



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

## “ DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE FRAGUADO DE CEMENTOS MEDIANTE ONDAS DE SONIDO “

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERA MECÁNICA PRESENTA :

NELLY MEDINA MOLOTLA

ASESOR: DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA

MÉXICO, D.F.

2002



**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

*A mi madre  
Por todo su amor y dedicación*

*A mi padre  
Por su cariño y confianza*

*A mis hermanas  
Elizabeth y Jenny  
Por estar siempre conmigo*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por la formación profesional que me brindó.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo.

A la Dra. Cristina Piña Barba por su amable guía, por su amistad y confianza. Por su ejemplo de lucha.

Al Fís. Raúl Reyes Ortiz por compartir sus ideas, por su generosidad y orientación en la elaboración de esta tesis. Por permitirme conocer su brillante persona.

Al Dr. Pedro Bosh y a la Quím. Leticia Baños por sus enseñanzas y aportaciones en el estudio de difracción de rayos X.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Biomateriales:  
Fís. Adriana Tejeda y Bio. Eduardo Villarreal por acompañarme en el trayecto. Por sus conocimientos compartidos y colaboraciones.  
M.C. Alfredo Quinto por compartir sus experiencias y contribuir con los biocementos.  
M.C. Benito Palma por sus valiosas enseñanzas y apoyos brindados.

A los sinodales, Dr. Arturo Barba Pingarrón, M.I. Magdalena Trujillo Barragán, M.I. Ubaldo Márquez Amador, M.I. Antonio Zepeda Sánchez por sus comentarios y observaciones en la revisión de éste trabajo.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado.

A Gabriel Lara, Sharita, Silvia y Rosario Santibáñez por su amistad y apoyo otorgado.

Más agradecimientos ....

A mis compañeros y amigos de la FI ( Gen. 95) por todos los momentos compartidos.

Lupita Herrera M., Marco Huerta R., Fernando Velázquez V., Omar Novelo P., Gonzalo Gamboa L., Daniel Carvajal L., Renata Pérez F., Elizabeth Pérez A., Adrián Mendoza T., Ezequiel Gómez, Germán López B., Mariana de Cortari O., Enrique Aquilar, Enrique Pasca, Carlos Escobedo C., Jesús Juárez G., Raúl Soto P., Victor Hugo Vargas C., Ulises Errasti Victor García ( el Güero), Alejandro García ( el porro), Mario Nava, Israel Celedonio, Ricardo Sánchez F., Rodriqo Buerhend., Fernando Rangel H., Cutzi Citalli, y Javier Bermúdez.

Y para recordar ....

Estudio, aprendo ¿Cuánto? No lo sé.  
En tecnología: saber para hacer.  
En Ciencia: hacer para saber.

Ruy Pérez

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
<b>Capítulo I</b>	
<b>ASPECTOS GENERALES DE CEMENTOS .....</b>	<b>3</b>
1. CEMENTOS Y FRAGUADO .....	3
1.1 CEMENTO PORTLAND.....	6
1.1.1 LA DEPENDENCIA DEL TIEMPO CON LA LIBERACIÓN DE CALOR .....	7
1.1.2 DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA .....	9
1.1.3 FRAGUADO DEL CEMENTO PORTLAND .....	12
1.2 YESO.....	13
1.3 BIOCEMENTO.....	14
2. TÉCNICAS EXISTENTES DE DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE FRAGUADO .....	18
2.1 AGUJAS DE VICAT Y AGUJAS DE GILLMORE .....	18
2.1.1 AGUJAS DE VICAT .....	18
2.1.2 AGUJAS DE GILLMORE .....	19
2.2 OTRAS TÉCNICAS .....	20
2.2.1 LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X .....	21
EL EXPERIMENTO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS -X.....	22
MÉTODO DE POLVOS .....	23
3. FACTORES AMBIENTALES Y EXPERIMENTALES QUE AFECTAN EL FRAGUADO.....	24
3.1 FACTORES DE LA FASE SÓLIDA .....	24
3.2 FACTORES DE LA FASE LÍQUIDA .....	24
3.3 FACTORES DE MEZCLADO .....	24
3.4 FACTORES AMBIENTALES .....	25
<b>Capítulo II</b>	
<b>CONCEPTOS BÁSICOS DEL SONIDO .....</b>	<b>27</b>
1. MOVIMIENTO ARMÓNICO AMORTIGUADO .....	30
2. GENERACIÓN DEL SONIDO .....	30
2.1 ECUACIONES DE MOVIMIENTO DE ONDAS PLANAS .....	32
2.1.1 VELOCIDAD DE ONDAS PLANAS .....	33
3. IMPEDANCIA ACÚSTICA .....	35
4. INTENSIDAD DEL SONIDO .....	36
4.1 NIVELES .....	38
5. FORMA DE ONDA Y FRECUENCIA .....	39
6. REFLEXIÓN Y ABSORCIÓN DEL SONIDO .....	41

6.1 REFLEXIÓN .....	41
6.2 ABSORCIÓN .....	42
6.2.1 EFECTO DE LA VISCOSIDAD .....	43
<b>Capítulo III</b>	
<b>DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE FRAGUADO MEDIANTE ONDAS DE SONIDO</b> .....	47
1. ESTADO DEL ARTE EN TÉCNICAS ACÚSTICAS APLICADAS A CEMENTOS Y CONCRETOS .....	47
2. TÉCNICA EXPERIMENTAL .....	49
2.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO .....	49
2.2 CONSIDERACIONES DEL EXPERIMENTO .....	50
2.3 OBJETIVOS DEL EXPERIMENTO .....	53
3. DISPOSITIVO DE MEDICIÓN .....	55
3.1 CONEXIONES ENTRE INSTRUMENTOS .....	57
3.2 AJUSTE DE INSTRUMENTOS .....	57
3.3 ELEMENTOS DE SUJECCIÓN Y ACOPLAMIENTO .....	58
4. MATERIALES Y MÉTODOS .....	60
4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	61
5. MONITOREO <i>IN SITU</i> POR DIFRACCIÓN POR RAYOS - X .....	61
<b>Capítulo IV</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	63
1. RESULTADOS GENERALES .....	63
1.1 PRUEBA INICIAL DEL DISPOSITIVO .....	64
1.2 TEMPERATURA Y HUMEDAD .....	65
2. GRÁFICAS OBTENIDAS Y AJUSTE MATEMÁTICO .....	66
2.1 CEMENTO PORTLAND .....	66
2.2 YESO .....	71
2.3 BIOCEMENTO .....	74
3. RESULTADOS DEL MONITOREO <i>IN SITU</i> POR DIFRACCIÓN DE RAYOS - X .....	78
3.1 CEMENTO PORTLAND .....	79
3.2 YESO .....	83
3.3 BIOCEMENTO .....	84
4. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	87
<b>Capítulo V</b>	
<b>A. CONCLUSIONES</b> .....	88

<b>B. INVESTIGACIONES FUTURAS</b> .....	90
<b>APÉNDICE A</b> Composiciones típicas de fases en clínkers de cemento Portland .....	91
<b>APÉNDICE B</b> VISCOSIDAD .....	92
<b>GLOSARIO</b> .....	93
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	96

# ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

## TABLAS

Tabla 1.1. Componentes principales del cemento Portland .....	6
Tabla 1.2 Variedades de yeso, métodos de preparación y tiempo de fraguado .....	13
Tabla 1.3 Fosfatos de calcio que precipitan a temperatura ambiente o corporal en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	15
Tabla 1.4 Reactivos constituyentes de la fase sólida de biocementos.....	15
Tabla 1.5 Tiempos de fraguado de cementos portland registrados por agujas .....	20
Tabla 2.1 Relación entre la presión y niveles de presión del sonido .....	39
Tabla 3.1 Materiales utilizados .....	60
Tabla 4.1 Datos de Temperatura y humedad al inicio de cada prueba .....	65
Tabla 4.2 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de cemento Portland .....	67
Tabla 4.3 Tiempos de fraguado determinados para cemento Portland .....	71
Tabla 4.4 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de yeso .....	72
Tabla 4.5 Tiempos de fraguado determinados para yeso .....	74
Tabla 4.6 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de biocementos .....	75
Tabla 4.7 Tiempos de fraguado determinados para biocementos .....	77
Tabla 4.8 Tiempos de fraguado obtenidos por diferentes métodos .....	85

## FIGURAS

Figura 1.1 Ubicaciones aproximadas de cementos típicos, vidrios y refractarios en el diagrama de fases $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	5
Figura 1.2 Reacciones de hidratación en forma simplificada. Resistencia vs. tiempo de curado de los componentes del cemento Portland [7] .....	7
Figura 1.3 a) Evolución del calor en el tiempo y cambio de resistencia durante la hidratación del cemento [8] b) Curva de liberación calor durante la hidratación del $\text{C}_3\text{S}$ [4] .....	8
Figura 1.4 Diferentes tipos de estructura de gel. Los geles pueden contener a) lóbulos amorfos, b) partículas cristalinas, c) fibras cortas, d) cadenas macromoleculares .....	9
Figura 1.5 Desarrollo de la microestructura durante la hidratación del cemento Portland [9] .....	10
Figura 1.6 Representación esquemática de las fases de fraguado y endurecimiento del cemento Portland. a) Granos de clinker antes de reaccionar con el agua. b) Los productos de hidratación comienzan a crecer hacia dentro y hacia fuera de la superficie de cada grano. c) Horas después las capas que recubren los diferentes granos de clinker se juntan, volviéndose así un gel continuo ( <i>fraguado</i> ). d) Días después ha ocurrido una transformación del gel, el <i>endurecimiento</i> . La estructura está formada por el gel, espacios intersticiales o poros y cavidades capilares [10] .....	12
Figura 1.7 Enramado cristalino correspondiente a la microestructura de un cemento de fosfato de calcio. ....	17
Figura 1.8 a) Aparato de Vicat, b) Aparato de Gillmore .....	19

Figura 1.9 Reflexión de Bragg de un conjunto de planos cristalinos con espaciamiento $d_{hkl}$ .....	22
Figura 1.10 Método de polvos y formación del cono de radiación difractada .....	23
Figura 2.1 Sistema masa resorte con un grado de libertad y fuerza de fricción .....	27
Figura 2.2 Diagrama desplazamiento de un movimiento oscilatorio amortiguado .....	29
Figura 2.3 a) Generación de compresiones y rarefacciones de un objeto vibrando. b) Resultado de una onda de sonido y las correspondientes variaciones de presión en el aire .....	30
Figura 2.4 a) Relación entre presión y periodo. b) Tono puro (línea punteada) .....	31
Figura 2.5 Deformación de una capa de material homogéneo debido al paso a través de él, de una onda plana longitudinal .....	34
Figura 2.6. Algunas medidas en la amplitud de la señal sinusoidal .....	37
Figura 2.7 Transformación de vibraciones a ondas a) por un punto vibrando sobre una banda moviéndose; b) por un pistón vibrando en un medio fluido .....	38
Figura 2.8 Componentes de una onda de forma compleja. 1. Onda compleja 2. Suma de ondas simples 3. Espectro de frecuencias de ondas simples .....	40
Figura 2.9 a) Reflexiones desde una superficie plana. b) Reflexiones desde superficies de varias formas .....	42
Figura 2.10 a) Diagrama PV, $W_{neto}=0$ .....	43
Figura 2.10 b) Diagrama PV, $W_{neto}=\dot{A}_{ADCEA}$ .....	44
Figura 2.11 Tiempo de retardo del cambio relativo de condensación para un cambio escalonado de amplitud de presión $\Delta p_0$ .....	45
Figura 2.12 Variación del nivel de energía con la frecuencia, antes y después de pasar por un fluido viscoso.....	46
Figura 3.1 Representación esquemática del experimento sobre la determinación de tiempos de fraguado de cementos .....	49
Figura 3.2 Transmisión de ondas de sonido planas a través de dos planos límites .....	50
Figura 3.3 Representación de la variación viscosidad - densidad en el tiempo de una pasta hidratándose .....	52
Figura 3.4 Foto del dispositivo .....	55
Figura 3.5 Diagrama de conexiones .....	57
Figura 3.6 Modelo de la base y elementos de sujeción .....	59
Figura 4.1 Respuesta del dispositivo de medición .....	64
Figura 4.2 Distribución Normal de los datos de amplitud de voltaje de la prueba inicial .....	65

Figura 4.3 Gráficas $V_{rms}$ -t de cementos Portland .....	66
Figura 4.4 Funciones exponenciales ajustadas a los datos de cemento Portland.....	68
Figura 4.5 Prueba A1, $t_1 = 4.7$ h y $t_2 = 8$ h .....	69
Figura 4.6 Prueba A2, $t_1 = 4.8$ h y $t_2 = 8$ h .....	69
Figura 4.7 Prueba A3, $t_1 = 5.5$ h y $t_2 = 7.8$ h .....	70
Figura 4.8 Prueba B1, $t_1 = 4.5$ h y $t_2 = 7.5$ h .....	70
Figura 4.9 Gráficas obtenidas en las pruebas de yeso .....	71
Figura 4.10 Funciones exponenciales ajustadas a los datos obtenidos del yeso .....	73
Figura 4.11 Rangos de mínima variación en la amplitud e intervalo relativo a la fase de fraguado (dentro de líneas punteadas) .....	73
Figura 4.12 Gráficas obtenidas de las pruebas de biocementos .....	75
Figura 4.13 Ajuste matemático de la distribución de los datos de biocementos .....	76
Figura 4.14 Rangos de mínima variación en la amplitud en pruebas de biocementos.....	76
Figura 4.15 Difractogramas a distintos tiempos de reacción del cemento Portland .....	79
Figura 4.16 Principales fases cristalinas en la hidratación del cemento Portland .....	80
Figura 4.17 Porcentaje de fases cristalinas vs. tiempo, en pastas de cemento Portland .....	81
Figura 4.18 Porcentaje de cristalinidad en cada difractograma .....	82
Figura 4.19 Difractogramas a diferentes tiempos en la reacción de hidratación del yeso .....	83
Figura 4.20 Porcentaje de fases calculadas a partir de difractogramas a diferentes tiempos en pastas de yeso .....	84
Figura 4.21 Fases cristalinas presentes en distintos tiempos de reacción del biocemento .....	86
Figura 4.22 Difractogramas registrados en los primeros 20 minutos de reacción .....	87
Figura B-1 El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido a) Elemento deformándose a una velocidad $d\theta/dt$ ; b) Esfuerzo cortante en un fluido newtoniano en la zona cercana a la pared .....	93

## INTRODUCCIÓN

Los biocementos son de peculiar importancia en el área de biomateriales por el desarrollo cada vez más numeroso de nuevas y variadas formulaciones. Es indispensable determinar las propiedades fisico-químicas y mecánicas de un biocemento para poder reconocerlo como tal.

El tiempo de fraguado representa un parámetro de calificación o descalificación en los cementos para aplicaciones médicas y odontológicas, ya que debe encontrarse dentro de un rango de tiempo razonable en el cual pueda ser moldeado, o en su caso, inyectado. La utilidad de un biocemento está en función de la capacidad que tenga para formar una masa coherente que fragüe y endurezca en el ambiente adecuado y a 37 °C, por lo que es necesario para cada formulación determinar su tiempo de fraguado. Es por eso y por el interés de buscar un método de caracterización de fraguado más preciso y menos arbitrario que los métodos convencionales, que en este trabajo se propone un método indirecto de medición, una técnica acústica, la cual se basa en la relación que existe entre la atenuación de la intensidad de sonido al atravesar una pasta cementante, con el tiempo que ésta permanece en su fase de fraguado.

La técnica acústica tiene como objetivo principal caracterizar el tiempo de fraguado, para lo cual en este trabajo se estudian tres materiales cementantes: biocementos (cementos de fosfatos de calcio), yeso y cemento Portland. Estos tres materiales presentan fraguado y endurecimiento al contacto con una sustancia acuosa, la pasta cementante después de ser mezclada pasa de ser un fluido viscoso a un sólido con cierta rigidez y porosidad. Los mecanismos de hidratación que predominan durante el fraguado hacen que la densidad y viscosidad de la pasta se mantengan, formando un cuerpo heterogéneo pero temporalmente continuo o fraguado.

La determinación de tiempos de fraguado mediante la técnica acústica consiste en la emisión continua, de una onda sonora de frecuencia audible, que al transmitirse en la pasta presenta un decaimiento en su intensidad, para luego alcanzar un estado de mínima variación de energía de presión sonora en el fraguado, que el receptor de sonido traduce como variaciones mínimas de amplitud de voltaje.

Los parámetros de medición a la salida  $V_{rms}$  vs. tiempo, se grafican y se ajustan a una función matemática tipo decaimiento exponencial. El tiempo de fraguado se determina al analizar los rangos de menor variación en la amplitud y la información que proporciona el ajuste matemático.

El presente trabajo inicia con un panorama general acerca de los cementos y su comportamiento de fraguado, se describen las técnicas existentes de medición de tiempos de fraguado, los factores ambientales y experimentales que influyen en la medición y la técnica de Difracción de rayos X (DRX) como método de comparación en esta tesis.

En el segundo capítulo se mencionan los conceptos básicos del sonido, de tal forma que el lector pueda entender los efectos producidos al atravesar la pasta cementante.

En el tercer capítulo se presenta la propuesta para caracterizar tiempos de fraguado mediante ondas de sonido, su principio de funcionamiento, el dispositivo de medición y los protocolos de preparación de las muestras para pruebas experimentales y de DRX.

El cuarto capítulo se ocupa en la descripción de los resultados obtenidos para cada material cementante mediante la técnica acústica y el monitoreo por DRX. Al final se obtiene una comparación de los tiempos de fraguado reportados por instrumentos de indentación y los obtenidos del análisis de gráficas y del estudio de DRX. Finalmente en el quinto capítulo se resumen las conclusiones y las posibles investigaciones futuras de este trabajo.

## Capítulo I

### ASPECTOS GENERALES DE CEMENTOS

Este primer capítulo se divide en dos partes, en la primera se describen en forma general a los cementos y su comportamiento de fraguado, particularmente se resaltan tres de ellos: biocementos (cementos basados en fosfatos de calcio), cemento Portland y yeso, materiales utilizados para su estudio en este trabajo. La parte dedicada a cemento Portland sobresale como una introducción a los mecanismos de hidratación y estructura química ya estudiados durante muchos años, que hacen una referencia considerable al estudiar un biocemento. En la segunda parte se señalan las técnicas existentes para determinar el tiempo de fraguado, específicamente se detalla la técnica de Difracción de rayos X (DRX) por ser un método complementario a esta tesis. También se mencionan los factores ambientales y experimentales que pueden afectar los valores en la medición de tiempos de fraguado.

#### 1. CEMENTOS Y FRAGUADO

Un *cemento* es un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, tiene la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto. Esto lo hace capaz de unirse a masas sólidas rígidas formando estructuras[1]. Algunos cementos se endurecen por evaporación del líquido plastificante, como el agua, por transformación química interna provocada por hidratación y por el crecimiento de cristales. Otros cementos se endurecen al reaccionar con el oxígeno y el dióxido de carbono de la atmósfera.

Los *cementos inorgánicos* presentan características de fraguado y endurecimiento cuando se mezclan con agua hasta constituir una pasta, se pueden dividir en dos tipos: *hidráulico* y *no hidráulico*, según la forma en la cual fraguan y se endurecen. Los cementos hidráulicos, como el Portland, son capaces de fraguar y endurecer bajo el agua, mientras que los cementos no hidráulicos, como la cal, se endurecen en el aire y no se pueden utilizar bajo el agua[2].

El fraguado y el endurecimiento de los cementos hidráulicos es el producto de reacciones de hidratación que se presentan entre los componentes del cemento y el agua. *Fraguado* es el término empleado para describir la rigidez de la pasta del cemento cuando aún la resistencia a la compresión es insignificante; se refiere también al cambio del estado fluido al rígido [1]. Durante el fraguado la pasta adquiere cierta resistencia, pierde plasticidad y se hace fácil de manipular.

Los *cementos hidráulicos* están compuestos principalmente por silicatos y aluminatos de calcio y pueden clasificarse, en general, como cementos naturales, cementos Portland, cementos de alta alúmina, cementos que no contienen aluminatos cálcicos y otros cementos. En el diagrama ternario de la figura 1.1 se muestran las ubicaciones de cementos típicos.

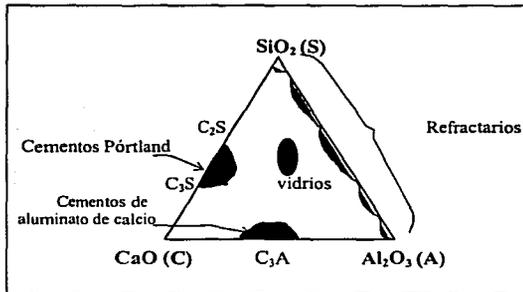


Figura 1.1 Ubicaciones aproximadas de cementos típicos, vidrios y refractarios en el diagrama de fases CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Joseph Aspdin llamó cemento Portland al producto endurecido que se parecía a unas piedras halladas en la Isla de Portland, junto a la costa de Inglaterra. Actualmente es el más utilizado en la construcción civil como compuesto del concreto, y existen ocho tipos estandarizados según la designación ASTM 150 [3] para distintas aplicaciones. En general no hay una composición fija porque ésta es modificada para controlar el tiempo de fraguado y el calor de hidratación (calor de reacción durante la absorción del agua).

Un *cemento Portland* común contiene de 19 a 25% de  $\text{SiO}_2$ , 5 a 9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60 a 64% de  $\text{CaO}$ , y 2 a 4% de  $\text{FeO}$ . Este cemento es preparado a partir de una mezcla adecuada de arcilla y piedra caliza, la cual inicialmente es molida, para ser colocada en un horno rotatorio a 1300-1450 °C hasta que el material sinteriza (se funde parcialmente) y funde en forma de bolas de diámetros mayores a 25 mm conocidas como clinker que posteriormente son enfriadas (60-150 °C) y pulverizadas. Se agrega de 3 a 6% de yeso que al reaccionar con el aluminato tricálcico controla el tiempo de fraguado y reduce contracciones[4].

El calor de hidratación en el fraguado puede ser elevado y dañar estructuras de concreto masivas, para ello se fabrican *cementos de bajo calor*, caracterizados por su bajo contenido de aluminato tricálcico.

Un *cemento de alta alúmina* contiene aproximadamente de 35 a 40% de  $\text{CaO}$ , 38 a 48% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 a 11% de  $\text{SiO}_2$ , y de 2 a 15% de  $\text{FeO}$ ; en este caso el fraguado es producido por la formación de cristales de alúmina hidratada y es de fraguado rápido porque logra en 24 hr la misma resistencia que el Portland en 30 días.

El *cemento Portland blanco* está hecho de materias primas que contienen pequeñas cantidades de óxido ferroso y óxido de manganeso, su resistencia es un poco menor así como su densidad. El apéndice A muestra su composición.

Los *cementos de silicato* están hechos de silicato de sodio y cuarzo fino. El cuarzo es unido por un gel de sílice que resulta de la descomposición del silicato de sodio. Este sistema de aglutinación se usa para fabricar moldes y corazones para fundiciones metálicas; estos moldes permiten que los gases escapen ya que poseen alta porosidad y permeabilidad, evitando así defectos en la fundición. Se acelera la reacción al pasar dióxido de carbono a través de la arena para formar carbonato de sodio y sílice.

El yeso se obtiene a partir del mineral de yeso (sulfato cálcico hidratado), cuando este es calentado para cambiar su doble hidrato por un hemihidrato:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ . Los átomos de hidrógeno y oxígeno son una parte integral de la estructura cristalina. Cuando el hemihidrato es mezclado con agua, la fase mineral se vuelve a formar y a endurecer. El mismo tipo de reacción sucede en cementos hechos de oxicloruro de magnesio y fosfatos minerales[5].

## 1.1 CEMENTO PORTLAND

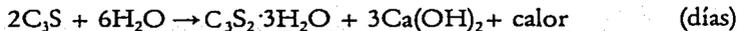
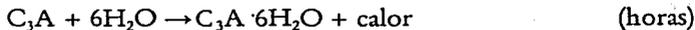
El fraguado del cemento Portland es causado por una hidratación selectiva de algunos de sus componentes, los cuales se muestran en la Tabla 1.1. La acción cementante es debida casi por completo a la formación de productos coloidales. El  $C_2S$  y el  $C_3S$  constituyen aproximadamente un 75 % en peso del cemento Pórtland, que al reaccionar con el agua producen silicato tricálcico hidratado "gel C-S-H" (composición no específica de  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) amorfo o pobremente cristalino, debido a la solución, recristalización y precipitación de la estructura de silicato\* [5,9].

Tabla 1.1. Componentes principales del cemento Portland.

Nombre	Composición	Abreviatura	Velocidad de reacción con el agua
Silicato tricálcico (~ alita *)	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3S$	Media
Silicato dicálcico (~ belita *)	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2S$	Lenta
Aluminato tricálcico (~ aluminato *)	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3A$	Rápida
Aluminoferrito tetracálcico (~ ferrita *)	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_4AF$	Lenta

\* fases reales en el clinker, ver apéndice A

Durante la hidratación por efecto de las reacciones exotérmicas se alcanzan temperaturas hasta de  $60^\circ C$ , estas reacciones químicas son complejas. Se sabe que el cemento no endurece por desecación y contrariamente necesita agua para endurecer [6]. Algunas reacciones importantes ocurren a diferentes velocidades:



La primera reacción causa que el cemento fragüe, la segunda y tercera que endurezca como se observa detalladamente en la figura 1.2.

\* La estructura de silicatos es una estructura laminar de grupos de silicato con iones de calcio y oxígeno en los intersticios. Las moléculas de agua separan las láminas.

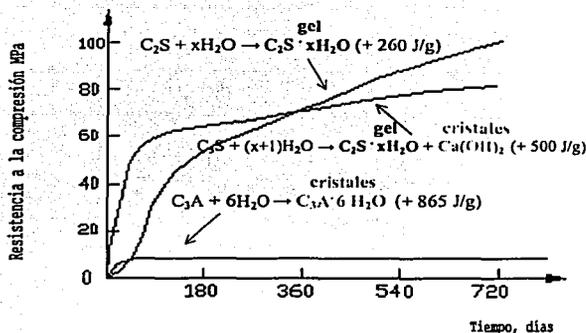


Figura 1.2 Reacciones de hidratación en forma simplificada. Resistencia vs. tiempo de curado de los componentes del cemento Portland (7).

### 1.1.1 LA DEPENDENCIA DEL TIEMPO CON LA LIBERACIÓN DE CALOR

La velocidad de fraguado es independiente de la rapidez de endurecimiento, como se ilustra en la figura 1.3a. La hidratación del cemento Portland tiene al menos cuatro estados que se clasifican de acuerdo con las distintas velocidades de liberación de calor a temperatura constante como se puede ver en la gráfica para  $C_3S$  de la figura 1.3b.

En el punto A, inmediatamente al contacto con el agua se da una rápida disolución de especie iónica en la fase líquida, se inicia la formación de fases hidratadas con evolución o liberación de calor considerable. Este periodo dura unos cuantos minutos.

Entre B y C hay un periodo relativamente latente (inactivo), que puede permanecer unas pocas horas, en este estado la liberación de calor es pequeña por la lenta hidratación de todos los minerales de clínker. Existen varias teorías que explican lo que sucede en este intervalo, la más aceptada dice que una capa hidratada relativamente impermeable actúa como una membrana selectiva permeable que se precipita rápidamente en la superficie del grano reduciendo la migración de agua hacia las partes sin reaccionar. Otra teoría dice que el rápido desarrollo de una doble capa eléctrica impide el paso de más iones hacia la solución. El fraguado de la pasta se encuentra en este periodo.

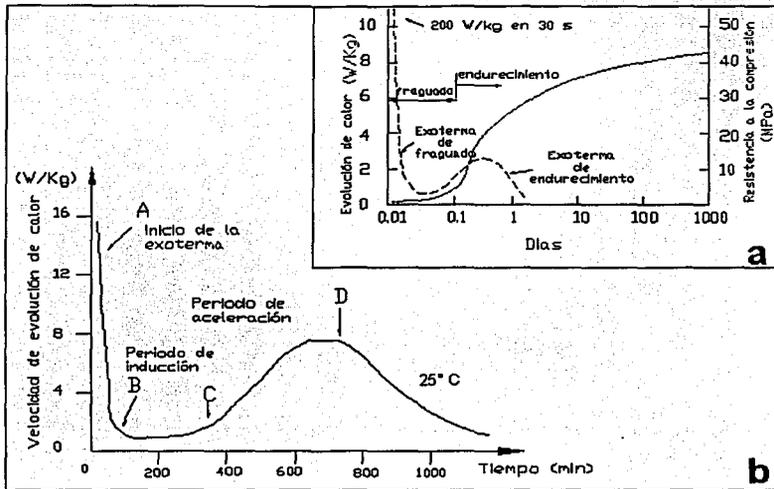


Figura 1.3 a) Evolución de calor en el tiempo y cambio de resistencia durante la hidratación del cemento [8] b) Curva de liberación calor durante la hidratación del  $C_3S$  [4].

El cemento en el punto C se encuentra virtualmente en el inicio del endurecimiento, hay mayor liberación de calor debido a la reacción del  $C_3S$  para formar el gel C-S-H y el hidróxido de calcio (CH). Este periodo puede durar hasta 20 horas después del mezclado.

Pasando el punto D, la velocidad de hidratación disminuye y cae con respecto a la cantidad de material que aún continúa sin reaccionar, es decir se tiene una difusión controlada. La fase C-S-H se sigue formando debido a la continua hidratación de  $C_3S$  y  $C_2S$ , y si hay suficiente agua disponible estas reacciones pueden durar por años y aún contener fragmentos sin reaccionar.

Cabe señalar que estos cuatro estados están muy simplificados porque los procesos y los componentes que se involucran son extremadamente complejos además de que son afectados por otros factores (temperatura, finura, relación agua/cemento, molienda, etc.).

### 1.1.2 DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA

Es conveniente considerar los periodos de hidratación como temprano, medio y tardío[9].

#### Periodo temprano

Mediante estudios de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alto Voltaje se ha mostrado que a altas disoluciones se forma una capa de gel o membrana sobre la superficie de los granos inmediatamente después del mezclado, igualmente como sucede en pastas de cemento con relaciones normales líquido/polvo. Esta capa de productos de hidratación es probablemente amorfa, coloidal, rica en alúmina, sílice y cantidades significantes de calcio y sulfato.

Los *geles* que se originan en la hidratación, son una mezcla amorfa, coloidal (10-1000Å) de dos o más componentes (figura 1.4) [10].

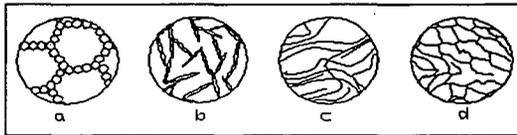


Figura 1.4 Diferentes tipos de estructura de gel. Los geles pueden contener a) lóbulos amorfos, b) partículas cristalinas, c) fibras cortas, d) cadenas macromoleculares.

Después de 10 minutos se forman fibras de etringuita o fase AFt  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  de 250 nm de largo por 100 nm de espesor sobre la superficie y cerca de ella, figura 1.5. Las observaciones demuestran un crecimiento radial de la superficie de gel por un mecanismo "jardín de silicatos" ricos en calcio, aluminio y sulfatos.

#### Periodo medio

Comienza cerca de las 3 h y termina a las 24 h. En este rango un 30 % de cemento ha reaccionado, coincide con la elevada evolución de calor y la formación rápida de C-H-S y CH.

La película de C-H-S tiene una morfología de lóbulos que se transforman a fibras formando redes o porosidades, algunos iones de Cl<sup>-</sup> también están presentes. Se han observado agregados esféricos de fibras probablemente formados por la rápida reacción entre pequeños granos de alita. El CH forma cristales masivos en los espacios originalmente llenos de agua, los sitios de nucleación disminuyen y algunos cristales crecen hacia dentro de pequeños granos de cemento.

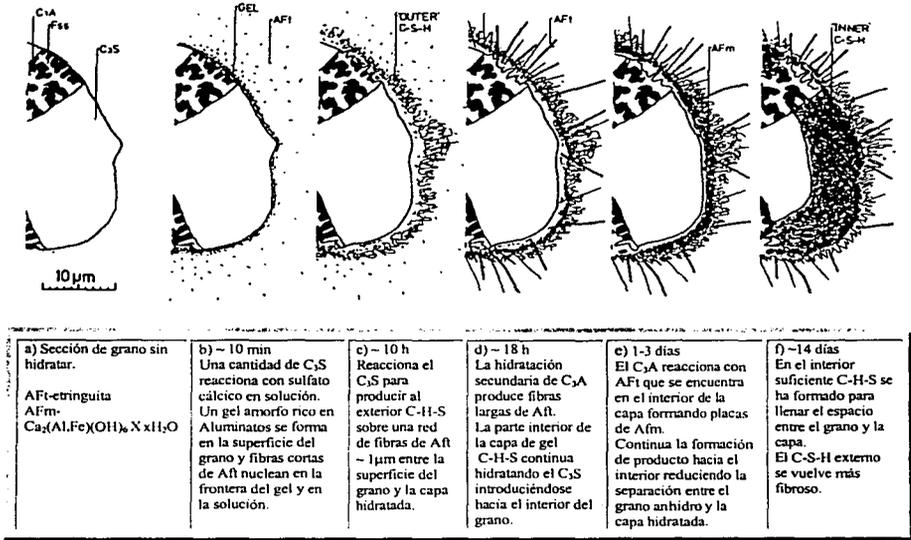


Figura 1.5. Desarrollo de la microestructura durante la hidratación del cemento Portland [9].

El C-H-S forma una capa espesa alrededor de los granos de cemento que sigue nucleando quizá en las fibras de etringuita; a las cuatro horas los granos están totalmente cubiertos. La capa crece hacia fuera y cerca de las 12 h se tiene un espesor de 0.5-1 μm cuando comienza a chocar con las capas de granos adyacentes. Este momento es llamado punto de cohesión, una fractura se forma entre capas lo que coincide con la velocidad máxima de liberación de calor y una finalización del fraguado del cemento. La estructura de capas interconectadas es determinante de las propiedades mecánicas del cemento, lo cual también es dependiente del tamaño de la partícula. A este mismo tiempo se ha observado que la capa de productos C-S-H

tiene una separación con el anhidro arriba de los  $0.5 \mu\text{m}$  de ancho lo que demuestra que el crecimiento no es directamente sobre el grano, sino que existe una solución coloidal altamente concentrada y que la capa es muy porosa para que exista la migración a través de ella.

Estos espacios muestran que la reacción procede por disolución y precipitación. Evidencia de ello es que el C-H-S también se deposita en partículas de ceniza derivadas de la combustión y en aditivos inertes cuando se mezclan con el cemento.

Al final del periodo medio se da un crecimiento de cristales de AFt más acicular y de tamaños mayores  $1-2 \mu\text{m}$  y hasta de  $10 \mu\text{m}$ , formación asociada con el máximo de la curva de liberación de calor y la velocidad de reacción del aluminato.

### Periodo tardío

Con el decremento de la permeabilidad de las capas, el C-S-H comienza a depositarse en su interior y avanza hacia dentro rápidamente, tanto como la alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) retrocede. Los granos pequeños han desaparecido sumándose a las capas adyacentes formando granos más grandes. A los siete días los espacios entre el centro y capa de grano están completamente llenos principalmente de material depositado hacia el interior, su espesor alcanza las  $8 \mu\text{m}$ . Sin embargo existe aún una separación delgada (una micra) entre centro y capa, que algunas veces forman huecos mayores que dan lugar a fracturas.

La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  debe caer rápidamente a medida que la fase aluminato reacciona formando la fase AFm,  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , dentro de las capas y AFt fuera de ellas, por ejemplo. Estudios de Difracción de Rayos (DRX) muestran que cantidades de AFt pueden persistir aparentemente de manera indefinida debido a su precipitación fuera de las capas, aunque también puede aparecer AFm dependiendo de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

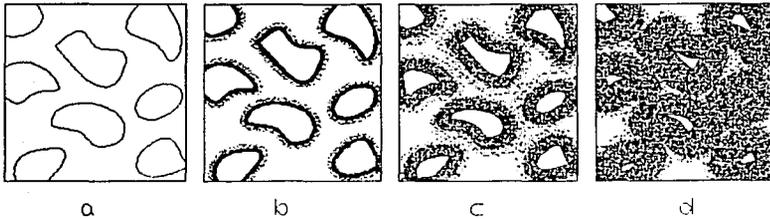
En cementos envejecidos se observan tres regiones de C-S-H: una capa exterior formada por solución y agua atrapada, una capa media y una central sin reaccionar.

### 1.1.3 FRAGUADO DEL CEMENTO PORTLAND

El fraguado del cemento Portland, como se ha visto, depende principalmente de las reacciones del silicato, de la recristalización de la etringuita y del entrecruzamiento de cristales de yeso. Comienza a las 3 h y termina a las 12 h durante el periodo medio.

Cuando la solución se satura de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y cationes alcalinos, las capas de los productos de hidratación se extienden y comienzan a tocarse hasta formar un gel en los espacios intergranulares, lo que corresponde a la fase de fraguado (figura 1.6). Las fuerzas que enlazan las partículas coloidales entre sí en el gel probablemente sean puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, y atracciones iónicas de diversas clases, motivadas por la existencia de cargas eléctricas no compensadas.

Las partículas existentes entre los granos del clínker aumentan y se van apretando hasta que el material puede considerarse como una masa. La diferenciación del gel se produce también porque se encuentra más densamente compacto en algunas regiones y menos en otras, por lo que aparecen poros [10]. Los poros son de dos tipos: poros pequeños llenos de agua ( $\sim 10$  a  $20 \text{ \AA}$ , poros de gel) y canales más grandes ( $\sim 1 \mu\text{m}$ , poros capilares).



**Figura 1.6** Representación esquemática de las fases de fraguado y endurecimiento del cemento Portland. a) Granos de clínker antes de reaccionar con el agua. b) Los productos de hidratación comienzan a crecer hacia dentro y hacia fuera de la superficie de cada grano. c) Horas después las capas que recubren los diferentes granos de clínker se juntan, volviéndose así un gel continuo (*fraguado*). d) Días después ha ocurrido una transformación del gel, el *endurecimiento*. La estructura está formada por el gel, espacios intersticiales o poros y cavidades capilares [10].

Muchas de las propiedades físicas y mecánicas del cemento endurecido y del concreto dependen principalmente de la estructura física de los productos de hidratación a una escala coloidal, antes que de su composición química. La porosidad del cemento fraguado es responsable de la permeabilidad y de la vulnerabilidad a daños por congelamiento, esto es causado por la interconexión de poros capilares [11].

## 1.2 YESO

La tabla 1.2 describe las principales variedades de yeso, incluyendo los métodos de preparación y la conducta de fraguado[10].

Tabla 1.2 Variedades de yeso, métodos de preparación y tiempo de fraguado.

Nombre	Método de preparación	Fases presentes	Conducta del fraguado
Yeso de París	Calentamiento a 150°C en recipientes abiertos	Hemihidrato, Dihidrato y $\gamma$ -CaSO <sub>4</sub>	Muy rápido
Yeso retardado	yeso de París + retardador	Hemihidrato, Dihidrato y $\gamma$ -CaSO <sub>4</sub>	Moderado
	Tratamiento en autoclave	Hemihidrato	Moderado
Anhidrita soluble	Calentamiento a 190-200 °C	$\gamma$ - CaSO <sub>4</sub>	Moderado
Cemento de Keene	Calentamiento a 600°C + acelerador	Anhidrita	Moderado
Yesos Estrich	Calentamiento a 1100-1200 °C	Anhidrita y CaO	Muy lento

El yeso se fabrica por deshidratación parcial o completa del yeso mineral CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Existen por lo menos cuatro formas distintas de yeso: el dihidrato, el hemihidrato o basanita (CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O), la anhidrita soluble ( $\gamma$ CaSO<sub>4</sub>) y la anhidrita insoluble ( $\beta$  CaSO<sub>4</sub>). El fraguado de un yeso se debe a una rehidratación del mineral, se forman cristales de tamaño coloidal que al seguir el endurecimiento son sustituidos por cristales que crecen entrecruzados obteniéndose una masa muy dura.

### 1.3 BIOCEMENTO

Los cementos juegan un papel muy importante en la medicina para pegar tejidos biológicos, en particular cuando se trata de tejido óseo hablamos de Biocementos. Estos se distinguen por estar compuestos de materiales inertes o biocompatibles como son: fosfato de calcio, sílica, willokita, wollastonita, etc. El proceso para obtenerlos es simple y tiene la ventaja sobre los cementos de metil metacrilato que las reacciones que se llevan a cabo no elevan la temperatura a más de 40 °C. Otra de sus ventajas principales es que son bioactivos, es decir pueden ligarse al tejido y en algunos casos son bioabsorbibles, lo que implica que una parte de ellos se transforma en matriz ósea.

Los Biocementos se comenzaron a usar en odontología en 1937 con el polimetil metacrilato. Para 1970 se utilizaban en la unión de prótesis a partes óseas, sólo que éstos durante la polimerización alcanzaban temperaturas de 80 y 90 °C produciendo una desnaturalización de las proteínas, además que su carácter fibroso causa fijación irregular que permite movimientos entre la prótesis y el hueso generando desgaste y finalmente fractura. Los cementos basados en fosfatos de calcio se descubren en 1983 por Brown y Chow. Estos nuevos cementos presentan buena fijación y moldeabilidad[12].

Un *cemento de calcio* consiste de una fase sólida formada por compuestos de calcio y semillas o nucleadores; y una fase líquida, compuesta de una solución de sales y aditivos acelerantes, que al mezclarse fraguan a temperatura fisiológica dando lugar a una biocerámica. Un cemento de fosfato de calcio reacciona con el agua a temperatura ambiente o corporal formando un gel antes de precipitar en cristales de uno o más fosfatos de calcio y fragua por el entrecruzamiento de los cristales de dicho precipitado.

En el sistema  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  un número limitado de fosfatos de calcio puede precipitar, ver tabla 1.3. El fosfato monocálcico precipita en soluciones acuosas muy ácidas causando citotoxicidad, otros fosfatos más precipitan en rangos de tiempo muy largos no favorables para las aplicaciones médicas.

La composición del precipitado puede variar de hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) a hidroxiapatita (HA). El sistema puede contener algunos iones de sodio y cobalto, que se incorporan parcialmente a la apatita. Dos fases amorfas pueden encontrarse como son la ACP I y la ACP II.

Aparte de los componentes que pueden precipitar en cementos óseos de fosfatos de calcio, pueden ser utilizados otros polvos constituyentes como los listados en la tabla 1.4 [13].

**Tabla 1.3 Fosfatos de calcio que precipitan a temperatura ambiente o corporal en el sistema  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$**

Ca/P	Fosfato de calcio	Fórmula	pH
1.35	Fosfato de calcio amorfo I (ACP I)	-	4-9
1.35	Fosfato de calcio amorfo II (ACP II)	-	4-9
0.5	Fosfato monocálcico monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0-2
1.0	Fosfato dicálcico dihidratado DCPD-brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2-6
1.33	Fosfato octacálcico- OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	5.5-7.0
1.5	Hidroxiapatita deficiente en calcio- CDHA	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	6.5-8.0
1.67	Hidroxiapatita -HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.5-12

**Tabla 1.4 Reactivos constituyentes de la fase sólida.**

Ca/P	Reactivos	Formula
1.0	Fosfato dicálcico-DCP	$\text{CaHPO}_4$
1.5	$\beta$ -fosfato tricálcico $\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.5	$\alpha$ -fosfato tricálcico $\beta$ -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2	Fosfato tetracálcico TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
1.42	Whitlockita sódica SWH	$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$
0.84	Fosfato de calcio magnésico	$\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$
1.67	Cloroapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

Los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , carbonato y fosfato son componentes de los fluidos fisiológicos. Los sulfatos y fosfatos de  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$  son utilizados en la fase líquida para acelerar o retardar el fraguado. Los aditivos tales como biopolímeros ácidos orgánicos e inorgánicos, polímeros sintéticos, etc. son utilizados para mejorar propiedades de éstos biocementos.

En el fraguado la masa pierde su plasticidad de manera que si se moldea nuevamente no se recupera, o si se mezcla con mayor cantidad de líquido, la plasticidad se recupera parcialmente. En el endurecimiento tiene lugar la consolidación, aumentando la dureza y la resistencia mecánica hasta obtenerse una consistencia rígida[14].

La resistencia de la pasta se gana mediante dos mecanismos diferentes. En el caso de fosfato dicálcico dihidratado, cuando la precipitación es cristalina el endurecimiento es causado por el entrecruzamiento de los cristales, este mecanismo es comparado al endurecimiento del yeso. Sin embargo, en el caso de tener fosfatos de calcio amorfos la resistencia se gana por una transición solución gel. En ambos casos la velocidad de fraguado y la resistencia se deben al tamaño de partícula. El incremento de estos parámetros es determinado por tamaños de partícula finos, elevación de la temperatura y relaciones líquido/polvo (L/P) adecuadas.

No existe un criterio general para decidir sobre un valor óptimo del tiempo de fraguado de un cemento de aplicación clínica. Driessens et al. [15] señalan como valores aceptables, siguiendo el procedimiento de medición de las agujas de Gillmore, un tiempo inicial entre 4 y 8 minutos, en el cual es posible moldear la pasta, y un tiempo final de 10 a 15 minutos, cuando el cemento ha alcanzado un nivel de resistencia considerable. Los tiempos de fraguado se decrementan con una disminución en la relación L/P, el agregado de semillas y soluciones acelerantes como son  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y por el contrario, se incrementan utilizando sulfato de calcio dihidratado o pirofosfato de calcio en la fase en polvo.

En general, para aplicaciones dentales los tiempos de fraguado deben caer en un rango de 4 a 8 minutos, mientras que para aplicaciones ortopédicas pueden ser de 15 minutos, dependiendo de los requisitos del cirujano.

Es difícil establecer un mecanismo único responsable del fraguado. El proceso se ve influenciado por diferentes factores, como cohesión entre las partículas de la pasta fresca causadas por las fuerzas de Van der Waals, los cambios químicos correspondientes, los valores termodinámicos y la presencia de precipitados coloidales que afectarán la viscosidad del fluido inicial. Ver figura 1.7.



**Figura 1.7 Enramado cristalino correspondiente a la microestructura de un cemento de fosfato de calcio.**

## 2. TÉCNICAS EXISTENTES DE DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE FRAGUADO

La fabricación de un cemento requiere control, es decir, deben asegurarse la calidad y los requisitos de las normas de cada país, para lo cual se realizan pruebas de laboratorio, bien sea para que su aceptación o simplemente para examinar las propiedades del cemento a usarse en alguna aplicación. Una de las pruebas de las propiedades físicas del cemento es la determinación del tiempo de fraguado de una pasta. Esta medida es probablemente el modo más rápido de verificar si tiene lugar algún tipo de fraguado después de mezclar la fase líquida y la sólida.

### 2.1 AGUJAS DE VICAT Y AGUJAS DE GILLMORE

El *tiempo de fraguado* se mide usando distintos accesorios de penetración. Los instrumentos de medición para cementos de construcción son las agujas de Vicat (ASTM C 191-92) [16] y las agujas de Gillmore (ASTM C 266-89) [17].

El tiempo de fraguado se define para esta técnica como el que transcurre desde el contacto de la fase líquida con la sólida hasta que la pasta que se forma resista una cierta presión fijada arbitrariamente. El valor del tiempo depende de la temperatura ambiente, la humedad, la relación líquido/polvo, la adición de semillas, soluciones acelerantes y otros factores.

#### 2.1.1 AGUJAS DE VICAT

Para determinar el fraguado inicial se utiliza una aguja con un diámetro de  $1 \pm 0.05$  mm. Esta aguja penetra en la pasta de consistencia normal, colocada en un molde especial, bajo un peso prescrito. Cuando la pasta ha endurecido lo suficiente para que la aguja penetre sólo hasta un punto distante alrededor de  $5 \pm 1$  mm de la base, se dice que se ha producido el fraguado inicial. *El tiempo de fraguado inicial* es el que transcurre desde el momento en que se agrega el agua de mezclado hasta que sucede dicha penetración.

El fraguado final se determina por medio de una aguja similar adaptada a un aditamento metálico ahuecado, de forma tal que deje un borde circular de corte de 5mm de diámetro, colocado a 0.5 mm detrás de la punta de la aguja, ésta es bajada lentamente hacia la superficie de la pasta, se ha efectuado el fraguado final cuando la aguja se imprime sobre ella, pero los bordes de corte circular no pueden hacerlo. En este momento se mide el *tiempo de fraguado final* que también comienza desde el primer contacto con el agua. Ver figura 1.8a.

### 2.1.2 AGUJAS DE GILLMORE

Con las agujas de Gillmore, se toma como lectura un tiempo de fraguado inicial, que es definido como aquel desde que se ponen en contacto las fases líquida y sólida, hasta que la pasta alcanza cierta dureza que es evaluada por una aguja inicial (2.13 mm de diámetro y 113.4 g de peso) que no deja rastro ni huella; y el tiempo de fraguado final que se define como el tiempo entre el contacto de las fases y aquel cuando la muestra alcanza un endurecimiento que es evaluado por una aguja final (1.06 mm de diámetro, 453.6 g de peso). Ver figura 1.8b

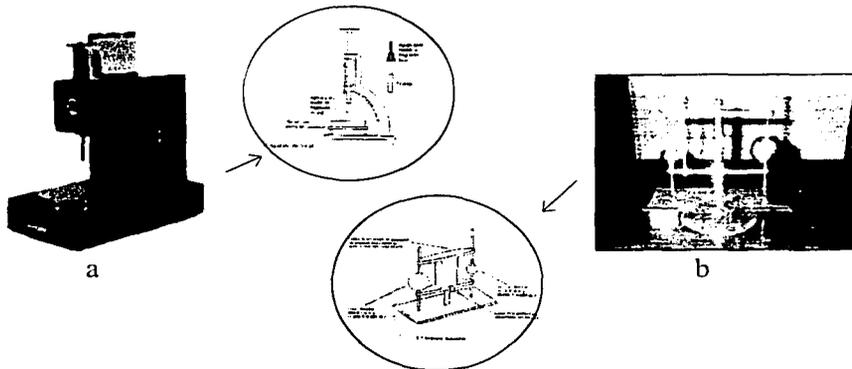


Figura 1.8 a) Aparato de Vicat, b) Aparato de Gillmore.

Los requerimientos de tiempos de fraguado para los ocho tipos estandarizados de cemento Portland varían de acuerdo al aparato utilizado, para la prueba de Vicat el tiempo de fraguado inicial debe ser mayor a 45 min y el final no más de 6.25 horas. Mientras que por agujas de Gillmore el fraguado inicial no debe ser menor a 60 min y el final no mayor a 10 hrs [3].

La tabla 1.5 muestra los tiempos para algunos tipos de cementos. Los tiempos de fraguado preescritos para cemento de fraguado rápido no son diferentes de aquellos para cemento Portland normal, aunque los dos cementos endurecen a diferentes tiempos.

**Tabla 1.5 Tiempos de fraguado de cementos registrados por agujas.**

Cemento	Tiempo inicial	Tiempo final
Cemento Portland normal	45 min	6 a 10 h
Cemento Portland normal de fraguado rápido	45 min	6 a 10 h
Cemento Portland de bajo calor	60 min	6 a 10 h
Cemento de alta alúmina	2 a 6 hrs	4 a 8 h

## 2.2 OTRAS TÉCNICAS

Las pruebas sobre cementos Portland han mostrado que el fraguado de la pasta es acompañado por un cambio en la velocidad de pulso ultrasónico a través de ella, pero todavía no ha sido posible desarrollar un método alternativo con el cual se pueda medir el tiempo de fraguado del cemento. Los intentos para medirlo mediante métodos eléctricos también han sido infructuosos, principalmente por la influencia de los aditivos en las propiedades eléctricas, adicionando a esto los cambios de temperatura en la pasta del cemento: el fraguado inicial corresponde a un rápido aumento en temperatura y el final, al máximo de temperatura, momento en el cual se produce una fuerte caída en la conductividad eléctrica[1].

Mediante algunas técnicas modernas de caracterización es posible seguir el proceso de fraguado de un cemento, como lo hicieron Winkler y Gilbert al monitorear el fraguado del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) partiendo de la mezcla yeso hemihidratado con agua. El objetivo de dicho estudio era determinar los cambios adversos que pueden ocurrir en modelos dentales, cuando éstos son retirados durante el fraguado. Utilizaron cuatro técnicas de comparación como son: Agujas de Gillmore, expansión del fraguado, difracción de rayos X (DRX) y Microscopia electrónica de barrido(SEM).

Al utilizar SEM se detuvo la reacción de hidratación de la mezcla con nitrógeno líquido examinando la muestra cada 1.5 minutos. Los resultados revelaron que el tiempo de fraguado depende del método de medición: la prueba de indentación de Gillmore demostró determinar únicamente los tiempos de manipulación de la pasta sin llegar a una precisión en el tiempo final de la reacción de fraguado, mientras que con las otras tres pruebas sí es posible detectarlo. Los tiempos obtenidos por las cuatro técnicas no coinciden en ningún caso, las agujas de Gillmore indican los tiempos más cortos, por DRX se reportan más largos [18].

Lo anterior es un indicativo del grado de precisión que se tiene al realizar mediciones con los aparatos de indentación.

### 2.2.1 LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura, composición y estado de los materiales policristalinos. Las muestras pueden ser polvos, sólidos películas o cintas.

Por medio de esta técnica es posible determinar las fases policristalinas del cemento y de la pasta de cemento hidratada mediante la identificación de un conjunto de señales en el espectro.

Los sólidos cristalinos consisten de un arreglo de átomos, iones o moléculas con espaciamientos interatómicos del orden de  $1 \text{ \AA}$ , para que la difracción se lleve a cabo la longitud de onda de la luz incidente tiene que ser del mismo orden de magnitud de dichos espaciamientos. Los rayos X tienen una longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ , su difracción se comporta como "reflexión" desde planos de átomos dentro del cristal solamente en orientaciones específicas con respecto a la fuente y al detector.

La figura 1.9 ilustra la condición de W. L. Bragg (1913) para la reflexión de rayos X por un cristal. El arreglo de puntos negros representa una sección a través del cristal y con las líneas que los unen forman un conjunto de planos paralelos con índices de Miller  $hkl$  y espaciamientos interplanares  $d_{hkl}$ . Un haz paralelo monocromático de rayos X es incidente a los planos en un ángulo  $\theta_{hkl}$ . El rayo A es dispersado por el átomo B y el rayo D por el átomo F.

Para que los rayos reflejados emerjan como un solo haz de intensidad razonable, éstos deben reforzarse o llegar en fase uno con otro, es decir que exista interferencia constructiva, para lo cual es necesario que sus longitudes difieran en un número entero de longitudes de onda [19].

La ley de Bragg relaciona el espaciamiento entre los planos cristalinos,  $d_{hkl}$ , a un ángulo particular de Bragg,  $\theta_{hkl}$ , donde las reflexiones desde los planos son observadas.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl}$$

Donde  $n$  es un número entero de longitudes de onda y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X.

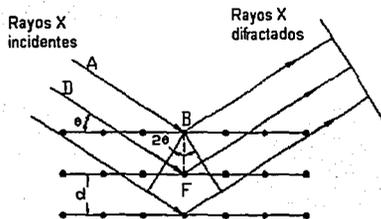


Figura 1.9 Reflexión de Bragg de un conjunto de planos cristalinos con espaciamiento  $d_{hkl}$ .

Los rayos difractados son grabados en un detector y transformados en pulsos eléctricos los cuales son registrados análogamente. Con los datos obtenidos se obtienen gráficas de intensidad relativa en función de  $2\theta$ .

## EL EXPERIMENTO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS -X

El experimento requiere una fuente de rayos-X, la muestra que se quiere investigar y un detector que recoja los rayos difractados. Existen tres variables que controlan las técnicas de difracción de rayos-X:

- Radiación- monocromática o de  $\lambda$  variable.
- Muestra- monocristal, polvo o pieza sólida.
- Detector- contador de radiación o película fotográfica.

El método de polvos es el utilizado en este trabajo, por lo que a continuación se describirá brevemente.

### MÉTODO DE POLVOS

Un haz monocromático de rayos-X choca con una muestra de polvos finos, que idealmente contiene cristales aleatoriamente arreglados. Para algunos de ellos un conjunto de planos debe orientar en ángulos de Bragg al haz incidente, ocurriendo así la difracción. Ver figura 1.10.

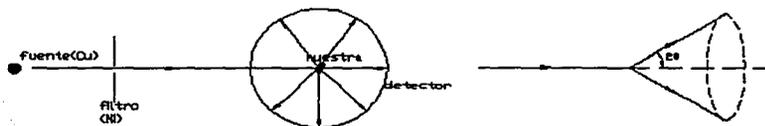


Figura 1.10 Método de polvos y formación del cono de radiación difractada.

Un patrón de difracción de polvos es un conjunto de líneas o picos de diferentes intensidades y posiciones ( $d$  o  $\theta$ ) impresos en una película fotográfica o sobre papel. Cada posición de línea es fija y característica de una sustancia dada. Las intensidades pueden variar dependiendo del método de preparación de la muestra o de las condiciones del instrumental. Para propósitos de identificación se consideran las posiciones y las intensidades semicuantitativas [11]. Algunas de las aplicaciones de la difracción de rayos-X por este método son:

- Identificación de fases. Cada sustancia cristalina tiene su propio patrón de difracción, el cual es utilizado para su identificación. Los patrones de difracción estándar se encuentran en los archivos de difracción de polvos conocidos como JCPDS o archivos ASTM.
- Análisis cuantitativo de fases. La cantidad de una fase cristalina en particular se determina al comparar una línea de interés con una línea de composición conocida y almacenada como estándar.
- Determinación de parámetros de celda unitaria.
- Determinación de estructura cristalina.
- Tamaño de partícula, etc.

### 3. FACTORES AMBIENTALES Y EXPERIMENTALES QUE AFECTAN EL FRAGUADO.

Como se ha mencionado en la sección 1.1, las propiedades físicas y mecánicas de un cemento endurecido son afectadas por factores ambientales y experimentales que se tienen antes y durante el fraguado de una pasta cementante. A través de la experiencia se ha establecido una clasificación y requerimientos mínimos que deben tomarse en cuenta al realizar una prueba de fraguado. En los siguientes párrafos se mencionan aquellos correspondientes a los materiales estudiados en este trabajo.

#### 3.1 FACTORES DE LA FASE SÓLIDA

- a) Naturaleza y propiedades de los componentes.
- b) Aditivos: reactivos utilizados como semillas, aceleradores, retardadores, etc.
- c) Tamaño de partícula de los componentes.

El tamaño de polvo influye en la velocidad de fraguado; ya que la hidratación comienza en la superficie de las partículas, el área superficial del grano de cemento es todo el material de hidratación. Tamaños finos significan una gran área superficial de contacto, rápida hidratación y alta velocidad de fraguado[6].

#### 3.2 FACTORES DE LA FASE LÍQUIDA

- a) Aditivos: aceleradores, retardadores, etc.
- b) pH (en el caso de los biocementos por estar en contacto con fluidos fisiológicos).
- c) La temperatura de la fase líquida debe ser  $23 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$ [17].

#### 3.3 FACTORES DE MEZCLADO

- a) Relación líquido/ polvo (L/P).

Para producir una pasta de cemento Portland se necesita una relación agua/cemento en peso de 0.33 - 1, las más comunes son las relaciones entre 0.45 y 0.80 para que todo el cemento sea hidratado[11].

La relación L/P afecta las propiedades del cemento, el volumen de una pasta aumenta con el incremento de la relación agua/cemento; la ausencia de poros capilares puede obtenerse después de un tiempo largo de curado en una atmósfera húmeda y utilizando una relación agua/cemento suficientemente baja, por ejemplo: Para relaciones L/P ~ 0.4 se necesitan cerca de tres días (sin capilares conectados), mientras que para relaciones L/P ~ 0.7 se necesita al menos un año[11].

En el caso del biocemento la relación L/P influye en la plasticidad inicial de la pasta y consecuentemente en su inyectabilidad, tiempos de fraguado y resistencia final (efecto de la porosidad) [14]. Las relaciones L/P, en este caso deben oscilar entre 0.30 y 0.40 ml/g.

#### b) Protocolo de mezclado de las fases líquida y sólida.

En el caso de cemento Portland es recomendable colocar primero la fase líquida y luego adicionar los polvos y esperar hasta que el líquido “ascienda” sobre ellos, esto evita la formación de burbujas de aire ocluidas en la pasta, que de forma contraria si se presentan.

Por analogía al cemento Portland el mezclado se realiza igual para un biocemento, en este trabajo el mezclado se divide en uno lento y otro rápido, y duran aproximadamente 1 min cada uno, de acuerdo con el procedimiento establecido por el diseñador [20].

### 3.4 FACTORES AMBIENTALES

#### a) Temperatura ambiente.

Para cementos Portland y todos los utilizados en la industria de la construcción, el tiempo de fraguado de un cemento disminuye al aumentar la temperatura ambiente, pero sobre los 30 °C se puede observar un efecto inverso, a bajas temperaturas el fraguado se retarda[1].

En ambientes de baja temperatura es necesario utilizar cemento Portland de endurecimiento rápido por su alta velocidad de producción de calor que previene daños por congelamiento en los estados críticos de hidratación [11].

En el laboratorio donde se realicen mediciones de fraguado es indispensable que la temperatura del cuarto, los materiales secos y los utensilios de laboratorio permanezcan entre los 20 y 27.5°C[17].

En el caso del biocemento, éste debe fraguar y endurecer a la temperatura corporal 37 °C.

#### b) Humedad

La pasta de cemento es higroscópica debido al carácter hidrófilo del cemento unido a la presencia de huecos microscópicos. El contenido real de agua en la pasta depende de la humedad del ambiente. Los poros capilares como son más grandes comparados con los huecos entre el gel, se vacían cuando la humedad relativa del ambiente es menor a 45 %, pero aunque la humedad sea muy baja los poros de gel siguen absorbiendo agua[1].

La humedad relativa del laboratorio de pruebas no debe ser menor a 50 %[17].

## Capítulo II

### CONCEPTOS BÁSICOS DEL SONIDO

Al aplicar una onda de sonido plana a un sistema cementante se puede observar que la intensidad de la onda decrece en su amplitud, para entender los efectos que producen este fenómeno es necesario saber algunos conceptos básicos relacionados con la propagación del sonido al interactuar con la materia, las ecuaciones que lo describen, la forma de medirlo, los niveles audibles y la atenuación que sufre en un medio viscoso. Conceptos de gran importancia al aplicar una técnica acústica.

#### 1. MOVIMIENTO ARMÓNICO AMORTIGUADO

Casi todos los sistemas vibrantes están sujetos a fuerzas de fricción que provocan una disminución de la amplitud con el tiempo; estas fuerzas de fricción son de muchos tipos, dependiendo del sistema oscilante en particular. La energía que es proporcionada al sistema se va perdiendo debido a estas fuerzas, que en primera aproximación son proporcionales a las velocidades de desplazamiento, pudiendo expresarse como:

$$F = -R_M \frac{dx}{dt} \quad (1-1)$$

Donde  $R_M$  es una constante positiva denominada *resistencia mecánica* del sistema, que se mide en N.s/m o en kg.s/m. Un sistema oscilante de este tipo se muestra en la figura 2.1.

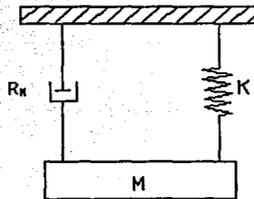


Figura 2.1 Sistema masa resorte con un grado de libertad y fuerza de fricción.

Si tenemos en cuenta el efecto de la fuerza resistiva, la ecuación de la dinámica del sistema,  $\sum F = ma$ , incluye un nuevo término:

$$\begin{aligned} -Kx - R_M \frac{dx}{dt} &= m \frac{d^2x}{dt^2} \\ \frac{m d^2x}{dt^2} + R_M \frac{dx}{dt} + kx &= 0 \end{aligned} \quad (1-2)$$

La solución de esta ecuación tiene la forma:

$$x(t) = A e^{(-\delta + \beta)t} + B e^{(-\delta - \beta)t} \quad (1-3)$$

donde A y B son constantes arbitrarias a determinar mediante las condiciones iniciales,  $\delta = R_M/2m$  es el *coeficiente de amortiguamiento* y :

$$\beta = \sqrt{\delta^2 - \omega_0^2} \quad (1-4)$$

de acuerdo a esta última ecuación, se pueden distinguir tres casos:

a)  $\delta < \omega_0$ , el amortiguamiento es muy pequeño para que el movimiento sea amortiguado; esto quiere decir que  $\beta$  es imaginario:

$$\beta = j\sqrt{\omega_0^2 - \delta^2} = j\omega' \quad (1-5)$$

donde  $\omega'$  es el valor de la frecuencia angular de la oscilación amortiguada.

Sustituyendo  $\beta$  en la solución (1-3) y sabiendo que  $e^{j\theta} = \cos\theta + j \sin\theta$ :

$$x(t) = e^{-\delta t} (A e^{j\omega' t} + B e^{-j\omega' t})$$

$$x(t) = e^{-\delta t} (A \cos \omega' t + j A \sin \omega' t + B \cos \omega' t - j B \sin \omega' t)$$

$$x(t) = e^{-\delta t} [(A + B) \cos \omega' t + j (A - B) \sin \omega' t]$$

Haciendo que,  $(A + B) = x_0 \cos \psi$  y  $j(A - B) = -x_0 \sin \psi$ , se obtiene la solución para este tipo de amortiguamiento:

$$x(t) = x_0 e^{-\delta t} \cos(\omega' t + \psi) \quad (1-6)$$

Es la ecuación del *movimiento armónico exponencialmente amortiguado*, donde  $x_0$  y  $\psi$  son condiciones iniciales. Representa una oscilación cuya amplitud disminuye exponencialmente con el tiempo  $x_0 e^{-\delta t}$  y cuya frecuencia es  $\omega'/2\pi$ .

El diagrama de desplazamiento en función del tiempo se obtiene al multiplicar el diagrama de una exponencial por el de una senoide, estando comprendido entre las curvas  $x_1(t) = x_0 e^{-\delta t}$  y  $x_2(t) = -x_0 e^{-\delta t}$ , las sucesivas amplitudes a uno y otro lado de la posición de equilibrio están en progresión geométrica decreciente, según se ve en la figura 2.2 [21].

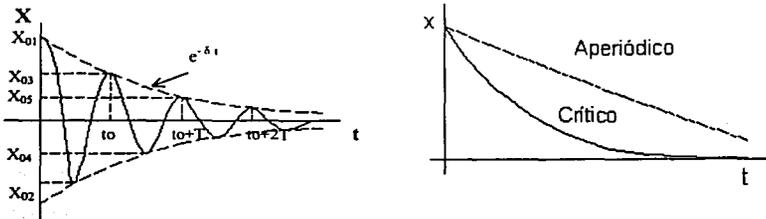


Figura 2.2 Diagrama desplazamiento de un movimiento oscilatorio amortiguado.

Debido a la fuerza de fricción, la amplitud de las oscilaciones disminuye. Una medida de la rapidez, es el tiempo necesario para que la amplitud disminuya a  $1/e$  de su valor inicial; este tiempo  $\tau$  es el llamado *tiempo de relajación*, dado por la expresión:  $\tau = 1/\delta$ .

b)  $\delta > \omega_0$ , las raíces de la ecuación auxiliar son ambas reales y la solución tiene la forma:

$$x(t) = A e^{(-\delta + \beta)t} + B e^{(-\delta - \beta)t}$$

$$x(t) = e^{-\delta t} (A e^{\beta t} + B e^{-\beta t}) \quad (1-7)$$

Este tipo de movimiento se llama aperiódico, cuya representación gráfica se representa en la figura 2.2.

c)  $\delta = \alpha_c$ , el movimiento se llama de amortiguamiento crítico, la solución de este caso tiene la forma:

$$x(t) = (C + Dt)e^{-\delta t} \quad (1-8)$$

En este caso  $R_M$ , se llama resistencia de amortiguamiento crítico  $R_{MC} = 2(KM)^{1/2}$ .

## 2. GENERACIÓN DEL SONIDO

El sonido requiere una fuente, un medio de transmisión y un receptor. Una *fuentes* es simplemente un objeto que es inducido a vibrar por otra fuente de energía externa. El *medio* es la sustancia que transporta la energía del sonido de un lugar a otro. La figura 2.3 ilustra la generación de ondas de sonido en el aire al vibrar un objeto. El objeto se mueve a la derecha empujando a las moléculas de aire que se encuentran junto a él, se forma una región de *compresión o condensación*, este pequeño incremento de presión es transmitido sucesivamente a las siguientes moléculas más alejadas del objeto. Cuando el objeto termina su movimiento a la derecha y regresa a la izquierda, hay una disminución de presión que permite el esparcimiento de las moléculas generando una región de *rarefacción o enrarecimiento*. Como el objeto se mueve de un lado a otro, continuamente transmite una compresión seguida de una rarefacción, entonces forma la onda de sonido. Se debe notar que las moléculas del medio no viajan con las ondas, sólo vibran entorno a su posición principal, es la energía del sonido (presión) la que se transmite desde la fuente [22].

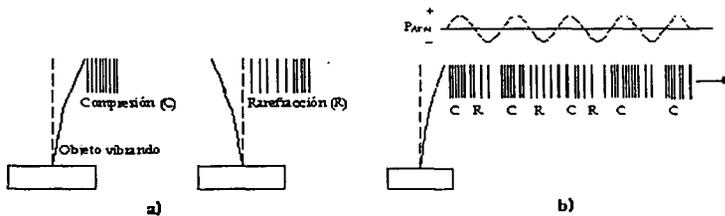


Figura 2.3 a) Generación de compresiones y rarefacciones de un objeto vibrando. b) Resultado de una onda de sonido y las correspondientes variaciones de presión en el aire.

El *receptor* es el oído humano o posiblemente un dispositivo electrónico usado para medir el sonido, el oído responde a los ligeros cambios de presión en el aire que el cerebro interpreta como fluctuaciones de energía. Un micrófono mide las variaciones de presión en el aire, en el espacio donde viajan las ondas sonoras, cuando se conecta a un osciloscopio, se despliega la variación de la señal en el tiempo.

La *presión del sonido* (la desviación de la presión atmosférica o de la presión de equilibrio) varía sinusoidalmente con el tiempo, es periódica. Una variación completa en la presión es un ciclo, el tiempo en que ocurre un ciclo es el periodo  $T$  y  $f$  es la frecuencia de cambio de presión.

La variación de presión con el tiempo esta dada por la ecuación:

$$p(t) = p_A \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad (1-9)$$

donde:  $p_A$  es la amplitud de la presión,  $\omega$  su frecuencia y  $\Phi$  la fase de la señal de sonido que esta siendo medida y es relativa a alguna referencia.

La *velocidad de propagación del sonido* esta dada por  $c = \Delta x / \Delta t$ , donde  $\Delta x$  es la distancia y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo de propagación del sonido, la *longitud de onda*  $\lambda$ , es aquella distancia en la cual el sonido se propaga un periodo  $T$ , o bien, una oscilación de presión. Ver figura 2.4. A una velocidad constante  $c$ , la onda se mueve una longitud de onda igual a:

$$\lambda = cT = c/f \quad (1-10)$$

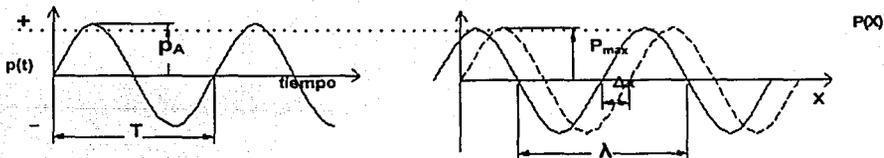


Figura 2.4 a) Relación entre presión y periodo. b) Tono puro (línea punteada).

## 2.1 ECUACIONES DE MOVIMIENTO DE ONDAS PLANAS

Para una fuente de ondas de sonido en forma de esfera, las vibraciones son dirigidas radialmente y las ondas son propagadas uniformemente en todas direcciones por lo que los frentes de onda son esféricos. Si la fuente de ondas de sonido es una superficie plana que al vibrar todos los puntos sobre ella están en fase, entonces se dice que los frentes de onda son planos. Las regiones suficientemente alejadas desde una fuente esférica, también pueden considerarse frentes de onda planos, ya que su curvatura es pequeña.

Una fuente plana vibrando en movimiento armónico simple describe un desplazamiento senoidal:

$$y = y_0 \cos \omega t \quad (1-11)$$

donde  $y_0$  es la amplitud,  $\omega$  la frecuencia del desplazamiento armónico,  $t$  es el tiempo.

Si las ondas planas están viajando desde la fuente en la dirección  $x$ , a una velocidad constante  $c$ , éstas pueden llegar a un punto  $A$  en un tiempo  $t' = x/c$ , la fase de las vibraciones en  $A$  está retrasada una cantidad  $\omega t'$ , y el desplazamiento  $y$  de la partícula en  $A$ , se expresa como:

$$y = y_0 \cos \omega(t - t') \quad \text{o bien} \quad y = y_0 \cos \omega(t - x/c)$$

sustituyendo  $\omega = 2\pi / T$  y  $c = \lambda / T$  tenemos:

$$y = y_0 \cos 2\pi (t/T - x/\lambda)$$

finalmente

$$y = y_0 \cos (\omega t - kx) \quad (1-12)$$

donde,  $k = \omega/c = 2\pi / \lambda$  es denominado número de onda.

La velocidad de la partícula puede ser escrita como:

$$u = \frac{dy}{dt} = -\omega y_0 \sin (\omega t - kx) = \omega y_0 \sin (\omega t - kx + \pi)$$

Y con el ángulo de fase apropiado, se tiene:

$$u = u_0 \operatorname{sen}(\omega t - kx) \quad (1-13)$$

donde  $u_0 = \omega y_0$  representa la amplitud de la velocidad. El desplazamiento y la velocidad difieren en un ángulo de  $90^\circ$ . Si la ecuación (1-12), es derivada dos veces con respecto a  $x$  y a  $t$ , respectivamente como:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -k^2 y_0 \cos(\omega t - kx) \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\omega^2 y_0 \cos(\omega t - kx)$$

sustituyendo  $c = \omega/k$ , se obtiene, la *ecuación general de onda* para ondas planas:

$$\boxed{\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}} \quad (1-14a)$$

Similarmente se obtienen las expresiones para la velocidad de la partícula  $u$  y para la presión acústica  $p$ , quedando así:

$$\boxed{\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}} \quad (1-14b)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}} \quad (1-14c)$$

### 2.1.1 VELOCIDAD DE ONDAS PLANAS

Una onda plana longitudinal se propaga en dirección  $x$  en un medio homogéneo de densidad  $\rho$ . Una capa delgada del medio,  $AB$ , está formada por superficies  $A$  y  $B$ , paralelas y normales a la dirección de propagación. La superficie  $A$  se encuentra a una distancia  $x$  y la  $B$  a una  $x + \delta x$  desde la fuente de origen (figura 2.5). En algún tiempo  $t$  el movimiento de la onda causa que  $A$  sea desplazada a la posición  $A'$  por un  $y$ , la distancia desde el origen se ha incrementado en  $x + y$ ;  $B$  es entonces desplazada a la posición  $B'$ , este último desplazamiento es sumamente pequeño, por lo que será igual a:  $y + (\partial y / \partial x) \delta x$ .

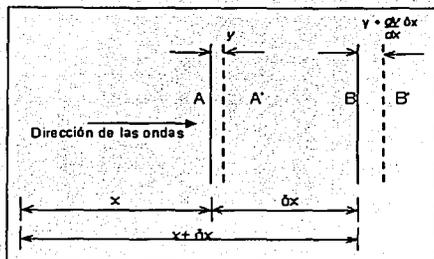


Figura 2.5 Deformación de una capa de material homogéneo debido al paso a través de él, de una onda plana longitudinal.

Para una sección transversal de unidad de área, la deformación mecánica que sufre la capa \$AB\$ es igual a \$\partial y / \partial x\$, si \$p\$ representa la presión acústica, es decir, el incremento de presión causado por el paso de las ondas sonoras al alcanzar esta deformación, de acuerdo a la ley de Hooke,

$$p = -E \frac{\partial y}{\partial x} \quad (1-15)$$

donde \$E\$ es el módulo apropiado de elasticidad del medio para el tipo de esfuerzo aplicado.

En este caso, la capa está siendo comprimida y un esfuerzo positivo producirá una deformación negativa. Se asumen condiciones adiabáticas porque no hay tiempo disponible para intercambios de calor entre capas contiguas del medio, y por tanto debe ser utilizado el módulo de elasticidad en estas condiciones.

Considere otra capa \$CD\$, similar a \$AB\$ en el medio, los valores de presión acústica en \$C\$ y \$D\$ son \$p\$, \$y\$, \$p + (\partial p / \partial x) \delta x\$, respectivamente, de acuerdo a la tercera ley de Newton, presiones iguales y opuestas actúan en cada una de las fronteras \$C\$ y \$D\$. Esta capa es comprimida por una cantidad \$+p\$ en \$C\$ y \$-[p + (\partial p / \partial x) \delta x]\$ en \$D\$, como resultado hay un desbalance de presión igual a \$-(\partial p / \partial x) \delta x\$ actuando sobre la capa que produce una aceleración, de acuerdo con la segunda ley de Newton, la fuerza que origina dicha aceleración por unidad de área (\$\hat{A}\$) es:

$$\frac{F}{\hat{A}} = \rho \delta x \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (1-16)$$

por lo tanto, igualando presiones:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \delta x = \rho \delta x \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad \text{o bien} \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (1-17)$$

La ecuación (1-15), al ser diferenciada con respecto a  $x$ :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -E \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (1-18)$$

Igualando (1-17) con (1-18) se obtiene la ecuación de propagación de las ondas longitudinales a través de un sólido:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (1-19)$$

Igualando (1-14a) y (1-19) se obtiene la velocidad de propagación de la onda por el sólido, como dependiente de su módulo de Young,  $E$ , y su densidad,  $\rho$  :

$$\boxed{c^2 = \frac{E}{\rho}} \quad (1-20)$$

### 3. IMPEDANCIA ACÚSTICA

El término impedancia mecánica está definido por analogía con sistemas eléctricos, como la razón entre la fuerza aplicada a un sistema mecánico vibratorio y la velocidad resultante de dicho sistema; similarmente, en un circuito eléctrico, la impedancia es la razón entre la diferencia de potencial (voltaje) y la corriente. Una analogía similar ocurre entre sistemas acústicos y eléctricos: la presión acústica  $p$ , el desplazamiento de la partícula  $y$ , y la velocidad de la partícula  $u$ , son equivalentes a la diferencia de potencial, a la carga eléctrica y a la corriente eléctrica, respectivamente. Por lo tanto, la impedancia acústica específica se define como:

$$\boxed{Z_a = \frac{p}{u}} \quad (1-21)$$

Por unidad de área al cruzar una sección del medio.

Análogamente a la impedancia eléctrica y mecánica, la impedancia acústica  $Z_a$  es compleja y se expresa como:  $Z_a = R_a + jX_a$ .

Para ondas planas propagadas libremente, tenemos la presión igual:

$$p = -E \frac{\partial y}{\partial x} = -E k y_0 \text{sen}(\omega t - kx)$$

y el valor de  $u$  dado por la ecuación (1-13) y  $E = \rho c^2$ , tenemos:

$$Z_a = \frac{p}{u} = \frac{-Eky_0 \text{sen}(\omega t - kx)}{-\omega y_0 \text{sen}(\omega t - kx)} = \frac{Ek}{\omega} = \frac{E}{c} = \rho c \quad (1-22)$$

Aquí  $Z_a$  es real, porque no hay componente reactivo, y debe ser igual a  $R_a$ . El producto  $\rho c$  es llamado la *impedancia característica* del medio, y tiene unidades de  $\text{kg/m}^2\text{s}$  (rayls). El aire tiene 415 rayls a presión y temperatura estándar, donde es igual a  $343 \text{ m/s}$  y  $\rho = 1.21 \text{ kg/m}^3$ .

Entonces, la presión acústica  $p$  y la velocidad de la partícula a una distancia  $x$  desde la fuente de sonido, están relacionadas de acuerdo con:  $\rho c = p(x,t) / u(x,t)$ .

#### 4. INTENSIDAD DEL SONIDO

La intensidad de una onda de sonido está definida como la cantidad promedio de potencia acústica que atraviesa una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación del sonido de un medio. La potencia se define como:

$$P = \frac{\text{Trabajo}}{\text{unidad de tiempo}} = \frac{\text{Fuerza} \times \text{desplazamiento}}{\text{tiempo}} = \text{fuerza} \times \text{velocidad}$$

En consecuencia,

$$\text{Intensidad de sonido} = \frac{\text{Potencia del sonido}}{\text{unidad de área}} \approx \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}} \times \text{velocidad}$$

$$\text{Intensidad de sonido (I)} \approx \text{Presión} \times \text{velocidad}$$

La presión de la onda de sonido es periódica (puede ser aleatoria), es generalmente expresada como un valor medio de presión, tal como: promedio de la presión, valores pico o pico-pico, y la raíz de la presión cuadrática media (rms) definida como la presión efectiva de la presión acústica, en la figura 2.6 se observa su representación.

$$p = p_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T p^2(x,t) dt}$$

Partiendo de la definición de  $I$  y sabiendo que  $u = p/\rho c$  de (1-22) se observa que:

$$I = p * u = p_{rms}^2 / \rho c \quad (1-23)$$

La ecuación (1-23) es válida para ondas planas y esféricas propagándose libremente.

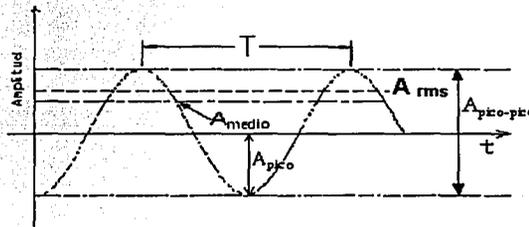


Figura 2.6. Algunas medidas en la amplitud de la señal sinusoidal.

Una onda de sonido propagándose libremente a lo largo de un tubo de diámetro  $D$ . Si  $D$  es menor que  $1.2 \lambda$ , la onda es plana. Todas las propiedades de la onda de sonido son uniformes en un plano perpendicular a la dirección de propagación (eje longitudinal del tubo) donde la presión es función de,  $p(x,t) = A \sin(kx - \omega t)$  para una frecuencia de sonido  $\omega$ , generada por la vibración de un pistón localizado en el tubo en  $x=0$ , ver figura 2.7. La sustitución de  $p(x,t)$  en la ecuación de intensidad (1-23), muestra que la intensidad de la onda plana permanece constante y que únicamente se mueve en dirección a la fuente. Es por ello que podemos oír con claridad la voz de una persona en el extremo opuesto de una manguera de jardín, o los latidos del corazón en un estetoscopio[22].

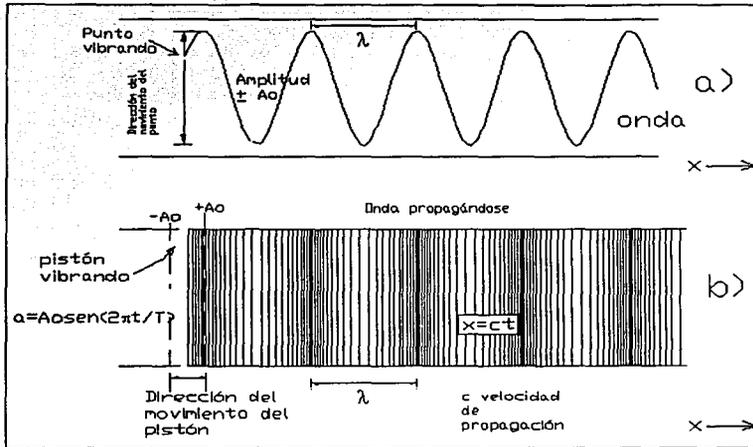


Figura 2.7. Transformación de vibraciones a ondas a) por un punto vibrando sobre una banda moviéndose; b) por un pistón vibrando en un medio fluido.

#### 4.1 NIVELES

La potencia de un pequeño susurro es alrededor de  $10^{-9}$  watts, mientras que el motor de un jet al despegar es de  $10^6$  watts. Este enorme rango entre máximo y mínimo se abrevia expresando la potencia en términos logarítmicos. Un nivel de potencia se define como el logaritmo de la razón de dos cantidades de potencia.

A la razón logarítmica se le denomina Bel, y, para propósitos más prácticos, es utilizado el decibel (dB). El decibel es la unidad que mide la sonoridad de un ruido a una escala relativa: cero decibeles y presión de  $2 \times 10^{-5} \text{ N/m}^2$  para el sonido más pequeño que puede detectar el oído y 175 dB para el más estruendoso con presión de  $10^5 \text{ N/m}^2$ , todos los demás sonidos son medidos dentro de este rango.

El nivel de la potencia sonora (NPW) en decibeles es: 
$$\text{NPW} = 10 \log_{10} \frac{W}{W_{ref}} \text{ [dB]}$$

Puesto que la potencia es proporcional al cuadrado de la presión ( $I = p_{rms}^2 / \rho_0 c$ ), se define el nivel de presión de sonido (NPS) como:

$$NPS = 10 \log_{10} (p/p_{ref})^2 = 20 \log_{10} (p/p_{ref}) \text{ [dB]}.$$

Cuando se mide 20 dB como el NPS, quiere decir que es 10 veces la presión a 0 dB, 40 dB es 100 veces la presión a 0 dB y 60 dB es 1000 veces la presión a 0 dB. Ver tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Relación entre la presión y niveles de presión del sonido.**

Presión del sonido(rms) $N/m^2$	Nivel de presión del sonido dB	Ambiente típico
200	140	Despegue de un avión
20	120	Cuarto de máquinas de un barco
6.3	110	Cortadora de lámina, podadora
$2 \times 10^{-1}$	80	Oficina con máquinas de teclado
$6.3 \times 10^{-2}$	70	Sonar de un teléfono
$2 \times 10^{-2}$	60	Restaurante, tienda departamental
$6.3 \times 10^{-4}$	30	Refrigerador
$2 \times 10^{-4}$	20	Reloj de pared
$6.3 \times 10^{-5}$	10	Crujido de hojas
$2 \times 10^{-5}$	0	Umbral normal del oído

El acuerdo internacional (ANSI estándar SI.8-1969) indica las cantidades de referencia, todas ellas relacionadas con el umbral del oído a 1000 Hz:

$$W_{ref} = 10^{-12} \text{ watts (W)}, I_{ref} = 10^{-12} \text{ W/m}^2 \text{ y } P_{ref} = 2 \times 10^{-5} \text{ N/m}^2 \text{ (0.0002 } \mu\text{bar)}.$$

## 5. FORMA DE ONDA Y FRECUENCIA

El rango de frecuencias de oscilaciones elásticas es muy amplio: desde fracciones pequeñas hasta  $10^{13}$  Hz cuando las longitudes de onda ultrasónicas son comparables a las distancias interatómicas en líquidos y sólidos. En gases, el límite superior está restringido a  $10^9$  Hz debido al acomodamiento libre de las moléculas. Las oscilaciones elásticas se clasifican en cuatro grupos, siguiendo los rangos de frecuencias:

- a) infrasonido, abajo de 20 Hz.
- b) sonido audible, 20 –  $20 \times 10^3$  Hz;
- c) ultrasonido,  $20 \times 10^3$ -  $10^9$  Hz,
- d) hipersonido, arriba de  $10^9$  Hz.

Los tres factores que deben ser considerados al examinar la medida de un ruido son: frecuencia, intensidad y duración. Cuando la respuesta es psicológica, el término tono es considerado como frecuencia y el término sonoridad como intensidad, a pesar que la respuesta psicológica no es exactamente lo mismo que medida física[23].

Como la mayoría de los ruidos están formados de tonos de muchas frecuencias a diferentes intensidades, totalmente mezclados, sin ninguna relación entre ellos, es necesario describir un ruido en términos de frecuencias e intensidades de tonos puros.

La composición de las frecuencias de un ruido indica el tipo de ruido, es decir si es un tono alto o bajo. Un ejemplo se representa en la figura 2.8. Una señal convencional de una vibración desde el dominio del tiempo está representada con la amplitud y el tiempo.

El análisis espectral muestra una gráfica tiempo-amplitud, y a su vez en el dominio de la frecuencia otra amplitud -frecuencia.

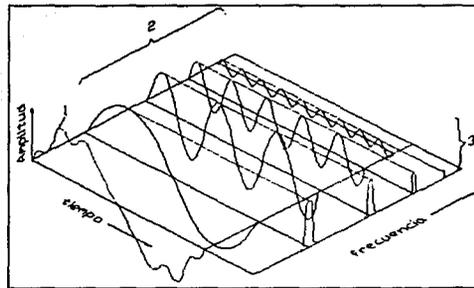


Figura 2.8 Componentes de una onda de forma compleja. 1. Onda compleja 2. Suma de ondas simples 3. Espectro de frecuencias de ondas simples.

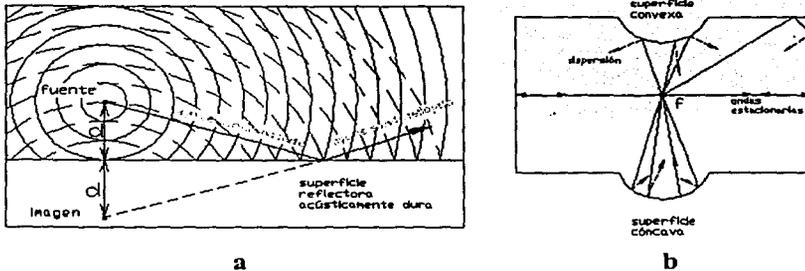
## 6. REFLEXIÓN Y ABSORCIÓN DEL SONIDO

Al realizar una medida de presión del sonido, se deben tomar en cuenta los efectos de reflexión. El sonido incidente predomina aún si las medidas se realizan cerca de la fuente. Si un sonido es producido en algún punto de un cuarto y es detenido, las ondas se reflejarán en varias superficies de manera similar a la luz. Si no existiera teóricamente absorción en las superficies, las reflexiones podrían permanecer indefinitivamente. Sin embargo, el movimiento de las partículas del aire convierte alguna parte de la energía en calor por: acción viscosa, calor de conducción, por efectos de absorción molecular y dispersión, es decir un intercambio de energía traslacional y vibracional entre moléculas chocando; en resumen, la energía es absorbida en la superficie del material y como consecuencia las reflexiones presentan atenuación y decaimiento.

La atenuación de la onda de sonido que viaja en el aire debido a la absorción molecular, es dependiente de la frecuencia y la humedad relativa; a una humedad relativa de 50 % y frecuencia de 100 Hz la atenuación es aproximadamente 0.001 dB por pie. Si una fuente emite un sonido constante, el sonido incidente y el sonido reflejado llegarán a un equilibrio en densidad de energía con cantidad de sonido absorbido en algún punto. Al tiempo requerido para que la densidad de energía del sonido decaiga por 60 dB, es denominado tiempo de reverberación y depende de la frecuencia, de la humedad del aire y principalmente de las propiedades de absorción y reflexión de las paredes u objetos en el recinto[22].

### 6.1 REFLEXIÓN

Cuando las ondas de sonido entran en contacto con una superficie, una parte de la energía es reflejada, otra parte es transmitida y otra es absorbida. La presión del sonido en algún punto, se debe a la radiación directa desde la fuente y al sonido que llega indirectamente después de una o más reflexiones. Se dice que una superficie es acústicamente dura cuando la absorción y transmisión de las ondas son muy bajas. El rayo reflejado desde la superficie de una placa rígida tiene la posición que se muestra en la figura 2.9a, el rayo de sonido y los frentes de onda pueden ser considerados como llegando desde la imagen. Los frentes de onda reflejados y los que llegan directamente desde la fuente se refuerzan o se cancelan cuando cruzan, pudiendo así generar problemas cuando se realiza una medida de sonido.



a) Reflexiones desde una superficie plana.  
 b) Reflexiones desde superficies de varias formas.

El efecto de superficies curvas, de placas paralelas, y esquinas se ilustra en la figura 2.9b. En superficies paralelas se pueden formar ondas estacionarias, otro efecto es la alteración del eco, causado por la reflexión continua y regular de un pulso en superficies paralelas.

## 6.2 ABSORCIÓN

La absorción en una superficie está en función de muchos parámetros, incluyendo su rugosidad efectiva, su porosidad, su flexibilidad y en algunos casos sus propiedades de resonancia.

La eficiencia de una superficie absorbidora está expresada como un número entre 0 y 1, llamado coeficiente de absorción: 0 representa una absorción nula, o bien una perfecta reflexión, 1 representa una perfecta absorción. Muchos mecanismos de absorción son dependientes de la frecuencia, es necesario conocer el espectro del ruido para poder calificar sus efectos[21].

Las pérdidas en el medio pueden dividirse en tres tipos básicos: pérdidas por viscosidad, pérdidas por conducción del calor y pérdidas asociadas a cambios moleculares de energía.

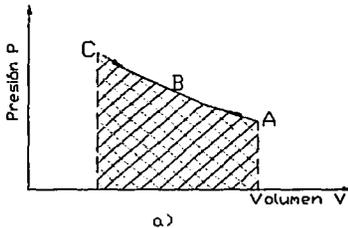
### 6.2.1 EFECTO DE LA VISCOSIDAD

Desde un punto de vista fenomenológico, la absorción de energía de las ondas sonoras en fluidos está asociada con el tiempo de retardo de la condensación\*  $\theta$  o cambio relativo de densidad  $\theta = \Delta\rho/\rho_0$ , con relación a la variación de presión acústica  $p$  en un punto. Este retardo puede demostrarse que depende de un tiempo característico llamado tiempo de relajación, es decir del tiempo necesario para que la fuerza de viscosidad asociada con la velocidad relativa de la partícula del fluido, igualen sus velocidades; en el Apéndice B se explica el fenómeno de viscosidad.

La conducción calorífica se presenta en el fluido entre las regiones de presión alta (alta temperatura) y las de presión baja (baja temperatura), originándose cambios en la energía molecular. Con más precisión el tiempo de relajación es el tiempo necesario para que un proceso alcance un valor  $1/e$  de su valor de equilibrio.

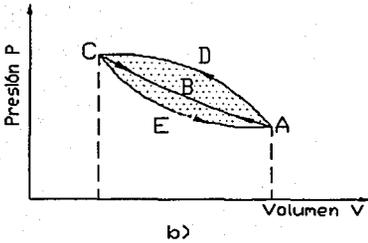
Cuando se perturba un pequeño elemento de volumen mediante una onda acústica, se producen expansiones y compresiones, debido a estos desplazamientos se producen cambios en la densidad del medio, entonces la presión acústica y la condensación están en fase, y se cumple que  $p = \rho_0 c^2 \theta$ , entonces no hay pérdida de energía de las ondas sonoras.

Sin embargo cuando la condensación tiene un retraso de fase con relación a la presión se puede demostrar que durante cada ciclo de variación de presión se produce un aumento neto de trabajo en la transmisión en el medio fluido. Este proceso se puede visualizar en términos del diagrama PV que se muestra en la figura 2.10, donde el trabajo hecho en el fluido está dado por:  $W = -\int PdV$ , que representa el área comprendida dentro del ciclo.



**Figura 2.10 a) Diagrama PV,  $W_{neto}=0$**   
 Si  $p$  y  $\theta$  están siempre en fase, la variación del trabajo hecho en el fluido en el ciclo de compresión está representado por el área comprendida bajo la curva ABC y durante el periodo de expansión del fluido por la curva CBA, entonces el trabajo de compresión anula al de expansión y las ondas sonoras no pierden energía y por tanto la amplitud no se atenúa.

\* Condensación o región de compresión, es el término utilizado para describir la aglomeración de partículas.



**Figura 2.10 b) Diagrama PV,  $W_{neto} = A_{ADCEA}$**   
 Si  $p$  y  $\theta$  están defasadas, el ciclo de compresión está representado por la curva ADC y el de expansión por la curva CEA por lo que el área contenida dentro del ciclo ADCEA es una medida del trabajo hecho sobre el fluido y la pérdida de las ondas sonoras. Esta pérdida de energía está acompañada de una disminución de la amplitud de presión de la onda sonora, ya que la densidad de energía de una onda sonora es proporcional al cuadrado de su amplitud de presión.

La relación entre  $p$  y  $\theta$  con un retardo en la condensación (por fluctuaciones de presión) con un término disipativo es:

$$(1-24)$$

$$p = \rho_0 c^2 \theta + R \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

$R$  es la constante de viscosidad efectiva y debido a ella, la condensación está defasada con relación a la presión un ángulo de fase  $\Phi = \tan^{-1} \omega R / \rho_0 c^2$ .

Para la condición inicial  $t=0, p = \Delta p_0$ , la solución general de la ecuación diferencial (1-24) es:

$$\theta = \frac{\Delta p_0}{\rho_0 c^2} (1 - e^{-\exp(-(\rho_0 c^2/R)t)}) = \theta_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1-25)$$

Donde  $\theta_0 = \Delta p_0 / \rho_0 c^2$  y  $\tau = R / \rho_0 c^2$  es el tiempo de relajación.

Después de cierto tiempo la condensación alcanza el valor final de  $\theta_0$ . Si ahora la presión  $\Delta p_0$  desaparece, entonces  $\theta$  tenderá a cero de acuerdo con la ecuación:

$$\theta = \frac{\Delta p_0}{\rho_0 c^2} (e^{-\exp(-(\rho_0 c^2/R)t)}) = \theta_0 e^{-t/\tau} \quad (1-26)$$

En la figura 2.11 se muestran unas curvas que representan las ecuaciones (1-25) y (1-26). Se debe notar en ambos casos que la condensación no es seguida inmediatamente por un cambio brusco de presión, siendo el tiempo de relajación  $\tau$  la disminución de la condensación a un valor  $1/e$  de su valor inicial.

Entonces para  $t = \tau = R/\rho_0 c^2$  se tiene:

$$\theta = \theta_0 (1 - 0.368) = 0.632 \theta_0$$

Que es el tiempo que tarda la condensación en alcanzar el 63,2% de su valor máximo  $\theta_0$ .

La ecuación para ondas planas atenuadas puede escribirse en forma compleja de la forma:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c_1^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (1-27)$$

donde  $c_1 = c (1 + j\omega\tau)^{1/2}$  es una velocidad compleja y la solución es:  $\xi = \xi_0 e^{-\alpha x} e^{j(\omega t - kx)}$  ecuación que es análoga a la obtenida para las ondas planas sin atenuación, excepto que la amplitud de desplazamiento está atenuada con la distancia de acuerdo con el término  $e^{-\alpha x}$ , donde  $\alpha$  es la constante de atenuación:

$$\alpha = \frac{\omega}{c\sqrt{2}} \left[ \left( 1 / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2} \right) - 1 / (1 + \omega^2 \tau^2) \right]^{1/2} \quad (1-28)$$

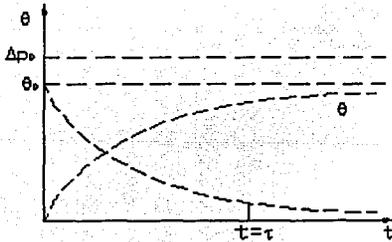


Figura 2.11 Tiempo de retardo del cambio relativo de condensación para un cambio escalonado de amplitud de presión  $\Delta p_0$ .

En la mayoría de los fluidos el tiempo de relajación es tan pequeño que para frecuencias del orden de megaciclos el producto  $\omega\tau \ll 1$ , cuando esto se cumple la ecuación se simplifica a  $\alpha = \omega^2\tau/2c = \omega^2R/2\rho_0c^3$ , cuando  $R$  es independiente de la frecuencia la constante de atenuación  $\alpha$  es directamente proporcional al cuadrado de la frecuencia.

En todos los fluidos, excepto los líquidos muy viscosos, el efecto de la viscosidad en las ondas acústicas es tal que la velocidad de propagación es independiente de la frecuencia, entonces la atenuación dada por:  $\alpha = 2\omega^2\eta/3\rho_0c^3$ , donde  $\eta$  es el coeficiente de cizalladura de la viscosidad.

La atenuación de las amplitudes de desplazamiento, presión acústica, etc., se expresa frecuentemente en nepers, siendo la unidad el logaritmo decimal que corresponde a una reducción en la amplitud de  $1/e$  del valor inicial o referencia. En la ecuación (1-28) las ondas planas están atenuadas directamente por  $e^{-\alpha x}$  y además el producto  $\alpha x$  debe tener las dimensiones de nepers, luego las dimensiones de  $\alpha$  son [nepers/m] o bien  $-8.7\alpha x$  en decibeles [dB] como resultado del cambio de intensidad,  $\log_{10}(I_x/I_0)$ . Además puesto que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de desplazamiento, la intensidad debe variar con la distancia de acuerdo con la ecuación:  $I_x = I_0 e^{-2\alpha x}$ .

La atenuación no es la misma para todas las frecuencias, el decrecimiento del nivel de presión sonora es mayor para altas frecuencias, según puede verse en la figura 2.12. Sin embargo este efecto se observa mejor para grandes distancias desde la fuente sonora que para distancias cortas a la misma [21].

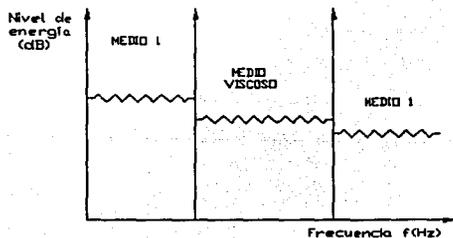


Figura 2.12 Variación del nivel de energía con la frecuencia, antes y después de pasar por un fluido viscoso.

## Capítulo III

# DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE FRAGUADO MEDIANTE ONDAS DE SONIDO

Los métodos de prueba basados en la propagación de ondas de sonido son populares al determinar algunas propiedades del concreto, debido a que son no destructivos, de uso simple y relativamente baratos. En este capítulo se presenta una técnica acústica propuesta para caracterizar tiempos de fraguado de cementos, basada en la atenuación de una onda de sonido al atravesar una muestra de cemento hidratándose. El dispositivo de medición utilizado, su principio básico de funcionamiento y los instrumentos que lo forman se detallan también. Al final del capítulo se mencionan los materiales examinados y el método de monitoreo por DRX igualmente *in situ* de estos materiales.

### 1. ESTADO DEL ARTE EN TÉCNICAS ACÚSTICAS APLICADAS A CEMENTOS Y CONCRETOS

Algunas pruebas estándar no destructivas que utilizan ultrasonido como fuente de caracterización, se aplican a cerámicas avanzadas. Al evaluar la velocidad ultrasónica en los materiales sólidos se calculan sus propiedades, entre ellas: el módulo de Young, la relación de Poisson, la impedancia acústica, y otros coeficientes, siempre y cuando se conozca la densidad del material; también son evaluadas, la atenuación aparente de ondas ultrasónicas longitudinales y las emisiones acústicas de estructuras durante una simulación controlada [24].

La técnica de la velocidad de pulso ultrasónico se emplea como medio de control de calidad en productos que se supone están hechos del mismo concreto, se detectan la falta de compactación, la densidad y los cambios en la relación agua/cemento para un lote de muestras.

Velocidades mayores a 4.5 km/s indican excelente calidad del concreto. Sin embargo, ésta técnica no puede emplearse para determinar la resistencia de los concretos hechos con materiales diferentes y de composición variable y desconocida en sus agregados. Asimismo es posible detectar el desarrollo de grietas y presencia de cavidades en estructuras tales como presas y verificar el deterioro debido a heladas o acción química. La técnica de pulso ultrasónico tipo eco permite medir el espesor de caminos de concreto y losas.

Jones y Mayhew sugirieron que la longitud de onda y velocidad de ondas ultrasónicas superficiales se midieran en la superficie de un elemento de concreto a frecuencias específicas, se determinaron la resistencia y el módulo de elasticidad en función de éstas variables[25].

Para descubrir el desarrollo de deformaciones dentro del concreto se emplean emisiones acústicas detectadas por transductores electromecánicos en la superficie del concreto. Las emisiones son ondas de esfuerzo elástico de poca amplitud y frecuencia superior a la audible, causadas por una deformación plástica cuando el material se somete a esfuerzos altos. Su aplicación es útil para evaluar la resistencia del concreto en estructuras dañadas por el fuego o por los terremotos.

Se ha determinado la tenacidad de fractura en cementos óseos basados en acrílico al someterlos a cargas por fatiga. Dos sensores piezoeléctricos montados en el espécimen se encargan de convertir la onda compresiva, emitida por la muestra cuando sufre la deformación, en señales eléctricas. Los ruidos emitidos se asocian con los mecanismos de falla. Los esfuerzos de tensión más altos coinciden con los tiempos más pequeños de retardo de la onda en llegar a un pico, así como la amplitud con el crecimiento de la falla [26].

## 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 2.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

El experimento consiste en hacer pasar una onda sonora con frecuencia de  $578 \pm 2$  Hz a través de una pasta de cemento, dicha onda es emitida por una bocina pequeña que se localiza por debajo de la muestra, mientras que por arriba de ella se encuentra un micrófono de alta sensibilidad que se encarga de captar la onda de sonido al salir de la pasta y la traduce en una señal de voltaje que es medida y desplegada en un osciloscopio. Estos datos de amplitud de voltaje se transmiten simultáneamente a la PC donde se almacenan y grafican. Los parámetros que se obtienen son: Amplitud de onda vs. tiempo ( $V_{rms} - t$ ). La representación esquemática se muestra en la figura 3.1.

Un software de cálculo de funciones y análisis de gráficos es utilizado para obtener la función matemática que representa la dependencia de  $V_{rms}$  con el tiempo  $t$ . Dicha aproximación matemática proporciona una solución para un tiempo y amplitud, correspondientes al estado fraguado de la pasta. Este tiempo se confirma o rechaza mediante un análisis cualitativo de la amplitud de voltaje.

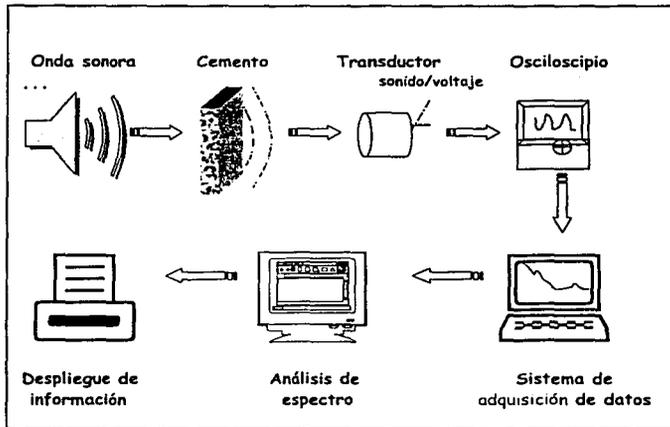


Figura 3.1 Representación esquemática del experimento sobre la determinación de tiempos de fraguado de cementos.

## 2.2 CONSIDERACIONES DEL EXPERIMENTO

a) La onda de sonido plana que se propaga en el aire en una dirección  $x$ , se encuentra una superficie rígida de separación (el portamuestra) con otro medio fluido heterogéneo y viscoso (la pasta). Cada medio tiene impedancia característica:  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ , como se indica en la figura 3.2. Se tienen dos planos límites perpendiculares a la onda, uno formado entre el aire y el portamuestra AB y otro entre portamuestra y pasta, CD. Cuando la onda incidente  $(P_i)_1$  llega a AB, una parte de ella se refleja  $(P_r)_1$ , y otra se transmite al portamuestra  $(P_t)_2$ , que a su vez en el plano CD se divide en una transmisión  $(P_t)_3$  y otra reflexión  $(P_r)_2$  que regresa a AB, donde nuevamente también se separa en una transmisión y reflexión sumándose respectivamente a  $(P_r)_1$  y  $(P_t)_2$ . Este proceso se repite originando un estado estable o estacionario en el medio 2 tal que la presión incidente  $(P_i)_1$ , es igual a la suma de la presión reflejada  $(P_r)_1$ , en AB más una transmitida en CD  $(P_t)_3$ .

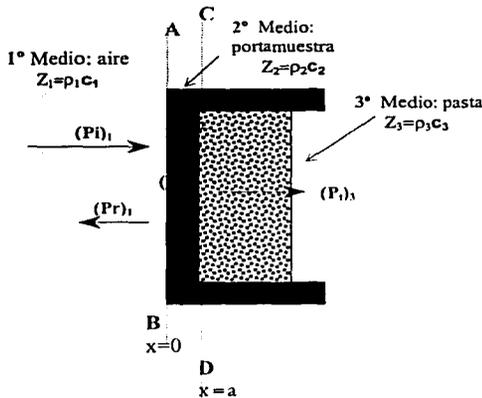


Figura 3.2 Transmisión de ondas de sonido planas a través de dos planos límites.

$$(P_i)_1 = (P_r)_1 + (P_t)_3$$

O bien\*

$$P_{oi1}e^{i(\omega t - k_1x)} = P_{ori1}e^{i(\omega t + k_1x)} + P_{ot3}e^{i[\omega t - k_3(x-a)]}$$

\* Las presiones en forma compleja por convención cuando se agrega el factor de fase  $\phi$  a  $\theta = \omega t + \phi$ , la reflexión  $P_r$  es el conjugado de la onda incidente.

En el medio dos se tiene un estado estable donde:

$$\begin{aligned} P_{t2} &= P_{oi2} e^{j(\omega t - k_2 x)} \\ P_{r2} &= P_{or2} e^{j(\omega t + k_2 x)} \end{aligned}$$

Se observa que las amplitudes ( $P_o$ ) de las ondas generadas en los medios 2 y 3 difieren de la onda inicial, así como también las fases reflejada y transmitida  $\phi_n = k_n x$ , en el signo y en el número de onda  $k = \omega/c = 2\pi / \lambda$  como se señaló en la sección 2.1 del capítulo 2.

La onda transmitida siempre tiene la misma frecuencia que la onda incidente, pero debido a la diferencia entre las velocidades de fase entre los medios  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  los valores de los números de onda son diferentes  $k_1 = \omega/c_1$ ,  $k_2 = \omega/c_2$ ,  $k_3 = \omega/c_3$ . Y de acuerdo a la condición de rigidez de los planos límites AB y CD, las velocidades de las ondas reflejadas son iguales y opuestas a las incidentes.

El coeficiente de transmisión de potencia sonora es igual al cociente de las intensidades transmitida e incidente,  $\alpha_t = I_t/I_i$ , que a partir de las condiciones de frontera de continuidad de presión y de velocidad en los planos límites  $x=0$  y  $x=a$  se obtiene el  $\alpha_t$  para los medios 1, 2 y 3 [20]:

$$\alpha_t = \frac{4R_3 R_1}{(R_3 + R_1)^2 \cos^2 k_2 a + (R_2 + \frac{R_3 R_1}{R_2})^2 \sin^2 k_2 a}$$

El medio interpuesto 2, el portamuestra de poliuretano con espesor 1mm, es muy delgado para absorber energía, aunque  $R_2 \gg R_1$ , pero es lo suficientemente rígido para causar efectos de reflexión no relevantes al transmitir el sonido; mientras que al pasar por CD,  $R_3 > R_2$  por lo que los efectos de absorción en la pasta (fluido) serán mucho mayores que de reflexión.

Por lo tanto el  $\alpha_t$  tiene mayor contribución de atenuación por absorción al pasar por la pasta, por lo que se representa como coeficiente de absorción  $\alpha$ , dado por la expresión  $I_x = I_0 e^{-2\alpha x}$  (1-26). El resultado es una salida  $P_{t3}$  minimizada con la distancia y el tiempo al atravesar la muestra de cemento.

b) El sistema cementante sometido a una intensidad de presión dada y una frecuencia constante  $f=580$  Hz, experimentará regiones de compresión o condensación cada  $1.7413 \times 10^{-3}$  segundos por periodo, y a una velocidad  $c_3 = \omega/k_3$ , variable provocada por fuerzas de disipación de energía en el interior de la pasta. Las características coloidales, los continuos cambios de viscosidad al inicio y las burbujas de aire ocluidas hacen que la impedancia característica  $\rho c_3$  sea también variable no solo por los cambios en la velocidad  $c_3$ , sino también en los cambios de densidad al formarse la microestructura.

c) El efecto de absorción depende de la impedancia del medio, se sabe que las pérdidas en la energía de presión del sonido se deben en gran medida a la viscosidad de la pasta. La viscosidad alcanzará un máximo y una variación mínima cuando la pasta de cemento se encuentre en el periodo de fraguado, así mismo la densidad se mantendrá relativamente constante. Una fluctuación mínima en la amplitud de presión sonora ocurrirá en esta fase anterior al endurecimiento. La figura 3.3 muestra una representación de dichos cambios.

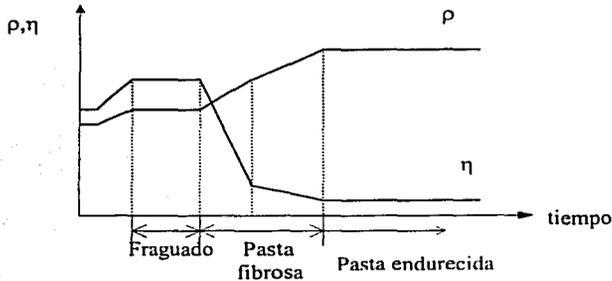


Figura 3.3. Variación viscosidad - densidad en el tiempo de una pasta hidratándose.

d) De acuerdo a los incisos anteriores, el sonido se atenuará primeramente por efectos viscosos. Sin embargo a medida que se alcanza el endurecimiento, tales efectos son sustituidos por absorción del medio heterogéneo con densidad compuesta por fibras cristalinas y amorfas entrecruzadas, poros, aire y una viscosidad de agua residual atrapada.

Por lo tanto la variación en la amplitud de la onda de sonido se comportará proporcionalmente a un término exponencial de atenuación  $e^{-t/\tau}$ , como se vio en el capítulo 2, donde  $A = A_0(1 - e^{-t/\tau})$ . Y probablemente se determinará el tiempo  $t = \tau$  cuando la amplitud de la onda decae a la unidad menos 1/e de su valor inicial, es decir cuando  $A = A_0(1 - 0.368) = 0.632 A_0$ , o bien a un 63,2% del valor máximo  $A_0$  (amplitud inicial). Este tiempo  $\tau$  definido como  $\tau = R/\rho_3 c_3^2$ , se obtendrá cuando la constante de viscosidad  $R$ ,  $\rho_3$  y  $c_3$  tengan un valor relativo invariable, como sucede en el fraguado.

e) De llevarse a cabo las condiciones del inciso anterior es posible conocer un tiempo promedio de fraguado, aunque las condiciones de atenuación en el endurecimiento puedan alterar dicha aproximación.

f) Los rangos de intensidad con mínima variación en la amplitud del sonido son indicativos en la determinación del tiempo de fraguado de la pasta.

### 2.3 OBJETIVOS DEL EXPERIMENTO

El objetivo principal de este trabajo es la búsqueda de un método de medición de tiempos de fraguado menos arbitrario y más preciso que los métodos convencionales. Para tal fin y de acuerdo a la técnica acústica propuesta, se prueban tres materiales cementantes, de los cuales se proyecta obtener lo siguiente:

1. Los datos de Amplitud vs. tiempo ( $V_{rms} - t$ ) de la onda de sonido que atraviesa cada muestra.
2. Una caída escalonada en la amplitud de voltaje en un primer periodo de tiempo, seguido de otro decaimiento a menor velocidad, es decir con menor distanciamiento entre amplitudes en la escala de tiempo.
3. Que los datos  $V_{rms} - t$  presenten un decaimiento exponencial. El ajuste matemático debe mostrar que la amplitud inicial es proporcional a un término  $e^{-t/\tau}$ . Tal aproximación se confirmará con un factor de correlación de valores aceptables.

4. La determinación de tiempos de fraguado mediante el cálculo de tiempos de relajación  $\tau$ . De no ser así y de acuerdo con las consideraciones del experimento se seleccionará el(los) rango(s) de menor variación en la amplitud del sonido para determinar el tiempo de fraguado de la pasta.
5. Las gráficas obtenidas en distintas pruebas para un material en específico deberán presentar el mismo patrón de mediciones, para lo cual se deben considerar los factores ambientales: temperatura y humedad.
6. Mediante un monitoreo in situ por DRX de la hidratación de los cementos a diferentes tiempos se obtendrá información de las fases cristalinas presentes en los materiales de prueba. Se graficará la evolución de la cristalinidad identificando el periodo de fraguado en el tiempo para cada uno de ellos. Una comparación de los tiempos determinados por DRX con los obtenidos experimentalmente mostrará el grado de incertidumbre de la técnica acústica.
7. Analizar las ventajas y desventajas del método acústico sobre los métodos convencionales.

### 3. DISPOSITIVO DE MEDICIÓN



Figura 3.4 Foto del dispositivo.

El dispositivo esta compuesto por los siguientes instrumentos:

#### Generador de señales Fluke FG3C

Los generadores de funciones son instrumentos estables de baja distorsión que generan formas de onda senoidales, triangulares y rectangulares en frecuencias que llegan a alcanzar los 3 MHz. Este generador posee controles de: amplitud mayor a  $10 V_{pp}$  con carga de  $50 \Omega$ , de offset (desviación), de ciclos de trabajo (frecuencia). Las salidas son principal ( $50 \Omega$ ) y lógica (TTL y CMOS).

#### Osciloscopio Fluke 199 a 200 MHz

Este osciloscopio electrónico posee una velocidad de muestreo de 2.5 GS/s, tiene dos canales con anchos de banda de 200 MHz y un a longitud de memoria de 27, 500 puntos por canal. Tiene un disparo automático, otro manual y otro externo. Puede capturar y reproducir automáticamente las 100 últimas pantallas. Posee 24 medidas automáticas de formas de onda, cursores, zoom y reloj en tiempo real.

Las estradas son independientes y están aisladas. Incluye un multímetro de valores RMS (verdadero valor eficaz) de 5000 cuentas y un registrador. Máxima entrada de voltaje en las puntas de 600 V. Contiene un Software adquisidor de datos (SW90W) para windows 95/98/NT.

### Transductor emisor

Como emisor de sonido se utiliza una bocina con impedancia de  $8 \Omega$ , 5 cm de diámetro y potencia de 1 Watt.

### Transductor receptor

El transductor receptor es un micrófono electrostático o de condensador omnidireccional, con impedancia  $1k\Omega$ , suministro de voltaje (V+) de 1.5 a 10 VDC y normal de 4.5 VDC, suministro de corriente 0.5 mA máximo, sensibilidad  $-65 \pm 4$ dB, frecuencias de operación 20 Hz a 16 KHz.

### Fuente de poder

Fuente de alimentación de voltaje de 8 VCD.

### Termómetro y medidor de humedad

Se utilizó un termómetro/higrómetro digital para la determinación de temperatura y humedad relativa.

### 3.1 CONEXIONES ENTRE INSTRUMENTOS

En el diagrama de bloques de la figura 3.5 se muestran las conexiones entre instrumentos.

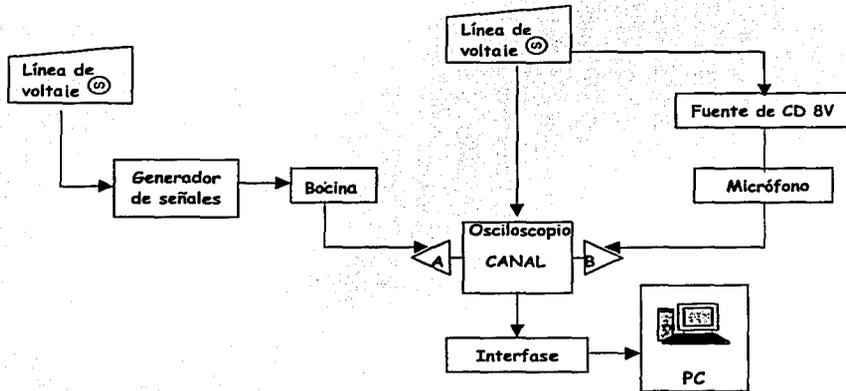


Figura 3.5 Diagrama de conexiones.

### 3.2 AJUSTE DE INSTRUMENTOS

Antes de colocar la muestra e iniciar el monitoreo de la señal se prepararon los instrumentos de la siguiente manera:

1. Generador de señales. Se calibra a la frecuencia de respuesta máxima en el micrófono condensador, en este caso a  $578 \pm 2$  Hz a una salida en la bocina de tipo senoidal con amplitud máxima de 10 Vpp.
2. Micrófono condensador. Se energiza a 8 volts DC.

3. Osciloscopio. Se conecta al puerto paralelo de la computadora, el software adquisidor de datos se prepara para recibir señales de amplitud de voltaje cada dos segundos. Se ajusta una lectura de datos en los controles de pantalla de amplitud de voltaje  $V_{rms}$ , para el canal B, mientras que para el canal A se despliega la señal de voltaje de la entrada (bocina) con la frecuencia especificada. El software adquisidor guarda los datos en un archivo particular.
4. Al término del monitoreo se obtiene una gráfica  $V_{rms}$  vs. tiempo, estos datos son copiados y analizados con un software de cálculo de funciones. En este trabajo se utilizó el Origin v.6.

### 3.3 ELEMENTOS DE SUJECIÓN Y ACOPLAMIENTO

A continuación se describen las partes de sujeción y acoplamiento de algunos elementos del dispositivo y sus funciones principales. Ver figura 3.6.

- El portamuestra A utilizado para las pastas de cemento y yeso es una caja cilíndrica de poliuretano con diámetro de 4 cm, altura de 1cm y 0.1cm de espesor. Un aro circular B de 1 cm de diámetro y 1cm de altura, pegado a la caja de poliuretano es utilizado como portamuestra para las pastas de biocemento.
- La base de soporte C para muestras y sujeción de los transductores está hecha de acrílico y aluminio. En la figura 3.6 se observa el modelo de la base, el punto D indica una capa delgada de material amortiguador (plastilina) situada entre el aro soporte y el portamuestra para absorber vibraciones y evitar resonancia. El micrófono se sujeta a una placa de acrílico E, la cual se desliza a lo largo del eje vertical mediante un tornillo sinfin de aluminio.
- Un material de acoplamiento F se colocó en la superficie del micrófono para protegerlo de la humedad de la pasta, se utilizó cinta de teflón. Una tapa de acrílico G de base cuadrada de 20 x 20 x 20 cm de volumen y espesor de 6 mm cubre totalmente la base soporte y la aísla ruidos. El termómetro y medidor de humedad T se colocó cerca de la base de pruebas.

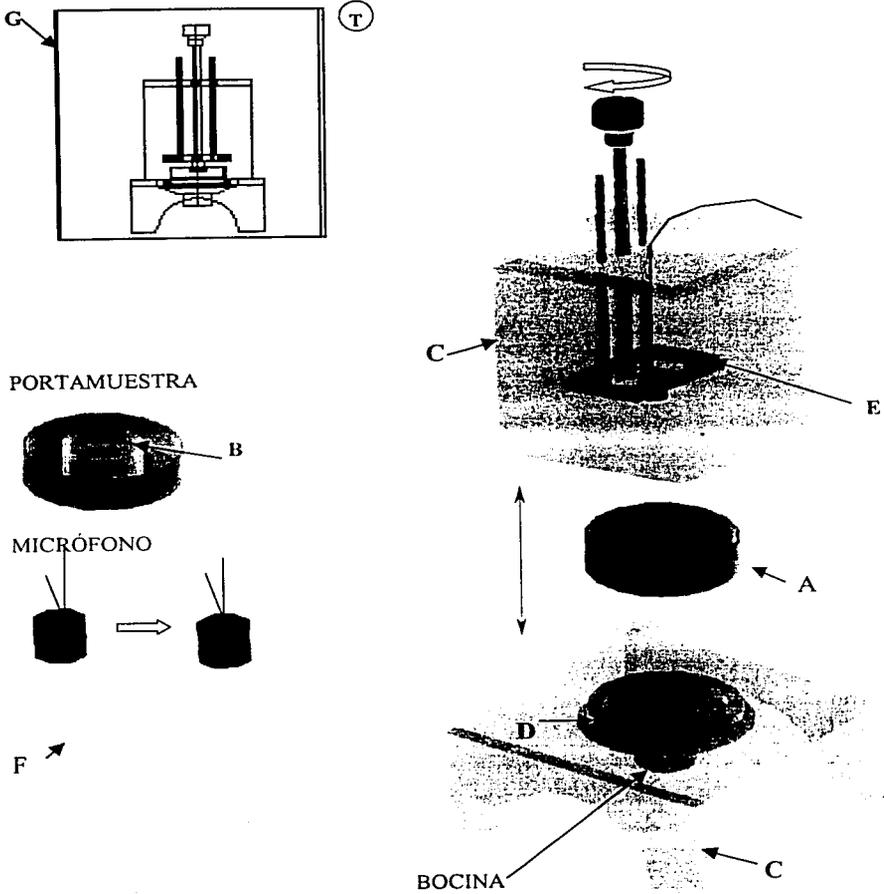


Figura 3.6 Modelo de la base y elementos de sujeción.

#### 4. MATERIALES Y MÉTODOS

Para lograr el objetivo del experimento se prepararon cinco pastas distintas A, B, C, D y E a partir de tres materiales cementantes, en la tabla 3.1 se indican sus características y las cantidades de líquido y polvo utilizadas en cada muestra para una relación L/P normal determinada en la literatura [1, 20].

Con el cemento Portland blanco y gris se preparan dos tipos de muestras con iguales cantidades y relaciones L/P. Del biocemento se obtienen dos combinaciones al modificar la fase líquida D con citrato de sodio.

Tabla 3.1 Materiales utilizados.

Material cementante	Fase sólida	Densidad de polvos (g/cm <sup>3</sup> )	Peso de polvo por muestra (g)	Fase líquida (ml)	Relación en peso L/P (ml/g)
1. Cemento Portland -Grts - Blanco	Cemento comercial <sup>a,b</sup>	3.15	A. 5	Agua destilada A. 1.9	A. 0.38
		3.10	B. 5	B. 1.9	B. 0.38
2 Yeso	Yeso comercial <sup>c</sup>	2.32	C. 5	Agua destilada C. 2.1	C. 0.42
3 Biocemento *	Biocerámicas <sup>d</sup>	3.22	D. 2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (al 2.5% peso) D. 0.6	D. 0.30
			E. 2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + Citrato de sodio (al 0.2 molar) E. 0.56 + 0.04=0.6	E. 0.30

#### Notas

- Cemento Portland ordinario CPO, Marca Cruz Azul clase resistente 30 R, resistencia a la compresión a 28 días de 30 a 50 N/mm<sup>2</sup> tiempos de fraguado inicial de 45 min, final de 10 h. Elaborado en Hidalgo, México.
- Cemento Portland blanco puzolánico CCP 40B. Elaborado en Hidalgo, México.
- Yeso marca "Las peñitas", elaborado en Morelos, México.
- Biocemento. La fase sólida tiene la siguiente formulación: 58% wt  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2.5% wt CaHPO<sub>4</sub>, 8.5% wt CaCO<sub>3</sub>, 2% wt Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 10% wt ZrO<sub>2</sub>, 15% wt  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>, y 4% wt CaSO<sub>4</sub>. Elaborado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México [20].

\* Las cantidades de biocemento son pequeñas debido al alto costo que implica su obtención.

#### 4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se probaron muestras repetitivas de cada pasta, el proceso empleado de preparación se describe a continuación.

La fase líquida se vertió en un vidrio de reloj, posteriormente se incorporaron los polvos esperando que el líquido los humedeciera completamente, inmediato a esto se hizo un mezclado manual rápido por 1 minuto, seguido por otro lento de igual tiempo tratando de homogeneizar la mezcla. Un vaciado rápido de la pasta en el portamuestra, para fijarse sobre el aro de plastilina de la base soporte aplicando una ligera presión. El micrófono se descendió sobre la pasta, hasta sumergir de 1 a 2 mm.

Para cada prueba se utilizó una cinta de teflón nueva para cubrir el micrófono, asimismo se cuidó que el aro de plastilina estuviese plano y sin deformaciones. Se tomaron los valores de temperatura y el porcentaje de humedad relativa en cada muestreo.

#### 5. MONITOREO *IN SITU* POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se prepararon pastas con 12 g de fase sólida de cemento Portland y yeso, 2.5 g para biocemento, con el protocolo de mezclado descrito en la sección 4.1. Rápidamente después del mezclado, la pasta se colocó en el portamuestra del difractómetro de rayos X en donde se siguió su proceso de hidratación. Se realizaron difractogramas a diferentes edades (tiempos de hidratación) para cada material, así como para los polvos anhidros. Se utilizó un equipo D8 Advance, Bruker AXS, el cual utiliza una tarjeta de cobre operando a 35 kV y 30 mA, cuenta con un filtro de Níquel que produce radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

Para las muestras de cemento Portland se utilizó una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ , se realizaron pruebas *in situ* de  $4^\circ$  a  $40^\circ$  en la escala de  $2\theta$  con una duración de 18 minutos cada una e iniciadas en tiempos primordiales como son: 0 min, 45min, 1 h 30 min, 2h, 3h 30 min, 4h 30min, 5 h, 6h y posteriormente ya como pastilla endurecida a los 2 días y en forma de polvos a 1 mes. Se tomó la temperatura ambiente de la cabina en cada medición.

Para las muestras de yeso se utilizó una velocidad de  $2^\circ/0.66 \text{ min}$  un rango  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  y una duración de 10 min, en este caso el escaneo se efectuó consecutivamente cada 10 minutos debido a la alta velocidad de fraguado de este material. El primer difractograma comenzó en 0 min, el segundo en 10 min, el tercero en 20 y así hasta llegar a 90 minutos, completando un registro de 10 difractogramas y uno más realizado a los dos días del mezclado en su forma de pastilla.

En el monitoreo de pastas de biocemento se emplearon velocidades de  $2^\circ/0.166 \text{ min}$ , para obtener corridas de 4.166 min de duración, en un rango de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $60^\circ$ . Como la velocidad de fraguado es mayor que la del yeso, se tomaron 13 mediciones, una cada 5 minutos comenzando en tiempo cero (inmediato al mezclado) hasta llegar a 1 hora y finalizando con dos más a 1 hora con 20 minutos y 5 días posteriormente.

## Capítulo IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la experimentación se dividen en tres partes: en la primera se reporta una prueba inicial como medida del ruido generado por el propio dispositivo en el periodo de trabajo y los datos de temperatura y humedad tomados en cada muestra; la siguiente se ocupa de los resultados logrados con la técnica acústica, la descripción y el análisis del comportamiento de cada material cementante con sus gráficas y modelos matemáticos representativos. La tercera y última parte agrupa los resultados de DRX y el análisis semicuantitativo de la evolución de las fases cristalinas en el tiempo y su contribución en la determinación del tiempo de fraguado de la pasta.

#### 1. RESULTADOS GENERALES

##### 1.1 PRUEBA INICIAL DEL DISPOSITIVO

En cada monitoreo los datos de la amplitud del voltaje se adquirieron a intervalos de tiempo de 2 segundos. En una prueba inicial se midió la señal  $V_{rms}$  de la onda sonora sin pasar por el medio cementante, únicamente hay interacción con el portamuestra fijo sobre la base soporte. Esta prueba es utilizada para determinar el ruido provocado por los diferentes elementos del dispositivo durante 8 horas, que es el rango aproximado de trabajo cuando se monitorea pastas de cemento Portland. Esta prueba es un indicativo de los posibles errores generados en la medición.

Como se observa en la figura 4.1, el dispositivo arroja una respuesta lineal con pendiente nula, con ligeras fluctuaciones mucho menores a 1 mV después de seis horas, pero tal como sucede en otros equipos de medición existen factores que condicionan dicho resultado, para este caso particular podemos suponer que la oscilación de los datos alrededor del valor medio corresponde al ruido generado por

causas internas o externas al sistema de medición, como pueden ser: caídas momentáneas en la corriente, calentamiento de alguno de los instrumentos, características propias de cada elemento (sensibilidad, resolución, etc.), ondas sonoras exteriores percibidas por el receptor, etc.

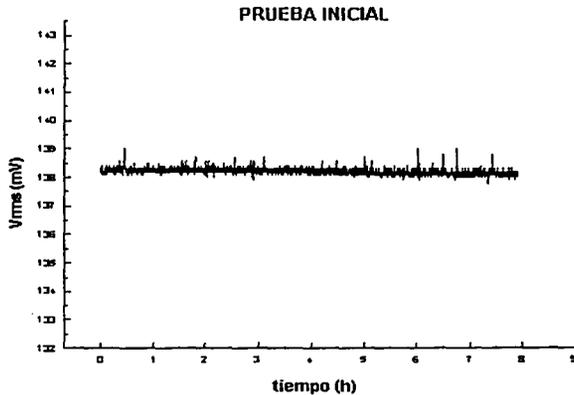


Figura 4.1 Respuesta del dispositivo de medición.

El análisis estadístico de los datos de la prueba inicial demuestra que el valor de mayor frecuencia corresponde a 138.2 mV, con un orden de aparición de 6186 puntos de un total de 14284 puntos de amplitud de voltaje. Se registro un valor mínimo de 137.79 mV y un máximo de 139.01 mV. La distribución normal de los datos se observa en la figura 4.2, el eje de ordenadas indica la frecuencia del valor de voltaje indicado en cada línea. La media  $\bar{X}$  es igual a 0.13822 y la desviación estándar es de  $9.5385 \times 10^{-5}$ , de lo cual existe una probabilidad del 95 % de tener valores en la medición dentro de un intervalo igual a  $\bar{X} - 2\sigma < X < \bar{X} + 2\sigma$ , o bien, en cifras de volts:  $0.13802 < 0.13822 < 0.13841$ , como lo indica la distribución normal obtenida. De aquí se considera por lo tanto un error en las mediciones despreciable.

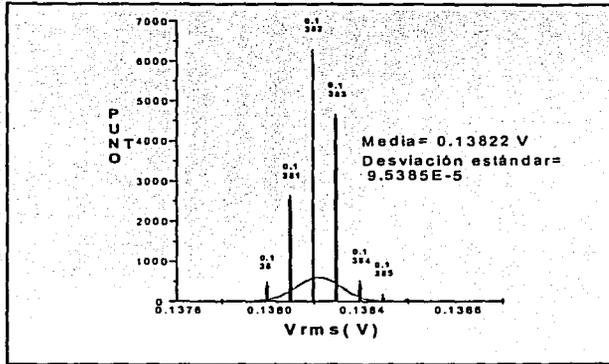


Figura 4.2 Distribución Normal de los datos de amplitud de voltaje de la prueba inicial.

## 1. 2 TEMPERATURA Y HUMEDAD

Los datos de temperatura y humedad fueron tomados al comienzo de cada prueba, la tabla 4.1 condensa estos valores.

Tabla 4.1 Datos de Temperatura y humedad al inicio de cada prueba.

Relación L/P	No. Prueba Pasta cementante	1	2	3
		Temperatura (°C) Humedad (%)	Temperatura (°C) Humedad (%)	Temperatura (°C) Humedad (%)
A	Cemento Portland	24	25	25
		39	34	34
B	Cemento Portland Blanco	25		
		32		
C	Yeso	25	25	25
		34	31	32
D	Biocemento	21	22	
		51	50	
E	Biocemento	22		
		50		

Como podemos observar la humedad relativa del ambiente cuando se realizaron las pruebas con cemento Portland y yeso es muy baja, lo que indica una elevada evaporación de agua en la superficie que pudiera provocar una hidratación inhomogénea y la presencia de más huecos en el interior. Las condiciones de temperatura ambiente en todas las pruebas son favorables, con una máxima de 25°C todavía dentro del rango 20° a 27.5° C establecido en estas pruebas.

## 2. GRÁFICAS OBTENIDAS Y AJUSTE MATEMÁTICO

### 2.1 CEMENTO PORTLAND

Se probaron cuatro muestras de cemento Portland preparadas con el protocolo descrito en el capítulo 3, las muestras tomaron la forma del portamuestra con un espesor de 0.6 cm. Los datos obtenidos de  $V_{rms}$  vs.  $t$  se presentan en la figura 4.3.

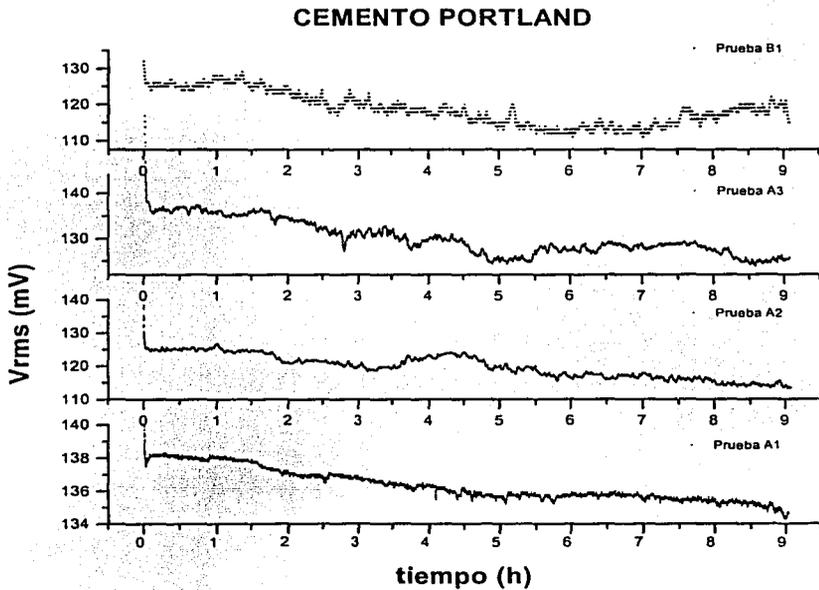


Figura 4.3 Gráficas  $V_{rms}$ - $t$  de cementos Portland.

Los resultados mostrados en la figura 4.3 indican una clara diferenciación de las clases de cementos, la similitud en el arreglo de los datos demuestra que las curvas A1, A2 y A3 corresponden al cemento Portland gris, y la B1 al cemento Portland blanco. Sin embargo, se observa una sola tendencia en la atenuación del sonido para las cuatro pruebas, coincidiendo con el comportamiento equivalente de ambos materiales durante la hidratación aunque difieran en su composición química.

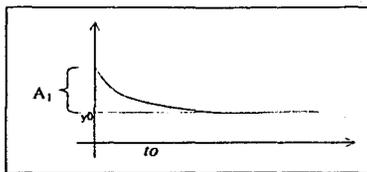
Las pruebas con cemento Portland gris muestran un mismo patrón en su conducta, pero con diferencias muy marcadas que se atribuyen a factores experimentales de mezclado, temperatura, humedad, caídas en la corriente de suministro, etc. que pueden ser detectadas fácilmente por el receptor en la salida, y que se reflejan también en las intensidades  $V_{rms}$ . En este caso se refiere a las gráficas A2 y A3 por su parecido dado que se realizaron a las mismas condiciones de temperatura y humedad.

Los datos obtenidos presentan un decaimiento en la amplitud, que de acuerdo a la teoría se han ajustado a una función exponencial  $y = y_0 + A_1 e^{-(t/t_0)}$ . En la tabla 4.2 se resumen las funciones y los factores de correlación obtenidos.

**Tabla 4.2 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de cemento Portland.**

Prueba	Ajuste matemático Función decaimiento exponencial	Factor de correlación (fc)
A1	$V_{rms} = 134.61 + 3.99 e^{-(t/4.50)}$	0.96364
A2	$V_{rms} = 114.94 + 13.04 e^{-(t/3.47)}$	0.8696
A3	$V_{rms} = 124.85 + 14.04 e^{-(t/3.72)}$	0.92013
B1	$V_{rms} = 114.36 + 14.8 e^{-(t/2.84)}$	0.845

En el modelo  $y = y_0 + A_1 e^{-(t/t_0)}$ ,  $A_1$  indica la amplitud máxima relativa a un mínimo  $y_0$ . Cuando  $t = t_0$  la amplitud  $A_1$  caerá un 63.21% de su valor inicial.



En la figura 4.4 se muestra la curva que reproduce el mejor acercamiento de los datos a la función decaimiento exponencial, como lo indica el factor de correlación ( $r_c$ ) reportado en la tabla 4.2.

### CEMENTO PORTLAND

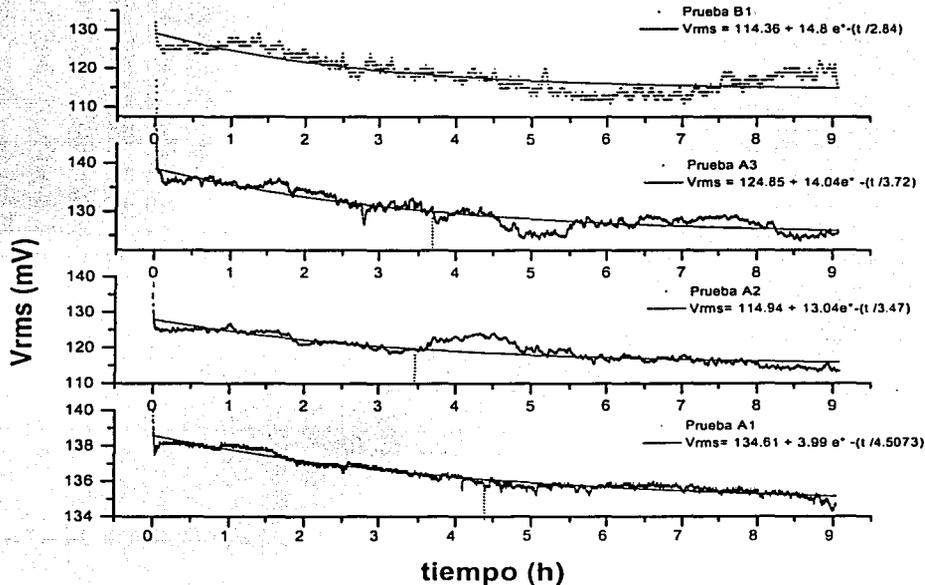


Figura 4.4 Funciones exponenciales ajustadas a los datos de cemento Portland.

Aunque los factores de correlación no son muy elevados y diferentes en cada curva, proporcionan una referencia clave al determinar el tiempo de relajación  $t = t_0$  cuando la exponencial se reduce a  $e^{-1}$ ; probablemente la mejor aproximación de este tiempo es el obtenido en la prueba A1 con una correlación de 0.96 y un tiempo de relajación de 4.5 horas, que como se puede ver en la figura 4.5 es el comienzo de un periodo estable más largo en la amplitud de voltaje, y que coincide con las consideraciones del estado fraguado. Para esta gráfica se deduce un tiempo inicial de fraguado ( $t_i$ ) de 4.7 h y uno final ( $t_f$ ) de 8 h.

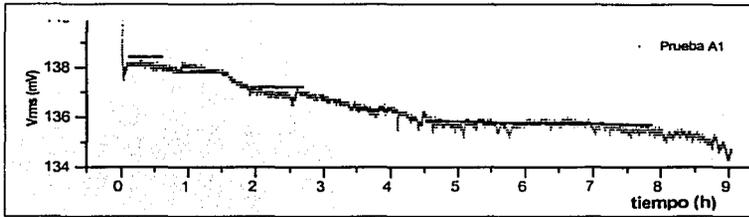


Figura 4.5 Prueba A1,  $t_i = 4.7$  h y  $t_f = 8$  h.

Haciendo el mismo análisis para la prueba A2 y considerando que se tiene un  $f_c = 0.8696$  y un tiempo  $t_0 = 3.47$  h, se observa de la figura 4.6 que los periodos estables en la oscilación de la señal aparecen casi en las posiciones encontradas en la prueba A1. Y, a pesar que el ajuste esté un poco alejado de la realidad, el tiempo  $t_0$  señala un estado igualmente de reacciones constantes, que sin duda no puede ser de fraguado porque es muy pequeño. Las líneas superpuestas en la gráfica marcan un rango extenso entre  $\sim 4.8$  h y 8 h.

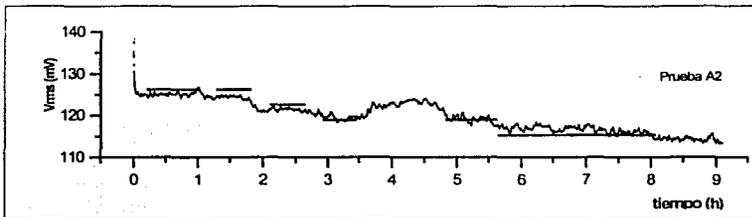


Figura 4.6 Prueba A2,  $t_i = 4.8$  h y  $t_f = 8$  h.

Los resultados de la prueba A3 son más complicados de analizar, la función exponencial correspondiente tiene un  $fc = 0.92$  que la hace más confiable al 0.86 de A2, aún así los tiempos  $t_0$  calculados son muy similares, en este caso a las 3.72 horas se señala la relajación, que tampoco se ajusta con las condiciones de fraguado. En la figura 4.7 se observan los intervalos menos variables y los que se adjudican al fraguado para esta gráfica.

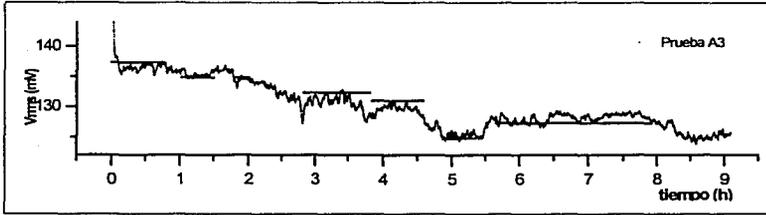


Figura 4.7 Prueba A3,  $t_i = 5.5$  h y  $t_f = 7.8$  h.

Finalmente, de la gráfica B1 del cemento blanco se encuentra una respuesta aproximadamente constante en la medición entre las 4.5 y 7.5 horas, que comparado con los valores deducidos de la función matemática, un  $t_0$  de 2.84 h y una correlación de 0.84, no se encuentra relación con el rango de amplitud invariable observada en la figura 4.8.

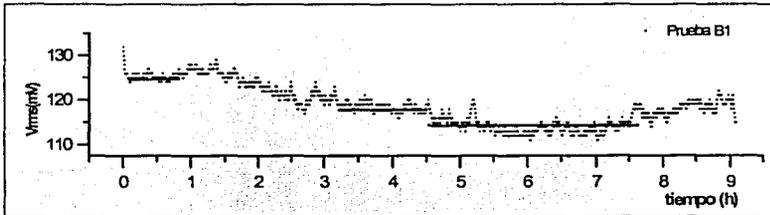


Figura 4.8 Prueba B1,  $t_i = 4.5$  h y  $t_f = 7.5$  h.

Agrupando los resultados del análisis anterior, se determinaron los valores promedio del tiempo inicial y final de fraguado en las pruebas de cemento Portland gris, como  $t_i = 5$  h y  $t_f = 7.93$  h. Mientras que para la muestra representativa de cemento blanco éstos tiempos son semejantes. Ver tabla 4.3.

Tabla 4.3 Tiempos de fraguado determinados para cemento Portland.

Prueba	A1	A2	A3	Apromedio	B1
$t_i$ (h)	4.7	4.8	5.5	5	4.5
$t_r$ (h)	8	8	7.8	7.93	7.5

## 2.2 YESO

Se probaron tres muestras de yeso preparadas con el protocolo descrito en el capítulo 3, las muestras de forma cilíndrica mostraron un espesor de 0.7 cm. En la figura 4.9 se observa la distribución de los datos generada por las pruebas de yeso C1, C2 y C3.

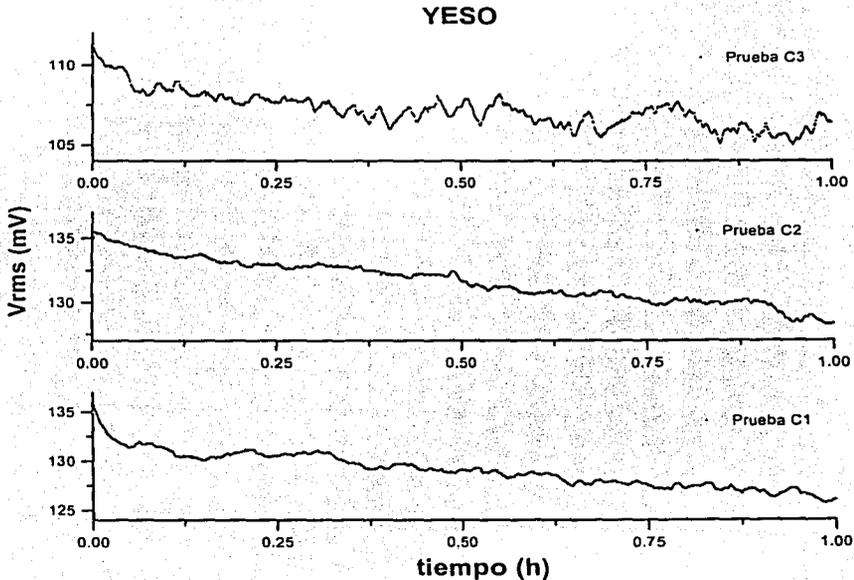


Figura 4.9 Gráficas obtenidas en las pruebas de yeso.

Las gráficas de la figura 4.9 presentan el mismo comportamiento en la atenuación de la señal y nuevamente al igual como sucedió para cemento Portland cada prueba se ve diferenciada en la distribución de los datos. Los cambios relativos de amplitud se ven minimizados en el yeso que en cemento Portland, aunque cabe destacar que los intervalos de tiempo de muestreo para este último son de 9 horas. Debido al fraguado rápido del yeso el rango de medición se reduce a 1 hora. Es posible también, observar una mayor semejanza entre C1 y C2, tanto en las intensidades  $V_{rms}$ , como en la pendiente de las curvas, que en este caso no se pueden atribuir a las condiciones ambientales de temperatura y humedad porque sus valores son muy similares para las tres pruebas. Las diferencias observadas seguramente son gobernadas por otros factores experimentales.

Los datos obtenidos de  $V_{rms}$  vs.  $t$  se ajustaron al modelo exponencial utilizado para cemento Portland. En la tabla 4.4 se tienen las aproximaciones matemáticas, de las cuales se obtienen tiempos de relajación ( $t_0$ ) y correlaciones ( $fc$ ) diferentes en cada caso. Es notable que tales ajustes no son representativos en el comportamiento de fraguado de este material porque los tiempos  $t_0$  calculados caen fuera del rango de mediciones en 1.9 y 5.21 horas, aunque las correlaciones sean elevadas. En este caso los mecanismos de precipitación de los componentes anhidros se llevan a cabo mediante otra cinética de hidratación, los cuales originan un estado de fraguado muy breve que dura sólo unos cuantos minutos en el que se puede manipular la pasta. La fase de fraguado posiblemente situada en el equilibrio de la disolución hace que se perciba en las curvas como cambios invariables de amplitud de la onda sonora, ver figuras 4.10 y 4.11.

Tabla 4.4 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de yeso.

Prueba	Ajuste matemático Función decaimiento exponencial	Factor de correlación ( $fc$ )
C1	$V_{rms} = 117.81 + 14.50 e^{-(t/1.9)}$	0.9623
C2	$V_{rms} = 101.71 + 3.29 e^{-(t/5.21)}$	0.9821
C3	$V_{rms} = 106.1 + 3.75 e^{-(t/0.307)}$	0.8681

## YESO

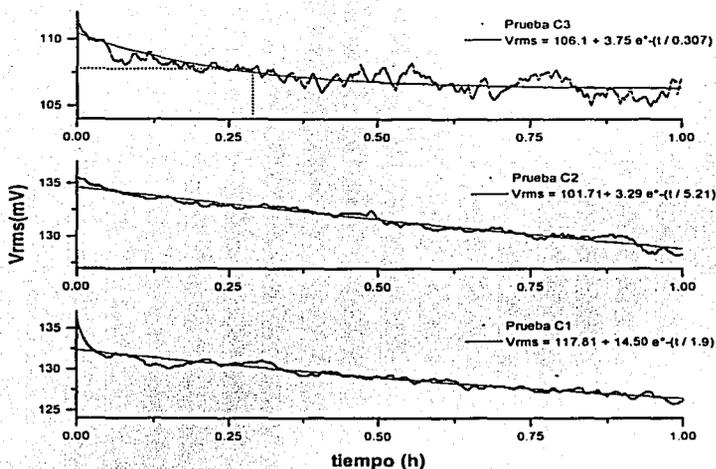


Figura 4.10 Funciones exponenciales ajustadas a los datos obtenidos de yeso.

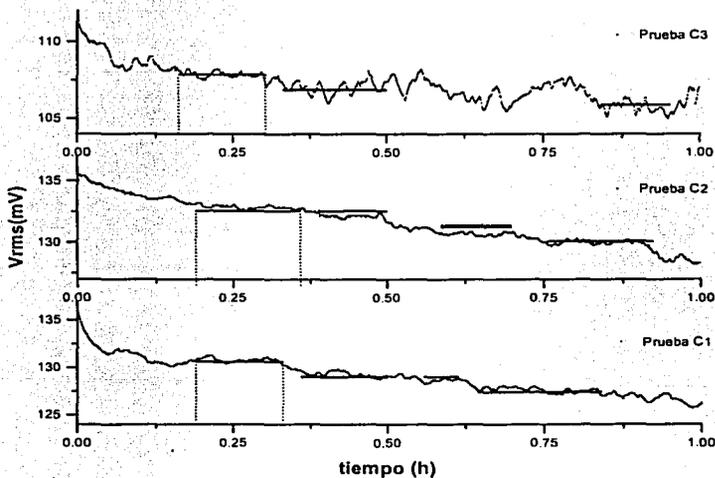


Figura 4.11 Rangos de mínima variación en la amplitud e intervalo relativo a la fase de fraguado.

De la prueba C3, se puede rescatar un acierto en el tiempo de relajación de 0.307 h o 18.42 minutos que como se ve de la figura 4.11 señala el final de un primer intervalo invariable en la amplitud, mismo que es repetitivo en las pruebas C1 y C2. Mediante el análisis de las curvas y de acuerdo con el criterio de selección establecido en los párrafos anteriores sobre el periodo de fraguado de este material, se tomara el primer rango como característico a dicho estado por ser iterativo en las tres pruebas.

Por lo tanto los valores promedio de los tiempos inicial y final de fraguado para las pastas de yeso se muestran en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5 Tiempos de fraguado determinados para yeso.**

Prueba	C1	C2	C3	$C_{\text{promedio}}$ (h)	$C_{\text{promedio}}$ (min)
$t_i$ (h)	0.196	0.195	0.172	0.1876	11.256
$t_f$ (h)	0.332	0.363	0.299	0.331	19.87

### 2.3 BIOCEMENTO

Se probaron tres pastas de biocemento D1, D2 y E1 enunciadas en las tablas 3.2 y 4.1. Se prepararon como se describió en el capítulo 3. Las probetas tomaron la forma del portamuestra y dimensiones de 1 cm de diámetro con 1cm de espesor.

Las gráficas obtenidas en las pruebas de biocemento señalan una vez más diferenciación de los materiales, ver figura 4.12. Se observa que D1 y D2 son muy similares en su comportamiento, mientras que la curva de la prueba E1 es continua y totalmente ajena a éstas. La primera causa que favorece éstas diferencias, es la composición de cada pasta, asociada en este caso, a la uniformidad que presenta el mecanismo disolución-precipitación en la pasta E1 por el acelerante (citrato de sodio) contenido en su composición.

El ajuste matemático de los datos no muestra vínculo entre  $f_c$  y  $t_0$  para cada prueba. No obstante, éstos últimos indican regiones límite en la variación de la amplitud.

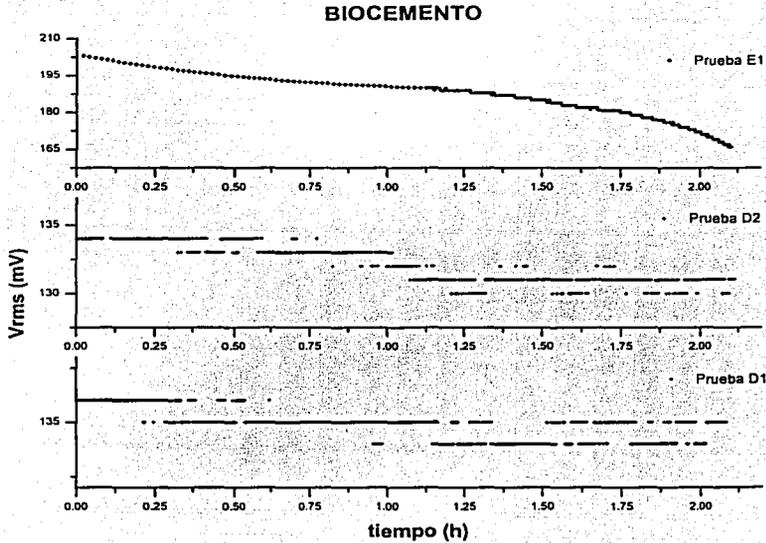


Figura 4.12 Gráficas obtenidas de las pruebas de biocementos.

Los datos de la prueba E1 no se ajustan totalmente a un modelo exponencial, sin embargo se encontró que un primer intervalo de la gráfica tiene una aproximación casi exacta, con una correlación del 99.6 %. La tabla 4.6 resume ésta información.

Tabla 4.6 Función exponencial y factor de correlación en pruebas de biocementos.

Prueba	Ajuste matemático Función decaimiento exponencial	Factor de correlación ( $r_c$ )
D1	$V_{rms} = 134.32 + 1.99e^{-t/0.65}$	0.7724
D2	$V_{rms} = 127.44 + 7.26 e^{-t/2.27}$	0.9093
E1	1°. Intervalo: 0- 1.124 h $V_{rms} = 186.67 + 16.88e^{-t/0.689}$ 2°. Intervalo: 1.124-2.10 h No es ajuste tipo decaimiento exponencial	0.996

Como se puede observar en las figuras 4.13 y 4.14, los resultados obtenidos de la aproximación matemática y el análisis de mínima variación en la amplitud no muestran relación considerable, salvo en la gráfica D1 donde el tiempo calculado de 0.65 h marca el inicio de un periodo estable.

El análisis de amplitud en las gráficas D1 y D2 superpone regiones estables en rangos de tiempo parecidos, que de acuerdo con la velocidad de reacción y al mecanismo de fraguado reportado para biocementos se clasifican como sigue. Un primer rango corresponde al fraguado donde se constituye la hidratación-disolución de los componentes o formación de gel; un segundo rango con fluctuaciones en la amplitud que podrían atribuirse al inicio de la precipitación y aglomerados de gel; un tercer rango de poca disolución y aumento en la precipitación; un cuarto rango de precipitación y entrecruzamiento; y un quinto rango de formación de microestructura con agujas entrecruzadas, algunos poros de gel, que macroscópicamente revelan manipulación nula y endurecimiento.

Los resultados obtenidos en la prueba E1 son los que más se acercan a la teoría propuesta para la determinación de los tiempos de fraguado, se observa un decaimiento totalmente exponencial donde el tiempo de retardo o de relajación anuncia que la amplitud de presión sonora ha caído por efectos de viscosidad en la pasta por la presencia de un cuerpo relativamente coloidal, asociado al final del fraguado. Después de pasar por  $t_0=0.689$  h la amplitud de voltaje cae en un periodo muy pequeño de estabilidad entre 1 h y 1.12 h, que no puede pertenecer al fraguado de la pasta y que prosigue con un decaimiento aún mayor en la amplitud debida a la morfología que ha tomado la microestructura.

A partir del análisis anterior, sólo es posible diferenciar el término del fraguado. En la tabla 4.7 se agrupan los resultados de tiempos de fraguado para biocementos.

**Tabla 4.7 Tiempos de fraguado determinados para biocementos.**

Prueba	D1	D2	$D_{promedio}$ (h)	$D_{promedio}$ (min)	E1(h)	E1 (min)
$t_i$ (h)	0	0	0	0	0	0
$t_r$ (h)	0.208	0.3125	0.26025	15.615	0.689	41.34

BIOCEMENTO

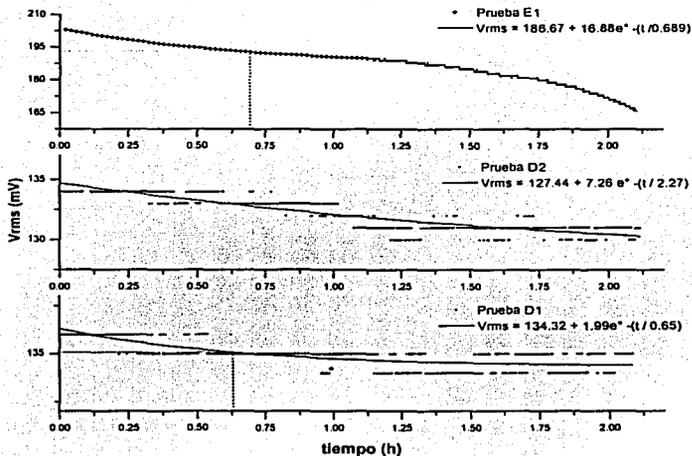


Figura 4.13 Ajuste matemático de la distribución de los datos de bioceamentos.

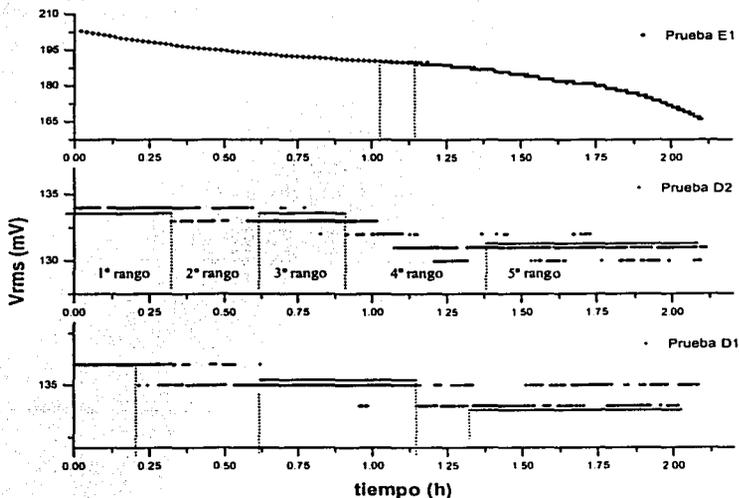


Figura 4.14 Rangos de mínima variación en la amplitud de pruebas de bioceamentos.

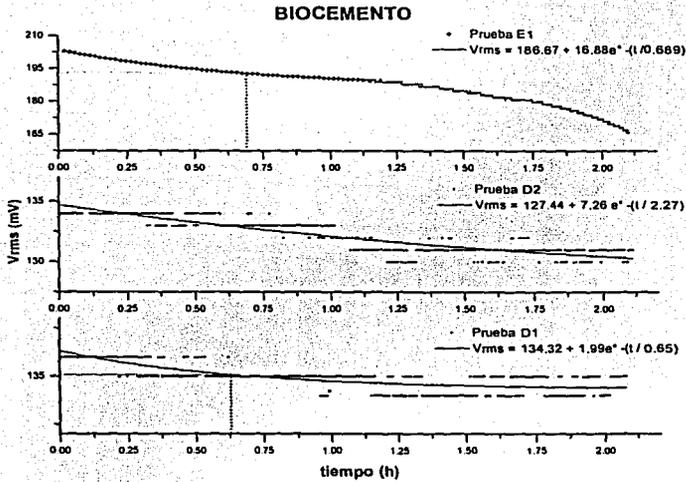


Figura 4.13 Ajuste matemático de la distribución de los datos de biocementos.

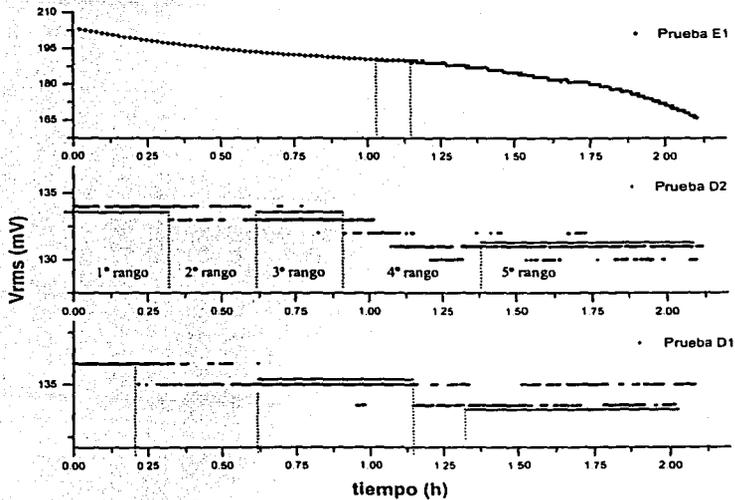


Figura 4.14 Rangos de mínima variación en la amplitud de pruebas de biocementos.

Como se puede observar en las figuras 4.13 y 4.14, los resultados obtenidos de la aproximación matemática y el análisis de mínima variación en la amplitud no muestran relación considerable, salvo en la gráfica D1 donde el tiempo calculado de 0.65 h marca el inicio de un periodo estable.

El análisis de amplitud en las gráficas D1 y D2 superpone regiones estables en rangos de tiempo parecidos, que de acuerdo con la velocidad de reacción y al mecanismo de fraguado reportado para biocementos se clasifican como sigue. Un primer rango corresponde al fraguado donde se constituye la hidratación-disolución de los componentes o formación de gel; un segundo rango con fluctuaciones en la amplitud que podrían atribuirse al inicio de la precipitación y aglomerados de gel; un tercer rango de poca disolución y aumento en la precipitación; un cuarto rango de precipitación y entrecruzamiento; y un quinto rango de formación de microestructura con agujas entrecruzadas, algunos poros de gel, que macroscópicamente revelan manipulación nula y endurecimiento.

Los resultados obtenidos en la prueba E1 son los que más se acercan a la teoría propuesta para la determinación de los tiempos de fraguado, se observa un decaimiento totalmente exponencial del tiempo de retardo o de relajación anuncia que la amplitud de presión sonora ha caído por efectos de viscosidad en la pasta por la presencia de un cuerpo relativamente coloidal, asociado al final del fraguado. Después de pasar por  $t_0=0.689$  h la amplitud de voltaje cae en un periodo muy pequeño de estabilidad entre 1 h y 1.12 h, que no puede pertenecer al fraguado de la pasta y que prosigue con un decaimiento aún mayor en la amplitud debida a la morfología que ha tomado la microestructura.

A partir del análisis anterior, sólo es posible diferenciar el término del fraguado. En la tabla 4.7 se agrupan los resultados de tiempos de fraguado para biocementos.

Tabla 4.7 Tiempos de fraguado determinados para biocementos.

Prueba	D1	D2	$D_{promedio}$ (h)	$D_{promedio}$ (min)	E1(h)	E1 (min)
$t_i$ (h)	0	0	0	0	0	0
$t_f$ (h)	0.208	0.3125	0.26025	15.615	0.689	41.34

### 3. RESULTADOS DEL MONITOREO *IN SITU* POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas realizados en las pastas a diferentes edades permiten obtener una visión global de la evolución relativa a las fases cristalinas identificadas en cada difractograma. Se ha comprobado de forma cualitativa, la formación o disolución de algunos de los componentes con la elevación o disminución, respectivamente, en las intensidades de los picos patrón.

Mediante un análisis cuantitativo se grafican los cambios en la intensidad de las fases cristalinas con el tiempo. Se registra también la evolución de la fase amorfa al calcular el área que la caracteriza en cada difractograma. Cabe destacar que este análisis cuantitativo supone que la intensidad patrón de cada componente es proporcional a la cantidad presente cuando se considera igual absorción en toda la mezcla cristalina[27].

El porcentaje de cristalinidad de cada componente es calculado con la proporción entre las intensidades patrón de una sola fase ( $I_j$ ) y la suma total de intensidades presentes en el difractograma,  $I_{j_n}$ , de acuerdo a lo siguiente:

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{I_j}{\sum I_j} \times 100$$

donde:  $j = a, b, c, d, \dots, j$  son las fases presentes en el sistema cristalino.

$I_j = \sum I_{j_n}$ , suma de las intensidades patrón de una fase, por ejemplo para una fase a:

$$I_a = \sum I_{a_n} = I_{a_1} + I_{a_2} + I_{a_3} + I_{a_n}$$

Y,  $\sum I_j = I_a + I_b + I_c + \dots I_i$ ...es la suma de las intensidades de todos los componentes presentes.

### 3.1 CEMENTO PORTLAND

En la figura 4.15 se observa el desarrollo de las fases cristalinas en la pasta de cemento Portland gris a diferentes tiempos 0 min, 45 min, 1 h 30 min, 2h, 3h 30 min, 4h 30 min, 5 h, 6 h, 2 días en forma de pastilla y en forma de polvos a 1 mes.

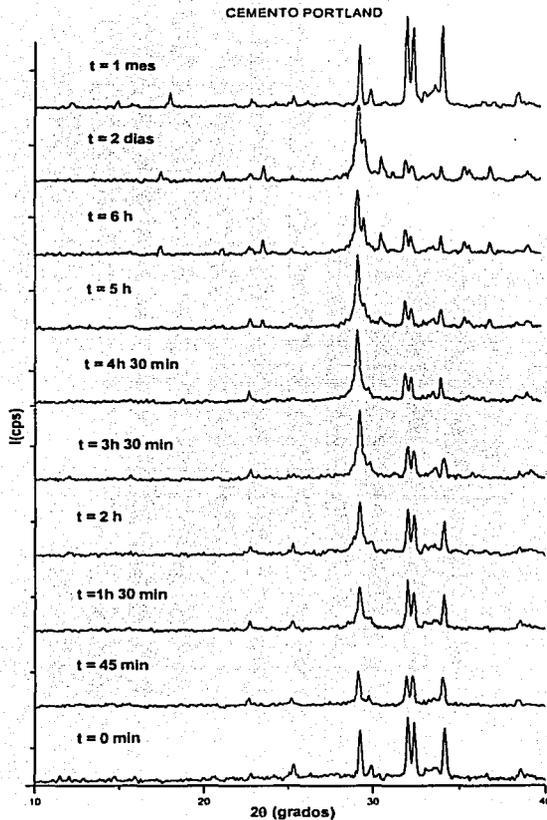
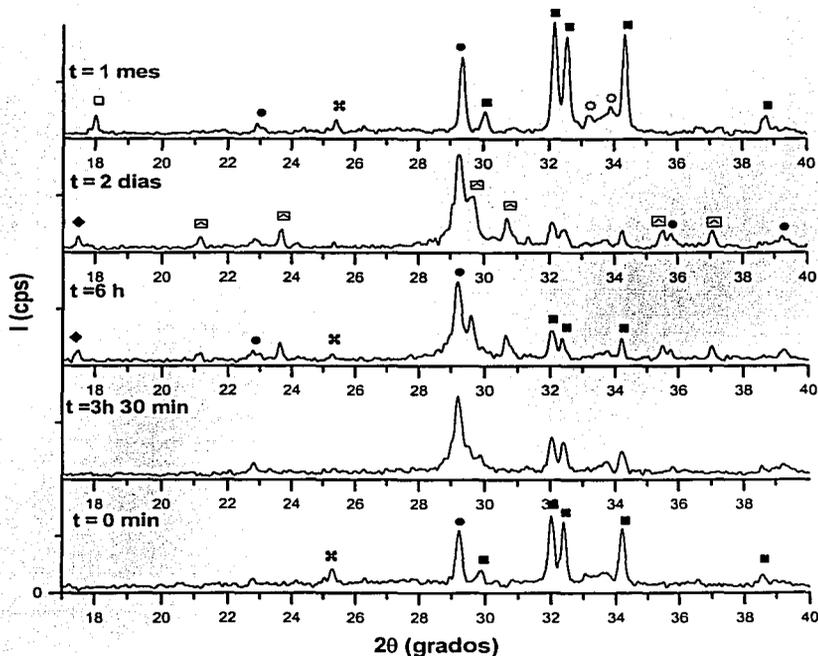


Figura 4.15 Difractogramas a distintos tiempos de reacción del cemento Portland.

Como observa en los resultados de difracción de la figura 4.16. La formación de nuevas fases es generada tanto por reacciones de hidratación como por reacciones entre compuestos y reacciones con el  $\text{CO}_2$  del ambiente. Las fases de mayor constitución son Brownmillerita- $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ , Silicato cálcico- $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , Calcita- $\text{CaCO}_3$ , Arcanita- $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ . El yeso y otros compuestos menores también se detectaron con muy baja intensidad en sus picos.



- 13-0272(N)-Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate- $\text{Ca}_{52}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ /
- 30-0226(\*)-Brownmillerite, syn- $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ -Y:27.74%-dxb:1.-WL:1.5406-Orthorhombic-
- 05-0586(\*)-Calcite, syn- $\text{CaCO}_3$ -Y:60.47%-dxb:1.-WL:1.5406-Rhombohedral-
- ⊠ 24-0703(D)-Arcanite- $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Y:3.71%-dxb:1.-WL:1.5406-Orthorhombic-
- ◆ 42-0551(\*)-Calcium Silicate- $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Y:61.86%-dxb:1.-WL:1.5406-Monoclinic-
- 22-0633(D)-Melanterite, syn- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Y:10.16%-dxb:1.-WL:1.5406-Monoclinic-
- ⊞ 06-0226(D)-Anhidrite, syn- $\text{CaSO}_4$ -Y:12.82%-dxb:1.-WL:1.5406-Orthorhombic-

Figura 4.16 Principales fases cristalinas en la hidratación del cemento Portland.

En el estudio cuantitativo se toman como referencia, las principales fases cristalinas y la fase amorfa. La gráfica de la figura 4.17 presenta los porcentajes calculados en cada difractograma.

El silicato cálcico  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , como se ha visto es el principal componente de reacción en un cemento portland normal, en este caso está contenido mayormente en el sistema  $\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  y como silicato tricálcico hidratado C-S-H en forma amorfa.

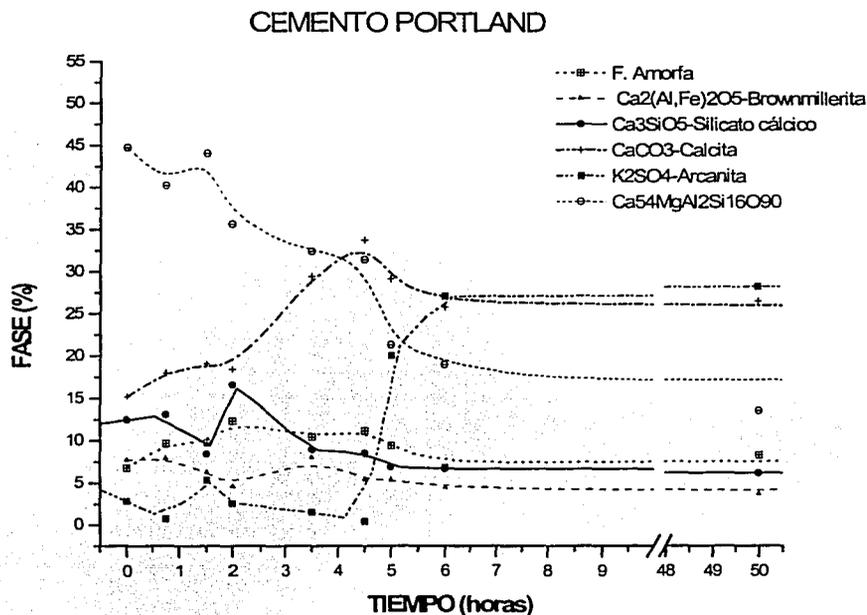
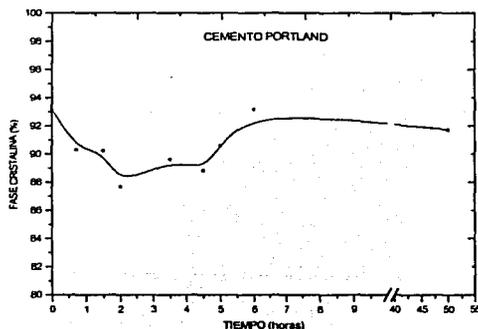


Figura 4.17 Presencia de fases cristalinas vs. tiempo, en pastas de cemento Portland.

La Brownmillerita- $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$  o fase ferrita es una solución sólida perteneciente al clínker de cemento portland comercial [10], como se observa en los difractogramas ésta desaparece posiblemente en la reacción con arcanita y agua para formar Melanterita o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , o bien, contribuye a la fase silicatos de magnesio ( $\text{Ca}_{25}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ). Éstos últimos corresponden al grupo de asbestos, originalmente son materiales fibrosos que mantienen a las partículas de cemento en suspensión durante el filtrado del agua, proporcionan resistencia mecánica y protegen contra agentes corrosivos[28].

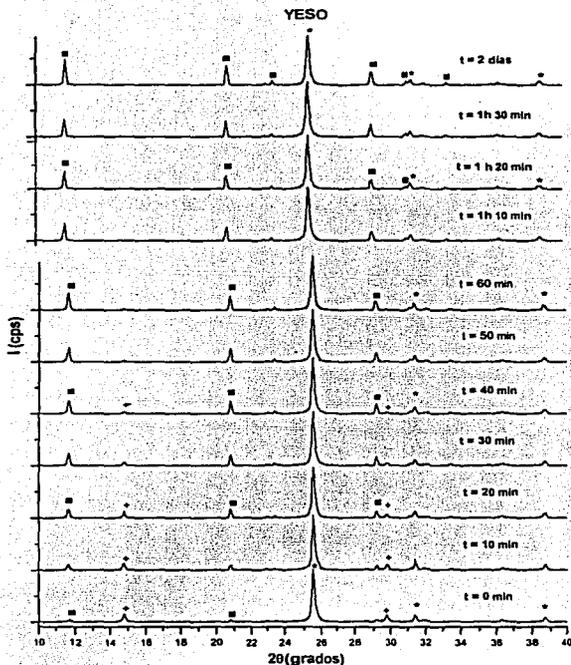
La Calcita- $\text{CaCO}_3$ , se forma por acción del  $\text{CO}_2$  dando una consistencia temprana a la superficie de la pasta. La arcanita- $\text{K}_2\text{SO}_4$ , al contrario que el yeso actúa como un acelerante, incrementa la velocidad de hidratación y por ende el fraguado en el periodo temprano[29]. En la figura 4.17 se observa una reactividad mayor en las primeras horas, mientras que, entre 6 h y dos días no existen diferencias significativas. De aquí se concluye que los productos cristalinos se han obtenido casi totalmente en 6 h. La fase amorfa se vincula directamente al gel coloidal formado principalmente por C-S-H en la fase de fraguado, el porcentaje máximo es ~ 12 % y se localiza entre 2 y 3h. Sin embargo, en un rango de 0.5 a 5.5 h se tienen los niveles más bajos de cristalinidad, como se observa en la figura 4.18. Con éste análisis se deduce que el periodo de fraguado se encuentra en un rango promedio de 0.5 a 5.5 h.



**Figura 4.18** Porcentaje cristalinidad en cada difractograma. La cristalinidad en el periodo de fraguado es pobre, por el contenido de gel coloidal. No obstante la curva muestra que las fases formadas son principalmente cristalinas.

## 3.2 YESO

En la figura 4.19 se observan los difractogramas para distintos tiempos de reacción del yeso. Se observan dos fases iniciales, una anhidra,  $\text{CaSO}_4$ , y otra hidratada o basanita, que al mezclarse con agua dan lugar a la formación de yeso. Las intensidades en los picos revelan este proceso.



■33-0311(\*)-Gypsum, syn- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Y:31.42%-dxb:1.-WL:1.5406-Monoclinic-  
 \*39-0617(D)-Bassanite, syn- $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ -Y:24.89%-dxb:1.-WL:1.5406-Monoclinic-  
 \*37-1498(\*)-Anhydrite, syn- $\text{CaSO}_4$ -Y:63.85%-dxb:1.-WL:1.5406-Orthorhombic-

Figura 4.19 Difractogramas a diferentes tiempos en la reacción de hidratación del yeso.

El análisis cuantitativo de la pasta de yeso, graficado en la figura 4.20 indica el porcentaje de las fases presentes y la clara evolución cristalina del yeso. Las fases cristalinas basanita y anhidrita se hidratan para precipitar en yeso y formar la microestructura de fibras entrecruzadas.

Una parte de la anhidrita permanece sin reaccionar hasta los dos días, mientras que la basanita ha desaparecido completamente. Después de una hora de reacción la anhidrita se intercambia a yeso proporcionalmente, aproximadamente a las 7 horas éstos alcanzan un equilibrio en porcentaje cristalino. La tendencia lineal en la evolución de la reacción yeso-anhidrita, presupone que después de dos días continuará la precipitación. De la figura 4.20 se puede ver que el porcentaje correspondiente a la fase amorfa es máximo hasta 15 minutos, luego disminuye y oscila entre valores pequeños, se hace constante y perdura hasta los dos días en un 5%.

El análisis anterior permite asociar este pequeño intervalo entre 0 y 15 minutos con el fraguado del yeso. La presencia de un 15 % de amorfo se asocia a la disponibilidad de la pasta para ser manipulada, aunque como se observa no terminan de efectuarse las reacciones de disolución - precipitación.

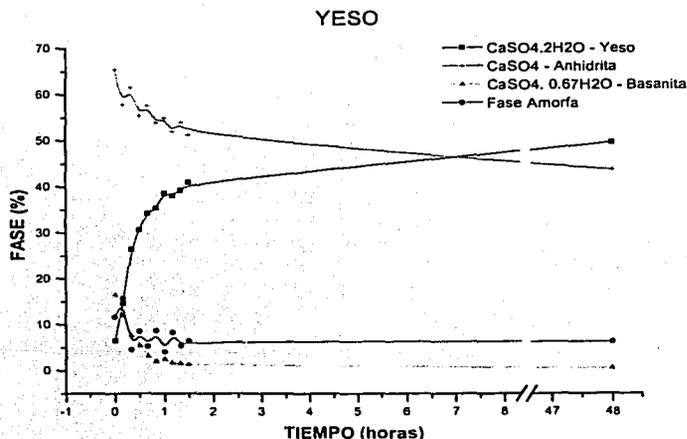


Figura 4.20 Porcentaje de fases, calculadas a partir de difractogramas a diferentes tiempos en pastas de yeso.

## 3.3 BIOCEMENTO

En la figura 4.21 se observan los difractogramas para distintos tiempos de reacción del bio cemento con formulación E. Los productos formados, son principalmente hidroxiapatita carbonatada (HAC)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ , pirofosfatos y silicatos de calcio, favorables en el desarrollo de tejido óseo. Sin embargo, se observa que otros compuestos carbonato de calcio, Whilockita, sulfato de calcio y monetita están presentes desde el inicio hasta el quinto día sin disolverse.

Como se sabe en el 58 % de la fase sólida es  $\alpha$ -TCP que al reaccionar con el agua debería obtener  $\text{Ca}_5(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$  o CDHA. La conversión a hidroxiapatita carbonatada es un indicativo de tres causas: pureza deficiente del  $\alpha$ -TCP, componentes poco solubles en las sales de fosfato  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  que provoquen una rápida precipitación de CDHA, y/o que la concentración de fosfato no sea la adecuada.

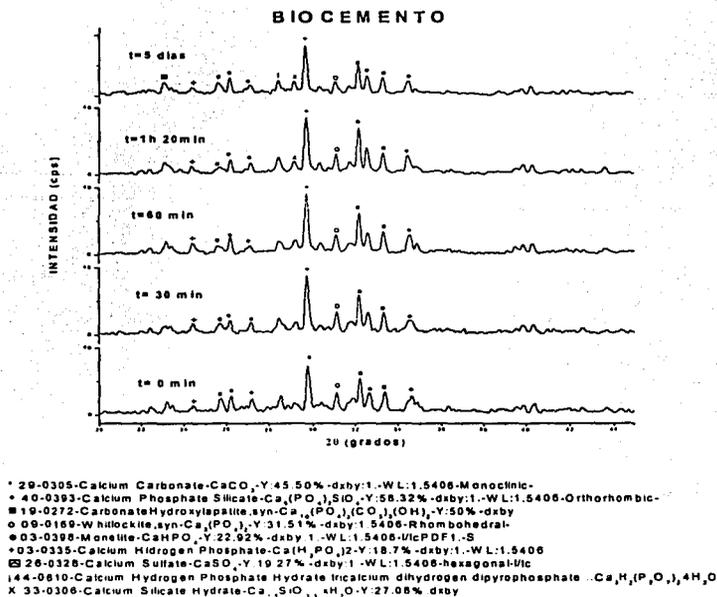


Figura 4.21 Fases cristalinas presentes en distintos tiempos de reacción del bio cemento.

Los resultados del estudio de DRX para biocementos a tiempos de monitoreo cada 5 minutos, indican un cambio despreciable en la intensidad de los picos en los primeros 20 minutos, comparado con los del yeso. En la figura 4.22 se observa esta pobre evolución cristalina. Sin embargo, se sabe que la pasta fragua en los primeros 15 minutos debido posiblemente a la precipitación temprana de HAC y a la mezcla de polvo-líquido sin reaccionar que causa fraguado falso.

La presencia de los materiales de partida y el escaso desarrollo de los productos de reacción, hace que el estudio cuantitativo sea omitido en este caso en particular, por ser poco ilustrativo y de baja credibilidad. Sin embargo, se ha demostrado que el fraguado depende considerablemente de una composición química adecuada en las fases sólida y líquida y de relaciones L/P convenientes para que se de completamente la disolución-precipitación, de lo contrario se obtendrá un material no del todo cementante y carente de propiedades mecánicas en el endurecimiento.

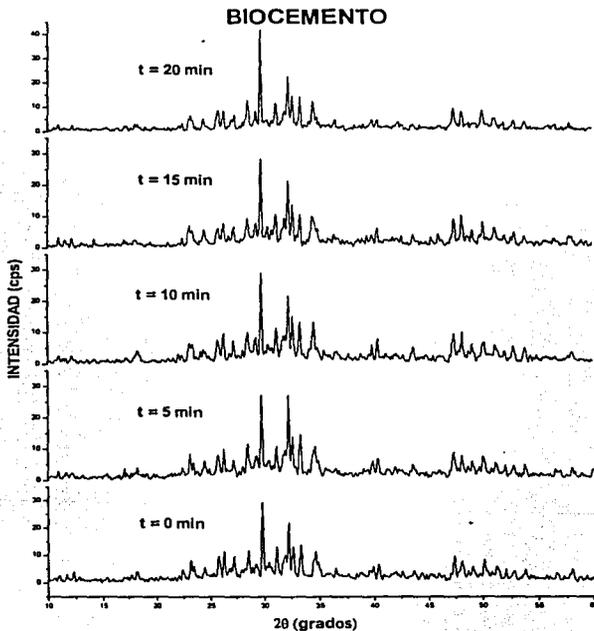


Figura 4.22 Difractogramas registrados en los primeros 20 minutos de reacción.

## 1. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En la tabla 4.8 se resumen los tiempos de fraguado reportados mediante técnicas tradicionales de indentación, los determinados mediante la técnica acústica y el estudio de difracción de rayos X.

Tabla 4.8 Tiempos de fraguado obtenidos por diferentes métodos.

MÉTODO DE MEDICIÓN	Cemento Portland			Yeso		Biocemento		
	Prueba	$t_i$	$t_f$	$t_i$	$t_f$	Prueba	$t_i$	$t_f$
Agujas de Gillmore	A y B	> 60 min	< 10 h	0 min	14 min	D	7.4 min	13.2 min
						E	16 min	55 min
Agujas de Vicat		> 45 min	< 6.25 h	-	-	-	-	-
Técnica Acústica	A	5 h	7.93 h	11.2 min	19.8 min	D	0	15.6 min
	B	4.5 h	4.5 h	-	-	E	0	41.3 min
Estudio de DRX	A	30 min	5 h	0 min	15 min	D y E	-	-

Como se observa en el resumen, los tiempos de iniciales  $t_i$  obtenidos mediante la técnica acústica para los tres materiales, se alejan completamente de los valores determinados por las técnicas de indentación y de DRX. Mientras que los tiempos finales  $t_f$  son similares en todos los métodos.

Las consideraciones sobre la técnica acústica se reflejan en la incertidumbre que se tiene al decidir por un tiempo inicial de fraguado, sin embargo el alcance acertado de los tiempos de finales de fraguado se refleja en la comparación con los obtenidos de la DRX.

El estudio de difracción comparado con los otros métodos es el de mayor credibilidad, o el que más se acerca a la teoría físico-química de los cementos, por lo cual se confirma que la técnica propuesta logra una buena precisión en las mediciones, al mismo tiempo que identifica la pérdida de manipulación de una pasta, como lo demuestran los  $t_f$  al ser semejantes con los obtenidos por agujas.

## Capítulo V

### A. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- La técnica acústica es un método alternativo y de mayor grado de precisión respecto a los instrumentos de medición tradicionales para determinar tanto el final del fraguado, como el periodo de máxima homogeneidad de una pasta hidratada (adjudicado como fraguado).
- El dispositivo de medición proporciona mayor información sobre los diferentes procesos, además del fraguado, que se presentan en las muestras cementantes. La curva característica  $V_{rms-t}$  de cada material demuestra que los cambios percibidos en la distribución de los puntos no son atribuibles al dispositivo, como se observa en la figura 4.1, sino que son efectos propios de la muestra hidratándose.
- Las gráficas obtenidas son repetitivas para cada material en estudio. Por lo tanto se confirma que cada pasta tiene su propio patrón de transmisión del sonido, a pesar que factores ambientales o experimentales que puedan intervenir durante la medición. Tal aseveración hace confiable el método propuesto.
- Mediante los estudios de DRX se ha determinado que la técnica acústica sí deduce el periodo de fraguado de un cemento. Las limitaciones hasta el momento se reducen a la elección de un inicio de fraguado (como concepto manejado por los métodos de identificación) ya que como se observó es difícil determinar. Sumado a esto que el mecanismo de fraguado marca la cinética de formación de los compuestos y por ende la respuesta acústica de cada material.

- Las consideraciones teóricas propuestas sobre el experimento son relativamente ideales, la caída en la amplitud de voltaje no es escalonada. Tal como se observó en los resultados la forma en la distribución de los datos proporciona más detalles de los esperados, que seguramente revelan la cinética de las reacciones de hidratación, también influenciados por factores experimentales como son: velocidad de mezclado, aditivos, condiciones ambientales, sensibilidad de los instrumentos, etc. y que determinan la respuesta que se obtendrá a la salida.
- El comportamiento de los datos  $V_{rms}$  vs.  $t$ , muestra que la atenuación del sonido al atravesar la pasta es del tipo decaimiento exponencial como se había previsto en las consideraciones del experimento. Las funciones exponenciales obtenidas son una referencia clave, pero no siempre indican el rango de regiones de fraguado que corresponden al rango más amplio de mínima variación en la amplitud de voltaje. Por lo tanto el ajuste matemático no contribuye significativamente en la determinación de tiempos de fraguado.
- El factor de correlación es un elemento importante para aceptar o rechazar un ajuste matemático, pero no decisivo en la información que proporcione el tiempo de relajación. No se puede aceptar un tiempo de relajación como tiempo de fraguado cuando tiene un valor fuera del rango de monitoreo, aunque la correlación sea mayor a 0.96.
- El tiempo de relajación en la mayoría de las pruebas coincidió con los intervalos de fraguado, sin embargo no tiene la certeza de ser un indicativo de inicio o fin de fraguado de cualquier pasta cementante.
- Aunque las técnicas de identificación sean relativamente empíricas proporcionan información cercana a la determinada en el estudio de cristalinidad, para cemento Pórtland y yeso. No obstante se debe recordar que para éstos últimos, el estudio de DRX ha comprobado la existencia de precipitados y su crecimiento con el tiempo de acuerdo a la teoría que los respalda. Mientras que para un biocemento recién diseñado, los resultados de fraguado reportados con las Agujas de Gillmore tienen ciertas limitaciones al reportar un endurecimiento falso (por los resultados obtenidos por DRX)

y que las hace poco confiables en la aprobación de un producto como cementante.

## B. INVESTIGACIONES FUTURAS

De acuerdo con las expectativas de este trabajo la búsqueda de un método que determine el fraguado de un biocemento aún queda lejos de concluir. Se proyecta determinar el tiempo de fraguado de un biocemento aún dentro del organismo, ya que la nueva generación de cementos óseos los hace inyectables pudiendo ser colocados en el sitio requerido sin abrir los tejidos del paciente. Es muy importante saber que un biocemento ha cumplido con su función ya que algunas veces el fraguado, el endurecimiento y la osteointegración se condicionan no solamente a una buena cementación, sino también a la predisposición fisiológica del paciente para aceptar el biomaterial.

Entre las investigaciones más próximas a realizar se encuentran:

- El estudio del comportamiento acústico de las pastas con respecto a los cambios de relación L/P, aditivos y acelerantes de la fase líquida y sólida.
- La búsqueda de la mejor respuesta de atenuación según la frecuencia del sonido (audible y ultrasonido) y la amplitud de la onda al interactuar con las pastas cementantes.
- Las propiedades repetitivas muestran que cada material tiene su propio patrón de transmisión del sonido, posiblemente se puede cuantificar un coeficiente de absorción para el estado de fraguado, tal como se realiza para materiales puramente homogéneos, para lo cual se deberán hacer estudios más exhaustivos que puedan relacionar los procesos físico-químicos y termodinámicos en la hidratación de la pasta con la absorción acústica de ésta
- Investigar el comportamiento acústico de una pasta de biocemento sumergido en un medio fisiológico, etc.

## APÉNDICE A

Composiciones típicas de fases en clínkers de cemento Portland (por ciento en peso) [9].

	Nota	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Alita	1	0.1	1.1	1	25.2	0.2	0	0.1	71.6	0	0	0.7
Belita	2	0.1	0.5	2.1	31.5	0.2	0.1	0.9	63.5	0.2	0	0.9
Aluminato (cúbico)	3	1.0	1.4	31.3	3.7	0	0	0.7	56.6	0.2	0	5.1
(ortorrómbico)	4	0.6	1.2	28.9	4.3	0	0	4	53.9	0.5	0	6.6
(bajo en Fe)	5	0.4	1	33.8	4.6	0	0	0.5	58.1	0.6	0	1
Ferrita	6	0.1	3.0	21.9	3.6	0	0	0.2	47.5	1.6	0.7	21.4
Ferrita (bajo en Al)	7	0.1	2.8	15.2	3.5	0	0	0.2	46.0	1.7	0.7	29.8

## Notas:

1. Para un clínker con 1.65 % de MgO y 2,6 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más generalmente % MgO = 0.667 x % MgO en el clínker, pero no > 2 %; % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.25 x % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el clínker, pero no > 1.1 %; % CaO = 71.6 - 1.4 x (%MgO en alita - 1.1). La composición puede ser normalizada a un total del 100 %.
2. Cantidades más altas de SO<sub>3</sub> en clínkers de alta proporción SO<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O).
3. Forma normal de clínkers de bajos álcalis y con proporciones Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un rango aproximado 1.0-3.0.
4. Formas ortorrómbicas y pseupotragonales, se encuentran en clínkers con altos álcalis. Razones de Na/K varían de acuerdo al clínker.
5. Composición tentativa de fase aluminato en clínkers de cemento blanco.
6. Composición normal de clínkers con proporciones Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un rango aproximado 1.0-3.0.
7. Composición tentativa de la fase ferrita en clínkers resistentes a sulfatos.

APÉNDICE B

VISCOSIDAD

Entre las moléculas de un fluido existen fuerzas moleculares que se denominan fuerzas de cohesión. Al desplazarse unas moléculas con relación a las otras se produce una fricción. El coeficiente de fricción interna del fluido se denomina viscosidad y se designa con la letra  $\eta$ .

Un fluido sometido a un esfuerzo cortante, comienza a moverse con una velocidad de deformación inversamente proporcional al coeficiente de viscosidad. Si se considera una partícula de fluido sometida a un esfuerzo cortante  $\tau$  en un plano, como en la figura B-1a, el ángulo de deformación  $\delta\xi$  aumentará continuamente con el tiempo mientras siga actuando dicho esfuerzo moviendo la superficie superior con una velocidad  $\delta u$  mayor que la de la inferior.

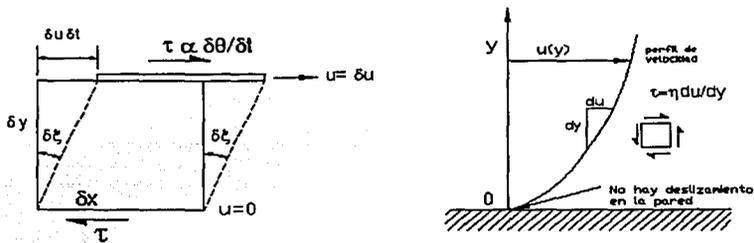


Figura B-1. El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido  
 a) Elemento deformándose a una velocidad  $d\theta/dt$ ; b) Esfuerzo cortante en un fluido newtoniano en la zona cercana a la pared.

La figura B-1b ilustra una capa límite, cerca de una pared. El esfuerzo cortante es proporcional a la pendiente de la velocidad y es máximo en la pared ( $u=0$ ).

Los fluidos comunes como el agua, el aceite y el aire presentan una relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación resultando  $\tau$  proporcional a la velocidad de deformación:  $\tau \propto \partial\xi/\partial t$ . De la geometría de la figura se deduce que:  $\tan \delta\xi = \delta u \delta t / \delta y$ , y en el caso límite de las variaciones infinitesimales, queda una relación entre la velocidad de deformación y el gradiente de velocidad:  $d\xi/dt = du / dy$ , la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad  $\eta$ , por lo tanto:

$$\tau = \eta \frac{d\xi}{dt} = \eta \frac{du}{dy}$$

$\eta$  tiene dimensiones de esfuerzo-tiempo [M/LT], que en el SI es kg/m's, y varía con la temperatura y presión. Los fluidos que obedecen a esta ecuación se denominan fluidos newtonianos, por I. Newton que propuso por primera vez esta ley en 1687 [30,31].

## GLOSARIO

**Absorción.** Disipación de energía del sonido que ocurre en la superficie de un sólido o fluido. Cuando ocurre en la superficie de un sólido una onda de sonido incidente no ha sido reflejada totalmente.

**Aglutinante cerámico.** Fase vítrea que sirve como pegamento.

**Amorfo.** Estructuras no cristalinas.

**Ancho de banda.** Tamaño de una banda de frecuencia.

**Anhidro.** Compuesto químico sin moléculas de agua, la palabra significa que no contiene agua. Algunos compuestos anhidros ganan moléculas de agua fácilmente y son usados para remover agua de otras sustancias.

**Atenuación.** Reducción del nivel de sonido.

**Aglutinante Hidráulico o Cementante.** Es el cementante que al agregarle agua, ya sea sólo o mezclado con arena u otros materiales similares, tiene la propiedad de fraguar tanto al aire como bajo el agua y formar una masa endurecida.

**Calor de hidratación.** Es el calor liberado de las reacciones que producen el endurecimiento del cemento Portland, por su reacción con el agua.

**Cementante.** Cualquier producto que tenga la capacidad de unir piezas entre si mismas, por ejemplo, el cemento portland, el asfalto, las resinas, etc.

**Clínker.** Producto intermedio en el proceso de elaboración de cemento. La piedra caliza, la arcilla y el óxido de hierro se calcinan en un horno a 1,450 grados centígrados para producir el Clíner.

**Coloidal.** Partículas finas y amorfas, cuyo tamaño es igual o menor a 100 Å, se producen por condensación de vapores (electrodeposición) o reacciones químicas.

**Cristales hidratados.** Cristales que contienen iones hidratados.

**Curado.** Significa dejar la pasta en reposo mientras se producen el fraguado y endurecimiento en cualquier condición (al aire, bajo el agua o en vapor saturado). Tratamiento que se da al concreto recién colado, para asegurar la disponibilidad permanente de agua que permita el progreso de las reacciones químicas entre el cemento y el agua. Este importante proceso, nos permite obtener buena durabilidad en el concreto.

**Finura del cemento.** Tamaño de las partículas del cemento, las cuales pueden ser desde 60 hasta 1 micrómetro (1 micrómetro = milésimo de milímetro). Normalmente se define como la finura al porcentaje de material que puede pasar a través de un tamiz.

**Fraguado.** Cambio del estado fluido al estado rígido de una pasta de cemento, mortero o concreto. Implica pérdida de plasticidad.

**Fraguado falso.** Endurecimiento temporal que se presenta después del mezclado del cemento con el agua y se elimina volviendo a batir la mezcla.

**Frecuencia.** Número de veces que la perturbación oscila entre valores positivos y negativos respecto a su posición de equilibrio, por unidad de tiempo.

**Gel.** Mezcla coloidal de dos fases: un líquido y un sólido.

**Higroscópica.** Sustancia anhidra cuyos iones tienen una atracción fuerte por las moléculas de agua que el cristal deshidratado recaptura y retiene las moléculas de agua del aire.

**Hidratación.** Proceso muy lento durante el cual el cemento reacciona con el agua para generar los compuestos químicos que aportan la resistencia de concreto.

**Humedad absoluta.** Masa de vapor presente en una masa unitaria de aire seco.

**Humedad relativa.** Cantidad de humedad que el aire contiene en relación con la máxima humedad que el aire pueda contener (aire saturado de vapor de agua), a una determinada temperatura.

**Iones hidratados.** Iones que están unidos químicamente a las moléculas de agua.

**Mortero.** Pasta preparada con un cemento y agua en ausencia de árido.

**Onda de sonido.** Propagación de partículas vibrando a través de un medio.

**Pasta.** Suspensión espesa que se origina al mezclar un cemento hidráulico con agua y un árido en proporciones convenientes para que ocurra el fraguado. Término empleado para designar al material resultante en todos los estados de fraguado y endurecimiento.

**Plasticidad.** Propiedad de la pasta de cemento, concreto o mortero recién mezclados que determina su facilidad de moldeado.

**Transductor electroacústico.** Dispositivo convertidor de energía eléctrica en acústica o viceversa.

**Transductor emisor.** Convertidor de energía en sentido eléctrico acústico.

**Transductor receptor. Convertidor de energía en sentido acústico eléctrico.**

## BIBLIOGRAFÍA

1. Neville A.M. *Tecnología del concreto*. Tomo1. Limusa, tercera reimpression, México 1988.
2. Burke, J. E. *Progress in Ceramic Science*. Vol.1-4, Pergamon Press, New York, 1966.
3. ASTM C 151-99a. *Standard Specification for Portland cement. Annual Book of ASTM Standards*. Vol.04.01:Cement; Lime; Gypsum, [149-152] , 2000.
4. Warren R., Kelly A, et al. *Comprehensive Composite Materials*. Vol. 4, Carbon/carbon, Cement and Ceramic matrix composites. Elsevier, Great Britain, 2000.
5. Flinn R. & Trojan P. *Engineering Materials and their Applications*. John Wiley & Sons, New, York 1995.
6. Ohring, Milton. *Engineering Materials Science*. Academic Press, U.S.A. California, 1995.
7. Vlack, Van. *Materials for engineering concepts and applications*. Addison-Wesley, U.S.A. 1982.
8. Weidman G., Lewis P. and Reid N. *Materials in Action Series: Structural Materials*. Butterworths, London, 1990.
9. Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. Academic Press, San Diego 1990.
10. Taylor H.F.W. *La química de los cementos*. Vol I. Urmo Bilbao, España, 1967.
11. West A. R. *Solid State Chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, Great Britain, 1998.
12. Ravaglioli A. and Krajewski A. Bioceramics. *Materials , properties and applications*. Chapman & Hall. Great Britain, 1992.
13. Wise L.D. and Trantolo D.J. *Biomaterials. Engineering and Devices. Human Applications*. Vol. 2 Orthopedic, Dental, and bone graft applications. Human Press, New Jersey, 2000.

14. Ginebra, Maria Pau. *Desarrollo y caracterización de un cemento óseo basado en fosfato tricálcico- $\alpha$  para aplicaciones quirúrgicas*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Cataluña, España, 1996.
15. Wise D.L, Trantolo D.J., et al. *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, parte B: Applications*. Ed. Marcel Decker, N.Y., USA, [855-877], 1995.
16. ASTM C 191-92. *Standard Test Method for Time of Setting of Hhydraulic Cement by Vicat Needle, Anual Book of ASTM Standards*. Vol.04.01: Cement; Lime; Gypsum, [158-160], 1993.
17. ASTM C 266-89. *Standard Test Method for Time of Setting of Hhydraulic Cement by Gillmore Needles, Anual Book of ASTM Standards*. Vol.04.01: Cement; Lime; Gypsum, [189-191], 1993.
18. Winkler Mark M., Gilbert Jeremy L., *Comparison of four techniques for monitoring the setting kinetics of gypsum*, Journal of Prosthetic Dentristry, Vol. 79, No.5, [532-536], 1998.
19. Sibilia P.John. *A Guide to Materials characterization and chemical analysis*. VCH Publishers, New York 1988.
20. Quinto, Hernández A. *Cerámicas obtenidas de compuestos de calcio y  $ZrO_2$  para futuras aplicaciones médicas*. Tesis de maestría, UNAM, C.U., México, 2001.
21. Recuero, Manuel. *Ingeniería acústica*. Paraninfo. Madrid, España, [35-38], 1994.
22. Foreman, Jonh. *Sound Analysis and Noise Control*. Van Nostrand Reinhold. New York, 1990.
23. Abramov, Oleg. *High-Intensity Ultrasonics*. Theory and Industrial Applications. Gordon and breach publishers, Singapore, 1998.
24. ASTM E 1065-99. *Standard Guide for Evaluating Characteristics of Ultrasonic Search Units, Anual Book of ASTM Standards*. Vol.03.03: 2000.
25. Neville A. M. *Tecnología del concreto*. Tomo 2. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C. México 1979.
26. Roques A., Taylor M., Thompson J., Browe M. *Non-destructive evaluation of fatigue cracks in acrylic bone cement using acoustic emissions*. 47th ORS Meeting, San Francisco, [24-28], 2001.

27. Klug H.P. and Alexander L.E. *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons. United States, 1974.
28. Skalny Jan. *Materials Science of Concrete I*. Library of congress cataloguing in publication data. United States, 1989.
29. Orchard D. F. *Concrete Technology*. Vol. 1. Properties of materials. CR Books LTD, United States, 1968.
30. Mataix, Claudio. *Mecánica de fluidos y máquinas hidráulicas*. Ediciones del castillo, 2<sup>o</sup> ed., Madrid, 1986.
31. White, Frank. *Mecánica de fluidos*. McGraw-Hill, United States, 1983.