

La pasta hidratada de cemento portland

Prof. J. M. FERNANDEZ PARIS
Ingeniero Técnico Químico

FISICO-QUIMICA DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND

Estructura física de la pasta de cemento portland

Concepto de pasta de cemento

La pasta de cemento endurecida es una estructura rígida formada por productos sólidos, originados durante la reacción del cemento anhidro y el agua.

Conviene destacar que el término estructura es, en este caso, más interesante que el de compuesto químico, puesto que una misma sustancia química puede dar lugar a distintas estructuras.

Los productos de la reacción se presentan como masas densas de porosidad característica, que reciben la denominación de "gel de cemento", por su homología con las sustancias coloidales. La fracción de pasta que no está ocupada por "gel de cemento" se denomina "espacio capilar".

Establecidos dichos términos, puede considerarse que la pasta de cemento es un material multifase, compuesto por partículas de cemento sin hidratar, embebidas en una matriz continua de "gel de cemento", atravesada por poros de gel y poros capilares, ocupados por agua.

En el interior del "gel de cemento" se encuentran los denominados "poros del gel" de tamaño inferior a los "poros capilares".

Estructura del "gel de cemento"

Para estudiar la pasta de cemento portland ha sido necesario idear un modelo de su estructura, de acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo por Powers y Brownyard (1). El prototipo se concibió sobre la base de que los granos de cemento están rodeados de una masa coherente de "gel de cemento", sin llenar por completo los espacios intergranulares.

Cuando en 1959 Czernin (2) aplicó la microscopía electrónica al estudio de las pastas de cemento, aportó informaciones nuevas a las establecidas anteriormente por Powers. Recientemente Copeland y Chang (3) han realizado estereomicrofotografías de réplicas de superficies tratadas con agua, que demuestran como el "gel de cemento" forma masas coherentes que se distribuyen uniformemente. Las posiciones de estas masas en relación con las correspondientes a los granos de cemento anhidro del que proceden, no están aún

suficientemente claras. Pero, parece ser que la mayoría, sino toda, se desarrolla por influencia de los cristales de hidróxido cálcico formados en los comienzos del proceso de hidratación y, por consiguiente, es independiente de la posición original de los granos de cemento anhidro.

Las réplicas conseguidas con el microscopio electrónico dan la impresión de que el “gel de cemento” tiene una estructura formada por láminas arrolladas a modo de tubos concéntricos, excepto en las zonas limítrofes, que se adaptan a la forma de los contornos de los espacios intersticiales. Los ejes de los distintos “haces del gel” están orientados al azar. En las pastas de baja densidad (relación a/c elevada), se manifiestan claramente los contornos de las masas del “gel de cemento” en las réplicas antes citadas. En las zonas centrales adopta la distribución de un mosaico imperfecto, cuyas imperfecciones se corresponden con los denominados “espacios capilares”.

Copeland preparó pastas de diferentes densidades y llegó a la conclusión de que el tamaño de las partículas del “gel de cemento” era del orden de 5 Å y, además, observó que, cuando disminuía la relación a/c hasta 0,4, las partículas del “gel de cemento” formaban una masa continua, hasta el punto de poder considerar que en las pastas totalmente hidratadas los espacios capilares no existen.

El carácter laminar de la estructura del “gel de cemento” tiene un interés especial. Las láminas se corresponden con bastante probabilidad con “geles de tobermorita” y, por consiguiente, cabe esperar que su espesor sea de unos 30 Å. Los poros entre dichas láminas se corresponden con los denominados “poros del gel”; la dimensión media de éstos es de 15 Å.

El hecho de que las partículas del “gel de cemento” presenten un límite de hinchazón, hace sospechar que las láminas estén entrecruzadas y que, además, el hidróxido cálcico favorezca tales enlaces.

En realidad el término “lámina” se acostumbra a dar a estructuras más regulares que el “gel de cemento”. No existe razón alguna para suponer que las dimensiones de los espacios interlaminares sean completamente uniformes. En términos vulgares, si se pudieran observar los detalles directamente, se comprobaría que las distancias entre las superficies sólidas en una masa de “gel de cemento” varían de un punto a otro e, incluso, pueden estar soldadas en algunos puntos.

La certeza de esta estructura laminar sugiere que, cuando se estudie el mecanismo de retracción, se debe considerar un modelo laminar y no formado por partículas esféricas.

En resumen el “gel de cemento” posee características coloidales, aún cuando tenga un componente cristalino que es el hidróxido cálcico, el cual constituye generalmente del 20 al 30 % en peso del “gel de cemento” seco. Su estructura también es laminar.

Etapas de formación de la pasta de cemento

La formación de la estructura de la pasta endurecida de cemento portland comienza con la mezcla del cemento y el agua, o sea, con la formación de la *pasta fresca* o primera etapa.

Una vez que el cemento y el agua se han puesto en contacto, y durante el período de amasado, se producen reacciones químicas muy rápidas. Transcurridos aproximadamente 5 minutos, la velocidad de reacción decae y la masa permanece en estado plástico durante 40-120 minutos, etapa que recibe la denominación de *período latente*.

La cantidad de cemento consumida en la primera etapa es pequeña, aproximadamente del 1 %, y los productos sólidos e insolubles de la reacción se adhieren a las superficies de los granos de cemento. La alteración de los granos de cemento originales es tan exigua que su superficie específica permanece virtualmente igual y los granos parecen conservar su forma original. La fase líquida de la mezcla se ha transformado en una disolución acuosa con $\text{pH} = 13$, conteniendo los iones Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- y SO_4^- . Las partículas de cemento en la pasta fresca tienden a flocular, pero como esta acción es única, de acuerdo con Steinour, la estructura floculada es un retículo uniforme de partículas de cemento.

Concluido el período latente continúa una segunda etapa, denominada *período de transición*, en el cual la pasta pierde su plasticidad y pasa por unos gradientes de consistencia que se denominan arbitrariamente “principio y fin de fraguado”. A partir del fin de fraguado, la velocidad de las reacciones químicas decrece hasta que se consume todo el cemento o se pierden una o más condiciones para que transcurra la reacción.

El producto sólido de estas reacciones, que no es otro que el denominado “gel de cemento”, tiende a llenar los espacios capilares de la pasta fresca, reduciendo rápidamente su volumen y tamaño.

Cuando la reacción transcurre hasta el final, los granos originales de cemento se agotan por completo y quedan sustituidos por “gel de cemento”.

De este modo se llega a la estructura de la pasta endurecida.

Inestabilidad de la pasta de cemento

Cabría pensar que una vez endurecida la pasta de cemento adquiere una estructura estable; pero existen síntomas evidentes de que su comportamiento mecánico no es constante. La inestabilidad se pone de manifiesto por fenómenos tales como la irreversibilidad tensión-deformación y la retracción irreversible.

La inestabilidad mecánica de la estructura implica una variación de la superficie específica de los productos hidratados que la componen (4).

Existe la evidencia de que la estructura de la pasta se altera cuando se seca por primera vez, y la magnitud de esta alteración depende en gran manera de la velocidad de desecación (5).

Un papel fundamental en el comportamiento estructural de las pastas de cemento corresponde al contenido de agua, bien combinada o en estado líquido.

El agua en las pastas de cemento

La mayor parte de los productos de la hidratación están imperfectamente cristalizados y, por ello, sus temperaturas y presiones de disociación no son constantes. Por otra parte, una porción de agua líquida queda adherida a estos compuestos mediante fuerzas de adsorción y capilares; agua que no puede eliminarse, al menos totalmente, en las condiciones de evaporación adoptadas en el transcurso de las investigaciones con pastas.

El contenido de agua adherida depende de las condiciones de evaporación y, por tanto, es preciso fijarlas para considerarla como constante.

El agua que contienen las pastas de cemento ha sido clasificada por Powers y Brown-yard (6) como “agua no evaporable” y “agua evaporable”.

Se considera “agua no evaporable” la unida a los productos hidratados como agua combinada o adherida físicamente. La denominación de “agua evaporable” comprende el “agua de gel” y el “agua capilar”.

En realidad convendría definir el “agua evaporable” como aquella que se puede eliminar de una pasta de cemento a una presión de 0,5 micras de Hg y 23°C de temperatura.

Propiedades de la pasta de cemento hidratada

Superficie específica media

Se ha determinado mediante la Teoría de Brunauer-Elmet y Teller de adsorción multimolecular. El valor medio de varios cementos totalmente hidratados es de 210 m²/g y no difiere en más de un 10 % de los valores extremos. Esto es una prueba más de que las características físicas de los productos de hidratación se hallan influidas sólo ligeramente por las diferencias de composición química, y de que los productos tienen características coloidales.

El valor de 210 m²/g es ligeramente superior al del silicato tricálcico hidratado, pero menor que el del silicato bicálcico hidratado, que es de 280 m²/g. La diferencia entre los valores de ambos silicatos se debe, como es lógico, a la diferencia del contenido de hidróxido cálcico de ambos silicatos. Cuando se corrigen las superficies específicas del silicato tricálcico y silicato bicálcico, respecto de los contenidos de Ca(OH)₂, la superficie específica del “gel de tobermorita” se aproxima a 300 m²/g. Aplicando una corrección similar a las pastas de cemento, se obtiene para el “gel de cemento” una superficie específica de 260 m²/g. La diferencia a 300 con la tobermorita se debe a la presencia en la pasta de cemento portland de otros productos, tales como aluminatos y sulfoaluminatos cálcicos.

El valor de 210 m²/g fue confirmado por los investigadores Powers, Mann y Copeland (7).

Volumen específico

La demostración más directa y evidente de la existencia de cavidades angostas, pero accesibles, en la estructura del “gel de cemento”, reside en la correlación que existe entre la cantidad de líquido absorbido y el volumen molecular del mismo; generalmente cuanto mayor es la molécula, menor es el volumen absorbido. El investigador japonés Motoo Hori (Onada Cía de Cementos Ltd. Tokio), comprobó que las pastas endurecidas adsorbían mayor cantidad de agua que de etanol, benceno, formamida, éter, etílico, nitrobenzeno y ciclohexano. La muestra ensayada adsorbió 22,2 % de agua, expresado en volumen, y 17,2 % de benceno, es decir, una diferencia del 5 %; el volumen molar de ambos líquidos es de 18 y 89 cm³/mol, respectivamente. Esta experiencia demuestra que existen oquedades en la estructura del “gel de cemento” accesibles a las moléculas de agua, pero demasiado pequeñas para que se introduzcan las moléculas de benceno. El diámetro aparente de una molécula de benceno, calculado a partir de su volumen molar, es de 6,56 ó 6,6 Å. De ello se deduce que un 22,4 % del espacio ocupado por el agua no es practicable para las moléculas de benceno y, por consiguiente, inferior a 6,6 Å. Repitiendo la experiencia con etanol, se deduce que el 17 % del espacio ocupado por el agua es menor de 5,7 Å.

Actualmente no se conoce un procedimiento definitivo que permita establecer el volumen específico de los sólidos de las pastas de cemento endurecidas o su complemento: la porosidad.

El cálculo del volumen específico se basa en el supuesto de que la disolución acuosa en la pasta de cemento tiene un volumen específico de $0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$ (8).

Mediante este cálculo el volumen específico medio de las pastas de cemento portland es de $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Conviene no confundir el volumen específico de la pasta con el volumen específico del “gel de cemento”, definido como el volumen de peso de cemento hidratado y desecado, que es de $0,567/\text{cm}^3/\text{g}$.

Cálculo de la superficie específica de los poros del gel

Puesto que la superficie específica del cemento hidratado es independiente de la porosidad de la pasta, es elemental determinar la superficie que limita los huecos, por unidad de volumen de espacio vacío.

La superficie específica del espacio vacío puede expresarse en la forma:

$$S_v = \frac{1 - e}{e} \cdot S_{hc} ;$$

donde:

S_v = Superficie específica de los huecos (en cm^2/cm^3).

e = Porosidad de la pasta (en tanto por uno).

S_{hc} = Superficie específica del cemento hidratado (en cm^2/cm^3).

Por ejemplo, para un cemento hidratado cuya superficie específica sea de $210 \text{ m}^2/\text{g} = 525 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, suponiendo una porosidad de la pasta de $0,28 = 28 \%$, $S_v = 1.350 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Este valor indica que en un “gel de cemento” los espacios son menores que los cuerpos sólidos.

Distancia entre las partículas del “gel de cemento”

Conforme se ha indicado, los estudios más recientes de las pastas con el microscopio electrónico han demostrado que se componen de masas de “gel de cemento” homogéneamente repartido. Estas masas de gel están, a su vez, integradas por láminas asociadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se trata de calcular las distancias entre las superficies de las láminas del “gel de cemento”; para ello es necesario introducir el concepto de radio hidráulico: por tal se entiende el recíproco de la superficie específica del espacio vacío.

Suponiendo que las láminas que componen el “gel de cemento” tienen una anchura b , una longitud l , y la distancia entre ellas sea t , su radio hidráulico o de forma m vendrá dado por la relación entre su volumen y su área lateral:

$$m = \frac{t \cdot b \cdot l}{(2t + 2b) \cdot l}$$

Como en el “gel de cemento” se ha estimado que la anchura es diez veces mayor que el espesor ($b = 10 t$); simplificando la fórmula anterior:

$m \cdot (2t + 2b) = t \cdot b$, y haciendo $b = 10 t$ obtenemos:

$$22 m = 10 t,$$

de lo cual se deduce que $t = 2,2$ veces el radio hidráulico.

Como el radio hidráulico es

$$\frac{1}{0,135 \times 10^8} = 7,4 \times 10^{-8} \text{ cm,}$$
$$t = 16 \text{ \AA};$$

por consiguiente, la distancia media entre los “poros del gel” o sea, la distancia media entre las superficies sólidas es de unos 16 Å. Unas cuatro veces el diámetro del oxígeno libre y unas seis veces el diámetro de una molécula de agua adsorbida.

Continuidad de los poros

La permeabilidad de la pasta de cemento a los fluidos indica que el sistema de poros es continuo.

En la pasta fresca es evidente que el espacio intersticial consta de capilares continuos, pero conforme progresa la hidratación aumenta el “gel de cemento” y disminuye el tamaño de los capilares. La destrucción de la continuidad capilar no destruye la continuidad del sistema de poros, como un todo. Si no existiera un sistema capilar continuo, no podría atravesar un fluido el “gel de cemento”.

Powers (9) ha comprobado experimentalmente que las superficies sólidas sobre las que tiene lugar el flujo son las partículas del gel.

CAMBIOS DE VOLUMEN DE LAS PASTAS DE CEMENTO

Aumento del volumen de sólidos durante la hidratación

Cuando un determinado volumen de cemento anhidro se transforma en hidratado totalmente, aumenta el volumen de los sólidos. El cálculo puede efectuarse mediante la expresión:

$$V = (c + w_n^0) \cdot v_g ;$$

en la cual:

c = Peso de cemento.

w_n^0 = Peso de agua no evaporable de la pasta totalmente hidratada.

v_g = Volumen específico del gel de cemento = 0,567.

Dividiendo la expresión anterior por c :

$$\frac{V}{c} = \left(1 + \frac{w_n^0}{c} \right) \cdot v_g ;$$

donde:

$\frac{V}{c}$ = Volumen unitario ocupado por un peso de cemento.

$\frac{w_n^0}{c}$ = Relación w/c cuando está totalmente hidratado, y su valor es 0,227.

Por consiguiente:

$$\frac{V}{c} = (1 + 0,227) \cdot 0,567 = 0,696 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Como la densidad del cemento es, en valor medio, $3,15 \text{ g/cm}^3$:

$0,696 \times 3,15 = 2,2 \text{ cm}^3$ por cada cm^3 de cemento anhidro.

Por tanto, los productos de la hidratación de 1 cm^3 de cemento requieren, por lo menos, un volumen de 2 cm^3 .

En efecto, el volumen de cada grano de cemento anhidro se ha duplicado. Recordando que en la pasta fresca las partículas de cemento forman un armazón, casi tocándose entre sí, es fácil comprender que la duplicación de volumen no puede haberse producido por un crecimiento simétrico del gel de cemento hacia afuera de los contornos del grano; de ser así se observaría una gran expansión. Puesto que el volumen permanece prácticamente constante, el paso de cemento anhidro a "gel de cemento" debe realizarse de modo que sólo se origine donde haya espacio para acomodarlo. Además el "gel de cemento" se adapta a la forma del espacio que lo contiene.

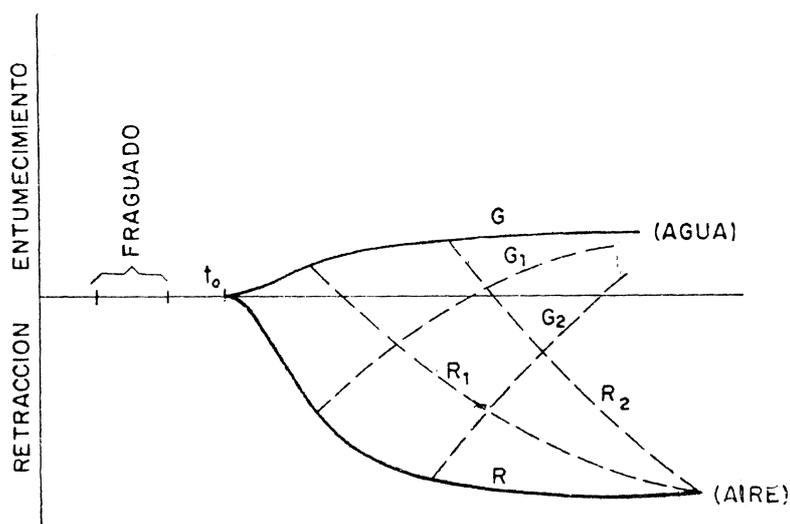
Por consiguiente si, de acuerdo con Powers, el "gel de cemento" precisa un espacio de $2,2 \text{ cm}^3$ por cada cm^3 de cemento anhidro después de haberse hidratado totalmente, 1 cm^3 de gel se forma dentro del contorno original y $1,2 \text{ cm}^3$ en el exterior del mismo.

Durante el proceso de hidratación el gel se forma simultáneamente hacia adentro y hacia afuera. El agua necesaria para la hidratación debe atravesar la masa del gel, mientras que los productos de la hidratación se trasladan en sentido inverso; este fenómeno de difusión se debe al estado sobresaturado de los productos de la hidratación.

Retracción hidráulica

Cuando una pasta de cemento (que no contenga constituyentes expansivos) se mantiene a una temperatura constante en una atmósfera saturada de humedad, se observa que sus dimensiones no varían.

En la gráfica puede verse que si una pasta de cemento se somete a partir de un tiempo t_0 a un proceso de secado en una humedad relativa h , sufre una retracción. La curva R representa la retracción hidráulica de la pasta.



Si la pasta se introduce en agua, a partir de t_0 , experimenta un ligero aumento de volumen (curva G).

Si la pasta se mantiene durante un cierto tiempo en el aire (a una humedad relativa h), y a continuación se satura de agua, experimenta en primer lugar una retracción y después un hinchamiento, que es tanto menor, cuanto más se haya demorado la introducción de la pasta en el agua (curvas G_1 y G_2).

Si, por el contrario, se introduce primero la pasta en agua y pasado un cierto tiempo se deja en un ambiente de humedad relativa h , experimenta un hinchamiento seguido de una retracción; pero esta retracción es aproximadamente igual a aquélla que ha tenido lugar una vez que la pasta ha fraguado (curvas R_1 y R_2).

Estos fenómenos han sido explicados por Joisel (10) del modo siguiente:

Cuando una pasta hidratada se mantiene en una atmósfera saturada ($h = 1$), no se produce evaporación alguna; los productos hidratados se originan progresivamente y dan lugar a enlaces cristalinos y coloidales entre los granos sólidos. Dado que estos compuestos contienen agua de cristalización, debería tener lugar una disminución de volumen, pero el vapor de agua de la atmósfera ambiente penetra y se condensa en los poros reemplazando así a la cristalizada.

Si la pasta se encuentra en un ambiente seco, el agua de los poros se evapora progresivamente hasta que el agua de la pasta alcanza un equilibrio que, de acuerdo con la Ley de Laplace, depende del estado higrométrico h , de la atmósfera ambiente y de la concentración de la disolución intersticial. Según la Ley citada, cuando la pasta ha alcanzado el equilibrio, el agua de los poros se halla a una presión negativa de 925 kp/cm², lo que origina una tensión en el hormigón y, por consiguiente, una retracción hidráulica (curva R).

Cuando el hormigón se introduce en agua, la hidratación origina *cambios en el tamaño de los poros*, debido al mayor número de enlaces cristalinos, en el sentido de reducir las secciones de los poros y aumentar la superficie libre sólida. El agua se introduce en ellos y las fuerzas de Van der Waals tienden a aumentar los más pequeños. Todo ello da lugar a un entumecimiento (curva G).

Mientras la pasta permanece en el aire se encuentra sometida a fuertes tensiones de compresión locales que dan lugar a *deformaciones plásticas irreversibles*, los enlaces cristalinos continúan formándose en los poros contraídos y consolida la estructura correspondiente al nuevo volumen; de forma que, si acto seguido, se introduce el hormigón en agua, el entumecimiento que experimenta es menor que el que hubiera tenido lugar si no hubiese existido retracción.

Durante la permanencia de la pasta en el agua los enlaces cristalinos continúan formándose; debería, por consiguiente, tener lugar después una retracción más débil que si se hubiese sometido antes a la acción del aire. Pero, por otra parte, la reducción de los poros, debida a la hidratación, es más intensa si se mantiene la pasta en el agua que en el aire, con lo cual la hidratación resulta incrementada.

Si el agua que se encuentra en los poros contiene sales solubles, su tensión superficial es mayor y, por tanto, su presión de vapor menor. Los meniscos que limitan el agua de los poros son mayores, siendo su radio de:

$$r = \frac{A}{\pi} = \frac{A}{1,244 \cdot (1 + \theta/273,2) \cdot \log_e 1/h}$$

y la cantidad de agua sometida a tensión es mayor. O sea, la retracción hidráulica aumenta.

En el caso de que las pastas contengan sales solubles, las curvas R_1 y R_2 no cortan a la curva R , porque, durante la permanencia inicial en agua, las sales se disuelven en ella y no intervienen en el incremento posterior de la tensión superficial del líquido. En este caso la conservación inicial en agua disminuye la retracción hidráulica final.

BIBLIOGRAFIA

- (1) T. C. POWERS y T. L. BROWNYARD: Jour Am. Concr. Inst. (1947).
- (2) W. CZERNIN: Zement und Beton (1959).
- (3) ANON: Jour. P.C.A. Research and Development Laboratories (1964).
- (4) L. TOMES, C. HUNT y R. BLAINE: Jour. Res. Nat. Bur. Stand. (1957).
- (5) G. PICKETT: Jour. Am. Concr. Inst. (1956).
- (6) T. C. POWERS y T. L. BROWNYARD: Jour. Am. Concr. Inst. (1947).
- (7) T. C. POWERS, H. MANN y L. COPELAND: Higway Res. Bd. Washington Special Report (1959).
- (8) L. COPELAND: Proc. Am. Concr. Inst. (1956).
- (9) T. C. POWERS: Higway Res. Bd. Washington Special Report (1959).
- (10) A. JOISEL: Les fissures du ciment. S.T.A.R. París.