

Influencia de la radiación láser de CO₂ en las propiedades mecánicas de pastas de cemento Portland

Effect of CO₂ laser radiation on the mechanical properties of Portland cement pastes

M. R. Moreno-Virgen^{(*) (***)}, J. J. Soto-Bernal^{(*) (**)}, J. A. Ortiz-Lozano^(****), A. Bonilla-Petriciolet^(*), J. T. Vega-Durán^(****), R. González-Mota^(*), J. Pineda-Piñón^(****)

Recepción/Received: 12-IX-09
Aceptación/Accepted: 5-IV-10
Publicado online/Online publishing: 24-V-10

RESUMEN

En este artículo se presentan los resultados correspondientes al tratamiento de pastas frescas de cemento con radiación láser de CO₂ (10,6 μm), con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas además de obtener tiempos de fraguado menores a los del fraguado en forma natural (sin radiación). Se demostró que la radiación con láser de CO₂ 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 que 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 mejores propiedades mecánicas respecto al fraguado natural. Se registró la temperatura interna y superficial de las muestras, la evolución del fraguado, el módulo de Young y la resistencia a la compresión.

Palabras clave: Cemento Portland, Propiedades mecánicas, Resistencia a la compresión, Temperatura.

SUMMARY

This article presents the results of the treatment of fresh cement pastes with CO₂ laser radiation (10.6 μm), in order to improve its mechanical properties in addition to obtaining lower setting times than those of a natural setting (without radiation.) It was observed that the CO₂ laser radiation has a positive influence on the mechanical properties of cement paste, not due to the heat produced during irradiation, but due to the effect of electric field propagation on water molecules, whose are arranged around functional groups of the binder and by the effect of ration, causes a micro vibration effect, resulting in a more compact and less porous paste which has better mechanical properties compared to natural setting paste. The internal and surface temperature of the samples, the evolution of setting, Young's modulus (using ultrasonic pulse velocity) and compressive strength were registered.

Keywords: Portland Cement, Mechanical Properties, Compressive Strength, Temperature.

(*) Instituto Tecnológico de Aguascalientes (Aguascalientes, México).
(**) Centro de Investigaciones en Óptica, Unidad Aguascalientes (Aguascalientes, México).
(***) Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN Unidad (Querétaro, México).
(****) Universidad Autónoma de Aguascalientes (Aguascalientes, México).

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento con láser se ha utilizado en materiales a base de cemento para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el láser de CO₂ ha sido empleado para remover capas contaminadas de la superficie del hormigón, modificar su apariencia y sus propiedades superficiales (1). La radiación láser produce en los hormigones 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 sólo a nivel superficial (3). 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 láser de CO₂ utilizado en estos experimentos tiene una longitud de onda de 10,6 μm 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) (7-9) (Figura 1).

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 hormigón, en la cual la reducción de los tiempos de fabricación es muy importante. En este sentido, aunque se incrementan los costes 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 hormigón.

1. INTRODUCTION

Laser treatments have been applied to cement-based materials for a number of purposes. CO₂ laser has been used, for instance, to remove surface layers of concrete damaged by pollution or modify its appearance and surface properties (1). Laser radiation generates new concrete surfaces with distinctive textures and appearance, while modifying its crystals and the microstructure of its constituents. Laser radiation has also been used in experimental applications with construction materials, for the physics of the heat generated due to photo-physical reactions are similar to the physics of fire, but only on the surface (3). Moreover, the use of laser ensures experimental repeatability and calls for fewer samples. With laser radiation, high or low energy can be concentrated in a small or large area by applying suitable optical conditions. Nonetheless, the effects of laser radiation on cement paste or concrete properties have been scantily studied to date.

The electromagnetic radiation emitted by lasers is monochromatic, coherent and highly directional, with sinusoidal electrical and magnetic fields. The intensity of the outgoing laser beam is proportional to the square of the electric field. In particular, the beam emitted by the CO₂ laser used in the present experiments had a wavelength of 10.6 μm, located in the infrared region of the electromagnetic spectrum. This non-ionizing radiation caused photo-physical and photo-chemical effects such as heating and molecular dissociation, respectively, in addition to molecular rotation and vibration.

Water molecules have a high dielectric constant (4) and are extremely polar (5, 6): in other words, they exhibit permanent polarization due to their non-linear geometry. In a water molecule, the two hydrogen atoms bonded to the oxygen atom form a 105° angle (7). When an electric field is applied to this molecule, rapid movements are generated in which the molecules are aligned according to the orientation of the incident electric field (E) (7-9) (Figure 1).

The precast concrete industry, where reducing manufacturing times is an important consideration, could potentially benefit from the use of laser radiation. While production costs are higher when laser techniques are used, manufacturing times can be shortened significantly, and the unit consumption of cement needed to obtain a given concrete strength can be reduced.

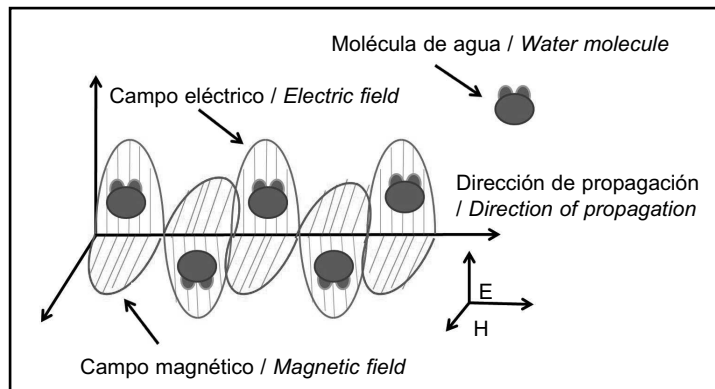


Figura 1. Campos eléctrico (E) y magnético (H) de la radiación láser y la rotación de la molécula de agua debido a su polarización con respecto al campo eléctrico (E).
Figure 1. Laser radiation-induced electric (E) and magnetic (H) fields and water molecule rotation due to its polarization with respect to the electric field (E).

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 hormigón (10, 11), la madera (12) y los materiales cerámicos (13, 14).

El presente artículo 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.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales utilizados

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 (15), de 30 MPa de resistencia a compresión a los 7 días, el cual es uno de los cementos más utilizados comercialmente en México. En la Tabla 1 se muestra la composición química y las propiedades físicas y mecánicas de este cemento.

Las muestras de pastas de cemento fueron preparadas en cilindros de 75 mm x 150 mm.

One destructive and one non-destructive characterization technique were applied in the present study. The former was used to determine compressive strength in cylindrical specimens, while the non-destructive technique consisted of measuring ultrasound velocity. This simple technique provides indirect information on the variations in the internal structure of construction materials such as concrete (10, 11), wood (12) and clay-based products (13, 14).

The present article discusses the results of a series of trials conducted on cement pastes exposed to different optical power levels to determine the effect of laser radiation on the mechanical performance of cement pastes.

Only the laboratory findings are presented hereunder. Proposals for the industrial implementation of this technique will stem from further research.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The cement pastes were prepared with a composite Portland cement classified as CPC 30 R pursuant to Mexican standard NMX-C-414-ONNCCE-2004 (15). With a 7-day compressive strength of 30 MPa, this is one of the most commonly used commercial cements in Mexico. Table 1 gives its chemical composition and physical and mechanical properties.

The cement paste samples were moulded into 75 x 50-mm cylindrical specimens.

Tabla 1 / Table 1
Composición química y propiedades físicas y mecánicas del cemento utilizado.
Chemical composition and physical and mechanical properties of the cement used.

Análisis químico / Chemical analysis	Especificación NMX-C-414-ONNCCE / Specification NMX-C-414-ONNCCE (Mexican standard)	Resultado / Result
SiO ₂	-	22.97
Al ₂ O ₃	-	4.53
Fe ₂ O ₃	-	2.72
CaO _t	-	61.38
CaO _L	-	0.47
MgO	-	1.46
SO ₃	4.0% máx.	2.61
R.I.	-	8.14
Na ₂ O	-	0.65
K ₂ O	-	1.10
Blaine (cm ² /g)	-	4327
% Finura Tamiz 325 (45 µm) / Fineness sieve size	-	1.60
Sanidad / Sanity		
Expansión / Expansion	0.80% máx.	---
Contracción / Shrinkage	0.20% máx.	-0.03
Tiempo de Fraguado Vicat (minutos) / Time of setting by Vicat needle		
Inicial / Initial	45 mín.	192
Final / Final	375 máx.	313
Fraguado Falso % / False set	---	79
Resistencia a la Compresión (N/mm ²) / Compressive strength		
1 día / day	-	16.9
3 días / days	20 mín.	28.8
7 días / days	-	34.9
28 días / days	30-50	40.8

El agua utilizada fue de calidad HPLC (High Performance Liquid Chromatography) y sus propiedades se muestran en la Tabla 2.

The properties of the HPLC (high performance liquid chromatography) quality water used are given in Table 2.

Tabla 2 / Table 2
Propiedades del agua HPLC.
Properties of HPLC quality water.

LOT C42C04	
Absorbancia en UV / Absorbency in UV	
254 nm	0.0005
205 nm	0.003
Trazas de impurezas, en ppb, medidas como una base Quinina / Impurities, of Quinine base	
A una emisión de 450 nm / Emission of 450 nm	0.05
A una emisión máxima para impurezas / Maximum emission for impurities	0.1
Prueba de filtración / Percolation test	Pasó la prueba / Test approved
Residuos después de la evaporación / Residues after evaporation	1.0ppm

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.

Multivariate analysis (analysis of variance and p-values) was conducted on the compressive strength and Young's modulus findings using Statistica 8.0 software.

2.2. Fabricación de las pastas de cemento y condiciones ambientales

2.2. Cement paste manufacture and environmental conditions

Las pastas de cemento se mezclaron de acuerdo con la norma ASTM C 305 (16), con una relación agua/cemento

The cement pastes were mixed as specified in standard ASTM C 305 (16) with a water/cement ratio of 0.50. This

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 (17).

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.

2.3. 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 CO₂ 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%.

La radiación con láser a las muestras de pasta de cemento se llevó a cabo mediante un láser de CO₂ modelo Synrad 60 W y las potencias empleadas fueron de: 0,01; 1,13; 3,44 y 7,84 Watts de potencia óptica medidas con un medidor de potencia óptica modelo 12PDC001 y un cabezal PDH007 con un rango de potencia de 100 mW-50 mW y una resolución de 10 mW durante 12 horas continuas, inmediatamente después de haber sido fabricadas las muestras. La radiación láser fue aplicada mediante un arreglo óptico en la cara superior del cilindro (véase Figura 2). No fue viable utilizar potencias

ratio was chosen because it is the value specified for determining normal cement paste consistency in standard ASTM C 187 (17).

The experiments were conducted in a closed laboratory whose environmental temperature (ranging from 17 to 22 °C) and relative humidity were controlled and recorded.

2.3. Laser radiation - general description and intensity

The experiment consisted of determining setting time, 14-hour and 3-, 7-, 14- and 28-day compressive strength and ultrasound velocity in the cement pastes. The samples were exposed to 10.6-μm CO₂ laser radiation at four optical power levels for 12 hours immediately after the pastes were mixed. They were subsequently stored at a temperature of close to 20 °C and a relative humidity of 95%.

The samples were radiated with a Synrad 60-W CO₂ laser at optical power levels of 0.01, 1.13, 3.44 and 7.84 watts. Power was measured with a Melles Griot 12PDC001 optical power meter fitted with a PDH007 detector having a power range of 100 to 50 mW and a continuous resolution of 10 mW for 12 hours. Laser radiation was applied immediately after the samples were prepared by means of an optical apparatus fitted to the top of the cylinder (see Figure 2). Higher power levels were not feasible due to the high temperatures that would be generated on the cement paste surface.

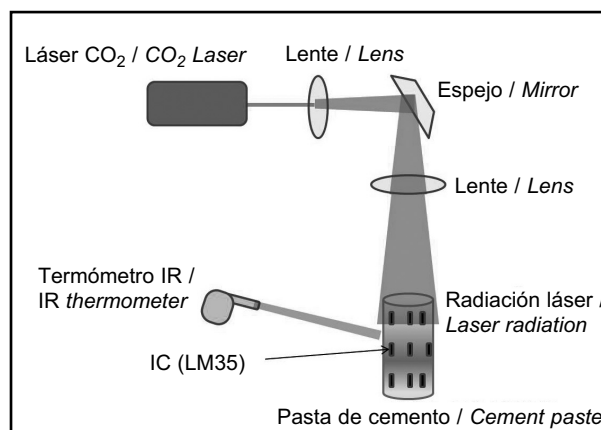


Figura 2. Arreglo experimental donde se muestra que la radiación láser fue aplicada mediante un sistema óptico a todo el volumen incidiendo en la cara superior del cilindro. Las temperaturas fueron medidas tanto en la cara superior como en las laterales además de la temperatura interna.

Figure 2. Experimental apparatus showing the optical system with which the laser radiation, while beamed onto the top of the specimen, was applied to the entire volume. The temperatures were measured both on the top and sides as well as inside the specimen.

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 cual 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 (18), 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.

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.

2.4. Ensayos de caracterización de las pastas de cemento en estado fresco

2.4.1. Determinación de la evolución de fraguado de las pastas de cemento

La evolución de fraguado de las pastas de cemento fue determinada mediante el aparato de Vicat, de acuerdo a la norma ASTM C 191 (19), para cada potencia de radiación con láser.

2.5. Ensayos de caracterización de las pastas de cemento en estado endurecido

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 láser, para ser ensayadas a compresión a las 14 horas, 3, 7, 14 y 28 días.

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 láser, se midió la velocidad de pulso ultrasónico en las probetas, mediante un aparato V-Meter Mark III. Dicho equipo de

Surface temperature in cement paste is directly proportional to radiation power, rising with the power level. As a rule, the effects of cement paste temperature vary with the temperature interval to which the material is exposed. The microstructure of hydrated cement paste may be modified at very high temperatures, for instance (over 100 °C) (18). This was the reason why only the power values mentioned above were used, based on the maximum temperatures recorded for each power level.

Sample temperatures were taken both on the surface and the sides of the specimen with a Fluke 63 infrared thermometer at 15-minute intervals from the time they were prepared until the respective characterization trials were begun. The interior temperature, in turn, was measured with an LM35 sensor connected to a National Instruments data acquisition card.

2.4. Characterization trials on fresh cement pastes

2.4.1. Setting

Setting was monitored in all the cement pastes samples with a Vicat apparatus, pursuant to standard ASTM C 191 (19).

2.5. Characterization trials on hardened cement pastes

2.5.1 Compressive strength

Five 75 x 150-mm cylindrical specimens were prepared for each laser radiation power level to test for compressive strength at 14 hours and 3, 7, 14 and 28 days.

2.5.2. Ultrasound velocity

Ultrasound velocity was measured in the specimens with a V-Meter Mark III sonicator to indirectly ascertain the changes taking place in the internal structure of the laser-radiated pastes. These pulse velocity measurements, which also provided a rough

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. En este sentido, se siguieron los criterios de la norma ASTM C 597 (20) para determinar este parámetro de las pastas de cemento.

Cabe mencionar que la norma ASTM C 597 habla del método para calcular la velocidad de pulso ultrasónico para el hormigón; 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 hormigones).

3. RESULTADOS

3.1. Curvas de evolución de temperatura de las pastas de cemento

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, estos últimos 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.

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 (0,01 W); por encima se encuentra la curva correspondiente a la potencia 2 (1,13 W), posteriormente la potencia 3 (3,44 W)

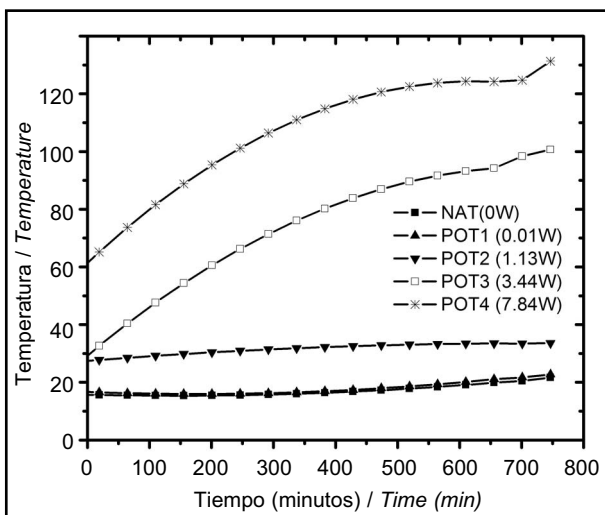


Figura 3. Temperatura superficial de las muestras de pasta de cemento para cada condición de radiación.

Figure 3. Surface temperatures of radiated cement paste samples.

estimate of the compressive strength and Young's modulus, were made as per standard ASTM C 597 (20).

Standard ASTM C 597 describes the method for calculating ultrasound velocity in concrete. This method was nonetheless deemed to be applicable to cement paste, which contains cement and water only, with no aggregate (as in the case of mortars and concretes).

3. RESULTS

3.1. Temperature curves

The surface (both on the surface radiated and the sides of the specimen) and internal temperature values recorded during laser radiation of the samples are shown in Figure 3. No significant change was observed in the surface temperature on the sides of the specimen.

Note that the temperature curve for the control paste was practically the same as for the cement radiated at power level 1 (0.01 W), while the curves for levels 2 (1.13 W), 3 (3.44 W) and 4 (7.84 W) showed a progressive rise. These findings are evidence of a direct

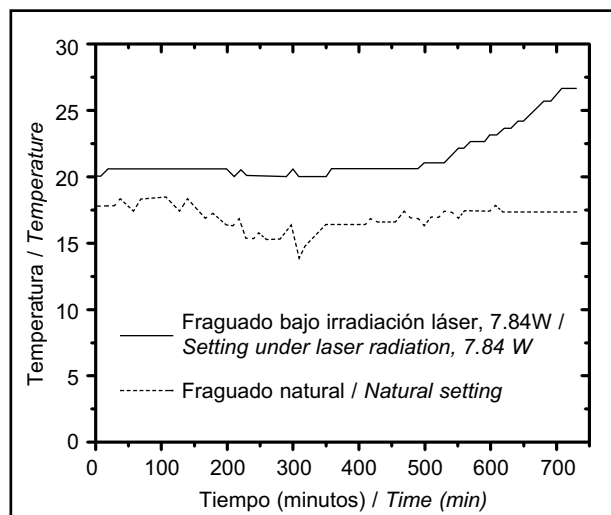


Figura 4. Temperaturas internas de la pasta de cemento con y sin irradiación.

Figure 4. Internal temperatures in the radiated and control cement pastes.

y finalmente, la potencia 4 (7,84 W). 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 4 se muestran las obtenidas de la muestra de pasta de cemento irradiada a una potencia de 7,84 W; se presentan sólo éstas porque a menores potencias no se encontró un incremento significativo con respecto al fraguado natural.

3.2. 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 5.

relationship between radiation power level and surface temperature of the exposed sample.

The internal temperatures shown in Figure 4 are the values found for the cement paste radiated at 7.84 W, the only level at which a significant increase was observed.

3.2. Setting

The Vicat apparatus findings for the control material and laser-radiated pastes as measured with the Vicat apparatus are shown in Figure 5.

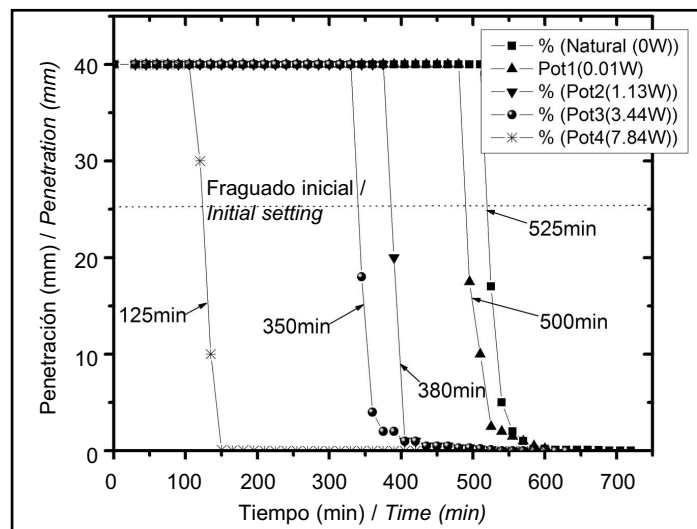


Figura 5. Evolución del fraguado de la pasta de cemento natural y con diferentes potencias de radiación.
 Figure 5. Setting in the control and radiated cement pastes.

La Figura 5 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.

3.3. Resultados de resistencia a la compresión de las pastas de cemento

Los resultados de resistencia a la compresión de las muestras de pasta de cemento tras diferentes condiciones de radiación láser se muestran en la Figura 6a.

The figure clearly shows the inverse relationship between radiation level applied and setting time, i.e., the latter declined with rising power levels. The figure also gives the initial and final setting times for each power level.

3.3. Compressive strength

The compressive strength values for the laser-radiated cement paste samples are shown in Figure 6a.

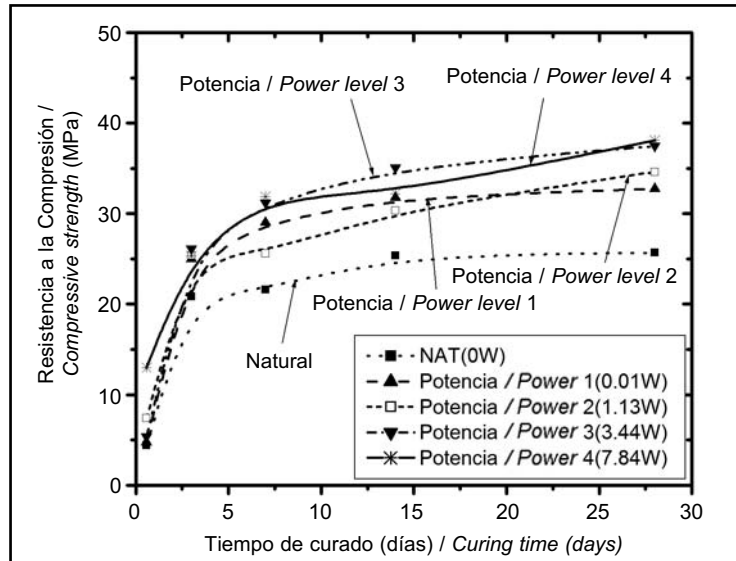


Figura 6a. Resistencia a compresión de las pastas de cemento bajo diferentes condiciones de radiación láser (10,6 μm).
 Figure 6a. Compressive strength in (10.6-μm) laser-radiated cement pastes.

La Figura 6a indica que existe una relación directa entre el tiempo de curado y la resistencia a la compresión de las pastas de cemento, es decir, a mayor tiempo de curado 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 μm 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 7,84 W, aumentó en un 48% con respecto a la que fraguó en forma natural.

3.4. Resultados de módulo de Young de 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 se muestran en la Figura 6b.

According to the findings, compressive strength was directly related to curing time: the longer the curing time, the higher the strength, as would be expected in cement pastes. At the same time, the figure shows the effect of 10.6-μm laser radiation power on compressive strength. Higher power levels induced higher strength. The 28-day compressive strength of a cement paste laser-radiated at 7.84 W, for instance, was 48% higher than in the unradiated control sample.

3.4. Young's modulus

Young's modulus for the cement pastes was found with Equation [1] on the basis of the ultrasound velocities recorded. The results are shown in Figure 6b.

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

Donde:

- E: Módulo de Young (GPa)
- V_p: velocidad de pulso ultrasónico (m/s)
- ρ: densidad de la pasta de cemento (kg/m³)
- G: constante de la gravedad (m/s²)

Where:

- E: Young's modulus (GPa)
- V_p: ultrasound velocity (m/s)
- ρ: cement paste density (kg/m³)
- G: gravitational constant (m/s²)

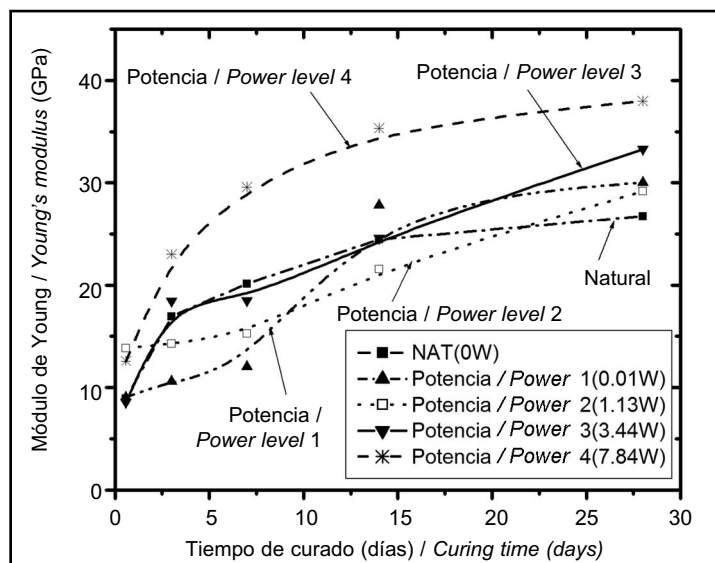


Figura 6b. Evolución del módulo de Young de pastas de cemento sometidas a diferentes condiciones de radiación láser (10,6 μm).
 Figure 6b. Variations in Young's modulus in (10.6- μm) laser-radiated cement pastes.

En la Figura 6b se observa la influencia del tiempo de curado y de la potencia de radiación láser a 10,6 μm 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 W y 1,13 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 W y 7,84 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 W presenta un aumento del 42% con respecto al que fraguó en forma natural.

Figure 6b shows the effect of curing time and 10.6- μm laser radiation on Young's modulus. The 28-day control sample exhibited the lowest Young's modulus value, while the values found for the samples exposed to power levels 1 and 2 (0.01 W and 1.13 W, respectively) were somewhat higher, and the modulus for the power level 3 and 4 specimens (3.44 W and 7.84 W, respectively) significantly greater. The Young's modulus value for a 28-day specimen radiated at 7.84 W, for instance, was 42% higher than the value recorded for the sample specimen.

A pesar de que las muestras de pasta de cemento radiadas con este nivel de potencia (7,84 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.

The surface temperatures recorded with this power level (7.84 W), up to 130 $^{\circ}\text{C}$ on the side exposed to the laser radiation, induced no adverse effects on the mechanical properties of the material.

En la Figura 7 se muestra el efecto de la potencia de radiación en la resistencia a compresión y en el módulo de Young.

In Figure 7, the effect of radiation power over compressive strength and Young's modulus of cement paste, is presented.

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.

The higher the power level (which generated higher surface temperatures in the sample), the faster was Young's modulus and compressive strength. In addition, at higher radiation power levels, the curvature of the curves was more accentuated (exponential power): not only were did higher power levels yield higher values, but these values were reached more rapidly than at less intense radiation.

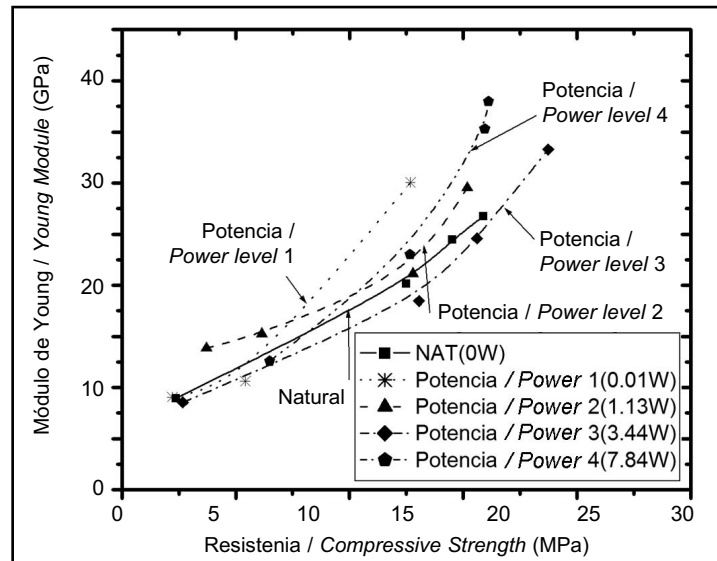


Figura 7. Relación de la resistencia a compresión y módulo de Young para diferentes condiciones de radiación láser (10,6 μm).
 Figure 7. Compressive strength versus Young's modulus for different laser radiation conditions (10.6 μm).

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.

An exponential model was fitted to the relationship between compressive strength and Young's modulus. The respective equations and correlation coefficients are given in Table 3.

Tabla 3 / Table 3
 Ecuaciones exponenciales y coeficientes de correlación para cada condición de radiación láser (10,6 μm).
 Exponential equations and correlation coefficients for (10.6- μm) laser radiation power levels.

Potencia / Power	Ecuación / Equation	Coefficiente de correlación (R ²) / Correlation coefficient
Natural (0W)	$E=7.3577e^{0.000394fc}$	0.9994
Pot1 (0.01W)	$E=6.3466e^{0.00058115fc}$	0.9672
Pot2 (1.13W)	$E=10.631e^{0.0002955fc}$	0.9460
Pot3 (3.44W)	$E=6.6701e^{0.00040385fc}$	0.9925
Pot4 (7.84W)	$E=5.9265e^{0.00054175fc}$	0.9906

3.5. Análisis multivariado

Se llevó a cabo un análisis multivariado para determinar la influencia de las variables independientes (tiempo de curado 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 tiempo de curado) y a las dos 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 el tiempo de curado 0,180306. Los p-valores correspondientes al módulo de Young son para la potencia 0,00000012 y para el tiempo de curado 0,005134.

3.5. Multivariate analysis

A multivariate analysis was conducted to determine the effect of the independent variables (curing time and radiation power) on compressive strength and Young's modulus.

The p-values were found for the two independent and the two dependent variables. The p-value for power level-compressive strength was 0.000087 and for curing time-compressive strength, 0.180306. The p-value for power level-Young's modulus was 0.00000012 and for curing time-Young's modulus, 0.005134.

Los resultados muestran claramente que la potencia es la variable que más influencia 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 del tiempo de curado en horas (x_1) y la potencia de radiación en Watts (x_2):

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

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

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.

Sobre la base de 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 un tiempo de curado de 28 días y a una potencia de 7,84 Watts. Cabe mencionar que los resultados presentados del análisis multivariado son válidos exclusivamente para los rangos de potencia y de tiempo de curado experimentados en este estudio.

4. DISCUSIÓN

La radiación láser produce un fuerte calentamiento superficial de las pastas de cemento. Algunos estudios (21) muestran que los materiales elaborados con base de cemento (por ejemplo, hormigón, 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 hormigón, 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 (3, 22) 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.

These findings showed that power level was clearly the variable with the greatest impact on both compressive strength and Young's modulus. Equations [2] and [3] below were developed to obtain the compressive strength and Young's modulus, respectively, from the curing time in hours (x_1) and radiation power in watts (x_2).

The unit for compressive strength deriving from Equations [2] and [3] was MPa and for Young's modulus GPa.

The conditions yielding the highest values of both compressive strength and Young's modulus were found based on this analysis. These conditions were 28 days and 7.84 watts. The above findings are, naturally, valid only for the power and curing time ranges tested in the present study.

4. DISCUSSION

Laser radiation heats the surface of cement pastes substantially. Some studies (21) have shown that exposing cement-based materials such as concrete, mortar and cement paste to temperatures of over 40 °C has crossover effects between early and later age strength. More specifically, increasing concrete hydration and setting temperatures raises early age and reduces later age strength compared to curing at lower or standardized temperatures, where later age strength remains high. Other authors studying construction materials (3, 22) have reported that heat, even at fairly low temperatures, may lower surface coherence. All the aforementioned studies were conducted on set or hardened materials, however. By contrast, the object of the present experiment, rather than a crystallized and hardened material, was fresh cement paste. This material may be altered during setting as a result of the effect of the laser radiation-induced electric field (E) on its water molecules.

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 mucho, 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 tener un material con mejores propiedades mecánicas.

Cuando se emplearon potencias 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 sólo 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 10,6 µm, 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 esta 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 7,84 W.

The findings revealed no signs of loss of surface coherence or of the "crossover effect" mentioned above. This was because the orientation or polarization of water molecules generated by laser radiation had a greater impact than radiation-induced heating in the sample. Most of the infrared (IR) radiation emitted by the laser was absorbed on the paste surface by cement paste molecules, generating photo-physical and photo-chemical reactions that induced a rise in temperature and molecular dissociation, but only in the region directly radiated. Because of the poor thermal conductivity of cement paste, the surface temperature rose significantly with respect to the specimen side surfaces and interior. As a result, the possible impact of temperature on the interior was greatly mitigated. Before the paste hardened, polarization of the water molecules induced by the electric field emitted by the laser could be propagated through the entire volume of the specimen during exposure to laser radiation until setting began. Since the water molecules surrounded the functional groups of the binder, their rotation, governed by the electric field applied, induced an effect equivalent to micro-vibrations. That, in turn, yielded a more compact material with fewer pores and improved mechanical properties compared to naturally setting cement.

When high power levels (of 5 watts or over) were used, the temperature in the cement paste rose to over 120 °C at the top of the specimens, whereas the maximum inside temperature recorded was only 28 °C. The compressive strength values found (for all curing times) indicated no adverse effects. Consequently, despite the high surface temperature induced at the top of the cylinder, which was directly radiated, 10.6-µm laser radiation had no adverse effect on the inner structure of the paste throughout most of its volume. The structure of the C-S-H was deemed to undergo changes on the exposed surface but not in the rest of the specimen.

Multivariate analysis was conducted to verify the effect of the variables impacting mechanical strength (compressive strength and Young's modulus), namely curing time and radiation power level. Power was clearly observed to be the preponderant parameter in defining the mechanical properties of the material. The optimal values for curing time and optical power were found to be 28 days and 7.84 W.

5. CONCLUSIONES

La radiación con láser de CO₂ (10,6 μm) 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 sólo se logran irradiando a la pasta mientras está en estado fresco, ya que una vez endurecido, el campo eléctrico no podrá rotar 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.

La temperatura sólo se eleva en la primera capa de la pasta de cemento, alcanzando temperaturas de hasta 130 °C produciendo reacciones foto-físicas sólo a nivel superficial, por lo que las propiedades mecánicas no sufren ningún efecto negativo; incluso a mayores potencias (y consecuentemente a mayores temperaturas), 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 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.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por el financiamiento de este proyecto de investigación ("Caracterización del Concreto Irradiado con Láser para el Pronóstico de las Propiedades Mecánicas del Concreto Fraguado en Forma Natural", con registro 49765-F), así como al Instituto Tecnológico de Aguascalientes, al CICATA Qro. y a la Universidad Autónoma de Aguascalientes.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Tirumala Rao, B.; Kumar, R.; Nath, A. K.: "Processing of Concretes with a high power CO₂ laser", *Opt Laser Technol*, vol. 37, n° 5 (2005), pp. 248-356.
- (2) Lawrence, J.; Li, L.: "A Comparative study of the surface glaze characteristics of concrete treated with CO₂ and high power diode laser Part I: Glaze Characteristics", *Mater Sci Eng*, vol. 284, n° 1 (2000), pp. 93-102.

5. CONCLUSIONS

CO₂ (10.6-μm) laser radiation had a beneficial effect on the mechanical properties of cement paste, due not to the heat generated, but to the rotation of the water molecules surrounding the functional groups in the binder. This effect extended throughout the cement paste, producing a more compact material with fewer pores and improved mechanical properties than in the control. These effects are only induced if the paste is radiated while still fresh, however, for once hardened, the electric field is unable to rotate the water molecules.

The greater the power of the laser radiation beamed onto the cement paste, the higher were its compressive strength and Young's modulus values.

The temperature rose in the first layer of the cement paste only, reaching temperatures of up to 130 °C. Inasmuch as the photo-physical reactions took place on the surface only, the mechanical properties were not adversely affected. Indeed, higher power levels (and consequently higher temperatures) led to higher compressive strength and Young's modulus values.

The setting times for the cement paste samples declined significantly as the optical power levels used to radiate the samples rose.

Finally, radiation power was the variable that impacted cement paste compressive strength and Young's modulus most heavily.

ACKNOWLEDGMENTS

The present research project ("Characterization of laser-radiated concrete for predicting the mechanical properties of naturally setting concrete") was funded by the Mexican National Science and Technology Council (CONACYT) under registration number 49765-F, as well as by the Technological Institute of Aguascalientes, the CICATA Qro and the Autonomous University of Aguascalientes.

- (3) Gómez-Heras, M.; Fort, R.; Morcillo, M.; Molpeceres, C.; Ocaña, J. L.: "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, nº 289-290 (2008).
- (4) Sharma, M.; Resta, R.; Car, R.: "Dipolar Correlations and the Dielectric Permittivity of Water", *Physical Review Letters*, vol. 98, nº 24 (2007), pp. 247401-247404. doi:10.1103/PhysRevLett.98.247401/PMid:17677991
- (5) Silvestrelli, P. L.; Parrinello, M.: "Water Molecular Dipole in the Gas and in the Liquid Phase", *Physical Review Letters*, vol. 82, nº 16 (1999), pp. 3308-3311. doi:10.1103/PhysRevLett.82.3308
- (6) Pasquarello, A.; Resta, R.: "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. doi:10.1103/PhysRevB.68.174302
- (7) Serway and Beichner (2002), "Physics Scientist and Engineers" (sixth edition), Ed. McGraw-Hill.
- (8) Sadakane, K.; Kitahata, H.; Seto, H.: "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. doi:10.1103/PhysRevE.78.046214
- (9) Alexander, F.: "Calculation of the polarizability and hyperpolarizabilities of periodic quasi-one-dimensional systems", *Physical Review B*, vol. 45, nº 19 (1992), pp. 10876-10885. doi:10.1103/PhysRevB.45.10876
- (10) Robeyst, N.; Gruyaert, E.; Grosse, C. U.; De Belie, N.: "Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity", *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, nº 10 (2008), pp. 1169-1176. doi:10.1016/j.cemconres.2008.04.006
- (11) Lee, H. K.; Lee, K. M.; Kim, Y. H.; Yim, H.; Bae, D. B.: "Ultrasonic in situ monitoring of setting process of high-performance concrete", *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, nº 4 (2004), pp. 631-640. doi:10.1016/j.cemconres.2003.10.012
- (12) Conde, M.; Fernández-Golfín, J. I.; Hermoso, E.: "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, nº 288 (2007), pp. 49-59.
- (13) Bueno, S.; Hernández, M. G.; Sánchez, T.; Anaya, J. J.; Baudín, C.: "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. doi:10.1016/j.ceramint.2006.09.006
- (14) Chang, L. S.; Chuang, T-H.: "Ultrasonic testing of artificial defects in alumina ceramic", *Ceramics International*, vol. 23, nº 4 (1997), pp. 367-373. doi:10.1016/S0272-8842(96)00045-
- (15) NMX-C-414-ONNCE (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.
- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) Hewlett, P. C. (2001), "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" (fourth edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, England.
- (19) 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.
- (20) 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.
- (21) Gómez-Heras, M.; Smith, B. J.; Fort, R.: "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. doi:10.1016/j.geomorph.2005.12.013
- (22) Ortiz, J. A.; Aguado de Cea, A.; Agulló, L.; García Vicente, T.; Zermeno de León, M. E.: "Estudio experimental sobre la influencia de la temperatura ambiental en la resistencia del hormigón preparado. Bases teóricas", *Mater. Construcc.*, vol. 58, nº 291 (2008), pp. 7-22.

* * *