

ESTRUCTURA POROSA DE MATERIALES CEMENTÍCEOS EVALUADA MEDIANTE CICLOS MÚLTIPLES DE POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

Yury Villagrán-Zaccardi^{1,2}, Nele De Belie²

¹ LEMIT, CONICET, B1900AYB, La Plata, Argentina, yuryvillagran@conicet.gov.ar

² Magnel-Vandepitte Laboratory for Structural Engineering and Building Materials, Ghent University, 9052, Zwijnaarde, Bélgica

RESUMEN

La porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) describe la distribución la estructura y distribución de tamaño de entrada de poros, y contribuye al análisis del desempeño durable. Pero su interpretación de resultados es compleja. Existen diversas hipótesis para explicar la histéresis entre intrusión y extrusión de mercurio, que requieren aún comprobación experimental. Además, la presencia de poros botella genera divergencia entre el volumen medido y el tamaño efectivo del poro que es intrusado. La entrada angosta de estos poros obliga a una presión mayor a la necesaria para el interior del poro para que el mercurio penetre. Los ciclos múltiples de MIP permiten diferenciar entre los poros botella y los demás poros. Los primeros permanecen llenos luego del primer ciclo y ya no afectan las mediciones. Los resultados muestran ventajas, así como confirman ciertas limitaciones de las técnicas y el grado de afectación luego de la aplicación de presión.

Palabras claves: porosimetría por intrusión de mercurio, ciclos, estructura de poro, tortuosidad.

INTRODUCCIÓN

La porosimetría por intrusión de mercurio (MIP, en inglés) permite el análisis de la textura de muestras porosas y describir la distribución de tamaño de poro por encima de 50 nm aproximadamente. Esta técnica permite analizar poros de entre 0,003 y 400 μm [1]. A partir de los resultados, también pueden caracterizarse la tortuosidad, permeabilidad, dimensión fractal y compresibilidad de los materiales porosos. Finalmente, también brinda información sobre la forma de los poros y su conectividad, así como las superficies de poro y la densidad interna de la muestra.

La técnica MIP consiste en hacer penetrar mercurio en la muestra cementícea mediante presión externa. Considerando que el mercurio no moja las superficies de las paredes de poro, la presión requerida para hacer penetrar en los poros puede traducirse en el tamaño de poro correspondiente. La distribución de tamaños de entrada de poros accesibles se describe a partir de progreso del volumen acumulado que penetra [2]. El método tiene múltiples limitaciones (como ser, posible daño a las muestras, suposición simplificada de la forma de poro, toxicidad del mercurio). Aun así, se puede obtener una descripción valiosa sobre la estructura de poro de los materiales cementíceos, y el procedimiento puede ser mejorado para una mayor confiabilidad en los resultados.

El procedimiento de MIP más usual brinda sólo una parte de la información posible. Generalmente se aplica un único ciclo de intrusión-extrusión de mercurio, y se interpreta la relación entre volumen acumulado y presión requerida, considerando un modelo de poros de forma cilíndrica. Debe considerarse, en primer lugar, que el volumen acumulado de mercurio no es totalmente responsable de un tamaño de poro singular, ya que mientras que la presión requerida está determinada por el tamaño de la entrada del poro, el volumen intrusionado corresponde a toda la cavidad [2]. Por otra parte, se produce una histéresis debida a los diferentes ángulos de contacto del mercurio durante la intrusión con respecto a la extrusión [3]. La posibilidad de realizar ciclos múltiples permite llenar un cierto volumen en un primer ciclo, donde un volumen de mercurio permanece permanentemente atrapado, correspondiente al volumen de la cavidad de los llamados poros botella. Luego, ciclos sucesivos muestran el volumen de mercurio que penetra en un proceso totalmente reversible durante el semiciclo de extrusión.

A fines comparativos, es recomendable un procedimiento de cálculo estándar para la distribución de tamaños de poro, y generalmente se usa un cierto valor para el ángulo de contacto (por ejemplo, 142° para el semiciclo de intrusión). Sin embargo, para comparar los resultados de MIP con otros métodos, a veces es conveniente intentar ajustar el valor de este ángulo de contacto [1].

La aplicación de ciclos múltiples de MIP permitiría una definición diferenciada de los parámetros de poros a partir de la comparación de los ciclos sucesivos. Existen tres parámetros fundamentales a interpretar en las curvas de volumen intrusionado y su derivada:

- Volumen total intrusionado: este es el máximo del volumen de poro accesible al mercurio a la presión máxima de ensayo. El mismo representa la porosidad accesible.
- Tamaño umbral de entrada de poros: Se interpreta como el tamaño mínimo que es geoméricamente continuo en toda la muestra. Cuando la presión aumenta y comienzan a llenarse poros más pequeños que este tamaño umbral, la velocidad de intrusión de mercurio se acelera, hasta alcanzar un pico máximo de velocidad de intrusión. Suele identificarse como el primer quiebre desde la derecha en la curva de volumen acumulado.
- Tamaño crítico de entrada de poro: este es el tamaño de poro donde se registra la pendiente más pronunciada de la curva de volumen acumulado, es decir, donde se produce la velocidad máxima de intrusión. Está definido por el punto de inflexión de la curva acumulada. En relación con esto, la distribución modal también puede mostrar múltiples picos que pueden ser atribuibles a diferentes causas.

La naturaleza de cada tipo de poro definirá si los valores para estos parámetros se modifican entre ciclos o se mantienen en valores constantes.

Este trabajo presenta resultados de la aplicación de ciclos múltiples de MIP sobre muestras de hormigón con relación agua/cemento variable. Se analizan las ventajas de los ciclos múltiples y la información que proporcionan. Del mismo modo, se identifican necesidades de profundización de conocimientos sobre la técnica para un mejor aprovechamiento de los resultados.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se ensayaron tres hormigones elaborados con cemento Pórtland normal, y relación agua/cemento iguales a 0,35, 0,40 y 0,45. Las dosificaciones se presentan en la Tabla 1. Los hormigones fueron curados en cámara húmeda por 28 días y añejados por 2 años en ambiente de laboratorio. Se extrajeron muestras del núcleo de probetas moldeadas, asegurando que correspondían a una zona no carbonatada.

Tabla 1: Dosificaciones de hormigones estudiados.

Materiales (kg/m ³)	N35	N40	N45
Agua	133	140	144
CPN	380	350	320
Arena silíceas	938	944	959
Piedra partida granítica 6-20 mm	980	980	980
Aditivo superplastificante (l)	6,2	5,9	6,0
Propiedades			
Aire incorporado (%)	3,0	3,1	3,0
Asentamiento (cm)	8,0	10,0	6,0
Resistencia a compresión (MPa)	60,2	47,6	44,3

Los ensayos se realizaron en un instrument Pascal 140/440 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Las muestras fueron pre-acondicionadas mediante intercambio de solvente con isopropanol [4]. Cada muestra, consistente de aproximadamente 4 g de material partido de forma manual y cuidadosa, fue intrusado hasta 200 kPa en el dispositivo de baja presión, y luego hasta 200 MPa en el dispositivo de alta presión. Luego la presión fue disminuida hasta ambiente, y se realizaron dos ciclos adicionales de intrusión y extrusión de mercurio. Para los cálculos de distribución de tamaños de entrada poro se considera un ángulo de contacto y tensión superficial del mercurio de 142° y 0,48 N/m, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los resultados de MIP de ciclos múltiples. El primer ciclo siempre permite un mayor volumen de intrusión, debido a la presencia de poros tipo botella. Las cavidades de estos poros se llenan durante la primera intrusión, y luego los ciclos posteriores no muestran incrementos residuales del volumen acumulado. En todos los casos, el semiciclo de intrusión es diferente del semiciclo de extrusión, ello es debido principalmente a la variación en el ángulo de contacto en la intrusión y la extrusión. El proceso es entonces totalmente reversible a excepción del primer semiciclo de intrusión. Esta reversibilidad significa que la estructura sigue siendo la misma, es decir, no se observa ninguna modificación notable de la distribución del tamaño de entrada de poros.

Los volúmenes totales intrusados se relacionan con las porosidades de cada hormigón. La presión máxima parece llenar aún más la porosidad interespacial en correspondencia con el tiempo incremental durante el cual se mantiene, pero causa cambios sólo en el rango de tamaño más pequeño que la porosidad capilar. En cada semiciclo descendente, las curvas se repiten y evolucionan en forma relativamente paralela. Por lo tanto, no se deriva ningún impacto práctico de la aplicación de MIP en la estructura de poro que más interesa a las propiedades durables. Este análisis puede complementarse bien con la observación de las derivadas para determinar la distribución de tamaños.

La Figura 2 muestra las distribuciones de tamaño de entrada de poro, obtenidas por las curvas derivadas de los semiciclos de intrusión y la conversión de presión en tamaños de entrada de poro. Estas distribuciones muestran el mismo valor para los ciclos segundo y tercero. Los poros botella no participan en las mediciones en los ciclos sucesivos, pero aun así los parámetros de las curvas permanecen iguales, a excepción de los volúmenes totales intrusados.

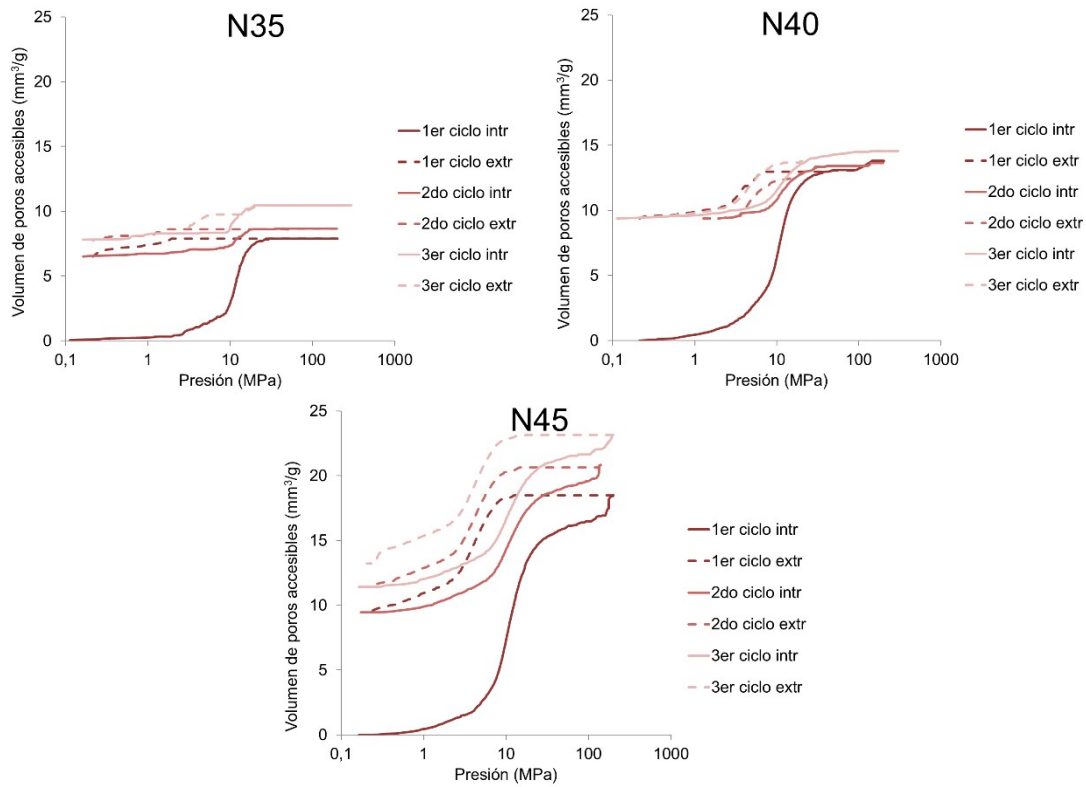


Figura 1: Curvas de intrusión-extrusión acumuladas para MIP con ciclos múltiples.

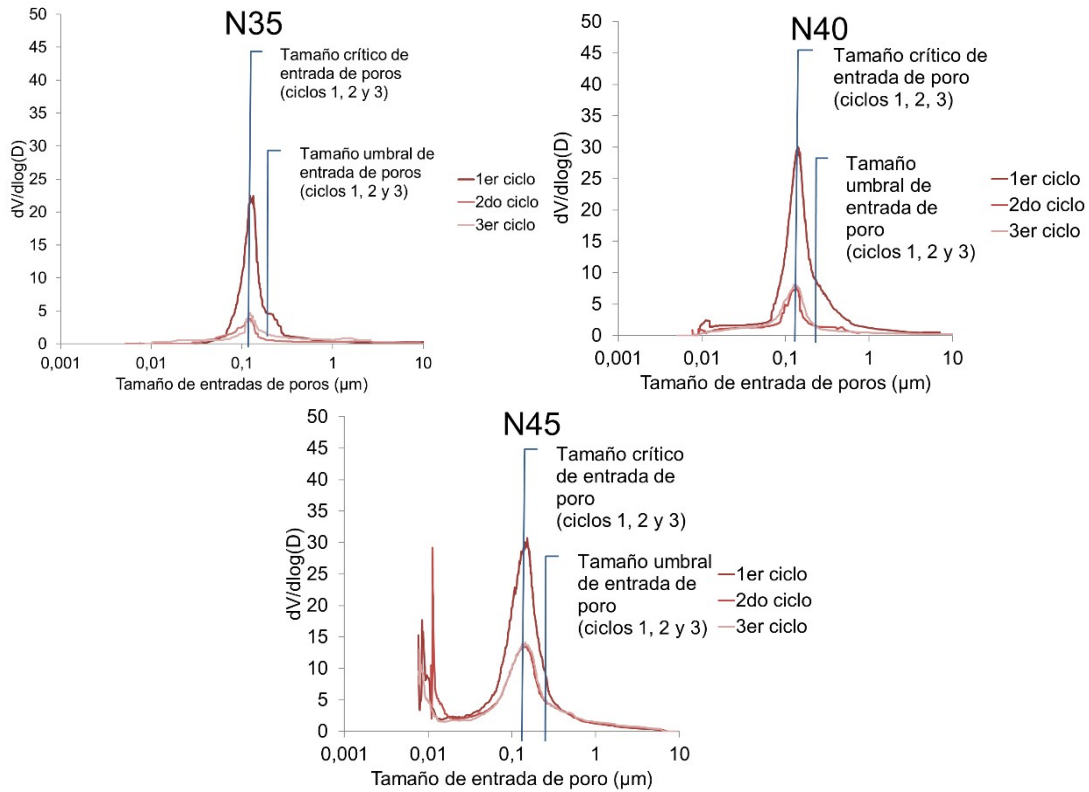


Figura 2: Curvas derivadas de semiciclos de intrusión en MIP con ciclos múltiples.

Por lo tanto, no se observa ningún efecto de los poros botella sobre los valores para los tamaños umbral y crítico de entrada de poro. La explicación es que el tamaño de entrada de poro crítico define tanto al volumen de la entrada como al volumen de la cavidad. Los poros botella son definidos con un tamaño más grande para su cavidad que para su entrada, por lo que por mm^3 de poro botella debiera haber un volumen mayor a un mm^3 de cavidad de poro. Por lo tanto, la segunda intrusión muestra el volumen efectivo de las entradas de poros, mientras que el excedente que muestra la primera intrusión corresponde al volumen de cavidades. Este volumen de cavidades debe ser desplazado hacia la derecha, hacia tamaños mayores de poros, pero el valor de este desplazamiento es incierto. Entonces, no es posible aseverar que la curva del primer ciclo de intrusión represente eficientemente la distribución del tamaño de poro, pero los ciclos segundo y tercero reflejan la distribución real del tamaño de entrada de poro de la fracción de poros en la que MIP es reversible, es decir, [volumen total – volumen de cavidades].

Un aspecto que merece particular atención respecto a la presencia de cavidades en la muestra, es el efecto de la zona de interfase. Especialmente en muestras de hormigón y de mortero, la interfase entre pasta y agregado presenta una porosidad aumentada. Estos poros están sin embargo conectados con la superficie externa a través de la red de poro en la pasta que envuelve a los agregados. Por lo tanto, se constituye un efecto particular de poro botella, y ello puede eventualmente ser interpretado para el análisis de la zona de interfase. Los ciclos múltiples pueden ofrecer grandes capacidades en este sentido, pero se requieren estudios adicionales para su aprovechamiento ya que con el grado de desarrollo presente no es posible diferenciar los poros botella en la matriz de los poros botella en la interfase.

Otra particularidad a tener en cuenta al momento de analizar los resultados es el preacondicionamiento de las muestras. El procedimiento recomendado es el intercambio de solvente con isopropanol y posterior secado en vacío, y es el procedimiento aplicado en el presente trabajo. Este secado no resulta tan agresivo como el que sucede en estufa a temperaturas significativas (generalmente se considera agresiva cualquier temperatura por encima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aún así, es relativamente incierto el grado de afectación que este procedimiento podría causar en las muestras, ya que existen indicios de que el isopropanol no puede ser completamente eliminado de la microestructura del C-S-H. Este es un aspecto que necesita ser mejor estudiado, así como la variación del ángulo de contacto con el contenido de humedad de la muestra.

Los resultados obtenidos muestran el valor de la aplicación de ciclos múltiples de MIP. En primer lugar, el pico principal y los parámetros de tamaños umbral y crítico de entrada de poros se mantienen. Ello significa que no hay indicios de daño hasta las presiones de 200 MPa utilizadas. Se nota en cambio, cierto incremento en el volumen total intrusado con cada ciclo de MIP. Este incremento es atribuible al mantenimiento de las altas presiones por un período incremental. El volumen de poros tipo botella puede ser determinado a partir de la diferencia entre el primer y segundo ciclos. A pesar de las ventajas de los ciclos múltiples, los efectos de interfase en las muestras y el efecto de secado sobre la estructura de poros persisten, y son necesarias técnicas complementarias para interpretación acabada de los resultados. Resultan necesarios estudios de profundización adicional de esta técnica de ciclos múltiples para aprovechar sus potencialidades.

CONCLUSIONES

La capacidad de MIP para describir la distribución de tamaño de poro en muestras cementíceas se ve potenciada por la aplicación de ciclos múltiples. Las curvas derivadas de ciclos sucesivos indican una independencia de los parámetros críticos de la presencia de poros tipo botella. El modelo de poros cilíndricos en el hormigón es fácil de imaginar y

analizar, pero estos resultados del MIP multiciclo desafían dicha concepción para los materiales cementíceos. Se requieren modelos más integrales para una mejor interpretación de los resultados experimentales. Los ciclos de intrusión en el segundo y tercer ciclos, ejecutados una vez que los poros botella han sido llenados en el primer ciclo, muestran eficientemente la distribución y volumen de tamaño de poros de entrada. La diferencia de volumen con el primer ciclo permite determinar el volumen de las cavidades, pero es incierto cuál es la distribución real de tamaños de estos poros. La profundización de estas investigaciones permitirá explorar aún más las potencialidades de ciclos múltiples de MIP.

AGRADECIMIENTOS

Yury Villagrán Zaccardi agradece a la entidad financiadora en su calidad de MSCA-SoE Research Fellow de la Research Foundation-Flanders (FWO-Vlaanderen). Los resultados presentados han sido parcialmente posibilitados por el financiamiento recibido de ANPCyT mediante el PICT 2017-0091 Prést. BID.

REFERENCIAS

- [1] Rouquerol J et al., "Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)", Pure Applied Chemistry, vol. 84, no. 1, (2012), 107–136.
- [2] Berodier E, Bizzozero J, Muller ACA., "Mercury Intrusion Porosimetry," en "A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials", K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, Eds. Boca Raton, USA: CRC Press - Taylors and Francis Group (2016), 419–444.
- [3] Kaufmann J, Loser R, Leemann A, "Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption," Journal of Colloid Interface Science, vol. 336, no. 2 (2009), 730–737.
- [4] Snoeck D, Velasco LF, Mignon A, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Lodewyckx P, De Belie N, "The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials," Cement and Concrete Research, vol. 64 (2014), 54–62.