

Caracterización de la estructura porosa de la Termoarcilla

Study of porous structure in Termoarcilla blocks

Iñaki Gómez Arriarán
 Doctor Ingeniero Industrial
 Anderson Moreira y Iara Frangiotti
 Doctores en Física por la UFSC-Brasil
 José Antonio Millán
 Doctor Ingeniero

Introducción y objetivos

En un artículo anterior se mostraron los resultados del análisis del comportamiento de los bloques de Termoarcilla frente a la humedad. En particular, se determinó la influencia de la humedad relativa ambiental en el valor del factor de resistencia a la difusión de vapor de agua equivalente de los bloques de Termoarcilla. Se estableció que dicho valor es función de la humedad relativa, así como de la geometría del bloque y del tipo de montaje que se realice en la fábrica de bloques de dicho tipo.

Pero además, el factor de resistencia a la difusión de vapor de agua del bloque también viene marcado por la estructura porosa del material empleado en lo que constituye la matriz de dichos bloques, es decir, la arcilla. Por ello, al objeto de identificar el origen de las prestaciones del material empleado en la fabricación de los bloques de Termoarcilla, se realizó el correspondiente estudio de la estructura porosa de la arcilla que lo constituye.

En este segundo artículo, se determina la estructura porosa al objeto de relacionar ésta con las propiedades higroscópicas obtenidas.

Para ello, se llevaron a cabo dos estudios diferenciados. En primer lugar se calculó la distribución de volumen de poros a partir de la curva de retención de agua, mediante los resultados obtenidos en el análisis de porosimetría por intrusión de mercurio.

En segundo lugar se realizó un análisis de la arcilla por tomografía computacional, al objeto de determinar la estructura porosa de mayor tamaño, identificar agregados, y determinar la estructura de la matriz rígida y la existencia de zonas de diferente densidad. También se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poros a partir del estudio en 2D y 3D de las imágenes obtenidas mediante el análisis de tomografía computacional, para obtener más detalle de los diversos tamaños de poros residuales en el rango sobre-higroscópico.

Análisis de porosimetría mediante intrusión de mercurio

El ensayo de porosimetría consiste en realizar un proceso de intrusión de mercurio en una muestra del material, al objeto de determinar el volumen de mercurio que penetra en los poros a diferentes presiones de intrusión. Una vez obtenida esta curva de intrusión, se puede inferir de la misma la curva de retención de agua, convirtiendo el volumen de mercurio de intrusión en volumen de agua de extrusión, y la presión de mercurio en presión capilar equivalente.

El ensayo se realizó en un porosímetro de mercurio equipado con dos cabezales de baja y uno de alta, de hasta 33.000 psia de presión máxima de intrusión.

Una vez obtenida la curva de intrusión, se determinó el contenido de agua y la presión capilar equivalentes y se ajustaron los datos obtenidos con el contenido de agua capilar y de saturación en vacío, así como con los datos del ensayo de sorción higroscópica, para obtener el rango completo de la curva de retención de agua.

Para el ajuste de los datos obtenidos se utilizaron funciones multimodales, basadas en la suma de funciones analíticas del tipo de Van Genuchten.

Ensayo: Intrusión de mercurio

Nº de muestras ensayadas: 4

Tipo de porosímetro empleado: Micromeritics AUTOPORE IV

Condiciones del laboratorio: 21 °C, 52 %

Lugar de ensayo: Laboratorio de Propiedades Higrotérmicas. Escuela Universitaria Politécnica de Donostia

La tabla 1 muestra los datos de las muestras y del mercurio empleados para el ensayo.

Tabla 1. Datos de muestras de arcilla tipo 04 para ensayo de intrusión de Hg.

Nº muestra	m _d (g)	Ángulo de contacto Hg-sólido	
		avance (grados)	retroceso (grados)
002	2,6750	130	
004	2,9140	σ _{superficial} (dyna/cm)	ρ _{Hg} (kg/m ³)
005	2,1410		
007	2,3930	485,00	13.549

De este modo, se obtuvieron las curvas de intrusión de mercurio para las diversas muestras analizadas en el porosímetro (figura 1).

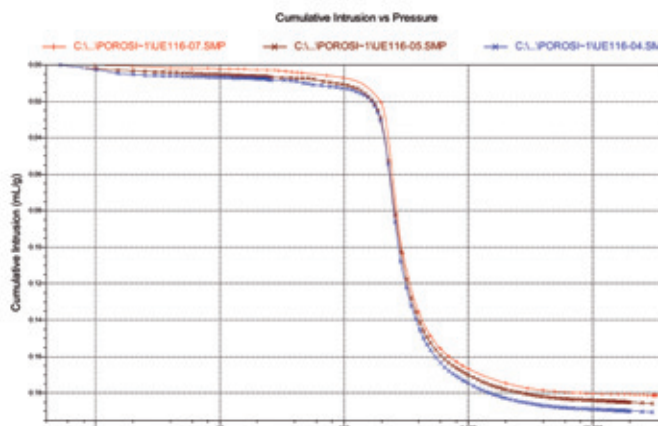


Figura 1. Curvas de intrusión de mercurio de las muestras de Termoarcilla

A partir de dichas curvas, y aplicando la Ley de Kelvin-Thomson, se pudieron obtener las correspondientes curvas de retención de humedad, así como la curva promedio, formulada mediante el modelo multimodal.

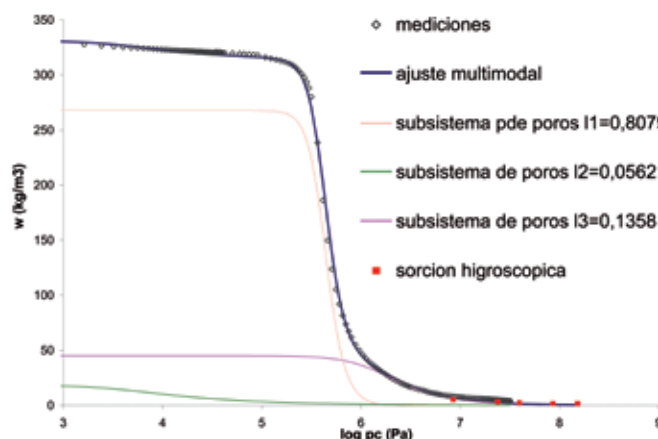


Figura 2. Curva de retención de agua

Una vez obtenida la curva de retención de agua del material, se calculó la distribución de tamaño de poro mediante la derivación de la misma respecto a la presión capilar equivalente, de acuerdo a la expresión:

$$f_v(r) = -\frac{1}{\rho_l} \frac{\partial w(p_c)}{\partial \log(p_c(r))} = -\frac{1}{\rho_l} \frac{\partial w(p_c)}{\partial p_c} p_c \ln(10)$$

En la figura 3 se muestran las distribuciones de tamaño de poro correspondientes a las muestras ensayadas, y en la figura 4 la distribución de tamaño de poro del material

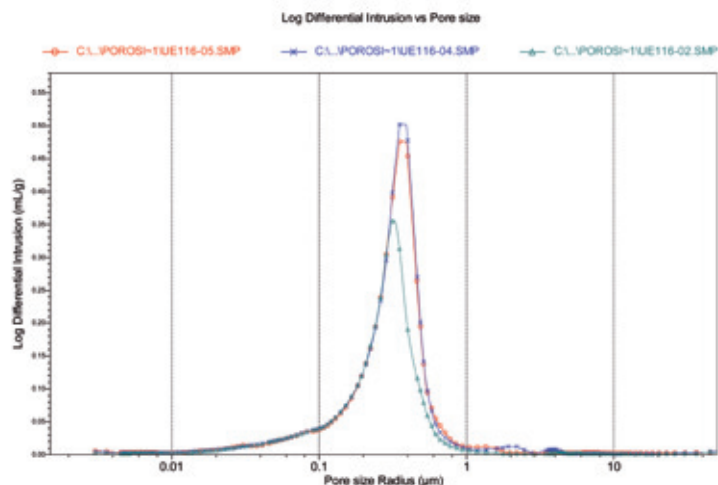


Figura 3. Distribución de tamaño de poro de las muestras ensayadas

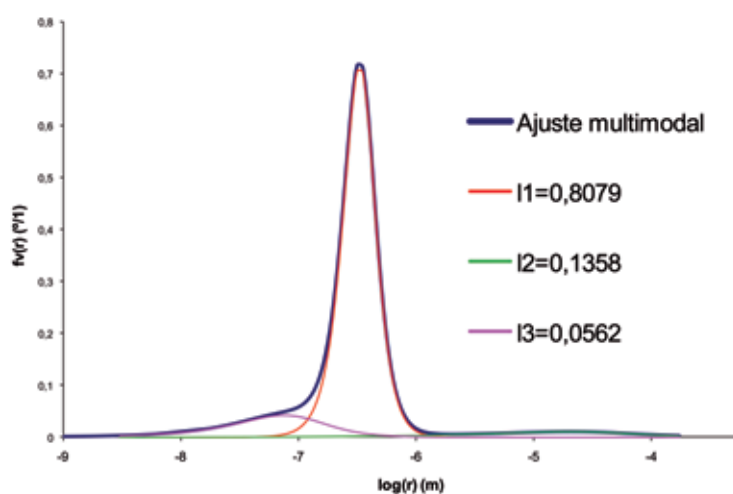


Figura 4. Distribución de tamaño de poro de la Termoarcilla

Como puede observarse, la estructura porosa de la arcilla está formada por una combinación de tres subsistemas de poros, siendo uno de ellos el principal (subsistema 1) con un tamaño de poro de en torno a $0,3 \mu\text{m}$, y los otros dos de menor relevancia. Uno de ellos (subsistema 3) es el de tamaño de poro más estrecho, en torno a $0,075 \mu\text{m}$, y junto al subsistema principal de poros, forman el rango higroscópico. El otro subsistema de poros (subsistema 2) es de menor peso que los otros dos y está en el rango sobre-higroscópico (es el de mayor tamaño), con poros del orden de $20 \mu\text{m}$.

Esta distribución de tamaño de poros es coincidente con otra arcilla estudiada, y con los valores habituales para materiales arcillosos.

A continuación se reflejan los datos principales de la estructura porosa de la arcilla, el tamaño del poro, el factor de peso de cada tamaño de poro y su distribución de volumen.

Tabla 2. Características de la estructura porosa de la arcilla tipo 04.

Material: Curva:	Arcilla Multimodal		
	Factor de peso, I_i	$fv(r)$ %	r (μm)
Subsistema 1	0,8079	86,9	$3,16\text{E}-07$
Subsistema 2	0,0562	0,69	$2,01\text{E}-05$
Subsistema 3	0,1358	2,94	$7,54\text{E}-08$

Se debe tener en cuenta que esta distribución de volumen de poro es la obtenida a partir de la curva de secado, ya que se calcula a partir del ensayo de intrusión de mercurio, y por lo tanto tiene implícita la distorsión que produce el efecto de cuello de botella durante la intrusión del mercurio en los poros. Este efecto de cuello de botella conduce a una sobreestimación de los poros estrechos y una subestimación de los poros mayores.

Para lograr una corrección de este efecto, y poder identificar la distribución de poros de mayor tamaño, en el rango sobre-higroscópico, no detectados adecuadamente mediante el ensayo de porosimetría, se realizó un estudio complementario de la estructura porosa de la arcilla mediante tomografía computacional.

Ensayo de Tomografía Computacional

Para completar el conocimiento de la estructura porosa de la arcilla estudiada, y debido a la falta de precisión en la definición de los poros correspondientes al rango sobre-higroscópico, capilarmente activos y de mayor tamaño, se recurrió, como técnica complementaria, a la porosimetría por intrusión de mercurio, a realizar un análisis por tomografía computacional de la arcilla, por análisis de imágenes obtenidas mediante microtomografía de rayos X; se analizaron análisis de imágenes en dos dimensiones y tres dimensiones, en un estudio cuantitativo y cualitativo de la muestra.

De esta forma, con el análisis cualitativo de las imágenes de la microtomografía fue posible determinar la porosidad y la distribución de tamaño de poro del rango sobre-higroscópico, de difícil detección en el análisis por intrusión de mercurio.

En el análisis cualitativo de imágenes 2D y 3D, se pueden observar las características morfológicas de la fase de poros de la muestra, así como la presencia de una fase de material más denso, que podría ejercer cierta influencia sobre la conductividad térmica del material estudiado.

Microtomografía de Rayos X

La microtomografía de rayos X es una técnica no destructiva que permite la exploración estructural de las muestras en el campo de dos y tres dimensiones. El principio básico de la técnica es la reconstrucción de las imágenes captadas por las proyecciones de la muestra iluminada por un haz de cono de rayos X en una cámara CCD. Se hacen varias proyecciones en diferentes ángulos para obtener una gran cantidad de información. Las proyecciones, son la entrada para el algoritmo de reconstrucción de imágenes, y forman un mapa de las diferentes densidades presentes en el material. El haz de rayos X sufre atenuaciones diferentes en cada fracción de volumen constitutivo de la muestra según el número atómico y densidad del mismo. Cada una de estas densidades estará representado por un nivel de gris en la proyección y la imagen reconstruida. La técnica de microtomografía de rayos X se basa en la lectura de las discontinuidades en la densidad de los materiales.

Software utilizado

Para el tratamiento de las imágenes captadas por la cámara, además de los programas de tratamiento de imágenes que forman parte del equipo de microtomografía, también se utilizaron los software de análisis y procesamiento de imágenes "Imago" y "MicrotomImage".

Medida microtomografica

Con el fin de obtener imágenes con buena resolución espacial, la muestra se redujo a las siguientes dimensiones: $4 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$. Se generaron 1.200 secciones o capas 2D* de la muestra con resolución de imagen de $2.88 \mu\text{m}$.

La figura 5 presenta una proyección de los rayos X atenuados a su paso por la muestra, captada con la cámara CCD, y la figura 6 muestra una sección bidimensional de una imagen ya reconstruida a partir de la aplicación de la escala de grises a la proyección.

* Cada sección 2D es una imagen bi-dimensional de la muestra. Es como si una cara de la muestra fuese foto-grafiada, después se cortara una capa de 2.88 mm y fuese foto-grafiada de nuevo, repitiendo este pro-cedimiento un total de 1200 veces

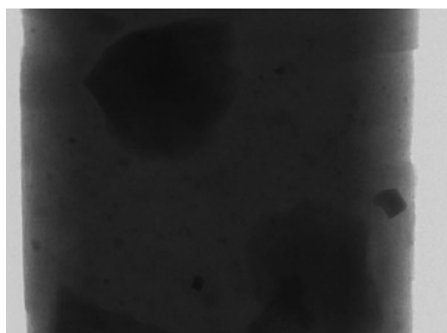


Figura 5. Proyección de una sección de la muestra

Debido al menor coeficiente de atenuación de los rayos X a su paso a través del aire, las zonas oscuras en la Figura 6, son aquellas zonas en las que el haz de rayos X pasa a través del aire, y así las zonas de tonalidades en gris oscuro corresponden a los poros.

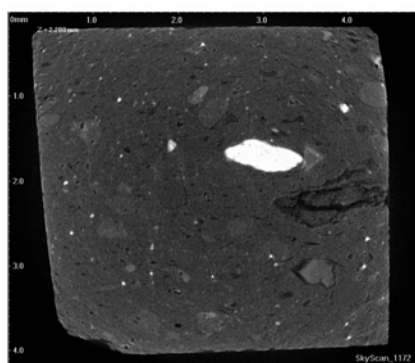


Figura 6. Sección 2D de la muestra (capa 762)

En la imagen 6 existe una gran variedad de tonos que representan una amplia gama de densidades que constituyen la muestra. Casi en el centro de la imagen se aprecia una gran zona de blanco, que se corresponde con una alta atenuación de los rayos X; esto significa que hay un componente que tiene una densidad mucho más alta que el resto del material que forma la muestra, probablemente algún aditivo usado en la arcilla.

Caracterización

El primer paso para caracterizar la muestra por el procedimiento de análisis de imágenes fue la binarización de las secciones 2D. La segmentación binaria consiste en encontrar aquel umbral en un histograma de 256 niveles de gris, que separe mejor las fases asociadas a las fases de material de que se trate. Con las fases de interés ya definidas en imágenes binarias, se puede realizar la caracterización de los parámetros estructurales.

La Figura 7 muestra una región de interés de la imagen o capa 762. En el cuadrado rojo se puede ver la fase de poro muy bien definida por los píxeles oscuros. El cuadrado verde tiene una zona con mala definición de los píxeles. Este comportamiento es típico de los poros de tamaño menor que la resolución de la imagen. Puesto que los poros son más pequeños que el tamaño de pixel (tamaño de pixel de la imagen = resolución de la imagen), la microtomografía de rayos X genera un tono de gris que es un promedio entre el tono con respecto a los poros pequeños y el tono gris de la fase material. El resultado es la imagen actual en el cuadrado verde.

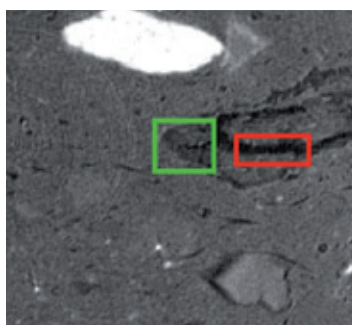


Figura 7. Región de interés en la sección 762.

En la Figura 8 se puede ver lo que sucede con la binarización de las imágenes como la de la capa 762. En la Figura 8 (a) se muestra la imagen binaria con el umbral utilizado en este trabajo, y en la fig. 8 (b) la imagen binaria en la que se ha intentado preservar la microporosidad del recuadro verde; lo que sucede es que en este umbral, aparecen zonas blancas como ruido a lo largo la imagen, lo que generaría poros donde no los hay.

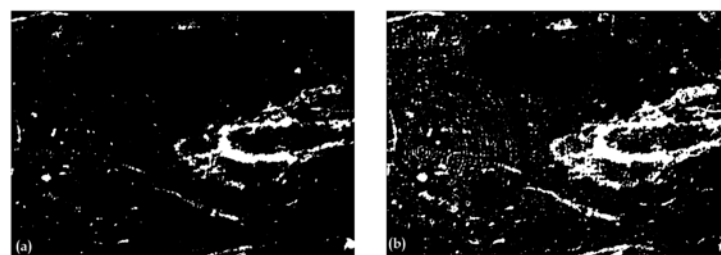


Figura 8. (a) imagen binaria con el umbral adoptado en la investigación y (b) con el umbral sobreestimado.

El comportamiento mostrado en el cuadro verde de la figura 7 se repite en gran parte de la muestra, lo que significa que la resolución de imagen lograda no fue suficiente para cuantificar toda la microporosidad, pero sí lo suficiente como para determinar los poros de tamaño mayor, verdadero objetivo de este análisis por tomografía computacional. Obviamente, esta imprecisión inherente al proceso de binarización implica que la porosidad así calculada fuese menor que la porosidad real de la muestra.

Resultados del ensayo de Tomografía Computacional

La porosidad promedio de la muestra se determinó mediante el análisis de 600 secciones 2D, de la 200 a la 800, obteniéndose un valor promedio estimado de 2,22%. A través de la porosidad de cada capa se determinó también la distribución de tamaño de poro a lo largo de la muestra. Nótese en la figura 9 una gran dispersión porosa entre las secciones 310 y 415. En la figura 9 también se muestran la más alta y la más baja porosidad encontrada.

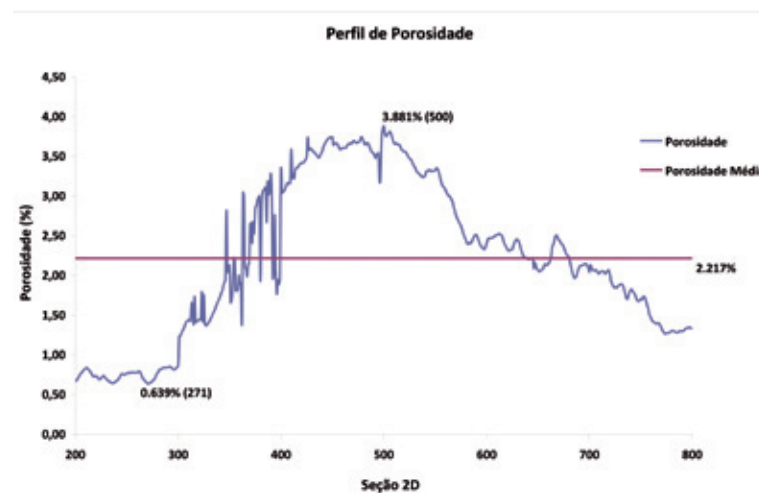


Figura 9. Perfil de porosidad.

Distribución de tamaño de poro

A partir del análisis de las imágenes binarizadas, también se determinó la distribución de tamaño de poros del material. El estudio de la distribución de tamaño de poros se realizó de dos maneras diferentes:

1. a partir del estudio de las imágenes 2D
2. a partir de las imágenes 3D

La figura 10 muestra la distribución de tamaño de poro promedio de 600 secciones de la muestra (200-800) basada en el análisis 2D de las imágenes obtenidas durante la tomografía. La mayor incidencia está en los poros de tamaño entre 5,8 μm y 14,4 μm que representan el 48,68% de la fase porosa de la muestra (entiéndase como fase porosa aquella porosidad (2,22 %) deducida de la tomografía computacional, y no la porosidad real del material, 33%, ya obtenida en ensayos anteriores.

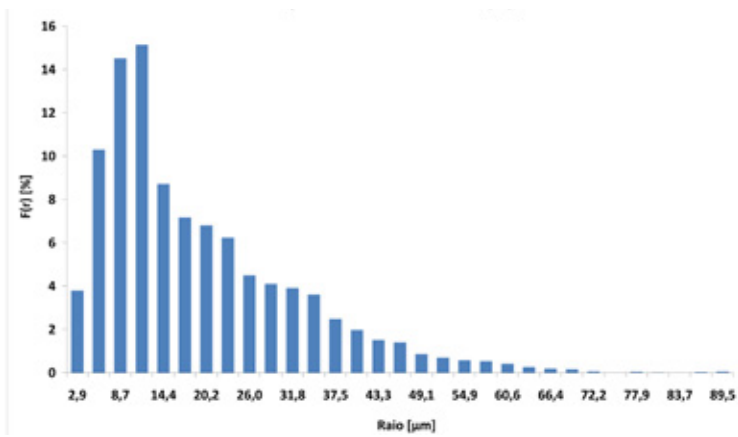


Figura 10. Distribución de tamaño de poros media 2D

Para la realización de la distribución tridimensional de los poros se generaron dos volúmenes de la muestra. En el caso de la distribución de tamaño de poro 3D, el software está limitado a los tamaños de imagen en 3D desde 300^3 hasta 600^3 voxels* debido a la dificultad del procesamiento de imágenes de gran tamaño. A efectos de comparación, las secciones analizadas en el perfil de porosidad en 2D fueron de (figura 5) de aproximadamente 1650×1450 píxeles.

La figura 11 (a) presenta un volumen tridimensional de 300^3 voxels en una región entre las secciones 200 y 500, y la fig. 11 (b) un volumen de 600^3 de la región entre las secciones 200 y 800. En los volúmenes mencionados se muestra solo la fase de poro, y la fase de material no aparece. Se aprecia en los dos volúmenes que hay muchos poros aislados y también poros conectados a través de largas distancias.

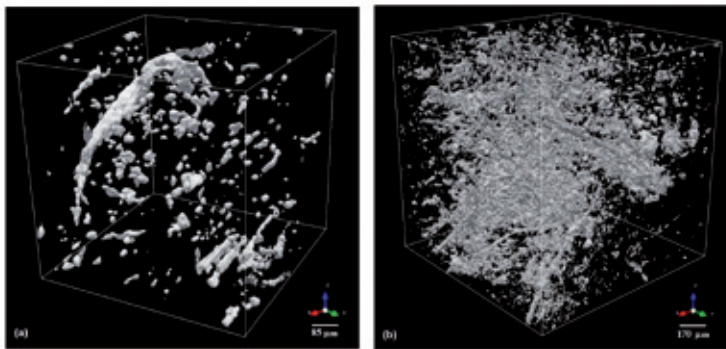


Figura 11. (a) volumen de 3003 píxeles y (b) volumen de 6003 píxeles.

Las distribuciones de tamaño de poro 3D de los volúmenes de 300^3 y 600^3 se pueden ver en las figuras 12 y 13, respectivamente.

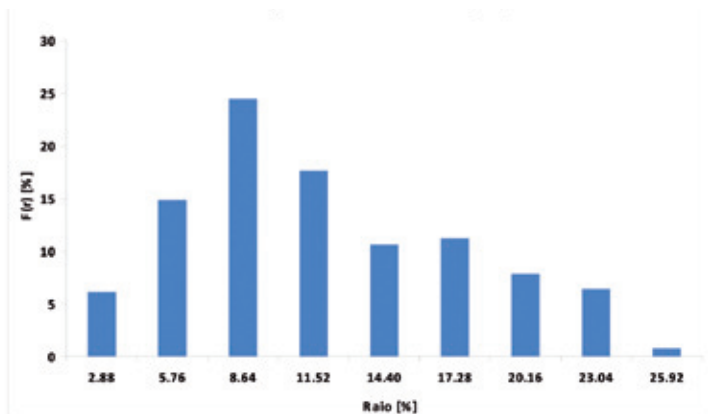


Figura 12. Distribución del tamaño de poros de volumen 3D (3003).

* vóxel o píxel cúbico, sería un cubo cuyas aristas tienen el tamaño de los píxeles de una imagen 2D, por ejemplo, una imagen en 3D con 300 voxels, es un cubo con lados de 300 píxeles. El software realiza la distribución de tamaño de los poros sólo en cubos.

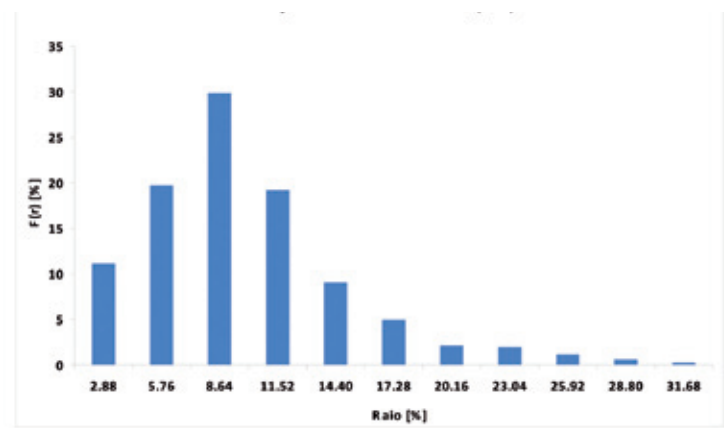


Figura 13. Distribución de tamaño de poros de volumen 3D (6003).

Del análisis de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas, se puede deducir que las tres arrojan resultados de distribución similares, a pesar de ser distribuciones calculadas para diferentes tamaños de imágenes y en base a diferentes tipos de análisis (2D y 3D).

Puede afirmarse además, que la mayor parte de la porosidad en el rango sobre-higroscópico corresponde a poros del orden de $8,5 \mu\text{m}$ de radio, que supondrían el subsistema 2 identificado en la distribución de poros obtenida mediante la función multimodal empleada para el ajuste de los resultados de la porosimetría.

Análisis Cualitativo

Además de obtener la distribución de volumen de poros en el rango sobre-higroscópico, el análisis por tomografía computacional permitió también identificar visualmente la composición interna de la arcilla. La Figura 14 representa un volumen 3D ($4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) de la muestra analizada, con resolución de imagen de $4 \times 2,88 \mu\text{m} = 11,5 \mu\text{m}$, al objeto de reducir el peso del procesamiento computacional.

Figura 14. Volumen 3D de la muestra, resolución $11,5 \mu\text{m}$.

La figura 15 representa el mismo volumen 3D, compuesto por la fase material, la fase porosa y por una fase de material más denso.

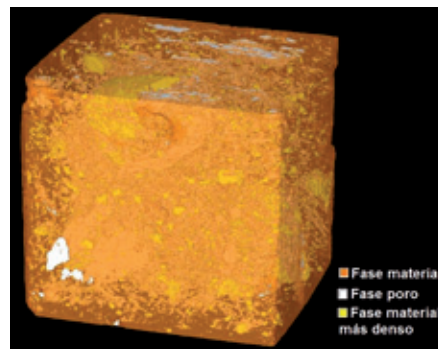


Figura 15. Volumen 3D de la muestra, con 3 fases de densidad.

Las figuras 16 y 17 representan las distintas fases de poro y material más denso presentes en la muestra.

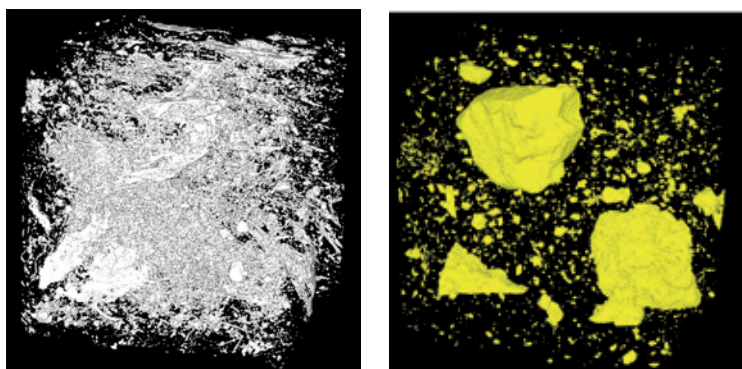


Figura 16. Porosidad del volumen 3D .
 Figura 17. Fase de material más denso del volumen 3D

Se debe recalcar que la resolución empleada es de 11,5 μm, por lo que en estas imágenes no se refleja la estructura porosa de tamaño menor a dicha resolución, y que supone más del 31% del volumen del material.

En cuanto a la fase más densa de la matriz, tiene una fracción volumétrica del 9,76 % de la muestra. Esta fase más densa la constituyen los aditivos empleados en la arcilla para mejorar sus prestaciones. En la figura 18 se puede observar esta fase más densa detectada por las proyecciones de rayos X a través de la muestra y su reconstrucción en el modelo 3D.

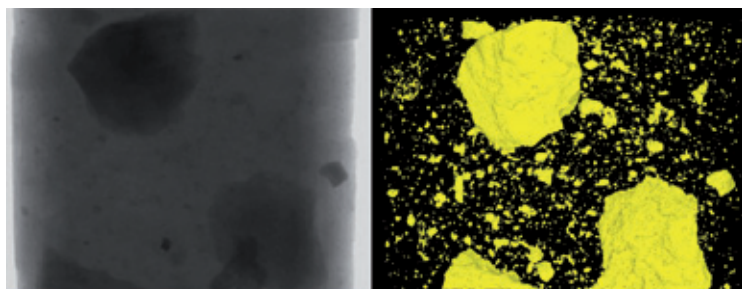


Figura 18. Fase de mayor densidad: en las imágenes proyectadas y en el modelo 3D.

En las figura 19. se muestra la composición de las tres fases en el modelo 3D del volumen de 600³ píxeles de la región entre las secciones 200 y 800.

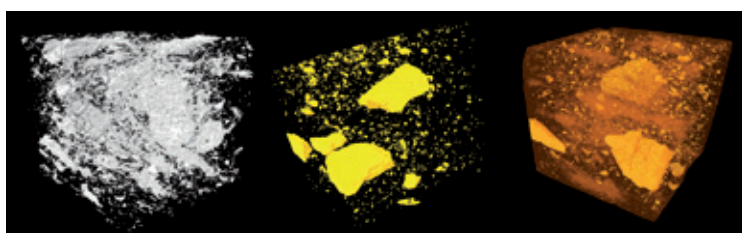


Figura 19. Fase de mayor densidad: en las imágenes proyectadas y en el modelo 3D.

Conclusiones

Además del análisis cuantitativo, el análisis cualitativo de los volúmenes tridimensionales son importantes para la comprensión del comportamiento de la fase porosa presente en la muestra, así como de las aglomeraciones de materiales más densos presentes en la misma.

La estructura porosa del material investigado se compone de 3 subsistemas de poros, de tamaños $r_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}$ m, $r_2 = 2,01 \cdot 10^{-5}$ m y $r_3 = 7,54 \cdot 10^{-8}$ m, siendo el de tamaño r_1 el subsistema principal, con una distribución en volumen del 87 %.

Este subsistema, junto con el subsistema 3, el de poro de menor tamaño, confiere a la arcilla un comportamiento moderadamente higroscópico. Asimismo, como consecuencia de estos poros finos, el coeficiente de absorción de agua es menor, pero habitual para este tipo de materiales, al presentar una mayor resistencia al flujo de agua.

El subsistema 2, de tamaño de poro en torno a la decena de micra, fue analizado mediante tomografía computacional 2D y 3D para volúmenes de 300³ píxeles e 600³ píxeles, y representa apenas el 2 % de la porosidad total del material, con un tamaño de poro principal del orden de las 11 μm.

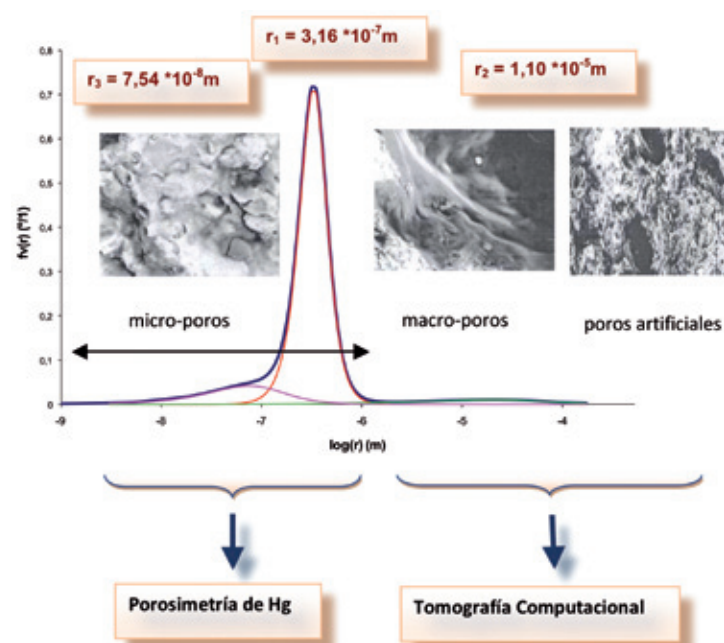


Figura 20. Distribución de tamaño de poros t técnicas de análisis

Esta distribución de tamaño de poro, con una conectividad entre ellos determinada por el factor de tortuosidad ($\tau = 1,938$), confiere a la arcilla investigada un factor de resistencia a la difusión de vapor superior al establecido en las bases de datos habituales, llegando a tener un valor de 59 a humedades relativas del 80 %.

Posiblemente, el volumen estudiado en la tomografía computacional (4mm x 4mm x 6mm) no es estadísticamente representativo de la muestra. Otra medida microtomográfica con un volumen mayor, permitiría obtener valores promedio más representativos, pero con resolución de imagen más pobre, que carecería de utilidad al no poder detectarse el tamaño de los poros inferiores a dicha resolución.

Además del análisis cuantitativo, el análisis cualitativo de los volúmenes tridimensionales es importante para la comprensión del comportamiento de la fase porosa presente en la muestra, así como de las aglomeraciones de materiales más densos presentes en la misma. Así, se observa que existen dos fases sólidas de diferente densidad en la matriz, una la correspondiente a la arcilla y otra la correspondiente a los aditivos empleados durante el proceso de fabricación.

Todo ello redunda en unas características de comportamiento frente a la humedad muy satisfactorias para este tipo de materiales de construcción.

Objectives

In a previous article, we presented the findings of an analysis of the performance of Termoarcilla blocks against moisture. In particular, the influence of relative humidity on the value of the resistance factor to water vapour diffusion in a Termoarcilla block was determined. It was found that this value depends on the relative humidity, the geometry of the block, and the type of assembly used in the manufacture of these types of blocks.

In addition, the resistance factor to water vapour diffusion of the block is also influenced by the porous structure of the primary material used in the block, that is to say, clay. Therefore, a study of the porous structure of the clay making up the block was undertaken in order to identify the source of the properties of the materials used in the manufacture of Termoarcilla blocks.

In this second article, the porous structure is determined so that it can be compared with the hygroscopic properties obtained.

For this purpose, two different studies were carried out: Firstly, the pore volume distribution was calculated using the water retention curve obtained from the findings of the mercury intrusion porosimetry analysis.

Secondly, the clay was analysed using computed tomography in order to determine the largest pore structure, identify aggregates, determine the structure of the rigid matrix and the existence of zones of different density. The pore size distribution was also obtained by studying the images acquired in the computed tomography analysis in 2D and 3D in order to obtain more details on the different residual pore sizes in the over-hygroscopic range.

Study conclusions

The porous structure of the material analysed is comprised of 3 pore subsystems, of sizes $r_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}$ m, $r_2 = 2,01 \cdot 10^{-5}$ m y $r_3 = 7,54 \cdot 10^{-9}$ m, with size r_1 being the main subsystem with a volume distribution of 87%. This subsystem, together with subsystem 3, the smallest pore, gives clay a moderately hygroscopic property. Furthermore, as a result of these fine pores, the water absorption coefficient is lower but normal for these types of materials, as they have a greater resistance to water flow.

Subsystem 2, with a pore size of around ten micron, was analysed using 2D and 3D computed tomography for volumes of 300^3 pixels and 600^3 pixels. It was found that it barely represents 2% of the material's total porosity, with a main pore size of around 11 μ m.

This pore size distribution, with an interconnectivity determined by the tortuosity factor ($\tau = 1.938$), gives the clay analysed a higher resistance factor to water vapour diffusion than that recorded in normal databases, and can be as high as 59 at relative humidities of 80%.

A qualitative analysis of three-dimensional volumes shows that there are two solid phases of different densities in the matrix: one corresponds to the clay and the other to the additives, which yields very satisfactory performance against humidity.

