

611-72

un estudio de las causas del cambio de volumen de la pasta de cemento

K. CHUJO y M. KONDO

Matériaux et Constructions (RILEM), nº 7, enero-febrero 1969, págs. 23-34

RESUMEN

1. Los autores estudian la retracción por secado de probetas de pasta de cemento endurecido, con propiedades físicas diferentes, por conservación a diferentes temperaturas, desde las temperaturas normales hasta temperaturas elevadas.
2. Los ensayos de absorción de vapor de agua y de retracción por secado se han hecho sobre probetas que tienen las mismas dimensiones, la misma dosificación y se conservan en las mismas condiciones.
3. Las investigaciones sobre el mecanismo y algunas de las causas de la retracción por secado de la pasta de cemento endurecida, han permitido a los autores definir las siguientes relaciones:
 - a) la retracción por secado es proporcional al valor de la presión capilar;
 - b) la retracción por secado es proporcional a la cantidad de agua evaporable mantenida en equilibrio en el volumen unitario de la pasta de cemento endurecida;
 - c) la retracción por secado es inversamente proporcional al módulo de elasticidad dinámico de Young.
4. La retracción de la pasta de cemento endurecida debida a la salida del agua intersticial en el estado de gel está provocada probablemente por humedades relativas muy débiles.

INTRODUCCION

Por la literatura se sabe que la retracción por secado de las pastas de cemento endurecido depende de la cantidad de material gelatinoso producido en la probeta.

J. D. Bernal (1) examinó por el método de difracción de rayos X, el cambio de estructura durante el proceso de secado de muestras de CSH (1) y encontró que el espaciado de C de la celda cristalina unidad osciló en el intervalo 14-9 Å.

H. F. W. Taylor (2) y S. Brunauer (3) lo explicaban como sigue: La tobermorita tiene estructura de capas y la distancia entre éstas cambia por absorción de agua y exudación. Ahora bien

$$a = 5,59 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad b = 3,64 \text{ \AA}$$

37

— para Taylor:

$$C = 9,3 \pm 0,3 \text{ \AA } (\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$C = 10,4 \pm 0,3 \text{ \AA } (\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

— para Brunauer:

$$C = 9,3 \pm 0,1 \text{ \AA } (\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$C = 10,3 \pm 0,1 \text{ \AA } (\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}).$$

Pero debe señalarse que lo anterior demuestra que la exudación de vapor del agua intercapas surge a presión de vapor muy baja.

T. C. Powers (4) y T. L. Brownyard (4) explicaron las relaciones entre la retracción por secado de la pasta de cemento y la resistencia a tracción por acción capilar del agua, a partir de los resultados del ensayo de absorción de vapor.

Esta es también una teoría muy interesante, pero ha de señalarse que la explicación se hace principalmente sobre la porción existente de agua capilar. Como resultado de otros muchos estudios, puede considerarse que el desarrollo del sulfoaluminato, alto o bajo en cal, en las pastas de cemento endurecido, crea en parte la retracción por secado. En este trabajo no se discutirá la influencia de ambos componentes, porque todavía hay algunos factores desconocidos en este asunto.

■ ■ METODO EXPERIMENTAL

A fin de investigar el mecanismo de la retracción por secado, es más conveniente estudiar muestras de pasta de cemento curadas a diferentes temperaturas y que denotan claras diferencias de estructura interna en la pasta endurecida y de retracción por secado. Como la retracción por secado se origina por escape gradual de agua desde la superficie de la probeta, en parte tiene lugar distinta hidratación, tensión interna y fluencia, si la probeta es grande. Para el estudio del mecanismo de la retracción por secado, como es importante simplificar las condiciones de ensayo y evitar la heterogeneidad antes mencionada, se emplearon probetas de tamaño más pequeño a edades más avanzadas. Detalles del ensayo son los siguientes:

- a) *Cemento para ensayar*: Cemento tipo I.
- b) *Relación agua/cemento* = 30, 40, 50, 60 %.
- c) *Tamaño de la probeta*: $1 \times 1 \times 7$ cm.
- d) *Moldeo*: Para el ensayo de retracción por secado, se ajustaban dos pequeñas piezas de láminas de vidrio alabastro o de láminas de acero inoxidable a la distancia de 5 cm en una de las caras del prisma de pasta de cemento endurecido ($1 \times 1 \times 7$ cm) para medir por comparador microscópicamente.
- e) La cara libre de la probeta de ensayo se alisaba a las 5 ó 6 horas de moldeada.
- f) 24 horas después del amasado, la probeta se separaba del molde.
- g) *Alineamiento*: una vez retirado el molde, se graban unas líneas rectas limpias con un diamante sobre la placa de vidrio citada en d).
- h) *Curado*: Cada grupo de 24 probetas, en el que cada 6 tienen la misma relación agua/cemento (A/C) = 30, 40, 50 ó 60 %, se curaban en agua en un recipiente aislado del aire de $\varnothing 7 \times 12$ cm. Cada recipiente se conservaba por separado a diferentes temperaturas de 20°, 40°, 60°, 80° ó 100°C durante 4 semanas. Para los curados de 5 horas de duración a 150° ó 216°C, se empleaban autoclaves como recipientes. Las probetas por curar a temperaturas más elevadas se conservaban en agua a 20°C durante varias horas.

- i) *Ensayo de absorción de vapor de agua*: Una vez frías las probetas citadas en el apartado h) se recogían y después de enjuagar con un paño se trituraban. Una parte de las partículas comprendidas entre 0,3 y 1,2 mm se calcinaba a 900°C y se medía su contenido de agua total; la otra parte se secaba con $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en desecador de vacío durante 7 días.

Una parte de las partículas se calentaba a 900°C para medir el agua no evaporable y la otra parte se colocaba en un tubo en U, a través del cual se hacía fluir aire a 20°C y 10, 20, 30, 40, ... 90 % de H.R., poco a poco, para medir el agua en equilibrio a cada presión de vapor.

- j) *Condiciones de secado*: La humedad relativa del aire en cajas de acero estancas, 50 × 44 × 36 cm, en las que separadamente se secaban las probetas con soluciones saturadas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 ó ZnCl_2 , se conservaba a valores de R.H. de 78, 55, 32 y 10 %. Se incluía otro caso más de secado por vacío en desecador que contiene $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.
- k) La retracción por secado y la pérdida de peso de las probetas se midieron después de conservarse en el mismo estado de conservación durante 4 semanas, porque conservan casi constantes los valores después de este período.

■■■ RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. Absorción de vapor

Los resultados del ensayo de la absorción de vapor se muestran en las tablas I y II y en las figuras 1 y 2. Los datos de la tabla I se muestran por unidad de peso de cemento y para la tabla II los valores se calcularon por unidad de volumen de pasta endurecida por conveniencia en la discusión posterior de la retracción por secado.

Como puede observarse en las tablas I y II, la cantidad de agua no evaporable y la absorción de agua en capa monomolecular es mayor en la pasta curada en agua a 40° y 60°C. Pero como se ve en las figuras 1 y 2, en el intervalo de presión de vapor relativa (P/P_s) de 0,2 a 0,9 el incremento de agua por absorción isoterma o el contenido de agua en los capilares finos en la pasta de cemento endurecida, es mayor cuando se cura a 20°C, pero es más pequeña en pastas curadas a otras temperaturas más elevadas.

2. Retracción por secado

La figura 3 muestra las relaciones entre la retracción, la pérdida de peso y las humedades relativas de las muestras de pastas secas durante 28 días después de 4 semanas de curado en agua a 20°C. La pérdida de peso mostrada en la parte baja de la figura 3 se calculó por c.c. de pasta. Por la citada figura puede verse que tanto la retracción como la pérdida de peso se hacen mayores a medida que aumenta la relación agua/cemento.

En las figuras 4 y 5, se muestran relaciones similares, empleando como parámetro distintas temperaturas de curado y conservando en cada caso constante la relación A/C en 30 y 60 %. En ambos casos de las figuras 4 y 5, la retracción por secado mostró valores más pequeños, cuando la temperatura de curado se mantenía más alta, para cualquier humedad relativa. Por esto puede verse que hay una relación entre la retracción de la probeta de pasta y el contenido de agua en los capilares pequeños.

T A B L A I
 Agua en pasta de cemento endurecido y etc.
 (por g de cemento original)

Temperatura de curado (°C)	ANTES DEL ENDURECIMIENTO				DESPUES DEL ENDURECIMIENTO						Superficie específica S.E. (m ² /C)
	Agua de amasado A/C (%)	Agua después del fraguado A _o /C (%)	Agua total a saturación A _t /C (%)	Agua no evaporable A _f /C (%)	Agua absorbida en capa monomolecular A _m /C (%)	Agua capilar A _c /C (%)	Agua evaporable A _e /C (%)				
20	30	39,7	32,1	15,2	3,45	13,4	16,9	123			
	40	49,7	40,8	16,7	3,96	20,1	24,1	141			
	50	47,6	48,3	17,2	4,06	27,0	31,1	143			
	60	52,8	53,4	17,6	4,19	31,7	35,9	150			
40	30	29,7	31,8	17,5	3,91	10,4	14,3	140			
	40	39,7	40,9	19,1	4,00	17,8	21,8	143			
	50	47,6	49,2	19,7	4,05	25,4	29,5	146			
	60	52,8	54,7	19,7	4,12	30,8	34,9	147			
60	30	29,7	30,7	16,3	4,28	10,1	14,4	152			
	40	39,7	40,5	17,5	4,38	18,6	23,0	156			
	50	47,6	49,2	18,1	4,40	26,7	31,1	157			
	60	52,8	55,8	18,1	4,45	33,3	37,7	159			
80	30	29,7	31,0	15,1	2,99	12,9	15,9	107			
	40	39,7	40,7	17,0	3,19	20,6	23,8	114			
	50	47,6	50,1	17,6	3,28	29,2	32,5	117			
	60	52,8	54,9	17,9	3,30	33,7	37,0	118			
100	30	29,7	30,9	14,1	2,52	14,2	16,7	90,0			
	40	39,7	41,2	15,1	2,55	23,6	26,1	91,2			
	50	47,6	49,3	15,7	2,29	31,3	33,6	81,8			
	60	52,8	54,9	15,9	2,32	36,7	39,0	82,7			
150	30	29,7	30,9	12,9	1,29	16,7	18,0	46,0			
	40	39,7	39,8	13,3	1,71	24,8	26,5	61,1			
	50	47,6	46,8	12,9	1,65	32,3	33,9	58,8			
	60	52,8	51,3	12,7	1,54	37,0	38,6	55,1			
216	30	29,7	30,7	10,6	0,126	20,0	20,1	4,50			
	40	39,7	39,4	11,0	0,137	28,3	28,4	4,87			
	50	47,6	45,8	11,0	0,186	34,6	34,8	6,65			
	60	52,8	50,2	10,8	0,163	39,2	39,4	5,82			

o Cemento: Tipo I.
 o Tamaño de la probeta 1 × 1 × 7 cm.

T A B L A II
 Agua en pasta de cemento endurecido y etc.
 (por c.c. de pasta de cemento)

Temperatura de curado (°C)	ANTES DEL ENDURECIMIENTO				DESPUES DEL ENDURECIMIENTO						
	Relación agua/cemento en el amasado A/C (%)	Cemento C (g)	Volumen de cemento C (c.c.)	Agua total a saturación A _t (g)	Agua no evaporable A _f (g)	Agua absorbida en capa monomolecular A _m (g)	Agua capilar A _c (g)	Agua evaporable A _e (g)	Area superficial (m ²)		
20	30	1,631	0,515	0,523	0,248	0,0562	0,218	0,274	200		
	40	1,402	0,443	0,572	0,234	0,0555	0,282	0,338	198		
	50	1,263	0,399	0,610	0,217	0,0512	0,341	0,403	181		
	60	1,185	0,374	0,633	0,209	0,0496	0,375	0,425	178		
40	30	1,631	0,515	0,518	0,286	0,0638	0,169	0,233	228		
	40	1,402	0,443	0,574	0,268	0,0561	0,249	0,306	201		
	50	1,263	0,399	0,621	0,249	0,0512	0,321	0,372	184		
	60	1,185	0,374	0,648	0,234	0,0488	0,365	0,414	174		
60	30	1,631	0,515	0,501	0,266	0,0698	0,165	0,235	248		
	40	1,402	0,443	0,567	0,245	0,0614	0,261	0,322	219		
	50	1,263	0,399	0,622	0,229	0,0556	0,337	0,392	198		
	60	1,185	0,374	0,662	0,215	0,0527	0,394	0,447	188		
80	30	1,631	0,515	0,515	0,246	0,0488	0,210	0,259	175		
	40	1,402	0,443	0,571	0,238	0,0447	0,288	0,333	160		
	50	1,263	0,399	0,633	0,222	0,0414	0,369	0,411	148		
	60	1,185	0,374	0,650	0,212	0,0391	0,399	0,438	140		
100	30	1,631	0,515	0,503	0,231	0,0411	0,232	0,273	147		
	40	1,402	0,443	0,577	0,211	0,0357	0,330	0,366	128		
	50	1,263	0,399	0,622	0,199	0,0289	0,395	0,424	103		
	60	1,185	0,374	0,650	0,189	0,0275	0,434	0,462	98,0		
150	30	1,631	0,515	0,504	0,211	0,0210	0,272	0,293	75,0		
	40	1,402	0,443	0,558	0,186	0,0240	0,348	0,372	85,6		
	50	1,263	0,399	0,591	0,163	0,0208	0,408	0,428	74,3		
	60	1,185	0,374	0,608	0,151	0,0182	0,438	0,457	65,3		
216	30	1,631	0,515	0,500	0,172	0,00205	0,326	0,328	7,34		
	40	1,402	0,443	0,552	0,154	0,00192	0,396	0,398	6,83		
	50	1,263	0,399	0,579	0,139	0,00235	0,438	0,440	8,40		
	60	1,185	0,374	0,595	0,128	0,00193	0,465	0,467	6,89		

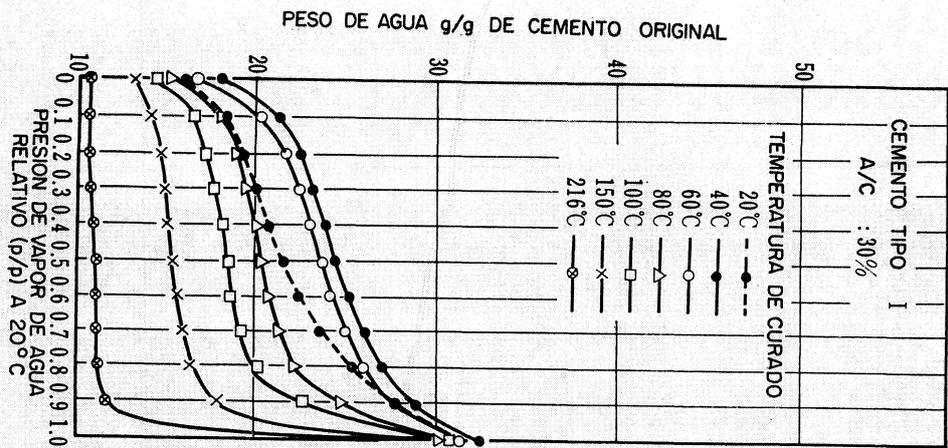


Fig. 1.—Isothermas de absorción (en el caso de A/C = 30 %).

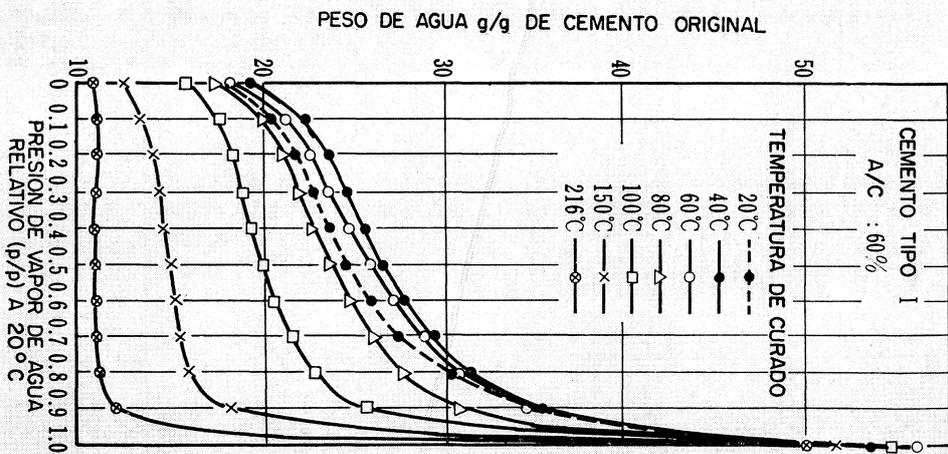


Fig. 2.—Isothermas de absorción (en el caso de A/C = 60 %).

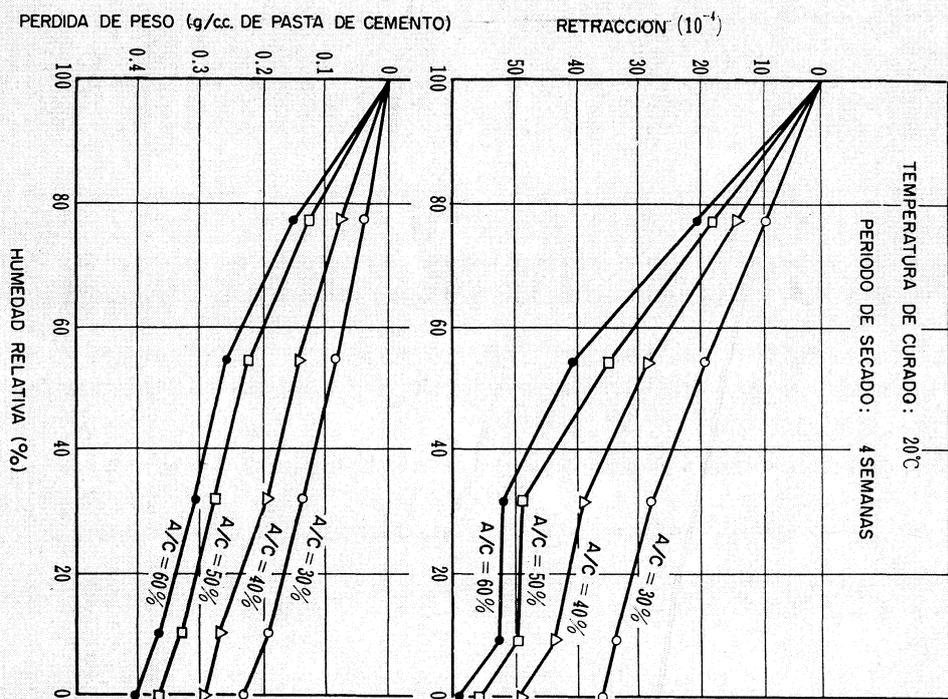


Fig. 3.—Retracción y pérdida de peso para cada H.R.

PERDIDA DE PESO (g/cc. DE PASTA DE CEMENTO) RETRACCION (10^{-4})

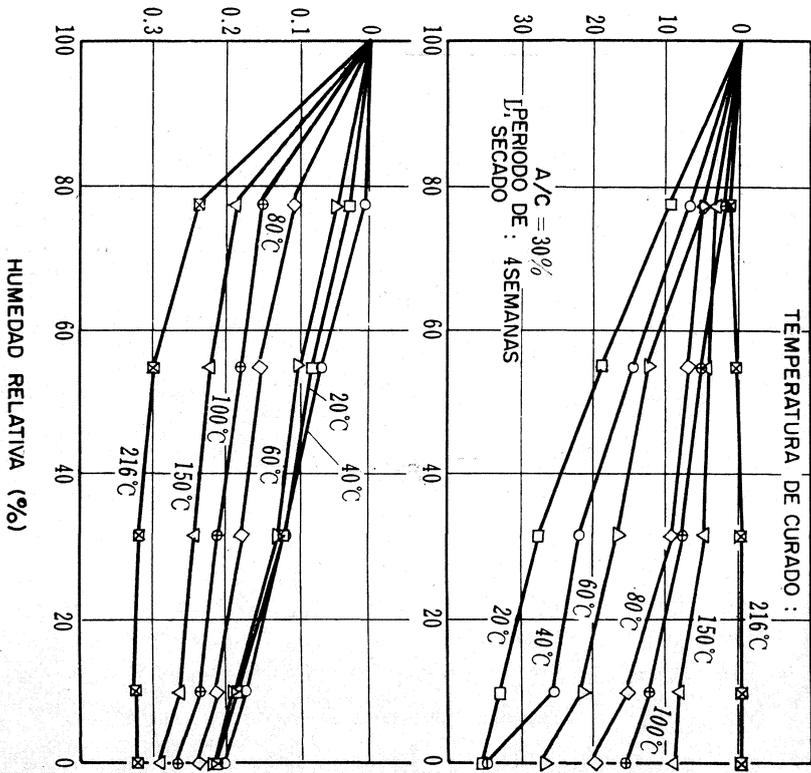


Fig. 4.—Retracción y pérdida de peso a cada H.R.

PERDIDA DE PESO (g/cc. DE PASTA DE CEMENTO) RETRACCION (10^{-4})

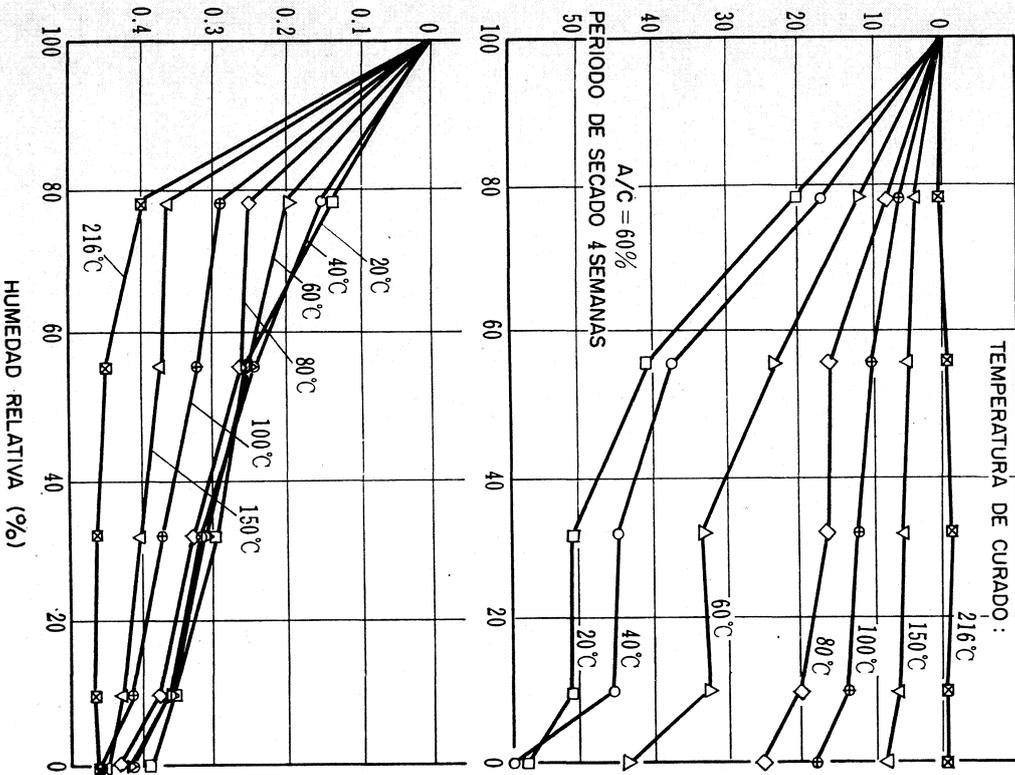


Fig. 5.—Retracción y pérdida de peso a cada H.R.

IV DISCUSION

1. Relación entre la cantidad de material gelatinoso y la retracción por secado

Como se piensa que la cantidad (A) de agua absorbida en capa monomolecular, medida por el ensayo de absorción de vapor es proporcional a la cantidad de material gelatinoso, se ha representado en la figura 6 la relación entre la cantidad (A) por c.c. de pasta endurecida y la retracción por secado. En la figura sólo se muestra el caso de secado a 55 % de H.R. como ejemplo, ya que los demás casos a diferente H.R. mostraron resultados similares. Por la figura 6 puede deducirse que no hay una relación directa entre la retracción por secado y la cantidad (A) de material gelatinoso.

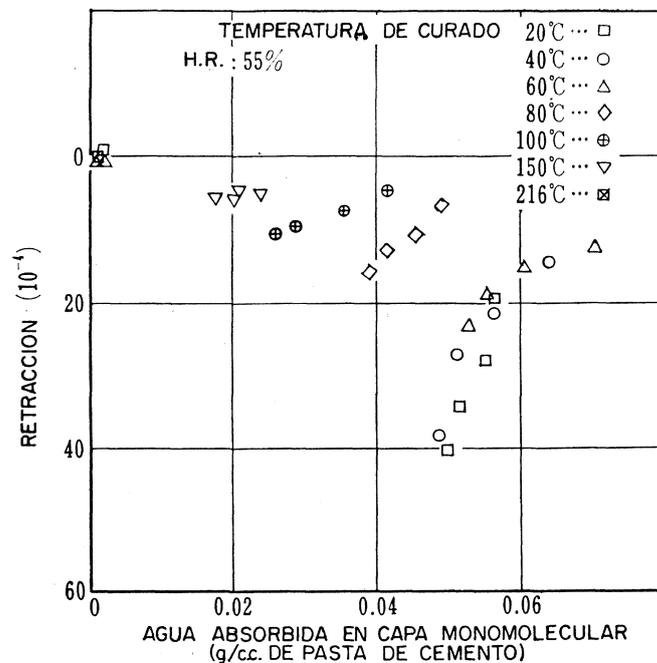


Fig. 6.—Retracción y agua absorbida.

2. Tensión capilar

Empleando un modelo hipotético de microestructura de pasta de cemento endurecido, el mecanismo mostrado en la figura 7, puede suponerse que el agua capilar que existe en los puntos de contacto de los productos de hidratación contraerá a su vez dichos productos por su tensión superficial. La fuerza de la tensión se expresa por la siguiente ecuación:

$$F = \frac{R \cdot T}{M \cdot V_r} \cdot \ln \frac{P}{P_s} \dots\dots, \quad [1]$$

donde:

- F = fuerza de tensión capilar
- R = constante de los gases
- T = temperatura absoluta
- M = peso molecular del líquido
- V_f = volumen específico del agua capilar
- P = presión de vapor existente
- P_s = presión de vapor saturado a la temperatura T .

Por esta ecuación, puede verse que la fuerza de la tensión capilar aumenta a medida que disminuye la humedad; pero si la cantidad de agua en los capilares disminuye, el margen de la tensión estará limitado.

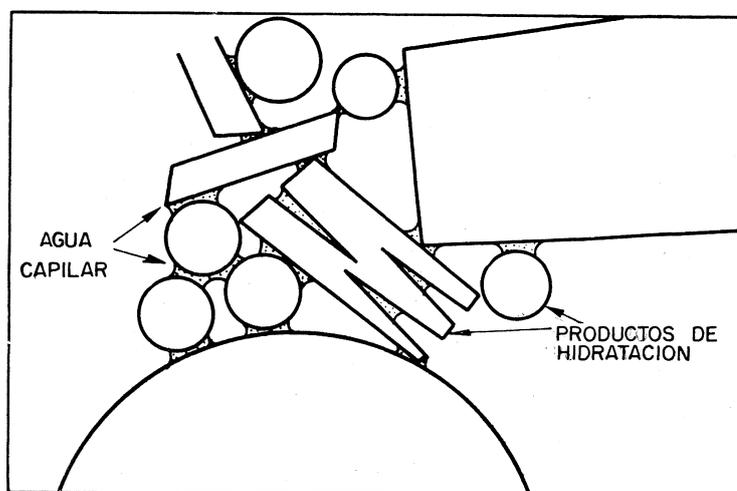


Fig. 7.—Un modelo de estructura en pasta de cemento endurecida.

3. Agua evaporable

Como la tensión capilar surge de una parte del agua, se estudió el agua evaporable. Aunque el agua puede consistir de agua capilar y agua adsorbida en capa monomolecular, para simplificar el problema, se supuso que sólo el agua evaporable actuaría como la parte que ejerce la tensión capilar. En cuanto a las probetas empleadas para el ensayo de retracción, la cantidad de agua evaporable se calculó para 1 c.c. de pasta y se representó la figura 8 de acuerdo con esto.

El resultado mostrado en la figura 8 es interesante en el sentido de que, aunque la relación A/C de las probetas de pasta difiere de unas a otras, la cantidad de agua evaporable muestra valores casi similares.

La figura 9 muestra el resultado calculado de la misma forma para probetas curadas a distintas temperaturas. Puede deducirse de dicha figura 9 que, a medida que se eleva la temperatura de curado, las cantidades de agua evaporable después del secado disminuyen en cada valor de H.R., excepto en el 100 %. La cantidad de agua evaporable por unidad de volumen de pasta de cemento se piensa que es directamente proporcional a la porción de volumen en que puede actuar la tensión capilar, y el volumen específico del agua evaporable es aproximadamente: 1.

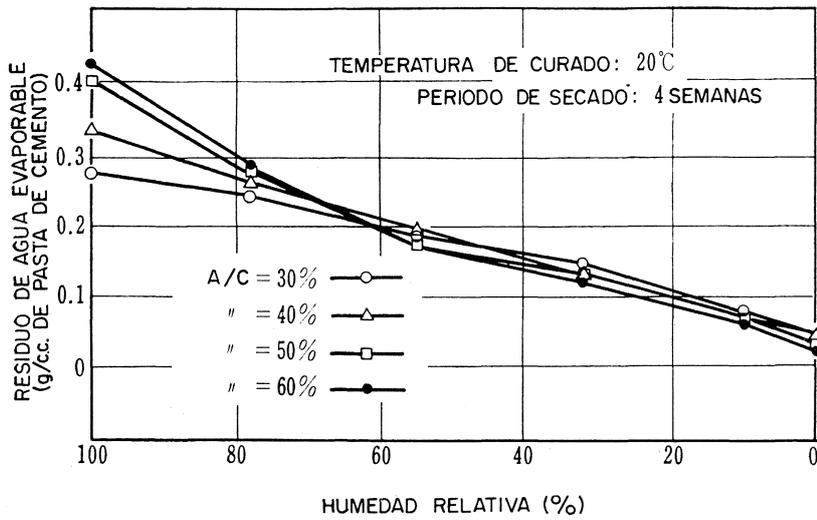


Fig. 8.—Humedad y residuo de agua evaporable en muestra desecada.

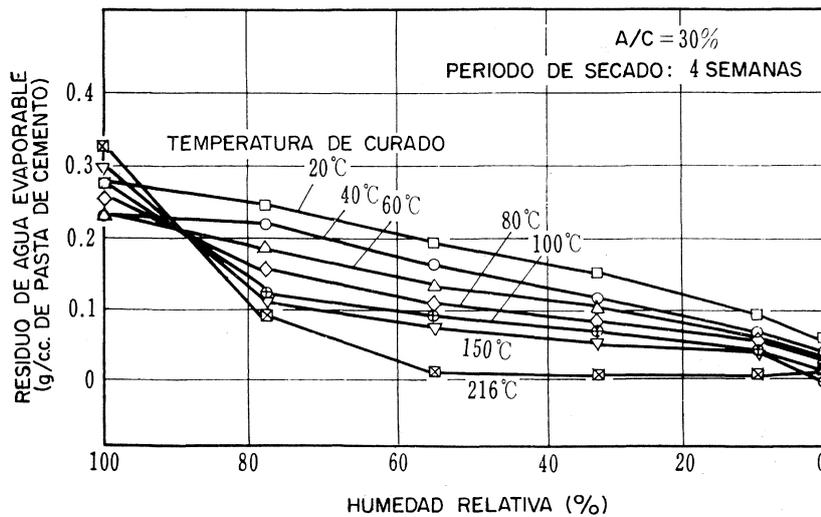


Fig. 9.—Humedad y residuo de agua evaporable en muestra desecada.

4. Tensión interna aparente producida por tensión capilar

Se considera que el producto del agua evaporable multiplicado por la resistencia de la tensión capilar es aproximadamente igual a la tensión interna que actúa en la pasta de cemento endurecida seca. A este respecto, los valores del producto mencionado del valor del agua evaporable a cada H.R. en las abscisas de las figuras 8 y 9, multiplicado por el valor de F (fuerza de la tensión capilar) calculado por la ecuación [1] antes mostrada, se representa en las figuras 10 y 11.

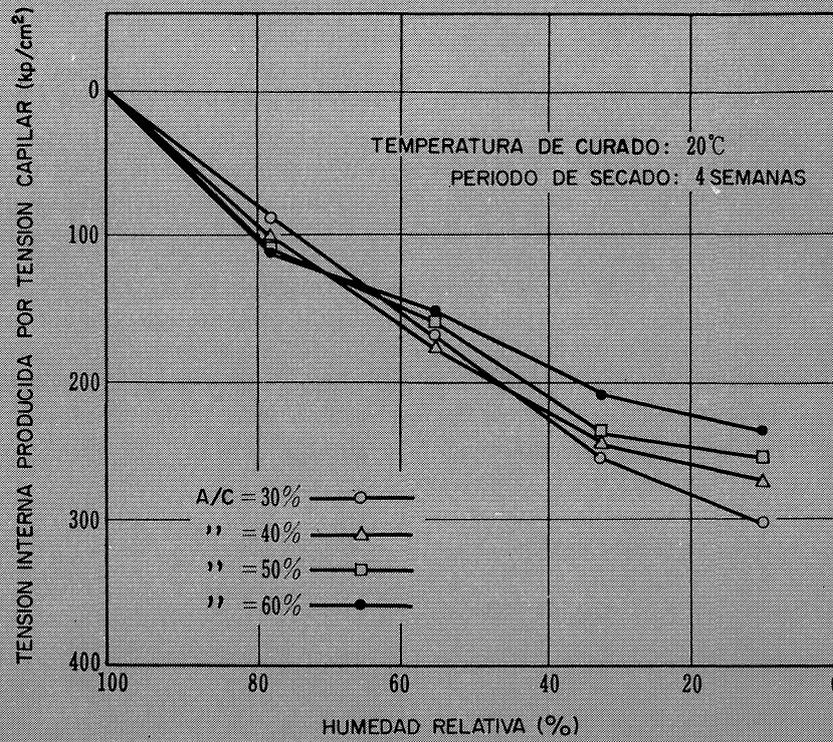


Fig. 10.—Humedad y tensión interna producida por tensión capilar

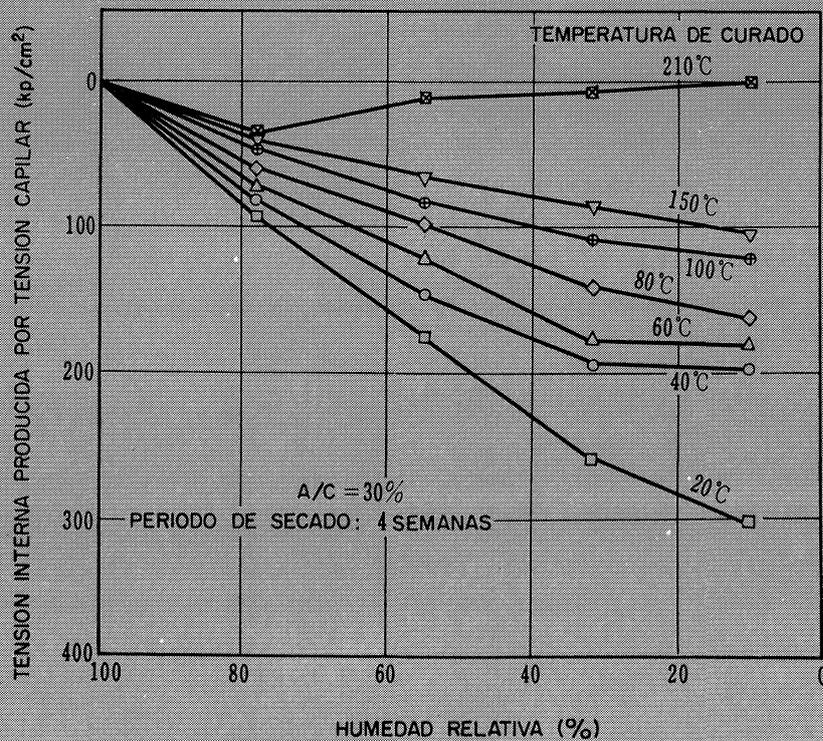


Fig. 11.—Humedad y tensión interna producida por tensión capilar.

5. Tensión interna relativa

A fin de calcular el grado de retracción creado por la tensión capilar, es necesario hipotetizar un modelo de estructura mecánica e introducir los conceptos de módulo de Young, rigidez, flujo plástico y otras cosas más. Se pensó que el cálculo sería muy difícil para obtener el valor correcto porque hay muchos factores desconocidos tales como los antes mencionados y otros más. Por eso los autores simplificaron suponiendo que la tensión interna corresponde al producto de la retracción por secado (S) multiplicado por el módulo dinámico de Young (E).

También se observó que en las probetas de pasta de cemento endurecido en estos ensayos, la disminución del módulo dinámico de Young en el secado no era tan grande. Los productos $S \times E$ —del que los valores S se muestran en las figuras 3 y 4— se representan en las figuras 12 y 13. Si se compara la figura 12 con la 10, y la figura 13 con la 11, se puede observar en cada caso una tendencia similar.

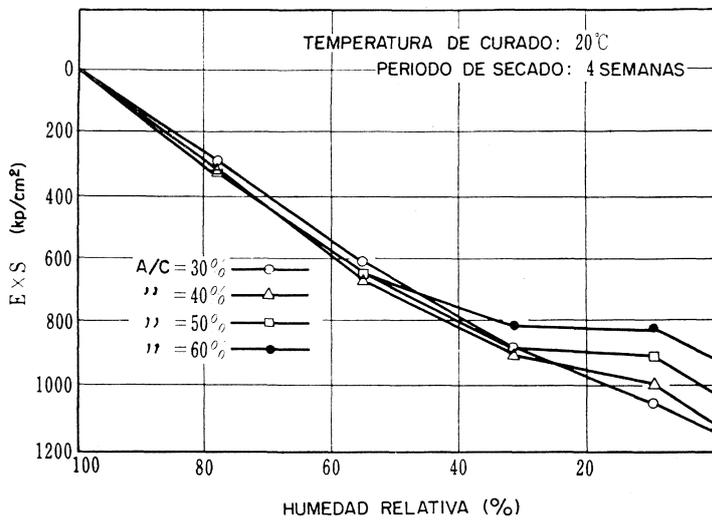


Fig. 12.—Humedad y tensión interna relativa.

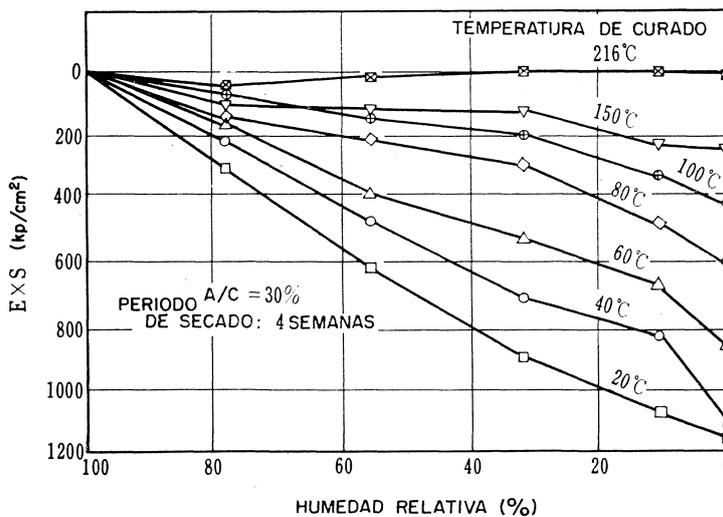


Fig. 13.—Humedad y tensión interna relativa.

6. Retracción a humedad relativa baja

Por la teoría de la tensión capilar, puede decirse que si el agua capilar evapora de la probeta a muy baja H.R., la tensión desaparecerá y la probeta reexpansionará. Pero durante el período de secado en la pasta de cemento endurecida surgirán: la fluencia, la atracción entre sólido y otros sólidos próximos de los alrededores, la pérdida de agua de gel entre dos capas y la pérdida de agua cristalina en los hidratos. En condiciones ambiente normales, la tensión capilar será la causa principal de la retracción por secado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BERNAL, J. D.: "Proc. Third International Symposium on the Chemistry of Cement", London, 216, 1952.
- (2) TAYLOR, H. F. W.: "J. Chem. Soc.", p. 3682, 1950; p. 2397, 1951; p. 1018, 2535, 1952; p. 163, 1953.
- (3) BRUNAUER, S.; KANTRO, D. L., y COPELAND, L. E.: "J. Am. Chem. Soc.", 80, 761, 1958.
- (4) POWERS, T. C., y BROWNYARD, T. L.: "J. Am. Concrete Inst.", Proc. 43, 101, 249, 549, 669, 845, 933, 1946-1947.