

Porosimetría por intrusión de mercurio: Fundamentos de la técnica y aplicación a la caracterización microestructural de hormigones

FERNANDO RODRÍGUEZ GARCÍA (*)

PALOMA GARCÍA RUIZ (**)

RESUMEN El volumen y la morfología de la red porosa de los materiales condicionan en gran medida el desarrollo de sus propiedades tecnológicas. Así, la resistencia mecánica, algunos de los mecanismos asociados a la reología de los materiales y, especialmente, todos los procesos de degradación por agresividad ambiental, vienen gobernados en mayor o menor grado por las características inherentes a la red porosa del material. Por lo tanto, la caracterización microestructural cobra una gran importancia para comprender el comportamiento de los materiales.

Actualmente, la porosimetría por intrusión de mercurio constituye una de las técnicas más eficaces para caracterizar la estructura porosa de los materiales. Basada en la propiedad del mercurio como líquido que no moja, permite conocer no sólo la porosidad accesible al mercurio, sino también la distribución de tamaños de poro, lo que puede ser muy útil a la hora de caracterizar determinados comportamientos de los materiales.

El hormigón es un material heterogéneo que presenta una microestructura con una génesis muy particular y que surge de las propias reacciones de hidratación del cemento. Ello conlleva una serie de particularidades en el estudio de su red porosa y en la interpretación de los resultados obtenidos.

En este artículo se recoge un resumen de las bases teóricas de la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio y se presenta un ejemplo de aplicación a la caracterización de la microestructura del hormigón, a la vez que se cuestiona la validez de la clasificación IUPAC para los resultados obtenidos en relación con los tamaños de poros que intervienen en los procesos que afectan a la durabilidad del hormigón.

MERCURY INTRUSION POROSIMETRY: THEORETICAL PRINCIPLES AND APPLICATION TO THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CONCRETE

ABSTRACT The volume and morphology of the porous network in the materials are the conditioning criteria to study the development of their technological properties. Thus, the mechanical strength, the rheological strains and, mainly, all the processes related to the environmental aggressivity, are conditioned by the inherent characteristics of the porous microstructure. Therefore, the porous characterization is quite relevant in order to assist the behaviour of the porous materials.

The mercury intrusion porosimetry is one of the most used techniques to define the porous network. It is based on the performance of mercury like a "non-wetting" liquid and allows to measure both the open porosity accessible to mercury and the pore size distribution.

The concrete is an heterogeneous material and its microstructure has a very particular genesis in the hydration mechanism in the cementitious phase.

In this paper, a summary of the theoretical principles is presented. Besides, an example of the results obtained for hardened concrete is included. In view of them, the IUPAC pore classification does not seem to be the most useful in order to classify the pore sizes in relation to the concrete durability.

Palabras clave: Hormigón; Microestructura; Durabilidad; Porosidad; Porosimetría; Intrusión de mercurio.

1. POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO: EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LA TÉCNICA

Smetana mencionó en 1842, la posibilidad de forzar a entrar el mercurio en la madera con el fin de conocer su estructura

porosa. Sin embargo, no fue hasta 1921 cuando Washburn sugirió cómo se podría obtener una distribución del tamaño de poro a partir de los datos presión-volumen proporcionados por la penetración de mercurio a presión en un material poroso.

La primera vez que se aplicó esta técnica fue en 1940, gracias a Henderson que determinó la distribución del tamaño de poro en la bsuxita, de acuerdo con las sugerencias de Washburn, empleando presiones de hasta 6 MPa.

El primer artículo dedicado completamente a esta técnica, publicado por Ritter y Drake, describía la construcción

(*) Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos. Jefe de la División de Ensayos no Destructivos. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPTMA).

(**) Ingeniero Industrial. División de Ensayos no Destructivos. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPTMA).

y manejo de un equipo de porosimetría, presentando los primeros datos experimentales conseguidos. Este artículo ha sido pues, la base de todos los desarrollos posteriores en esta técnica.

Desde 1970, la porosimetría por intrusión de mercurio ha sido utilizada para estudiar tanto materiales de origen inorgánico (morteros, hormigón, rocas, etc.) como orgánico (restos fósiles, restos óseos de animales, etc.) así como para el seguimiento de diversos procesos, tal y como son los procesos de sinterización y de compactación⁽¹⁾.

2. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA TÉCNICA

2.1. EL MERCURIO COMO LÍQUIDO NO HUMECTANTE. CONSECUENCIAS

El mercurio es el único metal líquido a temperatura y presión ordinarias. De aspecto blanco plateado brillante, goza de gran movilidad a pesar de su elevada densidad (13,6 g/cm³). El punto de fusión se sitúa a -38,9° C y el de ebullición a 356,6° C. El mercurio es atacado fácilmente por el ácido nítrico concentrado o diluido en caliente, pero no por los ácidos clorhídrico y sulfúrico. Se alea con la mayoría de los metales (excepto con el hierro, el aluminio, el níquel, el platino y el cobalto) formando amalgamas, propiedad que es utilizada en determinadas aplicaciones técnicas (por ejemplo, en el estudio del rendimiento de baterías). El manejo del mercurio ha de ser cuidadoso debido a que a temperatura ambiente emite vapores tóxicos.

El principio de la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio, se basa en el hecho de que el mercurio se comporta como un líquido no humectante con la mayoría de los materiales (hormigón, granito, ladrillo, etc.), esto es, el ángulo de contacto entre el mercurio y el material en cuestión es superior a 90° (Figura 1). Consecuentemente, no penetra

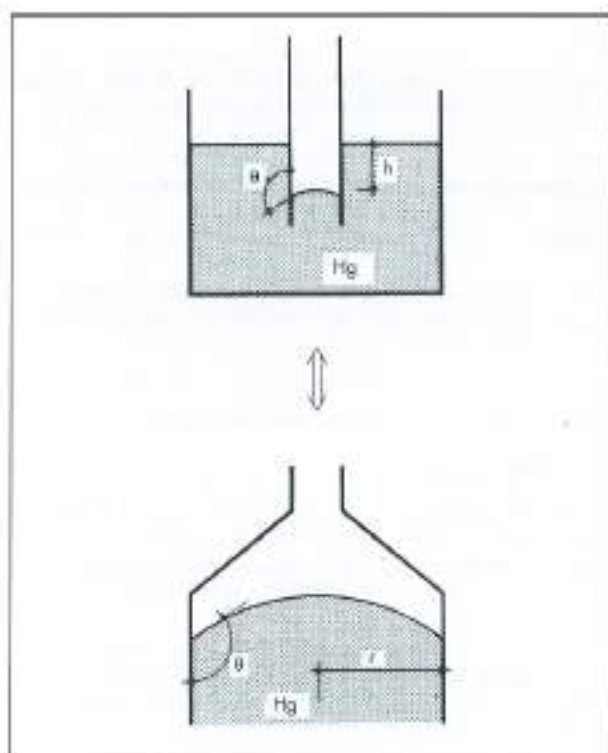


FIGURA 1. Ángulo de contacto superior a 90°. Menisco cóncavo.

ni en los huecos ni en las fisuras de dichos materiales, a menos que se aplique una determinada presión sobre aquél⁽²⁾.

Por otro lado, existen una serie de materiales que no son mojados por el mercurio, esto es, el ángulo de contacto es inferior a 90° (Figura 2), o forman amalgamas con él (el Zinc, el Cobre y la Plata). En ambos casos, la porosimetría por intrusión de mercurio se puede aplicar si se recubre la superficie del material en estudio una vez pulverizado, con un polímero o con ácido esteárico⁽³⁾.

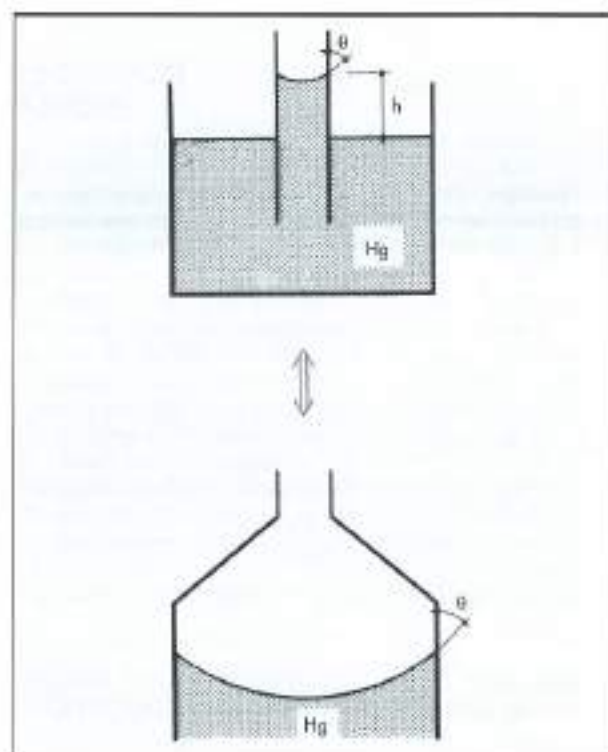


FIGURA 2. Ángulo de contacto inferior a 90°. Menisco cóncavo.

2.2. ECUACIÓN DE WASHBURN. DEDUCCIÓN

Como ya se ha indicado, la determinación del tamaño de poro mediante la porosimetría por intrusión de mercurio, está basada en el comportamiento del mercurio como líquido no humectante en los poros capilares⁽⁴⁾. Un líquido, como el mercurio, no puede penetrar en un poro de tamaño pequeño cuando el ángulo de contacto es superior a 90° debido a la tensión superficial (depresión capilar), a menos que se ejerza sobre el mercurio una determinada presión exterior.

Considerando un modelo cilíndrico de poro, la presión requerida será función del tamaño de poro, expresándose la relación existente entre el tamaño de poro y la presión ejercida, mediante la ecuación:

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p}$$

donde, r = radio de poro

σ = tensión superficial del mercurio

θ = ángulo de contacto

p = presión absoluta ejercida sobre el menisco

La relación anterior se conoce como la ecuación de Washburn y se puede considerar como un caso particular de la ecuación de Young-Laplace. Esta ecuación se utiliza para

calcular la distribución de tamaño de poro en cualquier material poroso, siempre que se considere un modelo cilíndrico de poro.

En efecto, si se considera la expresión básica de los fenómenos superficiales, definida por Young-Laplace, se tiene que:

$$p^{Hg} - p^g = -\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

donde, p^{Hg} = presión en la fase mercurio líquido

p^g = presión en la fase gas

σ = tensión superficial

r_1, r_2 = radios de curvatura de la superficie

Dado que la tensión superficial y los radios de curvatura siempre son valores positivos, entonces $p^g > p^{Hg}$, y la diferencia es tanto más importante cuanto menores sean dichos radios⁽³⁾.

Por tanto, considerando el menisco de mercurio como un casquete esférico de radio R , los radios de curvatura r_1 y r_2 tendrán el mismo valor e igual a R , con lo que la ecuación de Young-Laplace se expresará como:

$$p^{Hg} - p^g = \Delta p = \frac{-2\sigma}{R}$$

siendo Δp la presión necesaria para que el mercurio penetre en un poro cilíndrico de radio r . La relación existente entre R y r puede expresarse como: (Figura 3)

$$R = r / \cos \theta$$

y sustituyendo en la ecuación (1) se obtiene la ecuación de Washburn, cuya expresión es:

$$r^2 = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p}$$

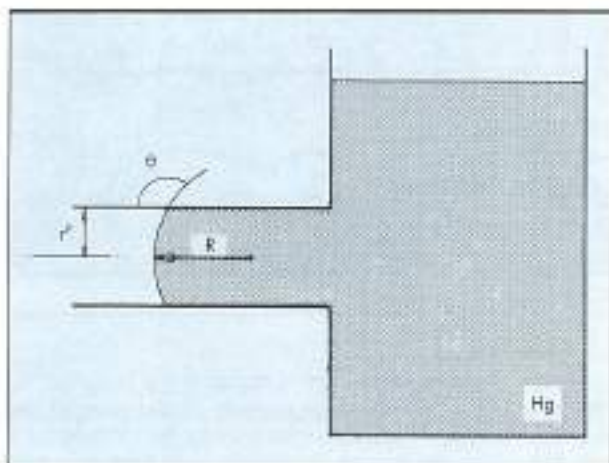


FIGURA 3. Modelización de la penetración del mercurio en un poro cilíndrico.

Se observa entonces, que el radio de poro es inversamente proporcional a la presión ejercida sobre el menisco de mercurio.

Cuando los poros poseen formas irregulares, la relación entre la sección transversal del poro (relacionado con la pre-

sión ejercida) y la longitud de la circunferencia del poro (relacionada con la tensión superficial) no es proporcional al radio y va a depender de la forma del poro⁽⁶⁾. En este caso, la ecuación de Washburn proporcionará un radio de poro efectivo o equivalente, por analogía con el modelo cilíndrico de poro.

El ángulo de contacto θ , depende de la naturaleza de la muestra, y en todo momento se debe considerar un valor medio. Se han realizado un gran número de ensayos para determinar el valor del ángulo de contacto existente entre distintos materiales y el mercurio, obteniéndose valores situados normalmente dentro del intervalo 115° - 155° . En el caso del hormigón, se considera habitualmente un valor del ángulo de contacto de $141,3^\circ$.

La tensión superficial del mercurio deberá considerarse como un valor variable. A 25°C su valor es de 482,2 dinas/cm, mientras que a 50°C es de 472 dinas/cm. Normalmente se considera un valor medio de 480 dinas/cm.

2.3. TENSIÓN SUPERFICIAL. INFLUENCIA DE LA CURVATURA DEL MENISCO

La tensión superficial se define como el trabajo necesario para crear la unidad de superficie, es decir:

$$dW_s = \sigma dA$$

donde la constante σ , que representa la tensión superficial, siempre es positiva e independiente del área A . (Ver Figura 4).

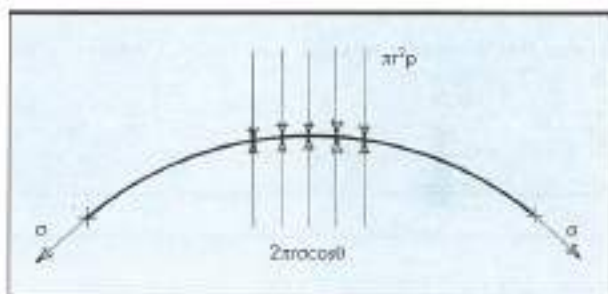


FIGURA 4. Concepto de tensión superficial expresado como trabajo/área.

Otro enfoque del concepto de tensión superficial aparece reflejado en la Figura 5, donde se muestra un alambre móvil de longitud L colocado sobre un bastidor. Se deposita sobre el mismo una película fina de líquido⁽⁷⁾. Para que dicho bastidor no se mueva, se tendrá que ejercer una fuerza F , en sentido contrario al movimiento. Ahora bien, si se considera

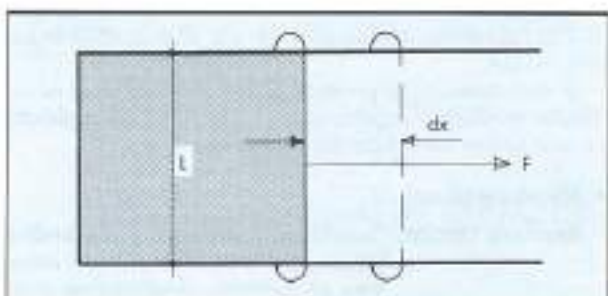


FIGURA 5. Concepto de tensión superficial expresado como fuerza/longitud.

el caso en el que la fuerza F sea ligeramente superior a la fuerza de equilibrio, el alambre se moverá hacia la derecha un valor igual a dx , y el trabajo realizado será:

$$dW_s = \sigma dA = \sigma dx$$

aunque también se puede expresar como:

$$dW_s = F dx$$

y combinando la ecuación (1) y la (2), se obtiene la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

La tensión superficial se mide normalmente en $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ó $\text{din}\cdot\text{cm}^{-1}$, unidades éstas que son equivalentes. La tensión superficial depende de la composición química del material en estudio y de la temperatura, pero no depende del área de contacto existente entre el mercurio y el material.

Ya se ha mencionado que en el caso del mercurio, se suele considerar un valor medio de la tensión superficial igual a 480 dinas/cm.

En la Tabla 1 se presentan los distintos valores de la tensión superficial en diversos materiales líquidos (en su caso, metales fundidos), frente al aire o gas inerte.

MATERIALES	TENSIÓN SUPERFICIAL (dinas/cm)
MERCURIO (Hg)	480
PLOMO (Pb)	443
PLATA (Ag)	905
HIERRO (Fe)	1.860
AGUA	73
GLICEROL	63

TABLA 1.

2.3.1. Medida experimental de la tensión superficial del mercurio

Como se ha apuntado ya, la tensión superficial es una de las magnitudes, que junto al ángulo de contacto, influyen en los resultados que se pueden obtener mediante la porosimetría por intrusión de mercurio. Entonces, parece deseable que el valor de dicha tensión sea lo más fiable posible, recurriendo a métodos de medida que permitan precisar en lo posible, dicho valor.

Los métodos de medida se dividen, dependiendo de si la superficie varía con el tiempo o no, en dos clases: estáticos o dinámicos. Ambos tipos de métodos presentan, para su realización, el mismo tipo de exigencias: la limpieza escrupulosa de todo el material en contacto con el mercurio y la pureza de éste.

A continuación, se presenta un esquema general de los diferentes métodos experimentales, que se engloban dentro de cada uno de los dos grupos ya descritos.

• Métodos estáticos

Ascensión Capilar: Basado en fenómenos de capilaridad, en los que un tubo capilar se introduce en mercurio, observándose cómo asciende o desciende el mercurio en dicho capilar.

• Métodos dinámicos

De separación:

Radica en determinar la fuerza necesaria para separar una cantidad de mercurio de la superficie, en contra de la tensión superficial. Es un método dinámico debido a que la cantidad de mercurio a separar se encuentra en movimiento, con el consiguiente aumento de la superficie, hasta que se rompe la columna de mercurio.

El estalagmómetro:

Se basa en la formación de una gota en el extremo inferior de un capilar de radio R que crece hasta que su propio peso sea igual a la fuerza ejercida por la tensión superficial, en cuyo momento cae. Si el peso de la gota es w y la tensión superficial es $2\pi R\sigma\cos\theta$, entonces:

$$w = 2\pi R\sigma\cos\theta$$

Para determinar w , se dejan caer varias gotas, se recogen y se pesan, dividiendo luego dicho peso por el número de gotas.

2.4. ÁNGULO DE CONTACTO

Como se ha indicado en el epígrafe 2.1., el mercurio es un metal líquido que en la mayoría de los casos no moja ya que el ángulo de contacto entre éste y el material es superior a 90° . Esto es debido a que las fuerzas de interacción mercurio/material son menores que las material/material y mercurio/mercurio, con lo que la superficie de contacto tenderá a disminuir, obteniéndose así un menisco convexo.

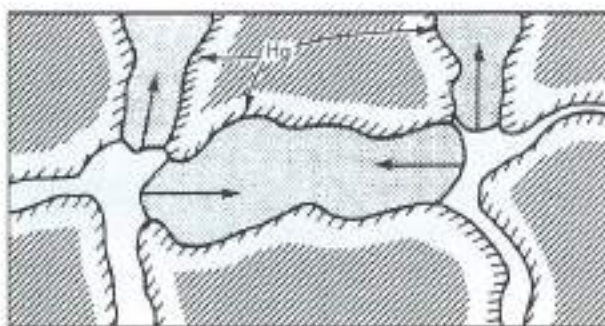


FIGURA 6. Histéresis estructural⁽⁹⁾.

El ángulo de contacto entre el mercurio y el material, depende de todos los factores capaces de alterar el equilibrio existente entre las fuerzas de interacción mercurio/superficie. Por tanto, no sólo es función de si el mercurio está siendo intruido (ciclo de penetración) o extruido (ciclo de salida) en dicho material, sino del estado físico y químico de la superficie del mismo. En este sentido, la rugosidad de la superficie incrementará significativamente el ángulo de contacto efectivo. Además, un problema fundamental en la determinación del ángulo de contacto, es la variación que se produce en la superficie del material durante el ciclo de intrusión del mercurio en el mismo.

Los valores más frecuentes del ángulo de contacto entre el mercurio y el material, están comprendidos en el inter-

vulo de 115° - 155° . Para el caso del hormigón, se puede adoptar un valor de $141,3^{\circ}$. Este valor ha sido determinado mediante el estudio de la caída de gotas de mercurio en superficies pulidas de hormigón. A pesar de considerar dicho valor, habrá que asumir la hipótesis simplificada de que la naturaleza del material poroso y la forma del poro permanecerán invariables durante el desarrollo del ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio.

El valor del ángulo de contacto θ está relacionado con el de la tensión superficial, ya que dicha tensión es una medida de la magnitud de las fuerzas de interacción mercurio/mercurio. Cuando estas fuerzas son débiles ($\sigma \ll 1$), el balance de fuerzas estará desplazado favoreciendo las fuerzas de interacción mercurio/material, y el mercurio mojará el material, y viceversa: si $\sigma \gg 1$, el mercurio no lo mojará. Por tanto, cuando el valor de la tensión superficial tiende a 0 dinas/cm, el valor del ángulo de contacto tiende a 0° , y por otro lado, si el valor de la tensión superficial tiende a infinito, el valor del ángulo de contacto tenderá a 180° .

En la Tabla 2 aparecen recogidos los valores más utilizados del ángulo de contacto del mercurio con varios materiales.

MATERIALES	ÁNGULO DE CONTACTO ($^{\circ}$)
VIDRIO	153
CUARZO	132 - 147
MINERALES ARCILLOSOS	139 - 147
ÓXIDO DE ALUMINIO	127
PASTA DE CEMENTO HIDRATADA	116
HORMIGÓN	141,3

TABLA 2.

2.5. EL FENÓMENO DE LA HISTÉRESIS

Con carácter general, se define como histéresis mecánica al fenómeno por el que un cuerpo que se encuentra sometido y alterado por una acción exterior, no recupera su estado inicial al cesar dicha acción. Esto se debe al cambio irreversible en la energía interna del conjunto que se produce entre el estado en el que se aplica dicha acción exterior y el estado en el que deja de actuar ésta⁽⁹⁾.

El concepto de histéresis aplicado a la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio, implica que para un mismo valor de la presión, existe una diferencia entre el volumen de poros ocupado durante la intrusión de mercurio (entrada de mercurio en el material) y el ocupado durante la extrusión (salida de mercurio del material). Al finalizar este último ciclo, cuando el sistema ha alcanzado la presión atmosférica, una proporción de mercurio queda atrapada en el interior de la muestra, dependiendo de la calidad porosa del material. En las Figuras 11 a 15, se puede observar gráficamente el fenómeno de la histéresis en los ensayos realizados sobre los cinco materiales estudiados en este artículo.

La retención de mercurio en el interior de un material poroso puede explicarse mediante dos teorías complementarias, cada una de ellas asociada a una hipótesis distinta del modelo de poro, que obligan a distinguir entre dos tipos de histéresis: la debida al ángulo de contacto y la histéresis estructural⁽¹⁰⁾.

2.5.1. Histéresis debida al ángulo de contacto

Este tipo de histéresis está asociada al modelo cilíndrico de poro. Se basa en el hecho de que el ángulo de contacto de avance (θ_A) es diferente al ángulo de contacto de retroceso (θ_R) y por tanto, la curva de extrusión será diferente de la curva de intrusión de mercurio. Por ello, la histéresis debida al ángulo de contacto está directamente relacionada con la ecuación de Washburn.

El valor del ángulo de contacto de avances es, por regla general, superior al valor del ángulo de contacto de retroceso. Aunque la diferencia entre dichos ángulos no sea muy significativa, el efecto que puede provocar sobre la histéresis puede llegar a ser importante.

Por ello, si se consideran una serie de ciclos de histéresis, la primera curva de intrusión será diferente del resto de las curvas de penetración. Parte de dicha diferencia parece estar causada por la diferencia existente entre el ángulo de contacto de una superficie no ensayada y el de una superficie que ha estado en contacto con el mercurio previamente.

2.5.2. Histéresis estructural

Este tipo de histéresis está relacionado con el modelo de poro en forma de cuello de botella, que es un caso particular del modelo cilíndrico de poro (ver Figura 7).

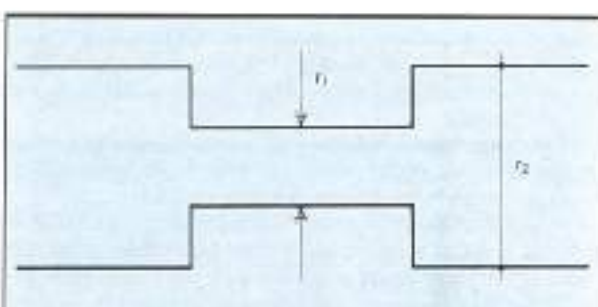


FIGURA 7. Modelo de poro en forma de cuello de botella.

La presión requerida para forzar a entrar al mercurio en un poro en forma de cuello de botella de radio r_1 , se expresa mediante la ecuación:

$$P_1 = \frac{-2\sigma \cos \theta}{r_1}$$

Por otro lado, el mercurio no puede abandonar un poro de radio r_2 hasta que la presión haya descendido a un valor P_2 , cuya expresión es:

$$P_2 = \frac{-2\sigma \cos \theta}{r_2}$$

Por definición, $r_1 < r_2$, y por tanto, la presión P_1 necesaria durante la intrusión será superior a la presión P_2 necesaria durante la extrusión. Entonces, se producirá la llamada histéresis estructural, debido a que hasta que la presión no haya descendido a un valor P_2 , el mercurio no será capaz de abandonar la zona de ensanchamiento del poro en forma de cuello de botella, y por tanto, no comenzará el ciclo de extrusión.

Este tipo de histéresis, asociada a los poros en forma de cuello de botella, tendrá menor importancia cuanto más poroso sea el material, ya que la histéresis debida al ángulo de

contacto (asociada al modelo cilíndrico de poro) va cobrando mayor importancia a medida que aumenta la porosidad del material.

En el análisis de la histéresis estructural se deben considerar los siguientes aspectos:

- Durante el ciclo de intrusión de mercurio, el factor limitante en la presión es el radio de poro más pequeño.
- Tanto la intrusión como la extrusión de mercurio dependerán de la interconectividad existente entre los poros abiertos que forman parte de la red porosa del material.
- La condición limitante en el ciclo de extrusión puede estar determinada por la saturación, en su caso, de la muestra en mercurio, por lo que a partir de dicho momento, comienza realmente el ciclo de extrusión.

3. ENSAYO NORMALIZADO

El ensayo en una muestra de material mediante esta técnica, se realiza según el método normalizado según ASTM D4404/84 "Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry" (11).

La porosimetría por intrusión de mercurio se utiliza para determinar la porosidad abierta, no pudiéndose determinar por este método la porosidad cerrada de los materiales. Por tanto, este ensayo determinará sólo el volumen de poros accesibles que posean un diámetro aparente correspondiente a una presión dentro del rango de presiones posibles para el equipo utilizado.

A continuación, se resume el procedimiento de ensayo empleado en la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio según la norma anteriormente citada.

En primer lugar, se somete a la muestra a un proceso de secado con el fin de eliminar las posibles humedades existentes tanto en el interior de los poros, como en sus paredes sin alterar de ninguna manera la naturaleza de la muestra. Una vez que ha finalizado este proceso, se procede a pesar la muestra.

Después, se sitúa la muestra en el portamuestras o dilatómetro, sometiendo al conjunto a vacío, utilizando para ello el equipo de preparación de muestras (ver Figura 9).

Una vez que ha finalizado este proceso, y se ha tomado nota del peso del conjunto formado por el dilatómetro, la muestra y el mercurio, se sitúa el dilatómetro en el porosímetro para iniciar el proceso de intrusión de mercurio en la muestra. Para ello, se eleva la presión a intervalos, registrando tanto la presión absoluta como el volumen de mercurio introducido en la muestra, hasta alcanzar la presión máxima del porosímetro que se esté utilizando. Una vez que se ha alcanzado dicha presión, se empieza a reducir ésta, registrándose los valores tanto de la presión absoluta como del volumen de mercurio extraído, hasta que se recupera la presión atmosférica. En el momento en el que finaliza el ciclo de extrusión, se procede a retirar el dilatómetro del porosímetro, realizándose la limpieza del mismo.

4. DESCRIPCIÓN DE LOS APARATOS EMPLEADOS EN ESTA TÉCNICA

Los dos aparatos empleados son el equipo de preparación de muestras y el porosímetro. El primero de ellos se utiliza tanto para degasificar la muestra como para introducir el mercurio en el porta-muestras o dilatómetro (ver Figura 8). El segundo de los aparatos permite realizar los ciclos de intrusión y extrusión de mercurio en la muestra.

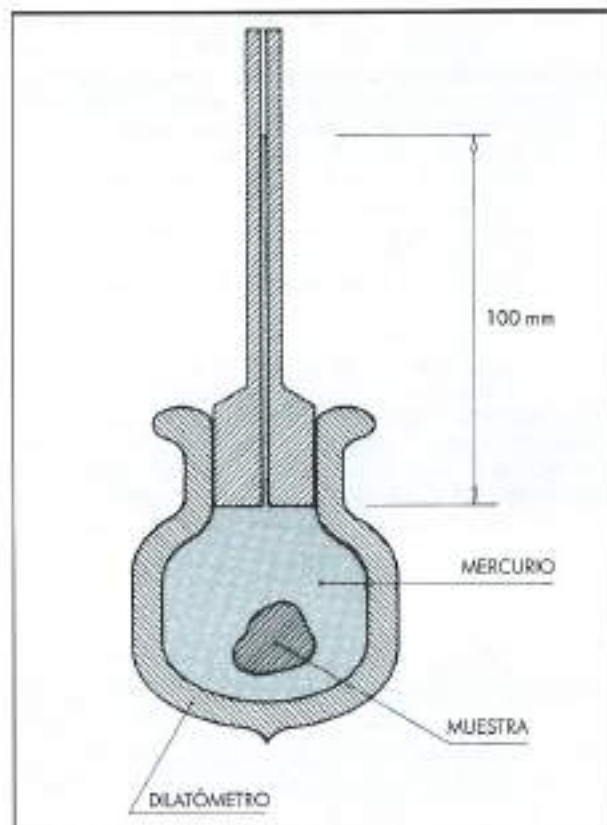


FIGURA 8. Esquema de un dilatómetro.

4.1. EQUIPO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Este equipo se utiliza para la preparación adecuada de la muestra para su posterior ensayo, así como para detectar poros cuyo tamaño sea superior a 1.800 nm, esto es, los llamados macroporos y ultramacroporos.

Este aparato consta básicamente de (ver Figura 9):

- Un dilatómetro o porta-muestras (1), formado por un bulbo donde se sitúa la muestra y un capilar, ambos fabricados en vidrio, y que permanecen unidos mediante una rosca especial.
- Un sistema para la realización del vacío en el dilatómetro (2), mediante una bomba.
- Un sistema para llenar de mercurio el dilatómetro, que consta de:
 - Un depósito de mercurio situado en el panel lateral del aparato con un dispositivo que permite la succión del mismo.
 - Una válvula de tres vías (3), situada en el panel frontal, que permite la entrada de mercurio, la realización del vacío y la ventilación, según la vía elegida.
- Un sistema para medir la penetración de mercurio en los macroporos de la muestra (4).

El equipo dispone, asimismo, de un sistema para proporcionar pequeñas presiones al mercurio al objeto de determinar los macroporos de la muestra, lo que se traduce en el movimiento del mercurio en el capilar del dilatómetro.

El descenso del mercurio en el capilar del dilatómetro se determina utilizando un contador de penetración (5), que

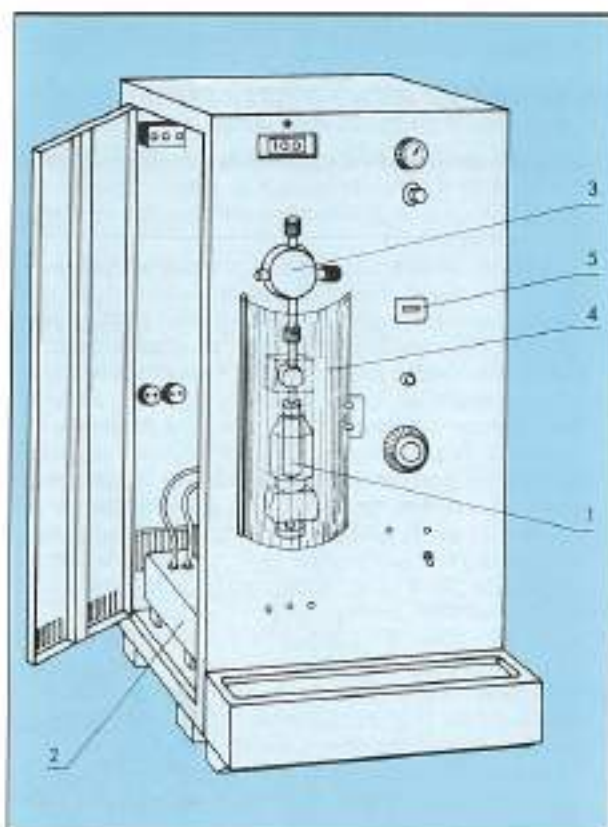


FIGURA 9. Esquema del equipo de preparación de muestras (Cortesía de Fison, S.A.).

posteriormente en la entrada de datos a la terminal, permite relacionar dicha disminución con la presión que existe en ese momento en el dilatómetro. El proceso de toma de datos se repite a escalones de 25 KPa hasta alcanzar una presión de 300 KPa. Una vez alcanzada dicha presión, el dilatómetro retorna a una presión igual a la atmosférica mediante la apertura de la vía de ventilación de la válvula ya mencionada, momento en el que finaliza la primera fase del ensayo.

4.2. POROSÍMETRO

Dependiendo de la presión que se pueda alcanzar, los porosímetros se dividen en dos grupos: porosímetros de alta presión y porosímetros de baja presión. Los primeros operan con presiones por encima de la presión atmosférica, mientras que los segundos operan hasta alcanzar la presión atmosférica. Cualquiera de los dos tipos de porosímetros señalados anteriormente, constan de:

- El portamuestras o dilatómetro.
- La fuente de presión.
- El equipo de control de penetración de mercurio en el interior de la muestra.

El porosímetro existente en el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX alcanza presiones de hasta 200 MPa por lo que permite detectar tamaños de poro comprendidos entre los 3,5 y 7.500 nm, esto es, los llamados mesoporos y microporos.

En la Figura 10 se muestra el esquema del mencionado porosímetro (perteneciente a la categoría de porosímetros de alta presión), indicándose las partes principales del mismo.

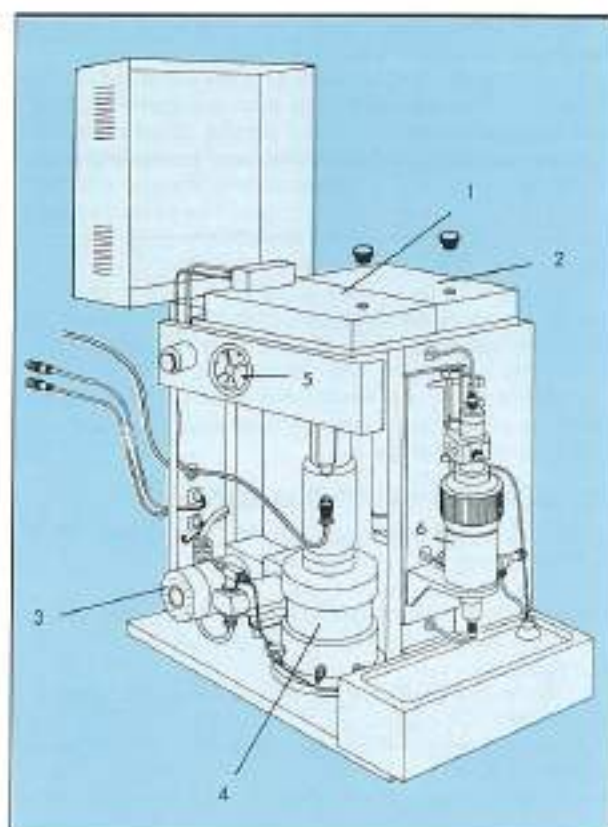


FIGURA 10. Esquema del Porosímetro 2000-WS (Cortesía de Fison, S.A.).

Dichas partes pueden resumirse en:

- Un circuito de baja presión, que consta de:
 - Depósito de aceite de baja presión (2).
 - Una bomba de presión (3), que impulsa el aceite de baja presión desde el depósito hasta el multiplicador de presión (4).
 - Una válvula de presión electromecánica (5), que se conecta a la línea formada por la bomba y el multiplicador de presión. Mediante esta válvula la presión máxima que se puede alcanzar es de 200 MPa.
- Un circuito de alta presión, que consta de:
 - Un depósito de aceite de alta presión (1).
 - El autoclave (6), donde se coloca el porta-muestras y que constituye la zona donde se desarrolla el ensayo propiamente dicho.

Además, el porosímetro está unido a un módulo de control, que permite automatizar la recogida de resultados en los ciclos de intrusión y de extrusión de mercurio en la muestra. Este módulo posee todas las características necesarias para efectuar un control completo del porosímetro desde el instante inicial en el que comienza el ensayo.

5. FACTORES QUE AFECTAN A LA EXACTITUD DE LOS RESULTADOS

5.1. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA RED POROSA DEL MATERIAL EN ESTUDIO

Las presiones empleadas en el desarrollo de un ensayo de porosimetría son tan elevadas (se llegan a alcanzar 200

MPa), que puede surgir la cuestión de si la estructura porosa puede ser dañada durante el mismo.

El incremento en el volumen de poros ocasionado por las elevadas presiones en el ciclo de intrusión puede estar causado tanto por la fractura de las paredes de poro que están interconectados con poros cerrados, como por la deformación elástica que provoca la aparición de microfisuras. Otra posibilidad es que la presión aplicada posea un efecto compactador, por lo que algunos accesos superficiales de la red porosa serán estrechados o cerrados completamente.

Este efecto de la presión sobre la estructura porosa ha sido ampliamente estudiado, y corroborado mediante la realización de varios ciclos de intrusión y de extrusión alternativos sobre una misma muestra hasta alcanzar la presión máxima propia de cada equipo. Sin embargo, no hay que olvidar que el daño producido por la presión dependerá de la calidad porosa del material.

5.2. LIMITACIONES INICIALES DE LA TÉCNICA

Los resultados obtenidos mediante esta técnica están limitados inicialmente por cuatro factores:

- Cuando la curvatura es muy grande, la dependencia de la tensión superficial (σ) con el ángulo de contacto (θ) es muy significativa.
- El volumen de la red porosa llenado con mercurio en el ciclo de intrusión está limitado por la presión máxima que se pueda alcanzar con el equipo de ensayo de porosimetría utilizado.
- Una vez que se alcanza la presión máxima en el equipo de preparación de muestras, la penetración de mercurio en los poros más grandes está limitada por el tamaño de la muestra, que determinará la presión mínima necesaria para que el mercurio comience a penetrar en dichos poros.
- El tamaño de la muestra está limitado físicamente por el volumen del bulbo del dilatómetro. Por tanto, las muestras serán pequeñas, pero a la vez deberán ser representativas del material que se va a ensayar.

5.3. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DE LA MUESTRA

Las propiedades geométricas de la muestra pueden afectar a la repetitibilidad de los resultados, causando dificultades en la interpretación de los mismos. Se deben tener en cuenta las siguientes propiedades:

- En el caso de materiales pulverulentos se deberá distinguir entre los huecos entre partículas y los huecos que se producen en las propias partículas.
- En la aplicación de esta técnica en materiales en polvo, se recurrirá a la compactación del mismo mediante pequeñas prensas (empleo de pastillas) o en su caso, se utilizará un dilatómetro especial donde el material quede completamente retenido y no se vea afectado por la preparación al vacío de la muestra, o por otras circunstancias del ensayo.
- La rugosidad de la superficie de la muestra, plantea uno de los problemas más importantes, señalando que la caracterización microestructural de las muestras de un mismo material deberá basarse en una rugosidad superficial similar.
- Se debe evitar el aprovechamiento de muestras o trozos procedentes de fracturas producidas en el material, ya que ello introduce una minoración de los tamaños de poro más grandes, al ser éstos los que presentan mayor tendencia a iniciar la propagación de las superficies de ro-

tura, quedando por tanto, integrados en la superficie del fragmento y no en su interior como parte de su porosidad.

5.4. FACTORES QUE AFECTAN DE FORMA DIRECTA A LA EXACTITUD DE LOS RESULTADOS

Existen una serie de factores que afectan de forma directa a la exactitud de los resultados que se pueden obtener mediante la técnica de la porosimetría por intrusión de mercurio, y son los siguientes:

- La limpieza de la muestra puede provocar un cambio en los resultados obtenidos mediante dicha técnica. Al mezclarse el mercurio con los restos pulverulentos de la muestra, éstos pueden provocar la obturación de la red porosa al introducirse en la misma como consecuencia de las presiones a las que se somete al mercurio, pudiendo infravalorarse el volumen de los poros más pequeños.
- El ensayo de porosimetría siempre se inicia utilizando mercurio de gran pureza, aunque debido a la adhesión de éste a la superficie de la muestra, puede llegar un momento en el que el mercurio se contamine por las partículas arrancadas a la superficie de la muestra. Las impurezas pueden provocar un cambio en la tensión superficial de hasta un 30%.
- Antes del llenado del dilatómetro con mercurio, la muestra que se encuentra situada en su interior debe ser degasificada. Si no se realizase este proceso, se produciría un cambio significativo en el valor del ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra. Se puede establecer la necesidad de realizar una fuerte degasificación cuando se está intentando cuantificar el volumen de poros más pequeños. Sin embargo, el error causado por la compresión del aire residual parece ser bastante significativo cuando las presiones de evacuación son superiores a 1.3 KPa.
- Se deben establecer una serie de correcciones debido tanto a la compresibilidad del dilatómetro como a la del mercurio. Estas compresibilidades se detectarán fácilmente mediante la realización de un ensayo primario de porosimetría en el que no se esté analizando ninguna muestra, conocido generalmente como "blanco", obteniéndose así una curva de intrusión y otra de extrusión específicas para cada dilatómetro. Dicho "blanco" será restado de la curva de intrusión y de extrusión resultantes del ensayo realizado sobre una muestra, con el fin de eliminar la influencia de las mencionadas compresibilidades, logrando así resultados más veraces. Por tanto, cada dilatómetro empleado en esta técnica tendrá su propio "blanco".
- Una situación más complicada se plantea cuando la muestra es destruida mecánicamente por efecto de la presión ejercida por el mercurio sobre la misma. En general, se puede señalar que las muestras serán dañadas si poseen una porosidad muy elevada o si existe un volumen significativo de poros cerrados.
- La existencia de microfisuración en el seno de la muestra provoca la aparición de "vías de comunicación" adicionales utilizadas por el mercurio, que dan lugar a interpretaciones erróneas de los resultados obtenidos en relación a la calidad porosa real de la muestra.
- Debido a la compresión del mercurio, la temperatura en el dilatómetro se puede elevar considerablemente. Un incremento significativo de la temperatura, provocará un cambio de volumen en el dilatómetro.
- Los resultados obtenidos no serán fiables si no están referidos a una situación de equilibrio entre la presión y el volumen. Este equilibrio se suele alcanzar de forma rápida, empezando a ser más evidente el efecto de la histéresis en el ciclo de retracción y a bajas presiones.

6. APLICACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE ALGUNOS ASPECTOS DE LA DURABILIDAD DEL HORMIGÓN ENDURECIDO

A continuación, y como ejemplo de los resultados que es posible obtener en los estudios realizados mediante esta técnica de ensayo, se presentan algunos resultados conseguidos sobre varios tipos de hormigón, así como sobre un material de referencia que, en el caso que nos ocupa, se trata de un granito sano. Se ha pretendido así verificar la influencia que tiene algún parámetro de la dosificación sobre la microestructura del hormigón, a la vez que se ha intentado relacionar con el comportamiento que dichos hormigones pueden presentar frente a diversos mecanismos de agresión, capaces de provocar comportamientos de durabilidad insuficiente^(*).

El parámetro de la dosificación elegido ha sido la relación agua/cemento, ya que es éste uno de los valores más comúnmente acotados por los Códigos e Instrucciones, tanto nacionales e internacionales, en orden de garantizar un comportamiento durable del hormigón. Así entre los hormigones empleados puede distinguirse una dosificación, fabricada en el laboratorio, con relación agua/cemento de 0,50 que puede identificarse con un hormigón convencional, dentro de los que la Instrucción española EH-91⁽³⁾, en su artículo 24.4., prescribe para ambientes agresivos. Asimismo, se ha incluido un hormigón con relación agua/cemento igual a 0,70, también fabricado expresamente para este estudio, y cuya dosificación es claramente inadecuada desde el punto de vista de la durabilidad, ya que se encuentra fuera de los valores admitidos en la Instrucción (relación agua/cemento máxima de 0,65 para ambientes interiores tipo I). Puede identificarse, por lo tanto como un hormigón con exceso de agua y que incumple las especificaciones existentes para la dosificación de hormigones en relación con la durabilidad.

Por otra parte, se ha incluido en el estudio un hormigón fabricado con cemento aluminoso, procedente de unas viguetas pretensadas que han presentado patologías con origen en los procesos de "conversión" de las fases hidratadas hexagonales en otras del sistema cúbico. Este proceso conlleva, como es sabido, una contracción de volumen de los productos que componen la matriz hidratada a la vez que una liberación de moléculas de agua que provoca, por tanto, un notable incremento de la porosidad de la pasta lo que se pretendía corroborar y cuantificar mediante la utilización de la técnica de porosimetría.

Finalmente se consideró conveniente la inclusión de un hormigón que, en el otro extremo del abanico de posibilidades, cumpliera las condiciones de una máxima compacidad y una red capilar lo más cerrada posible. Para ello, se empleó un hormigón de alta resistencia, fabricado en el laboratorio dentro de un plan experimental más extenso, con relación agua/material cementante (cemento más microsilíce) de 0,236 y que presentaba en su dosificación una adición de microsilíce correspondiente al 10% en peso de cemento. Su relación agua/cemento (0,260) está por lo tanto en el límite inferior del agua necesaria para conseguir la hidratación de los compuestos del cemento sin que exista un exceso de agua, por lo que se consideró esta dosificación como patrón de un hormigón con una compacidad muy próxima a la máxima posible.

Las características fundamentales de los hormigones fabricados en el laboratorio se presentan en la Tabla 3.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando el personal y los medios disponibles en el Laboratorio de Durabilidad de la División de Ensayos no Destructivos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX. Entre ellos, cabe destacar el equipo de preparación de muestras Macropore 120 y el porosímetro de mercurio Carlo Erba 2000-WS (Foto 1).

Hay que tener en cuenta la heterogeneidad propia del material hormigón lo que le confiere una especificidad en su estudio, siendo conveniente recurrir en estos casos a muestras cuyos volúmenes aseguren la representatividad del material. En el caso de los equipos de los que dispone el CEDEX, éstos se encuentran provistos de los dispositivos adecuados para el ensayo de muestras de gran tamaño, considerando así los efectos derivados de la heterogeneidad propia de materiales como el hormigón, lo que obliga a emplear muestras con tamaños que sean capaces de reproducir la estructura de sus fases componentes, tanto de los áridos, como de la pasta de cemento, y los efectos locales de la interfase pasta-árido.

Para los ensayos se ha asumido la ecuación de Washburn que supone un modelo de poro de sección cilíndrica. A falta de determinaciones específicas para determinar los valores del ángulo de contacto entre el mercurio y los materiales ensayados, se recurrió a valores recogidos en la bibliografía. Así se tomó un valor de 141,3° para el caso de los hormigones y de 130° para el granito. Análogamente se consideró la tensión superficial del mercurio con un valor de 480 dinas/cm.

DESIGNACIÓN	HORMIGÓN A/C = 0,50	HORMIGÓN A/C = 0,70	H.A.R. A/C = 0,236*
TIPO DE CEMENTO	I - 0 - 45A		
CEMENTO (kg/m ³)	400	290	500
MICROSÍLICE (kg/m ³)	—	—	50
AGUA (l/m ³)	200	200	130
RELACIÓN AGUA/CEMENTO	0,50	0,70	0,236*
ARENA SILÍCEA (kg/m ³)	890	975	504
GRAVA SILÍCEA 5 - 10 mm (kg/m ³)	460	538	—
GRAVA SILÍCEA 10 - 20 mm (kg/m ³)	615	485	—
ÁRIDO MONZONÍTICO 5 - 12,5 mm (kg/m ³)	—	—	1.292

(*) En este caso, relación agua/cemento + microsilíce.

TABLA 3.

FOTO 1. Equipo para la realización del ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio.



Los ensayos se desarrollaron entre 0 y 200 MPa, lo que permite, de acuerdo con la ecuación de Washburn, el acceso a poros de radio superior a 7,5 nm. Las curvas que definen los volúmenes de intrusión obtenidos para cada uno de los materiales ensayados se presentan en las Figuras 11 a 15 siguientes.

Además de su caracterización microestructural, se determinaron las características mecánicas de los hormigones fabricados en el laboratorio. Así, en la Tabla 4 se presentan los valores correspondientes a sus resistencias medias obtenidas, así como la estimación de resistencias características, de acuerdo con lo recogido en la Instrucción EH-91 en su artículo 67^a, suponiendo unas condiciones de ejecución muy buenas. En el caso del hormigón de cemento aluminoso, se efectuó un cálculo análogo, pero suponiendo unas condiciones buenas. Esta estimación se ha incluido por considerar que pueden ser orientativos de los hormigones objeto del es-

tudio, ya que al menos en los casos de relaciones agua/cemento 0,50 y 0,70 pueden entenderse dentro de lo que, en un caso general, podrían definirse como hormigones de resistencias elevadas (superiores a los 22,5 MPa), y en consecuencia, si no se atienden otro tipo de consideraciones (por ejemplo, durabilidad), podrían entenderse como de buena calidad.

Como antes se apuntó, se ha estimado conveniente la inclusión en el estudio de una roca compacta como material de referencia. Se trata de un granito sano, procedente de la zona de Belesar, en el término de Saviñao (Lugo) y que, tras su caracterización, puede considerarse como referencia válida de un material compacto, que presenta heterogeneidad microestructural, pero con poca influencia de ésta sobre el desarrollo de los ensayos de determinación porosimétrica dada la elevada relación existente entre el tamaño de grano y el de la muestra considerada para su ensayo.

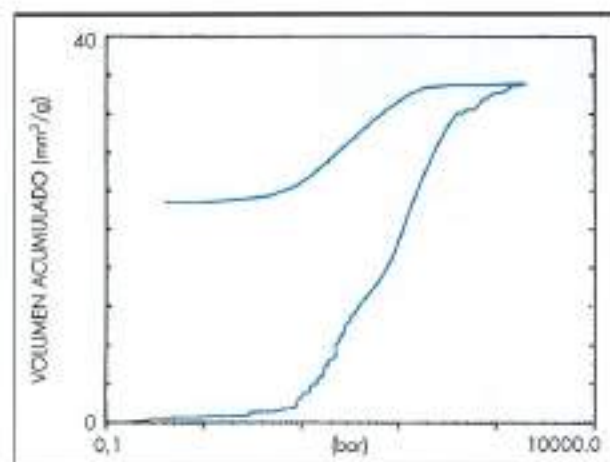


FIGURA 11. Curva de intrusión para HORMIGÓN A/C = 0,50.

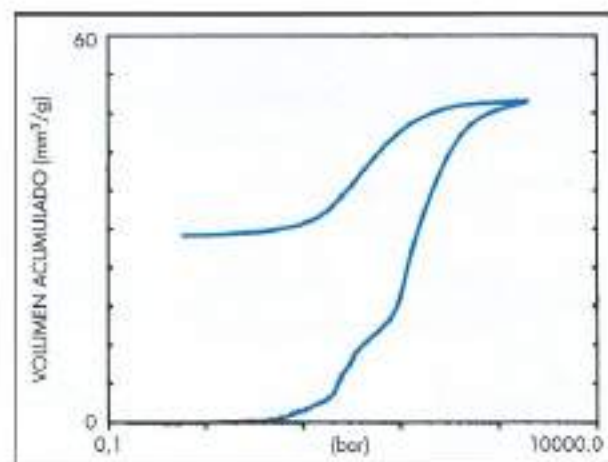


FIGURA 12. Curva de intrusión para HORMIGÓN A/C = 0,70.

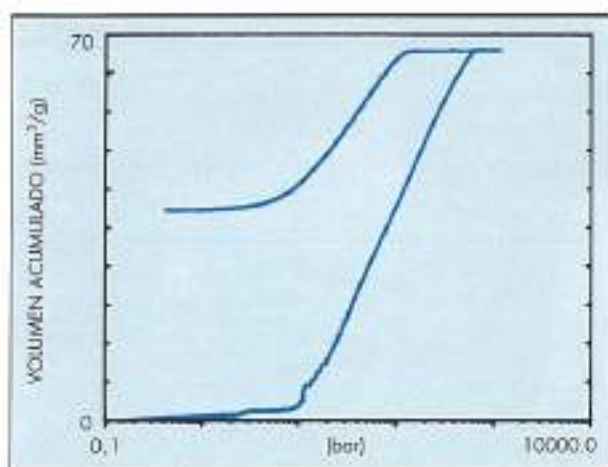


FIGURA 13. Curva de intrusión para H. CEMENTO ALUMINOSO.

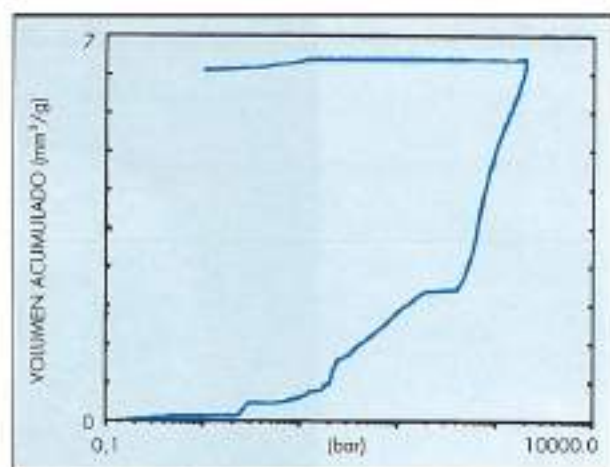


FIGURA 14. Curva de intrusión para H.A.R.

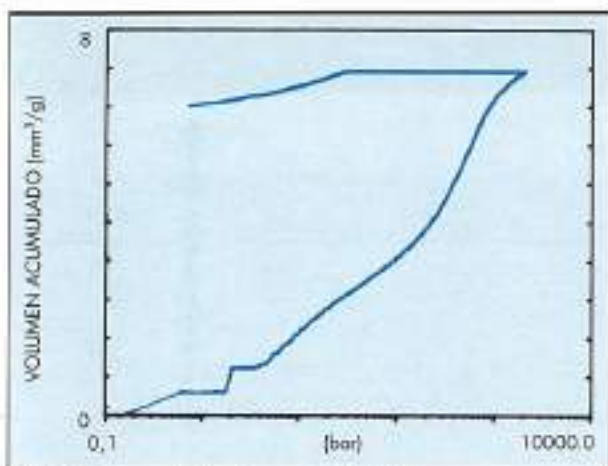


FIGURA 15. Curva de intrusión para GRANITO.

Las muestras utilizadas para los ensayos fueron probetas cilíndricas de 22 mm de diámetro y unos 25 mm de altura aproximada (Foto 2). De esta forma se pretendió homogeneizar las muestras y evitar la influencia que pueda suponer la utilización de probetas irregulares ya que, si se considera la posibilidad de aprovechar como muestras los fragmentos procedentes de una rotura del hormigón, bien sea provocada por un ensayo o no, ello se puede traducir en un decremento del volumen de poros de mayor tamaño debido a que éstos constituyen zonas de debilidad por donde la pasta tiende a generar sus fracturas.

De acuerdo con el modelo elegido, es posible la determinación de los histogramas de distribución de los tamaños de poros resultantes para cada uno de los materiales ensaya-

dos. Asimismo, es posible la determinación de valores para una serie de parámetros capaces de caracterizar la red porosa del material ensayado. Entre estos valores se han determinado los siguientes:

- Porosidad abierta.
- Densidad aparente.
- Densidad real.
- Radio de poro medio.
- Superficie específica de la red porosa.

En la Tabla 5 se recogen los resultados obtenidos para cada uno de estos parámetros en cada material.

En las Figuras 16 a 20 se presentan los histogramas de distribución de tamaño de poros obtenidos para cada material.

En la Figura 21 puede observarse la relación existente entre las densidades aparentes y las densidades reales obtenidas, entendidas éstas como las correspondientes a suprimir el volumen de la red porosa que ha sido accesible al mercurio durante la realización del ensayo. Obviamente aparecen dos conjuntos claramente definidos, por un lado el granito y por otro el grupo de los cuatro hormigones considerados. Ahora bien, entre éstos puede apreciarse alguna particularidad digna de reseña. En efecto, puede advertirse que las densidades aparentes de los diversos hormigones presentan valores comprendidos entre 2,21 y 2,49 g/cm³. Ello está, al menos en el caso de los hormigones fabricados para este estudio, condicionado por los contenidos iniciales de agua empleados en la dosificación, lo que origina una red capilar más o menos desarrollada, obteniéndose el valor más alto de la densidad aparente para el caso del hormigón de alta resistencia, lo cual corrobora dicha hipótesis.

Por el contrario, si se considera la densidad real, esto es, descontando el volumen de poros accesible al mercurio durante la realización de los ensayos, cabría la posibilidad de

DESIGNACIÓN	HORMIGÓN A/C = 0,50	HORMIGÓN A/C = 0,70	HORMIGÓN C. ALUMIN.	H.A.R. A/C = 0,236
f_{cm} (MPa)	36,4	30,5	28,2	110,8
f_{tk} (MPa)	29,4	24,5	19,7	91,5

TABLA 4.



FOTO 2. Muestras utilizadas en los ensayos.

PARÁMETRO	HORMIGÓN A/C = 0,50	HORMIGÓN A/C = 0,70	HORMIGÓN C. ALUMINOSO	H.A.R. A/C = 0,236	GRANITO
DENSIDAD APARENTE (g/cm ³)	2,28	2,27	2,21	2,49	1,85
DENSIDAD REAL (g/cm ³)	2,47	2,56	2,59	2,53	1,87
POROSIDAD TOTAL (%)	8,01	11,35	14,84	1,63	1,31
SUPERFICIE ESPECÍFICA (m ² /g)	1,65	2,74	2,34	1,15	0,72
RADIO DE PORO MEDIO (nm)	65	65	205	10	10
VOLUMEN TOTAL DE POROS (mm ³ /g)	35,13	50,00	67,18	6,56	7,13

TABLA 5.

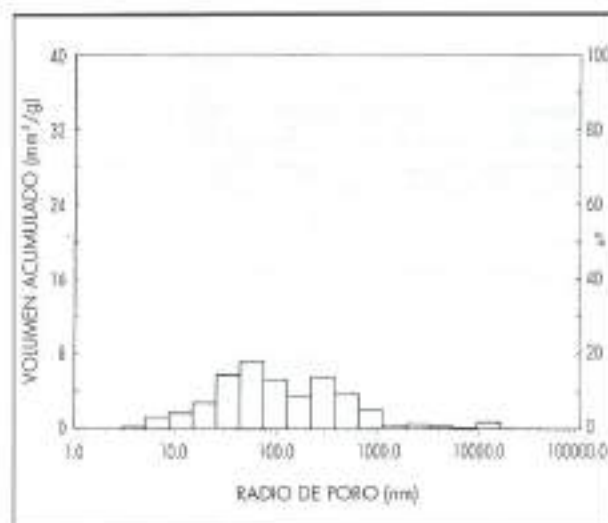


FIGURA 16. Distribución de tamaños de poros para HORMIGÓN A/C = 0,50.

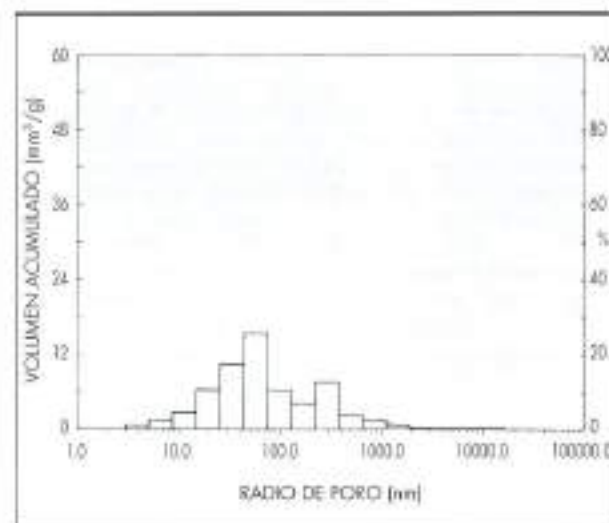


FIGURA 17. Distribución de tamaños de poros para HORMIGÓN A/C = 0,70.

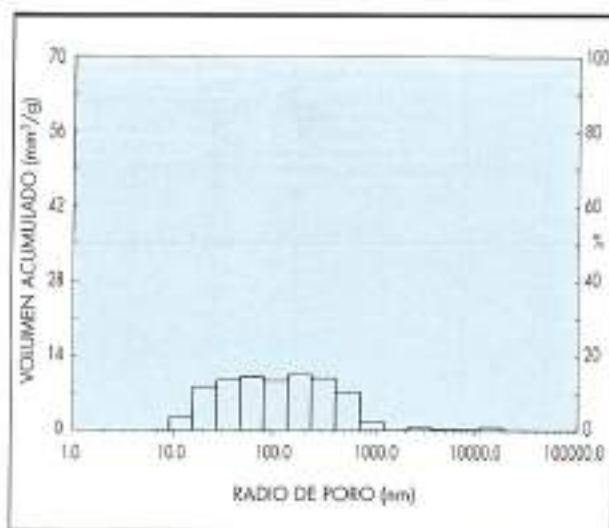


FIGURA 18. Distribución de tamaños de poros para H. CEMENTO ALUMINOSO.

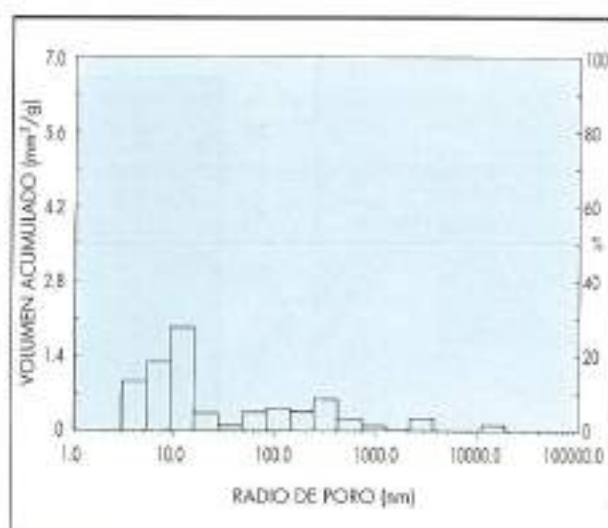


FIGURA 19. Distribución de tamaños de poros para H.A.R.

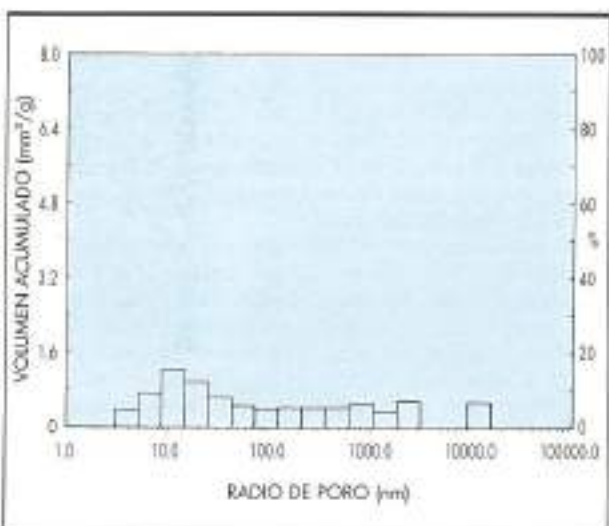


FIGURA 20. Distribución de tamaños de poros para GRANITO.

contemplarla como un índice de la compacidad de los productos de hidratación obtenidos para cada caso. El rango de variación obtenido, con valores comprendidos entre 2,47 y 2,59 no permite afirmar nada a este respecto. Llama la atención, en cualquier caso, la homogeneidad de los resultados obtenidos para "materiales" de compacidad aparente-

mente tan diferente como es un hormigón de alta resistencia y un hormigón de cemento aluminoso donde se ha producido la "conversión"⁽¹⁴⁾.

Por otro lado, la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*⁽¹⁵⁾ ha adoptado una clasificación para el tamaño de los poros, que obedece al siguiente criterio:

- Microporos (radio inferior a 10 nm).
- Mesoporos (radio comprendido entre 10 y 25 nm).
- Macroporos (radio superior a 25 nm).

En la Tabla 6 se recogen los valores obtenidos de acuerdo con esta clasificación. Además en la Figura 22 puede apreciarse una comparación de los resultados para cada uno de los materiales ensayados, relacionando los volúmenes resultantes para los meso y macroporos. Se presenta asimismo la línea de igualdad de volúmenes entre ambos tipos. Se aprecia que salvo en los casos del granito y del hormigón de alta resistencia, en el resto de los casos los volúmenes obtenidos para los macroporos son claramente superiores a los mesoporos. Se obtienen valores elevados para los volúmenes de macroporos en hormigones de relación agua/cemento superior a 0,50, pareciendo que se consigue una estabilización de los volúmenes de mesoporos en valores alrededor de 9 mm³/g. El examen de la Figura permite observar que, si se acepta la clasificación IUPAC, se llega a concluir que en el caso de la relación agua/cemento 0,50, dosificación adecuada desde el punto de vista normativo frente a los fenómenos de durabilidad, se presenta una red porosa muy desarrollada en macroporosidad y que, por

PARÁMETRO	HORMIGÓN A/C = 0,50	HORMIGÓN A/C = 0,70	HORMIGÓN C. ALUMINOSO	H.A.R. A/C = 0,236	GRANITO
MESOPOROS ($r < 25$ nm) [mm ³ /g]	5,10	9,13	9,12	4,20	2,96
MACROPOROS ($r > 25$ nm) [mm ³ /g]	30,00	40,87	58,00	2,35	4,16

TABLA 6.

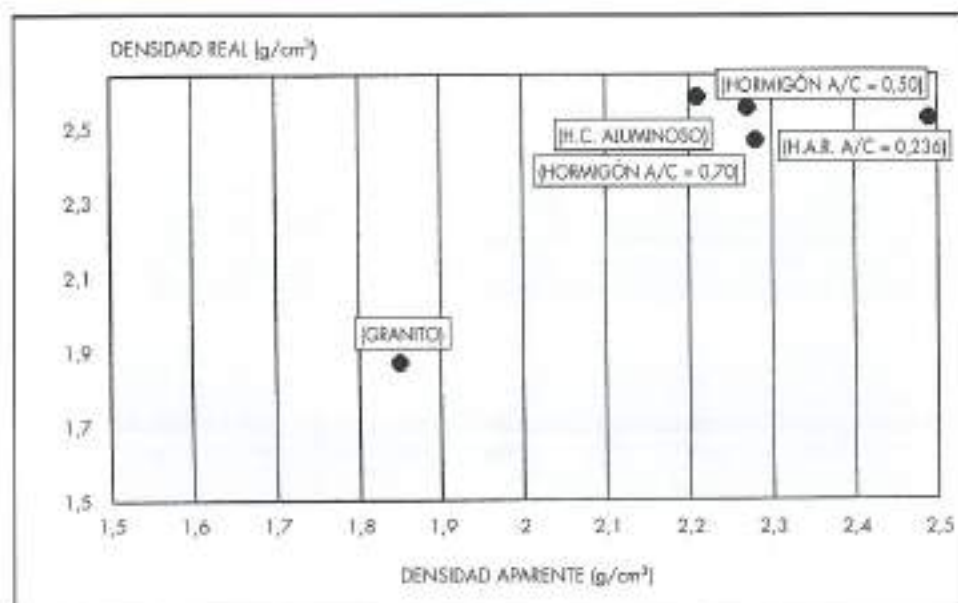


FIGURA 21. Relación entre densidad real y aparente.

tanto puede ser capaz de colaborar en la degradación del material. Esto no es así en la realidad, dada la especial génesis de la microestructura del hormigón que, como se verá más adelante, le confiere particularidades específicas que pueden hacer poco eficaz esta clasificación cara a los fenómenos asociados a la durabilidad del hormigón.

En efecto, la clasificación IUPAC tiene en su origen y está basada en el desarrollo de los fenómenos de adsorción cuyo comportamiento, en función del tamaño del poro, varía dependiendo de la isoterma correspondiente, del potencial de interacción superficial y de las presiones relativas. Esta clasificación obedece fundamentalmente a mecanismos de actividad superficial entre los gases y la microestructura porosa del material. Ello es básico para ciertas propiedades de algunos materiales como es el caso de los productos empleados en catálisis ⁽¹⁶⁾. Sin embargo, no lo es de igual forma para el hormigón, ya que los mecanismos que provocan su

degradación vienen gobernados por mecanismos fundamentalmente ligados al movimiento de fluidos, gases o líquidos, a través de la red interna del material. Por tanto, los fenómenos de migración de fluidos, en mucha mayor medida que los mecanismos meramente superficiales de adsorción, son los que van a condicionar el comportamiento del hormigón frente a los agentes agresivos.

La microestructura del hormigón está muy íntimamente ligada al agua contenida en su interior desde el momento de su hidratación. Así puede distinguirse entre varios tipos de agua en el hormigón: la químicamente combinada, la de la interfase, la adsorbida en la superficie de los poros y, finalmente, el agua libre o capilar. El agua químicamente combinada forma parte de los productos de hidratación que configuran el gel de tobermorita C-S-H y es un agua que no se pierde por secado convencional. El agua de la intercapa, conocida a veces como "agua zeolítica", está asociada también

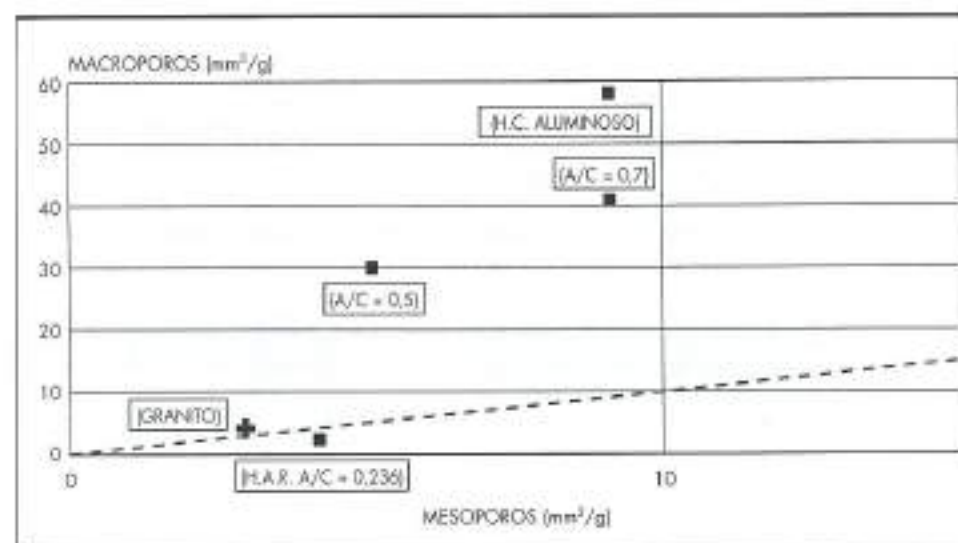


FIGURA 22. Distribución de mesoporos y macroporos [Clasificación IUPAC].

a la estructura del gel, y se deposita en monocapas entre las láminas de éste, consiguiendo su unión mediante puentes de hidrógeno. La eliminación de este agua sólo es posible mediante la aplicación de un severo secado, con humedades relativas por debajo del 11%.

El agua adsorbida se fija a la superficie de los poros que conforman los productos de hidratación, obedeciendo a mecanismos superficiales. Se admite que pueden formarse capas de hasta seis moléculas de agua con, aproximadamente, unos 2 nm de espesor. La pérdida de este agua es factible mediante secado por debajo del 30% de humedad relativa. Evidentemente, son las moléculas de agua más lejanas respecto de la superficie del poro, las que se eliminarán inicialmente pues la energía necesaria para ello será inversamente proporcional a dicha distancia. Tanto este agua como la de la intercapa son responsables de una fuerte retracción cuando son eliminadas.

Finalmente, respecto al agua libre conviene diferenciar entre dos grupos por su diferente comportamiento. Por un lado, se tiene el agua existente en poros capilares de radios inferiores a 50 nm en los que el agua está fuertemente sometida a fenómenos de tensión superficial, por lo que su extracción de la masa de hormigón lleva asociada una retracción de ésta. Por el contrario, en los poros con radios mayores a los 50 nm, este efecto desaparece y el agua en su interior es realmente lo que se conoce como "agua libre" ya que tanto su movimiento como su eliminación no conlleva en ningún caso una variación de volumen. Es este agua la que condiciona la porosidad responsable de los me-

canismos de ingreso de sustancias agresivas en el hormigón y la que, por tanto, puede provocar una merma de sus características. Además es éste el tipo de agua que viene condicionado por la cuantía que tome la relación agua/cemento.

Partiendo de que los mecanismos de degradación del hormigón están gobernados por la permeabilidad que presenten cada una de sus fases componentes, parece adecuado recurrir a una clasificación de los poros que sea más específica para el hormigón en orden a contemplar los poros que pueden o no afectar a los fenómenos asociados a la durabilidad. Por ello, se considerará un grupo de poros no relevantes para la durabilidad y caracterizado por radios de poro inferiores a 50 nm y, en un segundo grupo, se contemplará aquellos poros cuyo radio es superior a 50 nm y que son lo que se entiende que gobiernan los mecanismos de degradación del hormigón.

De acuerdo, por tanto, con esta clasificación de los poros en el hormigón en función de su actividad potencial frente a los mecanismos de degradación, se obtuvieron los resultados que se recogen en la Tabla 7.

En la Figura 23 se muestra una comparación entre los valores obtenidos de acuerdo con este criterio de clasificación acorde a principios de durabilidad. Se observa en este caso una mayor definición de la porosidad de cada material de forma que permite distinguir claramente entre cada una de las dosificaciones ensayadas. Así en el caso del hormigón de alta resistencia, se observa un sistema poroso muy compacto con una red muy pequeña en volumen y con un equili-

PARÁMETRO	HORMIGÓN A/C = 0,50	HORMIGÓN A/C = 0,70	HORMIGÓN C. ALUMINOSO	H.A.R. A/C = 0,236	GRANITO
NO INFLUYEN ($r < 50$ nm) (mm ³ /g)	18,01	20,70	20,70	4,40	3,70
INFLUYEN ($r > 50$ nm) (mm ³ /g)	17,60	29,20	46,40	2,20	3,40

TABLA 7.

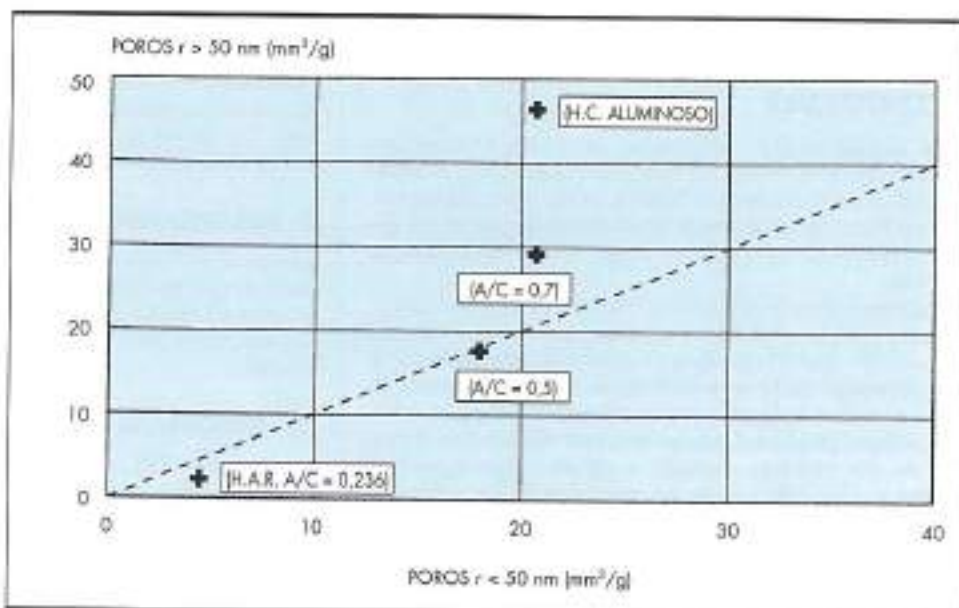


FIGURA 23. Distribución de poros mayores o menores de 50 nm.

brío entre los volúmenes obtenidos para los tamaños de poro que influyen y que no influyen en la durabilidad. Se encuentra, no obstante, por debajo de la línea de igualdad por lo que existe una cierta preponderancia relativa de los poros con radio inferiores a los 50 nm y que, por tanto, no son influyentes en los mecanismos de degradación. Ello avala en consecuencia, un previsible magnífico comportamiento de este hormigón cara a su durabilidad, tan sólo comprometido quizá por los mecanismos de hielo-deshielo que pueden constituir uno de los aspectos menos satisfactorios de este tipo de hormigones⁽¹⁷⁾.

Por otro lado, el hormigón de relación agua/cemento 0,50 presenta una estructura porosa equilibrada entre los dos tipos de poros ya que sus volúmenes son bastante similares. Presenta resultados que denotan una microestructura no excesivamente porosa con volumen de poros que influyen en la durabilidad inferior a los 20 mm³/g lo que parece asegurar un comportamiento moderado en relación con la progresión de mecanismos de degradación. Por el contrario, en el caso de relación agua/cemento 0,70 se produce una elevación considerable del volumen de poros con radio superior a los 50 nm, siendo especialmente notable este efecto para el caso del hormigón fabricado con cemento aluminoso donde se alcanzan volúmenes próximos a los 50 mm³/g correspondientes a los poros asociados al descenso de la durabilidad. Además, en relación con los poros de radio inferior a 50 nm se observa un fenómeno parecido al que ocurría antes con los mesoporos, una cierta estabilización de los volúmenes obtenidos para los hormigones más porosos. Estos tamaños de poro se corresponden, como ya se ha hecho mención anteriormente, a poros con origen básicamente en la propia estructura del gel formado por los productos de hidratación. Parece existir por lo tanto un umbral a partir del cual, los poros del gel no sufren un incremento de volumen notable. Ello puede explicarse si se considera que, una vez desarrolladas las reacciones de hidratación correspondientes que provocan la hidratación de los silicatos y la generación de portlandita, aun cuando la relación agua/cemento sea muy alta, el exceso de agua colabora fundamentalmente en la creación de poros capilares, con pérdida importante por evaporación. Todo ello da origen en consecuencia a poros de tamaños elevados, pero no a un aumento de la porosidad intrínseca del gel que es la que viene caracterizada fundamentalmente por los radios inferiores a 50 nm.

7. CONCLUSIONES

- La técnica de porosimetría por intrusión de mercurio constituye uno de los métodos más eficaces para caracterizar la microestructura interna de un material poroso, especialmente en el rango de tamaños de poros que gobiernan los mecanismos de transporte de fluidos en su interior.
- Existen una serie de factores intrínsecos capaces de provocar errores al efectuar estimaciones de la red porosa mediante esta técnica. Entre los mismos, cabe destacar la modificación de la microestructura como consecuencia de las presiones inducidas por la técnica, así como la deformabilidad propia del sistema muestra-dilatómetro. Es posible, sin embargo, recurrir a algunos procedimientos para su elevación y posterior corrección de los resultados obtenidos.
- El proceso de intrusión-extrusión de mercurio en el sistema poroso implica la aparición de un fenómeno de histéresis cuyo origen radica tanto en la tortuosidad de la es-

tructura porosa (existencia de cuellos de botella), como en el distinto valor que toma el ángulo de contacto para los ciclos de intrusión y de extrusión.

- El tamaño, forma y preparación de las muestras tiene gran importancia en relación con la validez y reproducibilidad de los resultados obtenidos.
- La técnica es perfectamente aplicable al estudio de hormigones siempre que se recurra a probetas de dimensiones adecuadas, en relación con el tamaño máximo de árido.
- A la vista de los resultados obtenidos, la densidad aparente de los hormigones se corresponde, en general, con la cantidad de agua que se haya empleado para su amasado pudiendo ser empleada como indicador de la misma, mientras que la densidad real representa un índice de la compacidad de los productos de hidratación por lo que su rango de variación es muy pequeño para hormigones con dosificaciones muy distintas.
- La clasificación de poros de la IUPAC no parece muy adecuada para su aplicación a la red porosa del hormigón, dado que al tener su origen en fenómenos de adsorción superficial de gases, no permite distinguir entre los poros que puedan influir o no en los mecanismos de transporte de fluidos.
- Partiendo de la génesis de la microestructura porosa del hormigón endurecido, puede adoptarse el valor de 50 nm como un radio umbral, en principio adecuado, para los poros que pueden afectar a la durabilidad del hormigón.
- Los resultados obtenidos avalan la idoneidad de una clasificación de poros en función de la influencia o no en la durabilidad del hormigón, permitiendo además distinguir claramente entre los diversos materiales utilizados en el estudio.
- Existe un valor alrededor del cual se produce una estabilización de los volúmenes obtenidos para los poros menores de 50 nm, lo que puede explicarse como que éste sea un umbral que defina la porosidad del gel, independientemente de lo grande que pueda ser la relación agua/cemento, lo que se refleja solamente en el volumen de los poros de mayor tamaño.

8. NECESIDADES DE INVESTIGACIÓN FUTURA

Los resultados obtenidos mediante la caracterización de la microestructura de los hormigones considerados parecen avalar la idoneidad de los límites existentes en la normativa española referentes a relación agua/cemento, si bien son necesarios futuros estudios en orden a identificar los tamaños de poros relevantes, así como sus cuantías con respecto a cada uno de los procesos asociados a la durabilidad insuficiente del hormigón.

9. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a D. José Manuel Gállego Estévez, Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos y Director del Centro de Estudios de Carreteras del CEDEX (MOPTMA), por la revisión de los originales de este artículo.

10. BIBLIOGRAFÍA

- (1) VAN BRAKEL, J.; MODRY, S.; SVATA, M. "Mercury porosimetry: State of the art", *Powder Technology*, 29, 1981.
- (2) GOOD, R.J. "The contact angle in mercury intrusion porosimetry", *Powder Technology*, 29, 1981.
- (3) SVATA, M. "The applicability of mercury porosimetry to materials wetted by mercury", *Powder Technology*, 29, 1981.

- (4) MOSCOU, L.; LUB, S. "Practical use of mercury porosimetry in the study of porous solids", Powder Technology, 29, 1981.
- (5) HAYNES, J.M.; ROSSI-DORIA. "Principles and applications of pore structural characterization", Proceedings of RILEM/CNR International Symposium, Milan, Italy, 26-29 April, 1983.
- (6) KLOUBEK, J. "A new method for the investigation of porous structures using mercury porosimetry", Powder Technology, 29, 1981.
- (7) DEFAY, R.; PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; EVERETT, D.H. "Surface tension and adsorption", Ed. Congmans, 1966.
- (8) GREGG, S.J.; SING, K.S.W. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 1991.
- (9) KLOBEK, J. "Hysteresis in porosimetry", Powder Technology, 29, 1981.
- (10) SMITHWICK, R.W.; FULLER, E.L. "A generalized analysis of hysteresis in mercury porosimetry", Powder Technology, 29, 1981.
- (11) ASTM D4404-84. "Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.01., 1984.

- (12) MINISTERIO DE OBRAS PÚBLICAS Y URBANISMO. "Durabilidad del Hormigón: Estudio y Control de su Permeabilidad". Textos de la Dirección General de Carreteras nº 32, Madrid, 1989.
- (13) COMISIÓN PERMANENTE DEL HORMIGÓN. "Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado (EH-91)", Ministerio de Obras Públicas y Transportes.
- (14) VÁZQUEZ, T.; TRIVIÑO, F.; RUIZ DE GAUNA, A. "Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo", Monografía del Instituto de la Construcción y el Cemento Eduardo Torroja nº 334, Madrid 1976.
- (15) INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). "Manual of Symbols and Terminology", Appendix 2, Part 1, 1972.
- (16) ANDERSON, J.R.; PRATT, K.C. "Introduction to characterization and testing of catalysts", Academic Press, 1985.
- (17) GALLIGO, J.M.; ALAEJOS, P. "Hormigón de alta resistencia. Estado actual de conocimiento", Monografía M19, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, CEDEX (MOPTMA), Madrid, 1990.



Proyecto de la
Presa de Alcollarín,
detalle del ensayo
del Aliviadero
a escala 1/25.

- ❖ OBRAS HIDRAULICAS
- ❖ INFRAESTRUCTURA VIARIA
- ❖ GEOTECNIA
- ❖ ASISTENCIA TECNICA A OBRA
- ❖ CONTROL DE CALIDAD
- ❖ LABORATORIO

Cotas INTERNACIONAL S.A.

Juan Hurtado de Mendoza, 4 • 28036 Madrid • Tel.: 345 77 40

Laboratorio Central:

Jorge Juan, 118 • 28028 Madrid • Tel.: 409 07 64

GARANTIA **Dragados**



Ampliación Dársena Sur. Puerto de Valencia



Acondicionamiento CN-VI. Ensanche a tres carriles. Tramo :Las Rozas-Villalba

