



**Instituto Politécnico Nacional**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

UNIDAD QUERÉTARO

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

**“Influencia de la Radiación Láser en las  
Propiedades Mecánicas de la Pasta de  
Cemento y su Caracterización”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORADO EN TECNOLOGÍA  
AVANZADA**

PRESENTA

**Ma. del Rosario Moreno Virgen**

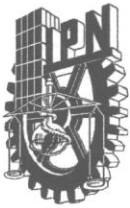
Directores de Tesis:

Dr. Juan José Soto Bernal

Dr. Jorge Pineda Piñón



Querétaro, Qro. Junio del 2010.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Querétaro, Qro. siendo las 14:00 horas del día 09 del mes de Junio de 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Querétaro para examinar la tesis titulada:

**“Influencia de la Radiación Láser en las Propiedades Mecánicas de la Pasta de Cemento y su Caracterización”**

Presentada por la alumna:

**MORENO**

Apellido paterno

**VIRGEN**

Apellido materno

**MA. DEL ROSARIO**

Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	6	7	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: **DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

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

Director de tesis

Dr. Jorge Pineda Piñón

Director de tesis

Dr. Juan José Soto Bernal

Dr. Juan Bautista Hurtado Ramos

Dr. Ángel Arvizu Zaragoza

Dr. Eduardo Morales Sánchez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Jorge Adalberto Huerta Ruelas



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN  
CIENCIA APLICADA  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD QUERÉTARO  
DIRECCIÓN



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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de Querétaro, el día 31 del mes de Mayo del año 2010, la que suscribe C. Ma. del Rosario Moreno Virgen alumna del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B061672, adscrito a CICATA unidad Querétaro, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jorge Pineda Piñón y Dr. Juan José Soto Bernal y cede los derechos del trabajo intitulado “Influencia de la Radiación Láser en las Propiedades Mecánicas de la Pasta de Cemento y su Caracterización”, 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 moreno\_virgen@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ma. Rosario Moreno V.  
Ma. del Rosario Moreno Virgen

Nombre y firma

## **DEDICATORIA**

A mi esposo, José Ma. Bonilla Rodríguez y a mis hijos, Karol Fernanda y Bruno:  
Por toda la paciencia pero sobre todo por la comprensión de tantos momentos en los que  
no pude estar con ellos por estar trabajando.

A mis padres, Ma. del Rosario Virgen Ramírez y Leopoldo Moreno Cruz:  
Porque siempre han estado conmigo en todo momento para apoyarme

Al Dr. José Trinidad Vega Durán:  
Por todas sus enseñanzas no solamente académicas sino también de vida

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente agradezco todo el apoyo recibido por parte del Dr. Juan José Soto Bernal durante todo el tiempo que me tomó la realización de este trabajo, agradezco infinitamente su comprensión, dedicación e interés por este proyecto.

Agradezco también al Instituto Tecnológico de Aguascalientes por todas las facilidades que recibí para llevar a cabo este trabajo y, particularmente, al Dr. Adrián Bonilla Petriciolet.

También agradezco al CICATA-IPN, Querétaro y en especial, al personal del Departamento de Posgrado y a mi comité de tesis, por su dedicación a lo largo de todo este tiempo.

Quiero agradecer también a la Universidad Autónoma de Aguascalientes por la facilidad del equipo de laboratorio, especialmente al Dr. José Ángel Ortiz Lozano por todos los conocimientos transmitidos.

Finalmente, agradezco infinitamente el apoyo de toda mi familia y los conocimientos por parte de mis amigos, en especial, de Iliana y de Rosario.

## RESUMEN

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos correspondientes al tratamiento de pastas frescas de cemento con radiación láser de CO<sub>2</sub> (10.6μm), obteniendo resultados que demuestran que se mejoraron las propiedades mecánicas, y que se disminuyeron los tiempos de fraguado con respecto a los que fraguaron en forma natural (sin aplicación de radiación). Se comprobó que la radiación con láser de CO<sub>2</sub> influye positivamente en las propiedades mecánicas de la pasta de cemento, no tanto por el calentamiento producido durante la irradiación, sino por el efecto de la propagación del campo eléctrico sobre las moléculas de agua las cuales están dispuestas alrededor de los grupos funcionales del aglutinante y que al rotar producen un efecto equivalente a micro vibraciones, dando como resultado un material más compacto, con menos poros y mejorar las propiedades mecánicas respecto al fraguado natural. En el desarrollo de la investigación se sometieron de manera continua y a diferentes condiciones de radiación láser (potencias ópticas) muestras de pasta de cemento frescas. Registrándose la temperatura interna y superficial de las muestras, la evolución del fraguado, el módulo de Young (mediante la velocidad de pulso ultrasónico) y la resistencia a la compresión, incluyendo las pastas de cemento que se dejaron fraguar en forma natural.

La radiación láser sobre la pasta de cemento fresca provoca una aceleración en el fraguado de esta y se incrementa la resistencia mecánica. A mayores potencias de radiación láser sobre la pasta de cemento se obtuvieron mayores valores de resistencia a la compresión y de módulo de Young.

## ABSTRACT

In this thesis we present the results for the treatment of fresh cement pastes with CO<sub>2</sub> laser radiation (10.6μm), obtaining results that show that mechanical properties were improved, and that setting times decreased compared to that hatched naturally (without the application of radiation). It was found that CO<sub>2</sub> laser radiation with a positive influence on the mechanical properties of the cement paste, not so much by the heat produced during irradiation, but the effect of the spread of electric field on water molecules that are arranged some functional groups of the binder and by rotating an effect equivalent to micro vibrations, resulting in a more compact, with fewer pores and improve the mechanical properties compared to natural setting. In the development of research underwent a continuous and different conditions of laser radiation (optical power) samples of fresh cement paste. Registering the internal temperature and surface samples, the evolution of the set, Young's modulus (using ultrasonic pulse velocity) and resistance to compression, including cement pastes were left in a natural set.

The laser radiation on the fresh cement paste causes an acceleration in the setting of this and increases the mechanical strength. At higher power of laser radiation on the cement paste had higher values of compressive strength and Young's modulus.

## JUSTIFICACIÓN

Actualmente la industria de la construcción aplica pruebas mecánicas al concreto para poder asegurar la calidad de éste. Una de las principales pruebas mecánicas mide la resistencia a la compresión adquirida por el concreto hasta cierto momento después de su preparación [1]. Al realizar estas pruebas se pierde un tiempo de 28 días antes de tener resultados definitivos y útiles para tomar cualquier decisión. Al ser este tiempo demasiado largo, las constructoras han optado por usar un determinado lote de mezcla antes de conocer los resultados arriesgándose a que si las muestras no pasan satisfactoriamente la prueba, tendrán que derribar los elementos realizadas con ese lote de mezcla.

De acuerdo a los datos proporcionados por el laboratorio Sistemas y Control de Obras, S.A. de C.V., (Laboratorio de calidad de materiales de la construcción certificado) la cantidad de elementos de las obras que se llegan a demoler alcanzan un 17% de la obra construida por la mala calidad de los concretos.

Los estudios anteriores sobre este problema han reportado correlaciones de datos de resistencias a 3 y 28 días, es decir, la resistencia adquirida a los 3 días y después, mediante una correlación, predicen la resistencia que adquirirá a los 28 días. En este caso se evita la espera de esos días, pero no la realización de las pruebas a edades de 7, 14 y 28 días. Cabe mencionar que estos estudios trabajan con energía proporcionada por microondas y no por energía láser [2].

La industria de la construcción es un área importante de la economía de nuestro país. Las exigencias en esta área hacen que la espera de 28 días en conocer resultados de calidad del concreto elaborado sea demasiado larga y que se traduzca en pérdidas económicas millonarias debido a que no existe un método que permita predecir el comportamiento mecánico del concreto dentro de las dos primeras horas de haber realizado la mezcla.



## **BIBLIOGRAFÍA**

[1] John Bensted and Juliet Munn, "A discussion of the paper "Micro-Raman spectroscopy of thaumasite" by A.R. Brough and A. Atkinson", *Cement and Concrete Research*, 32(3), p. 499-500, Marzo 2002.

[2] A. R. Brough and A. Atkinson, "Micro-Raman spectroscopy of thaumasite", *Cement and Concrete Research*, 31(3), p. 421-424, Marzo 2001.

## **OBJETIVO**

El principal objetivo está relacionado con la comparación de las pruebas mecánicas y del modulo de Young de pastas frescas elaboradas en forma tradicional, con sus correspondientes pastas de cemento tratadas con radiación láser de CO<sub>2</sub> (10.6μm) para constatar las mejoras obtenidas con la aplicación de dicha radiación y reducir los tiempos de fraguado con respecto al obtenido en forma tradicional.

## INTRODUCCIÓN

El tratamiento con rayo láser se ha utilizado en materiales a base de cemento para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el láser de CO<sub>2</sub> ha sido empleado para remover capas contaminadas de la superficie de concreto, modificar su apariencia y sus propiedades superficiales [1]. La radiación láser produce en los concretos tratados nuevas superficies con texturas y apariencia singulares, así como modificaciones en la cristalización y en la microestructura de sus elementos [2]. La radiación con láser también se ha utilizado en aplicaciones experimentales sobre materiales de construcción, pues ofrece una física de calentamiento similar al fuego debido a reacciones foto-físicas, pero solo a nivel superficial [3]. Adicionalmente, el uso del láser permite la repetibilidad de los ensayos para cualquier experimento, y sobre todo se pueden realizar menos cantidad de muestras. La radiación con láser permite concentrar una alta o baja energía en un área pequeña o grande utilizando un arreglo óptico correcto, sin embargo, los efectos de la radiación láser sobre las propiedades de pastas de cemento han sido poco estudiados hasta la fecha.

La radiación electromagnética emitida por los láseres es monocromática, coherente y de alta direccionalidad, con sus campos eléctrico y magnético oscilando sinusoidalmente, donde la intensidad del haz láser de salida es proporcional al cuadrado del campo eléctrico. En particular, la emitida por el laser de CO<sub>2</sub> utilizado en estos experimentos tiene una longitud de onda de 10.6μm ubicada en la región del infrarrojo medio del espectro electromagnético. Es una radiación no ionizante, pero que causa efectos foto-físicos y foto-químicos como el calentamiento y la disociación molecular respectivamente, además de rotaciones y vibraciones moleculares.

Las moléculas de agua presentan una elevada constante dieléctrica [4] y son altamente polares [5,6], dicho de otra manera, presentan una polarización permanente como resultado de su geometría no lineal. En la molécula del agua, el átomo de oxígeno está enlazado a los átomos de hidrógeno con un ángulo de 105° formado entre los dos enlaces [7]. Cuando un campo electromagnético incide sobre esta molécula, generará un rápido movimiento que alineará las moléculas de acuerdo a la orientación del campo eléctrico incidente (**E**). [7, 8, 9].

Una de las potenciales aplicaciones de esta técnica de utilización de la radiación con láser a los productos hechos a base de cemento es, por ejemplo, la industria de prefabricados de concreto, en la cual la reducción de los tiempos de fabricación es muy importante. En este sentido, aunque se incrementan los costos de producción con la utilización del láser, se logra una reducción significativa en los tiempos de fabricación y una disminución en los consumos unitarios de cemento empleado para obtener la misma resistencia mecánica del concreto.

En cuanto a técnicas de caracterización, en este trabajo se utilizaron una destructiva y una no destructiva. La destructiva se utilizó para determinar la resistencia a la compresión mediante probetas cilíndricas y la no destructiva, se utilizó para medir la velocidad de pulso ultrasónico, ya que ésta es una técnica sencilla que permite conocer indirectamente la evolución de la estructura interna de un material de construcción como lo son, el concreto [10, 11], la madera [12] y materiales cerámicos [13, 14].

La presente investigación muestra los principales resultados obtenidos de una serie de ensayos realizados con pastas de cemento sometidas a distintas potencias ópticas, con el objeto de determinar la influencia de la radiación láser en el comportamiento mecánico de las pastas de cemento.

En este trabajo sólo se presentan los resultados obtenidos en el laboratorio pero la implementación industrial de esta técnica se propondrá después de investigaciones adicionales.

## **BIBLIOGRAFÍA**

[1] B. Tirumala Rao, Raiz Kumar, A.K. Nath: “Processing of Concretes with a high power CO<sub>2</sub> laser”, Opt Laser Technol, Vol. 37, n° 5 (2005), pp. 248-356.

[2] J. Lawrence, L. Li.: “A Comparative study of the surface glaze characteristics of concrete treated with CO<sub>2</sub> and high power diode laser Part I: Glaze Characteristics”, Mater Sci Eng, Vol. 284, n° 1 (2000), pp. 93-102.

[3] Miguel Gómez-Heras, Rafael Fort, Miguel Morcillo, Carlos Molpeceres, José Luis Ocaña: “Calentamiento por láser: una técnica mínimamente invasiva para el estudio del

calentamiento producido por el fuego en materiales pétreos de construcción”, *Mater Construcc*, Vol. 58, n° 289-290(2008), pp.

[4] Manu Sharma, Raffaele Resta, and Roberto Car: “Dipolar Correlations and the Dielectric Permittivity of Water”, *Physical Review Letters*, Vol.98, No. 24(2007), pp. 247401-247404.

[5] Pier Luigi Silvestrelli and Michele Parrinello: “Water Molecular Dipole in the Gas and in the Liquid Phase”, *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 16(1999), pp. 3308-3311.

[6] Alfredo Pasquarello and Raffaele Resta: “Dynamical monopoles and dipoles in a condensed molecular system: The case of liquid water”, *Physical Review B*, Vol. 68, No. 17(2003), pp. 174302-1-174302-10.

[7] Serway and Beichner (2002), “Physics Scientist and Engineers” (Sixth Edition), Ed. Mc Graw Hill.

[8] Koichiro Sadakane, Hiroyuki Kitahata and Hideki Seto: “Rhythmic oscillation and dynamic instability of micrometer-size phase separation under continuous photon flux by a focused laser”, *Physical Review E*, Vol. 78, No. 4(2008), pp. 046214-1-046214-4.

[9] Friedrich-Alexander: “Calculation of the polarizability and hyperpolarizabilities of periodic quasi-one-dimensional systems”, *Physical Review B*, Vol. 45, No. 19(1992), pp. 10876-10885.

[10] Nicolas Robeyst, Elke Gruyaert, Christian U. Grosse and Nele De Belie: “Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity”, *Cement Concrete Res*, Vol. 38, No. 10 (2008), pp. 1169-1176.

[11] H.K. Lee, K.M. Lee, Y.H. Kim, H. Yim and D. B. Bae: “Ultrasonic in situ monitoring of setting process of high-performance concrete”, *Cement Concrete Res*, Vol. 34, No. 4(2004), pp. 631-640.

[12] M. Conde García, J.I. Fernández- Golfín Seco, E. Hermoso Prieto: “Mejora de la predicción de La resistencia y rigidez de la madera estructural con el método de ultrasonidos combinado con parámetros de clasificación visual”, *Mater Construcc*, Vol. 57, n° 288(2007), pp.

[13] S. Bueno, M. G. Hernández, T. Sánchez, J. J. Anaya and C. Baudín: “Non-destructive characterization of alumina/aluminium titanate composites using a micromechanical model and ultrasonic determinations: Part I. Evaluation of the

effective elastic constants of aluminium titanate”, *Ceramics International*, Vol. 34, No. 1(2008), pp. 181-188.

[14] Li Shing Chang and Tung-Han Chuang: “Ultrasonic testing of artificial defects in alumina ceramic”, *Ceramics International*, Vol. 23, No. 4(1997), pp. 367-373.

# ÍNDICE

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract	iv
Justificación	v
Objetivo	vii
Introducción	viii

## CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Interacción Radiación-Materia	1
1.1.1 Radiación Láser	3
1.1.1.1 Propiedades del Láser de CO <sub>2</sub>	4
1.2 Molécula del agua	5
1.3 Cemento	6
1.3.1 Definición	6
1.3.2 Composición química	7
1.3.3 Hidratación	10
1.3.4 Desarrollo de temperaturas en condiciones adiabáticas	15
1.4 Pasta de cemento	16
1.4.1 Definición y relación Agua/Cemento	16
1.4.2 Propiedades de la pasta de cemento en estado fresco	17
1.4.2.1 Fraguado	17
1.4.3 Propiedades de la pasta de cemento en estado endurecido	18
1.4.3.1 Resistencia a la compresión	18
1.4.3.2 Módulo de Young	19
1.4.3.3 Velocidad de pulso ultrasónico	19

## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Caracterización de las pastas de cemento irradiadas con láser de CO <sub>2</sub>	26
2.1.1 Materiales y técnicas de caracterización	26
2.1.2 Fabricación de las muestras de pasta de cemento	27
2.1.3 Condiciones de radiación con láser de CO <sub>2</sub>	27
2.1.4 Métodos	28
2.1.4.1 Caracterización con Espectroscopía Raman	28
2.1.4.2 Caracterización con SEM	28
2.1.4.3 Caracterización con Difracción de Rayos X	28
2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de pastas de cemento irradiadas con láser de CO <sub>2</sub>	28
2.2.1 Materiales	29
2.2.2 Fabricación de pastas de cemento y condiciones ambientales	29
2.2.3 Generalidades y potencias de radiación con láser	29
2.2.4 Ensayos de caracterización de las pastas de cementos en estado Fresco	31
2.2.4.1 Registro de las temperaturas interna y externa	31
2.2.4.2 Determinación de la evolución del fraguado de las pastas de Cemento	31
2.2.5 Ensayos de caracterización de las pastas de cemento en estado Endurecido	31

2.2.5.1 Determinación de la resistencia a la compresión de las pastas de cemento	31
2.2.5.2 Determinación de la velocidad de pulso ultrasónico de las pastas de cemento	32
2.2.6 Análisis multivariado entre las variables independientes (edad y potencia de radiación) sobre las variables dependientes (Resistencia a la compresión y Módulo de Young)	32
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS</b>	
3.1 Caracterización de la pasta de cemento sometida a radiación láser a 10.6mm	34
3.1.1 Espectroscopía Raman	34
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	36
3.1.2.1 Análisis elemental	38
3.1.3 Difracción de Rayos X	39
3.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de la pasta de cemento sometida a radiación láser a 10.6μm	40
3.2.1 Curvas de evolución de temperatura de la pasta de cemento	40
3.2.2 Evolución del fraguado de las pastas de cemento	42
3.2.3 Resistencia a la compresión de las muestras de pasta de cemento	43
3.2.4 Módulo de Young de las pastas de cemento en función de la velocidad de pulso ultrasónico	44
3.2.5 Análisis multivariado	46
<b>CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN</b>	48
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES</b>	53



## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### INDICE DE TABLAS

**Tabla 1.1** Principales compuestos del cemento Portland.

**Tabla 1.2** Formas cristalinas del silicato dicálcico

**Tabla 2.1** Composición química y propiedades físicas y químicas del cemento utilizado

**Tabla 2.2** Propiedades del agua HPLC

**Tabla 3.1** Tabla comparativa de los elementos registrados de muestras de pastas de cemento no irradiadas con láser de CO<sub>2</sub> y no irradiadas.

**Tabla 3.2** Ecuaciones comparativa del análisis elemental de la fase A (alita) y la fase B (belita) en las muestras de pasta de cemento irradiadas con láser de CO<sub>2</sub> con diferentes intensidades. Todas las muestras fueron irradiadas por escaneo a una velocidad de 0.0127m/s.

**Tabla 3.3** Ecuaciones exponenciales y coeficientes de correlación para cada condición de radiación láser (10.6μm).

### INDICE DE FIGURAS

**Figura 1.1** Campos eléctrico (E) y Magnético (H) de la radiación láser y la rotación de la molécula de agua debido a su polarización con respecto al campo eléctrico (E).

**Figura 1.2** Incremento de temperatura adiabática del concreto ( $\Delta T$ ).

**Figura 2.1** Arreglo experimental donde se muestra que la radiación láser fue aplicada mediante un sistema óptico a todo el volumen incidiendo en la cara superior del cilindro. Las temperaturas fueron medidas tanto en la cara superior como en las laterales además de la temperatura interna.

**Figura 3.1** Espectros Raman de una muestra de pasta de cemento no tratada y de otra irradiada con láser de CO<sub>2</sub> a 10.6μm y con una potencia de 33W.

**Figura 3.2** Espectros Raman de muestras de pasta de cemento irradiadas a diferentes potencias láser dos días después de su preparación.

**Figura 3.3** Tendencias de la intensidad de los picos Raman

**Figura 3.4a** Muestra de pasta de cemento sin tratamiento láser

**Figura 3.4b** Zona de interfaz de una muestra de pasta de cemento con y sin irradiación con láser de CO<sub>2</sub>.

**Figura 3.4c** Pasta de cemento tratada con radiación láser con una potencia de 33W.

**Figura 3.5** Espectros de Difracción de Rayos X de las muestras de pasta de cemento antes A y después B de la irradiación con láser de CO<sub>2</sub>. Picos de la portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) se indican con letra P y los picos de silicato (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) se indican con la letra S.

**Figura 3.6** Temperatura superficial de las muestras de pasta de cemento para cada condición de radiación.

**Figura 3.7** Temperaturas internas de las pasta de cemento con y sin irradiación.

**Figura 3.8** Evolución del fraguado de la pasta de cemento natural y con diferentes potencias de radiación.

**Figura 3.9a** Resistencia a compresión de las pastas de cemento bajo diferentes condiciones de radiación láser (10.6μm).

**Figura 3.9b** Evolución del Módulo de Young de pasas de cemento sometidas a diferentes condiciones de radiación láser (10.6μm).

**Figura 3.10** Relación de la resistencia a compresión y Módulo de Young para diferentes condiciones de radiación láser (10.6μm).

## CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

### 1.1 Interacción Radiación-Materia

La radiación con láser se ha utilizado en aplicaciones experimentales sobre materiales de construcción, pues ofrece una física de calentamiento similar al fuego debido a reacciones foto-físicas, pero solo a nivel superficial [1]. Adicionalmente, el uso del láser permite la repetibilidad de los experimentos y, sobre todo, utiliza menos cantidad de muestras. La radiación con láser permite concentrar una alta o baja energía en un área pequeña o grande utilizando un arreglo óptico correcto. Sin embargo, los efectos de la radiación láser sobre las propiedades de pastas de cemento u hormigones han sido poco estudiados hasta la fecha.

La radiación electromagnética emitida por los láseres es monocromática, coherente y de alta direccionalidad, con sus campos eléctrico y magnético oscilando sinusoidalmente, y donde la intensidad del haz láser de salida es proporcional al cuadrado del campo eléctrico. En particular, la emitida por el laser de CO<sub>2</sub> utilizado en estos experimentos tiene una longitud de onda de 10.6μm ubicada en la región del infrarrojo medio del espectro electromagnético. Es una radiación no ionizante, pero que causa efectos foto-físicos y foto-químicos como el calentamiento y la disociación molecular respectivamente, además de rotaciones y vibraciones moleculares.

Los sistemas atómicos tales como átomos, iones y moléculas pueden existir solamente en estados discretos de energía. Un cambio de un estado de energía a otro, llamado transición, es asociado con la emisión o absorción de un fotón. La longitud de onda de la radiación absorbida o emitida está definida por la relación de frecuencia de Bohr:

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21}$$

donde  $E_2$  y  $E_1$  son los dos niveles discretos de energía,  $\nu_{21}$  es la frecuencia del fotón y  $h$  es la constante de Planck. Una onda electromagnética cuya frecuencia es  $\nu_{21}$  corresponde a la banda de energía de un sistema atómico que puede interactuar con él.

La operación de un láser requiere que la energía de equilibrio de un material láser sea cambiada de tal forma que la energía sea almacenada en los átomos, iones o moléculas del material. Esto se logra usando una fuente de bombeo externa, la cual transfiere electrones de un nivel más bajo de energía a un nivel más alto, causando una inversión de población. Una onda electromagnética de frecuencia apropiada, incidente en el material láser con población invertida, será amplificada porque los fotones incidentes causarán que los átomos en el nivel más alto de energía caigan al nivel más bajo con la consecuente emisión de fotones adicionales. La liberación de la energía almacenada debido a la interacción con una onda electromagnética está basada en la emisión estimulada.

El análisis de los materiales que conforman el cemento es muy útil en la evaluación de las propiedades mecánicas, la absorción de agua, permeabilidad del aire y en la evolución del grado de hidratación. La caracterización de estos compuestos del cemento, así como sus productos de reacción puede ser evaluada con técnicas de análisis como con rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción de Rayos X y espectroscopia Raman [2] y espectroscopía de plasma inducida por láser [3].

La espectroscopía Raman es una técnica analítica para materiales cementantes usada satisfactoriamente para analizar los cristales en las fases del clinker y de los cementos portland. Esta herramienta de caracterización ha sido ampliamente utilizada para estudiar materiales, probablemente en parte debido a los fuertes efectos de fluorescencia generados por algunas sustancias bajo ambos modos de excitación: el visible y el infrarrojo cercano [4].

La espectroscopía Micro-Raman ha sido utilizada para identificar la thaumasita. En el estudio realizado por Brough y Atkinson [5] reportan los picos a  $658$  y  $990\text{cm}^{-1}$  debidos al  $\text{SiO}_6$  y  $\text{SiO}_4$  respectivamente. Además, fueron encontrados otros picos, uno asignado al carbonato ( $1072\text{cm}^{-1}$ ) y otro a especies de agua e hidróxidos ( $3300\text{cm}^{-1}$ ); los picos debido a los grupos sulfatos y carbonatos fueron encontrados a números de onda de  $990$  y  $1072\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

La difracción de Rayos X también es una técnica usada para determinar el desarrollo de las fases a los 28 días dentro del proceso de hidratación en un sistema cementante normal [6].

### **1.1.1 Radiación Láser**

La radiación emitida por los láseres es diferente de la emitida por fuentes más comunes de luz como las lámparas incandescentes, fluorescentes o de arco, cuyas características son las siguientes:

*Longitud de onda.* La radiación de los láseres se encuentra disponible en todos los colores, desde el rojo hasta el violeta, e incluso más allá de estos límites. La longitud de onda depende de las transiciones que se realizan por emisión estimulada.

*Monocromaticidad.* Las fuentes de radiación comunes emiten luz de diferentes colores; la luz blanca contiene la mayoría de los colores del espectro visible, sin embargo es bien conocido que los láseres producen colores espectralmente muy puros. Si se pudiera producir una radiación láser con un solo color, sería de un color completamente monocromático.

*Coherencia.* El fenómeno de emisión estimulada significa que la radiación es generada a sí misma y en consecuencia es posible tener un frente de onda continuo. La longitud del tren de ondas continuo puede ser de varios metros. Esta larga longitud de coherencia permite algunos efectos de interferencia extraordinarios, como interferometría speckle, holografía, etc. La coherencia es la propiedad fundamental de la radiación láser, es decir, el láser puede ser definido como una fuente de radiación coherente.

*Direccionalidad.* El rayo de salida de un láser consiste en un frente de onda plano casi ideal, provocando que la radiación láser viaje en una sola dirección dentro de un cono de divergencia muy angosto. Debido a que rayos perfectamente paralelos, o radiación colimada no pueden ser producidos; todos los rayos divergen conforme viajan a través del espacio. Una de las características de la radiación láser es que es altamente colimada, por lo tanto es mucho más direccional o menos divergente que la radiación de fuentes convencionales.

### 1.1.1.1 Propiedades del Láser de CO<sub>2</sub>

El láser de bióxido de carbono CO<sub>2</sub> es el ejemplo más importante de los láseres moleculares. El medio activo en este láser es una mezcla de bióxido de carbono, nitrógeno (N<sub>2</sub>) y helio (He), aunque las transiciones láser se llevan a cabo en los niveles energéticos del CO<sub>2</sub>.

Las transiciones energéticas en una molécula ocurren debido a los cambios que ésta realiza en la energía almacenada en forma vibracional o rotacional.

En particular la molécula de CO<sub>2</sub> presenta tres modos diferentes de oscilación vibracional que son: oscilación simétrica, oscilación de flexión y oscilación antisimétrica. Estos posibles estados vibracionales, también son posibles los estados asociados a los movimientos rotacionales de la molécula alrededor de su centro de masa. Sin embargo, las energías asociadas a estos últimos son generalmente más pequeñas que las vibracionales.

La radiación de emisión asociada con la diferencia de energía entre transiciones energéticas electrónicas se encuentra usualmente en la región visible o ultravioleta del espectro, mientras que las transiciones vibracionales y rotacionales moleculares están en el infrarrojo cercano y lejano. [7]

El diodo láser de alto poder tiene algunas aplicaciones en materiales como el concreto, tanto en la caracterización como en aplicaciones más específicas como lo es el esmaltado de las superficies de muestras para después evaluar parámetros como rugosidad y el contenido de O<sub>2</sub> [8,9].

En el trabajo reportado por J.Lawrence *et al* [10] realizan un estudio comparativo entre las ventajas y desventajas obtenidas al usar láser de CO<sub>2</sub> y un HPDL para caracterizar muestras de concreto. Al final de este estudio, concluyeron que existen diferencias en la profundidad de los cristales generados con láser de CO<sub>2</sub> y con HPDL a lo largo de toda la zona afectada de calor y que estas diferencias pueden deberse a las características tan diferentes de absorción entre el CO<sub>2</sub> y el HPDL del cemento Pórtland ordinario.

Además, los cristales generados después de la interacción HPDL fueron completamente amorfos mientras que los generados por la interacción del láser de CO<sub>2</sub> presentaron una estructura semi-amorfa, con áreas medibles y localizados aleatoriamente.

## 1.2 Molécula del agua

La naturaleza polar del agua domina el comportamiento de este solvente en soluciones químicas y biológicas. La polaridad en agua líquida se atribuye naturalmente al momento bipolar eléctrico transportado por las moléculas individuales. [11].

Las moléculas de agua presentan una elevada constante dieléctrica a temperatura ambiente, lo que contribuye a que sea el solvente polar más importante en la química y la biología. La constante dieléctrica del agua es más grande que la de todos los demás líquidos polares hechos de moléculas con un momento bipolar comparable [12].

El valor del momento bipolar de la molécula de agua  $\mu$  en el agua líquida juega un papel crucial en la determinación de las propiedades dieléctricas de este solvente polar y además tiene una clara influencia en el comportamiento físico, químico y biológico. En estado gaseoso, el momento bipolar tiene un valor de alrededor de  $\mu = 1.86D$ , sin embargo, se ha demostrado que este valor incrementa con el tamaño del sistema y entonces puede alcanzar un valor de hasta  $\mu = 2.7D$ . El valor más aceptado es de  $\mu = 2.6D$  obtenido por Coulson y Eisenberg [13].

La dirección del campo eléctrico es paralelo al eje de los polímeros. La idea básica de esta teoría es que el operador no acotado del campo eléctrico se puede dividir en un término que representa el efecto de polarización del campo eléctrico, sin destruir la periodicidad de la cadena infinita, y otro que describe la aceleración de los electrones en el marco de la influencia del campo eléctrico. [14]

Cuando un campo electromagnético incide sobre esta molécula, generará un rápido movimiento que alineará las moléculas de acuerdo a la orientación del campo eléctrico incidente (**E**). (12, 15, 16). (Figura 1).

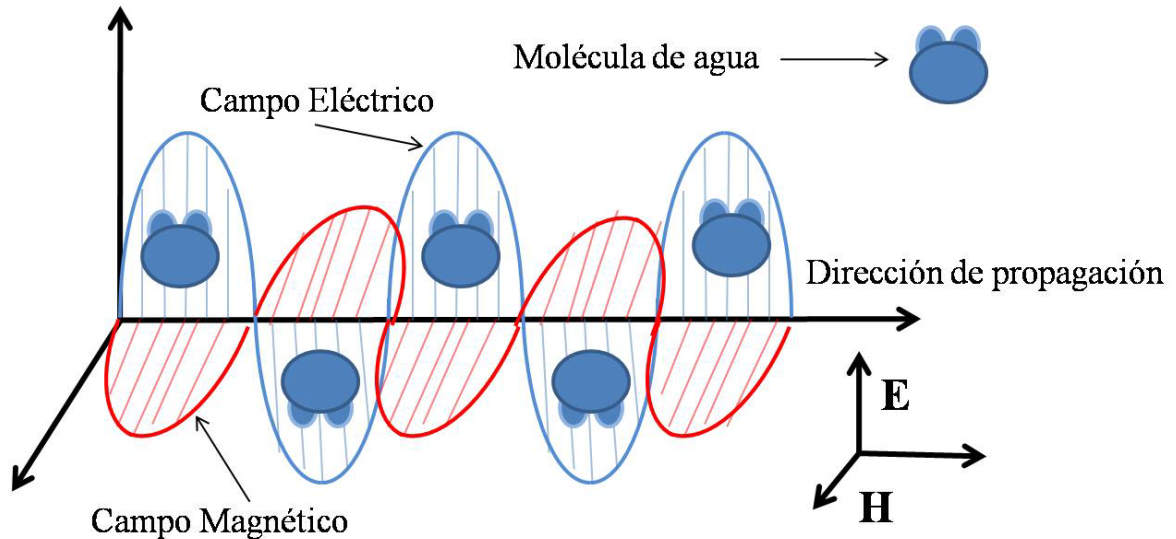


Figura 1.1 Campos Eléctrico (**E**) y Magnético (**H**) de la radiación Láser y la rotación de la molécula de agua debido su polarización con respecto al campo Eléctrico (**E**).

### 1.3 Cemento

#### 1.3.1 Definición

Cualquier material que una entre sí las partículas de agregado formando una masa monolítica se llama cemento [17]. En general, los cementos que se usan para fabricar concretos se componen de materiales calcáreos. Los productos del yeso calcinado, como el yeso común,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de calcio), y la cal hidratada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (hidróxido de calcio), forman la mayor parte de los cementos no hidráulicos. Al entrar en contacto con el aire, los cementos de cal hidratada adquieren características débilmente cementantes debido a la formación de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de calcio), mientras que los cementos de yeso endurecen por la formación de cristales entrelazados de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de calcio dihidratado). Los carbonatos y los sulfatos de los cementos no hidráulicos son lentamente solubles en agua debido a que imponen limitaciones a su aplicación. Por otra parte, los cementos compuestos esencialmente de silicatos de calcio ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ó  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) activos o aluminatos de calcio ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dan productos de hidratación relativamente insolubles y, por tanto, se les llama cementos hidráulicos. Los cementos hidráulicos tienen mucha aplicación en las construcciones de concreto.



En la actualidad ya existe cemento especial para cuando éste se encuentra en contacto constante con agua, pero hace algunas décadas no era así, por lo que hoy en día se evalúan los daños de corrosión provocados a construcciones debido a exposición continua del cemento a un ambiente húmedo. Estos daños pueden ser evaluados con técnicas como XRD, SEM, EDS y espectroscopia Raman [18].

### **1.3.2 Composición química**

Las materias primas utilizadas en la fabricación de cemento Pórtland consisten principalmente en cal, sílice, alúmina y óxido de hierro.

Estos compuestos son molidos finamente y mezclados en una cierta proporción para después ser calcinados en un horno rotatorio donde interactúan para formar una serie de productos más complejos, hasta alcanzar un estado de equilibrio químico (el equilibrio químico es alcanzado cuando ya no se presenta ningún cambio adicional en el sistema, es decir, las velocidades de las reacciones directas e inversas se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes) , con la excepción de un pequeño residuo de cal no combinada, que no ha tenido suficiente tiempo para reaccionar. Sin embargo, el equilibrio no se mantiene durante el enfriamiento, y la velocidad de éste afecta el grado de cristalización y la cantidad de material amorfo presente en el clinker (el clinker es un producto intermedio en la fabricación del cemento proveniente de un horno y presente en forma de bolas) enfriado.

Se puede considerar que el cemento se encuentra en un estado de equilibrio congelado, es decir, que los productos congelados constituyen el equilibrio existente durante la temperatura de formación de clinker, y se hace esta suposición para calcular la composición de compuestos de los cementos comerciales [19].

Se consideran 4 compuestos como los componentes principales del cemento, éstos se reportan en la tabla 1 [19]:

Tabla 1.1 Principales compuestos del cemento Pórtland.

Nombre del compuesto	Composición del óxido
Silicato tricálcicos	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Aluminato tricálcicos	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
Aluminoferrito tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Más del 95% en peso de un clinker del cemento portland ordinario está conformado por CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos cuatro óxidos forman las principales fases en el clinker: alita (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>), belita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), aluminato (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) y ferrita (Ca<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub>). [20, 21].

La composición química del cemento es controlada por el contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>), cal (CaO), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxidos de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El trabajo reportado por Silva et al [22] propone y logra obtener un procedimiento alternativo para la segmentación de microestructuras de cemento y agregados en el concreto.

Los silicatos que se encuentran en el cemento no son compuestos puros debido a que contienen pequeñas cantidades de óxidos en soluciones sólidas. Estos óxidos tienen efectos importantes en los ordenamientos atómicos, las formas cristalinas y las propiedades hidráulicas de estos silicatos.

Se sabe que el silicato dicálcico posee tres o quizá cuatro formas cristalinas que dependen de la temperatura. Estas formas cristalinas se muestran en la *tabla 2*. Aparte de los compuestos principales mostrados en la *tabla.1* existen algunos “compuestos menores” como MgO (Óxido de magnesio), TiO<sub>2</sub> (Óxido de titanio), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Óxido de manganeso III), K<sub>2</sub>O (Óxido de potasio) y Na<sub>2</sub>O (Óxido de sodio), que generalmente no sobrepasan de un pequeño porcentaje del peso del cemento. Sin embargo, dos de los componentes menores mencionados anteriormente tienen gran interés: los óxidos de sodio y potasio, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O. Se ha encontrado que estos componentes reaccionan con algunos agregados y que los productos de esa reacción ocasionan una desintegración del concreto, además de afectar la rapidez con que el cemento adquiere resistencia [19]. La

espectroscopia Raman es una herramienta bastante confiable para investigar y caracterizar el cemento y sus fases (tanto del cemento blanco como el cemento gris) [23, 24]. La espectroscopia Micro-Raman también es empleada en la identificación de las distintas fases del cemento [25, 26].

Tabla1.2 Formas cristalinas del silicato dicálcico

<b>Forma cristalina</b>	<b>Temperatura</b>
$\alpha$ -silicato dicálcico	Temperaturas altas (> 1456°C)
$\beta$ -silicato dicálcico	1456°C
$\gamma$ -silicato dicálcico	675°C

Los dos silicatos de calcio, el silicato tricálcico y el dicálcico, son aproximadamente el 75% de los compuestos del cemento Pórtland, y son los principales componentes causantes de su característica cementante. La presencia de aluminato, ferrita y otras impurezas o compuestos menores como magnesia, titanio, álcalis (óxido de sodio y óxido de potasio), sulfatos, etc., proporcionan el efecto fundente necesario que ayuda a la formación de sulfato tricálcico a temperaturas mucho más bajas en el horno de cemento que las que se prevén en la teoría [17]. Dentro de los dos tipos de silicatos, el tricálcico es el que normalmente se presenta en mayores proporciones, por lo general se encuentra en forma de granos incoloros equidimensionales.

La hidratación del  $\alpha$  -silicato de calcio a altas temperaturas bajo condiciones hidrotérmicas fue estudiado por Kazumichi Yanagisawa, et. al [27]

El aluminato tricálcico presenta cristales rectangulares, pero enfriado en forma de vidrio constituye una fase amorfa intersticial. El aluminoferrito tetracálcico es realmente una solución sólida que fluctúa desde ferrito dicálcico hasta dialuminoferrito hexacálcico; sin embargo, la representación de aluminoferrito tetracálcico es una simplificación adecuada.

Los compuestos que forman la escoria del cemento Pórtland contienen en la estructura cristalina pequeñas cantidades de otros óxidos que modifican mucho sus características

de hidratación. Los silicatos tricálcicos impuros de los cementos Pórtland comerciales llamados la *fase alita* contienen pequeñas cantidades de alúmina y magnesia, mientras que los silicatos dicálcicos impuros, que generalmente ocurren como modificación beta, llamada *fase belita*, pueden contener impurezas alcalinas [17].

Las fases que constituyen el cemento Pórtland son termodinámicamente inestables, por tanto, tienden a reaccionar con el agua para formar productos de hidratación estables [17].

La fase aluminato que se conoce como aluminato tricálcico, es la fase de mayor actividad química en los cementos Pórtland. Al añadir agua al cemento, el aluminato tricálcico tiende a hidratarse inmediatamente con la generación de una cantidad de calor relativamente grande. En seguida, se forman cristales de aluminato de calcio hidratado que producen el endurecimiento de la pasta de cemento.

La función principal del yeso, que se mezcla moliéndolo con la escoria de cemento Pórtland, es retardar la reactividad del aluminato tricálcico, debido a que el yeso es fácilmente soluble en agua. Cuando en la solución hay sulfato, la solubilidad del aluminato tricálcico disminuye bastante [17].

Dependiendo de las impurezas en las materias primas y de las condiciones de operación durante el proceso de fabricación del cemento, puede haber algunos compuestos perjudiciales en el producto final. En estas sustancias pueden estar incluidos álcalis, cal combinada o libre, y magnesia libre. La cal y la magnesia libres se queman debido a la exposición a las altas temperaturas de escorificación, en las que se pueden presentar reacciones de hidratación retrasadas que pueden producir variaciones de volumen o agrietamiento en el concreto endurecido. Los álcalis, en presencia de agregados silíceos activos, son los responsables de las reacciones destructoras entre el álcali y el agregado en el concreto [17].

### **1.3.3 Hidratación**

La reacción mediante la cual el cemento se transforma en un agente de enlace se produce en una pasta de cemento y agua. Es decir, en presencia de agua, los silicatos y

aluminatos forman productos de hidratación, que conforme pasa el tiempo se va formando la pasta de cemento endurecida.

El mezclado del cemento con el agua es muy importante en la reacción de hidratación, es por eso que existen metodologías específicamente para lograr un buen mezclado, como en el trabajo reportado por Pierre-Henri Jézéqueland Véronique Collin [28] que proponen una metodología experimental para el mezclado de materiales en la preparación de mortero y concreto. Esta metodología está basada en el análisis de la cinética de dispersión y en la cohesión que progresivamente se desaglomeran durante el mezclado; además son descritos los efectos de parámetros críticos como la velocidad de mezclado y el tipo de mezclador.

La temperatura ambiental es muy importante en la adquisición de resistencia del concreto. Una alta temperatura ambiental tiene como consecuencia una mayor demanda de agua del concreto y un incremento en la temperatura de dicho concreto en estado fresco. Lo anterior, tiene como resultado un incremento en la velocidad de pérdida de fluidez y en una más rápida hidratación del cemento, lo cual conduce a un aceleramiento en el fraguado y en una menor resistencia del concreto [17]. Asimismo, esto implica la frecuente adición de agua al concreto con el objeto de restablecer la trabajabilidad original [29]. Como resultado de todo lo anterior, la temperatura ambiental alta puede afectar adversamente las propiedades mecánicas y de servicio del concreto endurecido [30]. El efecto en la microestructura de la pasta de cemento expuesta a temperaturas por encima de los 300°C fue reportado por Farage, Sercombe y Gallé [31].

Cuando el cemento Portland es mezclado con agua se libera calor, este calor es llamado calor de hidratación y es el resultado de la reacción química exotérmica entre el cemento y el agua. El calor generado por la hidratación del cemento incrementa la temperatura dentro del concreto. La mayor velocidad de liberación de calor ocurre dentro de las primeras 24 horas y una gran cantidad de calor se desarrolla durante los primeros 3 días. [32] Los procesos químicos asociados al endurecimiento del concreto en los primeros días después de concreto están acompañados por cambios térmicos significativos debido a que la hidratación del cemento es altamente exotérmica y es una reacción activada térmicamente [33].

El calor de hidratación del cemento es definido [34] como “el calor desarrollado debido a la reacción química con el agua, el cual se genera durante el fraguado y endurecimiento del cemento Portland”. La cantidad de calor liberado y la velocidad de liberación de calor dependen de ciertos parámetros como la finura del cemento, la distribución de partículas [35], la relación agua/cemento, la temperatura inicial, la composición del cemento y la presencia y cantidad de adiciones minerales o aditivos químicos [36]. Un incremento en la finura del cemento, en la relación agua/cemento o en la temperatura ocasionaría un incremento en la velocidad inicial de hidratación, por lo tanto se incrementaría la velocidad de generación de calor.

La respuesta térmica del concreto debido a la hidratación del cemento es un factor predominante en el potencial a edad temprana de fracturas en elementos de concreto. Un análisis de este tipo de análisis requiere de la capacidad de cuantificar tanto la cantidad de calor que se desprende por el cemento, así como la velocidad a la que se desprende este calor. Ambos parámetros están fuertemente influenciados por la composición química y mineralógica del cemento, en la medida en que afecta a la cinética de las reacciones de hidratación del cemento. Por otra parte, la morfología de clinker se ha demostrado que influye en la resistencia a la compresión y, por inferencia, el desarrollo de hidratación del cemento. Una manera de estimar la respuesta térmica de cemento en el concreto, con base en un conocimiento de las características del clinker pudiera servir de ayuda a la masa de concreto y diseñadores que buscan los fabricantes de cemento para controlar el desarrollo de temperatura en estas estructuras. [37].

El calor liberado durante la hidratación del cemento produce un incremento en la temperatura del concreto [38]. El calor generado por el concreto durante la hidratación se acumulará continuamente y se aproximará a la entalpía total de la reacción [39], lo cual resultará en un incremento de temperatura.

El segundo factor más importante desde el punto de vista de generación de calor del concreto es la cantidad de cemento por unidad de volumen, en este caso, si se utiliza menor cantidad de cemento, el calor desarrollado por el concreto será menor [40].

Bajo condiciones de clima cálido, se requiere una mayor cantidad de agua para una determinada consistencia o asentamiento. Por ejemplo, Soroka [41], basado en datos

experimentales indica que un aumento de 10°C en la temperatura del concreto tiene como consecuencia la disminución en el asentamiento inicial de aproximadamente 25mm; de igual forma, por cada 10°C de aumento en la temperatura del concreto, se necesitarán de 4 a 6kg/m<sup>3</sup> de agua para mantener un mismo asentamiento. El efecto de la temperatura en la demanda de agua es principalmente producido por su efecto en la velocidad de la hidratación del cemento y también en la tasa de evaporación del agua.

Los compuestos del cemento pueden reaccionar con el agua de dos formas distintas: en la primera, se produce una adición directa de algunas moléculas de agua, es decir, ocurre una reacción de hidratación real, y la segunda, la hidrólisis. Los fenómenos de hidrólisis e hidratación, como en toda reacción química, dependen entre otros factores como la concentración y de la temperatura. Cuando la temperatura es elevada, tiene lugar una disminución del agua libre presente en la masa del concreto, ya que al fenómeno de absorción y mojado de la arena y áridos se suma la fuga de la misma por capilaridad, con lo que la relación agua/cemento es menor a la teórica (aumento de la concentración de sólidos) y los procesos de cristalización de los productos de reacción se verán acelerados.

El cemento hidratado consiste principalmente de gel, que es un aglomerado de partículas pequeñas, entrelazadas y entrecruzadas de manera que formen una masa porosa. Las partículas son en su mayor parte aplanadas o fibrosas y cuya característica más importante es su pequeño tamaño; su relación de superficie a volumen equivale a la de esferas de diámetro del orden de 90Å y esta es en realidad la razón por la que el material se clasifica como gel. La alta relación de superficie a volumen significa que las fuerzas superficiales son grandes comparadas con la fuerza de gravedad y otras fuerzas que se ejercen en los cuerpos. Las fuerzas de adherencia entre partículas son relativamente débiles y de naturaleza física y se llaman fuerzas de Van der Waals. Esto explica parcialmente la alta resistencia a la compresión y la baja resistencia a la tensión [42].

La rápida hidratación que genera una gran cantidad de calor no siempre es conveniente. En las grandes masas de concreto, la temperatura muy elevada con frecuencia ha producido deformaciones térmicas y agrietamientos. En estos casos es indispensable

limitar las proporciones de aluminato tricálcico y de silicato tricálcico en el cemento Pórtland.

La reacción de carbonato de calcio con aluminato tricálcicos es de gran interés debido a los complejos carboaluminatos que pueden formarse en dicha reacción. Estos compuestos pueden también ser obtenidos en la reacción de hidratación de la pasta de cemento con dióxido de carbono del aire o de carbonato agregado en el concreto [43].

En presencia de agua, las reacciones de hidratación tanto de la *alita* como de la *belita* producen hidróxido de calcio y silicato de calcio hidratado de composición aproximada  $C_3S_2H_3$ . El silicato de calcio hidratado, debido a su semejanza mineralógica con el mineral natural tobermorita y a sus propiedades parecidas a los geles, con frecuencia se llama *gel de tobermorita*. Las características de fraguado, endurecimiento y contracción de una pasta de cemento Pórtland son bastante afectadas por el gel de tobermorita [17].

Otro de los productos de la reacción de hidratación es la taumasita; la formación de este compuesto puede acelerarse por elementos de apoyo como el  $Al_2O_3$  del cemento; sin embargo, la formación de la taumasita puede ser también posible sin la participación activa del catión  $Al^{3+}$ . [44].

La etringita es un hidróxido sulfato aluminio de calcio hidratado ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \bullet 26H_2O$ ). Es un mineral que rara vez se encuentra en la naturaleza pero es un importante producto de hidratación del cemento portland, formado de la reacción del aluminato de calcio con el sulfato de calcio. La estructura del cristal de la etringita está compuesta de columnas de  $Ca_6[Al_2(OH)_{12} \bullet 24H_2O]^{6+}$  situado paralelamente al eje c con el sulfato y con moléculas de agua en los canales entre columnas que unen a la estructura completa junto con una red de enlaces de hidrógeno [45].

El grado de hidratación de sólidos puede ser monitoreado y comparado con datos experimentales a diferentes relaciones agua-cemento. Las simulaciones predicen que la forma de las partículas influye en la hidratación del cemento de dos maneras: la relación superficie-volumen relativa a las partículas esféricas que resulta en una mejor



hidratación y la anisometría en forma influye en el grado de hidratación en la cuál, las partículas y los productos de hidratación se unen para formar una red tridimensional [46].

Un estudio reportado por Jeffrey W. Bullardand y Edward J. Garboczi [47] obtienen un modelo que muestran la influencia de la forma de la partícula en la hidratación del cemento Pórtland. Utilizan un simulador para conocer la influencia de la forma de la partícula en la cinética de hidratación y en el fraguado del cemento Pórtland. La mejor hidratación se presenta cuando las partículas de cemento tienen una forma esférica.

Otro estudio el cual utiliza la espectroscopia Raman para seguir el proceso de hidratación afirma que ésta reduce progresivamente la intensidad de los picos Raman, pero no genera nuevos picos [48].

La microscopía electrónica de barrido (SEM) también ha sido utilizada para estimar el grado de hidratación de pasta de cemento, esto lo muestra X. Feng, et al. [49].

Erich Robens, et al., [50] afirman que otro método confiable en la investigación de la estructura de la superficie de la pasta de cemento hidratado es la granulometría láser.

#### **1.3.4 Desarrollo de temperaturas en condiciones adiabáticas**

A continuación, la Figura 12 muestra la curva de incremento de temperatura adiabática, extrapolada para el concreto bajo estudio en base a los resultados de calor de hidratación para un cemento CEM I 42,5 R.

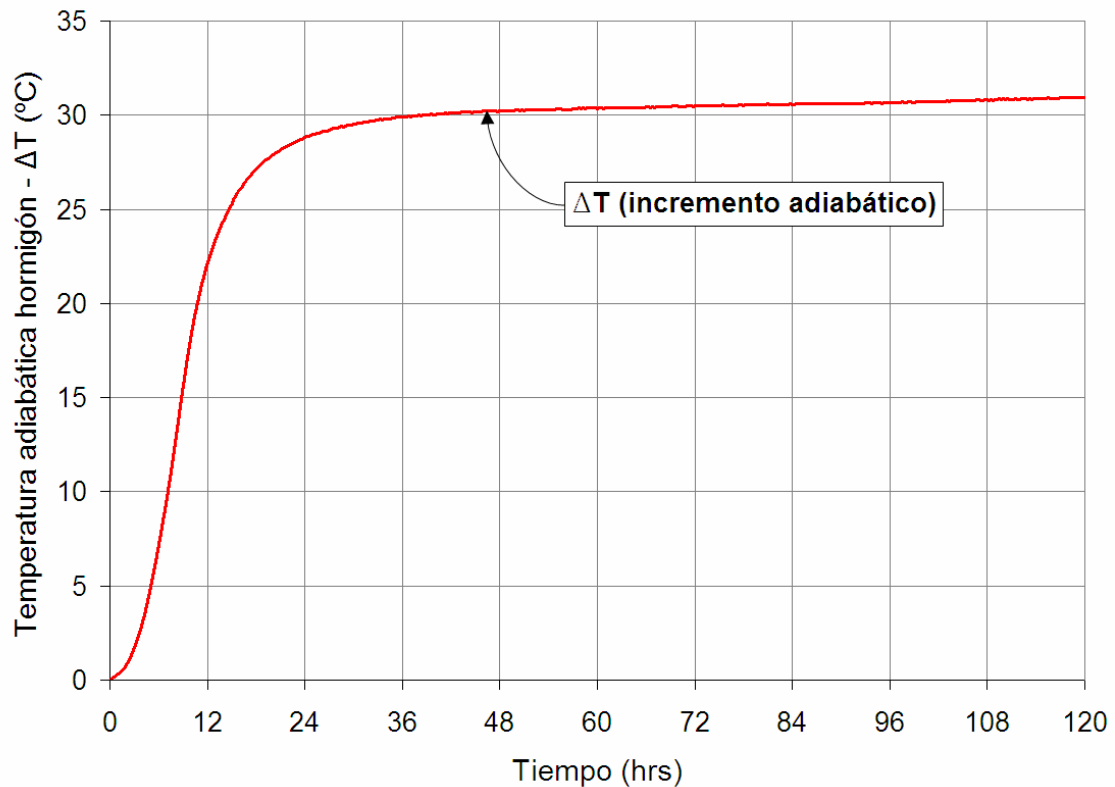


Figura 12 Incremento de temperatura adiabática del concreto ( $\Delta T$ )

## 1.4 Pasta de cemento

### 1.4.1 Definición y Relación Agua-Cemento

La pasta de cemento es la mezcla de cemento en polvo y de agua; indudablemente, la única variable en este tipo de mezcla (considerando un mismo tipo de cemento) es la relación agua-cemento.

La relación agua-cemento tiene influencia en varias de las propiedades importantes que determinan la calidad del material, entre las que se encuentran, resistencia a la compresión, trabajabilidad, etc.

Los efectos de la relación agua-cemento y de mezclas de minerales en la microestructura de pastas de cemento y mortero fueron evaluados por Igarashi, Kawamura y Watanabe [51], esos efectos son: a una muy baja relación agua-cemento, como de 0.25, había pocos poros finos a edades tardías, además, la presencia de grandes poros capilares pueden no impedir el desarrollo de la resistencia a compresión en pastas de cemento con una relación agua-cemento baja a edades tardías.

## **1.4.2 Propiedades de la pasta de cemento en estado fresco**

### **1.4.2.1 Fraguado**

El fraguado se refiere a un cambio de un fluido a un estado rígido. Aunque durante el fraguado la pasta requiere de alguna resistencia, para efectos prácticos es conveniente distinguir el fraguado del endurecimiento, pues este último se refiere al aumento de resistencia de una pasta de cemento fraguada. Se utilizan los términos de fraguado inicial y fraguado final para describir etapas de fraguado elegidas arbitrariamente [17].

La evolución en la microestructura de la pasta de cemento es un fenómeno complejo, que debe presidir la determinación de concreto. Durante el fraguado, las partículas de cemento tienden a flocular y aglomerarse, debido a sus cargas en la superficie y las fuerzas de atracción.

Cuando el cemento en polvo es mezclado con agua, una serie de cambios físicos y químicos ocurren debido a la hidratación del cemento. Durante este proceso, la pasta de cemento endurece gradualmente y se entrelaza con los agregados haciendo una estructura sólida [52].

El fraguado es causado por una hidratación selectiva de algunos componentes del cemento: los dos primeros en reaccionar son aluminato tricálcico y silicato tricálcico. Cuando al aluminato tricálcico se le adiciona yeso retrasa la formación de hidrato de aluminato de calcio y, de esta forma, el silicato tricálcico se fragua primero. El silicato tricálcico puro mezclado con agua también presenta un fraguado inicial, pero el silicato dicálcico se endurece en forma más gradual. En un cemento retardado en forma adecuada, la estructura de la pasta de cemento hidratada se establece por medio del silicato de calcio hidratado, mientras que si se permitiera al aluminato tricálcico fraguar primero se formaría un hidrato de aluminato de calcio más poroso. El resto de los componentes del cemento se hidrataría también dentro de esta estructura porosa y las características de resistencia de este cemento se verían afectadas en forma adversa.

Además de la rapidez de formación de productos cristalinos, se han indicado también como factores del progreso del fraguado el desarrollo de películas alrededor de los granos del cemento y la coagulación conjunta de los compuestos de la pasta.

El proceso de fraguado va acompañado por cambios de temperatura en la pasta del cemento: el fraguado inicial corresponde a un rápido aumento en temperatura, y el final, al máximo de temperatura. El fraguado es un proceso que puede ser monitoreado con distintas herramientas y propiedades, por ejemplo, con la conductividad eléctrica. En el año 2003 [53] se publicó un estudio numérico y experimental del desarrollo de las propiedades de la pasta de cemento en su proceso de fraguado. Al final de este trabajo, se obtuvieron buenas correlaciones entre la simulación y los datos experimentales se la conductividad térmica y de otras propiedades.

El tiempo de fraguado de un cemento disminuye al aumentar la temperatura, pero sobre los 30°C se puede observar un efecto inverso. A bajas temperaturas el fraguado se retarda [17].

El tema de aceleración del fraguado del cemento ha sido desde hace un tiempo un área importante de estudio, tal y como lo muestra Sakai, Nikaido, et al. [54].

### **1.4.3 Propiedades de la pasta de cemento en estado endurecido**

#### **1.4.3.1 Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión a los 28 días es con frecuencia considerada un criterio de calidad por la industria de la construcción. Otras propiedades del concreto, como la permeabilidad del agua influye en su durabilidad. La resistencia y la durabilidad también también forman parte de la influencia de la porosidad [55].

El concreto que es hecho con cemento Pórtland de alta proporción de aluminato tricálcico es susceptible al ataque por sulfatos. En los cementos normalmente retardados, en presencia del yeso, se convierte en monosulfato hidratado, que al exponerlo a las aguas cargadas de sulfatos, se transforma en trisulfato hidratado. Bajo ciertas condiciones la formación de trisulfato hidratado, también llamado *ettringita*, por

lo general presenta un gran aumento de volumen. Como el concreto endurecido no tiene libertad para aumentar de volumen, se producen altos esfuerzos de tensión por la formación del trisulfato hidratado. Los esfuerzos de tensión algunas veces llegan a ser iguales a la resistencia a la tensión del concreto, lo que provoca agrietamiento. Es por esto que se debe limitar la proporción del aluminato tricálcico en un cemento Pórtland, siempre que las cualidades deseadas para el concreto sean el desarrollo de poco calor o la resistencia a los sulfatos [17].

#### **1.4.3.2 Módulo de Young**

Para concretos sometidos a altas temperaturas, con el incremento en la temperatura, disminuye tanto la resistencia como el Módulo de Young, degenera la estructura interna y se desarrollan microdefectos a niveles micro (menos de 1  $\mu\text{m}$ ) y meso(entre 1  $\mu\text{m}$  y 1  $\text{cm}$ ). Además, el estudio de la estructura porosa del concreto después de ser expuesto a altas temperaturas ayuda a entender los mecanismos de deterioro del material. [56].

#### **1.4.3.3 Velocidad de Pulso Ultrasónico**

Esta es una técnica no destructiva en la que la observación de las discontinuidades, poros, grietas, está fundamentada en las atenuaciones del flujo de ondas acústicas ultrasónicas que sucede por interacción con aquéllas.

El campo de ondas ultrasónico comprende las frecuencias superiores a 20KHz, límite superior de las frecuencias audibles por el oído humano.

El ensayo de ultrasonidos requiere la concurrencia de las partes siguientes [57]:

- Fuente de emisión
- Interacción de las ondas con la pieza y con los defectos
- Registrador de indicaciones

La fuente de emisión de ondas son estructuras cristalinas con respuesta piezoeléctrica: transductor de los campos eléctricos alternos en vibración mecánica, o viceversa. Ejemplos de transductores piezoeléctricos usados en ultrasonidos son: el cuarzo, el titanato de bario, sulfato de litio y el metaniobiato de plomo, todos éstos de naturaleza cristalina.

El oscilador en contacto con el material a ensayar transmite a éste la onda de deformación longitudinal, con cierta amplitud, frecuencia y velocidad longitudinal, que es característica de las constantes elásticas del material: módulo de elasticidad, coeficiente de Poisson y densidad.

Además, el oscilador transmite también ondas transversales, con sentido de velocidad, perpendicular a las longitudinales, y también ondas de superficie, que se propagan a la una cierta velocidad por la subsuperficie del material, en un espesor del orden de una longitud de onda.

Son varios los métodos que existen y con los cuales se evalúa el cambio en las propiedades de los materiales cementantes con respecto al tiempo. Estos métodos tienen diferentes rangos de las propiedades de los materiales aplicables. Además, existen diferentes rangos de tiempo aplicables en el proceso de fraguado y endurecimiento del cemento.

Con el método de prueba de la aguja de Vicat, los estados de fraguado y endurecimiento de los materiales en etapas tempranas son evaluadas con el cambio en la penetración de la aguja. Desafortunadamente estos procedimientos no permiten medir el fraguado y endurecimiento de los procesos continuamente.

Nuevos avances en años recientes han permitido el desarrollo de algunos métodos avanzados para monitorear el proceso de fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, como métodos de eco-impacto, métodos de eco-pulso, métodos de velocidad de pulso ultrasónico, métodos de reflexión de ondas, de frecuencia resonante, de emisión acústica, de absorción de microondas y técnicas que miden la conductividad y resistencia del material a ser evaluada. Algunos de estos métodos son completamente no-destructivos en su naturaleza, lo que habla de otra ventaja más sobre los métodos convencionales [58].

Las ondas acústicas se han usado satisfactoriamente para monitorear el proceso de fraguado y endurecimiento de diferentes materiales cementantes. Dos tipos de ondas son usadas generalmente: las llamadas ondas de corte (ondas s) y las ondas longitudinales (ondas p). Este método, que utiliza la velocidad con la que viaja el sonido en los

materiales ha sido usado exitosamente para monitorear el desarrollo de la resistencia de materiales cementantes a edades tempranas [59].

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Miguel Gómez-Heras, Rafael Fort, Miguel Morcillo, Carlos Molpeceres, José Luis Ocaña: “Calentamiento por láser: una técnica mínimamente invasiva para el estudio del calentamiento producido por el fuego en materiales pétreos de construcción”, *Mater Construcc*, Vol. 58, n° 289-290(2008), pp.
- [2] ACI Committee 207 (1996), “207-1996: Mass Concrete”, Technical Documents, ACI Manual of Concrete Practice, Farmington Hills, Michigan, American Concrete Institute.
- [3] Tereza Ctvrtnickova, Mari-Paz Mateo, Armando Yañez, Gines Nicolas: “Characterization of coal fly ash components by laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part B*, 64(2009), pp. 1093-1097.
- [4] Steven P. Newman, Simon J. Clifford, et al: “Anomalous fluorescent in near-infrared Raman spectroscopy of cementitious materials”, *Cem Con Res*, 35(2005), pp. 1620-1628.
- [5] A.R. Brough, A. Atkinson: “Micro-Raman spectroscopy of thaumasite”, *Cem Con Res*, 31(2001), pp. 421-424.
- [6] A. Korpa, T. Kowald, R. Trettin: “Phase development in normal and ultra high performance cementitious systems by quantitative X-ray analysis and thermoanalytical methods”, *Cem Con Res*, 39(2009), pp. 69-76.
- [7] Libro V. Aboites
- [8] A. El-Turki, R.J. Ball and G.C. Allen, “The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime “, *Cement and Concrete Research*, 37(8), p. 1233-1240, Agosto 2007.
- [9] Bresler Boris, “Concreto reforzado en ingeniería”.(1981), Editorial Limusa, México.
- [10] Jørgen Skibsted and Christopher Hall, “Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale”, *Cement and Concrete Research*, 38(2), p. 205-225, Febrero 2008.

- [11] Alfredo Pasquarello and Raffaele Resta: “Dynamical monopoles and dipoles in a condensed molecular system: The case of liquid water”, *Physical Review B*, Vol. 68, No. 17(2003), pp. 174302-1-174302-10.
- [12] Manu Sharma, Raffaele Resta, and Roberto Car: “Dipolar Correlations and the Dielectric Permittivity of Water”, *Physical Review Letters*, Vol.98, No. 24(2007), pp. 247401-247404.
- [13] Pier Luigi Silvestrelli and Michele Parrinello: “Water Molecular Dipole in the Gas and in the Liquid Phase”, *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 16(1999), pp. 3308-3311.
- [14] Friedrich-Alexander: “Calculation of the polarizability and hyperpolarizabilities of periodic quasi-one-dimensional systems”, *Physical Review B*, Vol. 45, No. 19(1992), pp. 10876-10885.
- [15] Serway and Beichner (2002), “Physics Scientist and Engineers” (Sixth Edition), Ed. Mc Graw Hill.
- [16] Koichiro Sadakane, Hiroyuki Kitahata and Hideki Seto: “Rhythmic oscillation and dynamic instability of micrometer-size phase separation under continuous photon flux by a focused laser”, *Physical Review E*, Vol. 78, No. 4(2008), pp. 046214-1-046214-4.
- [17] Neville, A.M., “Tecnología del concreto”. (1977). Tomo I. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C., México.
- [18] Portland Cement Association (1997), “Portland Cement, Concrete, and Heat of Hydration”, *Concrete Technology Today* Vol. 18, No. 2, pp. 1-4.
- [19] Pierre-Henri Jézéquel and Véronique Collin, “Mixing of concrete or mortars: Dispersive aspects”, *Cement and Concrete Research*, 37(9), p. 1321-1333, Septiembre 2007.
- [20] Anna Emanuelson, Staffan Hansen, Erik Viggh: “A comparative study of ordinary and mineralized Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers”, *Cem Con Res*, 33(2003), pp. 1613-1621.
- [21] Anna Emanuelson, Angel R. Landa-Cánovas, Staffan Hansen: “A comparative study of ordinary and mineralized Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates”, *Cem Con Res*, 33(2003), pp. 1623-1630.
- [22] Mouret, M., Bascoul, A. y Escadeillas, G. (1997), “Drops in Concrete Strength in Summer Related to the Aggregate Temperature”, *Cement and Concrete Research* Vol.27, No. 3, pp. 345-357.



- [23] Bogue, R.H. (1947), "The Chemistry of Portland Cement", New York, Reinhold Publishing Corporation.
- [24] Nambiar, O.N.N. y Krishnamurthy, V. (1984), "Control of Temperature in Mass Concrete Pours", *Indian Concrete Journal* Vol. 58, No. 3, pp. 67-73.
- [25] J. Ortiz, A. Aguado, L. Agulló and T. García, "Influence of environmental temperatures on the concrete compressive strength: Simulation of hot and cold weather conditions", *Cement and Concrete Research*, 35(10), p. 1970-1979, Octubre 2005.
- [26] Almusallam, A. (2001), "Effect of Environmental Conditions on the Properties of Fresh and Hardened Concrete", *Cement and Concrete Composites* Vol. 23, No. 4, pp. 353-361.
- [27] Wei-Tun Chang, et al. "Concrete at high temperatures above 1000°C". Department of Forensic Science, Central Police University, Republic of Taiwan.
- [28] Ahmadi, B.H. (2000), "Initial and Final Setting Time of Concrete in Hot Weather", *Materials and Structures* Vol. 33, pp. 511-514.
- [29] J.-K.Kim, et al. "Compressive strength development of concrete with different curing time and temperature". *Journal of Cement and Concrete Research*. Vol. 28 (1998) 1761-1773.
- [30] Anil K. Patnaik and Indubhushan Patnaikuni, "Correlation of strength of 75 mm diameter and 100 mm diameter cylinders for high strength concrete", *Cement and Concrete Research*, 32(4), p. 607-613, Abril 2002.
- [31] M.C.R. Farage, J. Sercombe, C. Gallé: "Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300°C", *Cem Com Res*, 33(2003), pp. 1047-1056.
- [32] Antonio Princigallo, Pietro Lura, Klaas van Breugel and Giovanni Levita, "Early development of properties in a cement paste: A numerical and experimental study", *Cement and Concrete Research*, 33(7), p. 1013-1020, Julio 2003.
- [33] Philop L. Croase et al. "Performance comparison of CO<sub>2</sub> and diode lasers for deep-section concrete cutting". *Journal of Thin Solid Films*. Vol. 453-454(2004) 594-599.
- [34] J. Lawrence, et al, "A comparative analysis of the wear characteristics of glazes generated on the ordinary Portland cement surface or concrete by means of CO<sub>2</sub> and high power diode laser radiation". *Journal of Wear*. Vol. 257(2004) 590-598.
- [35] M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, M. P. Luxán and N. García, "Determination of specific surface area by the laser diffraction technique. Comparison with the blaine permeability method", *Cement and Concrete Research*, 21(5), p. 709-717, Septiembre

1991.

- [36] J. Lawrence, et al, “Determination of absorption length of CO<sub>2</sub> and high power diode laser radiation for ordinary Portland cement and its influence on the depth of melting”. *Journal of Optics & Laser Technology*. Vol. 32(2000) 11-14.
- [37] Y. Ballim, P.C. Graham: “Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and composition: implications for temperature development in large concrete elements”, *Cem Con Comp*, 26(2004), pp. 417-426.
- [38] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino and E.M. Gartner, “Sustainable development and climate change initiatives”, *Cement and Concrete Research*, 38(2), p. 115-127, Febrero 2008.
- [39] ASTM C183-97 (2001). “Standard Practice for Sampling and the Amount of Testing of Hydraulic Cement”. 2001 ASTM Standards, Vol. 04.01, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [40] J. Lawrence, et al, “A comparative study of the surface glaze characteristics of concrete treated with CO<sub>2</sub> and high power diode laser Part II: mechanical, chemical and physical properties”. *Journal of Material Science & Engineering*. Vol. 287(2000) 25-29.
- [41] J. Lawrence et al, “The influence of a high power diode laser (HPDL) generated glaze on the wetting characteristics and the subsequent HPDL enamelling or ordinary Portland cement”. *Journal of Surface & Coating Technology*. Vol. 137(2001) 77-85.
- [42] ASTM C39/C39M-01 (2001), “Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens”, 2001 ASTM Standards, Vol. 04.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [43] M.A. Trezza, A.E. Lavat: “Analysis of the system  $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$  by FT-IR spectroscopy”, *Cem Con Res*, 31(2001), pp. 869-872.
- [44] P. Nobst, J. Stark: “Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation”, *Cem Con Comp*, 25(2003), pp. 899-906.
- [45] S.M. Clark, B. Colas, et al: “Effect of pressure on the crystal structure of ettringite”, *Cem Con Res*, 28(2008), pp. 19-26.
- [46] Jeffrey W. Bullard, Edward J. Garboczi: “A model investigation of the influence of particle shape on Portland cement hydration”, *Cem Con Res*, 36(2006), pp. 1007-1015.
- [47] Soroka, I. (1993), “Concrete in Hot Environments”, Ed. E & FN Spon, London
- [48] Cervera, M., Faria, R., Oliver, J. y Prato, T. (2002), “Numerical Modelling of

Concrete Curing, Regarding Hydration and Temperature Phenomena”, *Computers and Structures* Vol. 80, No. 18-19, pp. 1511-1521.

[49] Vili Lilkov, Ekaterina Dimitrova and Stoyan Gaidardzhiev, “Microscopic and laser granulometric analyses of hydrating cement suspensions”, *Cement and Concrete Research*, 29(1), p. 3-8, Enero 1999.

[50] Steven P. Newman, Simon J. Clifford, Peter V. Coveney, Vijay Gupta, Joanna D. Blanchard, Frank Serafin, Dor Ben-Amotz and Sidney Diamond, “Anomalous fluorescence in near-infrared Raman spectroscopy of cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, 35(8), p. 1620-1628, Agosto 2005.

[51] S. Igarashi, M. Kawamura, A. Watanabe: “Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model”, *Cem Con Comp*, 26(2004), pp. 977-985.

[52] Giri Venkateela, Zhihui Sun: “In situ observation of cement particle growth during setting”, *Cem Con Comp*, 32(2010), pp. 211-218.

[53] X. Feng, E. J. Garboczi, D. P. Bentz, P. E. Stutzman and T. O. Mason, “Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure”, *Cement and Concrete Research*, 34(10), p. 1787-1793, Octubre 2004.

[54] Etsuo Sakai, Yasuyuki Nikaido, et al: “Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement”, *Cem Con Res*, 34(2004), pp. 1669-1673.

[55] Omar S. Baghabra Al-Amoudi, Walid A. Al-Kutti et al: “Correlation between compressive strength and certain durability indices of plain and blended cement concretes”, *Cem Con Comp*, 31(2009), pp. 672-676.

[56] Y.N. Chan, X. Luo, w. Sun: “Compressive strength and por structure of high-performance concrete after exposure to high temperature up to 800°C”, *Cem Con Res*, 30(2000), pp. 247-251.

[57] Libro Tecnología de los Materiales

[58] Gregor Trtnik, Goran Turk: “Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste”, *Cem Con Res*, 38(2008), pp. 1336-1342.

[59] Gregor Trtnik, Marko Ivan Valic: “Comparison between two ultrasonic methods in their ability to monitor the setting process of cement pastes”, *Cem Con Res*, 39(2009), 876-882.

## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Caracterización de las Pastas de cemento irradiadas con Láser de CO<sub>2</sub>

#### 2.1.1 Materiales y Técnicas de Caracterización

Para la elaboración de las muestras de pastas de cemento se utilizó un cemento Portland Compuesto CPC 30 R, clasificación basada en la norma mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004 [1], de 30MPa de resistencia a compresión a los 7 días, el cual es uno de los cementos más utilizados comercialmente en México. En la Tabla 2.1 se muestra la composición química y las propiedades físicas y mecánicas de este cemento.

Para la caracterización se utilizaron las técnicas de Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.

Tabla 2.1 Composición química y propiedades físicas y químicas del cemento utilizado.

ANÁLISIS QUÍMICO	Especificación NMX-C-414-ONNCCE	RESULTADO
SiO <sub>2</sub>	-	22.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.72
CaO <sub>t</sub>	-	61.38
CaO <sub>L</sub>	-	0.47
MgO	-	1.46
SO <sub>3</sub>	4.0% máx.	2.61
R.I.	-	8.14
Na <sub>2</sub> O	-	0.65
K <sub>2</sub> O	-	1.10
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	-	4327
% Finura Tamiz 325 (45µm)	-	1.60
Sanidad		
Expansión	0.80% máx.	-----
Contracción	0.20% máx.	-0.03
Tiempo de Fraguado Vicat (minutos)		
Inicial	45 min.	192
Final	375 máx.	313
Fraguado Falso %	-----	79
Resistencia a la Compresión (N/mm <sup>2</sup> )		
1 día	-	16.9
3 días	20 min.	28.8
7 días	-	34.9
28 días	30-50	40.8

La pasta fue colocada en moldes cilíndricos de PVC cuyas dimensiones fueron 38mm de diámetro y 36.2mm de altura.

El agua utilizada fue de calidad HPLC (High Performance Liquid Chromatography) y sus propiedades se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades del agua HPLC

LOT C42C04	
Absorbancia en UV:	
254nm.....	0.0005
205nm.....	0.003
Trazas de impurezas, en ppb, medidas como una base Quinina:	
A una emisión de 450nm.....	0.05
A una emisión máxima para impurezas.....	0.1
Prueba de filtración.....	Pasó la prueba
Residuos después de la evaporación.....	1.0ppm

### 2.1.2 Fabricación de las muestras de Pasta de Cemento

Las muestras de pasta de cemento fueron hechas mezclando 700g de cemento Pórtland con 390ml de agua destilada hasta obtener una mezcla homogénea. La fabricación de estas muestras se basó en la norma ASTM C 305 “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency” [2].

### 2.1.3 Condiciones de radiación con láser de CO<sub>2</sub>

Para el tratamiento de las muestras de pasta de cemento y de concreto se utilizó un láser de CO<sub>2</sub> a 10.6µm. La aplicación del láser inició 48h después de la elaboración de las muestras. El haz de láser de CO<sub>2</sub> fue enfocado a una distancia focal de 0.6cm para tener un tamaño de spot de 0.1cm de diámetro en la superficie de la muestra. Un área de 0.0078cm<sup>2</sup> de la superficie de la pasta fue irradiada aplicando el láser con velocidades de irradiación de 1.27m/s y 2.54m/s. Potencias de láser de 20, 26, 30 y 33W fueron aplicadas a la pasta de cemento y al concreto. El tratamiento de radiación con láser fue repetido para muestras desde 2 hasta 11 días después de su preparación.

#### **2.1.4 Métodos**

Las muestras de pasta de cemento tratadas con láser fueron caracterizadas con Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se eligieron estas tres técnicas de caracterización debido a que con el Raman se detectarían los principales componentes del cemento, con el SEM, demostraríamos las superficies de la pasta de cemento antes y después de la irradiación así como el análisis elemental de las muestras; necesitábamos conocer ese análisis elemental debido a que por Raman no es posible detectar metales, mientras que con SEM, sí.

Finalmente, la difracción de rayos X se utilizó debido a que las superficies de las muestras se recrystalizaron después de la irradiación.

##### **2.1.4.1 Caracterización con Espectroscopía Raman**

Los cambios en la intensidad de los picos se registraron en los espectros Raman de las muestras de pasta de cemento después del tratamiento con radiación láser de CO<sub>2</sub>. Los espectros Raman fueron tomados con un espectrómetro Raman modelo Renishaw 1000 (longitud de onda de excitación de 830nm) para todas las muestras. Fueron tomados varios espectros (hasta 5), con un promedio de las muestras a un determinado tratamiento con láser y de edad.

##### **2.1.4.2 Caracterización con Microscopía Electrónica de Barrido**

Las micrografías en SEM fueron tomadas de la superficie de las muestras de pasta de cemento, antes y después del tratamiento con láser con un SEM XL30 equipado con un espectrómetro EDAX para análisis elemental.

##### **2.1.4.3 Caracterización con Difracción de Rayos X.**

Fueron obtenidos espectros de difracción de Rayos X para las muestras de Pasta de Cemento antes y después del tratamiento con láser con un difractor de Rayos X Rigaku modelo Dmax-2100.

#### **2.2 Evaluación de las Propiedades Mecánicas de Pastas de Cemento irradiadas con Láser de CO<sub>2</sub>.**

### **2.2.1 Materiales**

Para la elaboración de las pastas de cemento se utilizó un cemento Portland Compuesto CPC 30 R, clasificación basada en la norma mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004 [1], de 30MPa de resistencia a compresión a los 7 días. La composición química y las propiedades físicas y mecánicas de este cemento se muestran en la Tabla 1.

Las muestras de pastas de cemento fueron preparadas en cilindros de 75mm x 150mm. El agua utilizada fue de calidad HPLC.

### **2.2.2 Fabricación de Pastas de Cemento y Condiciones Ambientales**

Las pastas de cemento se mezclaron de acuerdo con la norma ASTM C 305 “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency” [2], con una relación agua/cemento de 0.50; se tomó esta relación agua/cemento como referencia en función del valor especificado para la determinación de la consistencia normal de pastas de cemento, norma ASTM C 187 “Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement” [3].

Los experimentos fueron llevados a cabo en un laboratorio cerrado cuyas condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) fueron controladas y registradas y cuya temperatura ambiental durante los ensayos osciló entre los 17 y los 22° C.

### **2.2.3 Generalidades y Potencias de Radiación con Láser**

La metodología experimental consistió en evaluar la evolución del fraguado, la resistencia a la compresión a las 14 horas, 3, 7, 14 y 28 días y la velocidad de pulso ultrasónico a muestras de pasta de cemento. Dichas muestras fueron expuestas a un tratamiento con radiación de un láser de CO<sub>2</sub> a 10.6 μm (a cuatro diferentes potencias ópticas de radiación) durante un periodo de 12 horas, inmediatamente después de haber sido fabricadas. Posteriormente, las muestras se almacenaron en condiciones de curado húmedo a una temperatura cercana a los 20° C y una humedad relativa mayor a 95%, valores recomendados por las normas.

La radiación con láser a las muestras de pasta de cemento se llevó a cabo mediante un láser de CO<sub>2</sub> modelo Synrad 60W y las potencias ópticas empleadas fueron de: 0.01,

1.13, 3.44 y 7.84 Watts verificando estos valores con un medidor de potencia óptica modelo 12PDC001 y un cabezal PDH007 con un rango de potencia de 100mW-50mW y una resolución de 10mW por un tiempo de 12 horas continuas, inmediatamente después de haber sido fabricadas las muestras. La radiación láser fue aplicada mediante un arreglo óptico a la cara superior del cilindro (ver Figura 2.1). No fue viable utilizar potencias mayores debido a las altas temperaturas que pueden ser alcanzadas en la superficie de la pasta de cemento. La relación entre la potencia de radiación y la temperatura superficial alcanzada por la muestra es directamente proporcional, es decir, conforme se incrementaba el valor de la potencia, aumentaba también la temperatura superficial de la muestra de pasta de cemento. Generalmente, los efectos de la temperatura en la pasta de cemento varían de acuerdo al intervalo de temperatura al cuál se esté exponiendo el material, por ejemplo a temperaturas muy elevadas (por encima de los 100° C) es posible modificar la microestructura de la pasta de cemento hidratado [4], es por esta razón por la que se optó por incluir únicamente los valores de potencia mencionados anteriormente, en función de las temperaturas máximas registradas para cada potencia.

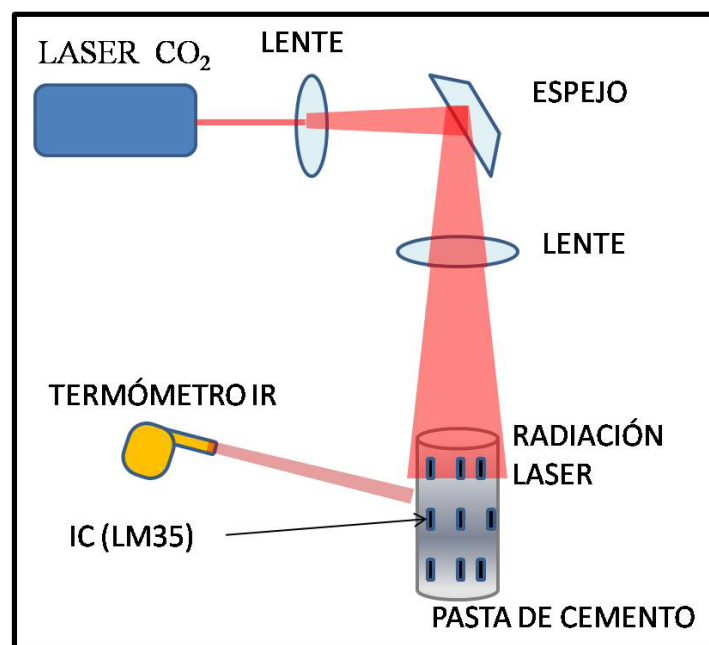


Figura 2.1 Arreglo experimental donde se muestra que la radiación láser fue aplicada mediante un sistema óptico a todo el volumen incidiendo en la cara superior del cilindro. Las temperaturas fueron medidas tanto en la cara superior como en las laterales además de la temperatura interna.



La temperatura de las muestras fue tomada por medio de un termómetro infrarrojo modelo Fluke 63 cada 15 minutos, tanto en la superficie como en los lados de la probeta, a partir de la preparación de la muestra y hasta el momento de la ejecución de los ensayos de caracterización correspondientes, mientras que la temperatura interna fue medida con un sensor LM35 conectado a una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments. Estos sensores fueron colocados internamente en las probetas de pasta de cemento con una separación de aproximadamente 2cm entre cada uno de ellos. La radiación láser fue en todo el volumen de la probeta.

## **2.2.4 Ensayos de Caracterización de las Pastas de Cemento en estado fresco**

### **2.2.4.1 Registro de las temperaturas interna y externa**

Durante el proceso de radiación con láser fueron registrados los valores de temperaturas superficiales e internas de las muestras de pasta de cemento para cada condición o potencia de radiación con láser, tanto de la superficie irradiada como de los lados de la probeta, éstos últimos (los datos de temperatura superficial de los lados de la probeta) no mostraron ningún cambio significativo con respecto a los registrados cuando la pasta de cemento fraguó en forma natural.

### **2.2.4.2 Determinación de la evolución del fraguado de las Pastas de Cemento.**

La evolución del fraguado de las pastas de cemento fue determinada mediante el Aparato de Vicat, de acuerdo a la norma ASTM C 191 “Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle” [5], para cada potencia de radiación con láser.

## **2.2.5 Ensayos de caracterización de las Pastas de Cemento en estado endurecido**

### **2.2.5.1 Determinación de la resistencia a la compresión de las Pastas de Cemento**

Se fabricaron 5 probetas cilíndricas de 75 x 150 mm de pasta de cemento para cada potencia de radiación con laser, para ser ensayadas a compresión a las 14 horas, 3, 7, 14 y 28 días.

#### **2.2.5.2 Determinación de la velocidad de pulso ultrasónico de las Pastas de Cemento**

Con el objeto de conocer de una manera indirecta la evolución y los cambios ocurridos en la estructura interna de las pastas de cemento sometidas a la radiación laser, se midió la velocidad de pulso ultrasónico en las probetas, mediante un aparato V-Meter Mark III. Dicho equipo de ultrasonido también proporciona una estimación aproximada de la resistencia a la compresión y el Módulo de Young, en función de la velocidad de pulso ultrasónico, de hecho, el comportamiento del Módulo de Young y de la velocidad de pulso ultrasónico son bastante similares; en la literatura, los datos de velocidad de pulso incrementan conforme avanza el proceso de fraguado, quiere decir entonces que el material permitirá una velocidad mayor conforme el proceso de fraguado esté más avanzado. En este sentido, se siguieron los criterios de la norma ASTM C 597 “Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete” [6] para determinar este parámetro de las pastas de cemento.

Cabe mencionar que la norma ASTM C597 habla del método para calcular la velocidad de pulso ultrasónico para el concreto; sin embargo se consideró viable utilizar esta misma norma en el cálculo de la velocidad de pulso ultrasónico de pasta de cemento debido a que los ensayos son exclusivamente sobre muestras de pasta de cemento y agua, sin agregar áridos (morteros u concretos).

#### **2.2.6 Análisis Multivariado entre las variables independientes (edad y potencia de radiación) sobre las variables dependientes (Resistencia a la Compresión y Módulo de Young).**

El análisis multivariado fue realizado con ayuda del Software Statistica 8.0 en donde se utilizó la técnica de análisis de varianza y se evaluaron los p-valores tanto para la resistencia a la compresión como para el módulo de Young.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] NMX-C-414-ONNCCE (2004). “Industria de la Construcción – Cementos hidráulicos – Especificaciones y métodos de prueba”. Norma Mexicana. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S.C.
- [2] ASTM C305-99e1 (1999). “Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency”. 2001 ASTM Standards. Vol. 4.01, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [3] ASTM C187-98 (1998). “Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement”. 2001 ASTM Standards. Vol. 4.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [4] Hewlett P. C. (2001), “Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, England.
- [5] ASTM C191-99 (2001). “Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle”. 2001 ASTM Standards. Vol. 4.01, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [6] ASTM C597-97 (2001). “Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete”. 2001 ASTM Standards. Vol. 4.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.

## CAPÍTULO III: RESULTADOS

### 3.1 Caracterización de la Pasta de Cemento sometida a Radiación Láser a 10.6 $\mu\text{m}$

#### 3.1.1 Espectroscopía Raman

Ambos espectros Raman, tanto de muestras irradiadas como no irradiadas pueden ser comparadas en la Figura 3.1. El espectro Raman de las pastas de cemento de dos días de tiempo de curado que no fueron expuestas a la radiación láser de  $\text{CO}_2$ , presentan picos débiles a  $187\text{cm}^{-1}$  mientras que los picos intensos de muestras irradiadas fueron a  $187.5$ ,  $563$ ,  $695$ ,  $750$ ,  $897$ ,  $1042$  y  $1159\text{cm}^{-1}$ . Estos picos corresponden a los compuestos que suelen encontrarse en el cemento [1] como el localizado a  $187.5\text{cm}^{-1}$  debido a la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; el pico a  $563\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de un enlace Si-Si, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) produce picos a  $695\text{cm}^{-1}$  y  $750\text{cm}^{-1}$  desde el enlace de Al-O. Los picos a  $897$  y  $1042\text{cm}^{-1}$  revelan la presencia de silicatos de calcio. El pico a  $1159\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

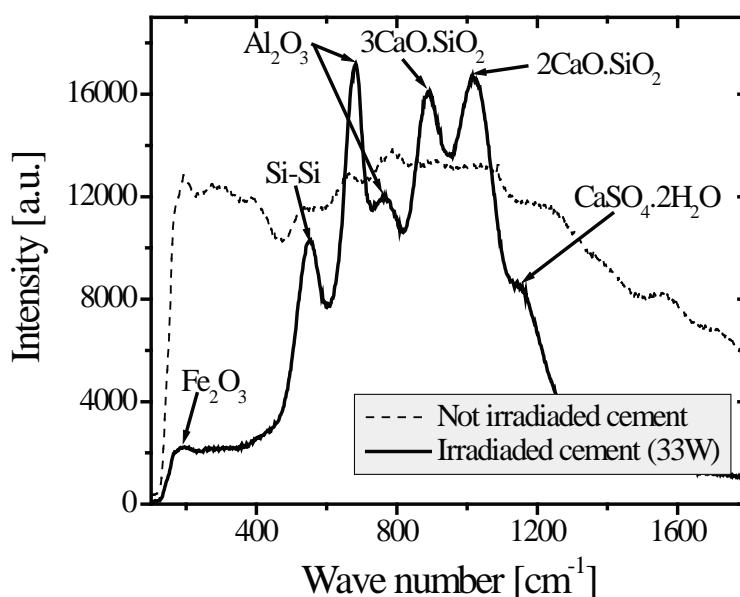


Figura 3.1. Espectros Raman de una muestra de pasta de cemento no tratada y de otra irradiada con láser de  $\text{CO}_2$  a  $10.6\mu\text{m}$  y con una potencia de 33W.

La serie de los espectros de las muestras de pasta de cemento de la misma edad (dos días), bajo diferentes condiciones de irradiación láser de  $\text{CO}_2$  se muestran en la Figura

3.2. Series similares de espectros Raman fueron obtenidos para muestras de pasta de cemento a diferentes edades y en diferentes etapas de hidratación; fueron tratadas muestras desde los 2 hasta los 11 días después de su preparación.

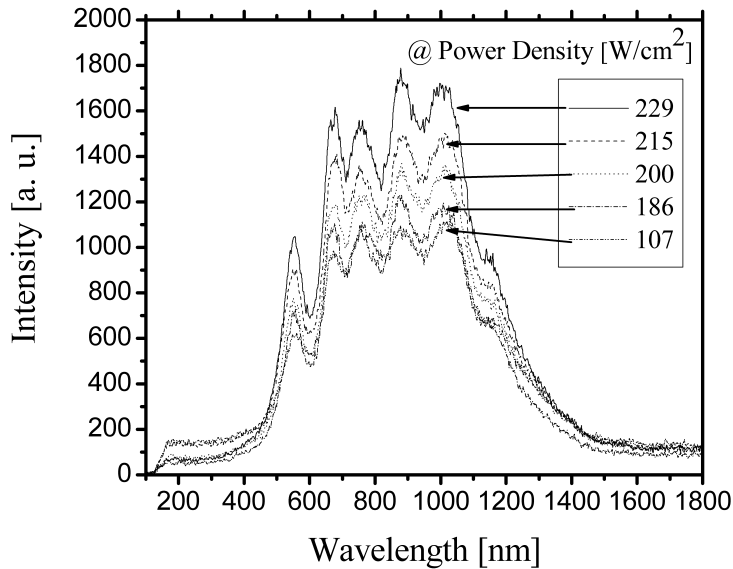


Figura 3.2 Espectros Raman de muestras de pasta de cemento irradiadas a diferentes potencias láser dos días después de su preparación.

Aunque no es una tendencia muy marcada, la intensidad de los picos presentes en los diferentes espectros de Raman, aumenta con el incremento en la densidad de potencia del láser de  $\text{CO}_2$  aplicado a excepción del pico situado en  $187.5\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que muestra una tendencia negativa.

La intensidad de los picos en los espectros Raman tomados en diferentes días después de la preparación, presenta una tendencia lineal con respecto a la edad. En la Figura 3.3 esta tendencia puede observarse claramente debido al crecimiento de los picos Raman de las muestras observadas. Los picos a  $750$  y  $1159\text{cm}^{-1}$  son los menos afectados por la irradiación láser. Todos los otros picos correspondientes a los enlaces Si-Si, Al-O, Ca-O, Ca-Si presentan una diferencia menor que cae alrededor de 0.016. Lo anterior se refiere a que todos los picos, excepto el de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presentan una tendencia positiva, es decir, que incrementa su intensidad conforme se incrementa la potencia óptica de radiación. La tendencia del pico referido al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es negativa, entenderíamos entonces que la cantidad de óxido de hierro disminuye al mismo tiempo que la potencia óptica aumenta; sin embargo, los resultados del análisis elemental indican que la cantidad de hierro no disminuye lo que en realidad ocurre es que la temperatura local en el área

irradiada produce que dicho óxido se ionice y como Raman no detecta metales pareciera entonces que esa cantidad disminuye.

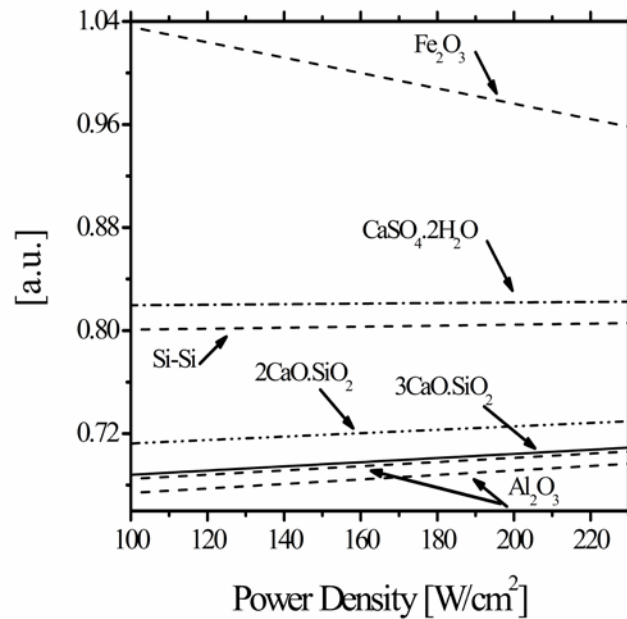


Figura 3.3. Tendencia de la intensidad de los picos Raman con el tiempo. Pendientes del crecimiento de la intensidad de los picos identificados en el espectro Raman de una muestra de pasta de cemento irradiada dos días después de su preparación.

### 3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 3.4 se muestra micrografías SEM de la superficie de las muestras de pasta de cemento. La Figura 3.4a muestra la pasta de cemento sin tratamiento con láser. En la Figura 3.4b se muestra dos regiones claramente diferenciadas, a la izquierda, se muestra la superficie no irradiada y a la derecha se muestra la superficie con láser irradiada. La Figura 3.4c muestra una imagen ampliada de la zona irradiada con láser de CO<sub>2</sub> en donde pueden observarse esferas con un diámetro menor a las diez micras.

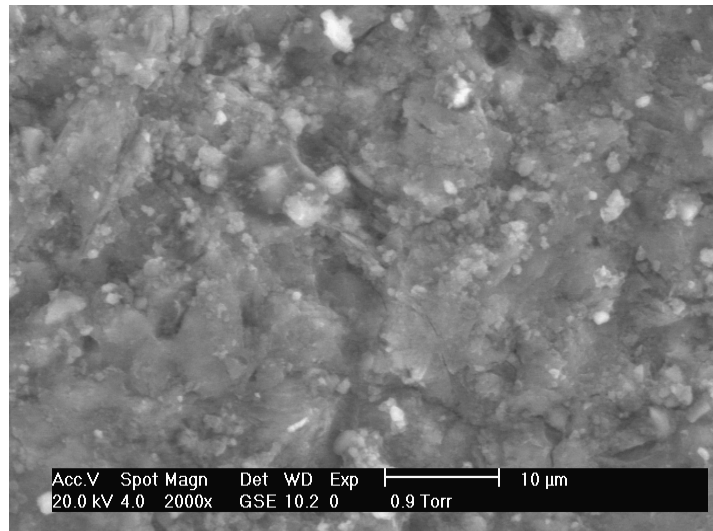


Figura 3.4a. Muestra de pasta de cemento sin tratamiento láser.

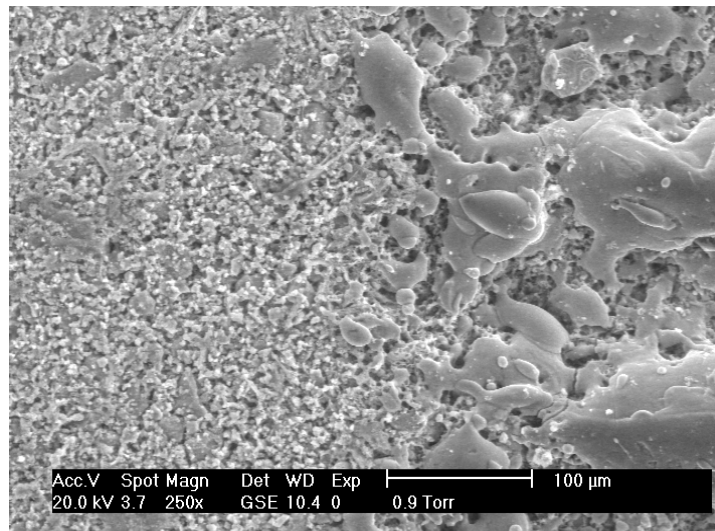


Figura 3.4b. Zona de interfaz de una muestra de pasta de cemento con y sin radiación con láser de CO<sub>2</sub>.

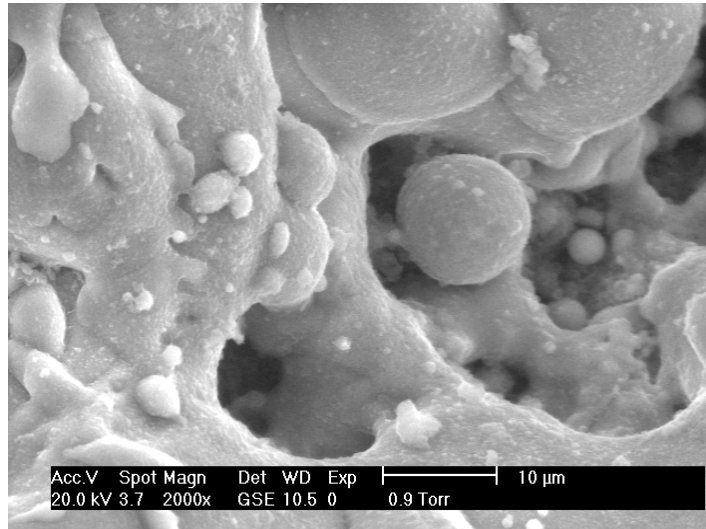


Figura 3.4c. Pasta de cemento tratada con radiación láser con una potencia de 33W.

### 3.1.2.1 Análisis Elemental

En la Tabla 3.1 se muestra la composición elemental de una pasta de cemento irradiada con una potencia óptica de 33W y otra sin tratamiento con láser de CO<sub>2</sub>. En la superficie irradiada con láser pueden ser observadas dos fases (alita y belita), [2] una sin una morfología definida (belita) y la otra con una forma esférica (alita), respectivamente. El análisis elemental de estas dos fases se muestra en la Tabla 3.2, donde se comparan las dos fases para las muestras irradiadas con diferentes intensidades.

Tabla 3.1. Tabla comparativa de los elementos registrados de muestras de pasta de cemento irradiadas con láser de CO<sub>2</sub> y no irradiadas

Element	Non Irradiated Atomic %	CO <sub>2</sub> laser irradiated Atomic %
C	14.73	15.47
O	56.07	51.90
Na	0.57	----
Mg	0.98	0.87
Al	1.43	2.15
Si	6.55	6.74
S	0.50	----
K	0.99	----
Ca	17.53	21.77
Fe	0.65	1.10



Tabla 3.2. Tabla comparativa del análisis elemental de la fase A (alita) y la fase B (belita) en las muestras de pasta de cemento irradiadas con láser de CO<sub>2</sub> con diferentes intensidades. Todas las muestras fueron irradiadas por escaneo a una velocidad de 0.0127m/s.

Phase	A	B	A	B	A	B	A	B
Power	28 W	28 W	30 W	30 W	31 W	31 W	32 W	32 W
Element	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%
C	10.06	14.58	15.17	14.50	11.49	10.34	12.28	18.32
O	49.11	49.29	48.63	52.66	46.08	52.07	48.40	49.26
Mg	1.16	1.00	1.57	1.21	1.01	1.13	1.09	0.99
Al	2.73	2.32	4.21	2.15	2.15	2.68	2.06	2.34
Si	8.47	8.30	6.53	7.63	7.87	7.89	8.25	6.70
Ca	27.12	23.55	22.08	20.77	29.90	24.77	26.95	21.25
Fe	1.36	0.96	1.82	1.08	1.50	1.11	0.97	1.14

### 3.1.3 Difracción de Rayos X.

La Figura 3.5 muestra el espectro de difracción de rayos X para las muestras de pasta de cemento, a) de la muestra natural y b) del irradiado con láser de CO<sub>2</sub>, algunos picos son identificados.

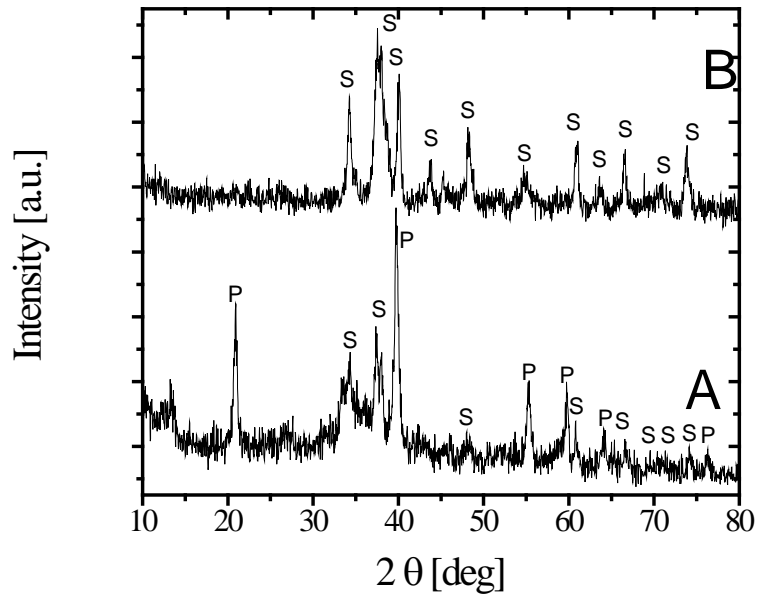


Figura 3.5. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de pasta de cemento antes A y después B de la irradiación con láser de  $\text{CO}_2$ . Picos de la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) se indican con letra P y los picos de silicato ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) se indican con la letra S.

### 3.2 Evaluación de las Propiedades Mecánicas de la Pasta de Cemento sometida a Radiación Láser a $10.6\mu\text{m}$ .

#### 3.2.1 Curvas de evolución de temperatura de la Pasta de Cemento

Como se mencionó en la metodología durante el proceso de radiación con láser fueron registrados los valores de temperaturas superficiales e internas de las muestras de pasta de cemento para cada condición o potencia de radiación con láser, éstos últimos (los datos de temperatura interna) no muestran ningún cambio significativo con respecto a los registrados cuando la pasta de cemento fraguó en forma natural; los resultados pueden ser observados en la Figura 3.6.

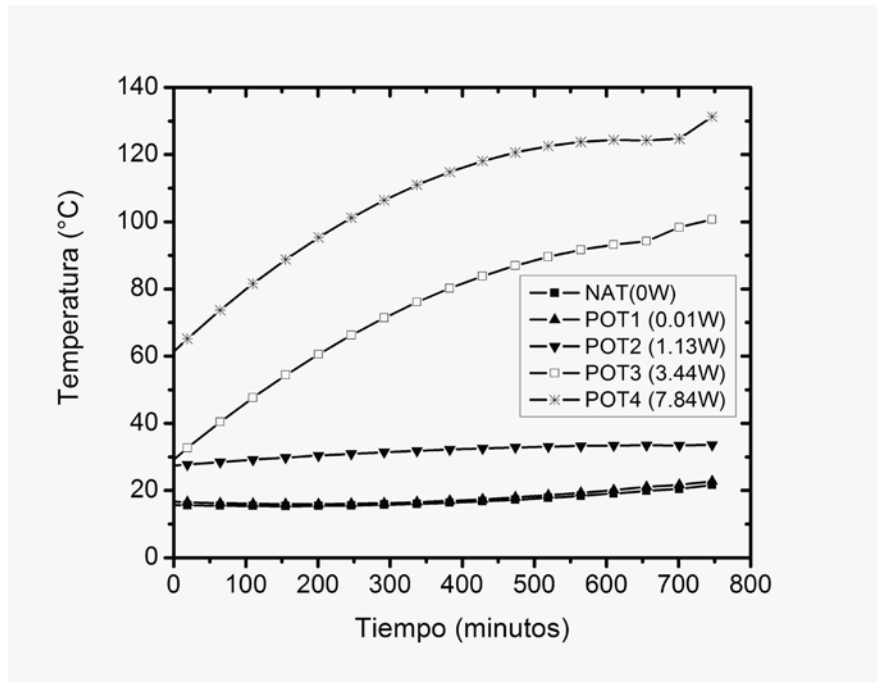


Figura 3.6. Temperatura superficial de las muestras de pasta de cemento para cada condición de radiación.

En dicha figura se puede observar que la curva de temperatura de la pasta de cemento natural es prácticamente la misma que la correspondiente a la potencia 1 (0.01W); por encima se encuentra la curva correspondiente a la potencia 2 (1.13W), posteriormente la potencia 3 (3.44W) y finalmente, la potencia 4 (7.84W). Lo anterior indica que existe una relación directa entre la potencia de radiación y la temperatura de la superficie expuesta a la muestra, es decir, a mayor potencia mayor temperatura.

Con respecto a los valores de las temperaturas internas, en la Figura 3.7 se muestran las obtenidas de la muestra de pasta de cemento irradiada a una potencia de 7.84W; se presentan sólo estas porque a menores potencias no se encontró un incremento significativo con respecto al fraguado natural. Los sensores fueron colocados únicamente en el interior de la probeta con una distancia de separación entre ellos de 2cm aproximadamente.

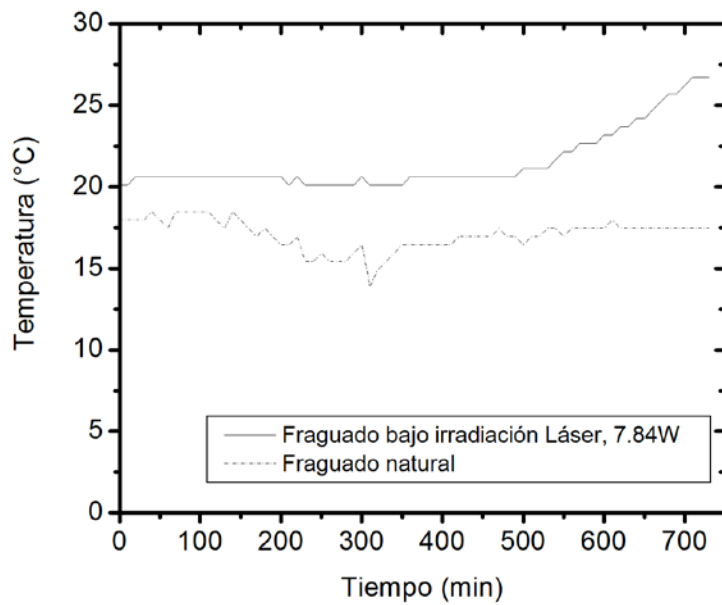


Figura 3.7. Temperaturas internas de la pasta de cemento con y sin irradiación.

### 3.2.2 Evolución del fraguado de las pastas de Cemento

La evolución del fraguado de las pastas de cemento se determinó mediante el aparato de Vicat, para la pasta de cemento natural y para las pastas irradiadas con láser a distintas potencias ópticas de radiación; los resultados son mostrados en la Figura 3.8.

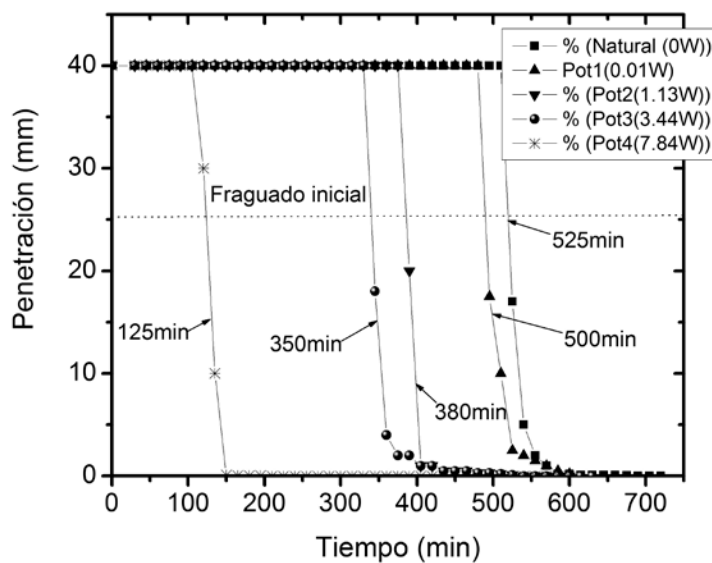


Figura 3.8. Evolución del fraguado de la pasta de cemento natural y con diferentes potencias de radiación.

La figura 3.8 muestra claramente la relación inversa que existe entre la potencia de radiación aplicada y el tiempo de fraguado, es decir, conforme se incrementa la potencia disminuye el tiempo en el que la pasta fragua; en esta misma figura, se muestran los tiempos de fraguado inicial y final para cada condición de radiación.

### 3.2.3 Resistencia a la Compresión de las muestras de Pasta de Cemento

Los resultados de resistencia a la compresión de las muestras de pasta de cemento bajo diferentes condiciones de radiación láser se muestran en la Figura 3.9a.

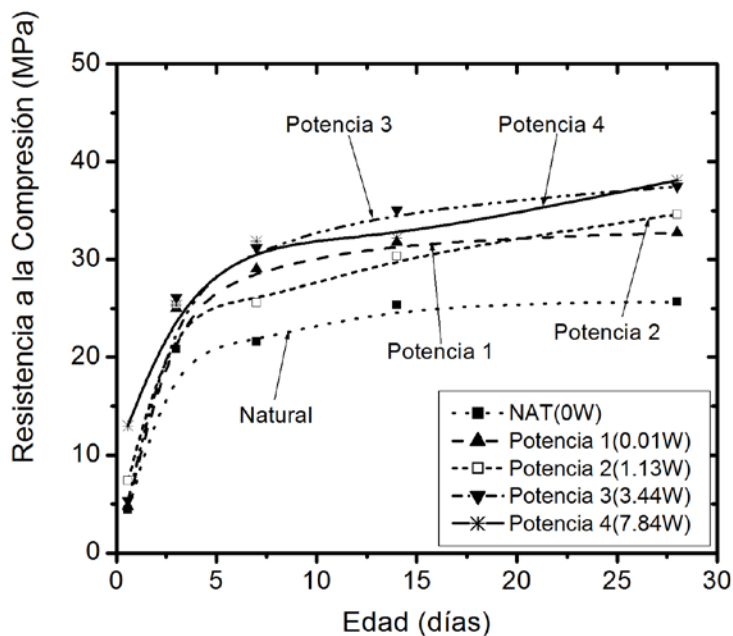


Figura 3.9a. Resistencia a compresión de las pastas de cemento bajo diferentes condiciones de radiación láser (10.6 $\mu$ m).

La Figura 3.9a indica que existe una relación directa entre la edad y la resistencia a la compresión de las pastas de cemento, es decir, a mayor edad mayor resistencia, comprobando de esta manera el comportamiento esperado de las pastas de cemento. Por otro lado, también se observa la influencia de la magnitud de la potencia de radiación láser a 10.6 $\mu$ m en la resistencia a la compresión, en el sentido de que a mayor potencia, mayor resistencia. Por ejemplo, la resistencia a la compresión a los 28 días de una muestra de pasta de cemento sometida a radiación láser a 7.84W, aumentó en un 48% con respecto a la que fraguó en forma natural. La radiación en las muestras de pasta de

cemento abarcó todo el volumen de la muestra razón por la cuál afectó en gran medida y de manera uniforme en la resistencia a la compresión.

### 3.2.4 Módulo de Young de las Pastas de Cemento en función de la velocidad de pulso ultrasónico

Se determinó el módulo de Young para las pastas de cemento mediante la Ecuación [1] en función de las velocidades de pulso ultrasónico obtenidas mediante el equipo de ultrasonido; los resultados son mostrados en la Figura 3.9b.

$$E = \frac{V_p^2 \rho}{144g} \quad \text{Ec. [1]}$$

Donde:

$E$  :módulo de Young (GPa)

$V_p$  :velocidad de pulso ultrasónico (m/ s)

$\rho$  :densidad de la pasta de cemento ( $\text{kg} / \text{m}^3$ )

$g$  :constante de la gravedad ( $\text{m} / \text{s}^2$ )

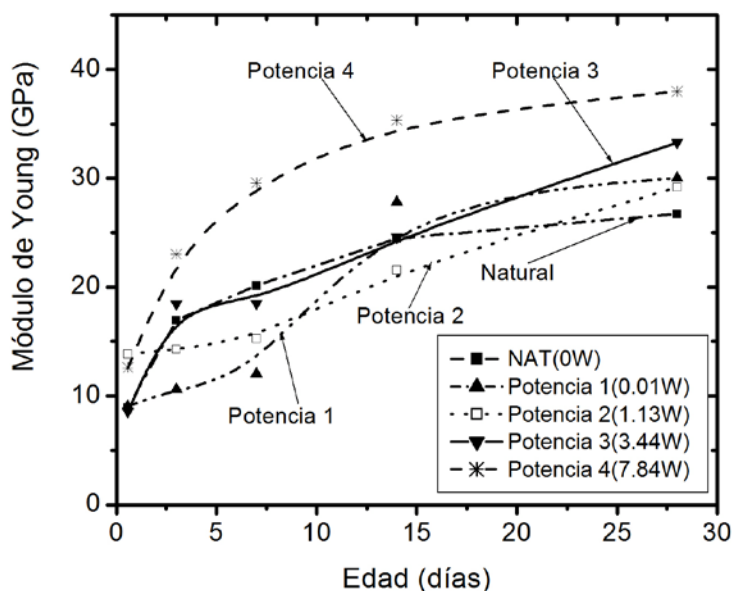


Figura 3.9b. Evolución del módulo de Young de pastas de cemento sometidas a diferentes condiciones de radiación láser (10.6 $\mu\text{m}$ ).

En la Figura 3.9b se observa la influencia de la edad y de la potencia de radiación láser a  $10.6\mu\text{m}$  en el módulo de Young. A los 28 días, la pasta de cemento que fraguó en forma natural presenta el menor valor de Módulo de Young, y los valores correspondientes a las potencias 1 y 2 ( $0.01\text{W}$  y  $1.13\text{W}$  respectivamente) presentan un valor algo mayor y de la misma magnitud; posteriormente los valores del Módulo de Young se incrementan para las potencias 3 y 4 ( $3.44\text{W}$  y  $7.84\text{W}$  respectivamente). Por ejemplo, el Módulo de Young a los 28 días de una muestra de pasta de cemento irradiada con una potencia de  $7.84\text{W}$  presenta un aumento del 42% con respecto al que fraguó en forma natural.

A pesar de que las muestras de pasta de cemento radiadas con este nivel de potencia ( $7.84\text{W}$ ) alcanzaron temperaturas superficiales de hasta  $130^\circ\text{C}$  en la cara expuesta a la radiación láser, no se registraron efectos negativos en las propiedades mecánicas del material.

En la Figura 3.10 se muestra el efecto de la potencia de radiación en la resistencia a compresión y en el módulo de Young.

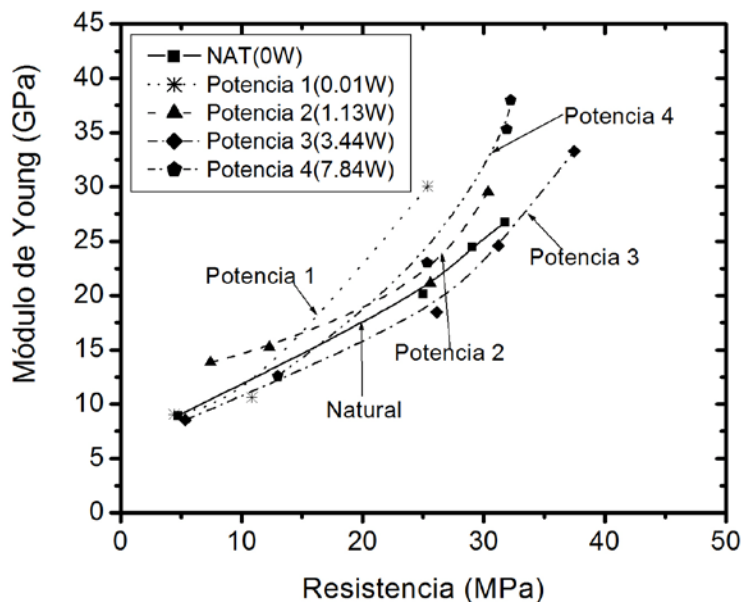


Figura 3.10. Relación de la resistencia a compresión y módulo de Young para diferentes condiciones de radiación láser ( $10.6\mu\text{m}$ ).

Se observa claramente que a mayor potencia (la cual genera una mayor temperatura superficial de la muestra), más acelerado es el crecimiento tanto del módulo de Young como de la resistencia a la compresión. Asimismo, que conforme se incrementa la potencia con la que se radian las muestras, aumenta también el grado de curvatura de las curvas (potencia exponencial), observándose que no solamente a mayor potencia de radiación se alcanzan valores máximos de las propiedades mecánicas, sino que además se alcanzan más rápido que cuando se emplean potencias menores. En la literatura, el comportamiento de la aceleración de fraguado por otros métodos y el efecto tanto en la resistencia a la compresión como en el Módulo de Young es similar al reportado en este trabajo.

En base a las curvas que relacionan la resistencia a la compresión con el módulo de Young se realizó un ajuste de tipo exponencial, obteniendo las ecuaciones y su coeficiente de correlación para el módulo de Young en función de la resistencia a la compresión, los cuales se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Ecuaciones exponenciales y coeficientes de correlación para cada condición de radiación láser (10.6µm).

POTENCIA	ECUACIÓN	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (R <sup>2</sup> )
Natural (0W)	$E=7.3577e^{0.000394F^c}$	0.9994
Pot1(0.01W)	$E=6.3466e^{0.00058115F^c}$	0.9672
Pot2(1.13W)	$E=10.631e^{0.0002955F^c}$	0.9460
Pot3(3.44W)	$E=6.6701e^{0.00040385F^c}$	0.9925
Pot4(7.84W)	$E=5.9265e^{0.00054175F^c}$	0.9906

### 3.2.5 Análisis Multivariado

Se llevó a cabo un análisis multivariado para determinar la influencia de las variables independientes (edad y potencia de radiación) sobre la resistencia a la compresión y el módulo de Young.

Se calcularon los p-valores correspondientes a las dos variables independientes (potencia y edad) y a las 2 variables dependientes (resistencia a la compresión y módulo de Young). Los p-valores correspondientes a la resistencia a la compresión son: para la



potencia: 0.000087 y para la edad: 0.180306. Los p-valores correspondientes al módulo de Young son: para la potencia: 0.00000012 y para la edad: 0.005134.

Los resultados muestran claramente que la potencia es la variable que más efectos tiene, tanto en la resistencia a la compresión, como en el módulo de Young. A continuación se presentan las ecuaciones 2 y 3, las cuales permiten obtener la resistencia a la compresión y el módulo de Young, respectivamente, en función de la edad en horas ( $x_1$ ) y la potencia de radiación en Watts ( $x_2$ ):

$$f'c = 10.2624 - 1.64417x_1 + 0.10365x_2 + 0.68331x_1^2 - 0.00010964x_2^2 + 0.0013598x_1x_2 \quad Ec.[2]$$

$$E = 10.22795 - 3.680813x_1 + 0.060843x_2 + 1.289314x_1^2 - 0.0000497x_2^2 + 0.0017826x_1x_2 \quad Ec.[3]$$

Al emplear las ecuaciones 2 y 3, las unidades de la resistencia a la compresión son MPa y las del módulo de Young son GPa.

Con base en este análisis, se encontraron las condiciones óptimas bajo las cuales sería posible obtener valores máximos tanto de resistencia a la compresión como del módulo de Young: dichos valores corresponden a una edad de 28 días y a una potencia de 7.84Watts. Cabe mencionar que los resultados presentados del análisis multivariado son válidos exclusivamente para los rangos de potencia y de edad experimentados en este estudio.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] A.R. Brough, A. Atkinson: "Micro-Raman spectroscopy of thaumasite", *Cem Con Res*, 31(2001), pp. 421-424.
- [2] Steven P. Newman, Simon J. Clifford, et al: "Anomalous fluorescence in near-infrared Raman spectroscopy of cementitious materials", *Cem Con Res*, 35(2005), pp. 1620-1628.

## CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN

Este trabajo de investigación consistió en una primera etapa en la caracterización de las muestras de pasta de cemento Portland (CPO) 32.5R tipo I de acuerdo a la norma ASTM C150 y agua destilada para eliminar la influencia de trazas de impurezas, las cuales fueron sometidas a radiación láser de CO<sub>2</sub> de manera local o superficial. El láser fue enfocado de tal manera que se formó un *spot* de 0.1cm de radio. Con este *spot* se irradió por escaneo un área de 0.0078cm<sup>2</sup> de la superficie de la muestra, por lo que no afectó al resto del volumen de la muestra. Lo anterior con la finalidad de conocer por medio de las técnicas: Raman, SEM y XRD el efecto de dicha radiación en los principales componentes del cemento.

El Raman se utilizó con la finalidad de identificar los compuestos principales del cemento, sus cantidades y la variación en estas después de someter a radiación muestras de pasta de cemento. Los resultados mostraron que la muestra de pasta de cemento no expuesta a dicha radiación presenta picos débiles a 187cm<sup>-1</sup> mientras que la muestra irradiada presenta picos más intensos a 187.5, 563, 695, 750, 897, 1042 y 1159cm<sup>-1</sup>. Estos picos corresponden a los compuestos encontrados usualmente en el cemento, como el localizado a 187.5cm<sup>-1</sup> que se debe a la presencia de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; el pico a 563cm<sup>-1</sup> indica la presencia de un enlace Si-Si, la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produce picos a 695 y 750cm<sup>-1</sup>, los picos a 897 y 1042cm<sup>-1</sup> revelan la presencia de silicatos de calcio y finalmente, el pico a 1159cm<sup>-1</sup> indica la presencia de yeso (CaSO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O).

Las muestras fueron analizadas después mediante SEM y revelaron la presencia de dos fases: la alita (la cual tiene una forma esférica con diámetros menores a los 10µm) y la belita (en forma de red en la cual está inmersa la alita). Estas dos fases fueron identificadas en las microscopías electrónicas de barrido así como sus diferencias entre ellas dependiendo de la potencia óptica de radiación.

La difracción de rayos X se realizó para comprobar la recristalización de la capa superficial de la muestra debido a la irradiación; mediante esta técnica pudo identificarse la aparición de la portlandita en la muestra después de la irradiación.

En una segunda etapa y una vez caracterizada la pasta de cemento, se propuso un experimento para irradiar en volumen pastas de cemento con el propósito de evaluar sus propiedades mecánicas y compararlas con una muestra testigo preparada del mismo lote y la cual se dejó fraguar en forma natural.

A continuación se presenta una breve discusión del microondas contra el láser y se explica el por qué utilizar como la radiación láser en lugar de la radiación emitida por el microondas.

Experimentos realizados con microondas demuestran que al incrementar la temperatura, disminuirá la cantidad de agua en la muestra y, por lo tanto, las propiedades mecánicas del material se verán afectadas de forma negativa.

La radiación producida por el microondas tiene las características de que emite radiación en un rango de longitudes de onda, no es coherente y no tiene ninguna dirección preferencial mientras que la radiación láser tiene características únicas: es monocromática, coherente y altamente direccional.

La radiación con microondas también interactúa con la muestra de pasta de cemento, sin embargo esa interacción produce únicamente un calentamiento debido a la vibración (de manera aleatoria) de las moléculas de agua.

La radiación láser origina que las moléculas del agua vibren y roten de manera uniforme y en una dirección perpendicular a como se propaga la radiación láser.

Las moléculas al rotar de manera uniforme, producen un campo eléctrico a la misma frecuencia del campo que provocó dicha vibración o rotación, el cual se propagará a las moléculas de agua vecinas; si bien es cierto que el campo eléctrico (**E**) producido o generado por las moléculas es de menor intensidad que la intensidad que las hizo vibrar, también es cierto que la fuente de excitación es constante, esto hará que el campo eléctrico se propague por todo el volumen y por lo tanto, las moléculas del agua se polaricen en la misma dirección.

Lo anterior implica que para que el láser tenga efecto en la pasta de cemento, ésta deberá de estar fresca porque en una pasta endurecida, el acomodo de las moléculas ya está definido y la radiación en ese momento deja de producir efectos.

Cuando la pasta de cemento todavía es un fluido (es decir que no fragua aún), las moléculas rotan (porque son moléculas altamente polares y tienden a alinearse con el campo eléctrico (**E**)) pero una vez que comienzan las reacciones de hidratación, se generan compuestos que forman los aglomerados ( $C_4AF$  y  $C_3A$  y  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) cuyas moléculas de agua solamente vibran.

El efecto de la radiación láser a nivel volumen puede observarse principalmente en dos pruebas: la resistencia a la compresión (la cual no solamente no disminuyó, sino que incluso aumentó hasta en un 48% para la potencia óptica más grande (7.84W).

Algunos estudios (p.ej. [1]) muestran que los materiales elaborados con base de cemento (p.ej. concreto, morteros y pastas de cemento) sometidos a temperaturas superiores a los 40°C muestran un efecto de tipo cruzado, entre resistencias a tiempos de curado tempranos y tardíos, en el sentido de que al incrementar la temperatura del proceso de hidratación y fraguado del concreto, las resistencias a tiempos de curado tempranos son altas y a tiempos de curado tardíos se reducen, en comparación con procesos llevados a cabo a temperaturas menores o normalizadas donde las resistencias permanecen altas a tiempos de curado tardíos. Más aún, algunos estudios sobre materiales de construcción [2,3] indican que el calentamiento puede producir una pérdida de cohesión superficial, incluso a bajas temperaturas. Sin embargo, estos estudios se han llevado a cabo en materiales competentes. En el presente trabajo, se han ensayado muestras de pasta de cemento frescas que, a diferencia de un material ya cristalizado o endurecido, pueden ser influenciados por el campo eléctrico (**E**) de la radiación láser sobre la molécula de agua durante el fraguado.

Los experimentos realizados no muestran ni una pérdida de cohesión superficial ni el “efecto cruzado” mencionado anteriormente. Esto se debe a que la influencia de la orientación o polarización de las moléculas de agua generada por la radiación láser es mayor que la influencia que puede tener el calentamiento de la muestra debido a la radiación. La mayor parte de la radiación infrarroja (IR) emitida por el láser es

absorbida en la superficie por las moléculas de la pasta de cemento, produciendo reacciones foto-físicas y foto-químicas, originando el aumento de temperatura y la disociación molecular solamente en la región que recibe de manera directa la radiación láser. Debido a la pobre conductividad térmica de la pasta de cemento, la temperatura superficial de la muestra aumenta considerablemente, tanto en relación con la temperatura interna como con la de las laterales de las probetas, disminuyendo la posible influencia de la temperatura en el interior de las probetas. Sin embargo, la polarización de las moléculas de agua, generada por el campo eléctrico emitido por el láser, se puede propagar a todo el volumen de la pasta de cemento durante el tiempo de exposición a la radiación láser hasta que comienza el fraguado. Como las moléculas de agua se disponen alrededor de los grupos funcionales del aglutinante, al rotar con respecto al campo eléctrico aplicado se tendría un efecto equivalente a micro vibraciones que, en consecuencia producirán un material más compacto y con una cantidad menor de poros con respecto al fraguado natural, lo que conlleva a tener un material con mejores propiedades mecánicas.

Por lo anterior expuesto se descarta un endurecimiento en la capa superficial, ya que si éste hubiera sido el caso, y la irradiación con láser sólo hubiera afectado de manera local o superficial, los resultados serían iguales a la de un cilindro semi-adiabático; de haber sido este el caso, no sería tan sencillo conocer el efecto que se tendría en las propiedades mecánicas del material, pues dependería de factores como la relación agua/cemento, la composición química y la finura del cemento.

Cuando se emplearon potencias ópticas más altas (de 5 Watts en adelante), se obtuvieron temperaturas en las pastas de cemento por encima de los 120° C en la cara superior de las probetas, pero de tan solo 28° C como máximo en el interior de la pasta de cemento.

Los valores obtenidos de resistencia a la compresión (en todos los tiempos de curado) indican que no hubo un efecto negativo, por lo que se puede afirmar que la influencia de la radiación láser a 10.6µm, a pesar de que genera temperaturas muy elevadas en la superficie de la cara superior del cilindro que es la que recibe de manera directa la radiación, no afecta negativamente la estructura interna del material en la mayor parte del volumen.

Se considera que en la superficie expuesta se tienen cambios en la estructura del gel C-S-H más no en el resto del volumen.

El análisis multivariado fue realizado con el propósito de comprobar el efecto de cada una de las variables que influyen en la resistencia mecánica (resistencia a la compresión y módulo de Young), como lo son el tiempo de curado y la potencia de radiación; al final, claramente es observado que la potencia es la variable que principalmente define la calidad del material en función de las propiedades mecánicas y obteniéndose como condiciones óptimas un tiempo de curado de 28 días y una potencia óptica aplicada de 7.84W.

Al ser evaluadas algunas de las propiedades mecánicas del material después de la irradiación se encontró un aumento de la resistencia a la compresión conforme se incrementaba la potencia óptica, la velocidad de pulso ultrasónico aumentó con respecto al tiempo, lo cual indica que el material es internamente más homogéneo y por lo tanto, más resistente. Se encontró además que el tiempo de fraguado disminuía conforme se incrementaba la potencia óptica de radiación, lo cual indicaba que, junto con los resultados de resistencia, tendríamos un material de mejor calidad en menos tiempo sin alterar de manera negativa sus propiedades mecánicas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Miguel Gómez-Heras, Bernal J. Smith, Rafael Fort: “Surface temperature differences between minerals in crystalline Rocks: Implications for granular disaggregations of granites through thermal fatigue”, *Geomorphology*, Vol. 78, No. 3-4(2006), pp. 236-249.
- [2] Miguel Gómez-Heras, Rafael Fort, Miguel Morcillo, Carlos Molpeceres, José Luis Ocaña: “Calentamiento por láser: una técnica mínimamente invasiva para el estudio del calentamiento producido por el fuego en materiales pétreos de construcción”, *Mater Construcc*, Vol. 58, n° 289-290(2008), pp.
- [3] J.A. Ortiz Lozano, A. Aguado de Cea, L. Agulló Fité, T. García Vicente y M.E. Zermeño de León.: “Estudio experimental sobre la influencia de la temperatura ambiental en la resistencia del concreto preparado. Bases teóricas”, *Mater Construcc*, Vol. 58, n° 291 (2008), pp. 7-22.

## CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

La radiación láser de CO<sub>2</sub> aplicada de manera local o superficial induce cambios estructurales en la pasta de cemento. La absorción de esta radiación por la pasta de cemento incrementa de manera considerable la temperatura local y dicha temperatura es suficiente para recrystalizar la superficie del material, lo cual nos permite caracterizar los principales componentes del cemento.

Algunos materiales como el Na, el K y el S fueron removidos de la zona irradiada. Pudo además comprobarse con SEM que el material recrystalizado consistía principalmente de alita y belita.

Los cambios producidos en el material muestran una clara dependencia de la densidad de potencia del láser y del tiempo de curado de las muestras.

Los picos Raman reportados corresponden a los compuestos ya presentes en el cemento, sin embargo, es evidente que la radiación láser promueve el crecimiento de las fases cristalinas.

La radiación con láser de CO<sub>2</sub> (10.6μm) aplicadas al volumen influye positivamente en las propiedades mecánicas de la pasta de cemento, pero no debido a un efecto térmico, sino a una rotación de las moléculas de agua que se disponen alrededor de los grupos funcionales del aglutinante. Este efecto se va extendiendo a todo el volumen de la pasta de cemento produciendo un material más compacto, con una cantidad menor de poros y mejores propiedades mecánicas con respecto al fraguado natural. Estos efectos solo se logran irradiando a la pasta mientras que está en estado fresco, ya que una vez endurecido, el campo eléctrico no podrá interactuar con las moléculas del agua.

A mayores potencias de radiación láser sobre la pasta de cemento, mayores valores de resistencia a la compresión y de módulo de Young.

Cuando la radiación láser se aplica a todo el volumen, la temperatura sólo se eleva en la primera capa de la pasta de cemento, alcanzando temperaturas de hasta 120°C produciendo reacciones foto-físicas solo a nivel superficial, por lo que las propiedades

mecánicas de la muestra no sufren ningún efecto negativo; incluso a mayores potencias (y consecuentemente a mayores temperaturas superficiales), los valores de los parámetros mecánicos (resistencia a la compresión y módulo de Young) obtenidos son mayores.

Los tiempos de fraguado para las muestras de pasta de cemento irradiadas sufrieron una reducción considerable en función del incremento de la potencia óptica, con la cual se irradiaron las muestras.

Finalmente, la variable de mayor influencia en el comportamiento de la pasta de cemento en términos de la resistencia a la compresión y del módulo de Young, es la potencia de radiación.