

680-28 INFLUENCIA DE LA ADICION DE DETERMINADOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA RETRACCION DE LAS PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO PORTLAND (continuación)

Dr. J. Calleja Carrete

2. Bases teóricas de la retracción

La retracción de las pastas, morteros y hormigones de cemento portland es debida a las variaciones de humedad que caracterizan a los sólidos aglomerados porosos, las cuales adquieren importancia - cuando el aglomerante adopta una contextura submicrocristalina o amorfa, es decir, cuando por su naturaleza capilar presenta una gran superficie externa o interna.

F. M. Lea y C. R. Lee (18) agrupan las teorías que explican las variaciones de humedad en función de la estructura capilar, según que tomen como base los fenómenos de condensación capilar, los de adsorción superficial, los de disolución sólida o los de hidratación.

a) Condensación capilar.

Como consecuencia de la tensión superficial, la presión de vapor de un líquido que presenta una superficie curva es distinta de la que tiene cuando su superficie es plana; mayor si la superficie es convexa (gotas o meniscos capilares convexos) y menor si es cóncava. Si un líquido moja las paredes de un capilar, su superficie se hace en él muy cóncava, con la consiguiente disminución de la presión de vapor. Por igual motivo la presión de vapor de un sólido poroso embebido, con estructura capilar, es inferior a la normal. Esto hace que, a una misma temperatura dada, pueda evaporarse el agua de una superficie plana

y condensarse en capilares cuyo radio sea menor que el dado por la

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2 \sigma V}{r R T},$$

ecuación de Kelvin (34), (35), en la que p es presión de vapor del líquido confinado en el capilar, p_s la presión de saturación en el espacio libre a la misma temperatura, V el volumen molar en el estado líquido, σ la tensión superficial y r el radio de curvatura del menisco.

Así pues, $p < p_s$ por ser positivo el valor absoluto del segundo miembro, y podrá por tanto haber condensación en los capilares de radio igual o menor que r , con tal de que la presión sea una fracción apreciable del valor correspondiente al normal de saturación y la temperatura no alcance el valor crítico (*).

Como consecuencia de esto existe una presión negativa, o tensión, en el líquido que llena los capilares, por lo que el menisco tiende a juntar las paredes de éstos (40), (41). Cuanto mayor es la curvatura del menisco, menor es la presión de vapor en el capilar y mayor el estado de tensión del líquido contenido en él (42).

Como consecuencia de la tensión del líquido en los capilares, se induce un esfuerzo de compresión (13) en la masa de los cuerpos porosos de estructura capilar embebidos (pasta de cemento, morteros y hormigones, en nuestro caso), tanto si en ellos los capilares son cilíndricos (fig. 7, a), como si son intersticiales resultantes de

(*) En efecto, según Kühn (36), el agua de gel, como consecuencia de las fuerzas de adsorción, tiene un volumen específico de 0,9 (37), y su presión de vapor se reduce en los capilares más finos a menos de $6 \cdot 10^{-4}$ mm a 23°C. Este valor del volumen específico parece haber sido corregido con posterioridad (38), (39).

la agregación de partículas, sean éstas esféricas (fig. 7, b), o poligónicas (fig. 6, c), (42), (44).

Si por efectos de la desecación el agua se contrae en los capilares, su estado de tensión aumenta y, en consecuencia, aumenta también el esfuerzo de compresión inducida, lo que da lugar a una deformación que constituye la llamada retracción (43), (45) (fig. 8, a y b). Es evidente que esta retracción por secado es reversible (46) y, por consiguiente, la deformación producida es elástica y, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de agua perdida por evaporación.

El agua libre apenas si causa al evaporarse variaciones de volumen en la masa del sólido poroso, pero no así el agua capilar, puesto que, de acuerdo con la teoría, tan pronto disminuye la tensión de vapor de la probeta (pasando del valor normal al valor inferior correspondiente al agua en los capilares), la retracción comienza a manifestarse.

A medida que el agua va eliminándose por desecación, el porcentaje de capilares vacíos frente al de capilares llenos aumenta. En los primeros ha desaparecido el líquido en tensión y con él la compresión inducida en la masa, causante de la retracción. Hay que admitir, por tanto, la hipótesis de que el incremento de tensión en el líquido de los capilares aún no vacíos del todo, ha de contrarrestar sobradamente la desaparición de la tensión en los capilares vaciados, pues, de lo contrario, la retracción no progresaría con el secado, sino que disminuiría. Además, una vez vaciados los capilares, el sólido debería experimentar una expansión elástica espontánea, si sólo actuase en la retracción la tensión del líquido creada por las fuerzas capilares. Esto parece haber sido comprobado en algún caso (47) (fig. 8, c).

Un incremento de tal naturaleza se explica considerando ca pilares intersticiales (fig. 7, b y c) en los que, como en el caso de capilares cónicos, el radio de curvatura disminuye mucho al reducirse la cantidad de agua contenida en ellos.

No obstante, la necesidad de la anterior hipótesis, así co mo las limitaciones de la ecuación de Kelvin, constituyen una objeción para la teoría. También lo es el hecho de que no se consideren en ella los efectos mecánicos producidos por cambios en la energía superficial de las paredes internas de los poros. Estos cambios dan lugar a tensiones mucho mayores que las producidas por la variación de los radios de curvatura de los meniscos líquidos (48).

A pesar de lo cual, L'Hermite (43), ha deducido una fórmu la general para expresar la retracción del hormigón.

b) Adsorción.

Después de las primeras ecuaciones empíricas de Freundlich y Ostwald, representativas del fenómeno de la adsorción; de la teoría de Langmuir, según la cual la adsorción constituye un proceso de tipo químico, siendo monomolecular la capa adsorbida, y de la de Magnus que supone que la adsorción en capa monomolecular es producida por fuerzas de carácter electrostático (19), las teorías modernas admiten la formación inicial de una monocapa de Langmuir, seguida de la de otra capa multimolecular, para presiones de vapor intermedias, con condensación capilar sólo operante a presiones elevadas.

De hecho, la manifestación de un fenómeno de histéresis en las isothermas de adsorción se toma como prueba de la existencia de con densación capilar, admitiendo que durante el proceso de adsorción el vapor no moja por completo las paredes del adsorbente, mientras que el

proceso de desorción corresponde al mojado total de las mismas (50).

En el caso de la pasta de cemento, está comprobada la existencia de histéresis en las curvas presión de vapor-contenido de agua, así como la de una relación entre la pérdida de agua y la retracción (43). En tal sentido, la explicación del fenómeno de la retracción vuelve a ser la condensación capilar, a través de una adsorción en capa - multimolecular. Pero, ni está clara la relación entre presión de vapor y retracción, ni le faltan al fenómeno de histéresis explicacio- nes que no implican necesariamente la condensación capilar (51), (52).

Otras teorías acerca de la adsorción superficial son las siguientes:

La llamada potencial de Polanyi, que admite que el fenóme no es físico y de naturaleza eléctrica, y que las fuerzas que inter- vienen en la adsorción son de largo alcance.

La de la polarización dipolar inducida (53), (54), según la cual, cuando por superficies iónicas se adsorben moléculas no pola res, se supone que la capa exterior del adsorbente induce dipolos en la primera capa de moléculas adsorbidas; éstas, a su vez, los inducen en las adyacentes, formándose así varias capas mantenidas por fuerzas a- tractivas de carácter eléctrico.

Finalmente, la de Brunauer, Emmett, Teller y Deming (55), (56), (42), que admite que las mismas fuerzas que actúan en la conden sación son las que dan lugar a la energía de unión en la adsorción mul timolecular. Estas fuerzas, como las atractivas de la polarización di polar inducida, se supone son de corto alcance. Powers (38), Jones (57) y Harding (58), han aportado datos más recientes sobre la aplicación de esta hipótesis.

Difieren todas estas teorías de la de la condensación capilar, en que admiten que la capa adsorbida se halla sometida no a tensión, sino a compresión decreciente con la distancia a la superficie adsorbente. Esto induciría en el sólido poroso rígido una tensión que crecería rápidamente al formarse la primera monocapa, y después cada vez más lentamente. Esta tensión, al actuar, produce una expansión.

A medida que el agua sale de los capilares del sólido poroso (pasta de cemento) por evaporación, disminuye en relación con la superficie total el porcentaje de la cubierta por adsorción y, por tanto, las fuerzas de compresión en el total de la masa. Con ello disminuye también el efecto de expansión (reversible) y se manifiesta la retracción. Queda por probar si estas ideas se compaginan bien con las curvas expansión-presión de vapor de la pasta de cemento (18).

c) Disolución sólida.

Si bien como las otras teorías, la de la disolución sólida implica la existencia de un sistema poroso, se basa más en la naturaleza del agente aglomerante y puede considerarse como el caso normal de hinchamiento de un gel que, en el caso del cemento, ha de concebirse como una de las partes aglomerantes activas (59).

La expansión de estos geles, al hidratarse, se ve impedi-
da por la rigidez de la estructura sólida, originando en ésta un estado de tensión. Por el contrario, al perder agua, la tensión cesa, e incluso puede llegar a inducirse una compresión, lo cual es causa de la retracción.

d) Hidratación y deshidratación reversibles.

La variación de la humedad del cemento fraguado puede explicarse por la hidratación y deshidratación reversibles de sus compo

nentes, asociadas ambas a los correspondientes cambios de volumen, y en relación con la naturaleza química del aglomerante.

Es sabido que varios de los componentes hidratados del cemento presentan curvas tensión de vapor-contenido en agua, con escalones, exactamente a como sucede con los hidratados verdaderos (59), si bien puede ser debido a la superposición de los fenómenos de deshidratación de los diferentes compuestos, los cuales pueden perder agua a distintas presiones de vapor, dando lugar a una curva continua.

Constituye ésta una teoría puramente química de la retracción y, en el caso de materiales de gran superficie específica, tiene muchos puntos comunes con la hipótesis de la hidratación reversible - (18).

e) Otras teorías.

Recientemente Kalousek (47), admite que la causa de los cambios de volumen del hormigón no está probablemente en el movimiento del agua adsorbida superficialmente, ni en la condensación capilar, sino más bien en el de la que él llama interlaminar o interpuesta en la red cristalina, y que constituye una gran parte del agua en exceso presente en el aglomerante.

Considera que la retracción a humedades relativas elevadas, a las cuales son operantes las fuerzas capilares, es producida por éstas, observándose una expansión elástica espontánea, tan pronto se vacían por completo los capilares, mientras que otra parte de la retracción de secado es debida a la tensión creada en la desorción del agua interlaminar (60).

Esta parte puede compensar total o parcialmente a la reexpansión producida cuando las fuerzas capilares han dejado de actuar,

una vez los capilares están vacíos, para ciertas humedades relativas elevadas.

La expansión observada en la rehumidificación se explica por adsorción de agua interlaminar.

3. La posible influencia del "Plastiment" en la retracción

Según consigna Bangham (48), las dimensiones de un sólido dependen de las condiciones en que se establezca un equilibrio (inestable) entre las fuerzas elásticas y las de superficie. Las primeras dan rigidez al sólido; las segundas tienden a hacerle adoptar la forma esférica y a reducir a cero la porosidad, y son tanto más efectivas cuanto mayor es la superficie sobre la que actúan.

El aumento de estas últimas, debido a una causa cualquiera, incrementa los contactos entre partículas y da lugar, por tanto, a una disminución de volumen (retracción) que es irreversible, al menos en parte.

Y si los sólidos porosos no alcanzan el estado a que tienden a llevarlos las fuerzas superficiales, es porque existe una serie de barreras de energía que lo impide.

La evaporación de agua en los sólidos porosos de estructura capilar, embebidos, actúa, como se sabe, en el sentido de aumentar las fuerzas superficiales y produce, por tanto, una retracción más o menos reversible.

La adsorción de gases y vapores tiende a disminuir la tensión superficial y las áreas de contacto entre partículas submicroscópicas, desplazando el equilibrio a favor de las fuerzas elásticas y produciendo una expansión, como se confirma en la experiencia. Dicho de otro modo, puede neutralizar total o parcialmente la retracción.

En efecto, para un radio capilar r y un ángulo de contacto θ en el equilibrio, la intensidad de la tensión del líquido en los capilares, considerada en la teoría de Freyssinet, es $2 \gamma \cos \theta / r$, - siendo γ la tensión superficial del líquido (48). Para disoluciones que contienen sustancias capilarmente activas γ y θ son menores que para el agua y, en consecuencia, a tales disoluciones corresponde un estado de tensión menor que en el caso del agua, siendo también menor la compresión inducida en el sólido poroso, causante de la retracción.

Lea opina que la sorción de líquidos con grupos polares hidrófilos, al modificar los fenómenos de condensación capilar y adsorción superficial, puede tener influencia en la magnitud de la retracción reversible (18). De hecho, así sucede en el caso de las arcillas (41).

Vivian destaca, por otra parte, la acción favorable que los agentes tensoactivos, adsorbidos por superficies, ejercen respecto de la formación y propagación de fisuras debidas a retracción (61).

Y Duriez cita a tal respecto el efecto beneficioso de los plastificantes del tipo del ligninsulfonato cálcico (62).

Por lo antedicho cabe pensar que el "Plastiment", y en general otros agentes tensoactivos añadidos al agua de amasado del cemento, por su acción capilar (fig. 1)^(*) deben coadyuvar a disminuir la tensión del líquido en los capilares y, por tanto, la compresión inducida que motiva la retracción, puesto que si un líquido no moja perfectamente a un capilar, su altura en él es menor y la tensión de vapor mayor que si el mojado fuese perfecto: a mayor tensión de vapor corresponde un mayor radio del menisco y, por tanto, menor curvatura - (63).

(*) Ver fig. 1, U.A.M.C. nº 73.

Por otra parte, de ser esto así, las sustancias capilarmente inactivas, es decir, aquellas que se adsorben negativamente en la interfase aire-líquido (electrólitos), deben producir el efecto contrario, aumentando la retracción cuando se hallan presentes en el agua de amasado o se añaden a ella.

A este respecto cabe decir que el cloruro cálcico que se emplea a veces como adición para mejorar la resistencia del hormigón a las heladas, aumenta efectivamente la retracción, y lo mismo sucede con otras sales minerales (64), (65), (66). Otros autores encuentran otros resultados (67).

Además, la acción dispersante del "Plastiment" (figs. 3 ó 4^(*)) elimina las burbujas de aire de la masa (17), (21), hace disminuir la cantidad de poros (figura 7, b y c) y con ello la probabilidad de condensaciones capilares o adsorción (28). Puede, pues, contrarrestar en los cementos de elevada finura, la mayor retracción por el englobamiento de aire (17), (68), (69), (70).

Como el "Plastiment" reduce también la relación agua/cemento, ello contribuye igualmente a la eliminación de los puntos de condensación capilar y adsorción, según la fig. 9, tomada del trabajo de Powers y Brownyard (42). Para un mismo grado de hidratación, la parte b de la figura corresponde a una relación agua/cemento menor que la correspondiente a la a. Otra razón por la que la acción del plastificante es favorable en el caso de cementos que, como los de elevada finura, requieren una mayor cantidad de agua de amasado (17), (21), (68), (70).

(*) Ver figs. 3 ó 4, U.A.M.C. nº 74.

Todas las acciones e influencias puestas de manifiesto, cuquiera que sea la teoría o mecanismo adoptados para explicar la retracción, conducen a la conclusión de que el "Plastiment", y como él otros agentes capilarmente activos que actúen de igual manera, deben ocasionar una disminución de la retracción, cuando en dosis adecuada son añadidos al agua de amasado de las pastas, morteros y hormigones de cemento portland, y siempre que otras posibles acciones de sentido contrario, debidas a causas no consideradas aquí, no se manifiesten. (continuará).

- - -

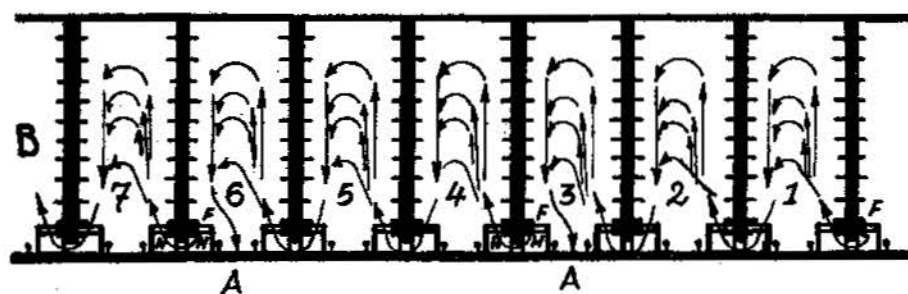
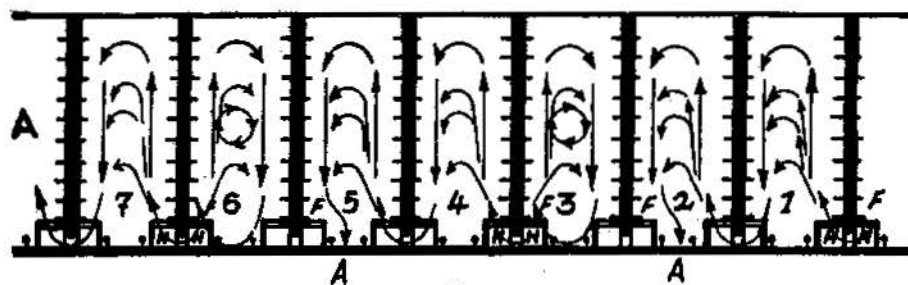
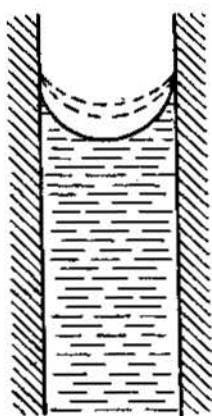
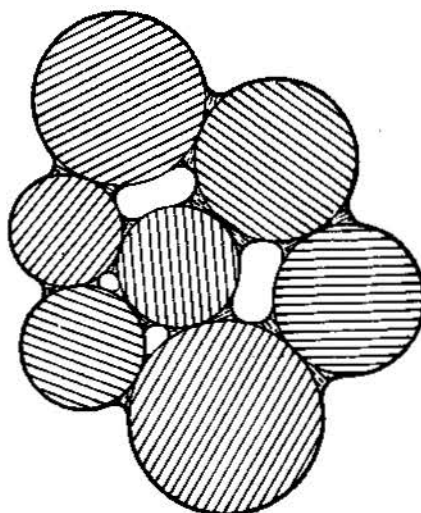


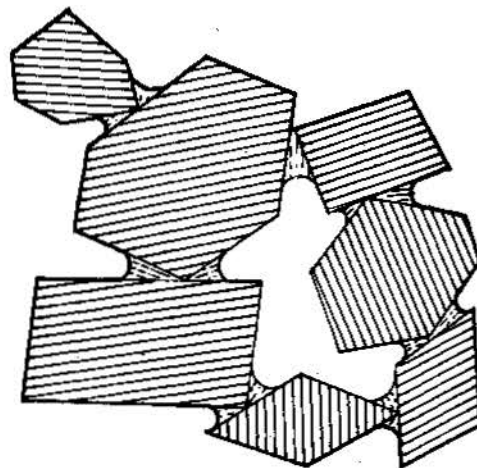
Fig. 6.—Representación esquemática de un secadero de cámaras: a), funcionando según el sistema de dos cámaras; b), funcionando según el sistema de tres cámaras.



a



b



c

Fig. 7.

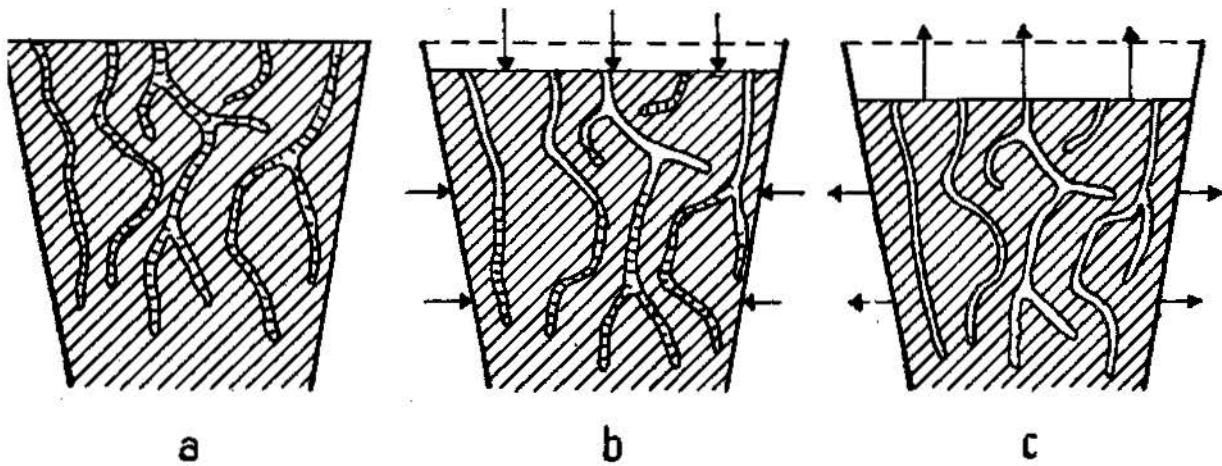


Fig. 8.

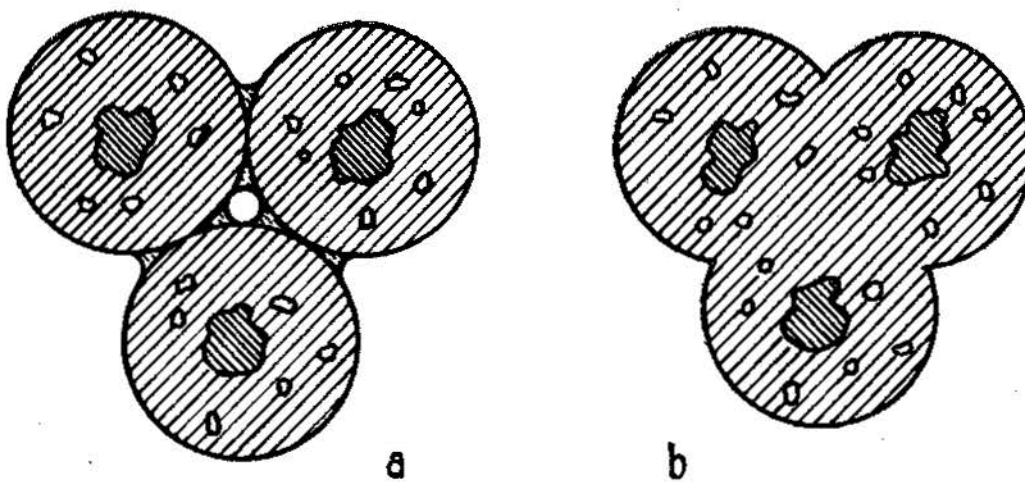


Fig. 9.