueron mezcladas sin cloruros. Sin embargo, la energía de las señales ultrasónicas fue menor conforme la concentración de cloruros se incrementó. Las variaciones de la frecuencia media del espectro de Fourier se pudieron relacionar con los diferentes estados del proceso de hidratación de las pastas de cemento, un periodo de inducción, periodo de aceleración de las reacciones de hidratación, fraguado inicial y periodo de desaceleración de las reacciones.

## ABSTRACT

The present thesis consists of the compendium of three scientific articles whose common objective was the study of the presence of chloride ions in cement pastes with different bonding capacities from the variations of their ultrasonic response. These variations were interpreted based on conventional destructive and non-destructive techniques used to characterize specimens of cement paste and mortar. Three alternatives of inclusion of chlorides in the specimens were studied. The first two focused on the entry of chlorides from the outside of the material with two different penetration speeds, the first case was by vacuum saturation that corresponds to an accelerated process of penetration. The second alternative of penetration of the chloride ions consisted of a unidirectional diffusive process with a lower penetration speed than in the first case. Finally, the effect of chloride ions (present in the mixing water) on the hydration process of cement pastes in the first hours after mixing the materials was evaluated.

The results showed that the chemical binding capacity of the chlorides and the diffusion coefficients depend on the content of alumina present in the cement system. Increases in the content of alumina means a higher chloride binding capacity. The ultrasonic response of the material was characterized based on the variations of the signal energy, weighted average frequency, ultrasonic diffusivity and energy dissipation (attenuation of the signal). The higher the number of bound chlorides, the weighted average frequency of the Fourier spectrum was located at higher frequencies and the energy of the signals over time decreased. The higher the alumina content the ultrasonic diffusivity coefficient increases and the diffusion coefficient of chloride ions decreases, also increases in the alumina content are related to the decrease in the value of the ultrasonic dissipation coefficient.

Regarding the hydration process of the cement pastes, the results showed that the chloride ions accelerate the reaction kinetics of the cement, which could be observed with greater increases of the ultrasonic pulse velocity with respect to cement pastes that were mixed without chlorides. However, the energy of the ultrasonic signals was lower as the concentration of chlorides increased. The variations of the average frequency of the Fourier spectrum could be related to the different states of the hydration process of the cement pastes: induction period, acceleration period of the hydration reactions, initial setting and deceleration period of the reactions.

## **Agradecimientos:**

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado durante el periodo agosto 2014 – junio 2018.
- A la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional por la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (**BEIFI**).
- A los miembros del jurado, **Dra. Lucia Mediana Gómez, Dra. Luicita Lagunez Rivera, Dr. Sadoth Sandoval Torres, Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y al Dr. Francisco Castellanos León** por las observaciones realizadas a la tesis, las cuales contribuyeron a enriquecer el contenido de la misma.
- A mis directores de Tesis **Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y al Dr. Francisco Castellanos León** por sus consejos y apoyo durante la realización del proyecto de investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico al proyecto de Ciencia Básica “**Estudio de las propiedades de durabilidad del recubrimiento del concreto por medio de resonancia magnética de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{35}\text{Cl}$** ”, con clave **239727**.
- A la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico a los proyectos SIP con **claves 20151293, 20161339, 20171403, 20181201, 20170803 y 20180029**.

# Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL</b> .....	<b>8</b>
1. OBJETIVOS .....	11
1.1 <i>Objetivo general</i> .....	11
1.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	11
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
2.1 Transporte de iones cloruro por difusión .....	12
2.2 Ligado de cloruros en pastas de cemento.....	13
2.3 caracterización ultrasónica de materiales cementicios .....	18
2.4 Análisis de Fourier .....	22
2.5 Referencias.....	31
<b>CAPÍTULO 3. ULTRASONIC DETECTION OF CHLORIDE IONS AND CHLORIDE BINDING IN PORTLAND CEMENT PASTES</b> .....	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO 4. CONTENIDO DE ALÚMINA EN PASTAS DE CEMENTO SUJETAS A LA PENETRACIÓN DE IONES CLORURO Y SU RELACIÓN CON LA ENERGÍA DE SEÑALES ULTRASÓNICAS Y CON EL TIEMPO T<sub>2</sub> DE RESONANCIA MAGNÉTICA</b> .....	<b>46</b>
<b>CONTENIDO DE ALÚMINA EN PASTAS DE CEMENTO SUJETAS A LA PENETRACIÓN DE IONES CLORURO Y SU RELACIÓN CON LA ENERGÍA DE SEÑALES ULTRASÓNICAS Y CON EL TIEMPO T<sub>2</sub> DE RESONANCIA MAGNÉTICA</b> .....	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 5. MONITOREO NO DESTRUCTIVO POR MEDIO DE ULTRASONIDO Y RELAXOMETRÍA POR RESONANCIA MAGNÉTICA DEL EFECTO DE IONES CLORURO DURANTE LA HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO</b> .....	<b>70</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	<b>105</b>
<b>PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES REALIZADAS EN CONGRESOS</b> .....	<b>108</b>

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

Los iones cloruro son la principal causa de daños por corrosión en las estructuras de concreto reforzado, su detección y monitoreo oportuno facilitaría la aplicación de acciones correctivas que incrementen la durabilidad de dichas estructuras. Los métodos convencionales de exploración implican generalmente la extracción de núcleos de concreto y su posterior análisis en laboratorio, y generalmente se realizan una vez que el daño comienza a ser visible en los elementos de concreto.

La penetración de iones cloruro depende principalmente de las características del sistema cementicio, por ejemplo su capacidad de ligado, tortuosidad y distribución de tamaño de los poros (Marchand et al. 2001; Maekawa et al. 2009). Durante la difusión de los iones cloruro en las pastas de cemento se presenta una interacción de los iones con los productos de hidratación quedando ligados ya sea física o químicamente. La reacción química que conduce al ligado de cloruros ocurre en un periodo muy corto, es decir la solución de poros siempre estará en equilibrio (Yuan et al. 2009).

El uso de técnicas no destructivas en la caracterización de materiales base cemento atacados por la presencia de agentes deletéreos como los iones cloruro ha sido poco explorada, siendo las pruebas de electrodo selectivo de iones, resistividad eléctrica y sensores de fibra óptica las más utilizadas en campo (Torres-Luque, Bastidas-Arteaga, Schoefs, Sánchez-Silva, et al. 2014). Un primer paso en la aplicación del ultrasonido en la evaluación de la presencia de iones cloruro en las estructuras de concreto, es analizar que ocurre cuando estos iones penetran un sistema más simple como lo son las pastas de cemento y extraer información que pueda ser aplicada en sistemas complejos como las estructuras de concreto reforzado, suponiendo que el fenómeno de penetración e interacción de iones cloruro en los sistemas cementicos es lineal.

La presente tesis aborda el uso del ultrasonido como una técnica que contribuye a la caracterización no destructiva de pastas de cemento en presencia de iones cloruro, para lo cual se presentan los resultados y conclusiones de tres artículos científicos que abordan tres diferentes maneras en las que los iones cloruro pueden ingresar al material. El orden de presentación de los artículos permite estudiar el efecto de los iones cloruro sobre las

modificaciones de las señales ultrasónicas en el tiempo para diferentes condiciones de penetración y velocidad de reacción, desde un proceso de saturación al vacío donde la incorporación de cloruros al sistema cementicio hidratado es inmediata, hasta un proceso de penetración lento como lo es la difusión. Ambos procesos de penetración de cloruros ocurren en una matriz cementicia con alto grado de hidratación, es decir las modificaciones de las señales ultrasónicas, en principio, no deben ser influenciadas por procesos de generación de productos de hidratación. El tercer artículo presenta la caracterización del proceso de hidratación de pastas de cemento con soluciones de NaCl como agua de mezclado a partir de mediciones ultrasónicas y tener así una visión general del impacto de los cloruros sobre la cinética de reacción y conformación de la matriz cementicia.

El primer artículo que se presenta estudia el ingreso de iones cloruro a partir de la saturación al vacío de especímenes secados al horno a 105 °C. Los sistemas cementicios empleados correspondieron a diferentes niveles de sustitución de cemento portland ordinario (CPO) por ceniza volante (CV) y humo de sílice (HS). El monitoreo de las variaciones de las señales ultrasónicas en el tiempo y la frecuencia a diferentes edades de monitoreo se correlacionaron con resultados de técnicas convencionales como isotermas de ligado de cloruros y difracción de rayos X (DRX). Los resultados muestran que existe una relación entre la frecuencia media pondera (FMP) del espectro de amplitudes de las señales y la capacidad de ligar iones cloruro de los sistemas cementicios, excepto para el sistema mezclado con humo de sílice, en cuyo caso el mecanismo de ligado no corresponde a la formación de nuevos compuestos químicos (principalmente sal de Friedel), sino ligado físico (adsorción en los productos de hidratación).

En el segundo artículo, estudia la penetración de iones cloruro por difusión unidireccional en pastas de cemento con diferentes contenidos de alúmina, la cual se relaciona con la capacidad de ligado químico de los especímenes. En este caso se estudió el comportamiento de los perfiles de penetración de iones cloruro en ocho sistemas cementicios con diferentes porcentajes de alúmina. Se tomaron muestras de polvo a diferentes profundidades y se estimaron los coeficientes de difusión de los sistemas empleados. Se registraron las señales ultrasónicas de los especímenes antes y durante la exposición a una solución de NaCl al 16.5 %. El análisis de las señales ultrasónicas consistió en estimar la energía de una ventana del espectro de amplitudes de Fourier centrada en la frecuencia de característica de los

transductores, el espectro de Fourier fue obtenido de un ancho de ventana definido por las señales ultrasónicas en el tiempo. Estas variaciones de energía se ajustaron a un modelo de difusividad (Anugonda et al. 2001) para obtener coeficientes de difusividad ultrasónica y disipación de las señales. Se obtuvieron relaciones entre el contenido de alúmina de los sistemas cementicios con el coeficiente de difusión de iones cloruro y el coeficiente de disipación de las señales ultrasónicas.

Por último, el tercer artículo estudia la presencia de iones cloruro, cuando estos se incorporaron a la mezcla de dos sistemas cementicios con dos niveles de concentración de iones cloruro (1.4 y 2.8 mol/L) en el agua de mezclado. Se utilizó el sistema con mayor capacidad de ligado de iones cloruro que se detectó en el primer artículo, el cual correspondió a un remplazo parcial en peso de 40% de CPO por ceniza volante, el otro sistema correspondió al control de 100% CPO. Se monitorearon los tiempos de fraguado de las pastas de cemento mediante la aguja de Vicat así como las variaciones de temperatura de la mezcla conforme el material fue endureciendo. Adicionalmente, se realizaron mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear para evaluar la rapidez de los procesos de hidratación y observar cambios en el tamaño de poro, respectivamente. Los resultados mostraron que los iones cloruro tiene un efecto acelerante en la formación de productos de hidratación, sin embargo la estructura de la matriz cementicia es más porosa y presenta microagrietamientos debido probablemente a la presión ejercida dentro de los poros debida a la cristalización del NaCl presente en las soluciones de poro. Los comportamientos, tanto de rapidez de formación de productos de hidratación como cambios en la porosidad y microagrietamiento, se vieron reflejados en las variaciones de energía de las señales ultrasónicas y la velocidad de pulso ultrasónico (VPU). Además, se estableció una correlación entre las variaciones de la (FMP) de los espectros de amplitudes de Fourier de las señales con las etapas de hidratación de las pastas, y en específico con los tiempos de fraguado inicial.

# 1. OBJETIVOS

## *1.1 Objetivo general*

- **Estudiar las variaciones de los registros de señales ultrasónicas en función del tiempo en pastas de cemento sujetas a diferentes procesos de penetración de iones cloruro (Saturación al vacío, Difusión unidireccional y desde el mezclado de los materiales)** y con diferentes capacidades de ligado.

## *1.2 Objetivos específicos*

- Determinar las variaciones de señales ultrasónicas debido a la penetración acelerada de iones cloruro (Saturación al vacío) y relacionar los resultados con las capacidades de ligado de pastas de cemento.
- Relacionar los coeficientes de difusión unidireccional obtenidos de pruebas convencionales con el análisis de señales mediante el ajuste de curvas de difusividad ultrasónica y el contenido de alúmina de los sistemas cementicios empelados.
- Determinar la variación en la respuesta de señales ultrasónicas en especímenes elaborados con diferentes concentraciones de NaCl en el agua de mezclado y relacionarlas con las medianas de pruebas convencionales tales como, aguja de Vicat, cambios de temperatura MEB, FTIR y RMN.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Transporte de iones cloruro por difusión

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 (CCAA 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:

$$J = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

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 ecuación 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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

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:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

## 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 1). 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 transportarse a través de la solución de los poros de la matriz cementicia hasta el nivel del acero de refuerzo.

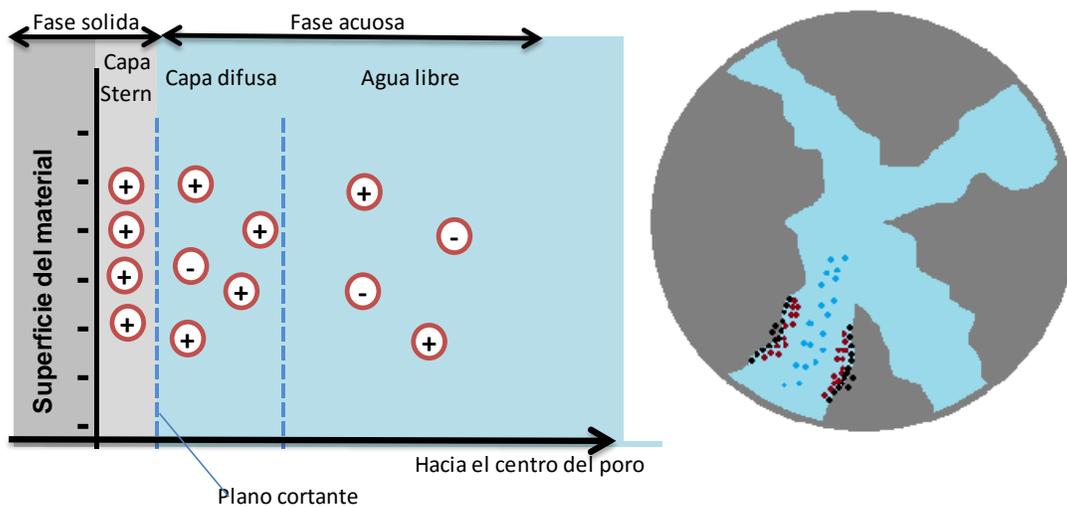


Figura 1 Transporte de iones a escala de poro (Marchand et al. 2001)

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 (De Weerd & Justnes 2015).

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 isothermas de ligado de cloruros. Las isothermas 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 & Brouwers 2012).

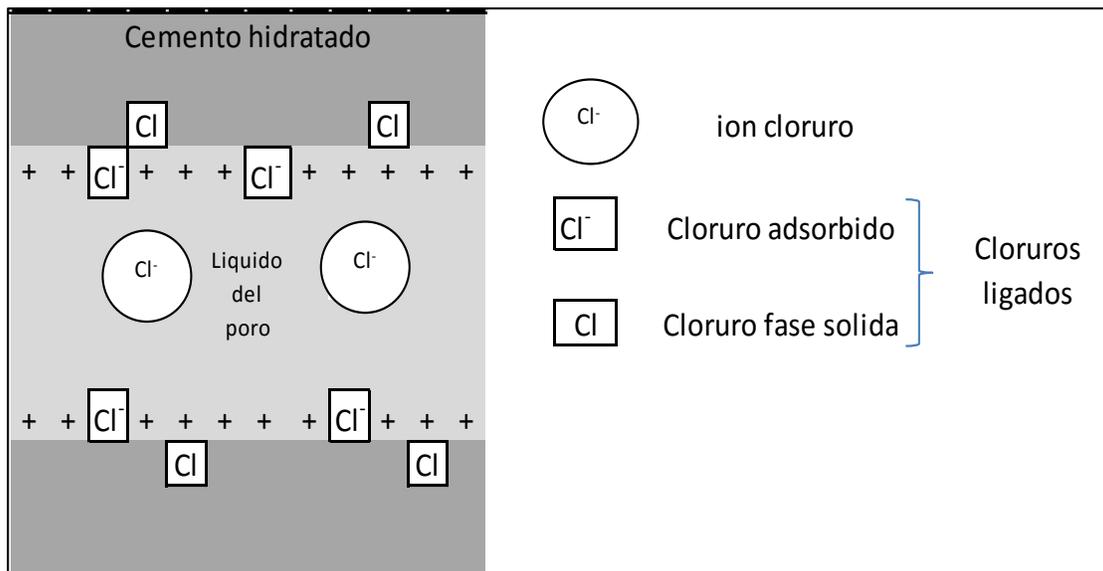


Figura 2 Esquema de la clasificación de cloruros en el medio poroso (Maekawa et al. 2009)

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 (Yuan et al. 2009); entre 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 de NaCl. Arya 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). 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 CO<sub>2</sub> 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 (Yuan et al. 2009).

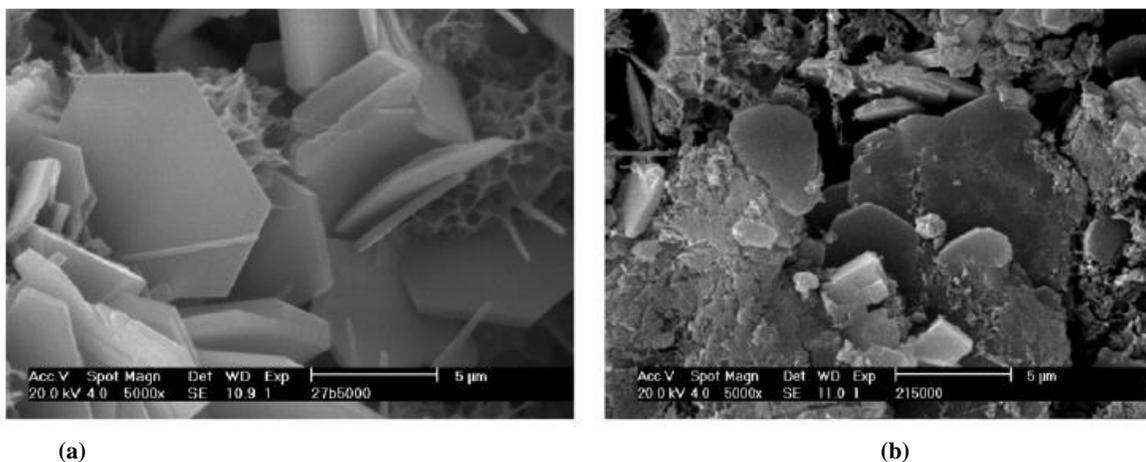
La velocidad de reacción del ligado de cloruros en los especímenes de pastas de cemento varía dependiendo del tipo del mecanismo de transporte de los iones cloruro además de la cantidad de muestra analizada, usualmente, el ligado ocurre instantáneamente o al menos con una mayor rapidez que las velocidades de transporte. Esta suposición puede ser válida cuando los iones cloruro viajan lentamente, solamente en el caso de difusión ya que podemos considerar que el sistema de poros siempre se encuentra en equilibrio (Yuan et al. 2009). Lo anterior podría no ser válido cuando los iones se mueven rápidamente y la duración de la prueba es corta; lo cual implica que la velocidad de transporte está ocurriendo rápidamente como para que el equilibrio sea mantenido (Barbarulo et al. 2000).

### ***2.2.1 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 de 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 (V. S. Ramachandran 1971). Rafael Talero (2012)

observó que la rapidez de formación de la sal de Friedel de origen puzolánico 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 3).



(a) *Figura 3. 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 et al. 1990) mientras que con el humo de sílice se observa una disminución de la capacidad de ligado (Byfors et al. 1986). 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 y periodo***

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 4:

$$f = \frac{1}{T} \quad (4)$$

### ***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 transito del pulso. La velocidad del sonido es usualmente el parámetro más fácil de medir. La velocidad del sonido de ondas longitudinales 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 transito 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.

- Cambios en 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).

#### ***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.

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

- Ondas longitudinales
- 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 G, y de su densidad.

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 5:

$$V_C = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}} \quad (5)$$

Donde E es el módulo de elasticidad dinámico del material,  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y  $\rho$  es la densidad el material.

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 transmiten 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:

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

Si

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

Entonces

$$V_s = \sqrt{\frac{1 - 2\nu}{2(1 + \nu)}} V_c \quad (6)$$

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,  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y  $\rho$  es la densidad del material.

## 2.4 Análisis de Fourier

El trabajo desarrollado por Jean-Baptiste-Joseph Fourier a principios del siglo XIX, *La Théorie analytique de la chaleur*, en principio planteo un método sencillo para resolver problemas relacionados con transferencia de calor en sólidos, posteriormente se extendió muchas áreas de aplicación como el análisis vibratorio, acústica, óptica, procesamiento de

imágenes, señales, y compresión de datos, ya que este método nos permite analizar funciones periódicas a través de la descomposición de estas en una suma infinita de funciones sinusoidales mucho más simples.

Fourier demostró que cualquier función periódica  $f(t)$  puede ser representada como una suma infinita de senos y cosenos de diferente frecuencia, para lo cual la función debe cumplir con las siguientes condiciones de Dirichlet:

$f(t)$  Solo puede tomar un sólo valor en cada punto en el que sea evaluada.

$f(t)$  Tiene un número finito de discontinuidades en un periodo.

$f(t)$  Tiene un número finito de máximos y mínimos en un periodo.

La integral en un periodo de  $|f(t)|$  existe (es finita).

### 2.4.1 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:

$$f(t) = a_0 + a_1 \cos \omega_0 t + a_2 \cos 2\omega_0 t + a_3 \cos 3\omega_0 t + a_4 \cos 4\omega_0 t + \dots \\ + b_1 \sin \omega_0 t + b_2 \sin 2\omega_0 t + b_3 \sin 3\omega_0 t + b_4 \sin 4\omega_0 t + \dots$$

Expresando lo anterior de manera general

$$f(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos k\omega_0 t + b_k \sin k\omega_0 t) \quad (7)$$

Donde

$$a_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos k\omega_0 t \, dt \quad (8)$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin k\omega_0 t \, dt \quad (9)$$

Estos coeficientes,  $a_k$  y  $b_k$ , son las proyecciones de la señal sobre el coseno y el seno respectivamente y nos proporcionan las amplitudes de los armónicos en los que se descompone la señal.

La señal en el dominio del tiempo que se quiere descomponer en la serie de Fourier debe ser periódica y continúa con una frecuencia  $\omega_0$ , por lo cual el espectro de frecuencias lo componen múltiplos de la frecuencia fundamental  $\omega$  ( $\omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0, 4\omega_0, \dots$ ), estas frecuencias son llamadas frecuencias armónica, siendo la primera su frecuencia fundamental (Lathi 1998).

La ecuación 7 puede reescribirse de tal manera que la suma del coseno y del seno de un mismo armónico pueda compactarse en un coseno desfasado, quedando la siguiente expresión:

$$a_k \cos(k\omega_0 t) + b_k \sin(k\omega_0 t) = c_k \cos(k\omega_0 t + \phi_k) \quad (10)$$

Donde

$$c_k = \sqrt{a_k^2 + b_k^2} \quad (11)$$

y

$$\phi_k = \tan^{-1} \left( \frac{-b_k}{a_k} \right) \quad (12)$$

Por lo tanto, la serie de Fourier compacta, en función del ángulo de fase puede ser expresada como:

$$f(t) = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \cos(k\omega_0 t + \phi_k) \quad (13)$$

Donde  $c_k$  representa la amplitud del k-esimo armónico.

La serie de Fourier compleja es básicamente otra forma de expresar la serie de Fourier trigonométrica, cada senoide de frecuencia  $\omega$  puede ser expresada como una suma de dos

exponenciales  $e^{i\omega t}$  y  $e^{-i\omega t}$ . Para poder ver su conexión cercana con la serie trigonométrica, la serie de Fourier compleja se deducirá de la trigonométrica

$$\begin{aligned} c_k \cos(k\omega_0 t + \phi_k) &= \frac{c_k}{2} [e^{i(k\omega_0 t + \phi_k)} + e^{-i(k\omega_0 t + \phi_k)}] \\ &= \left(\frac{c_k}{2} e^{i\phi_k}\right) e^{ik\omega_0 t} + \left(\frac{c_k}{2} e^{-i\phi_k}\right) e^{-ik\omega_0 t} \end{aligned}$$

Ahora si consideramos  $\left(\frac{c_k}{2} e^{i\phi_k}\right) = d_k$  y  $\left(\frac{c_k}{2} e^{-i\phi_k}\right) = d_{-k}$ , entonces

$$c_k \cos(k\omega_0 t + \phi_k) = d_k e^{ik\omega_0 t} + d_{-k} e^{-ik\omega_0 t}$$

$$f(t) = d_0 + \sum_{k=1}^{\infty} d_k e^{ik\omega_0 t} + d_{-k} e^{-ik\omega_0 t}$$

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} d_k e^{ik\omega_0 t} \quad (14)$$

Donde

$$d_k = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) e^{-ik\omega_0 t} dt \quad (15)$$

Donde  $d_k$  son los coeficientes de Fourier y el periodo  $T = 2\pi/\omega_0$ , siendo  $\omega_0$  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  $L^2[t_0, t_0 + T]$ .

### 2.4.2 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 pura. 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 **14** puede ser expresada usando la ecuación **16** como:

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) e^{-ik\omega_0 t} dt \right] e^{ik\omega_0 t} \quad (16)$$

Donde  $k\omega_0$  se puede reemplazar por  $\omega_0$ , además se sabe que  $\Delta\omega = \omega_0$ , y  $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$ , entonces  $\Delta\omega = \frac{2\pi}{T}$  ó  $T = \frac{2\pi}{\Delta\omega}$ , por lo cual podemos escribir

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[ \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) e^{-i\omega_k t} dt \right] e^{i\omega_k t} \Delta\omega \quad (17)$$

Extendiendo el periodo  $T$  al infinito de modo que  $\Delta\omega$  se acerca a  $d\omega$  y  $\omega_k$  tiende a una variable continua  $\omega$ . La sumatoria en la ecuación **17** se convierte en una integral,

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \right] e^{i\omega t} d\omega \quad (18)$$

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

$$\mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (19)$$

y la ecuación **19** se convierte en

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (20)$$

La ecuación **20** es la transformada de Fourier de una función en el dominio del tiempo de energía finita  $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$  de una variable real  $t$ .

La interpretación de la ecuación **20** es muy importante, ya que establece que para un  $\omega_1$ ,  $\mathcal{F}(\omega_1)$  representa la componente de  $f(t)$  en  $\omega_1$ . Si podemos determinar todos los

componentes de  $f(t)$  sobre el eje  $\omega$ , una superposición de esos componentes debe reconstruir la función original  $f(t)$ . 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.

### 2.4.3 Propiedades de la Transformada de Fourier

Las operaciones matemáticas, tales como, escalamiento, multiplicación y desplazamiento, tiene su correspondiente en el dominio de la frecuencia, dichas relaciones conforman las propiedades de la transformada de Fourier.

**Tabla 2.1 Propiedades de la Transformada de Fourier**

Propiedad	Tiempo	Frecuencia
Linealidad	$f_1(t) + f_2(t)$	$F_1(\omega) + F_2(\omega)$
Multiplicación escalar	$kf(t)$	$kF(\omega)$
Simetría	$F(t)$	$2\pi f(-\omega)$
Escalamiento	$f(at)$	$\frac{1}{ a } F\left(\frac{\omega}{a}\right)$
Desplazamiento temporal	$f(t - t_0)$	$F(\omega)e^{-i\omega t_0}$
Desplazamiento frecuencial	$f(t)e^{i\omega_0 t}$	$F(\omega - \omega_0)$
Convolución en el tiempo	$f_1(t) * f_2(t)$	$F_1(\omega)F_2(\omega)$
Convolución en la frecuencia	$f_1(t)f_2(t)$	$\frac{1}{2\pi} F_1(\omega) * F_2(\omega)$
Derivación en el tiempo	$\frac{d^n f}{dt^n}$	$(i\omega)^n F(\omega)$
Integración en el tiempo	$\int_{-\infty}^t f(x)dx$	$\frac{F(\omega)}{i\omega} + \pi F(0)\delta(\omega)$

Fuente: (Lathi 1998)

De las propiedades mostradas en la Tabla 2.1 podemos ver que existen ventajas al trabajar en el dominio de la frecuencia, por ejemplo, la convolución en el tiempo es un producto espectral, de lo anterior podemos deducir que la deconvolución, que es la operación inversa a la convolución, es un cociente espectral ya que si

$$y(t) = f(t) * g(t)$$

Entonces en el dominio de la frecuencia tenemos

$$Y(\omega) = F(\omega)G(\omega)$$

Por lo tanto

$$F(\omega) = \frac{Y(\omega)}{G(\omega)}$$

#### ***2.4.4 Transformada discreta de Fourier***

Debido a que el cálculo de los coeficientes de la serie de Fourier y la Transformada de Fourier requieren de integración, las funciones a analizar deben estar descritas analíticamente, sin embargo, de manera general, la mayoría de las señales que se analizan no pueden ser representadas por funciones elementales. Las señales son muestreadas a cierto intervalo de tiempo, discreteándolas, de igual manera debemos definir la Transformada de Fourier para analizar funciones en tiempo discreto.

Dada la transformada de Fourier  $G(\omega)$  de una función  $g(t)$ , se puede desarrollar la transformada discreta de Fourier.

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

La integral en su forma discreta representa una suma de áreas, entonces podemos reescribir la transformada de Fourier de la función  $g(t)$  de la siguiente manera:

$$G(\omega_k) = \sum_{n=0}^{N-1} g(t_n) e^{-i\omega t} \quad (21)$$

Considerando que  $\omega = 2\pi f$  y  $f = k\Delta f$ , tomando  $k$  los valores enteros de  $0, 1, 2, \dots, N-1$ , siendo  $N$  el número total de puntos, además  $t = n\Delta t$ . Como  $\Delta f = \frac{1}{T} = \frac{1}{N\Delta t}$ ; al sustituir en la ecuación **21** las igualdades anteriores tenemos:

$$G(\omega_k) = \sum_{n=0}^{N-1} g(t_n) e^{-i2\pi\left(\frac{k}{N\Delta t}\right)(n\Delta t)} \quad (22)$$

Simplificando términos se obtiene la ecuación que define la transformada de Fourier discreta

$$G(\omega_k) = \sum_{n=0}^{N-1} g(t_n) e^{\frac{-i2\pi kn}{N}} \quad (23)$$

La transformada inversa de Fourier discreta tiene la forma

$$g(t_n) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} G(\omega_k) e^{\frac{i2\pi kn}{N}} \quad (24)$$

#### ***2.4.5 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:

$$E_f = \int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt \quad (25)$$

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), la energía de la señal se expresa en V<sup>2</sup>. La energía de una señal en tiempo discreto se puede definir de manera análoga como:

$$E_f = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |f[n]|^2 \quad (26)$$

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

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{F}(\omega)|^2 d\omega$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{F}(\omega)|^2 d\omega \quad (27)$$

## 2.5 Referencias

- Anugonda, P., Wiehn, J. S., & Turner, J. A. (2001). Diffusion of ultrasound in concrete. *Ultrasonics*, 39(6), 429–435. [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(01\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(01)00077-4)
- Arya, C., Buenfeld, N. R., & Newman, J. B. (1990). Factors influencing chloride-binding in concrete. *Cement and Concrete Research*, 20(c), 291–300. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90083-A](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90083-A)
- Barbarulo, R., Marchand, J., Snyder, K. A., & Prené, S. (2000). Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems - Part 1. Theoretical considerations. *Cement and Concrete Research*. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00383-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00383-5)
- Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., & Feldman, R. F. (1990). Interaction of chloride and CSH. *Cement and Concrete Research*. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90049-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90049-4)
- Byfors, K., Hansson, C. M., & Tritthart, J. (1986). Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. *Cement and Concrete Research*, 16(5), 760–770. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90050-5)
- CCAA. (2009). Chloride Resistance of Concrete. *Cement Concrete & Aggregates Australia*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.001>
- De Weerd, K., & Justnes, H. (2015). The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 55, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.006>
- Lathi, B. P. (1998). *Signal Processing and Linear Systems*. (B. C. Press, Ed.), Berkeley Cambridge Press. New York: Oxford university press.
- Maekawa, K., Ishida, T., & Kishi, T. (2009). Multi-Scale Modeling of Structural Concrete. *Chemistry & Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>*
- Marchand, J., Samson, E., & J.J., B. (2001). Modeling ion transport mechanisms in unsaturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1–18.
- Marinescu, M., & Brouwers, J. (2012). Chloride binding related to hydration products part I: Ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 3, 125–131. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-2703-8\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-2703-8_13)
- Neville, A. (1995). Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28(2), 63–70. <https://doi.org/10.1007/BF02473172>
- Panzer, T. H., Christoforo, A. L., de Paiva Cota, F., Ribeiro Borges, P. H., & Bowen, C. R. (2011). Ultrasonic Pulse Velocity Evaluation of Cementitious Materials. In *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*. <https://doi.org/10.5772/17167>
- Ramachandran, V. S. (1971). Kinetics of hydration of tricalcium silicate in presence of calcium chloride by thermal methods. *Thermochimica Acta*, 2(1), 41–55. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85023-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85023-2)

- Talero, R. (2012). Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, 33, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.040>
- Thomas, M. D. a, Hooton, R. D., Scott, a., & Zibara, H. (2012). The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- Torres-Luque, M., Bastidas-Arteaga, E., Schoefs, F., Sánchez-Silva, M., & Osma, J. F. (2014). Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.009>
- Yuan, Q., Shi, C., De Schutter, G., Audenaert, K., & Deng, D. (2009). Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment - A review. *Construction and Building Materials*, 23(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.004>
- Zhang, Y. M., Sun, W., & Yan, H. D. (2000). Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites*. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00044-5)

### **CAPÍTULO 3. ULTRASONIC DETECTION OF CHLORIDE IONS AND CHLORIDE BINDING IN PORTLAND CEMENT PASTES**

Arturo Emanuel Ramírez-Ortiz, Francisco Castellanos\*, and Prisciliano F. de J. Cano-Barrita

# Ultrasonic Detection of Chloride Ions and Chloride Binding in Portland Cement Pastes

Arturo Emanuel Ramírez-Ortíz, Francisco Castellanos\* , and Prisciliano F. de J. Cano-Barrita

(Received September 1, 2017, Accepted February 6, 2018)

**Abstract:** Chloride ions diffuse through the concrete cover and interact with the cement hydration products. As a result, some chloride ions become chemically and/or physically bound. Free chloride ions are the primary cause of steel corrosion in reinforced concrete structures. In this study, ultrasound was used to detect the presence and binding of chloride ions in cement pastes that contained supplementary cementing materials. Four cement pastes with w/c ratio of 0.55 were prepared and cast into cylindrical specimens that were moist cured for 254 days before being oven dried at 105 °C. The dried specimens were vacuum-saturated with NaCl solutions at various concentrations. Through-transmission ultrasonic measurements were performed as a function of time using 500 kHz longitudinal wave transducers. The results indicated exponential relationships between energy/amplitude weighted average frequency and the amount of chloride chemically bound by the cement pastes.

**Keywords:** ultrasound, X-ray diffraction, cement paste, chloride binding, durability.

## 1. Introduction

One of the primary factors that influences the durability of concrete structures is penetration of aggressive species such as chloride ions. Chloride ions present in concrete mix constituents, deicing salts, or marine environments are the main cause of steel corrosion in reinforced concrete structures (Neville 1995). Some of the chloride ions that penetrate the concrete cover become physically and chemically bound to the hydration products (Hirao et al. 2005; Marinescu and Brouwers 2012; Paul et al. 2015; Suryavanshi et al. 1996; Talero 2012; Thomas et al. 2012), while others remain free. Chemically bound chlorides form Friedel's salt. Free chlorides are present in the pore solution and cause corrosion of reinforcing steel upon reaching it at a certain threshold concentration (Ann and Song 2007; Glass and Buenfeld 1997; Grantham 2003; Saremi et al. 2002).

Conventional methods of determining the chloride ion resistance of concrete include the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 2012), chloride ion migration tests (NT BUILD-492 1999), and profile grinding to determine the chloride ion concentration (NT BUILD-443 1995). Chloride binding isotherms reflect the chloride binding capacity of a specific cementitious material in concrete (Luping and

Nilsson 1993). Most conventional techniques are destructive, time consuming, and expensive.

Non-destructive techniques have also been used to study chloride ion ingress in concrete. Torres-Luque et al. (2014) classified the non-destructive methods into three main groups: (i) ion selective electrodes (ISE) (Angst and Vennesland 2009; Atkins et al. 1996; Jin et al. 2017), (ii) electrical resistivity (ER) (Gao et al. 2017; Andrade et al. 2014; Hornbostel et al. 2013; Polder and Peelen 2002), and (iii) optical fiber sensors (OFS) (Falcaia et al. 2001; Lam et al. 2009). Each technique has advantages and disadvantages. For instance, the ISE and OFS methods detect only free chloride ions. In addition, they must be installed before casting the concrete structure and thus cannot be used to monitor existing structures. While ER is easily performed on either new or existing structures, variations in ER measurements are influenced by various factors such as the degree of hydration, pore connectivity, moisture content, and pore solution composition. Magnetic resonance imaging (Cano et al. 2002) is a technique suitable for laboratory profiling of sodium and chloride distribution in cement-based materials. However, the low NMR sensitivity of <sup>35</sup>Cl makes its detection difficult, thus requiring the use of MRI systems with high-field superconducting magnets to increase signal intensity. These types of MRI systems are costly and not widely available, which restricts the use of MRI in studying cement-based materials. Recent studies have focused on the application of ground penetrating radar as a non-destructive method of studying the presence and penetration of chloride ions in cement-based materials (Dérobert et al. 2017; Hugenschmidt and Loser 2007; Kalogeropoulos et al. 2013; Senin and Hamid 2016). Researchers have also considered use of the near- and far-field microwave methods (Al-Mattarneh 2016; Chiniforush et al. 2017).

---

Instituto Politécnico Nacional/CIIDIR Oaxaca, Calle Hornos No. 1003, C. P. 71230 Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, Mexico.

\*Corresponding Author; E-mail: fcastellanos@ipn.mx  
Copyright © The Author(s) 2018. This article is an open access publication

Ultrasound (US) is a nondestructive monitoring technique used to assess the strength and deterioration of concrete. It has been used primarily to characterize concrete strength development (ACI Committee 228 2003), cracking (Aggelis et al. 2009), internal defects such as cracks, honeycombs and inclusions (Jung et al. 2002), porosity and permeability (Lafhaj et al. 2006), setting of high performance concrete (Lee et al. 2004; Trtnik et al. 2013) and deterioration of concrete by alkali-silica reactions (Gong et al. 2014; Ju et al. 2017). Several factors such as moisture content (Ohdaira and Masuzawa 2000), matrix density and porosity (Punurai et al. 2007), and pore fluid viscosity (Povey 1997) influence US measurements of cement-based materials. Increasing the NaCl concentration increases the solution density and viscosity (Lin and Brown 1993), which in turn increases the ultrasonic pulse velocity (UPV) and decreases the signal energy, respectively (Herzfeld and Litovitz 2013).

This paper proposes the basis for an experimental monitoring technique based on US that identifies the presence and binding of chloride ions in four hydrated cement pastes. These pastes exhibited differing chloride binding mechanisms and capacities, as determined via conventional chloride binding isotherms and by the height of the X-ray diffraction (XRD) peak that corresponded to Friedel's salt. After moist curing for 254 days, the samples were oven-dried at 105 °C and then vacuum saturated with NaCl solutions at concentrations of 0, 2.8, and 5.6 mol/L. US response signals from cement pastes were acquired from the vacuum saturated samples as functions of time for up to 200 days. The UPVs, energies, and average frequencies of the US signals were related to the presence and binding of chloride ions.

## 2. Experimental Investigation

### 2.1 Materials

Ordinary Portland cement (OPC), type F fly ash (FA), and silica fume (SF) were used with distilled water to prepare

cement pastes. Table 1 provides the chemical compositions of the Portland cement and supplementary cementing materials used.

### 2.2 Method

#### 2.2.1 Preparation and Conditioning of the Cement Paste Specimens

Four cement pastes with water-to-cement ratio (w/c) of 0.55 were prepared using 100% OPC, 90% OPC + 10% SF, 80% OPC + 20% FA, and 60% OPC + 40% FA. They were labeled as OPC, 10SF, 20FA, and 40FA, respectively. The cement pastes were prepared according to the ASTM C305 standard (ASTM C305 2011) and the proportions associated with cement replacement were determined by weight. Replacement of OPC with supplementary cementing materials produced cementitious systems with different chloride binding mechanisms. Physical binding of C–S–H dominated in the hydrated 10SF cement paste due to its high specific surface area (Byfors et al. 1986). Chemical chloride binding was more significant than physical adsorption in the 20FA and 40FA cement pastes (Talero 2012).

A total of 64 cylindrical cement paste specimens measuring 65 mm in diameter and 100 mm in length were cast using plastic molds. The molds were filled in two layers, each of which was compacted by tapping its base to expel trapped air. The specimens were then placed in a device designed to rotate at 7 rpm in order to minimize sedimentation in the fresh cement pastes. After 1 day, the specimens were demoulded and moist cured at  $23 \pm 2$  °C via immersion in a saturated lime solution for 254 days. This long moist curing process was performed to obtain a high degree of hydration such that the effects of cement hydration during ultrasonic measurements would be negligible.

At 254 days, the specimens stored in saturated lime solutions were cut to 100 mm in length and further vacuum saturated ( $-20$  in-Hg) with deionized water for at least 1 h. After their masses were measured, the specimens were covered with Parafilm to avoid water loss. This stage of the

Table 1 Oxide analysis of the Portland cement and mineral admixtures used.

Oxide	OPC weight%	SF weight%	FA weight%
SiO <sub>2</sub>	21.07	94.92	62.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.69	0.03	20.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50	0.03	4.09
CaO	61.93	0.56	4.68
TiO <sub>2</sub>	0.97	< 0.02	0.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.13	0.38
MgO	1.83	0.38	0.98
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.08	0.31
K <sub>2</sub> O	0.30	0.86	0.99
SO <sub>3</sub>	2.54	–	–
LOI	4.38	3.69	3.43

process was marked as day - 4. Subsequently, the Parafilm was removed and the specimens were oven dried at 105 °C until constant mass was achieved. This stage was marked as day - 1. The specimens were cooled and vacuum saturated (- 20 in-Hg) with NaCl solutions at concentrations of 0, 2.8, and 5.6 mol/L (day 0). Vacuum saturation was used to accelerate chloride ion ingress, and consequently chloride binding. The specimens were covered with Parafilm to prevent moisture loss.

After vacuum saturation of the specimens (day 0), the solutions left in the containers were brownish and included suspended particles that precipitated after 1 day. A Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of these particles indicated the presence of calcium carbonate produced by the reaction between the calcium hydroxide within the specimens and the carbon dioxide present in the solution.

### 2.2.2 Chloride Binding Isotherms

Chloride binding isotherms were determined for the four cement pastes in accordance with the technique proposed by Luping and Nilsson (1993). In this technique, the central regions of the specimens were cut into discs 5 mm thick, which were ground before being passed through a No. 8 sieve (2.5 mm) and retained in a No. 60 sieve (0.25 mm). Then, 15 g of ground paste was placed in 125 mL plastic bottles and vacuum saturated for 2 h. The bottles were filled with 60 mL of NaCl solutions at seven different concentrations (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, and 3.0 mol/L), sealed and stored at 23 ± 1 °C. The changes in the chloride ion concentrations of NaCl solutions with initial concentrations of 3.0 mol/L were monitored as functions of time until the solution concentrations were constant, indicating that no further binding was occurring (Thomas et al. 2012). The amount of bound chlorides  $C_b$ , given in mg Cl/g of sample, was determined according to Eq. (1):

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

where  $V$  is the volume of the external solution (mL),  $C_i$  is the initial chloride ion concentration of the external solution (mol/L),  $C_e$  is the concentration of free chloride ions in equilibrium with the external solution (mol/L), 35.453 is the molar mass of the chloride ion,  $W_{11}$  is the mass of the sample (g) and  $\zeta_{11}$  is the evaporable water content (g). The last two parameters were determined at a relative humidity of 11%.

XRD measurements were performed in order to verify the formation of Friedel's salt. Friedel's salt is the main product of chemical chloride binding. The XRD spectra were obtained after the chloride binding isotherm experiments were complete. The cement pastes were dried at 105 °C for 24 h and then ground and passed through a No. 100 sieve (150 μm).

### 2.2.3 Ultrasonic Signal Acquisition

Through-transmission ultrasonic measurements with 500 kHz longitudinal wave transducers were performed on specimens saturated with the three NaCl solutions (0, 2.8,

and 5.6 mol/L) 0, 1, 3, 7, 14, and 200 days after vacuum saturation. Measurements were also performed at - 4 and - 1 days. The specimen masses were measured before each ultrasonic measurement to detect significant moisture loss.

Sodium chloride solutions with concentrations of 0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2, 4.9, and 5.6 mol/L, contained in an extruded polystyrene vessel (65 mm in width × 65 mm in height × 100 mm in length) were subjected to ultrasonic pulses and their responses were recorded. Longitudinal wave contact transducers (500 kHz) were used in direct contact with the solutions. The UPVs (ACI Committee 228 2003) and signal energies (Lathi 1998) were calculated for all solutions. The energies were calculated as the sums of the squares of the amplitudes of the time-history responses. The resulting UPV and signal energy behavior detected in the solutions helped us to better understand the responses observed from the saturated cement paste specimens.

The excitation pulses used in all of the measurements were generated by an Olympus pulser/receiver model 5058PR with a voltage of 200 V, 20 Hz repetition rate, 500 Ω damping, and gains of 40 and 60 dB (applied to the OPC, 10SF samples; and to the 20FA, 40FA samples, respectively). Each condition had three replicate specimens. All of the pulse generation and the response signal acquisition parameters remained constant throughout the experiment.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Properties of the Hydrated Cement Pastes

The OPC, 10SF, and 20FA pastes had average moisture contents of 31% at 254 days, while the 40FA paste had an average moisture content of about 40%. The average variation in specimen moisture content (measured by mass) between the various testing days was about 0.033%, indicating negligible moisture loss during the ultrasonic measurements. Figure 1 presents the oven-dried bulk densities of the cement pastes, as well as their porosities. The higher porosity and lower density of the cement paste containing 40% FA results primarily from the relatively high cement

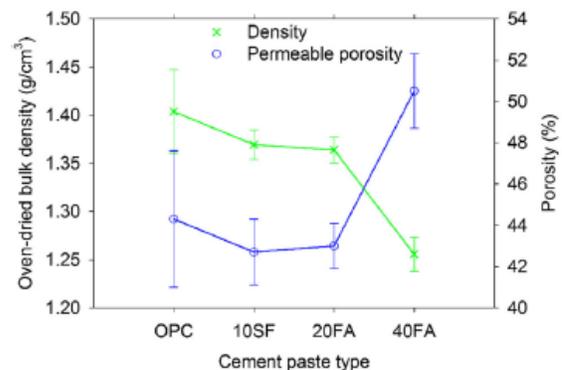


Fig. 1 Bulk densities and porosities of the cement pastes after oven drying (the error bars indicate ± one standard deviation).

replacement rate and the presence of unreacted fly ash, which acts as a low-density filler.

### 3.2 Chloride Binding

Variations in the external NaCl solution concentrations over time until equilibrium are shown in Fig. 2. Typically, when the ground cement pastes are immersed in a 3.0 mol/L NaCl solution, the external solution concentration stabilizes during the 3rd week. This is consistent with the stabilization times obtained by other researchers who used cement pastes with w/c values of 0.50 (Thomas et al. 2012; Zibara 2001) and 0.45 (Delagrave et al. 1997).

Titration of the seven NaCl solutions was performed in order to obtain the chloride binding isotherms presented in Fig. 3. The 40FA cement paste has the highest chloride binding capacity, followed in descending order by 10SF, 20FA, and OPC. These isotherms are in general agreement with behavior reported in the literature for these types of supplementary cementing materials (Delagrave et al. 1997; Thomas et al. 2012). The free chloride versus bound chloride data was plotted and fitted to Freundlich and Langmuir

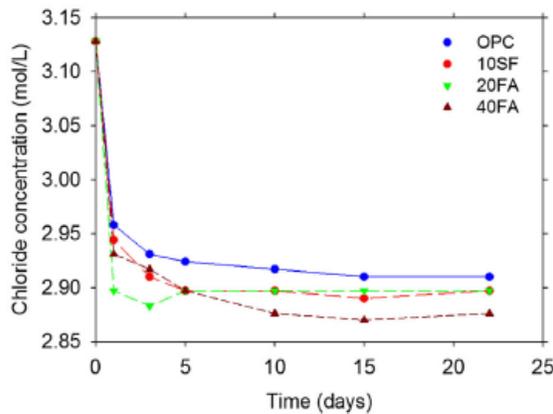


Fig. 2 Chloride concentrations of NaCl external solutions as a function of time.

isotherms. The best fit is obtained with the Freundlich isotherm, which achieves a higher coefficient of determination ( $R^2 = 0.99$ ) than the Langmuir isotherm ( $R^2 = 0.96$ ). This is consistent with the results obtained by Zibara (2001), who found that data related to this level of NaCl concentration (higher than 0.01 mol/L) is best represented by the Freundlich isotherm (Eq. 2).

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (2)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are binding constants and  $C_f$  is the concentration of free chloride ions (mol/L).

Friedel's salt is the result of chemical binding of chlorides to aluminates. Figure 4 presents XRD patterns that reveal the presence of Friedel's salt via peaks located at  $2\theta = 11.3^\circ$  with a net spacing of  $d = 7.8 \text{ \AA}$ . The peak intensities are related to the amount of Friedel's salt generated, which depends on the amount of tricalcium aluminate ( $C_3A$ ) in the cement and alumina present in the supplementary cementing materials (Talero 2012). The 40FA paste produces the highest peak intensity, followed by 20FA, OPC, and 10SF. In addition, various levels of calcium hydroxide are observed in

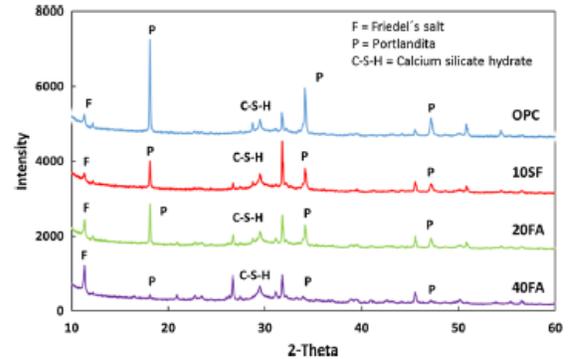


Fig. 4 XRD patterns of the cement pastes after equilibrium testing at 28 days.

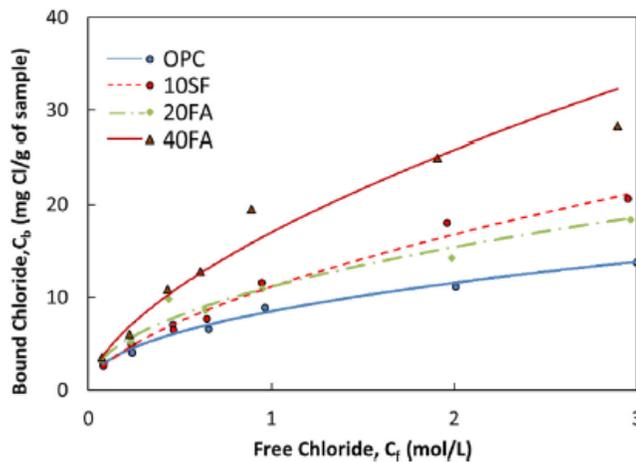


Fig. 3 Chloride binding isotherms of the cement pastes at 23 °C.

the cement pastes as a result of the pozzolanic reaction. This reaction reduces the amount of calcium hydroxide in pastes containing SF and FA.

Figure 5 shows the Friedel's salt XRD peak intensity and the alumina content, versus the amounts of bound chlorides in the pastes. Both graphs show that the bound chlorides increase with the alumina content in all cement pastes except for 10SF, which contains slightly less  $\text{Al}_2\text{O}_3$  than OPC but provides the second highest binding capacity of the materials studied (Fig. 3). This confirms that SF contributes to binding by increasing chloride ion adsorption on the additional C-S-H produced by the pozzolanic reaction (Luping and Nilsson 1993). Generation of Friedel's salt is the dominant chloride binding process in the other cement pastes, as shown in Fig. 5. These results are consistent with those reported in the literature (Thomas et al. 2012; Zibara 2001), except that the literature indicates lower binding capacities among specimens that contain silica fume.

### 3.3 Ultrasonic Measurements

#### 3.3.1 Signal Energies and UPVs in NaCl Solutions

Figure 6 presents ultrasonic characterizations of the NaCl solutions. Figure 6a and b show signal attenuation that arises from the fact that the solution viscosities increase with the NaCl concentration (Uedaira and Suzuki 1979). The frequency domain spectra of these signals show the "filtering" effect that higher concentration solutions apply to the ultrasonic response. Figure 6c shows the mean signal energies and mean UPVs of the tested solutions. The energy decreases as the NaCl concentration increases. This is because signal attenuation is enhanced when higher NaCl concentrations increase solution viscosities. In contrast, the UPV increases linearly when solution densities increase due to higher NaCl concentrations. These observations aid in interpretation of the results obtained with cement pastes. The porosities of the cement pastes are relatively high and thus their responses to ultrasonic pulses are significantly

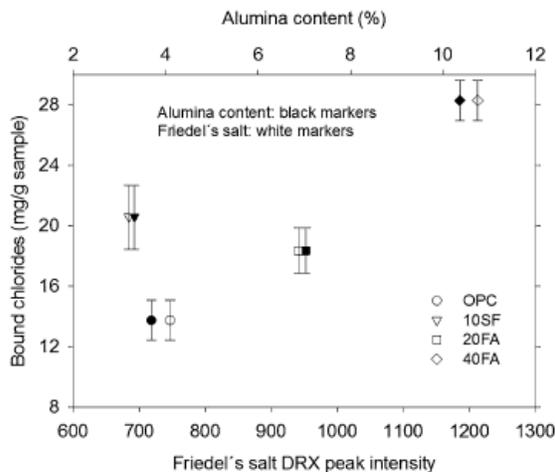


Fig. 5 Percentage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  present in each paste and the Friedel's salt maximum intensity peak from XRD, versus the bound chlorides in cement pastes.

influenced by the characteristics of the solutions used for vacuum saturation.

#### 3.3.2 Effect of NaCl Solution Concentration on the Ultrasonic Responses of Cement Pastes

Figure 7 shows UPVs measured at various times before (day - 4) and after vacuum saturation (day 0) with deionized water and NaCl solutions at various concentrations. From the insets, it is evident that all of the pastes exhibit UPV decreases as a result of microcracking produced at day - 1 when the samples are oven-dried  $105^\circ\text{C}$  (Bisschop and Wittel 2011; Wu et al. 2015). The effect of microcracking is so significant that the UPV does not recover to its initial value even after the cement pastes are vacuum saturated (day 0). After the specimens are vacuum saturated, the OPC, 10SF, and 20FA cement pastes exhibit nearly constant UPVs from days 1 through 200. In addition, slightly lower UPV values are observed in samples saturated with a 5.6 mol/L NaCl solution than in those saturated with 0 and 2.8 mol/L solutions. The 40FA cement paste samples saturated with - NaCl solutions present similar but more noticeable UPV behaviors. They exhibit relatively low UPV values from days 1 through 14, which increase from days 14 through 200. At days 0 and 1, only the 40FA cement paste exhibits UPV values that are consistent with the positive relationship between UPV and the NaCl concentration shown in Fig. 6c. After 1 day, this behavior changes only for the paste saturated with deionized water. It exhibits an exponential increase in UPV similar to that seen in typical cement hydration curves (Boumiz et al. 1996; Hewlett 2003) from 1 to 200 days.

Due to the levels of FA replacement and w/c ratios, the degree of cement hydration may be low (Lam et al. 2000), as may be the extent of the pozzolanic reaction (Sumranwanich and Tangtermsirikul 2004). After microcracking due to oven drying, unhydrated cement particles might become exposed and react with the saturating solution, generating new hydration products along these microcracks. Therefore, the UPV of the 40FA cement paste increases (Fig. 7d). It appears that rehydration is limited in samples that contain NaCl solutions and therefore is not high enough to seal the microcracks. This is in contrast to the behavior observed in the samples that are vacuum saturated with deionized water.

Now, let us use the energies of the ultrasonic signal response to identify the three NaCl solution concentrations within the cement pastes. The responses were recorded at - 4, - 1, 0, 1, 3, 7, 14, and 200 days. Figure 8 shows the signal energy evolution over time. Data for the OPC paste at day 0 saturated with the 5.6 mol/L NaCl solution was not recorded because the vacuum saturation period was longer than those of the rest of the specimens. Regardless of the type of cement paste, similar energy levels are observed from day - 4 (water saturated) to day - 1 (oven dried), which suggests similar paste microstructures after oven drying. However, the pastes exhibit distinct behaviors as time passes. There is an overall trend towards signal energy reduction as the NaCl concentration increases. Higher concentrations attenuate the signal (see Fig. 6c) by increasing

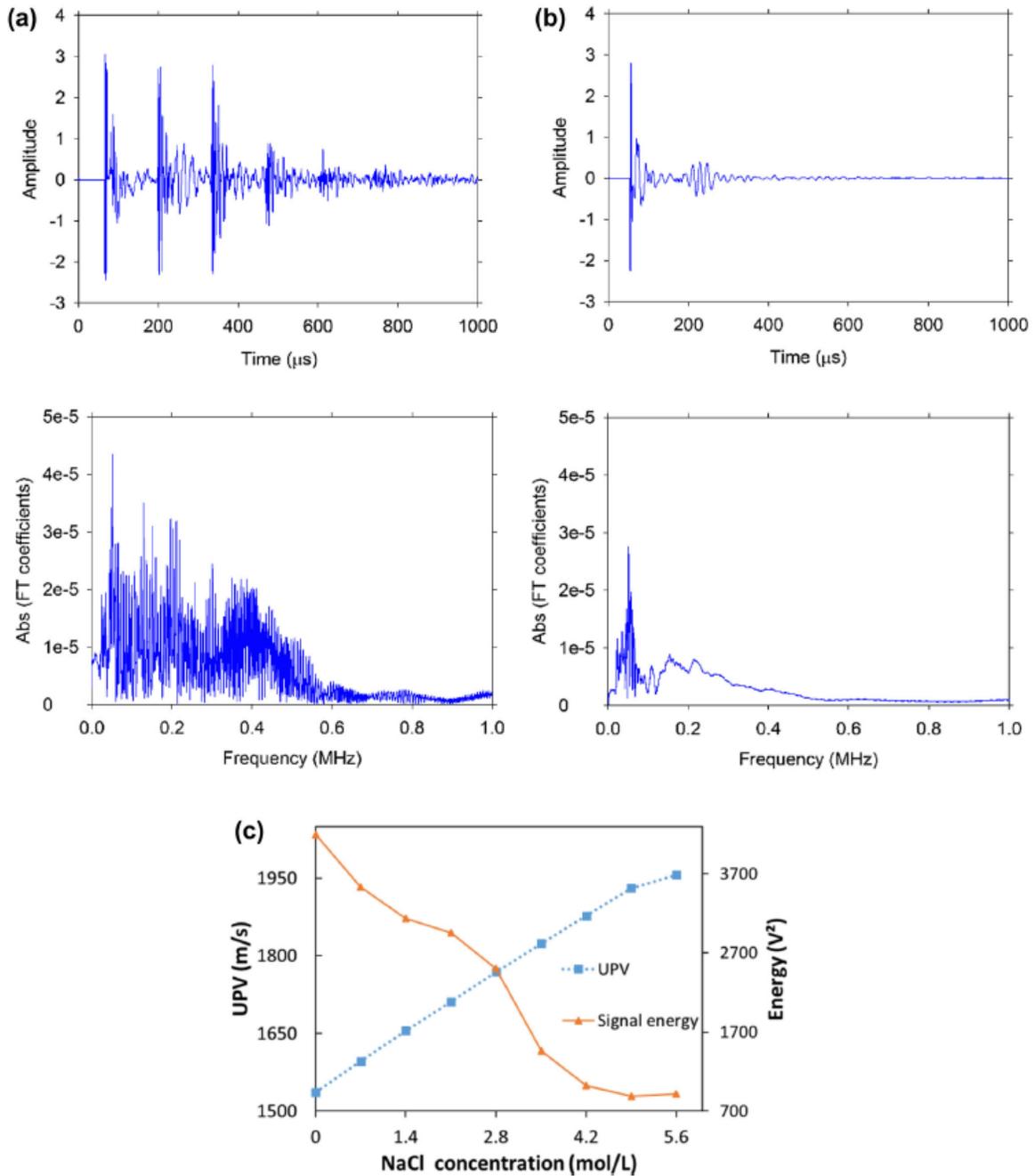


Fig. 6 Time and frequency domain ultrasonic responses of NaCl solutions at concentrations of a 0 mol/L, b 5.6 mol/L, and c Energies and UPVs of nine different NaCl solutions.

the pore fluid viscosity (Lin and Brown 1993) in the cement pastes. Upon comparing the distinct cement pastes, it is interesting to note the significant decreases in the energies of the 20FA and 40FA pastes compared to the OPC and 10SF pastes. This attenuation may be explained by chloride binding and scattering. Chloride binding produces a lower solution viscosity while generating Friedel's salt. Based on the low energies obtained with 20FA and 40FA, it is

suggested that this reduction is produced by scattering caused by spherical particles of unreacted FA (Fig. 9) and Friedel's salt. The energy reductions observed in the 20FA and 40FA cement pastes vacuum saturated with deionized water are related to a similar process that occurs without generation of Friedel's salt. In the 40FA cement paste vacuum saturated with deionized water, the attenuation described also overcomes possible increases caused by new

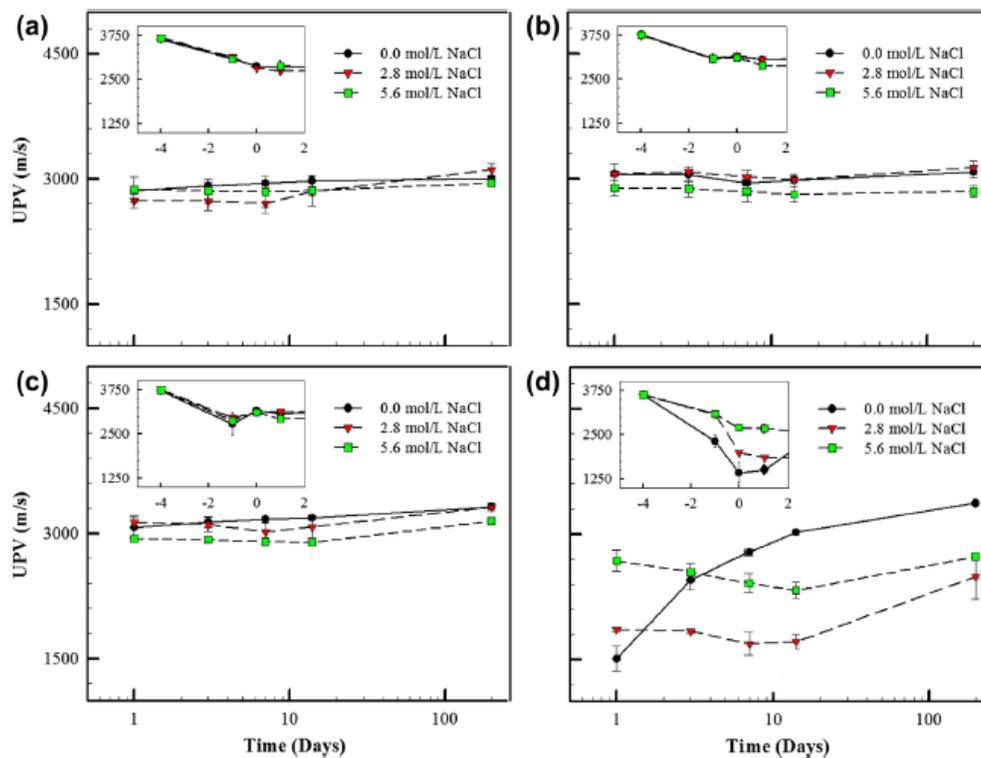


Fig. 7 UPVs in the following cement pastes: a OPC, b 10SF, c 20FA, and d 40FA.

generation of hydration products along the microcracks. The behavior of the 10SF paste differs from that described, probably because its chloride binding process (physical adsorption) is different from those of the other cement pastes (chemical binding).

Figure 10 shows the signal energies of all of the cement pastes at day 14 after vacuum saturation. The energies of the OPC and 10SF pastes are significantly higher than those of the 20FA and 40FA pastes at each NaCl concentration. The only exception is the OPC saturated with a 5.6 mol/L NaCl solution. As mentioned, the energy reductions in 20FA and 40FA are probably caused by chloride binding and scattering. Figure 2 suggests that most of the chloride ions should already be bound by day 14. This is indicated by the constant chloride concentrations of the external solutions. The pastes that have been treated with 0 and 2.8 mol/L NaCl solutions exhibit only moderate decreases in their signal energies. Distinctions between 2.8 and 5.6 mol/L are evident only for OPC. The change in the 10SF cement paste signal energy is less sensitive to the effects of NaCl concentration than the others. This is consistent with the fact that this cement paste undergoes a different chloride binding process and therefore impacts the energy of the ultrasonic signal response differently.

### 3.3.3 Ultrasonic Identification of Chloride Binding

The signal energy is presented in Fig. 11 as a function of testing time. This plot corresponds to pastes with a NaCl

concentration of 2.8 mol/L (close to the maximum concentration of 3.0 mol/L used for the chloride binding isotherms). Before vacuum saturation (days  $-4$  and  $-1$ ) with the chloride solution, all of the pastes exhibit the same energy behavior. Thus, oven drying causes no significant differences between the microstructures of the cement pastes.

After vacuum saturation ( $> 0$  days), the pastes containing 20FA and 40FA exhibit lower energies than the OPC and 10SF pastes. The larger volume of NaCl solution contained in the FA pastes (due to their higher porosities) might explain the more extensive decreases in the signal energies of these specimens. In addition, scattering caused by unreacted FA and the amorphous Friedel's salt generated might contribute to these energy decreases.

According to Fig. 2, the chloride binding processes stabilizes by day 14 in all of the pastes studied. As chemical binding of chlorides is closely related to the presence of aluminates, the relationship between the amounts of alumina and bound chlorides and the corresponding signal energies are presented in Fig. 12. Both relationships are similar, except in the case of bound chlorides where the cement paste containing SF behaves differently due to its different chloride binding mechanism. It is an outlier in the bound chloride-energy relationship.

Figure 13 shows the bound chlorides as functions of the amplitude weighted average frequency. The range of frequencies considered is limited by the sampling rate (25 MHz) and the duration of the signal (2.6214 ms). One

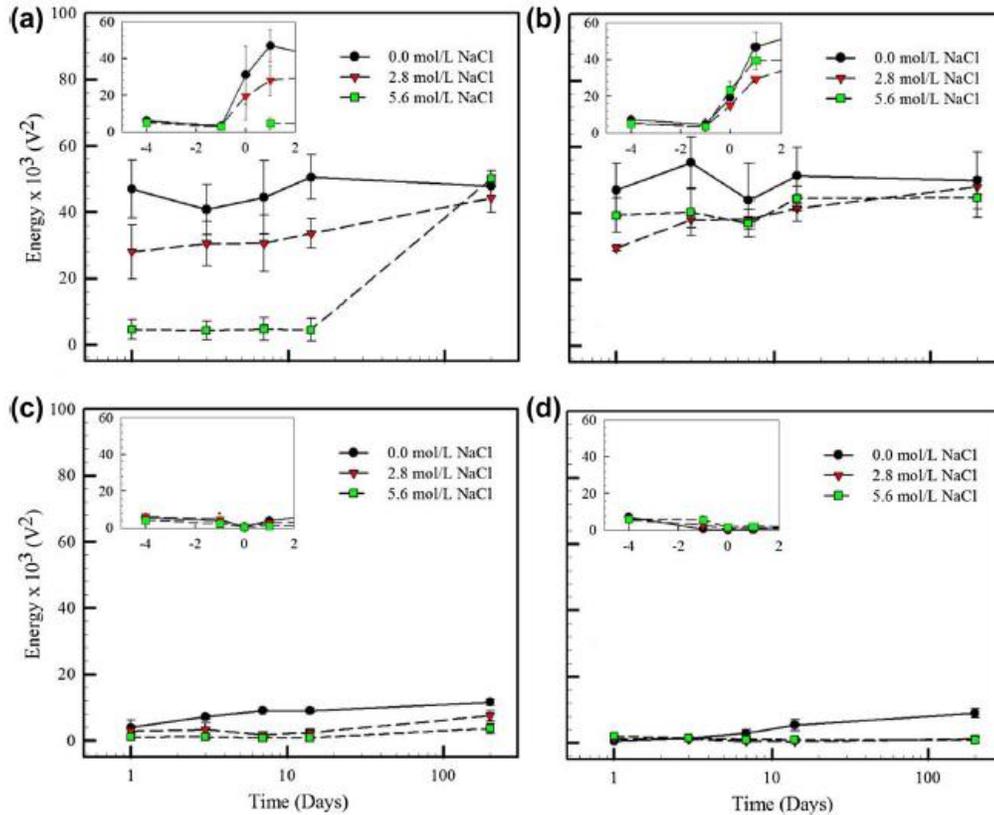


Fig. 8 Evolution of the energy over time of the specimen ultrasonic response (the error bars indicate  $\pm$  one standard deviation), pastes a) OPC, b) 10SF, c) 20FA, and d) 40FA.

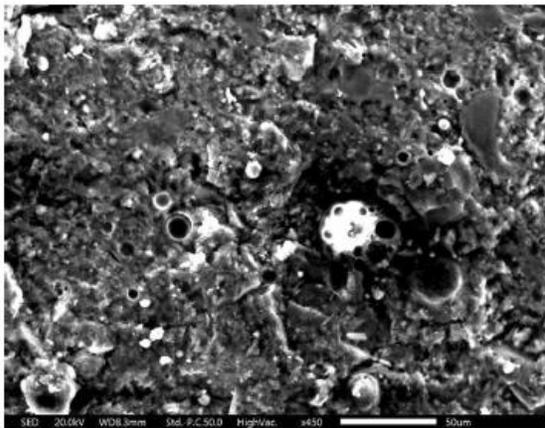


Fig. 9 Randomly distributed unreacted fly ash shown as hollow spherical particles in the 40FA cement paste.

can note similarities between Figs. 5 and 12. In this case, the different chloride binding process in the 10SF paste is also evident. This demonstrates that the US signal response contains information related to both solid and pore fluid changes. Changes in the solid phase of the hydrated cement paste are produced via the generation of Friedel's salt. On the other hand, changes in the pore fluid occur due to

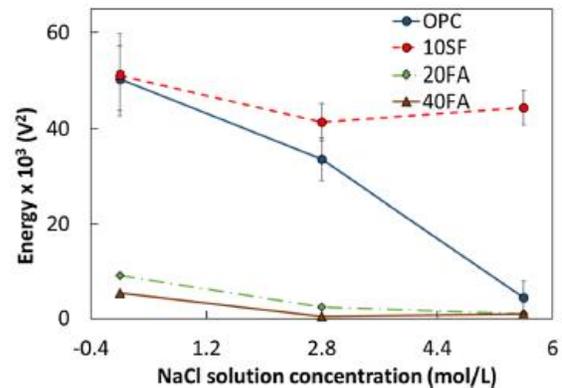


Fig. 10 Energy of the ultrasonic response at day 14 (the error bars indicate  $\pm$  one standard deviation).

reductions in chloride ion concentrations as chemical and physical binding occur.

Figure 14, a combination of Figs. 5 and 13, shows that the amplitude weighted average frequency from the ultrasonic measurements is related to the amounts of alumina and Friedel's salt present in the cement pastes. These results demonstrate that the ultrasonic responses of chloride-

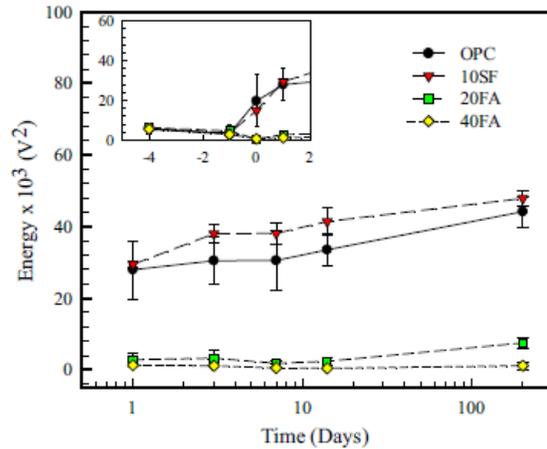


Fig. 11 Energy of the ultrasonic response of pastes vacuum saturated with a 2.8 mol/L NaCl solutions (the error bars indicate  $\pm$  one standard deviation).

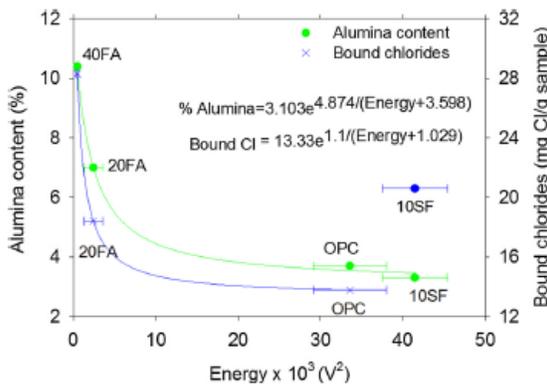


Fig. 12 Average energy of the ultrasonic response of pastes 14 days after vacuum saturation with a 2.8 mol/L NaCl solution, versus its corresponding alumina and bound chloride concentration.

containing cement pastes can be used to non-destructively study the chloride binding properties of cement-based materials.

#### 4. Conclusions

This paper proposes the basis for an experimental monitoring technique based on US that can identify the presence of chloride solutions and their binding in four hydrated cement pastes. The ultrasonic responses of cement pastes after vacuum saturation with NaCl solutions of various concentrations were analyzed to identify relationships between the ultrasonic signal characteristics and binding capacities of the cement pastes. Based on the results obtained in the present research, the following conclusions are drawn:

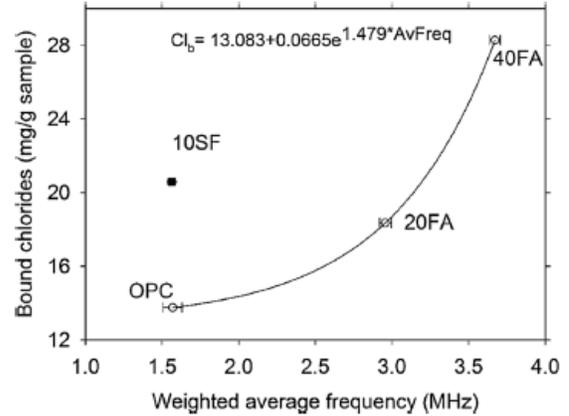


Fig. 13 Amplitude weighted average frequencies obtained from the Fourier spectra of ultrasonic response signals and the chloride binding capacities of the cement pastes (data correspond to pastes 14 days after vacuum saturation with a 2.8 mol/L NaCl solution).

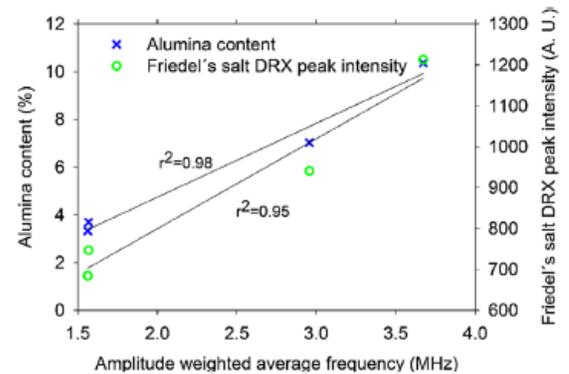


Fig. 14 Relationship between the amplitude weighted average frequency and the quantities of alumina and Friedel's salt present in the cement pastes.

- (1) UPV measurements cannot detect either the type of fluid present in the cement pastes or the changes caused by chloride binding.
- (2) The energy of the ultrasonic signal response allows identification of the NaCl solution concentration only for the OPC cement paste 14 days after vacuum saturation.
- (3) There is an exponential decay relationship between the bound chlorides (governed by chemical reaction) and the signal energy, as well as between the alumina content and the signal energy.
- (4) There is an exponential relationship between the amplitude weighted average frequency and the quantity of bound chloride (regulated by chemical reaction) in the cement paste.
- (5) The amplitude weighted average frequency is directly proportional to the quantities of alumina and Friedel's salt generated by chemical chloride binding.

Although analysis of the results was challenging, especially with regard to the effect of microcracking on the energy results, promising non-destructive techniques for monitoring the durability of concrete structures may rely on the relationships found between signal energy (or amplitude weighted average frequency) and bound chloride (or alumina content). These relationships are valid only for those cement pastes which bind chlorides primarily via chemical reactions.

### Acknowledgements

The authors acknowledge CONACyT and the Instituto Politecnico Nacional for financial support of the project (CONACyT CB Grant number 154552 and Grant number SIP 20131009, respectively). P. Cano acknowledges CONACyT of Mexico for financial support of the project with Grant Number 239727. Arturo Ramirez acknowledges CONACyT for his graduate studies scholarship. The authors acknowledge Dr. Mario F. Cosmes-López for his assistance during ultrasonic data acquisition.

### Open Access

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

### References

- ACI Committee 228. (2003). In-Place Methods to Estimate Concrete Strength. *ACI Committee Reports*, (228, 1R), p. 41.
- Aggelis, D. G., Shiotani, T., Momoki, S., & Hiram, A. (2009). Acoustic emission and ultrasound for damage characterization of concrete elements. *ACI Materials Journal*, 106(6), 509–514. <https://doi.org/10.14359/51663333>.
- Al-Mattarneh, H. (2016). Determination of chloride content in concrete using near- and far-field microwave non-destructive methods. *Corrosion Science*, 105(Supplement C), 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.010>.
- Andrade, C., d'Andrea, R., & Rebolledo, N. (2014). Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model. *Cement and Concrete Composites*, 47(Supplement C), 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.022>.
- Angst, U., & Vennesland, Ø. (2009). Detecting critical chloride content in concrete using embedded ion selective electrodes—effect of liquid junction and membrane potentials. *Materials and Corrosion*, 60(8), 638–643. <https://doi.org/10.1002/maco.200905280>.
- Ann, K. Y., & Song, H.-W. (2007). Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 49(11), 4113–4133. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.007>.
- ASTM C1202. (2012). Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration. *American Society for Testing and Materials*. <https://doi.org/10.1520/C1202-12.2>.
- ASTM C305. (2011). Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency. *ASTM International*. <https://doi.org/10.1520/C0305-13.2>.
- Atkins, C. P., Scantlebury, J. D., Nedwell, P. J., & Blatch, S. P. (1996). Monitoring chloride concentrations in hardened cement pastes using ion selective electrodes. *Cement and Concrete Research*, 26(2), 319–324. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00218-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00218-9).
- Bisschop, J., & Wittel, F. K. (2011). Contraction gradient induced microcracking in hardened cement paste. *Cement & Concrete Composites*, 33(4), 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.004>.
- Boumiz, A., Vemet, C., & Cohen Tenoudji, F. (1996). Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3–4), 94–106. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/1065-7355(95)00072-0).
- Byfors, K., Hansson, C. M., & Tritthart, J. (1986). Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. *Cement and Concrete Research*, 16(5), 760–770. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90050-5).
- Cano, F., Bremner, T. W., McGregor, R. P., & Balcom, B. J. (2002). Magnetic resonance imaging of <sup>1</sup>H, <sup>23</sup>Na, and <sup>35</sup>Cl penetration in Portland cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 32(7), 1067–1070. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00747-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00747-0).
- Chiniforush, A. A., Noushini, A., Akbarnezhad, A., & Valipour, H. (2017). Detecting the presence of chloride in hardened mortar using microwave non-destructive testing. In *High Tech Concrete: Where Technology and Engineering Meet - Proceedings of the 2017 fib Symposium* <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2-11>.
- Delagrave, A., Marchand, J., Ollivier, J. P., Julien, S., & Hazrati, K. (1997). Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems. *Advanced Cement Based Materials*, 6(1), 28–35. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00007-2).
- Dérobot, X., Lataste, J. F., Balayssac, J. P., & Laurens, S. (2017). Evaluation of chloride contamination in concrete using electromagnetic non-destructive testing methods. *NDT and E International*, 89, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2017.03.006>.
- Falciai, R., Mignani, A. G., & Vannini, A. (2001). Long period gratings as solution concentration sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74(1), 74–77. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00714-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00714-0).
- Gao, P., Wei, J., Zhang, T., Hu, J., & Yu, Q. (2017). Modification of chloride diffusion coefficient of concrete based on the electrical conductivity of pore solution. *Construction*

- and Building Materials, 145, 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.220>.
- Glass, G. K., & Buenfeld, N. R. (1997). The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 39(5), 1001–1013. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00009-7).
- Gong, P., Patton, M. E., Liu, C., Oppenheim, I. J., Greve, D. W., Harley, J. B., & Junker, W. R. (2014). Ultrasonic detection of the alkali-silica reaction damage in concrete. In *IEEE International Ultrasonics Symposium, IUS* (pp. 361–364). <https://doi.org/10.1109/ultsym.2014.0089>.
- Grantham, M. (2003). Diagnosis, inspection, testing and repair of reinforced concrete structures. *Advanced Concrete Technology*. <https://doi.org/10.1016/b978-075065686-3/50269-x>.
- Herzfeld, K. F., & Litovitz, T. A. (2013). *Absorption and dispersion of ultrasonic waves*. New York: Academic Press.
- Hewlett, P. (2003). *Lea's chemistry of cement and concrete*. (P. Hewlett, Ed.) (4th ed.). London: Butterworth-Heinemann.
- Hirao, H., Yamada, K., Takahashi, H., & Zibara, H. (2005). Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 3(1), 77–84. <https://doi.org/10.3151/jact.3.77>.
- Hornbostel, K., Larsen, C. K., & Geiker, M. R. (2013). Relationship between concrete resistivity and corrosion rate—A literature review. *Cement & Concrete Composites*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019>.
- Hugenschmidt, J., & Loser, R. (2007). Detection of chlorides and moisture in concrete structures with Ground Penetrating Radar. *EMPA Activities*, 2007, 37. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9282-5>.
- Jin, M., Jiang, L., & Zhu, Q. (2017). Monitoring chloride ion penetration in concrete with different mineral admixtures based on embedded chloride ion selective electrodes. *Construction and Building Materials*, 143, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.131>.
- Ju, T., Achenbach, J. D., Jacobs, L. J., Guimaraes, M., & Qu, J. (2017). Ultrasonic nondestructive evaluation of alkali-silica reaction damage in concrete prism samples. *Materials and Structures*, 50(1), 60. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0869-6>.
- Jung, Y. C., Kundu, T., & Ehsani, M. R. (2002). A new non-destructive inspection technique for reinforced concrete beams. *ACI Materials Journal*, 99(3), 292–299.
- Kalogeropoulos, A., Van Der Kruk, J., Hugenschmidt, J., Bikowski, J., & Brühwiler, E. (2013). Full-waveform GPR inversion to assess chloride gradients in concrete. *NDT and E International*, 57, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2013.03.003>.
- Lafhaj, Z., Goueygou, M., Djerbi, A., & Kaczmarek, M. (2006). Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content. *Cement and Concrete Research*, 36(4), 625–633. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.009>.
- Lam, C. C. C., Mandamparambil, R., Sun, T., Grattan, K. T. V., Nanukuttan, S. V., Taylor, S. E., et al. (2009). Optical fiber refractive index sensor for chloride ion monitoring. *IEEE Sensors Journal*, 9(5), 525–532. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2016597>.
- Lam, L., Wong, Y. L., & Poon, C. S. (2000). Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. *Cement and Concrete Research*, 30(5), 747–756. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00213-1).
- Lathi, B. P. (1998). *Signal Processing and Linear Systems*. (B. C. Press, Ed.) *Berkeley Cambridge Press*. New York: Oxford University Press.
- Lee, H. K., Lee, K. M., Kim, Y. H., Yim, H., & Bae, D. B. (2004). Ultrasonic in situ monitoring of setting process of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(4), 631–640. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.012>.
- Lin, J., & Brown, C. W. (1993). Simultaneous determination of physical and chemical properties of sodium chloride solutions by near infrared spectroscopy. *Near Infrared Spectroscopy*, 1(1), 109. <https://doi.org/10.1255/jnirs.14>.
- Luping, T., & Nilsson, L. O. (1993). Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 23(2), 247–253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R).
- Marinescu, M., & Brouwers, J. (2012). Chloride binding related to hydration products part I: Ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 3, 125–131. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-2703-8\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-2703-8_13).
- Neville, A. (1995). Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28(2), 63–70. <https://doi.org/10.1007/BF02473172>.
- NT BUILD-443. (1995). Concrete Hardened: Accelerated chloride penetration. *Nordtest method Finland*, pp. 1–5.
- NT BUILD-492. (1999). Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments. *Nordtest Method Finland*, 492, 1–8.
- Ohdaira, E., & Masuzawa, N. (2000). Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete—the possibility of NDE. *Ultrasonics*, 38(1), 546–552. [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(99\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(99)00158-4).
- Paul, G., Boccaleri, E., Buzzi, L., Canonico, F., & Gastaldi, D. (2015). Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study. *Cement and Concrete Research*, 67, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.004>.
- Polder, R. B., & Peelen, W. H. A. (2002). Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. *Cement & Concrete Composites*, 24(5), 427–435. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00074-9).
- Povey, M. (1997). *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*. New York: Academic Press.
- Punurai, W., Jarzynski, J., Qu, J., Kim, J. Y., Jacobs, L. J., & Kurtis, K. E. (2007). Characterization of multi-scale porosity in cement paste by advanced ultrasonic techniques. *Cement and Concrete Research*, 37(1), 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.016>.
- Saremi, M., Mahallati, E., Sieber, J., Broton, D., Fales, C., Leigh, S., et al. (2002). A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement*

- and *Concrete Research*, 32(12), 1915–1921. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00895-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00895-5).
- Senin, S. F., & Hamid, R. (2016). Ground penetrating radar wave attenuation models for estimation of moisture and chloride content in concrete slab. *Construction and Building Materials*, 106, 659–669. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.156>.
- Sumranwanich, T., & Tangtermsirikul, S. (2004). A model for predicting time-dependent chloride binding capacity of cement-fly ash cementitious system. *Materials and Structures*, 37(6), 387–396. <https://doi.org/10.1007/BF02479635>.
- Suryavanshi, A. K., Scantlebury, J. D., & Lyon, S. B. (1996). Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 26(5), 717–727. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85009-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85009-5).
- Talero, R. (2012). Synergic effect of Friedel's salt from pozolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, 33, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.040>.
- Thomas, M. D., Hooton, R. D., Scott, A., & Zibara, H. (2012). The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>.
- Torres-Luque, M., Bastidas-Arteaga, E., Schoefs, F., Sánchez-Silva, M., & Osma, J. F. (2014). Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.009>.
- Trtnik, G., Valič, M. I., & Turk, G. (2013). Measurement of setting process of cement pastes using non-destructive ultrasonic shear wave reflection technique. *NDT and E International*, 56, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2013.02.004>.
- Uedaira, H., & Suzuki, Y. (1979). Ultrasonic velocity and compressibility in aqueous solutions of alkali metal chlorides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52(10), 2787–2790. <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.2787>.
- Wu, Z., Wong, H. S., & Buenfeld, N. R. (2015). Influence of drying-induced microcracking and related size effects on mass transport properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, 68, 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.018>.
- Zibara, H. (2001). *Binding of external chlorides by cement pastes*. PhD Thesis. University of Toronto, PhD Thesis. Retrieved from <https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/15366/1/NQ63607.pdf>.

**CAPÍTULO 4. CONTENIDO DE ALÚMINA EN PASTAS DE  
CEMENTO SUJETAS A LA PENETRACIÓN DE IONES CLORURO Y  
SU RELACIÓN CON LA ENERGÍA DE SEÑALES ULTRASÓNICAS Y  
CON EL TIEMPO  $T_2$  DE RESONANCIA MAGNÉTICA**

**A.E. Ramirez<sup>1</sup>, F. Castellanos<sup>1</sup> and P.F. de J. Cano-Barrita<sup>1</sup>**

# CONTENIDO DE ALÚMINA EN PASTAS DE CEMENTO SUJETAS A LA PENETRACIÓN DE IONES CLORURO Y SU RELACIÓN CON LA ENERGÍA DE SEÑALES ULTRASÓNICAS Y CON EL TIEMPO T2 DE RESONANCIA MAGNÉTICA

**A.E. Ramirez<sup>1</sup>, F. Castellanos<sup>1</sup> and P.F. de J. Cano-Barrita<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CIIDIR Unidad Oaxaca-Instituto Politécnico Nacional, Hornos No. 1003, Colonia Noche Buena, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, México, C.P. 71230.

## **Resumen**

La difusión de iones cloruro en pastas de cemento dependerá de factores tales como, porosidad, tortuosidad, permeabilidad y capacidad de ligado de cloruros del medio principalmente que dependerá del contenido de alúmina del material. En esta investigación se evaluó la influencia del contenido de alúmina de diferentes pastas de cemento sobre la velocidad de penetración de iones cloruro por difusión con base en la prueba de penetración acelerada de iones cloruro, para lo cual se utilizaron 8 niveles de sustitución de cemento portland ordinario por adiciones minerales (humo de sílice y ceniza volante) en la elaboración de pastas de cemento con una relación en agua-cemento en peso de 0.55. Se realizaron pruebas no destructivas e resonancia magnética nuclear (RMN) para estimar de manera indirecta el tamaño de poro de las pastas de cemento y de Ultrasonido para determinar las variaciones de velocidad e pulso ultrasónico VPU y cambios de energía de las señales (difusión y disipación de las ondas ultrasónicas). Los resultados muestran que existe una relación lineal entre el contenido de alúmina y la componente corta de la magnetización transversal de las pruebas RMN, además, se observó que conforme se incrementa el contenido de alúmina el coeficiente de difusión efectiva de iones cloruro y el coeficiente de disipación ultrasónica disminuye.

Palabras clave: Alúmina, VPU, iones cloruro, energía de la señal, RMN, tiempo de relajación, dispersión,

## 1 INTRODUCCIÓN

La velocidad de penetración de iones cloruro en las estructuras de concreto reforzado define la rapidez de deterioro de las mismas. Durante el ingreso de los iones cloruro a la matriz cementicia, se presentan reacciones químicas que ligan a los iones cloruro impidiendo que eso penetren a una mayor profundidad. Se sabe que existe una correlación entre el contenido de alúmina de los sistemas cementicios y su capacidad de ligado químico (Suryavanshi et al. 1996), así como del ligado físico en el silicato hidratado de calcio (CSH). La reactividad de los iones cloruro con los sistemas cementicios que contienen puzolanas dependerá principalmente del contenido de C<sub>3</sub>A del cemento portland y del contenido de alúmina reactiva, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la adición mineral (Talero et al. 2011). Por ejemplo, la sal de Friedel formada en un sistema cementicio que incluye altos contenidos de ceniza volante será mayor que aquellos sistemas con bajo contenido de alúmina, como es el caso del humo de sílice. También, la distribución del tamaño de poros del material desempeña un papel importante en la difusión de iones cloruro en materiales base cemento (Ramezani pour & Malhotra 1995). De manera indirecta, las variaciones del tamaño de los poros se puede observar a partir de mediciones de RMN con base en los tiempos de relajación T<sub>2</sub> (Korb 2011).

La velocidad de penetración durante un proceso difusivo unidireccional, como es el caso de la penetración acelerada de iones cloruro (NT BUILD-443 1995), puede estimarse del coeficiente de difusión efectivo obtenido a partir de la concentración de iones cloruro presentes a diferentes profundidades de la muestra después de un periodo de exposición a una solución concentrada de NaCl. La evaluación no destructiva de la presencia de iones cloruro y su velocidad de penetración en materiales base cemento ha sido poco explorada, siendo las pruebas de resistividad eléctrica, las más usuales en estudios de campo (Torres-Luque, Bastidas-Arteaga, Schoefs, Sánchez-Silva, et al. 2014). Este método aplica un voltaje y mide los cambios de flujo de corriente para calcular la resistencia eléctrica que es proporcional a la resistividad eléctrica de acuerdo con la ley de Ohm.

Por otra parte, el análisis ultrasónico de materiales supone que el movimiento de cualquier onda será afectado por el medio a través del cual se propaga, es decir, algún cambio en los parámetros de la propagación de una onda ultrasónica (duración de la señal, atenuación,

dispersión, energía, contenido de frecuencia, entre otros) están relacionados con cambios en las propiedades físicas del material, tales como dureza, módulo de elasticidad, densidad y homogeneidad (Molero et al. 2011). La amplitud, modo de vibración y velocidad de las ondas se diferencian en los sólidos, líquidos y gases debido a las grandes diferencias entre las distancias de sus átomos o moléculas. Estas diferencias influyen en las fuerzas de atracción entre partículas y el comportamiento elástico de los materiales. 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 (Nazarchuk et al. 2017). Las características de estas ondas dependen de los parámetros intrínsecos del material como el módulo de elasticidad dinámico, el coeficiente de Poisson, el módulo de corte dinámico, y la densidad.

La dispersión y la atenuación de una onda al propagarse en materiales heterogéneos constituidos por una matriz con inclusiones distribuidas aleatoriamente han sido ya analizados. Ishimaru (1999) presenta los fundamentos para dichos análisis. Las pastas de cemento pueden considerarse un material heterogéneo con una distribución aleatoria de partículas, cuyas propiedades dependen del material cementante y del agua empleados (Bentz et al. 1999). La relación entre los volúmenes de los materiales empleados para la elaboración de la pasta influye en las propiedades de la misma, tal como la porosidad y el contenido de aire. Punurai et al. (2006) estudiaron la atenuación de ondas ultrasónicas propagadas en pastas de cemento para caracterizar el tamaño promedio y la fracción de volumen de inclusiones de aire. Este estudio se realizó a partir de inversión de parámetros de atenuación y de dispersión del modelo propuesto por Biwa (Biwa 2001). Por otro lado, Anugonda et al (Anugonda et al. 2001) proponen el análisis de la dispersión y atenuación de la onda ultrasónica en concreto a partir de un modelo de difusión de onda. Este análisis se realiza en el dominio tiempo-frecuencia (Weaver 1998; Weaver & Sachse 1995).

El objetivo de esta investigación fue estudiar el potencial que tiene el ultrasonido como técnica no destructiva en la caracterización de pastas de cemento con diferentes capacidades de ligado de iones cloruro (diferentes contenidos de alúmina) sujetas a un proceso difusivo. Se evaluó la relación entre la energía de las señales ultrasónicas en función del tiempo y la

velocidad de penetración de iones cloruro en los sistemas cementicios. Como método de análisis se utilizó el modelo de difusividad ultrasónica propuesto por Anugonda et al (Anugonda et al. 2001) para obtener parámetros de dispersión y de atenuación de las señales en el tiempo. La descripción de la difusión de cloruros en las muestras se realizó por medio de perfiles de concentración de iones cloruro para calcular el coeficiente de difusión efectivo. Así también se realizaron mediciones del tiempo de relajación  $T_2$  de NMR para detectar cambios en la microestructura.

## **2. MATERIALES Y MÉTODO**

### **2.1 Materiales y elaboración de especímenes**

Para la elaboración de pastas se utilizó cemento portland ordinario resistente a los sulfatos, ceniza volante clase F y humo de sílice, su contenido de óxidos principales se presenta en la Tabla 1. Como agua de mezclado se utilizó agua desionizada y se mezclaron pastas con una relación agua/cemento (a/c) igual a 0.55 en peso.

Se elaboraron pastas de cemento utilizando cinco niveles de remplazo de cemento Portland (CPO) por ceniza volante (CV) 10%, 20%, 30%, 40% y 50%, denominados por el porcentaje seguido de las iniciales CV y dos niveles de remplazo de CPO por humo de sílice (HS), 8% y 12% (igualmente denominados por su porcentaje seguido de las iniciales HS). Con estas pastas se elaboraron 28 especímenes cilíndricos de 6.5 cm de diámetro y 6.5 de altura por cada sistema cementicio para pruebas de ultrasonido y de difusión de iones cloruro. De igual manera se elaboraron especímenes cilíndricos de 2.5 cm de diámetro y 4 cm de alto para mediciones de RMN. Los especímenes con la pasta fresca se colocaron en un dispositivo diseñado para rotar los moldes a una velocidad de 7 rpm para prevenir la sedimentación de partículas más densas en el fondo del recipiente durante el estado plástico de las pastas. Al día siguiente de su elaboración, los especímenes se desmoldaron y fueron colocados en una

solución saturada de hidróxido de calcio (3 g/L) a temperatura de 23 +/- 2°C para su curado durante 150 días, con el objetivo de alcanzar un alto grado de hidratación.

**Tabla 1.** Composición química del cemento y adiciones minerales

Óxido	CPO % en peso	HS % en peso	CV % en peso
SiO <sub>2</sub>	21.07	94.92	62.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.69	0.03	20.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50	0.03	4.09
CaO	61.93	0.56	4.68
TiO <sub>2</sub>	0.97	<.02	0.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.13	0.38
MgO	1.83	0.38	0.98
MnO	0.08	0.05	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.08	0.31
K <sub>2</sub> O	0.30	0.86	0.99
SO <sub>3</sub>	2.54	-	-
LOI	4.38	3.69	3.43

## 2.2 Método

### 2.2.1 Difusión de iones cloruro

Después del periodo de curado, los especímenes fueron acondicionados para la prueba acelerada de penetración de iones cloruro con base en la norma NT BUILD 443 (NT BUILD-443 1995), la cual considera difusión unidireccional (Figura 1) en un espécimen sumergido en una solución de NaCl al 16.5 % (todas las caras del espécimen son aisladas mediante recubrimiento de pintura epóxica, excepto una). Al término de 35 días de exposición, se obtuvieron muestras de polvo de tres especímenes de cada sistema cementicio. De cada espécimen se extrajeron muestras de polvo de nueve capas de 2 mm de espesor, las cuales se utilizaron posteriormente para la determinación de la concentración de iones cloruro por medio de titulación potenciométrica. Las variaciones de concentración de iones cloruro en función de la profundidad de penetración a 35 días sirvieron para la determinación de los

coeficientes de difusión de iones cloruro para cada sistema cementicio. Del total de especímenes, tres fueron colocados dentro de una solución libre de cloruros y 18 en la solución concentrada de 16.5% de NaCl. La penetración de cloruros por difusión en estado no estacionario se considera expresada por la segunda ley de Fick (Eq. 1)

Segunda ley de Fick

Las condiciones iniciales y de frontera son las siguientes:

- a) una concentración en la superficie del material que se mantiene constante en todo el tiempo de la prueba ( $C_s$ ).
- b) antes de que los especímenes se pongan en contacto con la solución de NaCl, existe dentro de ellos una concentración inicial y constante de iones cloruro ( $C_i$ ).
- c) suficientemente lejos de la superficie del material la concentración de cloruros será igual a la inicial.

Los perfiles se utilizaron para determinar el coeficiente de difusión efectivo de iones cloruro ( $De$ ) con base en el ajuste de los perfiles a la solución de la segunda ley de Fick (difusión en estado no estacionario) expresada por la ecuación 2.

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot De \cdot t}}\right) \quad Eq. 1$$

Donde  $C(x, t)$  es la concentración de iones cloruro medida a la distancia  $x$  en el tiempo  $t$  y  $\operatorname{erf}$  es la función error.

### 2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

Se utilizó la resonancia magnética del  $^1\text{H}$  para observar cambios en la microestructura en los diferentes sistemas cementicios después del periodo de curado. Los especímenes fueron medidos mediante un espectrómetro Maran DRX HF 12/50 de resonancia magnética nuclear

(Oxford Instruments Ltd, Abingdon, Oxford, UK) operando a 12.9 MHz. Se utilizó la Técnica Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) (Meiboom & Gill 1958) para obtener el decaimiento de la magnetización transversal. El decaimiento fue ajustado a una función de decaimiento bi-exponencial para obtener la amplitud de la señal y las constantes de decaimiento. La amplitud de la señal es proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra, mientras que el tiempo de relajación  $T_2$  es afectados por la estructura porosa del material. Se sabe que la rapidez de decaimiento ( $1/T_2$ ) es proporcional a la relación superficie/volumen (S/V) del sistema poroso (Coates et al. 1999), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} \quad Eq. 2$$

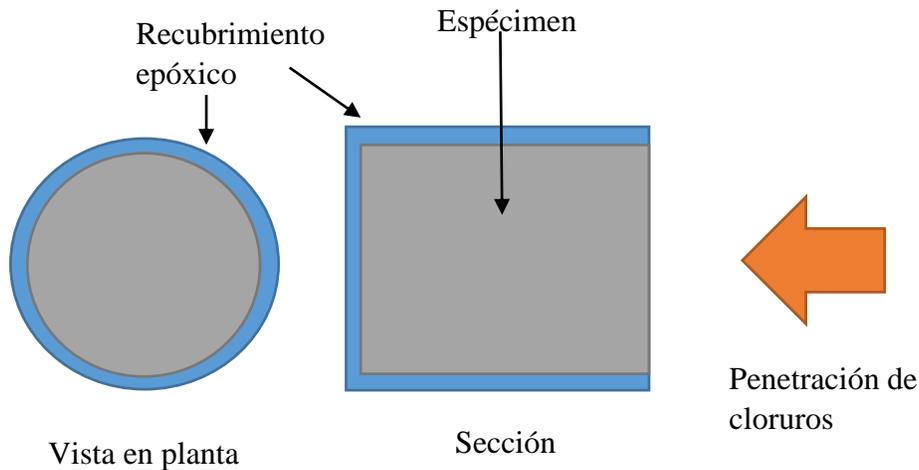
donde  $\rho$  es el coeficiente de relaxividad que depende de la composición química de la superficie de los poros. Generalmente la componente corta del decaimiento bi-exponencial se asocia a los poros gel del material ( 1 a 3 nm) y la componente larga a los poros capilares (Halperin et al. 1994).

### 2.2.3 Mediciones ultrasónicas

Las señales ultrasónicas fueron adquiridas por transmisión directa en un ambiente controlado de 23 +/-1°C, para todos los especímenes acondicionados para la prueba acelerada de penetración de iones cloruro un día antes de que fueran sometidos a difusión. Las señales también fueron obtenidas después de 120 días de estar en contacto con la solución de cloruro de sodio. Para la adquisición de señales se utilizó un emisor de pulsos modelo 7077 con un voltaje del pulso de 200 V con dos pares de transductores de la marca Olympus diferenciados por la frecuencia y tipo de onda emitidos (Tabla 2). Para la visualización de las señales se empleó un osciloscopio Handyscope HS4 con una frecuencia de muestreo de 25 MHz. Cada señal adquirida fue el promedio de 30 repeticiones, sobre las cuales se efectuaron los análisis de velocidad de pulso ultrasónico (VPU) y transformada de Fourier.

**Tabla 2.** Transductores empleados en las pruebas de ultrasonido

Transductor	Frecuencia (kHz)	Tipo de Onda
V101	500	Compresión
V150	250	Cortante



*Figura 1. Especímenes para prueba de difusión de iones cloruro.*

#### 2.2.4 Estimación de los coeficientes de difusividad de onda (dispersión) y de atenuación

Anugonda, Wiehn and Turner (2001) estiman los parámetros de dispersión y de atenuación con base en un modelo de difusión (Eq. 3), para los especímenes sujetos a difusión de cloruros después de 0 y 120 días. En este caso, la densidad de energía promedio  $E(p,t)$  que resuelve la ecuación de difusión empleada se define como la Eq. 4.

$$D \frac{\partial^2}{\partial p^2} \langle E(p, t) \rangle - \frac{\partial}{\partial t} \langle E(p, t) \rangle - \gamma \langle E(p, t) \rangle = E_o \delta(p) \delta(t) \quad \text{Eq. 3}$$

$$E(p, t) = \frac{K}{\sqrt{t}} e^{-\left(\frac{p^2}{4D_o t} + \gamma t\right)} \quad Eq. 4$$

donde  $K$  es una constante asociada a la energía inicial,  $p$  es la distancia recorrida por la onda ( $p = 6$  cm para nuestros análisis),  $t$  es el tiempo,  $D_o$  es el coeficiente de difusividad de onda asociado a dispersión y  $\gamma$  es el coeficiente de atenuación.

La señal empleada tiene 216 muestras con una frecuencia de muestreo de 50 MHz. La energía fue determinada para ventanas del espectro de amplitudes de Fourier con una frecuencia central para cada transductor. Los espectros de Fourier fueron calculados en ventanas de la señal discreta en el tiempo. Las ventanas definidas en el tiempo tienen  $2^{10}$  muestras. A cada ventana en el dominio del tiempo (20.4 ms), se le calculó su transformada de Fourier, la cual fue multiplicada por una ventana Hanning correspondiente a un ancho de 781.25 kHz para evitar efectos de borde. Para cada ventana en la frecuencia se obtuvo su energía que fue empleada para los ajustes de difusividad y atenuación ultrasónica.

El ajuste de los parámetros  $D_o$  y  $\gamma$  utiliza el criterio de los mínimos cuadrados. El vector tiempo se modifica en el primer punto al asignarle  $0.1 * \Delta t$ , así como también se descartan los elementos 2 al 4 del vector de amplitudes, siendo el quinto punto el máximo de las energías encontradas en dicho vector para todas las pastas. Con las modificaciones anteriores, se mejora el ajuste y se estima la inversión de parámetros a partir del logaritmo de la Eq. 3.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La penetración de los iones cloruro en las pastas de cemento depende principalmente de la impermeabilidad del material y de la tortuosidad de los poros, así como de la capacidad de ligado de los iones cloruro en cada sistema. Este proceso se estimó a partir del contenido de alúmina (ligado químico de iones cloruro) de los sistemas cementicios, y de manera indirecta, a partir de las mediciones del  $T_2$  de RMN (relacionado con el tamaño de poro), VPU (Modulo de compresibilidad y densidad), y de la estimación de dispersión (coeficiente de difusión de la onda) y de disipación (coeficiente de atenuación) de las ondas ultrasónicas.

### 3.1 Coeficientes de difusión de iones cloruro

En la Figura 2 se muestran los perfiles de penetración de cloruros para cada sistema. Se destaca el sistema CPO, el cual presentó una profundidad de penetración mayor que los sistemas con adiciones minerales, siendo el sistema con una sustitución de 50 % de CPO por ceniza volante (50FA) el que presentó una menor penetración de cloruros.

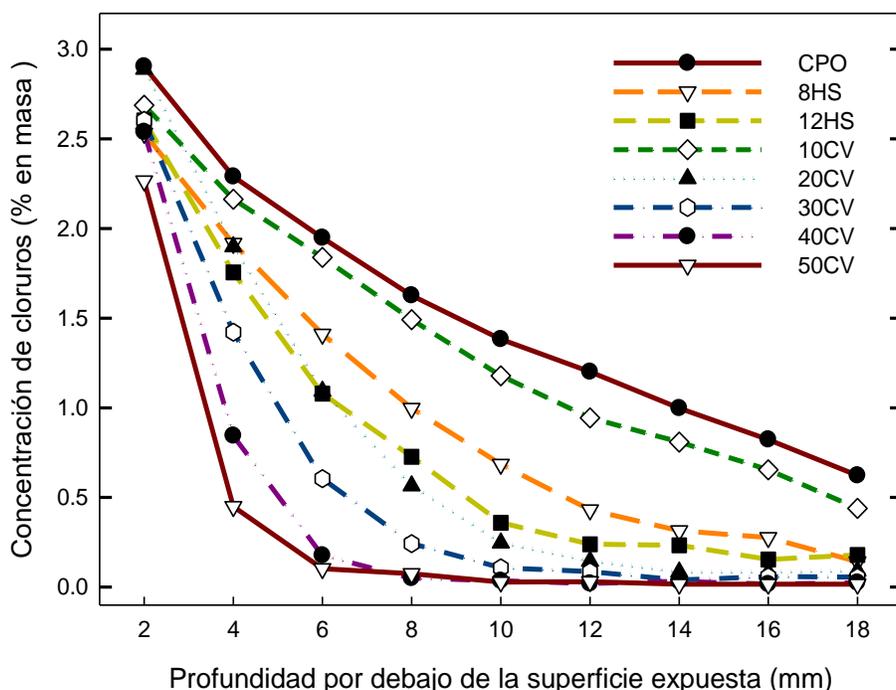


Figura 2. Perfiles de penetración de iones cloruro obtenidos a los 35 días de difusión.

La Figura 3 presenta los coeficientes de difusión obtenidos. El sistema CPO y el sistema 10FA presentaron los coeficientes de difusión más altos, es decir la velocidad de penetración en dichos sistemas fue más rápida. Para los sistemas 8HS y 12 HS se presentan los coeficientes de difusión más bajos que los dos sistemas previos pero mayores que los sistemas que contienen ceniza volante con niveles de remplazo del 20% al 50%. El coeficiente de difusión para los sistemas que contienen ceniza volante tiene una tendencia inversamente proporcional al porcentaje de sustitución de CPO por la adición mineral.

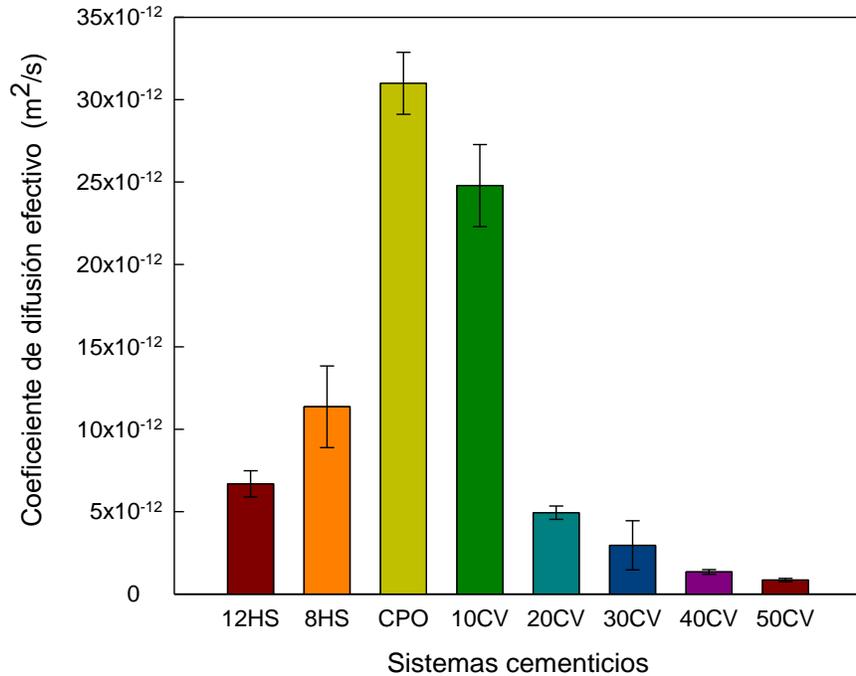


Figura 3. Coeficientes de difusión de iones cloruro obtenidos a 35 días de exposición a soluciones de NaCl.

### 3.2 Relación entre el contenido de la alúmina y el coeficiente de difusión de iones cloruro

El efecto de la ceniza volante sobre el coeficiente de difusión de cada sistema cementicio se puede observar en la Figura 4. La disminución de los coeficientes de difusión en los sistemas que contiene ceniza volante podría deberse principalmente al ligado químico de los iones cloruro por la reacción de la alúmina libre de los especímenes con dichos iones, lo cual sirvió para retrasar su frente de penetración en el material. No obstante, el sistema con el 10% de remplazo de CPO por CV presentó un mayor coeficiente de difusión a pesar de que el tamaño de los poros debería ser menor en comparación con los demás especímenes que contenían ceniza volante de acuerdo con los resultados de RMN, lo anterior puede deberse a que el nivel de remplazo utilizado no fue suficiente para ligar la alta concentración de iones cloruro, además de que con base en los resultados de VPU podemos suponer que la matriz cementicia

presentaría una mayor permeabilidad y con ello es más susceptible del avance del frente de penetración de cloruros.

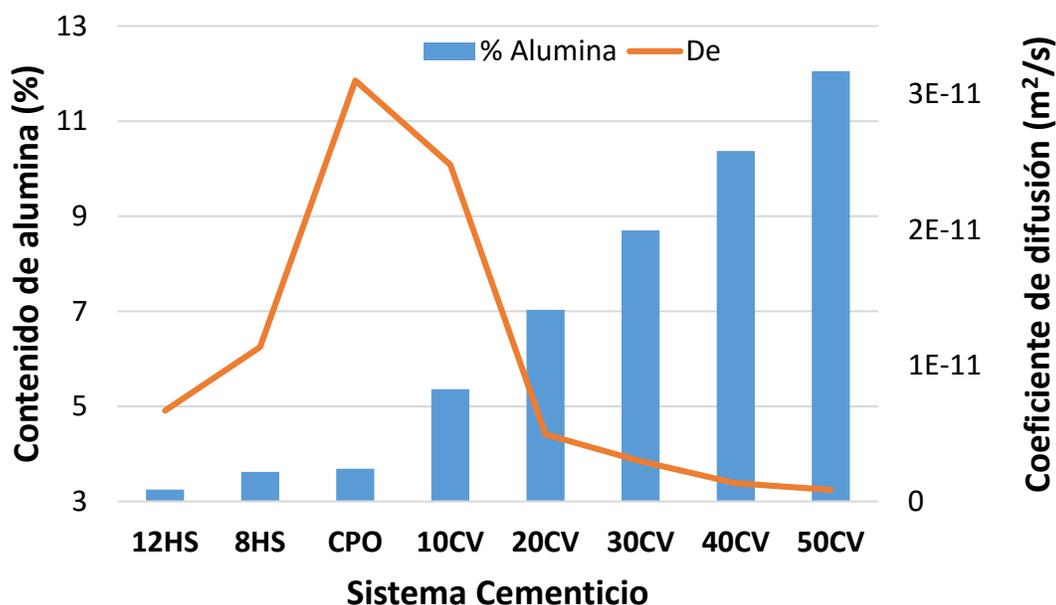


Figura 4. Variaciones de coeficiente de difusión de iones cloruro con respecto al contenido de alúmina de cada sistema cementicio.

A pesar de tener bajo contenido de alúmina, los sistemas que contienen humo de sílice presentaron también un bajo coeficiente de difusión, lo cual puede deberse a una menor porosidad capilar, siendo el ligado físico por adsorción de iones el mecanismo que domina en la reducción del frente de penetración (Ramírez-Ortíz et al. 2018).

### 3.3 Tiempos de relajación T<sub>2</sub> de RMN y su relación con el contenido de alúmina de los sistemas cementicios

Los tiempos de relajación T<sub>2</sub> de RMN (Figura 5) se relacionan con el tamaño de los poros presentes en los sistemas cementicios. La componente corta del decaimiento bi-exponencial implica poros más pequeños en comparación con tiempos de decaimientos más largos que se

relacionan con poros grandes (Coates et al. 1999). Conforme se incrementó el contenido de ceniza volante en los sistemas cementicios los tiempos de relajación de la componente corta y larga se incrementaron. En cambio, para el caso específico del sistema con un remplazo de 12% de CPO por humo de sílice, el tiempo de relajación se redujo con respecto al sistema control CPO y para el sistema 8HS solo la componente larga del decaimiento se incrementa con respecto al control, mientras que la componente corta es similar al control.

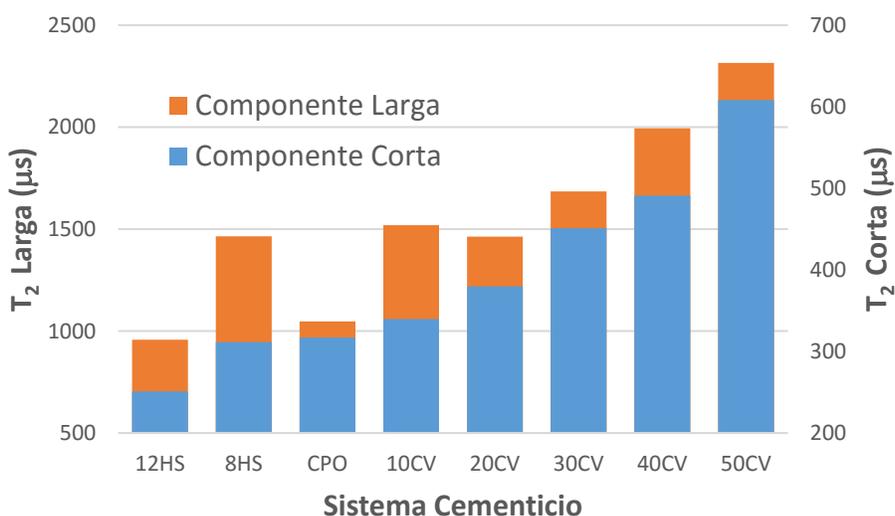
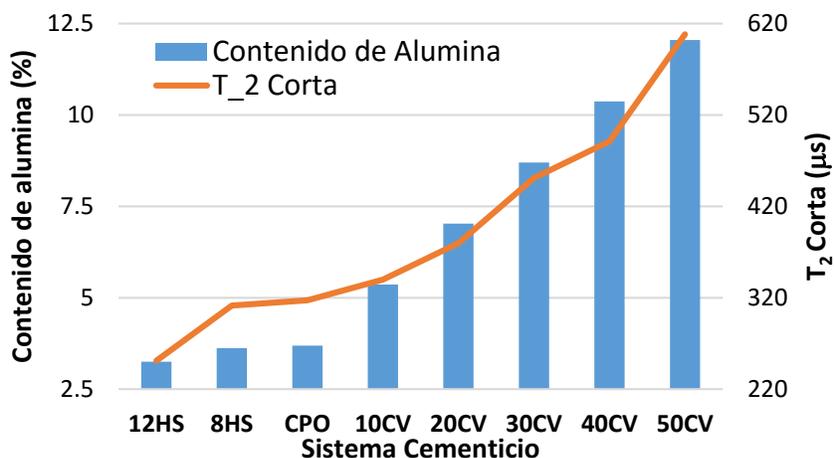


Figura 5. Componentes corta y larga del tiempo  $T_2$

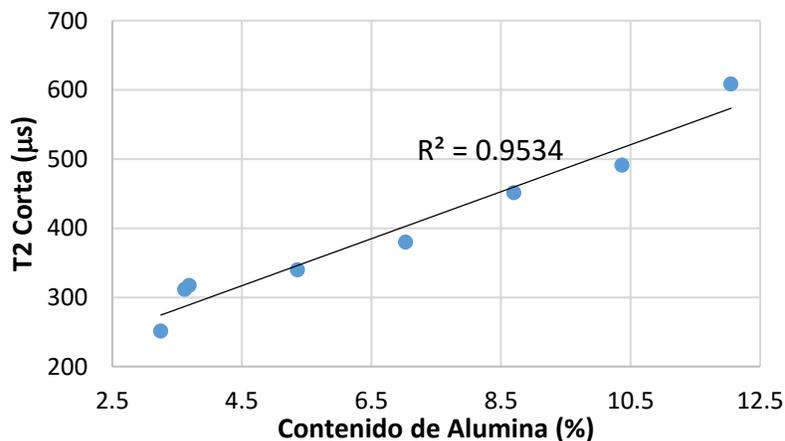
La sustitución parcial de cemento por adiciones minerales tiene un efecto sobre la interacción de los iones cloruro que penetran al material y su capacidad de ligado. Se sabe que el ligado químico de los iones cloruro dependerá principalmente del contenido de alúmina del sistema cementicio, ya sea de la fase  $C_3A$  del cemento portland o de la alúmina libre de las adiciones minerales ( $Al_3O_3$ ) (Suryavanshi et al. 1996; Talero 2012; Thomas et al. 2012).

En la Figura 6a podemos observar el contenido de alúmina presente en cada sistema cementicio y la componente corta del tiempo  $T_2$  de RMN. Conforme se incrementa el contenido de alúmina del sistema el tiempo de relajación también se incrementa de manera

lineal (Figura 6b). Lo anterior puede ser ocasionado por la morfología de esferas huecas que presentan las partículas de ceniza volante, lo cual genera mayores tiempos de relajación. Además, el incremento en el contenido de ceniza volante podría estar generando una reducción en el grado de reacción puzolánica (Zhang et al. 2000). La ceniza que no reacciona permanece en los especímenes como filler y con ello se presenta una porosidad capilar mayor.



a)



b)

Figura 6. a) Comparación entre el contenido de alúmina y el tiempo  $T_2$  corto de los sistemas cementicios, b) Relación entre el contenido de alúmina y el tiempo  $T_2$  corto

### 3.4 Velocidad de pulso ultrasónico

La Figura 7 presenta la VPU de los especímenes con el recubrimiento epóxico y saturados al vacío con agua desionizada, previo al inicio del proceso de difusión de iones cloruro. Con los resultados mostrados y los tiempos  $T_2$  de RMN para cada sistema (Figura 4b), se puede establecer que el sistema 12HS es el sistema con menor tamaño de poros y una mayor velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. El sistema CPO y 10 CV presentaron velocidades de propagación bajas, lo cual implica una matriz cementicia más permeable (Panzera et al. 2011).

La tendencia en los sistemas que contienen ceniza volante desde la sustitución de 20% hasta el 50% es la de reducir la VPU conforme se incrementa el contenido de CV. Lo anterior es más evidente con el transductor de 500 kHz de ondas a compresión. La VPU del sistema 8HS es similar a la del sistema 20CV y su tiempo de relajación  $T_2$  corta es similar al del sistema CPO.

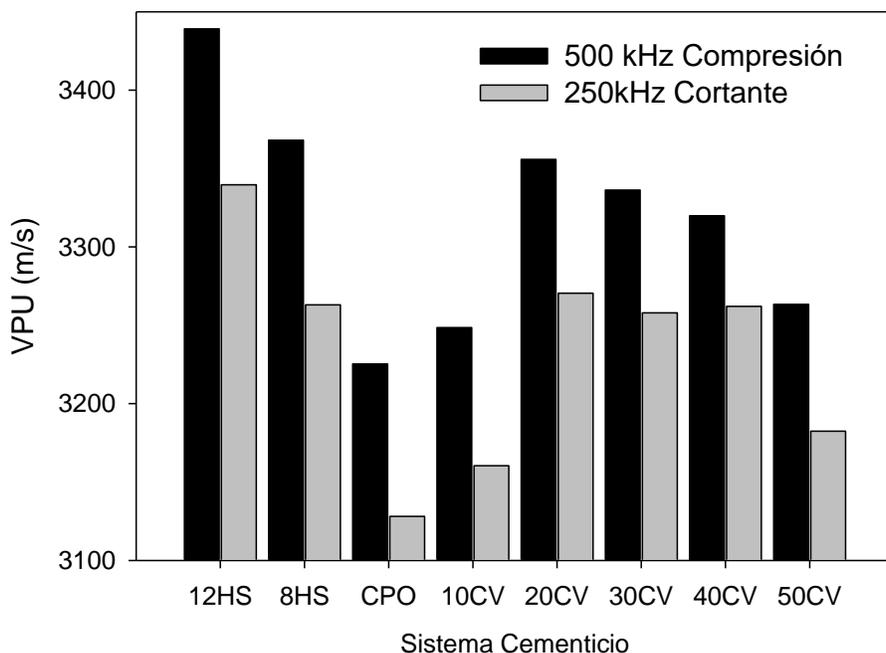


Figura 7. Velocidad de pulso ultrasónico para los diferentes sistemas cementicios y los 2 tipos de transductores empleados.

De manera general, el coeficiente de difusión de iones cloruro se reduce conforme se incrementa el contenido de alúmina de los sistemas cementicios. Con los resultados de VPU y  $D_e$ , podemos establecer un contenido óptimo de alúmina entre el 20 y 30% en el cual la velocidad de pulso es máxima (baja permeabilidad) y el coeficiente de difusión es bajo (Figura 8).

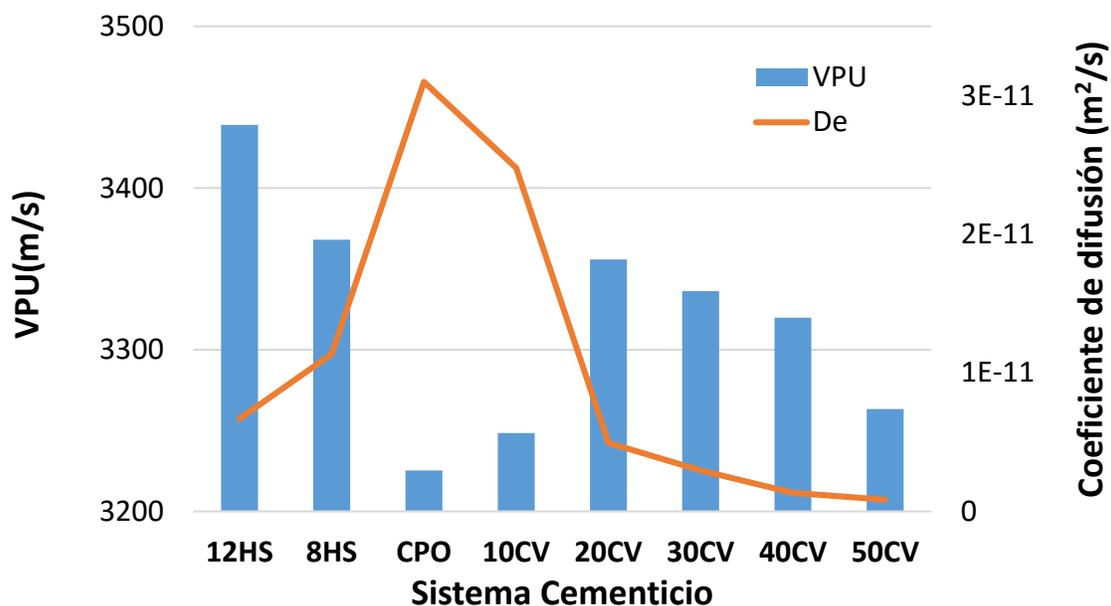


Figura 8. Relación entre el coeficiente de difusión de iones cloruro y el VPU de cada sistema cementicio.

### 3.5 Difusividad y disipación de las ondas ultrasónicas

Las señales ultrasónicas fueron analizadas a partir de la teoría de difusividad de ondas ultrasónicas (Anugonda et al. 2001). Las variaciones de energía en función del tiempo de la señal para el sistema CPO se presentan, como ejemplo, en la Figura 9a para la frecuencia de 500 kHz de ondas longitudinales y la Figura 9b para la frecuencia de 250 kHz de ondas transversales.

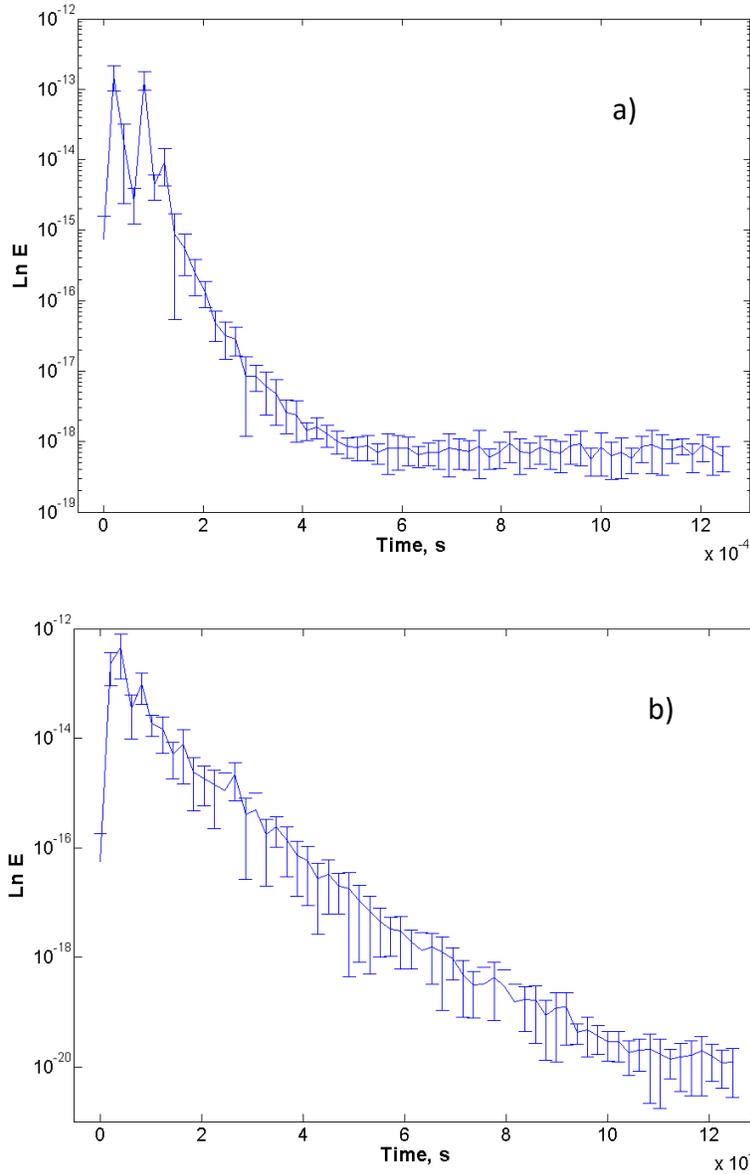


Figura 9. Difusión de la energía de las señales ultrasónicas en función del tiempo a) 500 kHz ondas a compresión y b) 250kHz de ondas a cortante en el sistema cementicio CPO.

Los ajustes de estas curvas de difusión de la energía con base en la ecuación 3 se obtuvieron para todos los sistemas, en específico se relacionó la disipación de los sistemas que contienen adiciones minerales con el contenido de alúmina de los especímenes (Figura 10). La disipación obtenida de los ajustes de las gráficas de difusión de la energía, disminuye conforme se incrementa el contenido de alúmina de los sistemas, es decir existe una menor

disipación de la energía conforme incrementamos el contenido de alúmina de los sistemas cementicios.

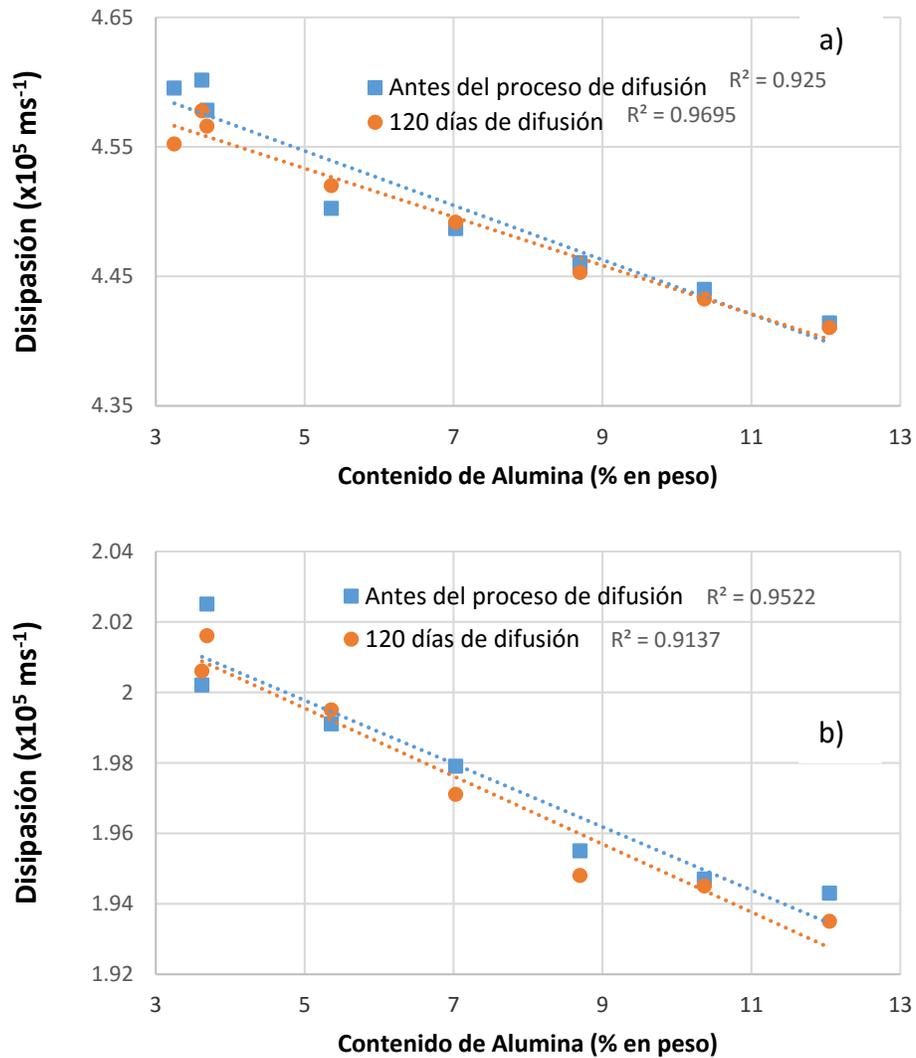


Figura 10. Disipación de la energía de las señales ultrasónicas del transductor de a) 500 kHz de ondas a compresión y b) 250 kHz de ondas a cortante con respecto al contenido de alúmina de los sistemas cementicios.

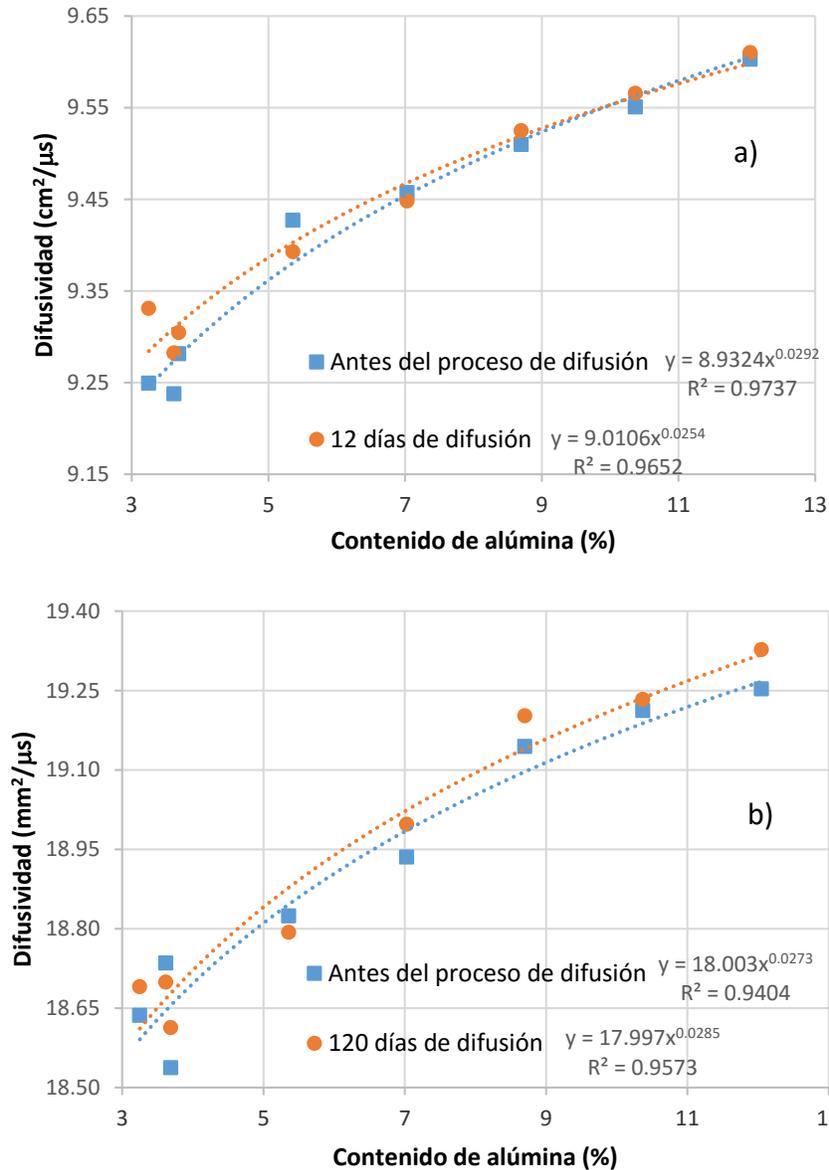


Figura 11. Difusividad de la energía de las señales ultrasónicas del transductor de a) 500 kHz de ondas a compresión y b) 250 kHz de ondas a cortante con respecto al contenido de alúmina de los sistemas cementicios

Lo anterior podría estar relacionado al efecto del ligado de iones cloruro que permiten una mejor transmisión de las ondas ultrasónicas sin que se presente una alta dispersión de la energía. Dicho de otra manera, debido a que el frente de penetración en los sistemas que contienen alto porcentaje de alúmina es poco profundo, el efecto de los iones cloruros sobre el material no afecta considerablemente; es por esto que los ajustes de las figuras 10 y 11

presentaron mayores variaciones de los coeficientes ultrasónicos en los sistemas que contienen bajo contenido de alúmina después de 120 días del inicio del proceso difusivo con respecto a un estado inicial sin cloruros.

En cuanto a los coeficientes de difusividad ultrasónica, la relación entre los coeficientes obtenidos y el contenido de alúmina de los sistemas cementicios para los dos tipos de transductores fue del tipo potencial, es decir a mayor contenido de alúmina el coeficiente de difusividad ultrasónica se incrementa de manera potencial (Figura 11). Los coeficientes de difusividad ultrasónica para el transductor de 250 kHz de ondas a cortante presentaron incrementos de su valor en el estado inicial (antes del proceso difusivo) con respecto a 120 días de difusión de iones cloruro, lo cual indica una mejor propagación de las ondas ultrasónicas, posiblemente debido a la formación de sal de Friedel.

Los coeficientes presentaron valores más altos para la frecuencia de 250 kHz con respecto al de 500 kHz, debido a una mejor transmisión de ondas de baja frecuencia cuyo contenido de energía es mayor y por lo tanto presentan una menor disipación (Figura 10). Es evidente el efecto que tiene la ceniza volante sobre el parámetro de difusividad de las ondas ultrasónicas, incluso antes del inicio de la difusión de iones cloruro, por lo cual se puede decir que el tamaño y morfología de dichas partículas y el efecto que tiene sobre la reacción puzolánica con el hidróxido de calcio tiene influencia sobre la propagación de las ondas. La ceniza volante en el material está propiciando un medio más rígido que facilita la propagación de las ondas ultrasónicas.

#### **4.CONCLUSIONES**

El incremento en el contenido de alúmina de los sistemas cementicios es directamente proporcional a la componente corta del tiempo de relajación  $T_2$  de RMN.

La reducción del coeficiente de difusión de iones cloruro en sistemas cementicios que contiene ceniza volante con respecto al sistema control (CPO) se debe principalmente a ligado químico de los iones cloruro con la alúmina libre de los especímenes, es decir a mayor cantidad de ceniza volante menor coeficiente de difusión. En el caso de los especímenes que contiene humo de sílice la reducción del coeficiente de difusión se debe al ligado físico por adsorción de iones sobre las paredes de los poros del material debido a un refinamiento del tamaño de los poros.

El coeficiente de disipación de las ondas ultrasónicas se reduce conforme se incrementó el contenido de alúmina de los sistemas cementicios, esta relación es más evidente después de 120 días de exposición de los especímenes a difusión de iones cloruro. En cuanto a los coeficientes de difusividad, la tendencia que mostraron fue de un incremento en su valor de manera potencial conforme se incrementa el contenido de alúmina de los sistemas cementicios.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Ramírez-Ortiz agradece la colaboración de los alumnos de la licenciatura en ingeniería civil del Tecnológico de Oaxaca, Héctor Quiroz, Aurelio Moreno Reyes y Alejandra Ojeda por su apoyo en el proceso de extracción de polvos para obtención de los perfiles de concentración de iones cloruro. También agradece a los alumnos Erika Méndez y Oscar Hernández por su colaboración en el proceso de titulación potenciométrica de los iones cloruro.

## REFERENCIAS

- Anugonda, P., Wiehn, J. S., & Turner, J. A. (2001). Diffusion of ultrasound in concrete. *Ultrasonics*, 39(6), 429–435. doi:10.1016/S0041-624X(01)00077-4
- Bentz, D. P., Garboczi, E. J., Haecker, C. J., & Jensen, O. M. (1999). Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. doi:10.1016/S0008-8846(99)00163-5
- Biwa, S. (2001). Independent dispersión and wave attenuation in viscoelastic composites. *Mechanics of Materials*, 33(11), 635–647. doi:10.1016/S0167-6636(01)00080-1
- Coates, G., Xiao, L., & Prammer, M. (1999). NMR logging: principles and applications. Haliburton Energy Services. doi:10.1002/cmr.1029
- Díaz-Díaz, F., Cano-Barrita, P. F. d. J., Balcom, B. J., Solís-Nájera, S. E., & Rodríguez, A. O. (2013). Embedded NMR sensor to monitor compressive strength development and pore size distribution in hydrating concrete. *Sensors (Switzerland)*, 13(12), 15985–15999. doi:10.3390/s131215985
- Ishimaru, A. (1999). *Wave propagation and dispersión in random media (Vol. 12)*. John Wiley & Sons.
- Korb, J. P. (2011). Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media. *New Journal of Physics*, 13. doi:10.1088/1367-2630/13/3/035016
- Meiboom, S., & Gill, D. (1958). Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 688–91.
- Molero, M., Segura, I., Hernández, M. G., Izquierdo, M. A. G., & Anaya, J. J. (2011). Ultrasonic wave propagation in cementitious materials: A multiphase approach of a self-consistent multiple scattering model. *Ultrasonics*, 51(1), 71–84. doi:10.1016/j.ultras.2010.06.001
- Nazarchuk, Z., Skalskyi, V., & Serhiyenko, O. (2017). Propagation of elastic waves in solids. In *Acoustic Emission* (pp. 29–73). Springer.
- NT BUILD-443. (1995). Concrete Hardened: Accelerated chloride penetration. Nordtest method Finland, 1–5.
- Panzer, T. H., Christoforo, A. L., de Paiva Cota, F., Ribeiro Borges, P. H., & Bowen, C. R. (2011). Ultrasonic Pulse Velocity Evaluation of Cementitious Materials. In *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*. doi:10.5772/17167

- Punurai, W., Jacobs, L. J., Kurtis, K. E., Jarzynski, J., & Qu, J. (2006). Characterization of entrained air voids using scattered ultrasound. In AIP Conference Proceedings (Vol. 820 II, pp. 1335–1342). doi:10.1063/1.2184679
- Ramezani-pour, A. A., & Malhotra, V. M. (1995). Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 17(2), 125–133. doi:10.1016/0958-9465(95)00005-W
- Ramírez-Ortíz, A. E., Castellanos, F., & Cano-Barrita, P. F. J. (2018). Ultrasonic Detection of Chloride Ions and Chloride Binding in Portland Cement Pastes. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 12(1). doi:10.1186/s40069-018-0254-7
- Suryavanshi, A. K., Scantlebury, J. D., & Lyon, S. B. (1996). Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 26(5), 717–727. doi:10.1016/S0008-8846(96)85009-5
- Talero, R. (2012). Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, 33, 164–180. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.040
- Talero, R., Delgado, A., Pedrajas, C., & Trusilewicz, L. (2011). Formación de la sal de Friedel de origen puzolana y de origen cemento Portland ordinario Estudio comparativo por DRX. Diferenciación cinética. *Ingeniería Química (Spain)*, 43, 64–69.
- Thomas, M. D. a, Hooton, R. D., Scott, a., & Zibara, H. (2012). The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 1–7. doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.001
- Torres-Luque, M., Bastidas-Arteaga, E., Schoefs, F., Sánchez-Silva, M., & Osma, J. F. (2014). Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges. *Construction and Building Materials*. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.06.009
- Weaver, R. (1998). Ultrasonics in an aluminum foam. *Ultrasonics*. doi:10.1016/S0041-624X(97)00064-4
- Weaver, R. L., & Sachse, W. (1995). Diffusion Of Ultrasound In A Glass Bead Slurry. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 97(4), 2094–2102. doi:10.1121/1.412002
- Zhang, Y. M., Sun, W., & Yan, H. D. (2000). Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites*. doi:10.1016/S0958-9465(00)00044-5

**CAPÍTULO 5. MONITOREO NO DESTRUCTIVO POR MEDIO DE  
ULTRASONIDO Y RELAXOMETRÍA POR RESONANCIA  
MAGNÉTICA DEL EFECTO DE IONES CLORURO DURANTE LA  
HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO**

A. E. Ramirez<sup>1</sup>, F. Castellanos<sup>1</sup> and P. F. de J. Cano-Barrita<sup>1</sup>

# **MONITOREO NO DESTRUCTIVO POR MEDIO DE ULTRASONIDO Y RELAXOMETRÍA POR RESONANCIA MAGNÉTICA DEL EFECTO DE IONES CLORURO DURANTE LA HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO**

A.E. Ramirez<sup>1</sup>, F. Castellanos<sup>1</sup> and P.F. de J. Cano-Barrita<sup>1</sup>

1 CIIDIR Unidad Oaxaca-Instituto Politécnico Nacional, Hornos No. 1003, Colonia Noche Buena, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, México, C.P. 71230.

## **Resumen**

Los iones cloruro son la principal causa de daño en las estructuras de concreto reforzado ya que generan la corrosión del acero de refuerzo. Este trabajo evalúa los cambios en los espectros ultrasónicos a través de la transformada de Fourier, tiempos de relajación de resonancia magnética y bandas del espectro de Infrarrojo debido a la presencia de iones cloruro en el agua de mezclado durante las primeras horas de hidratación de pastas de cemento. Las pastas de cemento fueron elaboradas con una relación agua/cemento en peso de 0.55, para lo cual se usaron dos sistemas cementicios: 100% cemento Portland ordinario y un remplazo de 40% de cemento por ceniza volante clase F. Los resultados muestran cambios en la estructura porosa del material debido a la generación de Sal de Friedel, producto de la reacción de los iones cloruro con los aluminatos de la pasta de cemento hidratada, los cuales fueron relacionados con las variaciones de energía y frecuencia media ponderada de los espectros de Fourier, así como con cambios en los tiempos de relajación  $T_2$  de resonancia magnética.

Keywords: cement paste, ultrasound, magnetic resonance, chlorides, cement hydration

## 1. INTRODUCCIÓN

Los iones cloruro reaccionan químicamente con la fase AFm de las pastas hidratadas y con la alúmina libre presente en el material por la inclusión de adiciones minerales en la mezcla. Al reaccionar, los iones quedan ligados a la matriz cementicia generando principalmente sal de Friedel, impidiendo que sigan penetrando por el sistema de poros. La capacidad de ligado de los materiales cementicios depende principalmente de la composición química de los materiales utilizados para su elaboración (Luping & Nilsson 1993; Thomas et al. 2012; Talero 2012), en especial influye la cantidad de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) del sistema. Los estudios de la presencia de iones cloruro en materiales base cemento mediante técnicas no destructivas incluyen principalmente el electrodo selectivo de iones, resistividad eléctrica y sensores de fibra óptica (Torres-Luque, Bastidas-Arteaga, Schoefs, Sánchez-Silva, et al. 2014). Adicionalmente se cuentan con estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) que identifican la presencia de iones cloruro en materiales base cemento (Barberon et al. 2005; Cano et al. 2002) y su ligado a partir de la formación de sal de Friedel (Jones et al. 2003; Yu and Kirkpatrick 2001). Sin embargo, la observación directa del núcleo  $^{35}\text{Cl}$  requiere de alto campo debido a la baja sensibilidad de este núcleo, lo cual lo hace su medición difícil en sistemas convencionales de bajo campo que utilizan magnetos permanentes.

El uso de técnicas no destructivas para la caracterización de materiales base cemento supone varias ventajas con respecto a los métodos convencionales, tales como reducción de tiempo de prueba, menores costos y mayor versatilidad. El ultrasonido se ha desarrollado desde hace 50 años en la caracterización tanto en estado fresco (Labouret et al. 1998) como endurecido de este tipo de materiales (Armenta 2009); siendo la velocidad de pulso ultrasónico (UPV) el parámetro más utilizado por su simplicidad al relacionar el tiempo en que tarda en viajar la onda ultrasónica en el material con la distancia recorrida (Grantham 2003).

La UPV ha servido para estudiar principalmente la evolución de resistencia a la compresión (Yang et al. 2009; Yilmaz et al. 2014; Bogas et al. 2013; Cano-Barrita et al. 2015), determinar la relación agua/cemento, el fraguado inicial (Robeyst et al. 2009; Reinhardt & Grosse 2004; Trtnik et al. 2008), el módulo de elasticidad dinámico (Dimter et al. 2016; Haach et al. 2015) y la porosidad (Lafhaj et al. 2006; Punurai et al. 2006). Durante la propagación de la onda

ultrasónica a través del material, esta interactúa con el medio y obtiene información relacionada con sus constantes elásticas y densidad (Armenta 2009). Adicionalmente, se han utilizado otros parámetros ultrasónicos tales como dispersión (W. Punurai et al. 2007), atenuación y velocidad de fase (Villarreal et al. 2015) principalmente para medir deterioro de las estructuras generado por agrietamiento, corrosión, daños por temperatura y carga entre otros.

El análisis de patrones dentro del espectro de Fourier ha sido empleado en la caracterización de pastas de cemento durante las primeras horas de hidratación (Trtnik & Gams 2013; De Belie et al. 2005; Voleišien & Voleišis 2008; Robeyst et al. 2009), encontrándose regiones de baja y alta frecuencia características que se presentan a diferentes etapas del endurecimiento del material. Trtnik and Gams (2013) propusieron un parámetro adimensional que relaciona las regiones de baja y alta frecuencia del espectro de Fourier adquirido a diferentes edades del proceso de hidratación. Establecieron curvas de dicho parámetro donde identificaron los estados del endurecimiento de la pasta. Dichos resultados los correlacionaron con el fraguado inicial de las pastas y el inicio de las reacciones de hidratación con base en los cambios de temperatura de los especímenes desde el contacto del agua con el cemento. Las regiones delimitadas por los cambios en su parámetro de la señal coinciden con el inicio del endurecimiento de la pasta y el fraguado inicial.

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) aplicados al proceso de hidratación de materiales base cemento se enfocan principalmente en los cambios de la estructura de poros del material debido a la formación de productos de hidratación (Díaz-Díaz et al. 2013; Halperin et al. 1994; Lahajnar et al. 1977; Yu & Kirkpatrick 2001). Las componentes del tiempo de relajación de la magnetización transversal ( $T_2$ ) están asociadas a cambios en la estructura porosa del material, con lo cual se puede inferir su distribución de poros.

La presente investigación estudia la presencia de iones cloruro durante las primeras horas de hidratación de pastas de cemento en dos sistemas cementicios: cemento Portland ordinario (OPC) y cemento Portland + 40% ceniza volante clase F (40FA) con diferentes capacidades de ligado de iones cloruro. Para la caracterización ultrasónica del proceso de hidratación y ligado de iones cloruro se utilizó la frecuencia media pesada (FMP), la energía de las señales en el tiempo y la velocidad de pulso ultrasónico. Dichos parámetros se correlacionaron con

cambios de temperatura y el fraguado inicial obtenido mediante la aguja de Vicat. Además, se utilizaron mediciones de Resonancia Magnética Nuclear (NMR), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos de las mediciones ultrasónicas.

## **2. MATERIALES Y MÉTODO**

### **2.1. Materiales y elaboración de pastas de cemento**

Se emplearon dos sistemas cementicios en la experimentación, una pasta OPC que fue elaborada con 100% de cemento Portland ordinario 30RS y una pasta 40FA con un remplazo parcial de 40% de OPC por ceniza volante clase F. La relación a/c fue de 0.55 en peso. Las composiciones de óxidos principales del cemento portland 30 RS (OPC) y la ceniza volante clase F se muestran en la Tabla 1. Los especímenes elaborados para cada solución de NaCl utilizada en el mezclado se muestran en la Tabla 2. En el caso de las pastas donde se utilizaron las soluciones de NaCl, se restó el peso del NaCl que contenía la solución para mantener la misma relación a/c en todas las pastas.

El mezclado de los materiales se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C305 (2011) . Después del mezclado se llenaron con pasta de cemento dos moldes prismáticos de acrílico con dimensiones de 80.0 mm x 80.0 mm x 32.5 mm. El primer espécimen se utilizó para el monitoreo de la evolución de la temperatura y el segundo para las mediciones ultrasónicas. Cada molde se llenó en dos capas y se compactó mediante la aplicación de golpes en su base con el fin de eliminar la mayor cantidad de aire atrapado.

Para los experimentos de resonancia magnética, se prepararon especímenes cilíndricos de 35 mm de diámetro por 35 mm de alto por cada sistema cementicio en moldes de vidrio (el vidrio no produce señal del NMR). Se analizaron cinco soluciones de NaCl con concentraciones 0.0, 0.7, 1.4, 2.1 y 2.8 mol/L. Se elaboraron 5 pastas de cemento por cada sistema cementicio con tres replicas cada uno, dando un total de 15 especímenes.

**Tabla 1. Composición de óxidos principales**

<b>Óxido</b>	<b>OPC % en peso</b>	<b>FA % en peso</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21.07	62.28
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.69	20.38
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.5	4.09
<b>CaO</b>	61.93	4.68
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.97	0.94
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.1	0.38
<b>MgO</b>	1.83	0.98
<b>MnO</b>	0.08	0.09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.09	0.31
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.3	0.99
<b>PPI a 1000 °C</b>	4.38	3.43

**Tabla 2. Composición química de pastas de cemento**

<b>Sistema</b>	<b>Agua de Mezclado</b>	<b>Descripción</b>
<b>P1</b>	Cl 0.0	100 % OPC y agua desionizada
	Cl 1.4	100 % OPC y solución de NaCL 1.4 mol/L
	Cl 2.8	100 % OPC y solución de NaCL 2.8 mol/L
<b>P2</b>	Cl 0.0	60% OPC, 40% CV y agua desionizada
	Cl 1.4	60% OPC, 40% FA y solución de NaCL 1.4 mol/L
	Cl 2.8	60% OPC, 40% FA y solución de NaCL 2.8 mol/L

## 2.2 Método

### 2.2.1 Evolución de temperatura y fraguado inicial

La evolución de temperatura durante el periodo de prueba se monitoreó de manera continua a intervalos de tres minutos mediante un sensor DOSTMANN serie P700 (Dostmann electronic GmbH, Wertheim, Germany). El sensor se colocó al centro del espécimen, a la misma profundidad donde se ubicaron los transductores (Figura 1). De manera simultánea al registro de temperatura, se efectuaron mediciones del tiempo de fraguado inicial de la pasta por medio de la aguja de Vicat, de acuerdo con la Norma ASTM C 191 (2014).

### **2.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

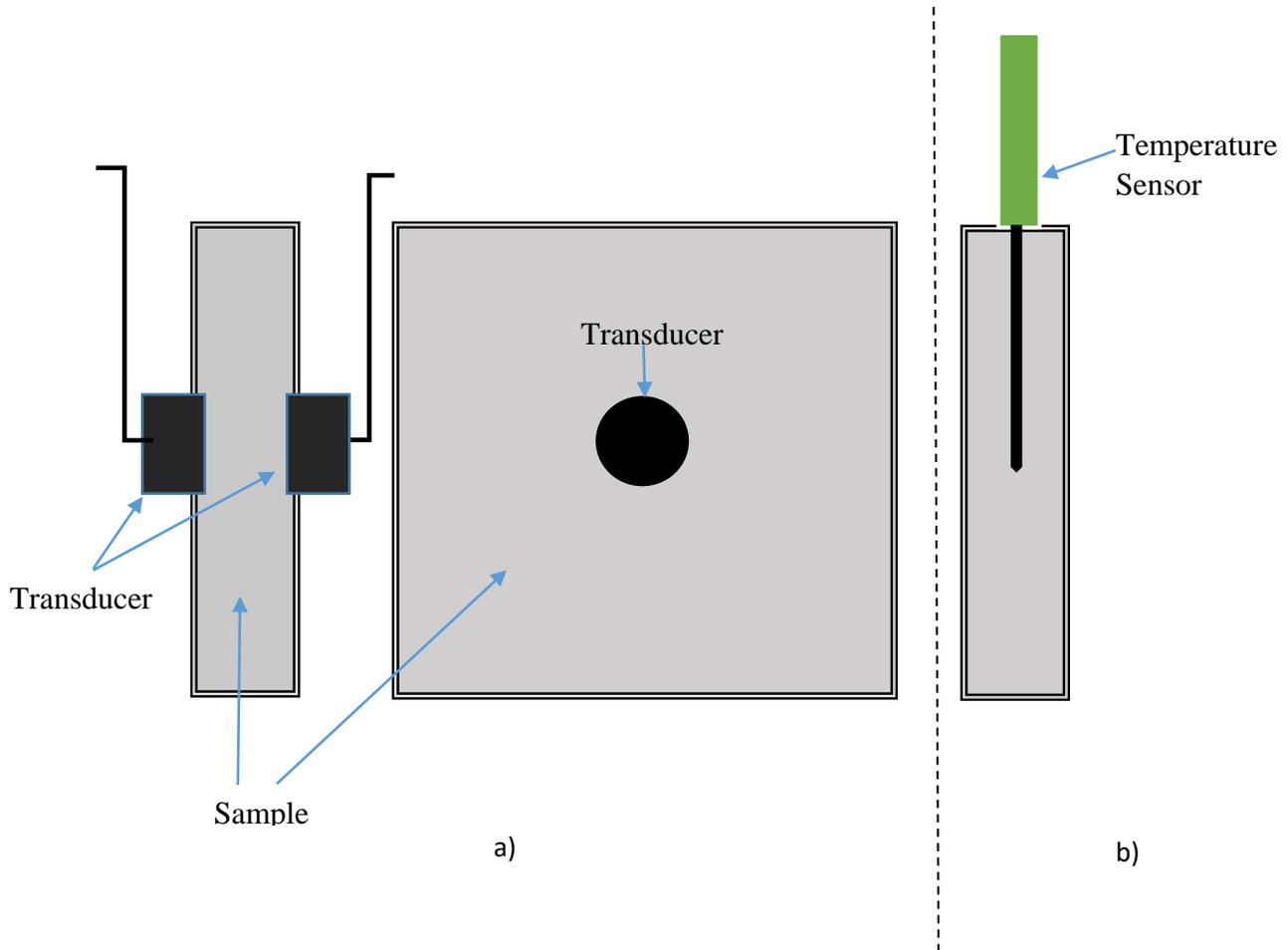
Los espectros de infrarrojo de las pastas de cemento se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR Nicolet 6700 (Thermoscientific, Waltham, USA), con ATR de diamante, con una resolución de  $0.48\text{ cm}^{-1}$  y 64 escaneos. Las primeras mediciones se realizaron en las pastas en estado fresco después de un minuto de mezclado de los materiales y para seis edades de hidratación, las cuales se eligieron en función de los cambios observados en los análisis de las señales ultrasónicas. Las muestras de pasta obtenidas durante la hidratación se molieron en presencia de alcohol isopropílico para detener las reacciones de hidratación y se colocaron dentro de bolsas de plástico selladas durante dos días. Posteriormente, las muestras se secaron en un horno a  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  hasta obtener peso constante. Después las muestras se tamizaron por la malla número 100 y se colocaron en un desecador con gel de sílice y cal sodada durante tres días hasta el día de prueba.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido**

Se elaboraron muestras de pastas de cemento de los dos sistemas cementicios en estudio y de las 2 concentraciones de NaCl empleadas durante el mezclado de los materiales. Las muestras fueron cilíndricas de 25 mm de diámetro y 10 mm de altura, las cuales fueron colocadas 24 horas después del mezclado dentro de un desecador saturadas con alcohol isopropílico durante una semana antes de ser acondicionadas para ser observadas en el SEM.

Las muestras se colocaron dentro de un molde de silicón y se recubrieron con resina epóxica para pruebas de SEM, evitando la incorporación de burbujas de aire. La resina se dejó endurecer por 48 horas. Una vez que la resina endureció, se procedió a cortar los especímenes y posteriormente se pulieron con lija gruesa (lija de 220 micras) en la cara que se expuso a la cortadora. Después, se comenzó a lijar y pulir en secuencia de fineza de grano de la lija, aplicando lubricante en la cara a pulir. Al finalizar de pulir con las hojas de lija, se procedió a pulir con pasta de diamante (3, 1, y 0.25 micras) usando papel especial para pulir lentes.

Antes de iniciar con la observación de imágenes en el microscopio, se colocaron las muestras en baño ultrasónico con alcohol isopropílico para retirar el exceso de resina en la superficie de los especímenes.



*Figura 1 Disposición de a) Transductores para las mediciones ultrasónicas y b) Sensor de temperatura.*

#### **2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Se utilizó la resonancia magnética del  $^1\text{H}$  para observar de manera indirecta cambios microestructurales producidos por los cloruros durante la hidratación del cemento, similar a los cambios que se producen cuando la pasta de cemento se carbonata y cambian las

propiedades de relaxividad de la superficie de los poros (Cano-Barrita et al. 2017). Los especímenes fueron medidos mediante un espectrómetro Maran DRX HF 12/50 de NMR (Oxford Instruments Ltd, Abingdon, Oxford, UK) operando a 12.9 MHz. Se utilizó la Técnica Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) (Meiboom & Gill 1958) para obtener el decaimiento de la magnetización transversal. El decaimiento fue ajustado a un decaimiento biexponencial para obtener la amplitud de la señal y las constantes de decaimiento. La amplitud de la señal es proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra, mientras que el tiempo de relajación  $T_2$  es afectados por la estructura porosa del material. Se sabe que la rapidez de decaimiento ( $1/T_2$ ) es proporcional a la relación superficie/volumen (S/V) del sistema poroso (Coates et al. 1999), de acuerdo con la ecuación 1:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} \quad \text{Eq.1}$$

Donde  $\rho$  es el coeficiente de relaxividad que depende de la composición química de la superficie de los poros o en este caso, de la superficie de los cristales de Sal de Friedel producida entre los iones cloruro y los productos de la hidratación del cemento.

### **2.2.5. Adquisición y procesamiento de las señales ultrasónicas**

Las señales ultrasónicas se generaron con un emisor de pulsos modelo 7077 (Olympus Corporation, Tokio, Japan) con un voltaje del pulso de 200 V. El disparador del pulso emitido fue externo generado por un osciloscopio Handyscope HS3 (TiePie Engineering, Sneek, The Netherlands), mediante un pulso cuadrado con una frecuencia de repetición de 100 Hz. Se utilizó el modo de transmisión directa para el registro de las señales utilizando dos transductores de la serie V151-RB con una frecuencia central de 500 kHz de ondas de cortante. Las señales se tomaron de manera continua después del mezclado de las pastas con una frecuencia de muestreo de 25 MHz en intervalos de 10 minutos durante los primeros tres días de hidratación. Posteriormente se tomaron señales cada seis horas hasta los siete días.

Cada lectura es el promedio de 30 señales. Para cada una de estas señales discretas adquiridas, se calculó su energía como la suma de sus amplitudes al cuadrado (Eq 2):

$$E = \sum_{n=1}^N |x(t)|^2 \quad \text{Eq 2}$$

donde E es la energía de la señal y x(t) es la amplitud de la señal en el tiempo t.

El análisis de las señales obtenidas en el dominio de la frecuencia se realizó mediante el cálculo de la transformada de Fourier, a partir de la cual se calculó la frecuencia media pesada por sus amplitudes en el intervalo de mayor amplificación (> 6 dB) de acuerdo con la función de transferencia de los transductores proporcionada por la ficha técnica (de 0.26 a 0.88 MHz). Las correlaciones obtenidas para la frecuencia media ponderada y la energía de las señales entre los diferentes especímenes de un mismo sistema cementicio para una concentración específica de NaCl, fue en promedio 0.998.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La hidratación del cemento Portland consta de cuatro o cinco estados definidos de manera un tanto arbitraria con base en las variaciones de rapidez de reacción en función del tiempo (Bullard et al. 2011). La rapidez de reacción se relaciona con la generación de calor durante la hidratación. Cada etapa de hidratación presenta diferentes mecanismos que definen la cinética de reacción, por lo que podemos considerar de manera general un periodo inicial de reacción, reacción lenta, aceleración de reacción y desaceleración de la reacción (Scrivener et al. 2015a; Bullard et al. 2011).

Los resultados de las pruebas convencionales permitieron una mejor interpretación y comprensión de las mediciones de las señales ultrasónicas, a continuación, se presentan los resultados más relevantes de dichas pruebas que servirán de contexto para la discusión del análisis de la respuesta ultrasónica y de resonancia magnética de los especímenes.

### 3.1 Evolución de temperatura y tiempos de fraguado de las pastas de cemento

Las reacciones de hidratación del cemento son reacciones químicas exotérmicas, la cantidad de calor liberado es un indicador de la velocidad y magnitud con la que ocurren dichas reacciones. La Figura 2 muestra las variaciones de temperatura de las distintas pastas de cemento estudiadas. La temperatura máxima que alcanzaron los especímenes durante la hidratación en condiciones isotérmicas fue mayor en los especímenes mezclados con soluciones de NaCl al 1.4M seguido de 2.8M y por último los especímenes de control mezclados con agua desionizada (NaCl 0.0). Dichos incrementos de temperatura iniciaron primero en las pastas mezcladas con la solución de 1.4 M seguido por la pasta control y poco después en las mezclas con 2.8M para los dos sistemas en estudio. El sistema OPC presentó mayores temperaturas que el sistema 40FA debido al reemplazo parcial de 40% de cemento por FA, lo cual tiene un efecto dilusivo sobre las reacciones de hidratación.

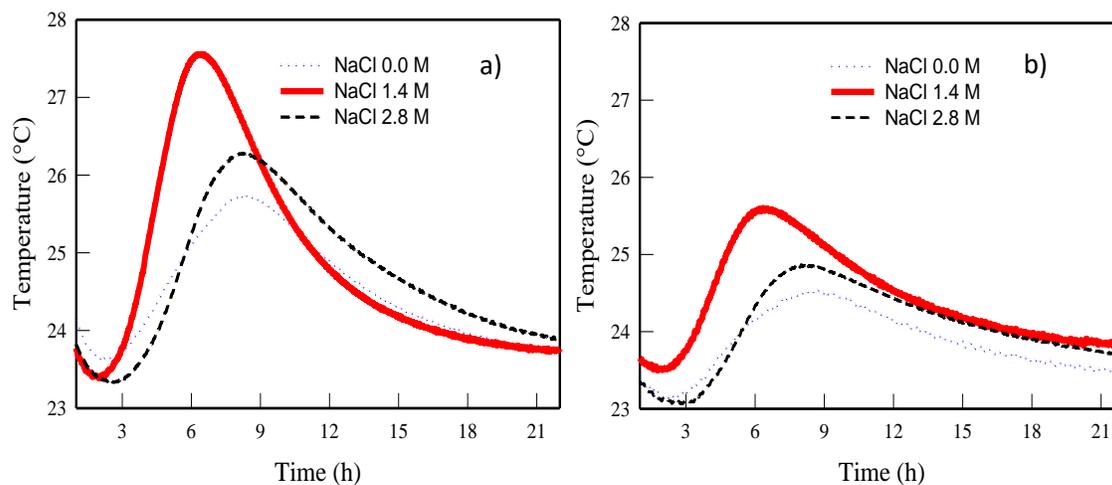


Figura 2. Variaciones de temperatura de los especímenes de pastas de cemento para los tres niveles de agua de mezclado empleados en el sistema a) OPC y b) 40FA.

Los tiempos de fraguado inicial obtenidos para todas las concentraciones de las soluciones de NaCl en ambos sistemas cementicios se presentan en la Figura 3. Los tiempos de fraguado inicial para el sistema OPC son menores en todos los casos comparados con el sistema 40FA, excepto para CL2.8. Es evidente el efecto de la adición de soluciones NaCl en los tiempos de fraguado para OPC, conforme se incrementa la concentración, los tiempos de fraguado

también incrementan. Podemos atribuir este efecto al exceso de iones cloruro hasta cierto nivel (1.4 mol/L, CL1.4) como un aditivo acelerante (Vangipuram Seshachar Ramachandran 1971) de los procesos de hidratación con respecto al control (CL0.0). A niveles de concentración mayores, el NaCl comienza a actuar como retardante del fraguado. Este fenómeno de retraso en el fraguado también se ha presentado en estudios realizados en lechadas de cemento para pozos petroleros (Rocha et al. 2012). Para el sistema 40FA, no se observa una tendencia clara del efecto de las soluciones del NaCl sobre los tiempos de fraguado inicial, en principio por el alto nivel de sustitución de OPC por FA (40%) que reduce la cantidad de productos de hidratación (CSH principalmente), generando diferencias en la cinética de hidratación de ambos sistemas. Sin embargo, concentraciones de CL0.7 a CL 2.1 presentan ligeramente tiempos de fraguado inicial menores comparados con el control CL0.0 y CL 2.8.

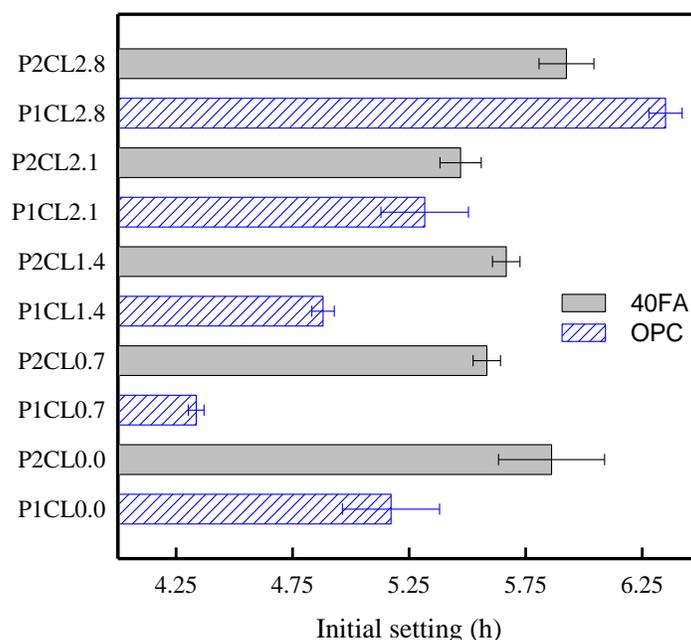


Figura 3. Tiempos de fraguado inicial para las pastas OPC y 40FA

### 3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Para comparar el efecto de los iones cloruro sobre el proceso de hidratación de las pastas de cemento se analizaron los espectros de IR a 24 horas, los cuales muestran que las regiones

correspondientes a la sílice polimerizada , asociada a la formación de silicato hidratado de calcio (C-S-H), con una banda de número de onda en el rango de 900-1050  $\text{cm}^{-1}$  (Ylmén et al. 2009; Mollah et al. 2000; Choudhary et al. 2015) y la banda de sulfatos  $\text{SO}_4$  correspondiente a la formación de etringita, de 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  (Mollah et al. 2000) presentan una mayor rapidez en la absorción de estos números de onda en los especímenes que contienen cloruros con respecto a los especímenes control mezclados con agua desionizada (Figura 4). La tendencia que sigue el crecimiento de la sílice polimerizada es ligeramente más rápida y con mayor amplitud para las pastas mezcladas con las soluciones de 1.4M seguido de 2.8M para el sistema OPC; para el sistema 40FA no se observaron diferencias significativas entre las pastas mezcladas con las soluciones de NaCl.

Con base en la amplitud de absorción de las bandas de sílice polimerizada y sulfatos se puede estimar que se presenta una mayor rapidez de reacción de hidratación en presencia de cloruros. Además, el remplazo parcial de OPC por FA en la elaboración de las pastas reduce la cantidad de hidróxido de calcio que se forma y la banda asociada al agua capilar (3398-3408  $\text{cm}^{-1}$ ) presentó una mayor absorción en los especímenes mezclados con soluciones de NaCl para los dos sistemas cementicios en estudio (Figura 5).

Lo anterior supone que la matriz cementicia de las pastas se forma más rápido en presencia de cloruros, primero en la concentración de 1.4M seguido de 2.8M (la distinción en el sistema 40FA no es evidente) y más lenta con agua desionizada; sin embargo, la estructura de las pastas presenta una mayor cantidad de agua capilar.

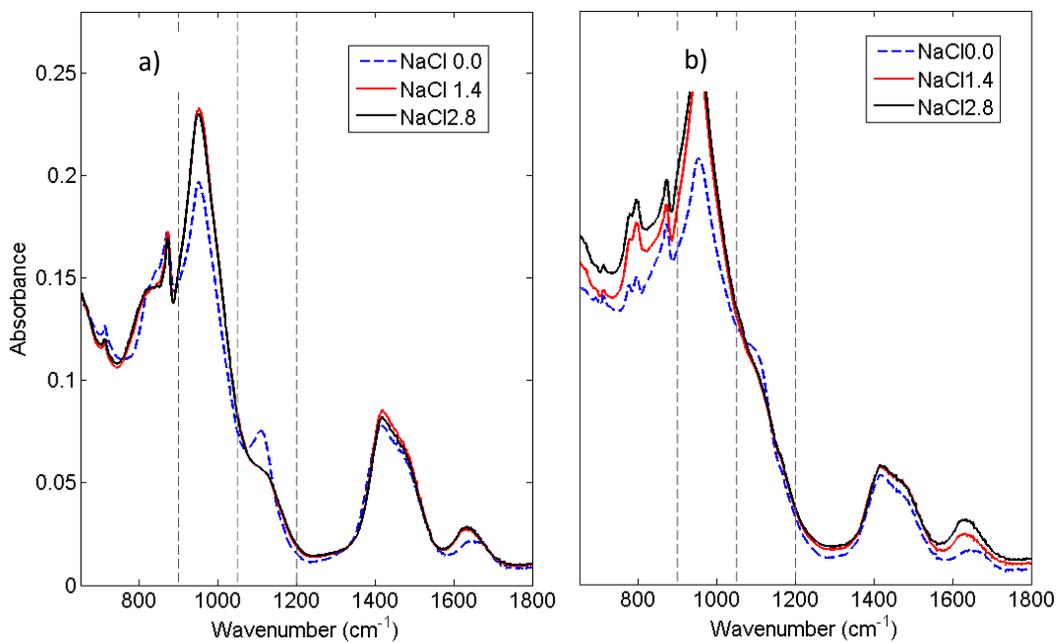


Figura 4. Espectros de IR de la región 650-1800  $\text{cm}^{-1}$  obtenidos 24 horas después del mezclado para los tres niveles de concentración de NaCl en el sistema OPC (a) y 40FA (b).

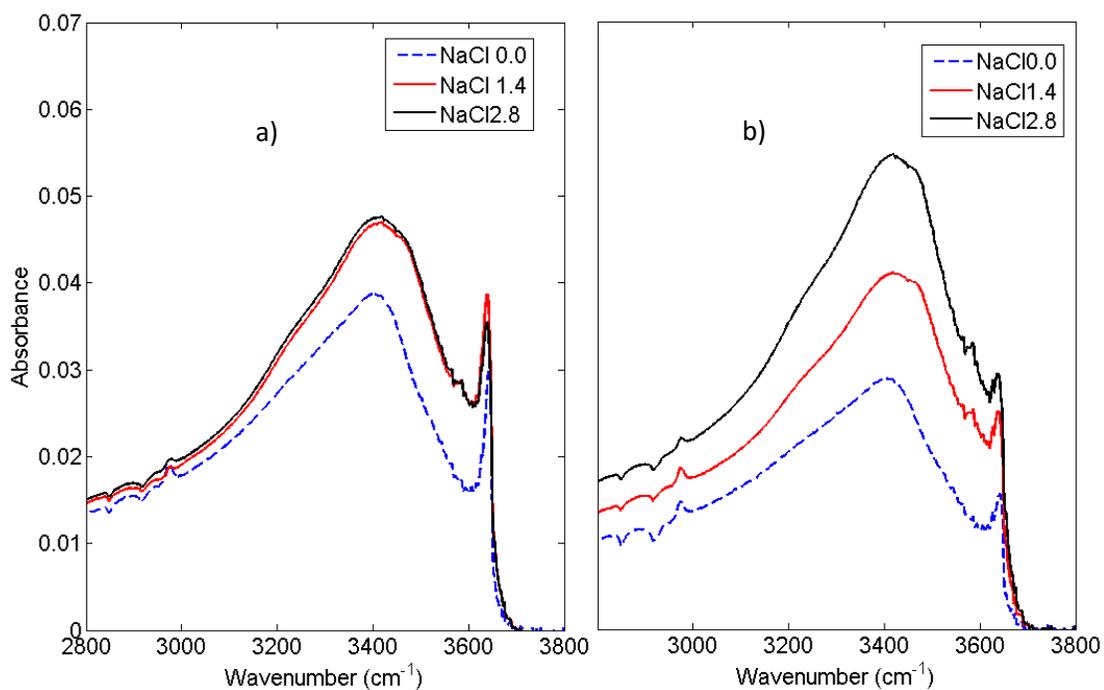
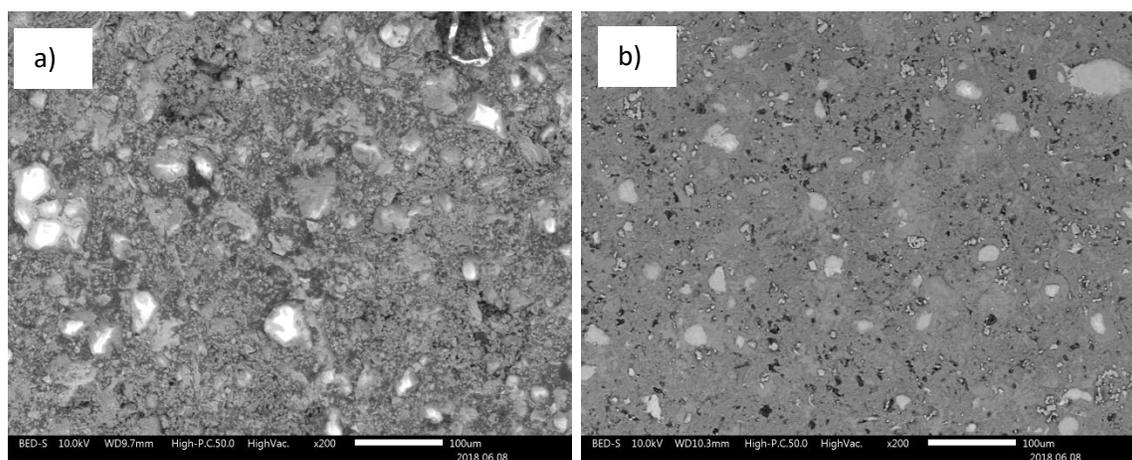


Figura 5. Espectros de IR de la región 2800-3800  $\text{cm}^{-1}$  obtenidos a las 24 horas después del mezclado para los tres niveles de concentración de NaCl en el sistema OPC (a) y 40FA (b).

### 3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las pastas de cemento después de 24 horas de hidratación muestra una matriz cementicia más densa para especímenes de pasta de cemento que contienen soluciones de NaCl (Figura 6). Sin embargo, se observó también que contienen una mayor cantidad de vacíos y formación de cristales de NaCl en la superficie pulida (Figura 7). La cristalización de la sal en el interior de la pasta de cemento podría estar generando esfuerzos de tensión en los poros capilares, lo cual se manifiesta en el micro agrietamiento observado en las pastas (Figura 8a). En las pastas con sustitución de cemento por ceniza volante se pudo observar la distribución de partículas esféricas huecas que constituyen a la ceniza volante, la cual sirve como filler durante los primeros días de hidratación de la pasta de cemento (Figura 8b). La Figura 9 muestra los cristales de Sal de Friedel producto de la reacción de los cloruros con los productos de la reacción de hidratación del cemento y con la alúmina presente en la ceniza volante.



*Figura 6. Micrografías obtenidas en el sistema OPC 24 horas después del mezclado para pastas mezcladas con la solución de NaCl al a) 0.0M y b) 2.8M.*

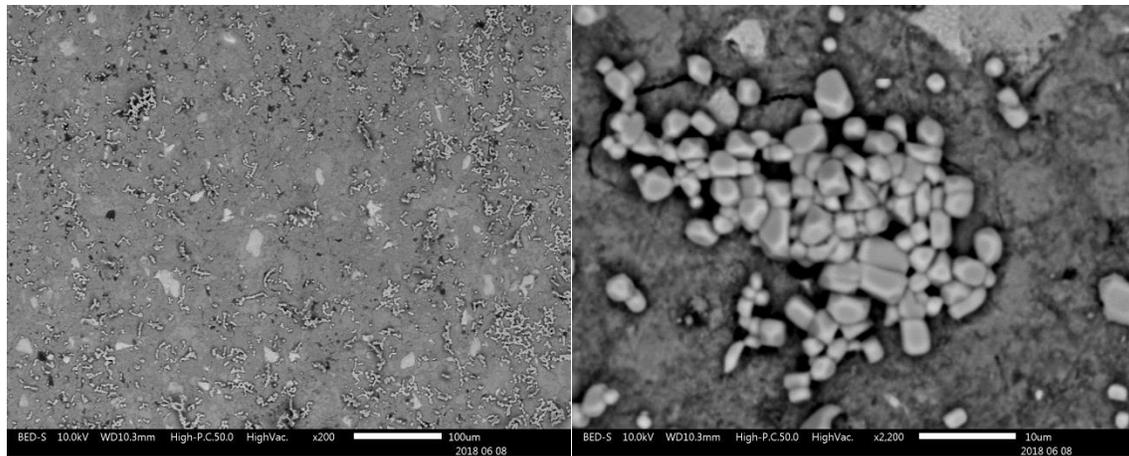


Figura 7. Micrografías de depósitos de sal en el sistema OPC 24 horas después del mezclado para pastas con solución de NaCl al 2.8 M.

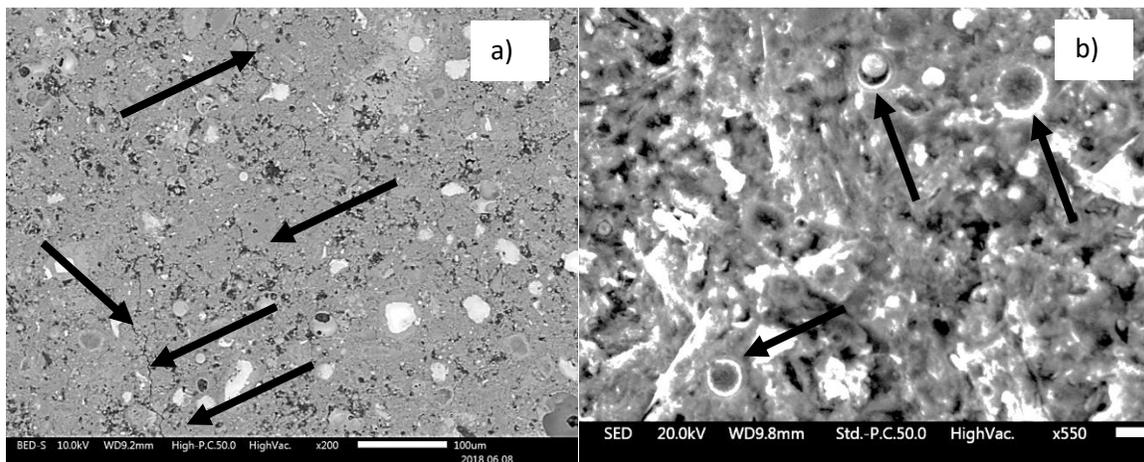


Figura 8. Micro agrietamiento del sistema 40FA mezclado con una solución de NaCl al 2.8 M (Las flechas indican la trayectoria del microagrietamiento) b) Partículas de ceniza volante

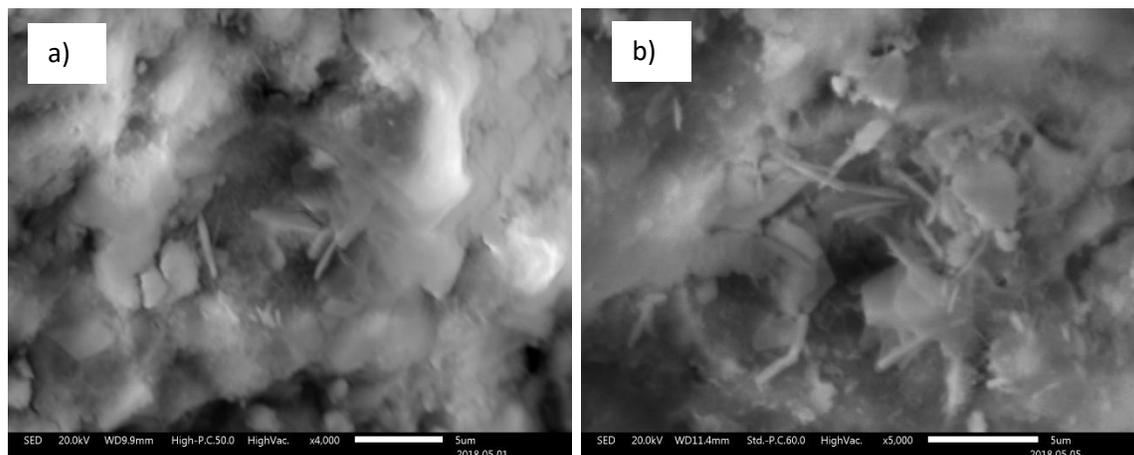


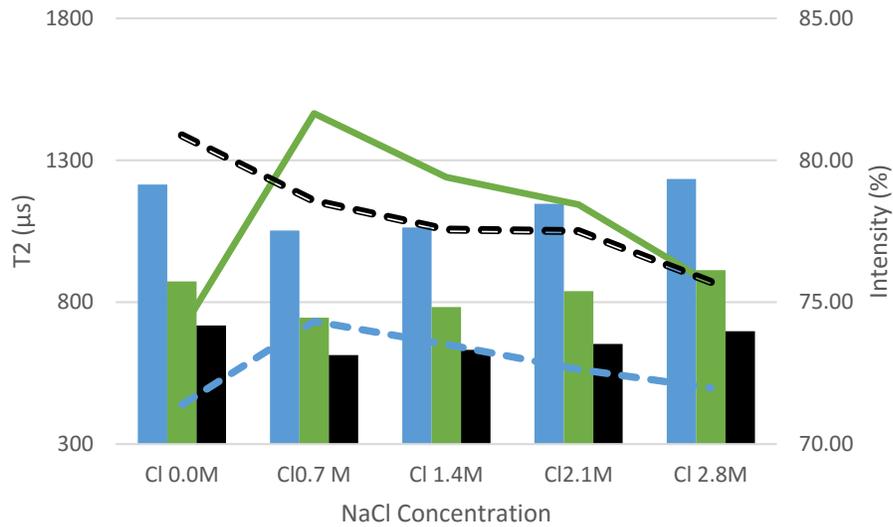
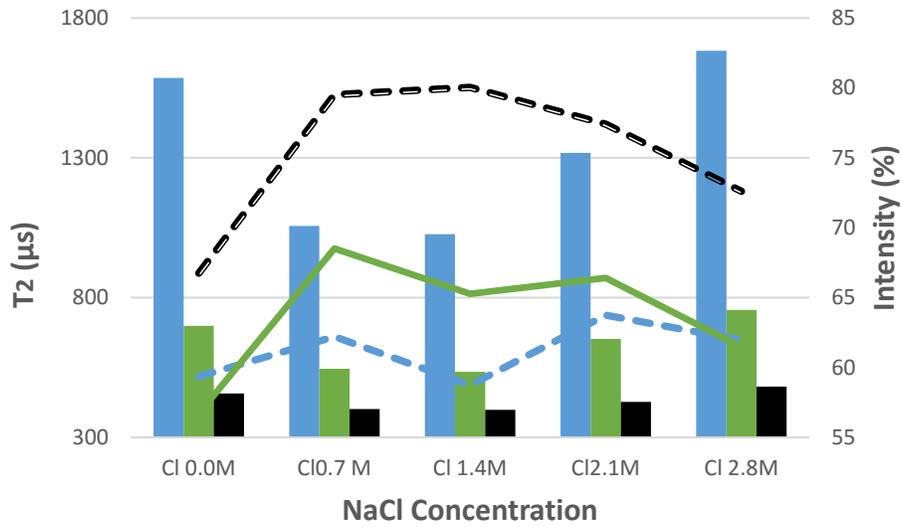
Figura 9. Cristales de sal de Friedel formados en a) sistema OPC y b) sistema 40FA

### 3.4 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Los resultados de las variaciones de la componente corta del tiempo de vida de la señal  $T_2$  de resonancia magnética nuclear durante la hidratación de las pastas de cemento se muestran en las Figuras 10 y 11. Estos tiempos están relacionados con el tamaño de los poros presentes en las pastas, asociando la componente corta del decaimiento con los poros pequeños (poros gel) y la componente larga del decaimiento con poros más grandes (poros capilares). Las intensidades de las contribuciones de cada uno de los tiempos de decaimiento calculados se relacionan con la cantidad de los núcleos de hidrogeno presentes en las pastas, es decir, es proporcional a cantidad de agua presente en cada tipo de poro.

Si analizamos los tiempos de decaimiento  $T_2$  de las pastas de cemento a las seis horas después del mezclado en ambos sistemas (OPC y 40FA), podemos observar que aquellas que alcanzaron primero el fraguado inicial presentan tiempos de decaimiento menores (tanto en la componente corta como en la larga), es decir presentan tamaño de poro más pequeño y en mayor abundancia (intensidad), indicando un mayor progreso en la formación de productos de hidratación. A las 24 horas se observa el mismo comportamiento, pero debido a la mayor hidratación, el  $T_2$  ha disminuido significativamente en el sistema OPC y en menor proporción en el sistema 40FA. Esto último se explica por la menor reactividad de la ceniza volante.

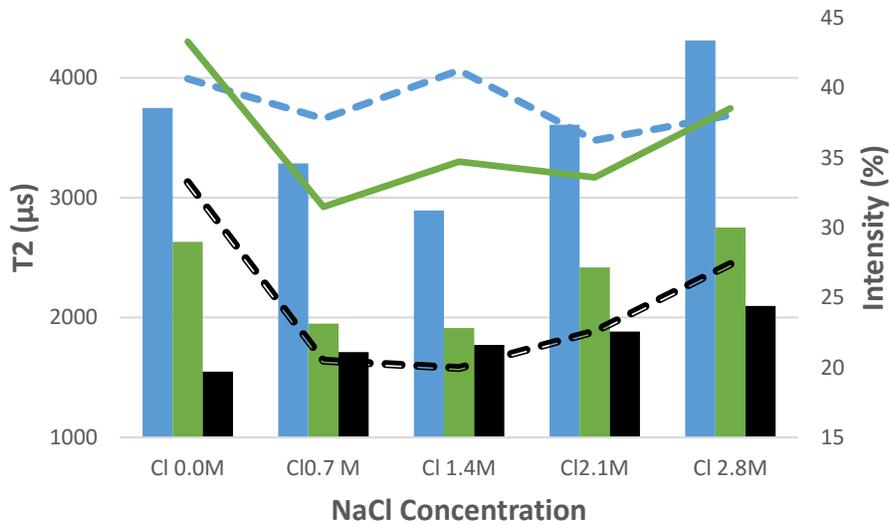
Los resultados a 7 días muestran reducción adicional del tiempo  $T_2$ , indicando el progreso de la hidratación que resulta en refinamiento de la porosidad. Sin embargo, con relación a la intensidad se observan diferentes tendencias, principalmente para el sistema 40FA. En caso del control, la intensidad de la componente corta es mayor, probablemente debido a la mayor generación de poros gel con un incremento de la hidratación.



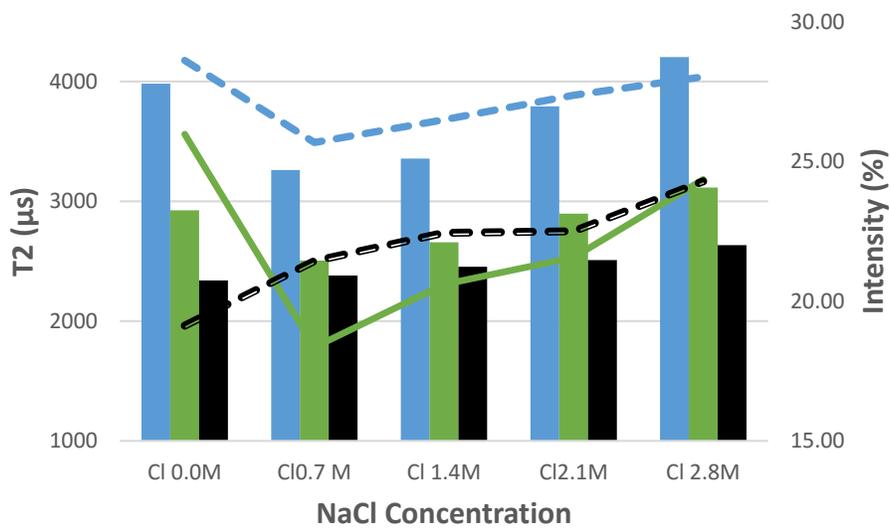
a)

b)

Figura 10. Componente corta del  $T_2$  e intensidad de la señal de NMR para el sistema a) OPC y b) 40FA en función de la concentración de la solución de NaCl utilizada para el mezclado. Nota: Barra azul 6 horas después del mezclado, barra verde 24 horas después del mezclado y barra negra 7 días después del mezclado. Las líneas representan las intensidades con las que contribuye a la señal cada componente, el color de la línea indica la edad a la que fue tomada.



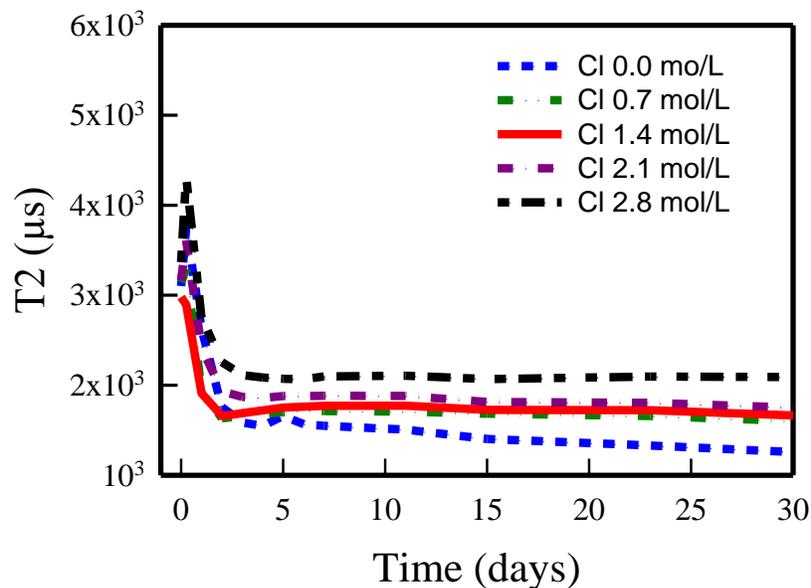
a)



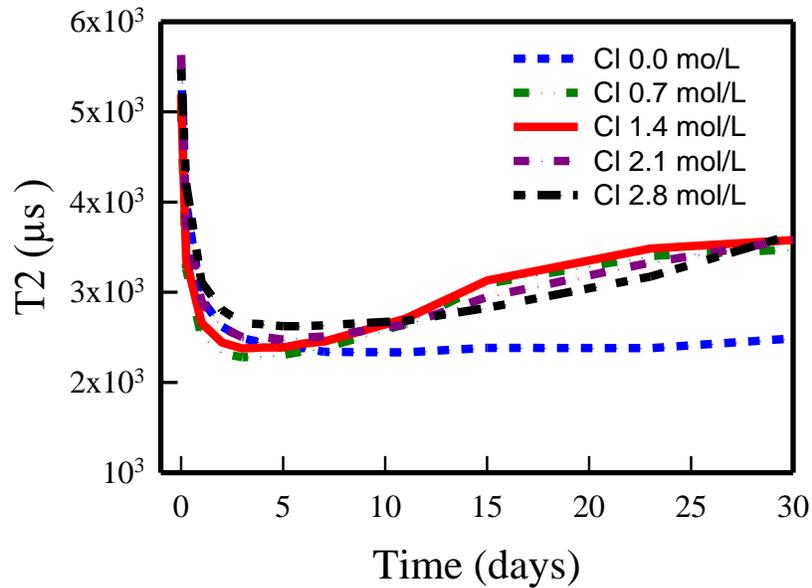
b)

Figura 11 Componente larga del  $T_2$  e intensidad de la señal de NMR para el sistema a) OPC y b) 40FA en función de la concentración de la solución de NaCl utilizada para el mezclado. Nota: Barra azul 6 horas después del mezclado, barra verde 24 horas después del mezclado y barra negra 7 días después del mezclado. Las líneas representan las intensidades con las que contribuye a la señal cada componente, el color de la línea indica la edad a la que fue tomada.

En la Figura 12 se muestra el comportamiento de la componente larga en ambos sistemas cementicios a un mayor tiempo de hidratación. Se observa una disminución significativa del  $T_2$  durante los primeros días de hidratación, lo cual es consistente con el progreso de la hidratación que refina el sistema poroso. En el sistema OPC a edades posteriores, solamente el control continúa disminuyendo el tamaño de poro, a diferencia de las pastas que contienen cloruros, el  $T_2$  se mantiene prácticamente constante. Contrario a este comportamiento, el sistema 40FA exhibe un comportamiento evidente de incremento significativo de  $T_2$  a partir de aproximadamente 7 días para todas las pastas conteniendo cloruros. El sistema 40FA tiene una mayor capacidad de ligado de iones cloruro debido a su alto contenido de alúmina libre que puede producir Sal de Friedel. Esto podría indicar que el agua en contacto con la superficie de los poros, ahora también está en contacto con la superficie de cristales de Sal de Friedel (Figura 8) que muy probablemente tenga una relaxividad de la superficie distinta que la del C-S-H. Esto podría ser similar al efecto observado en estudios de relaxometría de NMR en muestras carbonatadas, las cuales incrementan  $T_2$  con respecto a muestras control (Cano-Barrita et al. 2017). En ese caso, la relaxividad de la superficie de la calcita es  $2.74 \mu\text{m/s}$ , comparada con una mayor relaxividad del C-S-H que es de  $5.51 \mu\text{m/s}$ .



a)



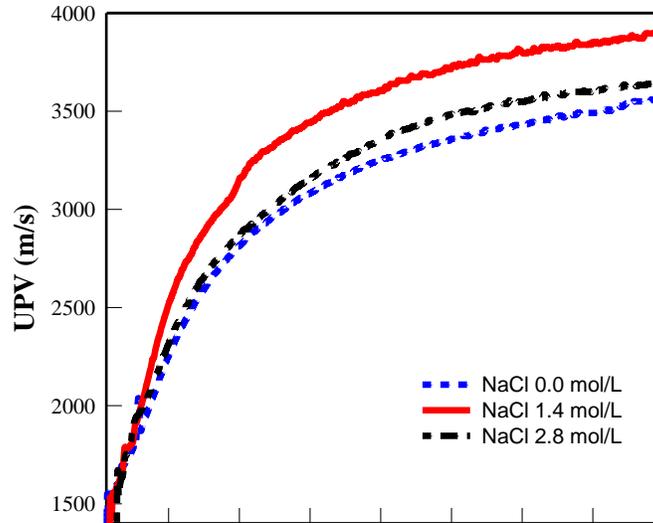
b)

Figura 12. Variación de la componente larga de  $T_2$  del sistema a) OPC y b) 40FA durante el tiempo de hidratación.

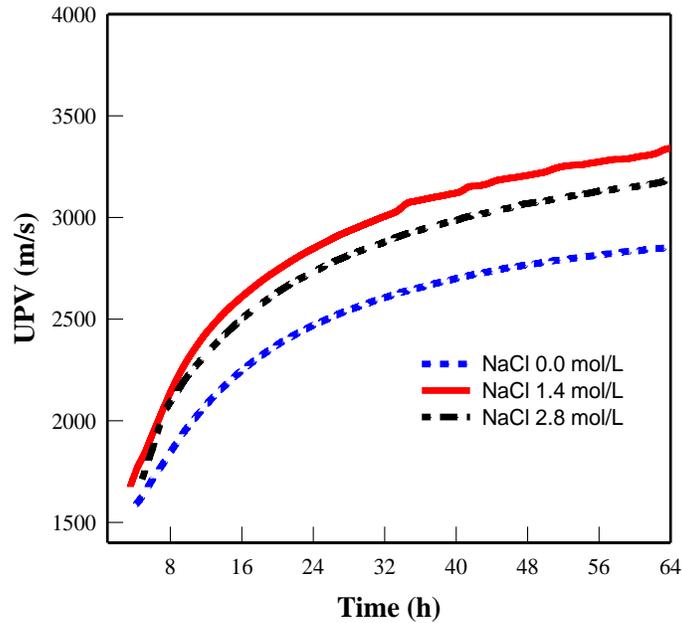
### 3.4 Ultrasonido

#### 3.4.1 Velocidad de Pulso Ultrasónico

Las mediciones de UPV durante las primeras horas de hidratación de las pastas de cemento de los dos sistemas cementicios en estudio se muestran en la Figura 13. En ambos sistemas se observó que los especímenes mezclados con soluciones de NaCl al 1.4 M presentaron mayores velocidades de pulso ultrasónico en comparación con las pastas de 2.8 M y las mezcladas únicamente con agua desionizada (NaCl 0.0M) respectivamente. Las variaciones de velocidad pueden estar influenciados tanto por la formación de productos de hidratación como por la viscosidad y módulo de compresibilidad de las soluciones de NaCl que se utilizaron como agua de mezclado.



a)



b)

Figura 13. UPV en función del tiempo para el sistema a) OPC y b) 40FA.

La rapidez en la formación de productos de hidratación que se observó con los espectros de IR, fue mayor en las pastas mezcladas con soluciones de NaCl, por lo tanto, las ondas ultrasónicas viajaron más rápido en el medio más rígido, es decir los que presentaron mayor cantidad de productos de hidratación. Además, las soluciones de NaCl presentes en la solución de poros de las pastas contribuyeron también a la velocidades de pulso (Ramírez-

Ortíz et al. n.d.) debido a que el módulo de compresibilidad del agua desionizada es menor que el de las soluciones de NaCl, se estima que la fracción en volumen de vacíos capilar que puede ser ocupados por la solución de NaCl comprende entre un 32% a 39% (Wonsiri Punurai et al. 2007) .

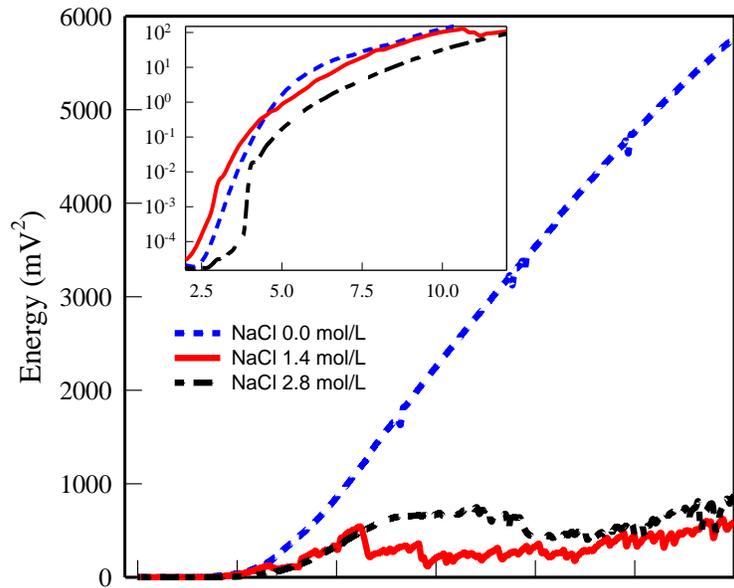
La comparación entre sistemas cementicios mostró que el sistema OPC tuvo mayores velocidades de pulso durante las primeras 48 horas de hidratación en comparación con las pastas del sistema 40FA. La diferencia entre UPV obtenidas se debe a una menor rigidez de la matriz cementicia en el sistema 40FA ya que la sustitución de 40% de OPC por FA reduce la velocidad de la formación de productos de hidratación. La ceniza volante actuó únicamente como filler debido a que no contribuyen en la generación de productos de hidratación y la reacción puzolánica no inicia a edades tempranas (Scrivener et al. 2015b), lo cual también es evidente en las variaciones de temperatura que se alcanzan en los especímenes del sistema 40FA que fueron menores en comparación con el sistema OPC.

### **3.4.2 Energía de las Señales**

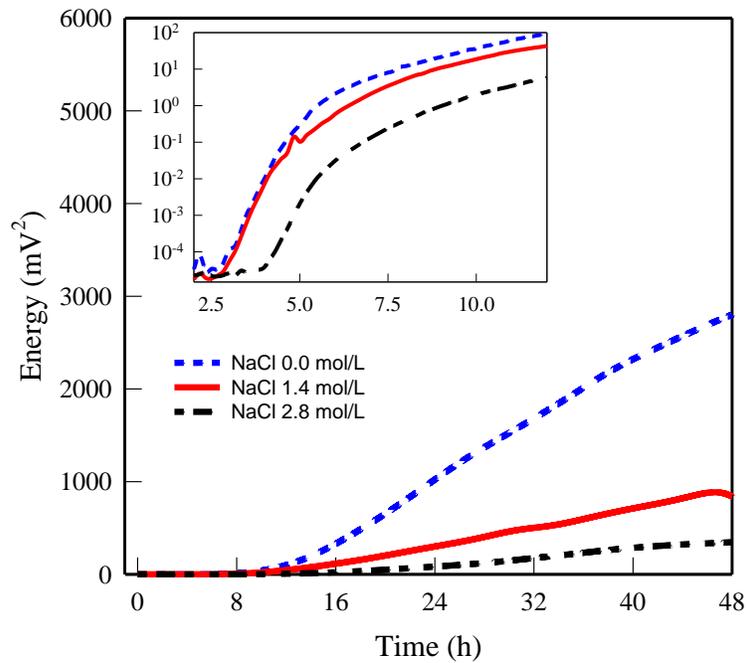
La energía de la señal (Eq. 1) es un índice de la atenuación de la propagación de las ondas ultrasónicas , en la cual intervienen dos factores: la pérdida por *scattering* debido a la microestructura del material y la pérdida por la disipación debido principalmente a la matriz viscoelástica agua/cemento (Anugonda et al. 2001). Se sabe que entre menor sea la atenuación del medio que en el que se propaga la onda, mayor será la energía de la señal que se registra. Estas variaciones de energía se presentan en la Figura 14. Antes de las 10 horas de hidratación, la energía de las señales de las pastas mezcladas con soluciones de cloruro al 1.4M y agua desionizada se comporta de manera muy similar y con mayor intensidad que en las pastas mezcladas con cloruro al 2.8M. Después de las 10 horas es notorio un incremento mayor de energía de la señal de las pastas mezcladas con agua desionizada en comparación con las pastas mezcladas con cloruro para los dos sistemas.

Lo anterior sugiere que el fluido presente en el sistema de poros y la baja rigidez de la matriz cementicia influye de manera significativa en la propagación de la onda. Las soluciones de NaCl presentan una mayor viscosidad que el agua desionizada (Uedaira & Suzuki 1979).

Esta alta viscosidad reduce la amplitud con la que se propaga la onda en el medio, manifestándose principalmente en el sistema cementicio 40FA, el cual es más poroso donde sí se puede distinguir entre los diferentes niveles de concentración de cloruros, a diferencia del sistema OPC.



a)



b)

Figura 14. Variaciones de energía de las señales ultrasónicas para el sistema OPC (a) y 40FA (b).

Cabe mencionar, que en los espectros de IR analizados después de las 24 horas de hidratación (Figura 5), en la región donde se ubica la banda de agua capilar (Choudhary et al. 2015), la absorción de dicha banda es mayor en los especímenes que fueron mezclados con soluciones de NaCl para ambos sistemas, en comparación de las pastas mezcladas con agua desionizada. En particular para el sistema 40FA es evidente que la absorbancia de esta banda es mayor para los especímenes mezclados con 2.8M seguidos de 1.4M y 0.0M respectivamente. Para el sistema OPC esta distinción no se puede hacer entre las dos soluciones de NaCl de igual manera que en el análisis de la energía de la señal (Figura 14). Lo anterior nos indica que los especímenes mezclados con las soluciones de cloruro presentan una mayor porosidad capilar que el sistema control mezclado con agua desionizada, siendo similar la porosidad entre soluciones de NaCl para OPC (Figura 5a) y diferente porosidad para los especímenes de 40FA (mayor porosidad conforme se incrementa la concentración de cloruros, Figura 5b). Con base en los resultados descritos en el apartado anterior de UPV (Figura 13) podemos suponer que, si bien la formación de los productos de hidratación es más rápida en presencia de cloruros, su porosidad capilar después de las 10 horas del mezclado es mayor en comparación con las pastas mezcladas con agua desionizada.

Después de las 10 horas de hidratación, únicamente el sistema cementicio OPC presenta variaciones de energía en periodos cortos (Figura 14) en los especímenes mezclados con las soluciones de NaCl al 1.4 y 2.8 M, sin seguir una tendencia clara del incremento continuo de energía como en el caso de los especímenes mezclados con agua desionizada. Estas variaciones comenzaron a edades más tempranas (10 horas) en las pastas de 1.4 mol/L que en las de 2.8 mol/L (después de las 24 horas). Estas tendencias no se observaron para el sistema 40FA, posiblemente al efecto que tiene la adición de la ceniza volante que actúa como un medio atenuante como ya se mencionó.

Podemos suponer que dichas variaciones se deben a dos motivos principalmente. El primero es el microagrietamiento de la matriz cementicia debido a la cristalización del NaCl de las soluciones que precipitan conforme los poros del material se van reduciendo y el agua de mezclado reacciona para formar los productos de hidratación. Al ser soluciones saturadas de NaCl, la sal precipita en los poros capilares y genera presión. Las micrografías obtenidas en las pastas mezcladas con las soluciones de NaCl confirman dicho comportamiento (Figura

7). Al mismo tiempo continua el proceso de hidratación de la pasta de cemento, y los productos de la hidratación podrían estar sellando las microgrietas que se formaron, restableciendo la continuidad del material y con ello se vuelve a presentar un incremento de la energía de la señal. El proceso descrito anteriormente se estaría repitiendo periódicamente hasta que la pasta de cemento es lo suficientemente rígida que el efecto del microagrietamiento deja de ser significativo en las variaciones de energía.

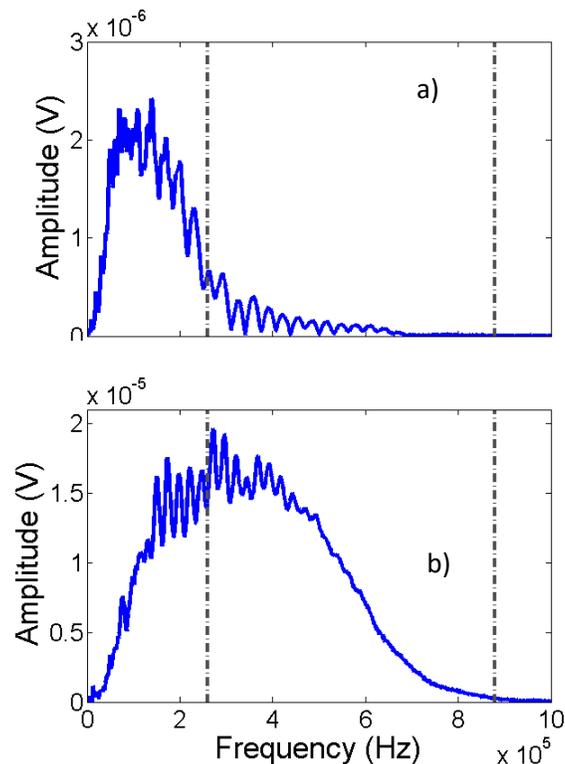
La segunda explicación de las variaciones de energía puede deberse a la dispersión de las ondas ultrasónicas en el material, ya que se están generando reacciones adicionales a las del proceso de hidratación, posiblemente la formación de sal de Friedel como producto de la reacción de los iones cloruro con el  $C_3A$  del sistema OPC y con el  $C_3A$  y la alúmina libre del sistema 40FA debido a la ceniza volante. Micrografías obtenidas a las 24 horas después del mezclado mostraron la presencia de sal de Friedel en ambos sistemas cementicios en estudio (Figura 9).

### **3.4.3 Frecuencia Media Pesada**

Una vez registradas las señales ultrasónicas, estas se procesaron por transformada de Fourier discreta en el tiempo, obteniéndose los espectros de amplitudes para cada espécimen. Se calculó la frecuencia media pesada (FMP) dentro del rango de mayor amplificación de los transductores ( $> 6$  dB) a diferentes tiempos posterior al mezclado (Figura 15) presentándose las tendencias mostradas en la Figura 16.

Posteriormente, se determinó la rapidez con la que ocurren los cambios de la curva FMP en función del tiempo mediante su derivada y se normalizó con respecto al máximo valor absoluto obtenido para cada curva. Este análisis nos permite distinguir cuatro picos de cambios de pendiente de frecuencia (Fp) característicos dentro de las primeras 15 horas después del mezclado de las pastas (Figura 17) que podemos atribuir las siguientes etapas de hidratación: a) un periodo inicial constante correspondiente al periodo de inducción (Fp1), b) un descenso en la FMP conforme la pasta de cemento en estado fresco pierde trabajabilidad y los productos de hidratación se van formando presentándose una mejor transmisión ondas de baja frecuencia (Fp2), c) A medida que la formación de productos de hidratación aumenta

y existe una mayor rigidez de la matriz cementicia, la transmisión de ondas de alta frecuencia se mejora y la gráfica de FMP comienza a incrementar hacia altas frecuencias hasta un punto de rapidez máximo (Fp3), el cual coincide aproximadamente con el tiempo de fraguado inicial medido con la prueba de penetración de la aguja de Vicat (Figura 3) por último se presenta un periodo de desaceleración de las reacciones de hidratación en donde no existe variaciones significativas de la FMP (Fp4).

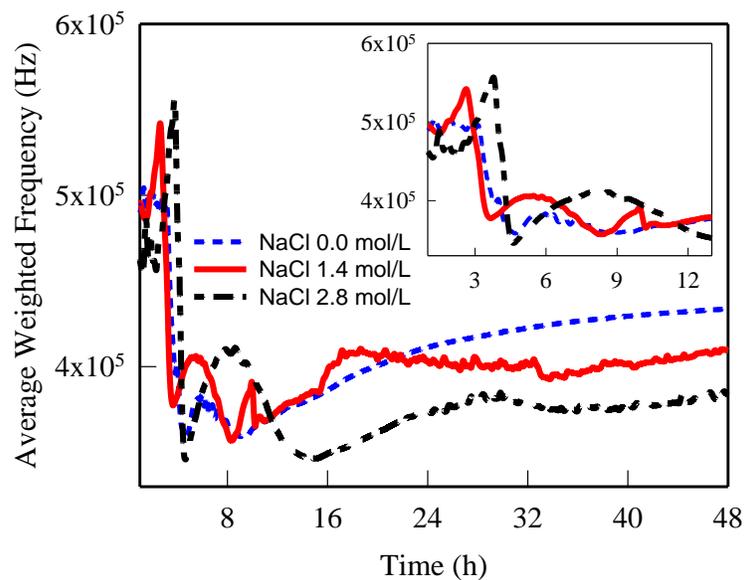


*Figura 15. Espectro de amplitudes de Fourier en el intervalo de amplificación de los transductores (poner intervalo, >6 dB) obtenidos a las 6 horas (a) y 24 horas (b) después del mezclado de los materiales del sistema OPC mezclado con agua desionizada.*

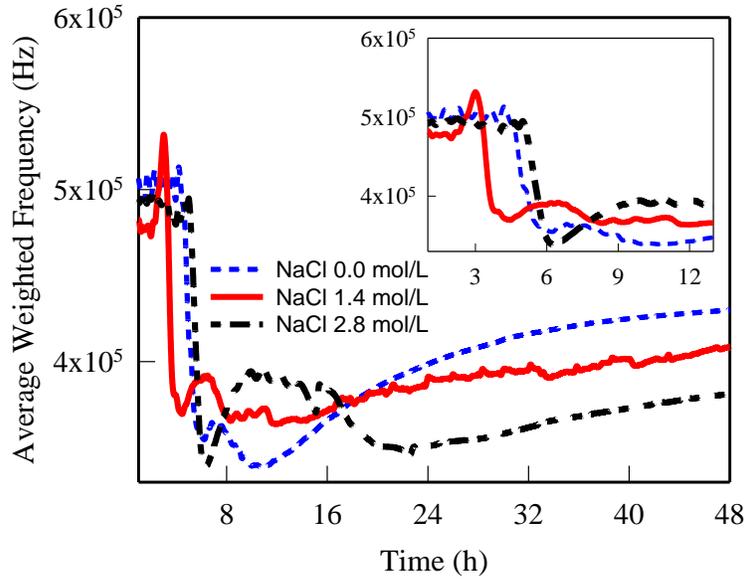
La FMP en los especímenes que contienen soluciones de NaCl (C11.4 y C12.8) presentan variaciones en periodos cortos después de las 16 horas del mezclado de los materiales. Esta tendencia no se observa en el sistema 40FA mezclado con la solución de NaCl al 2.8 M (Figura 15b). Estas variaciones de FMP en periodos cortos que se presenta en los sistemas con cloruro es similar al que ocurre en el análisis de la energía de la señal, las cuales se

relacionaron al proceso de microagrietamiento-sellado propiciado por la cristalización del NaCl y la formación de productos de hidratación, respectivamente.

Los tiempos calculados de la aparición del pico Fp3 se graficaron con respecto a los tiempos de fraguado inicial determinados por el método de la aguja de Vicat (Figura 18), obteniéndose correlaciones lineales diferentes para cada sistema cementicio. Las diferencias en las tendencias pueden obedecer al alto nivel de reemplazo de OPC por FA, lo cual implica variaciones en la cinética de hidratación de ambos sistemas, además la detección de estos cambios de Fp3 se ven afectados por la atenuación propia del medio como ya se ha explicado.



a)



b)

Figura 16. Frecuencia media pesada (FMP) del sistema OPC (a) y 40FA (b).

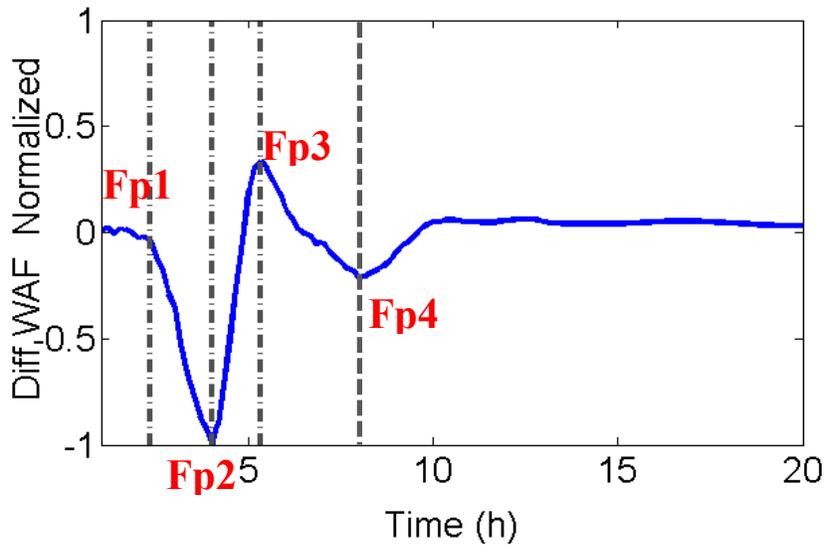


Figura 17. Curva de la derivada normalizada de la FMP del sistema OPC mezclado con agua desionizada .

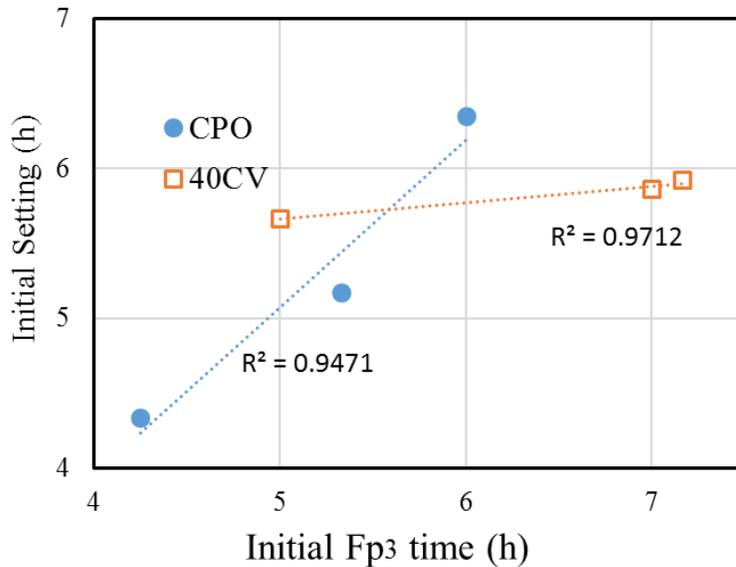


Figura 18. Relación entre los tiempos de fraguado inicial y los tiempos de ocurrencia del pico Fp3 de las pastas OPC y 40FA

#### 4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos podemos concluir que las soluciones de NaCl tienen un efecto de aceleración de los procesos de hidratación de las pastas de cemento, a pesar de que su porosidad capilar estimada por FTIR y RMN a 24 horas después del mezclado es mayor.

Los procesos de cristalización de la sal de las soluciones de NaCl son detectados por las variaciones de energía de la señal en el sistema OPC, dichos cambios no se aprecian en el sistema 40FA debido a la atenuación del medio generado por la ceniza volante constituida por partículas esféricas huecas.

La reducción de energía de las señales ultrasónicas que fueron mezcladas con soluciones de NaCl puede deberse a los siguientes factores en el siguiente orden de importancia: a) Viscosidad de la solución y menor rigidez del sistema cementicio, b) Micro agrietamientos generados por la cristalización de la NaCl en los poros, c) Un sistema capilar más poroso y d) dispersiones la onda ultrasónica debido a la Formación de sal de Friedel.

Las variaciones de la FMP pueden relacionarse con las diferentes etapas de hidratación de las pastas de cemento durante las primeras horas después del mezclado, en particular la aparición del tercer pico de la FMP normalizada coincide aproximadamente con el tiempo de fraguado inicial medido mediante la prueba de Vicat.

Las mediciones de RMN obtenidas después de los 7 días de hidratación sugieren que la formación de sal de Friedel está modificando las características de las superficies de los poros y con ello modificando los coeficientes de relaxividad de las pastas.

## **5. AGRADECIMIENTOS**

Ramírez-Ortiz agradece al Conacyt por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado, así como a la Secretaria de Investigación y Posgrado del IPN por la beca de estímulo institucional de formación de investigadores (BEIFI).

Ramírez-Ortiz también agradece la colaboración del M.C. Frank León Martínez y M.C Samuel Ramírez Arellanes en la obtención de las imágenes de microscopia electrónica de barrido de los especímenes. Asimismo, agradece al Dr. Mario Fernando Cosmes López por su apoyo en la adquisición de las señales ultrasónicas y agradece al alumno de la licenciatura en ingeniería civil Héctor Quiroz por su apoyo en la elaboración de los especímenes.

P. Cano agradece al Conacyt por el financiamiento otorgado al proyecto de CB clave 239727.

## 6. REFERENCIAS

- Anugonda, P., Wiehn, J.S. & Turner, J.A., 2001. Diffusion of ultrasound in concrete. *Ultrasonics*, 39(6), pp.429–435.
- Armenta, M.A.M., 2009. Caracterización de materiales cementicos mediante la dispersión ultrasónica. Universidad Politécnica de Madrid.
- ASTM, 2014. ASTM C191: Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. Annual Book of ASTM Standards, pp.1–8.
- ASTM C305, 2011. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. ASTM International, pp.1–3.
- Barberon, F. et al., 2005. Interactions between chloride and cement-paste materials. *Magnetic Resonance Imaging*, 23, pp.267–272.
- De Belie, N. et al., 2005. Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour. *Cement and Concrete Research*, 35(11), pp.2087–2094.
- Bogas, J.A., Gomes, M.G. & Gomes, A., 2013. Compressive strength evaluation of structural lightweight concrete by non-destructive ultrasonic pulse velocity method. *Ultrasonics*, 53(5), pp.962–972.
- Bullard, J.W. et al., 2011. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), pp.1208–1223. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002152> [Accessed September 4, 2018].
- Cano-Barrita, P.F. de J., Balcom, B.J. & Castellanos, F., 2017. Carbonation front in cement paste detected by T2 NMR measurements using a low field unilateral magnet. *Materials and Structures*, 50(2), p.150.
- Cano-Barrita, P.F.D.J. et al., 2015. Monitoring compressive strength of concrete by nuclear magnetic resonance, ultrasound, and rebound hammer. *ACI Materials Journal*, 112(1), pp.147–154.
- Cano, F. de J. et al., 2002. Magnetic resonance imaging of  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{35}\text{Cl}$  penetration in Portland cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 32(7), pp.1067–1070.
- Choudhary, H.K. et al., 2015. Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials*, 101, pp.122–129.
- Coates, G., Xiao, L. & Prammer, M., 1999. NMR logging: principles and applications, Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/cmr.1029>.

- Díaz-Díaz, F. et al., 2013. Embedded NMR sensor to monitor compressive strength development and pore size distribution in hydrating concrete. *Sensors (Switzerland)*, 13(12), pp.15985–15999.
- Dimter, S., Rukavina, T. & Mináek, K., 2016. Estimation of elastic properties of fly ash-stabilized mixes using nondestructive evaluation methods. *Construction and Building Materials*, 102, pp.505–514.
- Grantham, M., 2003. Diagnosis, inspection, testing and repair of reinforced concrete structures. In *Advanced Concrete Technology*. pp. 1–54.
- Haach, V.G., Juliani, L.M. & Roz, M.R. Da, 2015. Ultrasonic evaluation of mechanical properties of concretes produced with high early strength cement. *Construction and Building Materials*, 96, pp.1–10.
- Halperin, W.P., Jehng, J.Y. & Song, Y.Q., 1994. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2), pp.169–173.
- Jones, M.R. et al., 2003. Studies using  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt. *Cement and Concrete Research*, 33(2), pp.177–182. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009018>.
- Labouret, S. et al., 1998. Ultrasound method for monitoring rheology properties evolution of cement. *Ultrasonics*, 36(1–5), pp.205–208.
- Lafhaj, Z. et al., 2006. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water / cement ratio and water content. *Cement and Concrete Research*, 36(4), pp.625–633.
- Lahajnar, G. et al., 1977. On the use of pulse NMR techniques for the study of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 7(4), pp.385–394.
- Luping, T. & Nilsson, L.O., 1993. Chloride binding capacity and binding isotherms. *Cement and Concrete Research*, 23(2), pp.247–253.
- Meiboom, S. & Gill, D., 1958. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), pp.688–91.
- Mollah, M.Y.A. et al., 2000. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*, 30(2), pp.267–273. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002434>.
- Punurai, W. et al., 2007. Characterization of dissipation losses in cement paste with diffuse ultrasound. *Mechanics Research Communications*, 34(3), pp.289–294.

- Punurai, W. et al., 2006. Characterization of entrained air voids using scattered ultrasound. In AIP Conference Proceedings. pp. 1335–1342.
- Punurai, W. et al., 2007. Characterization of multi-scale porosity in cement paste by advanced ultrasonic techniques. *Cement and Concrete Research*, 37(1), pp.38–46.
- Ramachandran, V.S., 1971. Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride. *Matériaux et Constructions*, 4(1), pp.3–12. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02473926>.
- Ramírez-Ortíz, A.E., Castellanos, F. & Cano-Barrita, P.F. d. J., Ultrasonic Detection of Chloride Ions and Chloride Binding in Portland Cement Pastes. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 12(1).
- Reinhardt, H.W. & Grosse, C.U., 2004. Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, 18(3), pp.145–154.
- Robeyst, N., Grosse, C.U. & De Belie, N., 2009. Monitoring fresh concrete by ultrasonic transmission measurements: Exploratory multi-way analysis of the spectral information. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 95(1), pp.64–73. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016974390800169X>.
- Rocha, C.A.A. et al., 2012. Effect of the sodium and potassium chloride on the mechanical and plastic properties on the oil well cement slurries. In Volume 6: Materials Technology; Polar and Arctic Sciences and Technology; Petroleum Technology Symposium. pp. 1–7. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84884478133&partnerID=tZOtx3y1>.
- Scrivener, K.L., Juilland, P. & Monteiro, P.J.M., 2015a. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, pp.38–56. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- Scrivener, K.L., Juilland, P. & Monteiro, P.J.M., 2015b. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, pp.38–56.
- Talero, R., 2012. Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, 33, pp.164–180.
- Thomas, M.D. a et al., 2012. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1), pp.1–7. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>.
- Torres-Luque, M. et al., 2014. Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges. *Construction and Building Materials*, 68, pp.68–81. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.009>.

- Trtnik, G. et al., 2008. Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. *Cement and concrete research*, 38(11), pp.1336–1342.
- Trtnik, G. & Gams, M., 2013. The use of frequency spectrum of ultrasonic P-waves to monitor the setting process of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 43(1), pp.1–11. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002153> [Accessed March 2, 2015].
- Uedaira, H. & Suzuki, Y., 1979. Ultrasonic Velocity and Compressibility in Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52(10), pp.2787–2790.

## CONCLUSIONES GENERALES

En los primeros dos artículos se analizaron el efecto de los iones cloruro sobre sistemas cementicios con diferentes capacidades de ligado con tiempos de curado prolongados (mayores a 150 días). Los mecanismos de penetración de cloruros consistieron en a) Saturación al vacío (penetración acelerada) y b) Difusión (transporte lento). Se estimaron de manera convencional capacidades de ligado y coeficientes de difusión de iones cloruro mientras que se monitoreaban los cambios de manera no destructiva por ultrasonido obteniéndose las siguientes conclusiones generales:

- La capacidad de ligado químico de los sistemas cementicios depende de su contenido de alúmina, esto se pudo determinar de manera convencional por las isothermas de ligado y por los coeficientes de difusión obtenidos de los perfiles de concentración de los especímenes. Por otra parte, los sistemas que contiene humo de sílice presentan una capacidad de ligado debido a la adsorción de los iones sobre los poros del material.
- Tanto la frecuencia media ponderada (FMP) como el coeficiente de difusividad ultrasónica para frecuencias de 500 kHz de ondas a compresión presentan incrementos en sus valores conforme se incrementa el contenido de alúmina de los sistemas. La FMP presenta una tendencia lineal mientras que el coeficiente de difusividad un incremento potencial.
- Los valores de Energía de las señales ultrasónicas como los del coeficiente de disipación (Atenuación) se reducen conforme se incrementa el contenido de alúmina de los sistemas cementicios.
- La forma y concentración de las partículas de ceniza volante en las pastas de cemento tiene influencia sobre su respuesta ultrasónica, incluso antes de la penetración de iones cloruro (Señales tomadas antes del proceso difusivo muestran las tendencias mencionadas en los dos párrafos anteriores).

- Con base en los resultados de los coeficientes de difusión de iones cloruro y las velocidades de pulso ultrasónico (VPU) como indicador de la permeabilidad y resistencia a la compresión del material, podemos considerar que el contenido óptimo de ceniza volante para las pastas de cemento se encuentra entre un rango del 20 al 30% de sustitución de CPO para obtener bajos coeficientes de difusión de iones cloruro (Durabilidad) con velocidades de pulso altos (resistencia a la compresión).

El efecto que tiene los iones cloruro sobre la cinética de hidratación de pastas de cemento con dos diferentes capacidades de ligado fue determinado en el artículo 3. El proceso de fraguado fue monitoreado de manera continua durante las primeras horas de hidratación por métodos convencionales (Aguja de Vicat, variaciones de temperatura, FTIR, RMN, MEB) y por medio de ultrasonido obteniéndose las siguientes conclusiones generales:

- Los parámetros ultrasónicos analizados (VPU, energía de la señal, FMP) son sensibles a la adición de concentraciones de iones cloruro durante el mezclado de pastas de cemento y nos permiten estimar el comportamiento de la cinética de reacción de hidratación.
- Los valores de VPU son mayores con respecto al sistema control mezclado con agua desionizada, lo cual sugiere una mayor rapidez en la formación de productos de hidratación que favorecen la propagación de las ondas al incrementar la rigidez y módulo de compresibilidad del material. Las mediciones de temperatura y FTIR son consistentes con los que se plantea.
- Si bien la formación de productos de hidratación es mar rápida en presencia de iones cloruro, la matriz cementicia podría presentar microagrietamientos por presiones al interior de los poros debido a la cristalización de la sal o por contracción. Estos microagrietamientos se presentan en las variaciones de energía de las señales ultrasónicas como incrementos (formación de productos de hidratación) y decrementos de energía en periodos cortos (atenuación). Los resultados de RMN, FTIR, y micrografías podrían confirmar dicha hipótesis.

- Adicionalmente al microagrietamiento, las soluciones de NaCl presentes en el sistema de poros del material también contribuyen a la reducción de energía de las señales, ya que la viscosidad de la solución atenúa la propagación de las ondas ultrasónicas en el medio.
- Las variaciones de la derivada de la FMP se relacionan con diferentes etapas del proceso de fraguado durante las primeras horas de hidratación: Periodo de inducción, inicio de las reacciones de hidratación, fraguado inicial y proceso de desaceleración de las reacciones de hidratación. En particular el tiempo de ocurrencia del fraguado inicial medido con las variaciones de la FMP se aproxima a las mediciones de la prueba de Vicat.

## PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES REALIZADAS EN CONGRESOS

- Ramírez-Ortíz, A. E., Castellanos, F., & Cano-Barrita, P. F. d. J.. *Ultrasonic Detection of Chloride Ions and Chloride Binding in Portland Cement Pastes*. International Journal of Concrete Structures and Materials, 12(1). doi:10.1186/s40069-018-0254-7
- Cano-Barrita, P. F. D. J., Castellanos, F., Ramírez-Arellanes, S., Cosmes-López, M. F., Reyes-Estevez, L. R., Hernández-Arrazola, S. E., & Ramírez-Ortíz, A. E. (2015). *Monitoring compressive strength of concrete by nuclear magnetic resonance, ultrasound, and rebound hammer*. ACI Materials Journal, 112(1), 147–154. doi:10.14359/51686984
- Ramírez-Ortíz, A. E., Castellanos, F., & Cano-Barrita, P. F. d. J. (n.d.). Ultrasonido aplicado al estudio de la penetración y ligado de cloruros en pastas de cemento. Congreso nacional ALCONPAT, 2014.
- Ramírez-Ortíz, A. E., Castellanos, F., & Cano-Barrita, P. F. d. J. (n.d.). *Análisis ultrasónico de la penetración y ligado de cloruros en pastas de cemento*. Modalidad cartel, X jornadas politécnicas, 2017.