

El sistema microscópico electrónico de barrido-espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.

Aplicación al estudio del cemento (*)

Por JESUS SORIANO CARRILLO

Dr. en Ciencias Geológicas

MANUEL DEL CAMPO GALARZA

Dr. en Ciencias Químicas

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (C.E.E.O.P.)

Se expone el fundamento del sistema microscópico electrónico de barrido-espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.

Se estudia la morfología de los componentes anhidros e hidratos del cemento Portland, así como la cinética de texturación del mismo.

1. INTRODUCCION

El estudio del cemento se basa, en la actualidad, en la aplicación de numerosas técnicas físicas de análisis; así la microscopía óptica, el análisis térmico diferencial, la fluorescencia y la difracción de rayos X y la espectroscopía de absorción infrarroja, han sido durante muchos años, las técnicas que mejores resultados han ofrecido siendo, por tanto, las más utilizadas.

La aparición en 1965 del microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) hizo que por primera vez fuese posible utilizar los electrones secundarios, emitidos por una muestra bombardeada por un haz de electrones primarios acelerados. La imagen de la topografía de la muestra así obtenida, presenta una gran profundidad de campo y una gran resolución. Por otra parte, hasta el comienzo de los años setenta, todas las técnicas de análisis con el empleo de radiación X, estaban basadas en la dispersión de las diferentes longitudes de onda de las radiaciones policromáticas empleadas producida por un cristal analizador,

cuya distancia reticular d_{hkl} era conocida con toda precisión. Se hablaba entonces de análisis por dispersión de longitud de onda.

Posteriormente, se abrió un interesante campo de estudio mediante la separación de las diferentes radiaciones por dispersión de energía caracterizando las radiaciones por la energía de sus fotones, en lugar de hacerlo por sus longitudes de onda.

Este nuevo método recibe el nombre de espectroscopía de energía de rayos X.

Las investigaciones realizadas en el campo del cemento, con la ayuda del sistema microscópico electrónico de barrido-espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, han aportado importantes datos no sólo sobre la naturaleza del clinker del cemento, sino también sobre sus procesos de hidratación, pudiendo determinarse, con la ayuda de otras técnicas, los diferentes estados de hidratación del cemento, lo que en definitiva, permite un mayor y mejor conocimiento de la evolución de la textura de un material que, inicialmente dividido, va a dar lugar a un sólido dotado de notables propiedades mecánicas.

A lo largo del presente trabajo, se exponen los principales objetivos conseguidos en el

(*) Se admiten comentarios sobre el presente artículo, que podrán remitirse a la Redacción de esta Revista hasta el 31 de octubre de 1982.

estudio del cemento mediante la aplicación del sistema, si bien, y en palabras del cristalógrafo A. Guinier «las fotografías obtenidas son muy bellas, pero hay que saberlas interpretar» por lo que un buen conocimiento cristalográfico y químico de la muestra facilita la interpretación.

2. FUNDAMENTO DEL SISTEMA

El principio de formación de una imagen en un microscopio electrónico de barrido es como sigue. El haz de electrones, emitidos por un filamento de wolframio, es acelerado por un ánodo cargado con una alta tensión positiva, siendo después concentrado por una rendija cuyo potencial es debilmente negativo con relación al del filamento. Dos lentes electromagnéticas, un condensador y un objetivo permiten reducir, sobre la muestra, el

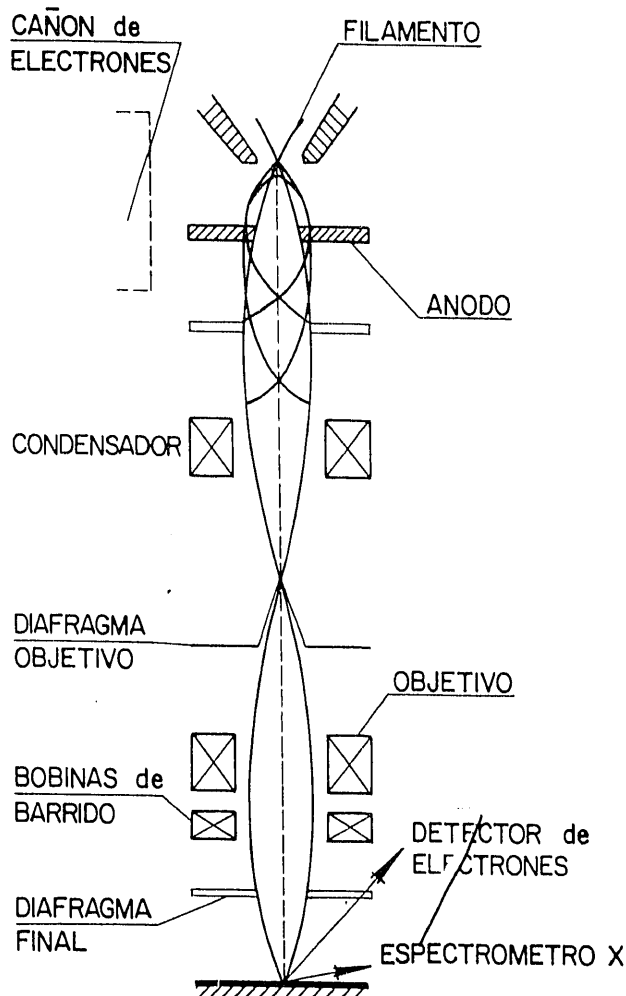


Figura 1.—Principio del microscopio electrónico de barrido.

tamaño de la sección directa del haz a unos 50 Å. Bobinas de deflexión desplazan el haz siguiendo una serie de líneas paralelas sobre la superficie de la muestra (figura 1).

En el punto de impacto, las interacciones entre los electrones incidentes y el blanco son múltiples. Los dos principales tipos de interacción son, por una parte, la difusión elástica con los nudos atómicos y, por otra, una difusión inelástica con los electrones.

En el campo eléctrico creado por los nudos atómicos de la muestra, ciertos electrones se desvían y se difunden en zig-zag, en un volumen cuya sección es igual a varias veces la sección del impacto del haz incidente. Ciertos electrones pueden dejar la superficie sin perder cantidades importantes de energía. El número de electrones retrodispersados está en función del número atómico medio de la muestra y de la temperatura de aceleración de los electrones incidentes.

La interacción inelástica de los electrones y de las capas electrónicas de los átomos del blanco, entraña una excitación de estos átomos, lo que provoca la salida de electrones secundarios y de fotones X.

Los electrones secundarios que dejan la muestra son transformados en señal gracias a un transductor de centelleo y a un fotomultiplicador. La imagen electrónica se obtiene en una pantalla de un tubo de rayos catódicos, cuyo brillo está modulado por la corriente de electrones provenientes de la muestra.

La detección de los fotones X emitidos por la muestra se hace, en este caso, con la ayuda de un espectrómetro de selección de dispersión de energía de forma que los impulsos del haz policromático de rayos X, captado, por un detector de estado sólido, generalmente Si (Li), se separan simultáneamente en un selector multicanal, en el que cada canal representa un estrecho dominio de energía.

El principio del análisis por dispersión de energía de rayos X es el siguiente: el detector de fotones X es, como ya hemos indicado, un cristal de silicio dopado con litio. Cada fotón que entre en el cristal pierde su energía creando fotoelectrones, que ionizan los átomos de silicio y dan lugar a pares de huecos electrónicos, en número proporcional a la energía del fotón X incidente. Los electrones recolectados, gracias a la alta tensión apli-

SISTEMA MICROSCOPICO ELECTRONICO DE APLICACION AL ESTUDIO DEL CEMENTO

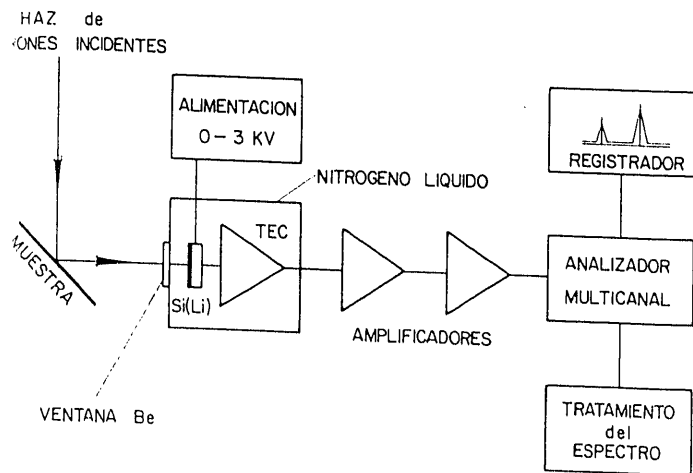


Figura 2.—Principio del análisis por dispersión de energía.

cada a un semiconductor, son integrados por un transistor de efecto de campo, que forma el primer estadio de un preamplificador.

El diodo Si (Li) y el transistor de efecto de campo (T.E.C.) se encuentran a la temperatura de nitrógeno líquido, con el fin de evitar, por una parte, la migración de los átomos del Li en el Si, por acción del campo eléctrico, y, por otra parte, para minimizar el ruido del transistor, ya que la señal producida por el detector es de muy baja amplitud.

El impulso generado por cada fotón se amplifica y dirige hacia un selector multicanal de modo que todos los impulsos del haz policromático se separan simultáneamente y se computan durante un tiempo dado. Se obtiene así sobre la pantalla de un tubo de rayos catódicos el registro instantáneo de las rayas características en función de la energía (figura 2).

3. ESTUDIO DEL CEMENTO Y DE SUS PRODUCTOS DE HIDRATACION

En primer lugar señalaremos que las microfotografías que aparecen a lo largo del presente trabajo han sido realizadas con el equipo del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. Dicho equipo está compuesto por un microscopio electrónico de barrido de la firma Internacional Scientific Instruments, modelo Super III, y por un espectrómetro de dispersión de energía de la casa Kevex, modelo 5.100C.

El primer problema que aparece en el estudio del cemento mediante el sistema mi-

croscópico electrónico de barrido-espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, es el de la preparación de la muestra, la cual puede ser una sección pulida o bien una superficie de fractura más o menos rugosa o porosa.

Los cementos, por ser muestras no conductoras, deben de metalizarse por disposición sobre la superficie a estudiar de una película de 100 a 200 Å de espesor, obtenida, bajo vacío, de un metal (Ni, Au, Pt).

Aunque la metalización con oro permite obtener fotografías de mejor calidad, no es aconsejable su uso cuando se pretende también analizar el espectro de absorción de la muestra, ya que existe una superposición, en dicho espectro, entre la raya M del oro y la K del azufre, siendo, en estos casos el platino el metal más adecuado.

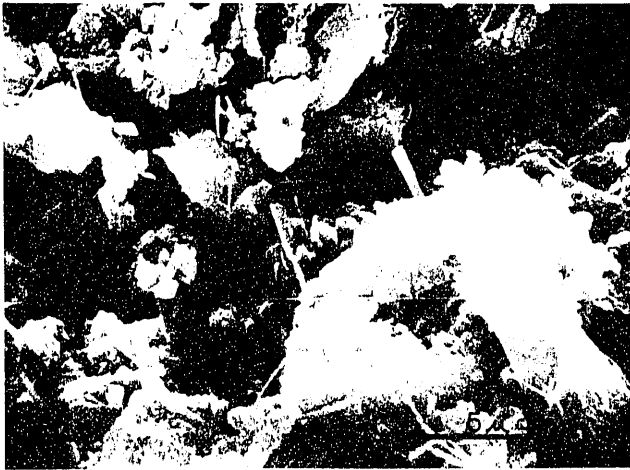
La metalización de la muestra permite evitar las cargas eléctricas, perjudiciales a la calidad de la imagen, evacuar las calorías producidas por el bombardeo electrónico y mejorar la emisión electrónica secundaria.

Como ya hemos indicado, el empleo de microscopía electrónica de barrido ha abierto nuevas posibilidades de investigación en el campo de los componentes del cemento y, sobre todo, en el de sus productos de hidratación, ya que, gracias a su profundidad de campo, permite estudiar su morfología detallada así como su microestructura.

Observaciones realizadas por Negro (1) han permitido caracterizar la morfología de los componentes anhidros del cemento. Así, el silicato tricálcico (C_3S) se presenta como un conjunto de nódulos informes con los bordes redondeados (fotografía 1).

La forma B del silicato bicálcico ($\beta - C_2S$) se presenta también como un amasijo informe en el que puede observarse cierta estratificación (fotograma 1), mientras que la forma γ ($\gamma - C_2S$) se presenta bajo la forma de cristales alargados y con aspecto fibroso (fotografía 2).

El aluminato tricálcico (C_3A) se presenta bajo la forma de cristales cortos, mal formados con superficies muy irregulares. El aluminio ferrito tetra-cálcico (C_4AF) aparece en una forma muy similar al C_3A por lo que para distinguirlos, hay que recurrir a menudo al



Fotografía número 1.—M.E.B. C_3S y $\beta-C_2S$.



Fotografía número 4.—M.E.B. CO_3Ca .



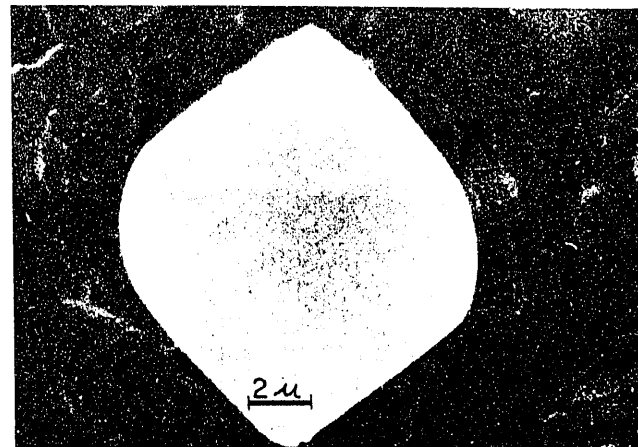
Fotografía número 2.—M.E.B. $\gamma-C_2S$.



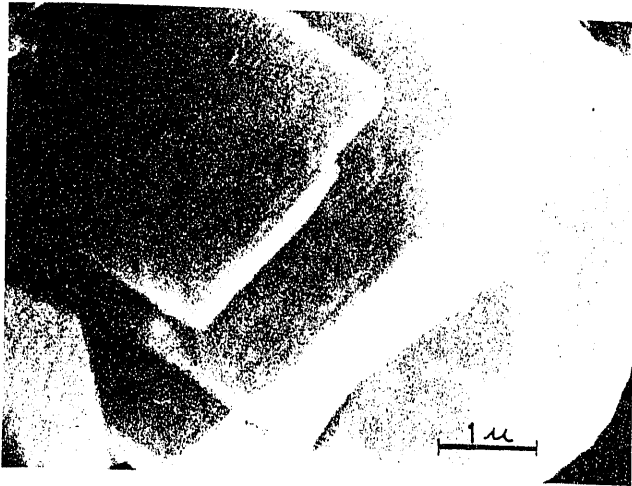
Fotografía número 5.—M.E.B. CSH (Hidratado tres días).



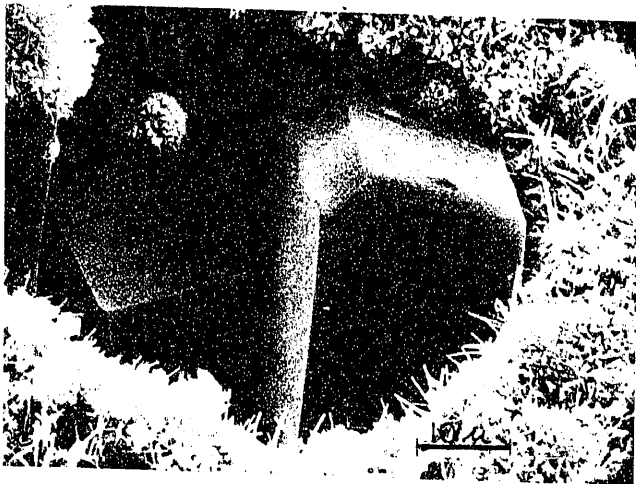
Fotografía número 3.—M.E.B. C_3A y C_4AF .



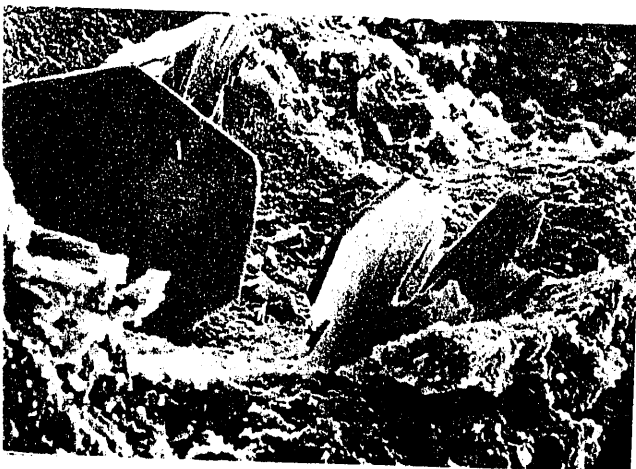
Fotografía número 6.—M.E.B. C_3AH_6 .



Fotografía número 7.—M.E.B. Ca(OH)₂.



Fotografía número 8.—M.E.B. Ca₂(OH)₂ y CSH.



Fotografía número 9.—M.E.B. Ca₂(OH)₂.

análisis espectral (fotografía 3). Antes de entrar en el estudio de los productos hidratados, conviene señalar que es importante evitar la carbonatación de la superficie de los mismos, ya que el CO₃ Ca puede enmascarar dicha superficie. La microfotografía número 4 muestra un cristal de CO₃ Ca en la superficie de fractura de una probeta dejada al aire sin guardar ninguna precaución, antes de ser examinada por microscopía electrónica de barrido.

Con respecto a los productos hidratados, hay que señalar que Daimond(2) ha identificado algunos componentes hidratados del cemento describiéndolos y aportando algunos datos sobre los procesos de hidratación de los mismos.

Así, en microfotografías realizadas a tres días de edad, se observa claramente que la hidratación del β-C₂ S es mucho más lenta que la del C₃ S, ya que el producto de hidratación sólo envuelve parcialmente a los gránulos de cemento, los cuales pueden verse con gran facilidad. Por el contrario, en el caso de C₃ S, bastan tres días de hidratación para que puedan observarse los gránulos de cemento completamente cubiertos por el producto de hidratación, en forma de pequeñas agujas situadas sobre la superficie del gránulo en lugares anteriormente ocupados por el agua (fotografía número 5).

Este mismo autor ha podido comprobar la rápida reacción de C₃ A con el agua, para dar C₃ AH₆, observando que después de veintiocho días de hidratación los cristales informes de C₃ A se habían transformado en cristales cúbicos de C₃ AH₆, siendo completa la hidratación de los mismos (fotografía número 6).

Por otra parte, Carlson ha descrito la sucesión de fenómenos que siguen a la hidratación del cemento. Así, en primer lugar, han observado que, debido a la reacción entre los componentes del clinker y el agua, se forma, en un tiempo de ocho a veinticuatro horas, portlandita [Ca(OH)₂] que tiene su origen en los numerosos núcleos de cristalización presentes y cuyos cristales aumentan a medida que prosigue la reacción, siendo en muchos casos posible ver el modo de crecimiento de cristal (fotografía número 7). Conjuntamente con la portlandita aparece un gel, que va rellenando los espacios ocupados anteriormente por el agua.



Fotografía número 10.—M.E.B. CSH (I).



Fotografía número 13.—M.E.B. CSH y Ca(OH)_2 .



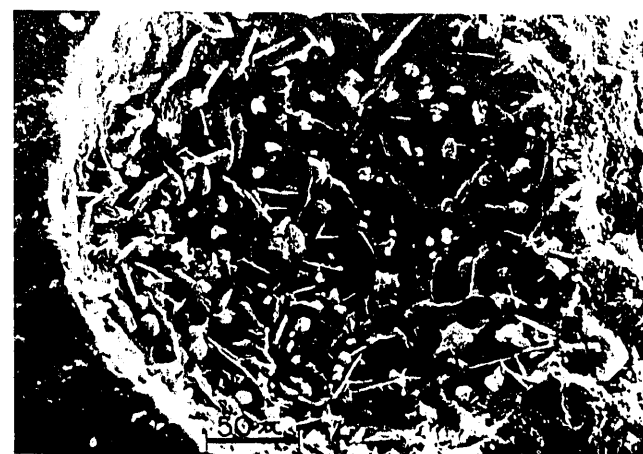
Fotografía número 11.—M.E.B. CSH (II).



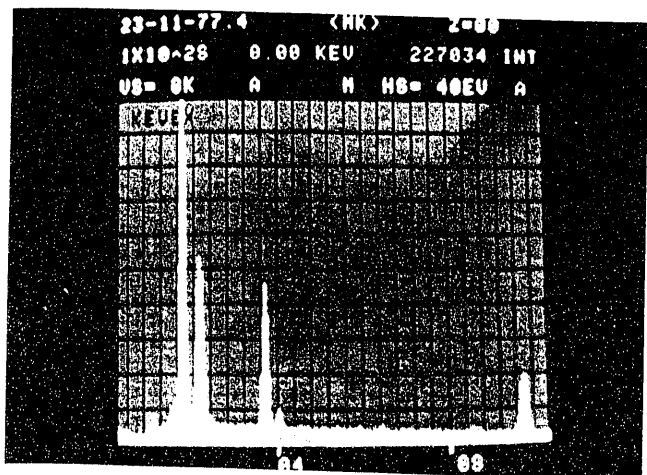
Fotografía número 14.—M.E.B. CSH.



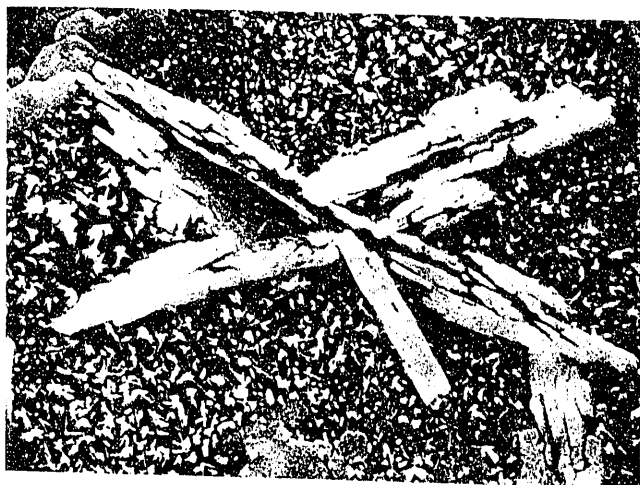
Fotografía número 12.—M.E.B. Pseudomorfosis gránulo original de cemento.



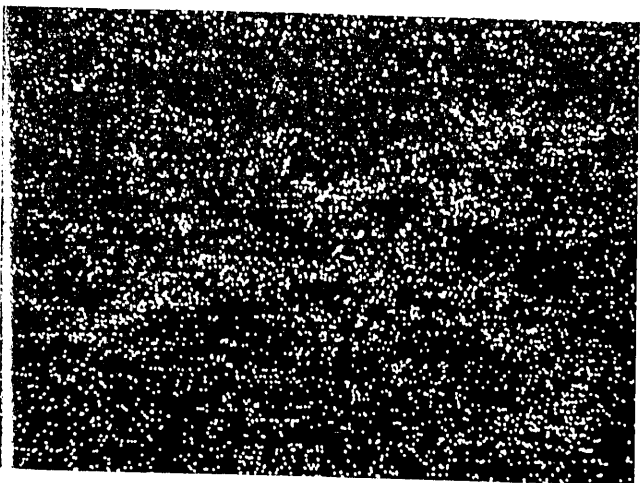
Fotografía número 15.—M.E.B. Aspecto poro, pueden observarse cristales de Ca(OH)_2 .



Fotografía número 16.—M.E.B. Espectro de energía de un cemento portland.



Fotografía número 17.—M.E.B. Ca(OH)_2 .



Fotografía número 18.—M.E.B. Mapa distribución de Ca del cristal de la fotografía número 17.

Posteriormente a estos estudios, Terrier y Moreau (4) han identificado dos tipos de portlandita, una que han llamado primaria y que rellena los espacios ocupados por el agua (fotografía número 8) y otra que han llamado secundaria y que cristaliza perpendicularmente a los gránulos de cemento (fotografía número 9).

El gel formado durante la hidratación de los silicatos anhidros puede ser caracterizado como un silicato cálcico hidratado (CSH), sin que ello signifique una composición particular. Las formas particulares de este silicato hidratado se han definido como CSH (I), formado por laminillas poco cristalizadas o plaquetas (fotografía número 10) o como CSH (II) con estructura fibrosa (fotografía número 11).

Por otra parte, y como se sabe, algunos autores consideran que el proceso de hidratación se produce por la disolución de los granos de cemento y una precipitación sucesiva de los diferentes productos de hidratación, mientras que para otros autores se debe a la reacción química, bien sobre la superficie del cemento, bien en el interior del grano.

A pesar de la discrepancia aparente entre ambas teorías, estudios realizados por Taplin (5) con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido han llevado a la conclusión de que los dos tipos de reacción, en la superficie y en el interior del grano, se dan simultáneamente.

La conclusión de Taplin ha sido corroborada por Williamson (6) de forma que, para este autor, el producto interior es el responsable de la pseudomorfosis de los granos originales de cemento, mientras que el producto exterior rellena los espacios ocupados por el agua (fotografía número 12).

Conviene señalar, por otra parte, las enormes posibilidades que presenta esta técnica en el estudio de la evolución de la textura de la pasta de los cementos. En este sentido, Kondo y Daimond (7) han podido establecer que la matriz sólida de una pasta de cemento está constituida por las fases CSH y portlandita, apareciendo el resto de los hidratos como inclusiones (fotografía número 13).

Por otra parte, Hedin (8) ha comprobado que el endurecimiento resulta de la formación de una trama continua de hidratos cristalizados, mientras que Locher y Richartz (9) atri-

buyen el desarrollo óptimo de la textura, y por tanto de la resistencia a la formación del mayor número posible de largas fibras de CSH (fotografía número 14).

Otro de los problemas que el empleo de la microscopía electrónica de barrido ha permitido abordar con éxito es el del estudio de los poros en la pasta de cemento (fotografía número 15), de modo que Brunauer y Feldman (10) han podido establecer una clasificación de los microporos presentes en diversas pastas.

Evidentemente, y como ya hemos indicado, la identificación de muchos de los compuestos hidratados del cemento no sería posible sin la ayuda de un espectrómetro que nos indique la composición química elemental de los cristales que se observan en la pantalla, razón por la cual el uso conjunto de un microscopio electrónico de barrido y de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X permite abordar con facilidad muchos de los problemas planteados en el estudio de la evolución de las pastas de cemento.

La fotografía número 16 muestra el espectro de energía de un cemento portland. Los números 17 y 18 muestran un cristal de portlandita y el mapa de distribución de Ca en dicho cristal.

4. BIBLIOGRAFIA

1. NEGRO, A., y STAFFERI, L.: «Application du microscope électronique à balayage à l'étude du ciment et des ses produits d'hydratation». Rev. Mat. Const., 684, 6-14, 1973.
2. DIAMOND, S.: «Identification of hydrated cement constituents using a scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometer combination». Cem. Concr. Res., 2, 617-632, 1972.
3. CARLSON, R. W., y FORBRICH, L. R.: «Correlation of methods for measuring heat of hydration of cement». Ind. Eng. Ch., 16, 382-387, 1938.
4. TERRIER, P., y MOUREAU, M.: «Examens au microscope de pâtes de ciment portland». Pub. Techn. C.E.R.I.L.H. n.º 164, 1965.
5. TAPLIN, J. H.: «A method for following the hydration reaction in portland cement paste». Aust. J. Appl. Sci., 10, 329-345, 1959.
6. WILLIAMSON, R. B.: «Solidification of Portland cement». Report UC-SESM 70-23. Univ. of California. Berkeley, 1970.
7. KONDO, R., y DAIMON, M.: «Composition de phase de la pâte de ciment durcie». VI-I.S.C.C. Moscou, paper n.º 75C-7395, 1974.
8. HEDIN, P.: «Résistance et texture du mortier à base de mélanges de composes hydrauliques». VI-I.S.C.C. Moscou paper n.º 75C-7378, 1974.
9. LOCHER, F., y RICHARTZ, V.: «Etude du mécanisme d'hydratation du ciment». VI-I.S.C.C. Moscou, paper n.º 75C-7411, 1974.
10. BEAUDOIN, J., y FELIMAN, R. F.: «Microtexture et résistance du ciment». VI-I.S.C.C. Moscou, paper n.º 75C-7365, 1974.