

Estudio del proceso de descalcificación en morteros degradados en NH_4NO_3 empleando técnicas ultrasónicas

Study of the decalcification process in mortars degraded by NH_4NO_3 by using ultrasonic techniques

I. Segura^(*), A. Moragues^(**), D. E. Macphee^(***), J. J. Anaya^(*) y M. Molero^(*)

Recepción/Received: 22-I-08
Aceptación/Accepted: 11-VIII-08
Publicado online/Online publishing: 2-XI-09

RESUMEN

El agua interviene en la mayor parte de los procesos de deterioro que pueden sufrir los materiales cementicios durante su vida útil. El efecto de las aguas desionizadas no suele tenerse en cuenta dado que producen procesos controlados por la difusión y generan un deterioro poco apreciable a corto plazo. La posibilidad de monitorizar esta degradación de un modo no destructivo es un reto importante, dado que las técnicas habituales de caracterización implican una alteración física del material. En este trabajo, mediante la aplicación de técnicas no destructivas de inspección ultrasónica, se ha caracterizado el proceso de degradación sufrido por probetas de mortero sumergidas en una solución de nitrato de amonio. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos en la caracterización destructiva, empleando, porosimetría de intrusión de mercurio (PIM), porosidad accesible al agua, difracción de rayos-X (DRX) y análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB). El análisis de los perfiles de velocidad ultrasónica de las muestras ha permitido calcular las profundidades degradadas, con una buena correlación entre estos resultados y los obtenidos por técnicas destructivas.

Palabras clave: mortero, durabilidad, envejecimiento, microestructura, caracterización.

SUMMARY

Water takes part in most if not all of the degradation processes experienced by cement-based materials during their service-life. The effect of pure water usually is not of primary concern as it involves very lengthy degradation diffusion controlled processes; aqueous solutions are more aggressive, promoting increased solubility of matrix components and microstructure modification due to leaching. The ability to monitor such changes non-destructively presents a number of challenges as, often, conventional characterisation techniques require sample preparation likely to modify the properties of interest. In this study, ultrasonic pulse velocity profiles have provided a non-destructive means of monitoring microstructural changes during aggressive leaching of blastfurnace slag cement mortars with ammonium nitrate solutions. These data are compared with corresponding analyses by destructive techniques including mercury intrusion porosimetry (MIP), water porosity measurements, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). By analysing degraded ultrasonic velocity profiles it has been possible to calculate degraded depths in the samples, which correlate well with those results obtained by conventional methods.

Keywords: mortar, durability, ageing, microstructure, characterization

(*) Instituto de Automática Industrial (CSIC) (Madrid, España).
(**) Universidad Politécnica de Madrid (Madrid, España).
(***) Universidad de Aberdeen (Aberdeen, Reino Unido).

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cementicios pueden sufrir procesos de deterioro más o menos severos dependiendo de las condiciones ambientales a las que estén expuestos. Esto provoca, incluso en materiales adecuadamente diseñados, curados y puestos en obra, unos gastos de reparación elevados y puede llegar a suponer un fallo en servicio por la pérdida de propiedades mecánicas. El agua está generalmente implicada en la mayoría de los procesos de degradación. Puede afectar a los materiales cementicios, al constituir un agresivo en sí mismo, como sucede en los fenómenos de descalcificación o en el ataque por hielo-deshielo, o por ser el medio de transporte hacia el interior de la estructura de otras sustancias agresivas.

De modo general, el ataque causado por efecto de aguas desionizadas suele ser clasificado como no agresivo. La EHE-1999 (1) clasifica a estos ambientes como Q_a (químicamente débiles) al provocar procesos muy lentos de degradación. La lentitud de estos procesos de disolución-difusión hace que habitualmente no sean tenidos en cuenta en la etapa de diseño. En estructuras en las que es preciso asegurar una durabilidad prolongada en el tiempo, estos procesos pueden cobrar mucha importancia.

La degradación se produce por la descalcificación de la matriz cementicia, dado que se generan gradientes de $[Ca^{2+}]$ entre el interior y la superficie agresiva, que favorecen la difusión desde la fase acuosa de los poros, disolviendo de ese modo los compuestos de la matriz. La descalcificación afecta a casi todas las fases hidratadas presentes en la matriz, e incluso al cemento sin hidratar. La portlandita es la primera fase en disolverse y su disolución delimita el frente de degradación. Los datos de solubilidad recopilados por Berner (2) muestran que las fases hidratadas con relación Ca/Si (ettringita, monosulfoaluminato, gel CSH) más elevada serán las siguientes en disolverse, creando sucesivos frentes de disolución/precipitación. El gel CSH se descalcifica de modo continuo, disolviéndose progresivamente en función de la relación Ca/Si. El efecto promedio del proceso es la disolución de la portlandita y la descalcificación del gel CSH.

En las últimas décadas la caracterización de los procesos de descalcificación se ha abordado mediante ensayos acelerados (3-6), al ser procesos muy lentos, y así poder proporcionar estimaciones de la vida útil de estos materiales. Gran parte del esfuerzo se ha puesto en desarrollar modelos de vida útil con los resultados

1. INTRODUCTION

Cement-based materials can suffer various levels of degradation depending on the weathering conditions they are exposed to. This can happen even when they have been properly designed, cured and placed in the field. Such degradation can lead to mechanical failures of the structure within its design service life unless expensive repair and restoration work is undertaken. Most, if not all of the degradation processes affecting cementitious materials involves water, as aqueous solutions. It is the main transport medium for aggressive ions to penetrate the matrix (e.g. chloride, carbonate and sulphate) and for dissolved matrix components to be removed by leaching. It also presents the medium for expansion through which freeze-thaw processes deteriorate structures.

The attack caused by deionized waters is usually classified as non-aggressive. The Spanish Instruction for Structural Concrete (1) classifies those environments as Q_a (chemically weak) as they promote very slow degradation processes. The slowness of these diffusion/dissolution processes means that they are of less importance in the design of conventional structures, but acquire a significant importance in structures in which long term durability is required.

Water-based degradation processes cause decalcification of the cement-matrix. Ca^{2+} concentration gradients are generated between the interior and the surface, favouring dissolution of hydrated phases and diffusion of dissolved ions. Decalcification can affect all the hydrated phases in the cement matrix, and the remaining unhydrated cement to varying extents depending on their solubilities. Portlandite will dissolve first as it has the highest solubility of all the hydrated phases. In accordance with solubility data provided by Berner (2), hydrated phases with higher Ca/Si ratio (ettringite, monosulphoaluminate, CSH gel) will dissolve next. Portlandite dissolution defines the degradation front. Subsequently we will find dissolution/precipitation fronts of the other hydrated phases. CSH gel undergoes a continuous decalcification process in which there is a progressive CSH dissolution, depending on Ca/Si ratio. Thus, the overall decalcification process leads to the dissolution of portlandite and the decalcification of CSH.

In the last decades, characterization of decalcification processes has been tackled by accelerated ageing tests (3-6) as calcium leaching is a relatively slow process. Accelerating degradation can give us a useful estimation of the expected life-time of cement-based materials provided that the process does not introduce factors influencing

obtenidos (7-9). El auge de las técnicas de ensayo no destructivas y su aplicación a los materiales cementicios abre una nueva posibilidad en este campo, de cara a caracterizar el efecto de estos procesos de degradación (10-12). El grupo de investigación que ha realizado este trabajo ha publicado varios trabajos (13-15), que presentan un modelo micromecánico que relaciona la velocidad ultrasónica con parámetros microestructurales como la porosidad, estimada ésta con un error medio comparable al cometido en los ensayos destructivos.

Más recientemente, hemos aplicado nuestras técnicas ultrasónicas con el objetivo de caracterizar los procesos de descalcificación en morteros (16, 17). Este artículo amplía ese trabajo, combinando la caracterización destructiva y no destructiva por medio de ultrasonidos para realizar estimaciones del espesor degradado en función del tiempo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales empleados

Se fabricaron probetas de mortero prismático según norma (18), con la dosificación indicada en la Tabla 1, empleando cemento comercial tipo CEM III/B 32.5N/SR/BC, suministrado por Cementos Portland Valderribas S. A (31% clínker y 69% escoria de alto horno) y arena de redondeo natural, rica en cuarzo, suministrada por el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (CEN-Standard Sand EN 196). La composición mineralógica del cemento se reseña en la Tabla 2. Una vez fabricadas las probetas, se almacenaron en sus moldes durante 24 horas en una cámara climática (96% HR / 20 °C) y tras desmoldar fueron curadas a 20 °C, mediante inmersión en agua desionizada durante 28 días. Al finalizar este período fueron cortadas mediante una cortadora de disco de diamante, en piezas cúbicas de 40 mm de lado, que constituyeron las muestras de ensayo.

other relevant properties. Most of the research effort to date has involved the implementation of the resulting data in life-time models (7-9). Within this framework, non-destructive techniques can be useful. In recent years several studies have involved the application of non-destructive testing methods to characterize cement-based materials (10-12). The research group involved in this work has established a micromechanics model which relates ultrasonic velocity measurement with microstructural parameters such as porosity (13-15). The mean error made in the estimation of porosity with this model is comparable to that made with destructive testing.

Recently this research group applied ultrasonic techniques to characterize degradation processes in mortars (16, 17) and the present study extends this work, combining outputs from conventional destructive microstructure characterization techniques with those from ultrasonic measurements, to make an estimation of degraded depths as function of leaching time.

2. EXPERIMENTAL PROGRAM

2.1. Materials

Prismatic mortar bars were made according to Spanish and European standards (18) as shown in Table 1. Commercial cement type CEM III/B 32.5N/SR/BC, supplied by Cementos Portland Valderribas (31% of clinker and 69% of slag) was used with naturally rounded sand rich in quartz, supplied by Eduardo Torroja Institute for Construction Science (CEN-Standard Sand EN 196). Cement composition is shown in table 2. Mortar bars were stored in their moulds in a climate chamber for 24 hours (96% RH / 20 °C) and after demoulding they were cured under water at 20 °C for 28 days. After this period they were cut using a diamond saw into cubic pieces (40 mm side).

Tabla 1 / Table 1
 Dosificación de los morteros empleados en el trabajo.
Dosage of mortars used in this work.

Constituyente / Component (g)	Muestra / Sample			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
Cemento / Cement	450	450	675	675
Arena / Sand	1350	1350	1350	1350
Agua / Water	225	248	273	341
a/c (rel. agua/cemento) / w/b (water/binder ratio)	0.45	0.55	0.405	0.505
ar/c (rel. arena/cemento) / s/b (sand/binder ratio)	3/1	3/1	2/1	2/1

Tabla 2 / Table 2
Composición química del cemento empleado en la investigación.
Chemical composition of the cement used in this work.

Compuesto / Compound	% en peso / % by weight
SiO ₂	27.7
Al ₂ O ₃	12.5
Fe ₂ O ₃	0.98
CaO	45.7
MgO	7.3
SO ₃	2.4
K ₂ O	0.5
Na ₂ O	0.2

2.2. Proceso de degradación acelerado

La degradación acelerada se realizó mediante inmersión de las muestras en una solución concentrada (300 g/l) de nitrato de amonio durante 31 días; se extrajeron muestras a 5, 10, 20 y 31 días. Este método permite acelerar el proceso de descalcificación unas 150 veces con respecto al proceso que se produce en agua desionizada, pero manteniendo la difusión como factor controlante del proceso (19). Este método ha sido ampliamente descrito en la literatura (12, 20-24) y se puede encontrar una descripción del mismo en los trabajos de Cardé (4) y Heukamp (8).

2.3. Metodología de muestreo empleada para los ensayos destructivos

Para determinar los perfiles de degradación, las muestras fueron preparadas mediante dos métodos: taladrado y corte a baja velocidad. Las muestras para los análisis de DRX se obtuvieron a intervalos de 5 mm, utilizando un taladro montado en un brazo mecánico. Para evitar contaminación de las diferentes profundidades, se emplearon varios diámetros de broca (8, 7, 6, 5 y 4 mm). Las muestras así obtenidas fueron tamizadas a un tamaño de 0,75 µm. Las muestras de PIM y MEB se tomaron en intervalos de 5 y 10 mm de profundidad desde la superficie, respectivamente, con una precisión en el corte de 0,1 mm. Se empleó una cortadora de disco de diamante a baja velocidad, refrigerada con parafina líquida.

2.4. Caracterización destructiva

La microestructura porosa fue caracterizada mediante la medida de la absorción de agua según las recomendaciones Rilem (25, 26) y PIM. Las muestras de PIM fueron secadas a vacío y analizadas en un equipo Micromeritics PoreSizer 9300, con un rango de análisis de 125 a 0,04 µm.

2.2. Accelerated degradation process

Accelerated degradation was achieved by immersing the samples in a concentrated ammonium nitrate solution (300 g/l) for 31 days and samples were taken out at 5, 10, 20 and 31 days for analysis. This immersion method accelerates the decalcification process 150 times compared with the same process under deionised water but diffusion remains the rate controlling factor (19). This kind of accelerating process has been used by several authors (12, 20-24) and a detailed description of the characteristics of the method can be found in the work of Cardé et al. (4) and Heukamp (8).

2.3. Destructive sampling methodology

With the aim of obtaining degradation profiles two sampling methods were used for degraded and non-degraded samples: drilling and low-speed sawing. Samples for X-ray diffraction (XRD) analyses were drilled, using a commercial hand drill mounted in a drill press. Drills of different diameters (8, 7, 6, 5 and 4 mm) were used, in order to avoid contamination from different depths. Powdered samples obtained by drilling were taken at 5 mm intervals and were sieved to a diameter less than 0.75 µm. Samples for mercury intrusion porosimetry (MIP) and scanning electron microscopy (SEM) were cut from the mortar cubes with a low speed diamond saw cooled with liquid paraffin. Samples for MIP analyses were cut at 5 mm intervals and samples for SEM analyses were cut at 10 mm intervals. All cuts were made with a precision of 0.1 mm.

2.4. Destructive characterization

Porous microstructure has been characterized by means of water absorption (based on RILEM recommendations (25, 26)) and by MIP. Samples for MIP were vacuum-dried and tested in a Micromeritics PoreSizer 9300, using an analysis range from 125 to 0.04 µm.

La determinación de las fases cristalinas se realizó mediante análisis de DRX con un equipo BrukerD8 Advance Powder Diffractometer, barriendo desde 5° a 60° 2θ con una velocidad de barrido de $0,6^\circ$ $2\theta/\text{min}$.

La caracterización morfológica se realizó mediante MEB de muestras pulidas, en un Hitachi S-520 MEB, con un voltaje de aceleración de 15 KeV y trabajando en modo retrodispersivo. Para estimar la variación del contenido de calcio con la profundidad, se analizaron mapas de rayos-X filtrando la señal correspondiente al calcio, en un ISI ABT-55 MEB operando a 15 KeV.

Para realizar una estimación del espesor degradado se empleó el ensayo estándar de la fenolftaleína (solución etanólica) para la determinación del frente de carbonatación.

2.5. Caracterización ultrasónica

La caracterización no destructiva se ha basado en la utilización de los mapas de velocidad ultrasónica, o lo que es lo mismo, en la imagen ultrasónica obtenida a partir de la medida de la velocidad de propagación en cada punto de la probeta. Para ello se han realizado inspecciones en inmersión mediante un sistema automático de barrido mostrado en la Figura 1.

Crystalline phase determination was made by XRD analysis in a BrukerD8 Advance Powder Diffractometer scanning from 5° to 60° 2θ with a scan rate of 0.6° $2\theta/\text{min}$.

Morphological characterization was made of appropriate polished sample sections by SEM, using a Hitachi S-520 SEM with an accelerating voltage of 15 keV in backscatter mode. In order to estimate calcium content variation with depth, X-ray mapping was used by filtering the calcium signal in an ISI ABT-55 SEM working at 15 KeV

In order to make an estimation of the decalcification profile, the standard phenolphthalein test (ethanol solution) for carbonation characterization was used in all degraded and non-degraded samples.

2.5. Ultrasonic testing

The non-destructive characterization method used was based on ultrasonic velocity maps derived from ultrasonic velocity measurements in each point of the sample. With this aim, ultrasonic inspections were made with the samples immersed in water, to achieve uniform insonification during scanning by the ultrasonic transducers, and using an automatic scanning system, as shown in Figure 1.

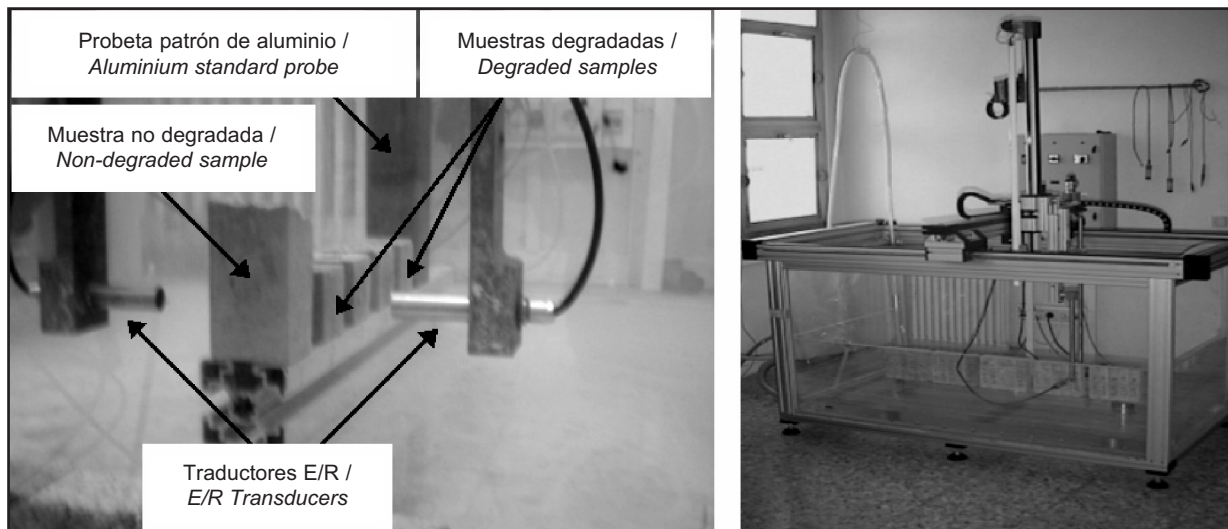


Figura 1. Sistema automático de inspecciones ultrasónicas por inmersión en agua.
Figure 1. Ultrasonic automatic inspection system by immersion of samples under water.

Las muestras se han sumergido y alineado en el fondo de un tanque de agua lo que permite insonificar de manera uniforme las probetas durante el barrido de los transductores ultrasónicos. Así se consigue una mayor exactitud en la medida, más uniformidad en las señales y optimizar el número y la distribución de inspecciones,

In this arrangement, precise measurements, uniform signals and an optimization of the number and distribution of inspections can be achieved and inspection time is reduced. Samples were aligned in the lower part of the water tank and an inspection was made using the transmission technique with the transducers

ahorrando tiempo de inspección. Se realizaron inspecciones en modo transmisión, con los transductores colocados a ambos lados de las probetas. La medida se hizo con transductores de banda ancha de 2 MHz (Krautkramer H2K) de frecuencia, emitiendo en modo longitudinal. Las señales fueron adquiridas a una frecuencia de muestreo de 80 MHz con un equipo de alta precisión (SENDAS).

La velocidad ultrasónica se calcula empleando la siguiente expresión [1]:

$$V_L = \frac{X_c}{t_c - t_{agua} + X_c / v_{agua}} \quad [1]$$

X_c indica las dimensiones de la muestra, t_c es el tiempo de vuelo de la señal a través de la muestra, t_{agua} es el tiempo de vuelo en agua (sin la muestra) y v_{agua} es la velocidad en agua a la temperatura de inspección, como aparece en el esquema de la Figura 2a. Se ha utilizado un algoritmo de cruce por cero para determinar el tiempo de propagación de la señal ultrasónica (27). Dado que el proceso de descalcificación puede modificar las dimensiones de las muestras, se realizaron dos inspecciones en modo pulso-eco (por las dos caras) para determinar el valor exacto de X_c en cada punto, utilizando la medida del tiempo de vuelo del eco de interfaz, como aparece en la Figura 2b.

placed in both sides of the samples. Measurements were made using broad band transducers of 2 MHz central frequency (Krautkramer H2K), emitting in longitudinal mode. Ultrasonic signals were acquired using a high precision system (SENDAS) at 80 MHz .

The longitudinal ultrasonic velocity can be calculated using equation [1]:

X_c represents the path length of the specimen, t_c is the travelling time of the signal through the specimen, t_{water} is the travelling time in water (with the specimen absent) and v_{water} is the velocity in water at the inspection temperature, as shown in Figure 2a. A zero crossing algorithm has been used to identify the travelling time of the ultrasonic signal (27). As the leaching process can modify the dimensions of mortar samples, two pulse-echo inspections (from both sides) have been made to fix X_c exactly at each point using the travelling time measurement of the interface echo as shown in Figure 2b.

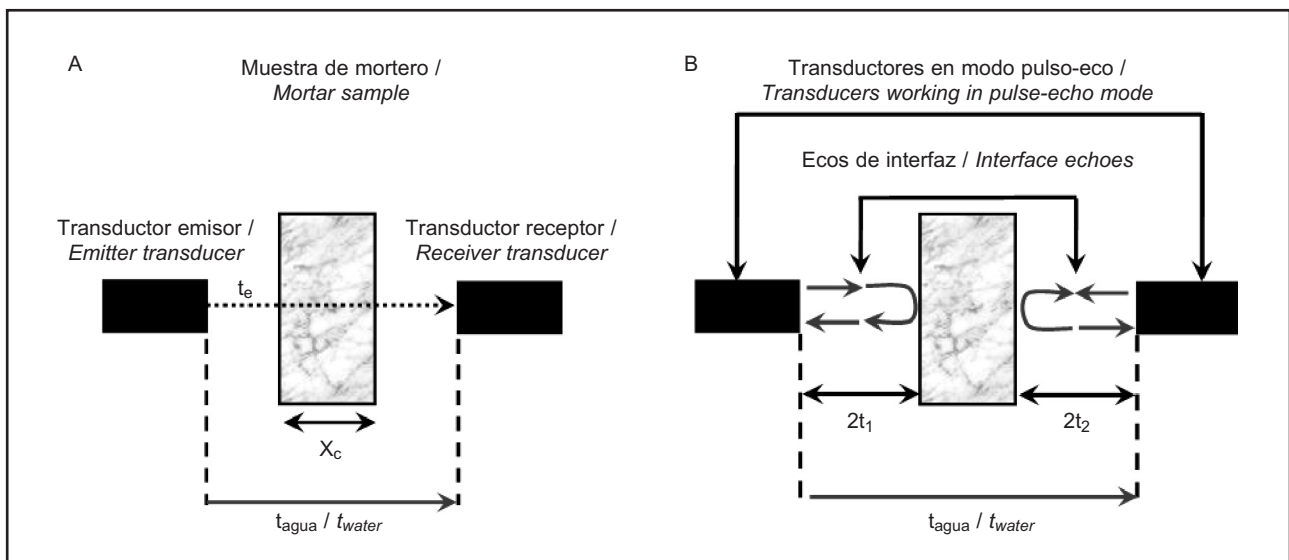


Figura 2. Esquema de medida de V_L (A) y de X_C (B).
 Figure 2. V_L (A) and X_C (B) measure scheme.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cambios en la matriz cementicia

En primer lugar se estudió el avance del frente de descalcificación mediante el ensayo de la fenolftaleína. Este ensayo nos indica el cambio en el valor de pH de la fase acuosa de los poros. Para $\text{pH} > 9,6$ el indicador toma un color rosáceo, pasando a incoloro para $\text{pH} < 8,0$. Este ensayo se usa de modo habitual para determinar frentes de carbonatación en estos materiales, aunque varios autores han mostrado que puede ser empleado para medir el avance del proceso de descalcificación (8, 24, 28). En la Figura 3 se presentan una serie de probetas para ejemplificar este avance.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Changes in the cement matrix

Prior to other destructive measurements, standard phenolphthalein test for carbonation characterization were made in all the samples in order to study how the decalcification front was progressing. This test shows the pH change in the pore solution; at $\text{pH} > 9.6$ the phenolphthalein is pink but it is colourless at $\text{pH} < 8.0$. This test is commonly used in order to measure the carbonation front in these materials. Some authors have shown that this test is also suitable to measure how the decalcification front has progressed (8, 24, 28). Figure 3 shows a group of degraded and non-degraded samples to illustrate the progress of the decalcification process.

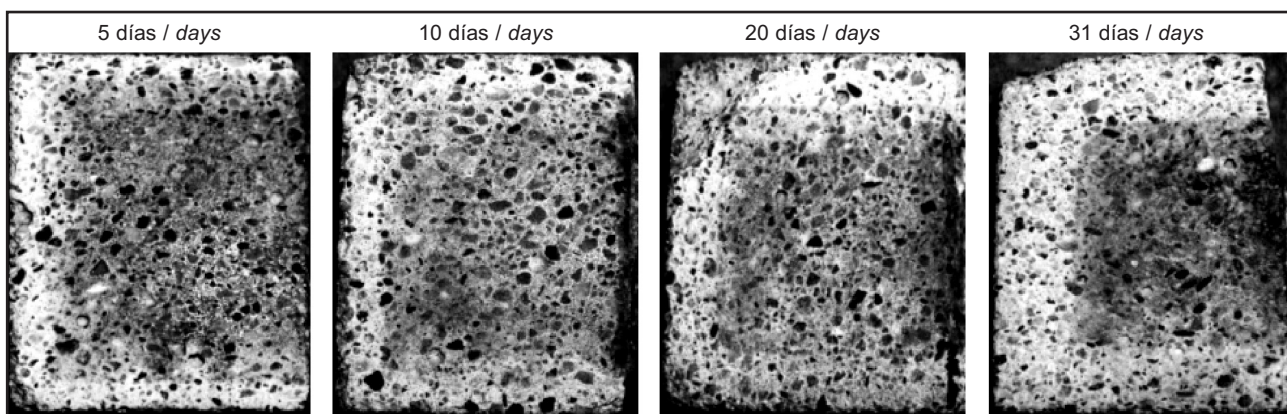


Figura 3. Ensayo de la fenolftaleína en morteros degradados y no degradados. Muestra MC4530.
Figure 3. Phenolphthalein test images of degraded and non-degraded mortars. Sample MC4530.

La Figura 3 muestra cómo al aumentar el tiempo de degradación aumenta gradualmente la zona incolora (degradada). Esta diferencia de color permitió determinar el espesor degradado mediante técnicas de procesamiento digital de imagen; el algoritmo empleado implicaba varias etapas: seleccionar la capa de color RGB adecuada (las siglas RGB denominan un modelo de color, basado en la síntesis aditiva, con el que es posible representar un color mediante la mezcla por adición de los tres colores primarios: rojo, verde y azul), segmentar la imagen en función del contraste y determinar la profundidad del ataque. A pesar de que pueda haber diferencias en las tonalidades por efecto de las características superficiales de la muestra, el incremento de intensidad de color que hay entre ambas zonas es cercano al 100%, lo que permitió realizar un análisis preciso del espesor degradado, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.

Figure 3 shows that as degradation time increases there is a gradual increase in the area of the colourless (degraded) zone. This colour differentiation of degraded and non-degraded zones is amenable to image processing techniques, the algorithm used employing several analytical stages: selection of the proper RGB colour layer (RGB abbreviation designates a colour model in which each colour is represented by the additive synthesis of the three primary colours: red, green and blue), image segmentation based in contrast and degradation depth determination. It is recognised however that various shades of colour can arise due to the surface characteristics of the sample, but the colour intensity increment established with this method between degraded and non-degraded zone is closer to 100%. This allows an accurate determination of the degraded depth. Table 3 shows data relating to the degraded depths calculated from image analyses of phenolphthalein test faces.

Tabla 3 / Table 3
 Espesores degradados obtenidos del análisis de imágenes del ensayo de la fenolftaleína.
 Degraded depths obtained from phenolphthalein test images analysis.

Tiempo (días) / Time (days)	Espesor degradado (mm) / Degraded depth (mm)			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
5	3.9 ± 0.2	4 ± 1	2.9 ± 0.2	3.5 ± 0.4
10	5.0 ± 0.3	4.68 ± 0.02	3.6 ± 0.3	5.1 ± 0.5
20	6.7 ± 0.2	6.7 ± 0.4	5.2 ± 0.4	6.4 ± 0.2
31	8.6 ± 0.4	8.5 ± 0.1	7.7 ± 0.2	8 ± 2

Los análisis de difracción de rayos-X realizados en muestras degradadas y no degradadas identificaron cuarzo y cemento sin hidratar, como fases principales. La Figura 4 muestra un ejemplo de los difractogramas realizados, en la que los picos de mayor intensidad corresponden al cuarzo (Q = cuarzo, P = portlandita, C = calcita, E = ettringita y A = anhídrita, CaSO₄). La presencia de picos de calcita en estas muestras indicaba una ligera carbonatación de las muestras. La baja intensidad de los picos de portlandita en las muestras no degradadas (0 días) es debida a las características del cemento empleado. El bajo contenido de clínker y la presencia de la escoria de alto horno justifican este bajo contenido inicial de portlandita.

X-ray diffraction analysis of degraded and non-degraded samples identified quartz and unhydrated cement as main crystalline phases. An example of those XRD patterns can be found in Figure 4, in which peaks of higher intensity correspond to quartz (Q = quartz, P = portlandite, C = calcite, E = ettringite y A = anhydrate, CaSO₄). Evidence of calcium carbonation was also found in powders obtained at or near the surface (first 5 mm). Low intensity of portlandite peaks of non-degraded samples (0 days) is due to cement characteristics. Low clinker content and the presence of blastfurnace slag can explain this low initial portlandite content. Also, portlandite peaks were not observed in degraded zones.

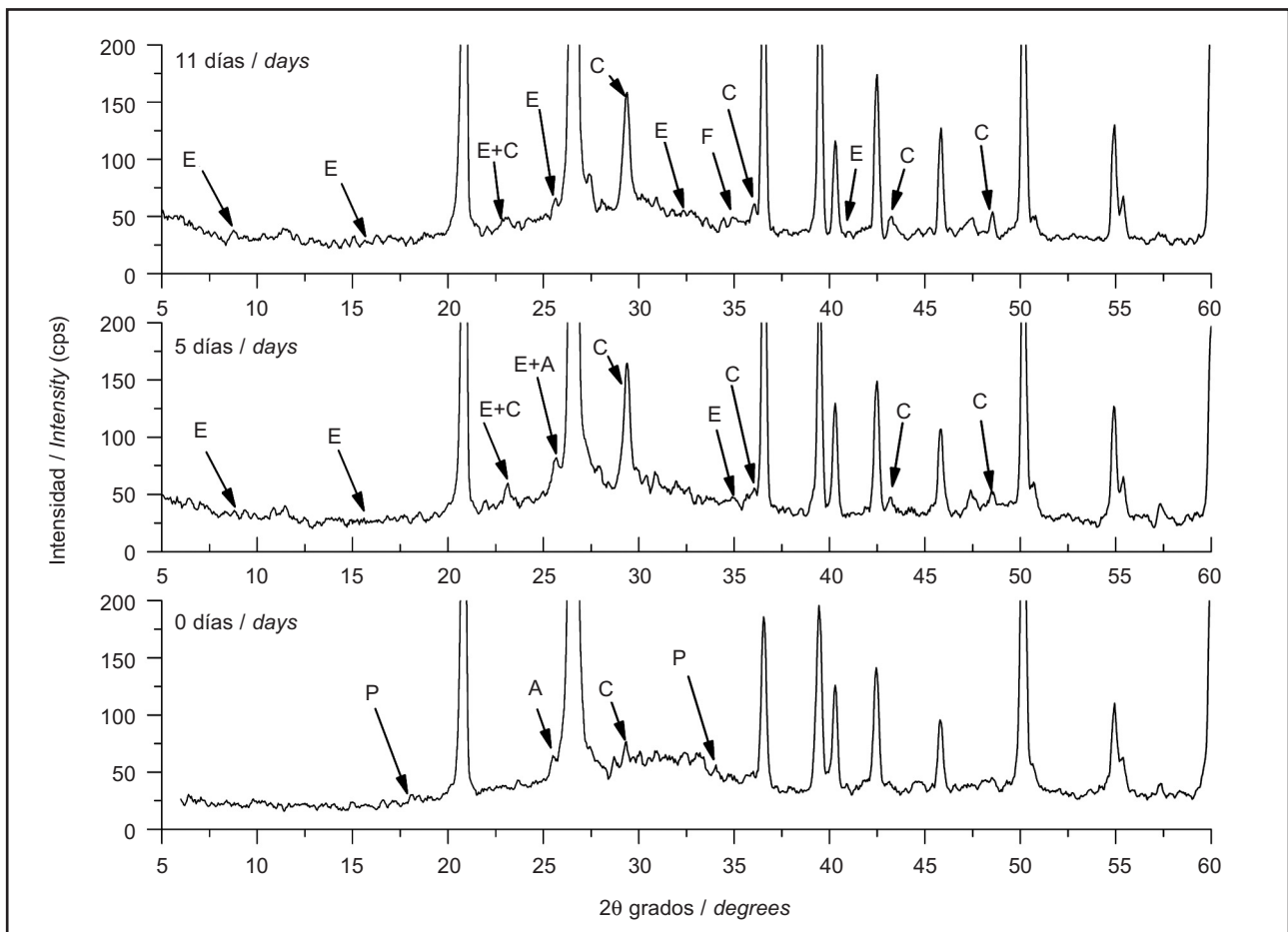


Figura 4. Difractogramas de rayos-X de muestras en polvo superficiales de la amasada MC4520.
 Figure 4. XRD patterns from powders of sample MC4520 obtained at the surface.

Asimismo no fue posible encontrar picos de portlandita en las muestras degradadas, lo que concuerda con lo presentado por otros autores (24, 29).

Además, se identificaron picos de ettringita en las muestras de las capas más superficiales de los morteros degradados, lo que indicaría un proceso de precipitación en los poros por causa del proceso de degradación. Este proceso ha sido descrito por otros autores, indicando que es causado por la difusión de iones desde la zona no degradada hacia la superficie de la muestra, en contacto con el medio agresivo (30, 31). La presencia de ettringita fue corroborada por medio de MEB, como se muestra en la Figura 5a. Las formaciones de ettringita encontradas aparecían siempre en el interior de poros, como puede apreciarse en la Figura 5b.

These observations are consistent with other authors (24, 29).

Further, ettringite peaks were observed in XRD patterns for surface samples, i.e. degraded zone. The re-precipitation in degraded zones of ettringite and some other hydrated compounds during decalcification has been indicated by other authors (30, 31) and is caused by diffusion phenomena from the non-degraded zone to the surface of the sample in contact with the aggressive solution. This presence of ettringite is confirmed by SEM, as shown in Figure 5a. Those formations were always found inside pores, as shown in Figure 5b.

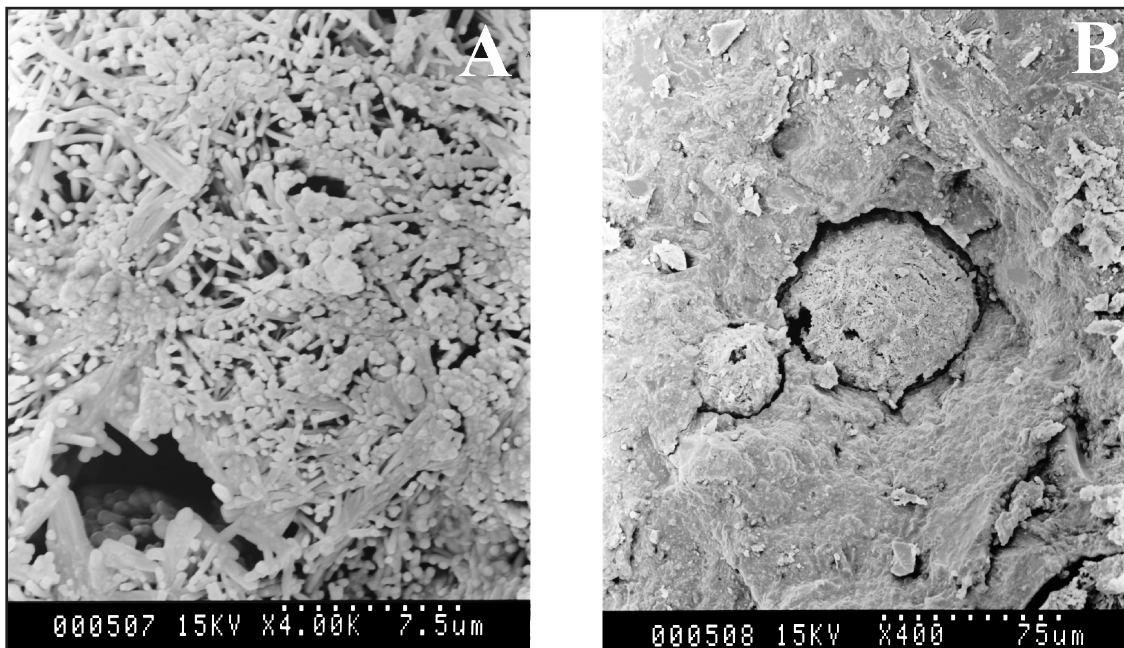


Figura 5. Formaciones de Ettringita en la muestra MC4530, degradada durante 5 días.
Figure 5. Ettringite formations in mortar sample MC4530, degraded for 5 days.

Para contrastar los resultados del ensayo de la fenolftaleína se estudiaron los mapas de rayos-X obtenidos durante el análisis de MEB. En la Figura 6 se presenta el mapa de variación de rayos-X (señal del Ca) con la profundidad para una muestra degradada durante 31 días, formado con imágenes tomadas de modo consecutivo, desde la superficie de la muestra hacia el interior. Cada una de las imágenes obtenidas corresponde a una zona de 0,2029 cm de lado. En todas las muestras analizadas, a partir de los 10 mm de profundidad, no se apreciaban cambios significativos en la intensidad. Las zonas más brillantes indican el mayor contenido de calcio y puede apreciarse cómo va aumentando éste con la profundidad.

To confirm the phenolphthalein test results X-ray mapping images were collected during SEM analyses of the samples. Figure 6 shows one of these images indicating variation in Ca concentration with depth (concentration is proportional to intensity) for a sample degraded over 31 days. This image is formed by different images taken from adjacent squares of the sample (2.029 mm per square), starting from the surface and going towards the interior to a depth of 10 mm. Beyond this, no significant changes could be found. It can be noted from the figure that there is a general trend towards decreasing Ca concentration towards the surface.

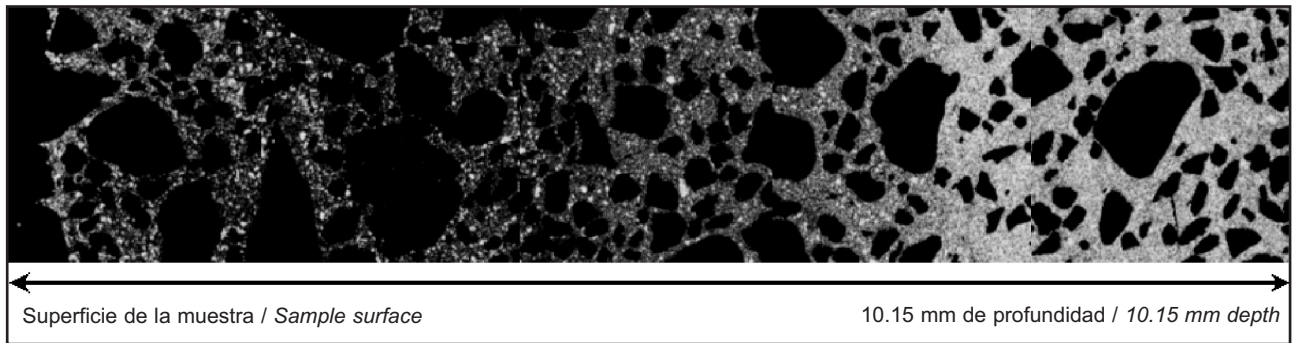


Figura 6. Variación del contenido de calcio con la profundidad, obtenido a partir de mapas de rayos-X. Muestra MC5520, degradada durante 31 días.

Figure 6. Calcium content variation with depth obtained from X-Ray mapping images. Sample MC5520, degraded for 31 days.

De modo similar al análisis realizado con las imágenes del ensayo de la fenolftaleína, se estudiaron los perfiles de descalcificación mediante procesamiento digital de imágenes. El algoritmo empleado era algo más complejo dado que se buscaban dos valores: la profundidad de ataque y datos semicuantitativos de la variación del contenido de calcio con la profundidad. El procedimiento de análisis ha sido el siguiente: segmentación de la imagen en función del contraste, filtrado de la imagen y posterior análisis de la intensidad de color de los distintos píxeles, lo cual nos permite determinar la profundidad del ataque. Dado que a partir de los 10 mm de profundidad no se observaron variaciones significativas, se tomó el valor de intensidad de color de esa zona como referencia. Realizando promedios de la intensidad de color en los diferentes frentes de degradación detectados y comparándolos con el de referencia, se obtuvo la variación del contenido de calcio, asumiendo una relación lineal entre la intensidad y la concentración de calcio. En la Tabla 4 se muestran los valores de profundidad de avance de la descalcificación calculados a partir de los mapas de rayos-X. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para las mismas muestras mediante el ensayo de fenolftaleína se observa una buena correlación entre ambos valores.

Degradation profiles were obtained using an image processing algorithm similar to that used with the phenolphthalein test images. In this case the algorithm was a little bit more complex as degradation depth and semi-quantitative data on the variation of calcium content with depth was being calculated. The algorithm scheme addresses image segmentation based in contrast, image filtering and finally an analysis of the colour intensity of the image pixels as follows. No change could be observed in the samples beyond 10 mm depth so colour intensity value in this zone was taken as the reference value. By making colour intensity averages in the degraded fronts and comparing those averages with the reference value, a semi-quantitative assessment of the calcium content variation with depth can be obtained, assuming a linear relationship between intensity and Ca concentration. Table 4 presents values of degraded depths calculated from the X-Ray mapping images. A good correlation is observed between these data and those from the phenolphthalein tests.

Tabla 4 / Table 4
Espesores degradados obtenidos a partir del análisis de mapas de rayos-X.
Degraded depths obtained from phenolphthalein test images analysis.

Tiempo (días) / Time (days)	Espesor degradado (mm) / Degraded depth (mm)	
	MC4530	MC5520
5	3.5	4.1
10	5.1	4.8
31	8.5	8.1

Los resultados del análisis semicuantitativo de la variación del contenido de calcio con la profundidad para las muestras analizadas se presentan en la Figura 7. En las primeras etapas del proceso de degradación (5 y 10 días) se

The profiles obtained in the semi-quantitative analysis of the calcium content variation with depth are shown in Figure 7. In the first steps of the degradation process (5 and 10 days) there is a higher variation of calcium

puede apreciar para todas las muestras una pérdida del contenido de calcio más acentuada con la profundidad. Para 31 días de degradación se puede apreciar un perfil de pérdida más suave con la profundidad.

content with depth for all samples. As the degradation time reaches 31 days it can be seen that decalcification extends considerably further into the matrix.

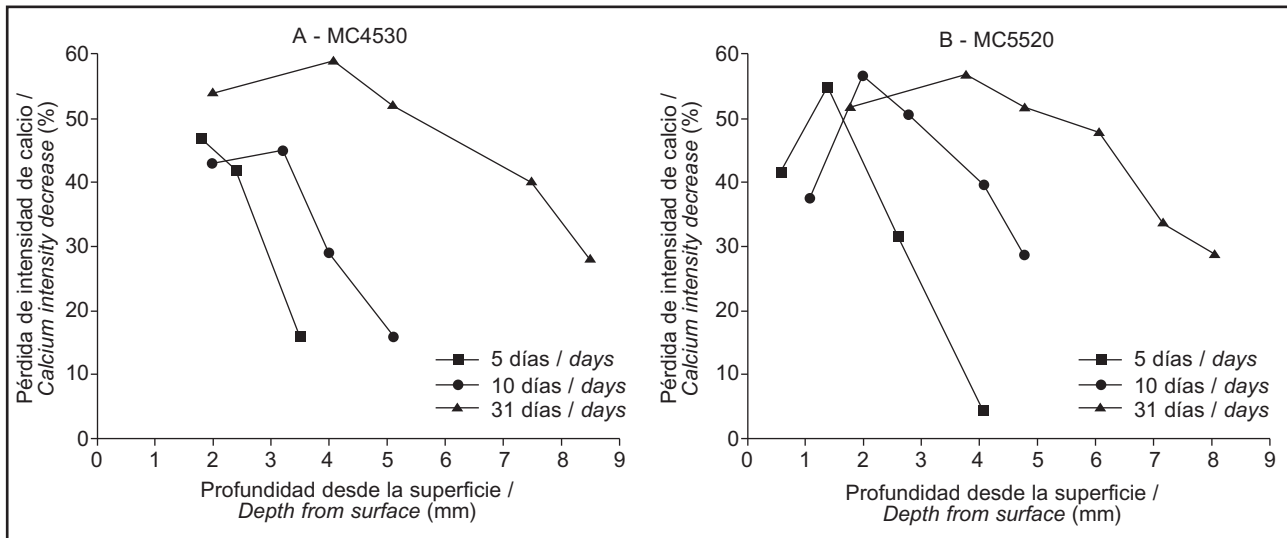


Figura 7. Variación del contenido de calcio con la profundidad. A) MC4530, B) MC5520.
Figure 7. Calcium content variation with depth. A) MC4530, B) MC5520.

3.2. Cambios en la estructura porosa

La variación de la porosidad accesible al agua con el tiempo de inmersión en NH_4NO_3 se presenta en la Figura 8. Se puede observar un incremento significativo de la porosidad entre 0 y 5 días. A partir de esa edad se ralentizan los procesos de disolución de productos hidratados, lo cual se traduce en el menor incremento de porosidad que se observa entre 5 y 31 días en todas las muestras.

3.2. Porous microstructure changes

Changes in the water porosity variation with the immersion time under NH_4NO_3 are shown in Figure 8. There is a significant increase in the porosity between 0 a 5 days of degradation. Beyond 5 days, the dissolution of hydrated products is slower as can be seen from the reduced gradients for all the samples. Further increases in the open porosity between 5 and 31 days of degradation are minor.

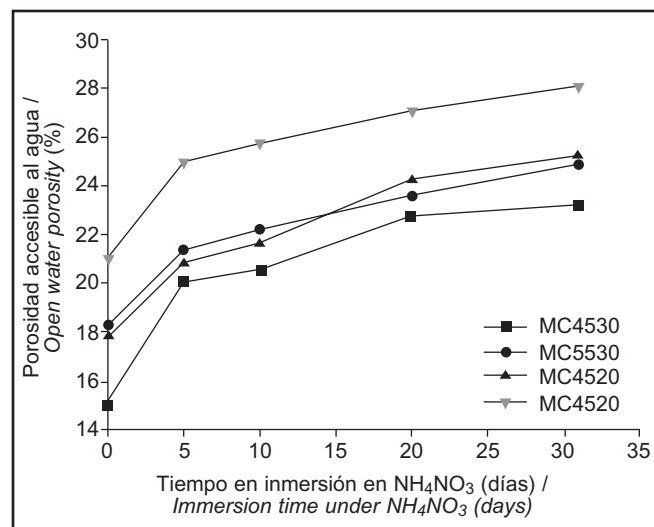


Figura 8. Valores de porosidad accesible al agua de las muestras degradadas y no degradadas.
Figure 8. Open porosity values from degraded and non-degraded samples.

Para estimar la porosidad en la zona degradada fueron utilizados los resultados de la porosidad accesible y del espesor degradado, asumiendo que: la porosidad en la zona no degradada es la porosidad del material de partida; la porosidad en la zona degradada (P_D) es constante en el espesor degradado; la porosidad accesible del material ($P_T(t)$) es la suma de la porosidad en la zona no degradada y en la zona degradada, promediadas por sus respectivas fracciones en volumen ϕ_U y ϕ_D , respectivamente (las fracciones en volumen han sido calculadas a partir de los espesores degradados). La porosidad en la zona degradada puede ser descrita mediante [2]:

$$P_D = \frac{P_T(t) - \phi_U \cdot P_U}{\phi_D} \quad [2]$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 e indican que, una vez alcanzado un valor dado de porosidad degradada, posteriormente sólo incrementa el espesor y no la porosidad en la zona degradada, en concordancia con lo que se puede encontrar en la bibliografía consultada (32) y está relacionado con el volumen creado por la disolución de la portlandita. La descalcificación del gel CSH produce incrementos en la porosidad, pero que no pueden ser medidos con las técnicas empleadas. Por tanto, la variación del contenido de calcio que se observan a partir de 5 días es atribuible a la descalcificación del gel CSH.

An estimation of the porosity in the degraded zone can be obtained from the following considerations: the open porosity of the non-degraded samples provides a reference for the open porosity in the non-degraded zone in partially degraded samples. The open porosity in the degraded zone (P_D) is assumed to be constant through the degraded depth for a given degradation time; the open porosity of the whole sample ($P_T(t)$) is the sum of the open porosities in the degraded and non-degraded zone, with both values averaged with its respective volumes fractions ϕ_U and ϕ_D (these volume fractions can be easily obtained from the analysis of the phenolphthalein test images). According to this the porosity in the degraded zone can be described with the equation [2]:

The results obtained in this calculation are showed in Table 5 and suggest that when the porosity in the degraded zone reaches a given value it does not increases further. As the degradation time increases there is only an increase in the degraded depth. This fact is in agreement with the information published by other authors (32) and is related with the volume vacated by leached portlandite. It can be expected some porosity increase related with the decalcification of CSH, but this kind of porosity can not be measured with the techniques employed in this work. According to this the calcium content variation observed for degradation times up to 5 days, will be related with the decalcification of the CSH gel.

Tabla 5 / Table 5
Estimación de la porosidad en la zona degradada.
Porosity estimation at the degraded zone.

Tiempo (días) / Time (days)	Porosidad en la zona degradada / Degraded zone porosity, P_D (%)			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
5	33.7	29.4	32.9	37.6
10	31.7	31.0	33.0	35.3
20	33.3	31.0	36.7	35.7
31	30.7	31.1	33.5	35.6

En la Figura 9 se muestra la variación del diámetro medio de poro con la profundidad de ataque para las muestras analizadas. Se observa cómo aumenta el diámetro de poro según avanza el proceso de descalcificación. El incremento en el diámetro de los poros se ve limitado a los primeros 10 mm desde la superficie, lo cual concuerda con los espesores degradados calculados por el ensayo de la fenolftaleína, e indica que el diámetro medio de poro aumenta en función del tiempo de degradación.

Figure 9 shows the results of MIP measurements. In the degradation zone (up to 10 mm), the mean pore diameter is observed to increase as degradation progresses. Beyond 10 mm, there is virtually no difference in porous microstructure of the studied samples. This result is in agreement with the results obtained in the calculation of the degraded depth from the phenolphthalein test and clearly shows that mean pore size increases as a function of leaching time. Even

Incluso para un mismo tiempo de degradación, el diámetro medio de poro aumenta, a medida que avanzamos desde 10 mm de profundidad aproximadamente hacia la superficie.

for a fixed time, the mean pore diameter increases as depth from surface decreases from approximately 10 mm.

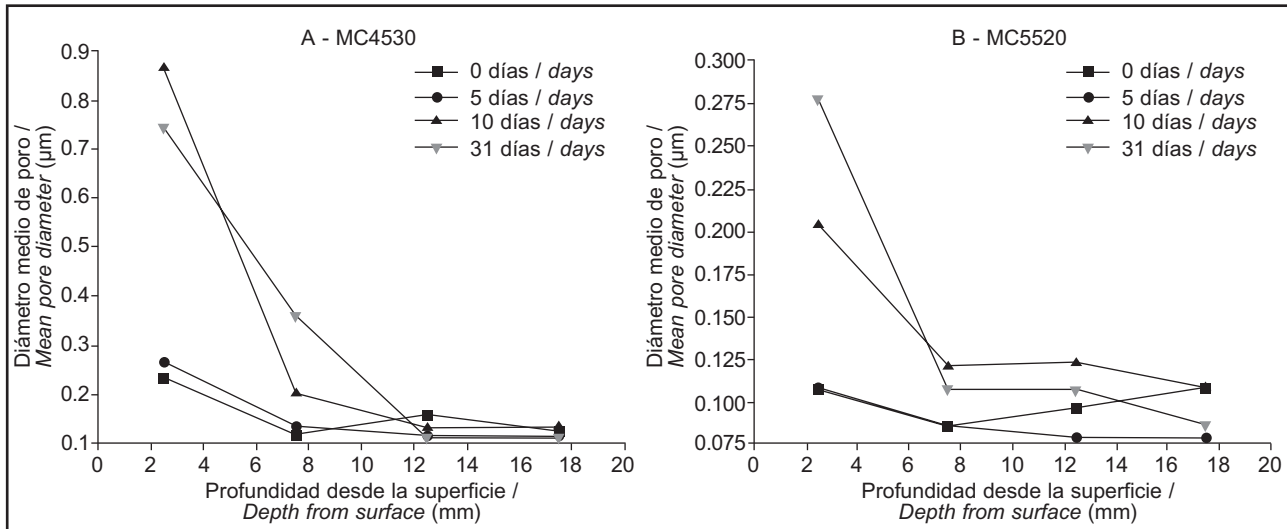


Figura 9. Variación del diámetro medio de poro con la profundidad. Muestra: A) MC4530 - B) MC5520.
Figure 9. Mean pore diameter variation with depth. Sample: A) MC4530 - B) MC5520.

3.3. Cambios en la velocidad ultrasónica

En la Figura 10 se presentan los mapas de espesores y velocidad ultrasónica de unas muestras degradadas y no degradadas. Los mapas de espesor permiten conocer la variación dimensional que pueda producir el proceso de degradación en la muestra. El análisis de todos ellos revela que no se han producido cambios importantes en las dimensiones de las muestras por efecto de la descalcificación. Por el contrario, los mapas de velocidad muestran importantes reducciones de la velocidad ultrasónica con el tiempo de inmersión en NH_4NO_3 , variando desde un valor medio de aproximadamente 4.500 m/s para la muestra no degradada, hasta aprox. 3.800 m/s para la muestra degradada durante 31 días. Del análisis de estos mapas de velocidad también puede apreciarse el efecto del proceso de degradación en los bordes de las muestras envejecidas. A partir de 5 días de degradación comienza a observarse que la velocidad en los bordes externos va disminuyendo, hasta que la alta atenuación que producen estas zonas en la onda ultrasónica (principalmente por su elevada porosidad) impide realizar la medida de la velocidad y por consiguiente desaparecen de la imagen.

A partir de estos resultados es posible realizar un modelo simplificado del efecto del proceso de descalcificación en las medidas no destructivas. Si suponemos una inspección en una probeta de mortero homogéneamente

3.3. Ultrasonic velocity changes

Figure 10 shows thickness and ultrasonic velocity maps for degraded and non-degraded samples. Thickness maps allow variations in the external sample dimensions, related to the degradation process, to be measured. The analyses made showed no significant changes during degradation. However, ultrasonic pulse velocity is much more sensitive, with shifts from a mean value of 4500 m/s for the non-degraded sample to roughly 3800 m/s, for the sample degraded over 31 days. Further, the analysis of ultrasonic pulse velocity maps enables interpretation of properties throughout the sample. At up to 5 days of degradation the velocity in the outer borders is significantly reduced. This reduction goes further until the high attenuation caused by these zones in the ultrasonic wave (mainly related to the high porosity of these zones) impedes the measurement.

From these results it is possible to make a simplified model which accounts for the effect of the degradation process in the non-destructive measurements. If we consider an ultrasonic inspection in a uniformly degraded

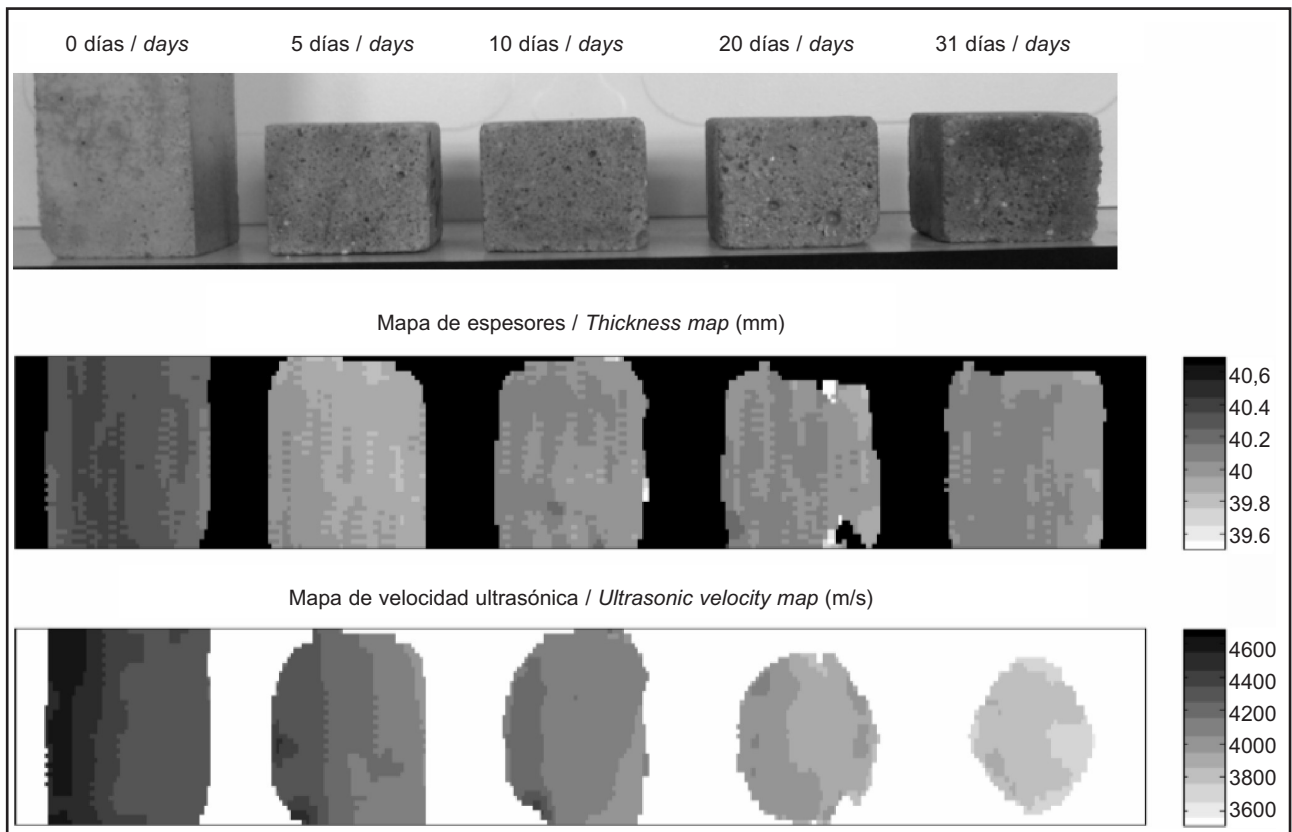


Figura 10. Mapas de espesor y velocidad ultrasónica. Morteros degradados y no degradados de la muestra MC5530.
 Figure 10. Thickness and ultrasonic velocity maps. Degraded and non-degraded mortars from sample MC5530.

degradada, mediante un experimento de transmisión ultrasónica (como el representado en la Figura 11a), podemos asumir idealmente una zona externa degradada (D) con un espesor X_D y una zona interna no degradada (U) con un espesor X_U . En esta situación teórica, encontraríamos que el perfil de velocidades ultrasónicas sería una función en escalón que depende del espesor X_B del haz ultrasónico (B), de los espesores y de las velocidades ultrasónicas en la zona degradada (V_D) y no degradada (V_U), de tal modo que la velocidad máxima V_M y la velocidad mínima V_m pueden expresarse por las ecuaciones [3] y [4]:

$$V_M = (V_D \cdot X_D + V_U \cdot X_U) / (X_D + X_U) \quad [3]$$

$$V_m = V_D \quad [4]$$

Dado que X_B y el espesor de la probeta ($X_D + X_U$) son conocidos, el resto de las variables del proceso son fácilmente determinables. Así se podrían obtener dos parámetros importantes para caracterizar el proceso de degradación: el espesor degradado y la velocidad en la zona degradada.

Sin embargo, al encontrarnos con las situaciones reales que se muestran en la Figura 11b, aparecen algunas

mortar sample (represented in Figure 11a), we can ideally assume an outer degraded zone (D), with a given thickness X_D , and an inner non-degraded zone (U), with a given thickness X_U . When making the ultrasonic experiment, the ideal ultrasonic velocity profile will be a step function which depends on: the thickness X_B of the ultrasonic beam (B), the thickness and ultrasonic velocity in the degraded (V_D) and non-degraded zone (V_U). According to this the maximum V_M and minimum V_m ultrasonic velocity can be expressed by equations [3] and [4]:

As X_B and the sample thickness ($X_D + X_U$) are known, the remaining variables can be readily evaluated. Therefore, two important parameters, i.e. degraded depth and ultrasonic velocity in the degraded zone can be obtained to characterize the degradation process..

Nevertheless in real situations, as shown in Figure 11b, there are some difficulties that impede the exact

dificultades que impiden la determinación exacta del espesor degradado y de la velocidad. Los materiales cementicios son materiales heterogéneos y por tanto, las velocidades ultrasónicas no son constantes y no resulta tan simple determinar en el perfil V_M y V_m .

determination of the degraded depth and the ultrasonic velocity in the degraded zone. Cement-based materials are heterogeneous materials and therefore ultrasonic velocities are not constant. It is therefore not straightforward to characterise microstructure from the

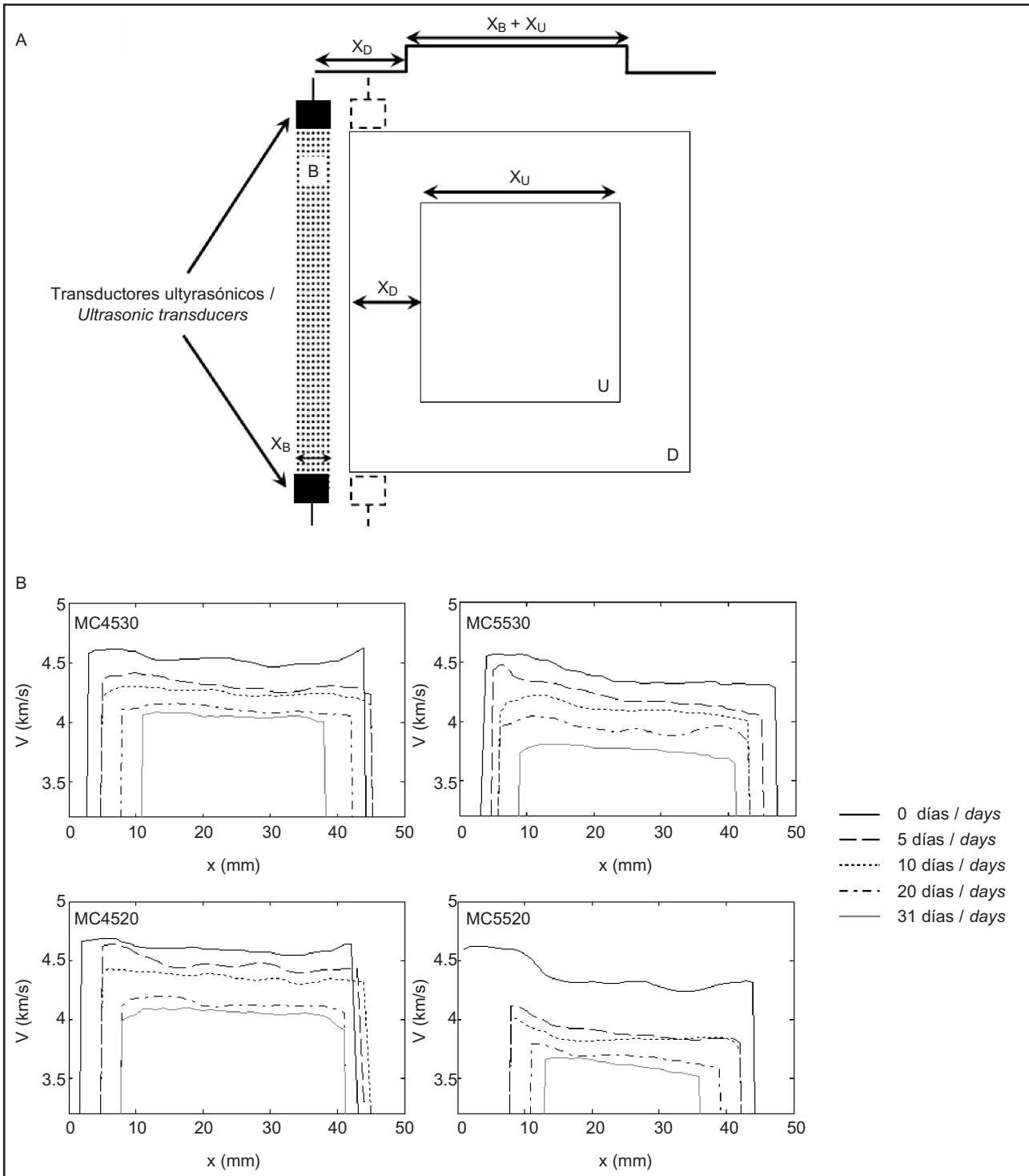


Figura 11. Perfil ideal de velocidades durante una inspección ultrasónica de un mortero degradado (A) y perfiles de velocidad ultrasónica en los morteros degradados y no degradados (B).

Figure 11. Ideal velocity profile during ultrasonic inspection of degraded mortar (A) and velocity profiles in degraded and non-degraded mortar samples (B).

Asimismo es complicado determinar X_D , dado que la zona de transición entre la zona degradada y la no degradada no es un cambio abrupto, como se ha mostrado en los resultados destructivos. Por último, es preciso que la energía que atraviesa el material supere un valor umbral para que pueda ser medida. Las zonas degradadas son altamente atenuantes a altas frecuencias, de modo que normalmente no es posible medir V_m . Disminuir la frecuencia del transductor no es una buena solución, dado que provoca pérdida de sensibilidad y de resolución lateral y, consecuentemente, incrementa la zona de transición.

En una primera aproximación se calcularon los espesores degradados mostrados en la Tabla 6 empleando los perfiles de velocidad de la Figura 11b. Asumiendo la dimensión de la probeta como un valor conocido y utilizando los perfiles de velocidad de la zona no degradada, se pudo calcular X_B . En los otros perfiles de velocidad el espesor de la zona no degradada se mide asumiendo que, a la frecuencia ultrasónica usada, la señal ultrasónica no puede pasar a través del material degradado. Si se comparan los resultados obtenidos mediante este cálculo con los obtenidos de las medidas destructivas, puede apreciarse que se comete un error mayor que el menor espesor medido para las medidas a 5 días de inmersión en NH_4NO_3 , porque la precisión del método depende de la resolución lateral del transductor y del paso de la inspección, que en este caso es aprox. 3 mm.

velocity profiles. Moreover it is difficult to determine X_D as the transition zone between the degraded and non-degraded zone is not an abrupt change but a smooth change as shown with the destructive results. Also, the ultrasound energy which transmits through the material must exceeds a threshold value in order to be measured. Degraded zones are highly attenuating at high frequencies so usually it is not possible to measure V_m . Unfortunately, reducing transducer frequency is not a good solution as it induces a loss of sensitivity and of lateral resolution, which increases the transition zone.

In a first approach, degraded depths shown in Table 6 were calculated based on velocity profiles from Figure 11b. As sample dimensions are known, and using the profiles of the non-degraded zone, X_B was calculated. In the other velocity profiles the thickness of the non-degraded zone is measured assuming that, with the ultrasonic frequency used, the ultrasonic signal can not go through the degraded material. When comparing the results obtained in this way with those obtained from the destructive measurements it is clear that there is an error in the calculations. Those errors are larger than the smallest depth measured for the samples degraded during 5 days. Mainly this arises from the fact that the precision of this method depends on the transducer's lateral resolution and on the inspection step, which in this case is approximately 3 mm.

Tabla 6 / Table 6
 Espesores degradados calculados a partir de los perfiles de velocidad ultrasónica.
 Degraded depths calculated from the ultrasonic velocity profiles.

Tiempo (días) / Time (days)	Espesor degradado (mm) / Degraded depth (mm)			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
5	1	2	1	4.5
10	1.5	4	1	5
20	4	4.5	4.5	7.5
31	7.5	6	4.5	10.5

Para mejorar el cálculo del espesor degradado a partir de las medidas de velocidad ultrasónica se emplearon las ecuaciones [3] y [4]. Para realizar el cálculo del espesor degradado es necesario conocer V_M y V_m . V_M se ha calculado tomando el valor medio en los 10 mm centrales de los perfiles de velocidad de las muestras. V_m no puede ser calculado con los datos de la inspección ultrasónica realizada, dado que las ondas ultrasónicas no han atravesado el material degradado. Por ello se ha realizado una estimación (mostrada en la Tabla 7) de los valores de V_m , a partir de los valores del espesor degradado a 31 días, obtenidos a partir del ensayo de la fenoltaleína.

Measurements of degraded depths from the ultrasonic profiles can be improved using equations [3] and [4]. In order to calculate the degraded depth it is necessary to know V_M and V_m . V_M has been calculated by using the mean value for the central 10 mm from the ultrasonic velocity profiles. However V_m can not be calculated from the ultrasonic inspection because ultrasonic waves were highly attenuated and could not penetrate in those zones. Because of this it was necessary to estimate V_m values using the degraded depth values at 31 days. Results obtained in this estimation are shown in Table 7.

Tabla 7 / Table 7
 Valores calculados (V_M) y estimados (V_m) de velocidad ultrasónica.
Ultrasonic pulse velocity calculated (V_M) and estimated values (V_m).

Muestra / Sample	V_M (m/s)					V_m (m/s)
	0 d.	5 d.	10 d.	20 d.	31 d.	31 d.
MC4530	4521	4324	4245	4130	4046	3462
MC5530	4485	4205	4103	3935	3786	3045
MC4520	4605	4464	4360	4121	4056	3094
MC5520	4330	3879	3825	3691	3640	2557

A partir de esta estimación de V_m es posible calcular fácilmente el espesor degradado. En la Tabla 8 se muestran los espesores degradados, calculados a partir de la ecuación [3] y en la Tabla 9 el error absoluto que se comete en este cálculo (comparando los valores calculados del espesor degradado con los valores medidos por el ensayo de la fenolftaleína). Los valores calculados usando este método resultan una aproximación bastante aceptable, teniendo en cuenta el modelo simplificado utilizado. El error medio que se comete en el cálculo del espesor degradado está en 0,9 mm y el máximo es menor de 1,8 mm para todas las muestras, como puede verse en la Tabla 9.

From this estimation of V_m it is easy to calculate the degraded depth. Degraded depths calculated with equation [3] and the absolute errors made using these calculations (if comparing calculated values of the degraded depth with those measured from the phenolphthalein test) are shown in Table 8 and 9, respectively. The values calculated in this way are an acceptable approximation if taking in account the simplified model used. The mean absolute error committed calculating degraded depths is 0.9 mm and the maximum is less than 1.8 mm for all the samples, as can be seen in Table 9.

Tabla 8 / Table 8
 Espesores degradados calculados a partir de la velocidad ultrasónica.
Degraded depths calculated from the ultrasonic velocity.

Tiempo (días) / Time (days)	Espesor degradado (mm) / Degraded depth (mm)			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
5	4.2	2.4	2.2	5.2
10	5.6	3.8	3.4	5.8
20	7.7	6.4	6.5	7.3
31	8.9	8.7	7.2	8.1

Tabla 9 / Table 9
 Espesores degradados calculados a partir de la velocidad ultrasónica.
Degraded depths calculated from the ultrasonic velocity.

Tiempo (días) / Time (days)	Error absoluto (mm) / Absolute error (mm)			
	MC4530	MC5530	MC4520	MC5520
5	0.07	1.5	0.7	1.8
10	0.6	1.4	0.2	1.2
20	1.1	0.2	1.1	0.8

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran la caracterización realizada de los perfiles de descalcificación en morteros sometidos a un proceso de degradación acelerado con nitrato de amonio, mediante técnicas ultrasónicas no destructivas y técnicas destructivas.

Por medio de las técnicas destructivas se ha caracterizado el efecto del proceso de descalcificación en la microestructura y se han obtenido los espesores degradados. Los

4. CONCLUSIONS

The results obtained have shown how degradation profiles have been characterized in mortar samples subjected to an accelerated decalcification process under ammonium nitrate. This characterization has been made with destructive and non-destructive techniques.

By means of destructive techniques, the effects of the decalcification process on the microstructure have been characterized and degraded depths have been obtained.

análisis de DRX han mostrado la ausencia de portlandita en todas las muestras y además muestran la aparición de ettringita, compuesto que no estaba presente en las muestras de partida. La formación de ettringita en los poros ha sido confirmada a través de estudios de MEB. La caracterización de la porosidad accesible ha mostrado como ésta aumenta significativamente en los primeros 5 días y que continúa incrementándose hasta 31 días, aunque de modo asintótico. Las estimaciones realizadas de porosidad en la zona degradada indican que los incrementos de porosidad de las muestras, a partir de 5 días de degradación, son debidos a un aumento del espesor degradado, en vez de un aumento en la porosidad de esa zona. Las medidas de PIM revelan que la influencia del proceso de deterioro en el diámetro medio de poro se ve limitada a los primeros 10 mm de profundidad desde la superficie, en los cuales se aprecian incrementos significativos. Con el tiempo, podrían producirse cambios en mayores espesores.

A partir de los ensayos de la fenolftaleína fue posible obtener de modo preciso los espesores degradados por efecto del proceso de descalcificación. Las medidas semicuantitativas de la variación del contenido de calcio con la profundidad han permitido calcular el espesor degradado y contrastar los resultados obtenidos mediante los ensayos de fenolftaleína. Los resultados muestran que el análisis de imágenes del ensayo de la fenolftaleína es una forma precisa, sencilla y rápida de obtener espesores degradados por efecto del proceso de descalcificación y así caracterizar éste.

Por último, se ha caracterizado el proceso de degradación de los morteros mediante medidas de velocidad ultrasónica. Los análisis de los perfiles de velocidad ultrasónica nos han permitido calcular el espesor degradado de los morteros descalcificados. Estos cálculos presentan una buena correlación con los obtenidos a partir de la caracterización destructiva, aunque estén limitados por la resolución lateral de los transductores y por las características de la inspección ultrasónica. Es preciso ahondar más en las distintas variables que condicionan los cambios de velocidad ultrasónica, para poder obtener modelos que nos permitan realizar estimaciones de la vida útil mediante la aplicación de técnicas no destructivas ultrasónicas.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la financiación aportada por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación, por medio del proyecto BIA2006-15188-C03-01 del Plan Nacional de I+D+i y de la ayuda FPI BES-2004-5522, y por parte del Ministerio de Fomento, mediante los proyectos C14/2006 y C01/2007. Los autores desean agradecer la contribución del Dr. Eric E. Lachowski en los estudios de microscopía electrónica.

XRD analysis showed that whilst portlandite was present in all non-degraded samples, it was absent in degraded zones of all partially degraded samples. Also, ettringite was observed in the porosity of degraded samples but not in non-degraded samples. Measurements showed that porosity increases significantly during the first 5 days of degradation and continues to increase for the remainder of the test (31 days) although in an asymptotic way. Porosity estimations in the degraded zone showed that increases of the porosity, up to 5 days of degradation, are related to the increase in the degraded depth, rather than to increases in porosity of that zone. MIP measurements confirmed that the degradation process influence on the mean pore diameter is limited to the first 10 mm from the surface during the period of study, but this could of course penetrate to greater depths with time. In this zone significant changes in the mean pore diameter can be observed .

From the phenolphthalein test images it was possible to obtain an accurate measure of degraded depth. These measures were contrasted with degraded depths obtained by analysing semi-quantitative measurements of calcium content variation with depth, from analytical electron microscopy. Results obtained in this way enabled a reasonable level of confidence to be placed in the results from image analysis of the phenolphthalein study. The analysis of the phenolphthalein test images can provide a reasonably accurate, easy and fast way to obtain depths of degradation by decalcification.

Finally, decalcification process on mortars has been characterised by means of ultrasonic velocity measurements. From ultrasonic velocity profiles, it was possible to calculate degraded depths of decalcified mortars. Results obtained in this way have a good correlation with those obtained from the destructive measurements despite are limited by the transducers lateral resolution and by the characteristics of the ultrasonic inspection. It is necessary to go deep into the influence of the different microstructure variables on the ultrasonic velocity changes caused by degradation processes. This will allow life-time estimations of these materials by using non-destructive ultrasonic techniques.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support the Spanish Science and Innovation Ministry, through research project BIA2006-15188-C03-01 and FPI fellowship BES-2004-5522 and from the Spanish Ministry of Public Works, through research projects C14/2006 and C01/2007 is greatly acknowledged. The authors also wish to acknowledge the contribution of Dr. Eric E. Lachowski in the electron microscopy components of the study.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) EHE-99 "Instrucción Española de Hormigón Estructural". Ministerio de Fomento, España, 1999.
- (2) Berner, U. R.: "Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals". *Radiochim. Acta*, vol. 44/45, nº (1988), pp. 387-393.
- (3) Porteneuve, C.; Zani, H.; Vernet, C.; Kjellsen, K.; Korb, J.-P., y Petit, D.: "Nuclear magnetic resonance characterization of high- and ultrahigh-performance concrete: Application to the study of water leaching". *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, nº 12 (2001), pp. 1887-1894. doi:10.1016/S0008-8846(01)00648-2
- (4) Cardé, C.; Escadeillas, G.; y Francois, R.: "Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionised water". *Mag. Concr. Res.*, vol. 49, nº 181 (1997), pp. 295-301. doi:10.1680/mac.1997.49.181.295
- (5) Saito, H., y Deguchi, A.: "Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method". *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, nº (2000), pp. 1815-1825.
- (6) Jauberthie, R., y Rendell, F.: "Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts". *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, nº (2003), pp. 85-91.
- (7) Le Bellego, C.; Gérard, B.; y Pijaudier-Cabot, G.: "Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis". *J. Eng. Mech.*, vol. 126, nº 3 (2000), pp. 266-272. doi:10.1061/(ASCE)0733-9399(2000)126:3(266)
- (8) Heukamp, F. H. Tesis doctoral: "Chemomechanics of Calcium Leaching of Cement-Based Materials at Different Scales: The Role of CH-Dissolution and CSH Degradation on Strength and Durability Performance of Materials and Structures". Massachusetts Institute of Technology. 2003.
- (9) Samson, E., and Marchand, J.: "Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials". *Comp. Struc.*, Vol. 85, nº 23-24 (2007), pp. 1740-1756.
- (10) Panet, M.; Cheng, C.; Deschamps, M.; Poncelet, O., y Audoin, B.: "Microconcrete ageing ultrasonic identification". *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, nº (2002), pp. 1831-1838.
- (11) Naffa, S. O.; Goueygou, M.; Piwakowski, B.; y Buyle-Bodin, F.: "Detection of chemical damage in concrete using ultrasound". *Ultrasonics*, vol. 40, nº (2002), pp. 247-251.
- (12) Burlion, N.; Bernard, D., y Chen, D.: "X-Ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process". *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, nº 2 (2006), pp. 346-357. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.008
- (13) Hernández, M. G.; Anaya, J. J.; Ullate, L. G.; Cegarra, M., y Sánchez, T.: "Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound". *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, nº 4 (2006), pp. 617-624. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.018
- (14) Hernández, M. G.; Anaya, J. J.; Ullate, L. G., y Ibáñez, A.: "Formulation of a new micromechanic model of three phases for ultrasonic characterization of cement-based materials". *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, nº 4 (2006), pp. 609-616. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.017
- (15) Hernández, M. G.; Anaya, J. J.; Izquierdo, M. A. G., y Ullate, L. G.: "Application of micromechanics to the characterization of mortar by ultrasound". *Ultrasonics*, vol. 40, nº 1-8 (2002), pp. 217-221.
- (16) Hernández, M. G.; Anaya, J. J.; Sánchez, T., y Segura, I.: "Porosity estimation of aged mortar using a micromechanical model". *Ultrasonics*, vol. 44, nº 1 (2006), pp. e1007-e1011. doi:10.1016/j.ultras.2006.05.195
- (17) Segura, I.; Anaya, J. J.; Hernández, M. G.; Macphee, D. E.; Moragues, A., y Sánchez, T.: "Microstructural characterization of aged mortar by destructive and non-destructive testing", en 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canadá. 2007.
- (18) UNE-EN 196-1 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencia mecánicas AENOR, 1996.
- (19) Heukamp, F. H.; Ulm, F., y Germaine, J. T.: "Mechanical properties of calcium-leached cement pastes. Triaxial stress states and the influence of the pore pressures". *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, nº (2001), pp. 767-774.
- (20) Le Bellego, C.; Pijaudier-Cabot, G.; Gérard, B.; Dubé, J.-F., y Molez, L.: "Coupled mechanical and chemical damage in calcium leached cementitious structures". *J. Eng. Mech.*, vol. 129, nº 3 (2003), pp. 333-341. doi:10.1061/(ASCE)0733-9399(2003)129:3(333)
- (21) Constantinides, G. y Ulm, F.: "The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling". *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, nº (2004), pp. 67-80.
- (22) Guillon, E. Tesis doctoral: "Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles". Laboratoire de Mécanique et Technologie, L'Ecole Normale Supérieure de Cachan. 2004.
- (23) Moranville, M.; Kamali, S., y Guillon, E.: "Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments - experiment and modelling". *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, nº (2004), pp. 1569-1578.
- (24) Perlot, C.; Verdier, J., y Carcassès, M.: "Influence of cement type on transport properties and chemical degradation: Application to nuclear waste storage". *Mater. Struct.*, vol. 39, nº (2006), pp. 511-523.
- (25) García de Arriba, R.; Sagrado, J. D., y Madrazo, J. A. P.: "Determinación de la porosidad y la permeabilidad del hormigón endurecido". *Hormigón y Acero*, vol. 193, nº (1994), pp. 105-116.
- (26) RILEM-TC/14-CPC: "CPC 11.3 Absorption d'eau par immersion sous vide / Absorption of water by immersion under vacuum". *Mater. Struct.*, vol. 17, nº 101 (1984), pp. 391-394.
- (27) Pascual, M. A. Tesis doctoral: "Estudio y extensión de un modelo micromecánico trifásico para la caracterización ultrasónica de materiales compuestos". Dpto. de Ing. Civil: Construcción. ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. 2007.

- (28) Le Bellego, C. Tesis doctoral: "Couplage chimie-mecanique dans les structures en beton attaquees par l'eau: Etude experimentale et analyse numerique". Laboratoire de Mécanique et Technologie - ENS Cachan, Ecole Normale Superieure de Cachan. 2001.
- (29) Cardé, C.; Francois, R., y Torrenti, J.: "Leaching of both calcium hydroxide and CSH from cement paste: modelling the mechanical behaviour". *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, nº 8 (1996), pp. 1257-1268. doi:10.1016/0008-8846(96)00095-6
- (30) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinot, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R., y Jorda, M.: "Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: Review of physico-chemical mechanisms of water degradation". *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, nº 6 (1998), pp. 847-857. doi:10.1016/S0008-8846(98)00053-2
- (31) Haga, K.; Sutou, S.; Hironaga, M.; Tanaka, S., y Nagasaki, S.: "Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste". *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, nº 9 (2005), pp. 1764-1775. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.034
- (32) Cardé, C. y Francois, R.: "Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties". *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, nº 4 (1997), pp. 539-550. doi:10.1016/S0008-8846(97)00042-2

* * *