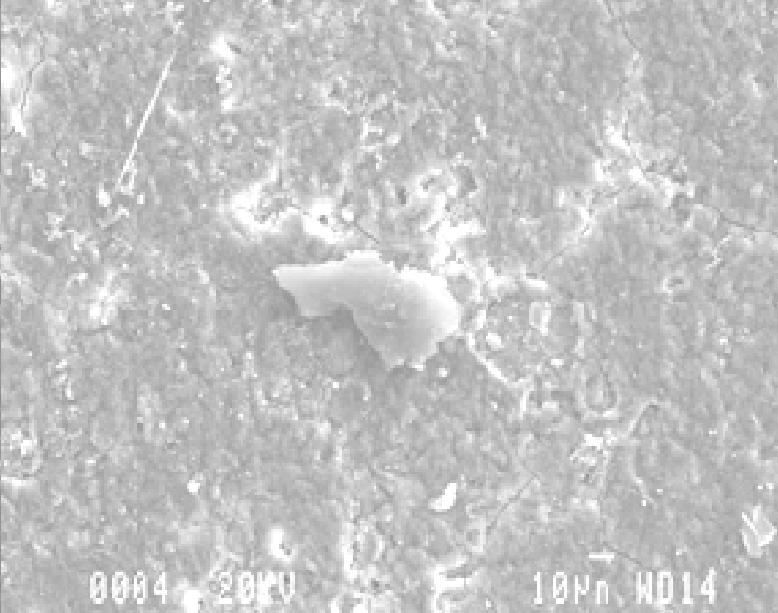
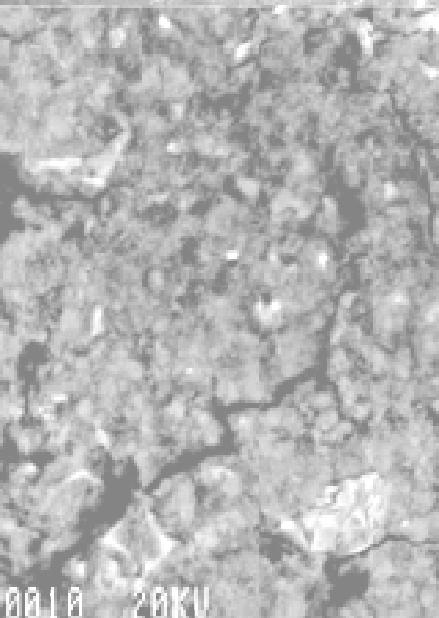


10 μ m WD14

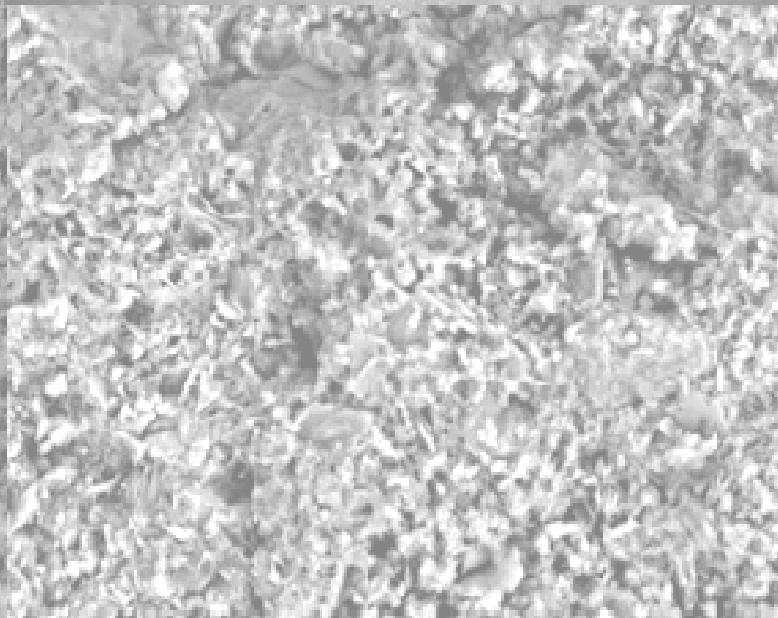


10 μ m WD14

**DETERMINACIÓN CUALITATIVA
DE LOS COMPONENTES DEL
CEMENTO PORTLAND CEM I
52,5-R ENDURECIDO**



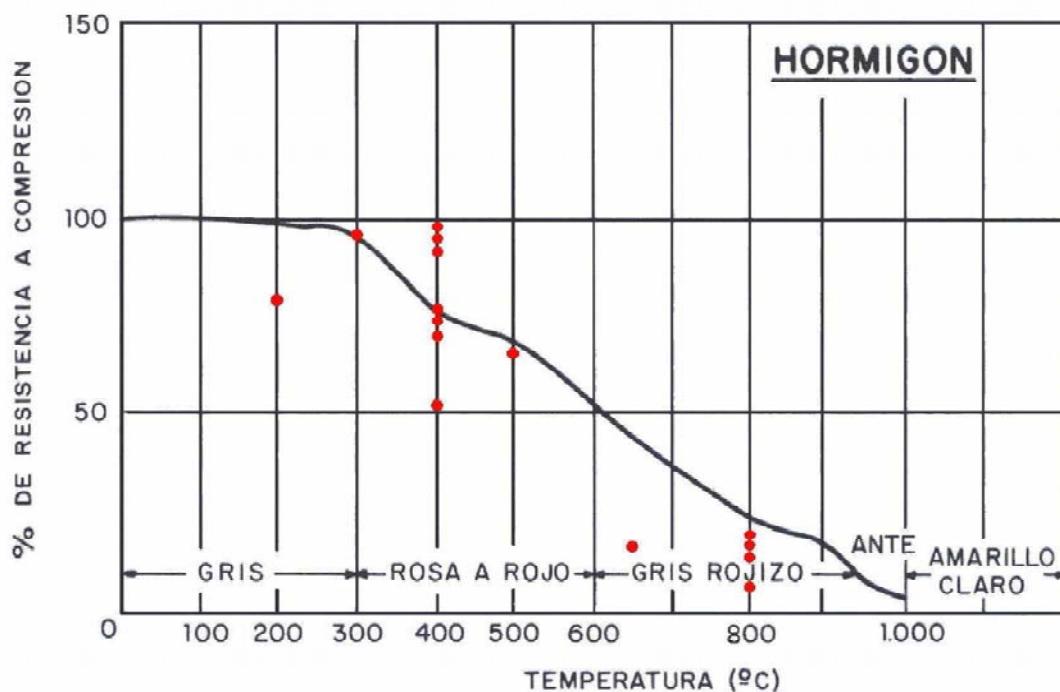
10 μ m WD14



1	
1.- INTRODUCCIÓN	3
2	
2.- RESEÑA HISTÓRICA.....	5
3	
3.- FUNDAMENTO TEÓRICO	7
3.1. CEMENTO PORTLAND	7
3.2. MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN.....	10
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	15
3.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)	18
3.5 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO AMBIENTAL (ESEM)	21
4	
4.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
4.1- CONFECCIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO PORTLAND	22
4.2.- PREPARACIÓN DE LAS LÁMINAS FINAS PARA MICROSCOPIO PETROGRÁFICO	25
4.3.- PREPARACIÓN DEL POLVO PARA DRX Y CARACTERÍSTICAS DE LA DIFRACCIÓN	26
4.4.- PREPARACIÓN DE LAS LÁMINAS FINAS PARA SEM Y ESEM Y DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS.....	28
5	
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
5.1.-RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN	30
5.2.-RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	40
5.3.-RESULTADOS DE SEM.....	58
5.4.-RESULTADOS DE ESEM.....	64
6	
6.- CONCLUSIONES	66
7	
7.- BILIOGRAFIA	67

1.- INTRODUCCIÓN

Estudios de resistencia mecánica (1) realizados sobre hormigones de cemento portland sometidos a altas temperaturas, revelan que éstos presentan una disminución de resistencia a compresión de un 35% respecto a la inicial cuando la temperatura alcanza los 450°C. Este estudio apunta como posible causa de tal disminución la deshidratación de la portlandita, que tiene lugar entre los 450 y los 550 °C. También destacan que probetas sometidas a temperaturas superiores a los 700°C presentan una resistencia a compresión de un 16% respecto la resistencia a compresión inicial (ver gráfica 1.1).



Gráfica 1.1: Resistencia a compresión del hormigón en función de la temperatura (2)

S. H. Handoo concluye que “*la reducción en la resistencia a compresión del hormigón expuesto a temperaturas superiores a 500 °C es muy rápida. La completa descomposición de la portlandita por encima de los 700°C en la superficie y por encima de los 900°C en el centro causa el total deterioro del hormigón*” (3).

Según F. Gomá (4), la resistencia del cemento portland viene dada por la hidratación de la alita (C_3S)¹ y la belita (C_2S)¹, siendo la primera la que proporciona mayores gradientes de resistencia en el endurecimiento. En adelante los silicatos cálcicos hidratados los denominaremos C-S-H¹.

Otros estudios han determinado que el C-S-H pierde el agua por su descomposición entre los 180 y los 300 °C (5).

¹ Se ha utilizado la nomenclatura convencional de la química del cemento, donde C = CaO, S= SiO₂ y H= H₂O, A= Al₂O₃, Fe=Fe₂O₃.

Motivación

Dado que la resistencia del cemento portland la proporcionan la alita y la belita hidratadas, la deshidratación de la portlandita no tendría que producir una disminución de resistencia en los cementos sometidos a altas temperaturas. Si la descomposición del C-S-H se produce entre los 180 y los 300 °C, **¿por qué la disminución de resistencia empieza a ser importante cuando los silicatos ya están completamente deshidratados y no antes?**

Objetivo

Se pretende contribuir al esclarecimiento de la causa o causas de la importante disminución de la resistencia de las pastas de cemento portland sometidas a altas temperaturas. Para ello el primer paso y **el que desarrolla este trabajo final de carrera es la determinación de los diferentes componentes de las pastas de cemento portland y más concretamente las fases en las que se encuentran los C-S-H a diferentes edades** ya que son los responsables de las principales resistencias mecánicas de los materiales realizados con cemento portland, como los morteros y los hormigones.

Los estudios realizados hasta ahora determinan la presencia de hidróxido de calcio, carbonato cálcico y silicatos cárnicos hidratados. El hecho que la fase mayoritaria de geles de silicato hidratado se encuentre en fase amorfa (6) (7) dificulta su estudio y cuantificación.

El presente trabajo pretende **determinar la fase amorfa del cemento portland y la variación de aquella con el tiempo.**

Para ello se utilizarán pastas de cemento portland de 7 días, 28 días y dos años de edad. El cemento portland será del tipo CEM I ya que contiene entre un 95 % y un 100% de clínker.

Los resultados obtenidos se intentarán relacionar con el aumento de resistencia que experimenta el cemento portland con el tiempo, así como con la pérdida de las propiedades mecánicas con la temperatura.

2.- RESEÑA HISTÓRICA

Los avances más importantes en el campo de la química del cemento están documentados en las actas de los congresos internacionales en este campo (8).

Existía una discusión general entre Desch, Le Chatelier, Klein , Rankin y Michaelis donde Le Chatelier proponía que el fraguado y endurecimiento se debía a la formación de pequeños y alargados cristales de Silicato Cálcico Hidratado (C-S-H en adelante) lo que proveía al cemento portland de un alto grado de cohesión y dureza (8)

Po otro lado Michaelis avanzó la teoría de que el fraguado y endurecimiento era debido la deshidratación de un hidrogel inicial debido al consumo de agua para posteriores hidrataciones. Los procesos de cristalización sólo contribuían al endurecimiento a largo plazo (8).

Estas dos teorías, cristales vs coloides, fueron objeto de debate durante aproximadamente 25 años hasta el primer Simposio Internacional en 1919 (aunque no fue nombrado como tal) en el que Desch dedujo que tanto las sustancias coloidales de partículas muy pequeñas y las sustancias cristalinas de partículas muy pequeñas, se comportan de la misma forma desde el punto de vista mecánico, por lo que no hay gran diferencia en ambas teorías (8).

En 1938 tuvo lugar en Estocolmo el primer Simposio Internacional especificado como Simposio Internacional de la Química del Cemento. En él, Bogue determinó que los compuestos del polvo de cemento portland eran el silicato tricálcico(Ca_3SiO_5 o C_3S), el silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 o C_2S), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ o C_3A), y el ferrito-aluminato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ o CAF), y que las cantidades de cada uno podrían ser calculadas a partir de la composición en óxidos del clínker, a condición de que las reacciones a altas temperaturas hubieran finalizado en la producción de los productos del equilibrio y ninguna cantidad significativa de material no reaccionado permaneciese.

Igualmente Bessey identificó y caracterizó composicionalmente los sulfatos libres hidratados y evidenció la confusa naturaleza del C-S-H (8)

El tercer Simposio Internacional tuvo lugar en Londres en 1952 donde se discutieron aspectos composicionales y estructurales de los principales componentes. J.W. Jeffery propuso un modelo composicional para la Alita (8).

El cuarto Simposio Internacional tuvo lugar en Washington en 1960 donde Powers estableció las propiedades físicas de la pasta de cemento portland. No hubo una descripción definitiva de las reacciones de hidratación (8)

El quinto Simposio Internacional tuvo lugar en Tokio en 1968 y destaca el trabajo de Guinier y Regourd sobre la estructura de los minerales del cemento portland y el trabajo sobre el C-S-H de Taylor. Se hicieron revisiones sobre las estructuras cristalinas y la composición y propiedades del aluminato cálcico hidratado y sobre las ferritas como principales constituyentes del AF (Ferroaluminato) en las pastas de cemento portland hidratado.

En este simposio Kondo introdujo los 5 estadios en la hidratación del C_3S (8).

El sexto Congreso Internacional tuvo lugar en Moscú en 1976 y todas las actas están en ruso y los textos en inglés sólo los tienen los delegados del congreso (8).

El séptimo Congreso Internacional tuvo lugar en Paris en 1980 y fue la primera vez que se exploró la reología de las pastas de cemento portland en una ponencia de Helmuth. Hubo ponencias sobre la influencia de la microestructura en las propiedades de la pasta de cemento portland endurecida y las propiedades de sus constituyentes hidratados. También hubo exposiciones importantes sobre las propiedades del C-S-H por Sereda, Feldman y Ramachandran y por Wittman. Esto dio pie al estudio del C-S-H durante toda la década de los 80 (8).

El octavo Congreso Internacional tuvo lugar en Rio de Janeiro en 1986 en el que se expusieron varios temas sobre la relación de la microestructura con las propiedades de la pasta de cemento portland endurecida y las propiedades de sus constituyentes hidratados (8).

El noveno Congreso Internacional tuvo lugar en Nueva Delhi en 1992, y al tratarse de un país como India en el que los recursos combustibles y de fuel son escasos, todas las ponencias fueron relacionadas con la conservación de la energía y en control medioambiental durante la fabricación del cemento portland y del hormigón (8).

El décimo Congreso Internacional tuvo lugar Suiza en 1997 en el que se expusieron estudios sobre la Ettringita (8).

El undécimo Congreso Internacional en Durban (Sud África) en el 2003 en el que se expusieron temas sobre técnicas de análisis, aditivos, control medioambiental, química de hidratación y nuevos cementos (8).

El duodécimo Congreso Internacional tuvo lugar en Montreal en el 2007 y se expusieron temas sobre sostenibilidad medioambiental, cambio climático y la industria del cemento.

I. Richardson and H. Van Damme hablaron sobre química de hidratación y la estructura del cemento. Richardson revisó los modelos de la nanoestructura del C-S-H. Hubo coloquios sobre la nanoestructura del C-S-H presente en las pastas de cemento portland debido al punto de vista de Richardson en la aplicabilidad de la tobermorita-jenita y la estructura tobermorita-solución sólida con la portlandita (9).

El próximo Congreso Internacional se realizará en Madrid en el año 2011 (10).

3.- FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. CEMENTO PORTLAND.

El cemento Portland proviene de una mezcla inicial de caliza (CO_3Ca) y arcilla (silicato de aluminio hidratado $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Reduciendo el tamaño de los granos hasta alrededor de las 150 micras y sometiéndolo a cocción a una temperatura de 1400-1650°C se obtiene una mezcla de un 70-80% de silicato cálcico ($m\text{SiO}_2\ n\text{CaO}$) y un 20-30 % de aluminato cálcico ($p\text{Al}_2\text{O}_3\ q\text{CaO}$). A esta mezcla se le denomina Clínker.

Los límites aproximados entre los que oscila la composición en óxidos de un cemento Portland son los que aparecen en la tabla 3.1. Los cuatro primeros son los óxidos principales y dan lugar a los componentes principales del cemento Portland, los restantes se consideran componentes secundarios o no deseables. (11)

Oxido	Símbolo	Contenido en %
CaO	C	60 – 67
SiO_2	S	5 – 17
Al_2O_3	A	3 - 8
Fe_2O_3	F	0,5 - 6
MgO	M	0,1 - 4
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	-	0,4 – 1,3
SO_3	-	0,1 – 2,5
TiO_2	-	0 – 0,5
Mn_2O_3	-	0 – 0,3

Tabla 3.1 Contenido porcentual en óxidos en el Cemento Portland

Los cuatro componentes principales cal, sílice, alúmina y hierro, se encuentran combinados formando silicatos, aluminatos y ferritos cálcicos, que son los constituyentes hidráulicos del cemento portland o componentes potenciales.

Los **componentes potenciales** del cemento Portland y sus contenidos medios son:

- Silicato tricálcico (**SC₃**):..... 3CaO SiO_2 40 – 50%
- Silicato bicálcico (**SC₂**):..... 2CaO SiO_2 20 – 30%
- Aluminato tricálcico (**AC₃**):..... $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ 10 – 15%
- Aluminoferrito tetracálcico (**AFC₄**):..... $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ 5 – 10%

Componentes principales del cemento Portland (12)

Silicato tricálcico, SC₃

Es el compuesto principal del clínker, ya que desarrolla una resistencia inicial elevada (ver Fig. 3.1), siendo su calor de hidratación igualmente elevado. Su fraguado es lento y su endurecimiento bastante rápido. Por ello, aparece en gran proporción en los cementos de endurecimiento rápido y en los de altas resistencias iniciales.

Silicato bicálcico, SC₂

Es el componente que proporciona al cemento su resistencia a largo plazo, al ser lento su fraguado y muy lento su endurecimiento. Su calor de hidratación es el más bajo de los cuatro y su estabilidad química es mayor que la del silicato tricálcico.

Aluminato tricálcico, AC₃

Suministra al cemento un calor de hidratación muy grande, elevadísima velocidad de fraguado y gran retracción, por lo que es el compuesto que controla las resistencias a corto plazo.

Con objeto de frenar la rápida reacción del aluminato tricálcico con el agua y regular el tiempo de fraguado del cemento, se añade al clínker un sulfato (piedra de yeso).

Aluminoferro tetracálcico, AFC₄

No participa prácticamente en las resistencias mecánicas y su presencia se debe a la necesidad de utilizar fundentes que contienen hierro en la fabricación del clínker. Tiene un pequeño calor de hidratación y gran velocidad de fraguado.

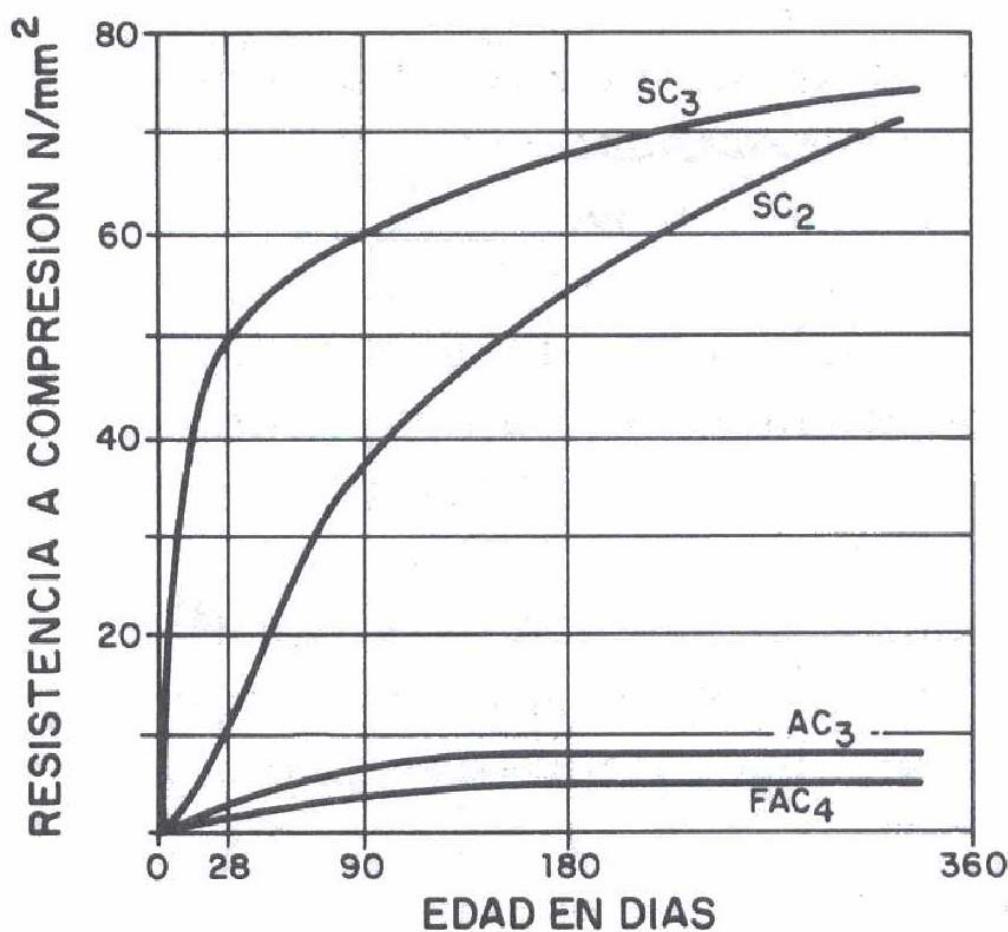


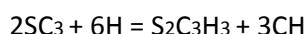
Figura 3.1: Evolución de la resistencia a compresión de los componentes del clínker en función del tiempo (11).

Hidratación de los componentes principales del cemento Portland

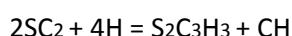
Cuando se mezcla el cemento Portland con agua, los silicatos y aluminatos se hidratan dando lugar a una masa rígida y dura conocida como cemento endurecido. La hidratación se produce mediante una verdadera reacción con el agua y una hidrólisis (11).

La hidratación separada de cada componente del cemento se produce de la siguiente forma:

Silicato tricálcico, SC_3 – Reacciona rápidamente con el agua produciéndose “tobermorita hidratada” $S_2C_3H_3$ y “portlandita” $Ca(OH)_2$, en forma simplificada CH, según la siguiente reacción:



Silicato bicálcico, SC_2 – Reacciona más lentamente según la siguiente reacción:



Aluminato tricálcico, AC_3 – La reacción con el agua es muy rápida debido al gran poder de disolución del mismo dando lugar a un endurecimiento rápido de la pasta.

En presencia de portlandita, procedente de la hidratación de los silicatos, se forman los aluminatos que cristalizan hexagonalmente. Dependiendo de la riqueza en cal de la fase líquida de la pasta de cemento, se forman dos tipos:

- Pasta pobre en cal: AC_3H_6
- Pasta rica en cal: AC_4H_{12-14}

Aluminoferrito tetracálcico, AFC_4 – Reacciona con el agua dando aluminatos de calcio hidratados cristalizados y ferrito de calcio hidratado amorfo, así como hidróxido de hierro.

Para la determinación de los componentes del cemento portland y de sus fases se utilizan las siguientes técnicas experimentales:

1. Microscopía de polarización.
2. Difracción de rayos X (DRX)
3. Microscopía de barrido electrónico (SEM)
4. Microscopía de barrido electrónico ambiental.

3.2. MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN (13).

El microscopio petrográfico de polarización se distingue del microscopio biológico porque está equipado de una platina giratoria y dos filtros polarizadores, uno situado debajo de la platina (polarizador) y otro encima de aquélla (analizador). Se puede considerar que la luz ordinaria está formada por ondas que vibran en todas las direcciones, mientras que la luz polarizada que aquí nos ocupa, está constituida de ondas que vibran en un plano único o plano de polarización. Los filtros polarizadores del microscopio están dispuestos de tal forma que las direcciones de polarización sean mutuamente perpendiculares y paralelas a los hilos del retículo del ocular (situado detrás del analizador). El analizador está colocado de tal forma que puede ser eliminado del trayecto de los rayos luminosos (ya polarizados) y en este caso la lámina podrá ser estudiada en luz polarizada no analizada (LPNA). Cuando se inserta el analizador, la lámina delgada se observa en luz polarizada analizada (LPA). Cuando no hay ninguna lámina sobre la platina del microscopio, ninguna luz deberá llegar al ojo del observador, cuando los polarizadores (polarizador inferior y analizador superior) están "cruzados a 90º", pues la luz polarizada que procede del polarizador es absorbida por el analizador situado a 90º respecto al anterior.

Este instrumento tiene un portaobjetivo giratorio con cuatro objetivos de aumentos diferentes y la rotación del portaobjetivo permite un cambio de aumento colocando el objetivo en posición vertical, directamente, encima de la lámina delgada.

El enfoque del microscopio implica ajustar la distancia entre el objetivo y el objeto examinado. Se obtiene modificando la altura de la platina y los dos mandos de dicho control (tornillo macrométrico para ajuste de distancias mayores y el micrométrico para el ajuste fino o de pequeñas distancias).

La subplatina comprende, además del polarizador inferior (giratorio), un condensador y un diafragma de iris. Estos equipos permiten la observación de minerales con un haz fuertemente convergente de luz polarizada (combinación del condensador y el diafragma de iris), pero también con un haz de luz no convergente (es decir, luz paralela).

Los cuerpos transparentes, en los cuales puede propagarse la luz, se dividen en:

Cuerpos isótropos o monorrefringentes, en los cuales la luz se propaga con una velocidad independiente de la dirección. En ellos el índice de refracción es igual en todas las direcciones. Pertenecen a este grupo los minerales o compuestos amorfos y los cristalizados en el sistema cúbico.

Cuerpos anisótropos o birrefringentes, en los cuales la velocidad de la luz es función de su dirección de propagación y en ellos el índice de refracción varía según la dirección. Son birrefringentes los minerales o compuestos cristalinos de los sistemas hexagonal, tetragonal, trigonal, ortorrómico, monoclínico y triclínico.

Para identificar correctamente un compuesto o un mineral mediante el microscopio petrográfico y describirlo, se debe:

- Describir la forma de los cristales.
- Observar su color y cualquier posible cambio de color (pleocroísmo) al girar la platina en LPNA.
- Identificar la presencia de uno o varios tipos de exfoliaciones.
- Reconocer las diferencias del índice de refracción de los compuestos y los minerales transparentes y determinar cuál de los dos compuestos o minerales vecinos tiene el índice de refracción más alto.
- Observar e identificar los colores de interferencia en luz polarizada analizada (LPA) e identificar el máximo color de interferencia para una especie mineral en la lámina estudiada.
- Birrefringencia y ángulo de extinción.

A continuación se describe en qué consiste cada uno de los pasos para la identificación de los compuestos o minerales.

Forma y aspecto de los compuestos o minerales:

En una roca totalmente cristalizada es poco probable que todas las caras de cada uno de los compuestos o minerales estén bien formadas, pues interfieren mutuamente durante el crecimiento cristalino. En una roca ígnea, los primeros cristales formados tendrán, posiblemente, caras cristalinas características, pues su crecimiento cristalino, de modo probable, se realizó libremente en un líquido. En algunas rocas metamórficas y sedimentarias, los cristales con caras bien formadas fueron desarrollados presumiblemente en medio sólido, pero con fluidos intersticiales.

Para describir las formas cristalinas en lámina delgada se emplean los términos rectangular, cuadrado, hexagonal, en forma de diamante redondeado, que son lo suficientemente explícitos.

El término hábito hace referencia a la forma de los cristales observados en muestras macroscópicas o deducida del estudio de varias secciones con diferente orientación en lámina delgada (es, por tanto, una observación en tres dimensiones y no en dos, como la forma). Se emplean los siguientes calificativos: acicular (en forma de aguja), prismático (con dimensiones parecidas en dos direcciones y que presenta un alargamiento en la tercera dimensión) y tabular (aplanados según un plano).

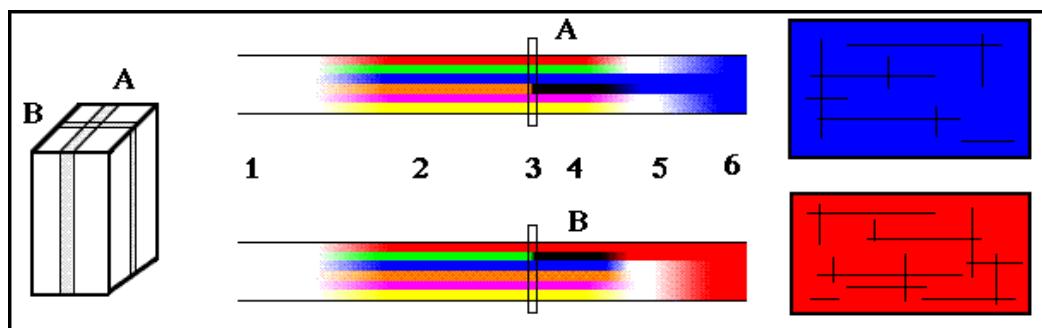
Pleocroísmo:

El pleocroísmo es la facultad que presentan los compuestos y minerales anisótropos de absorber las radiaciones luminosas de distinta manera en función de la dirección de vibración. Por esta propiedad, un mismo cristal puede aparecer con coloraciones diferentes dependiendo de la orientación en que haya caído en la preparación microscópica.

De igual manera que el índice de refracción de un mismo cristal puede cambiar con la dirección, también la absorción de las ondas luminosas en un mineral anisótropo puede variar con la dirección de vibración, y por consiguiente modificar su coloración.

En la siguiente figura, se muestran dos láminas cortadas con diferente orientación (A y B) en un mismo cristal. Su color es diferente (A = azul; B = rojo).

Cuando la luz incidente (1), compuesta de los seis colores fundamentales (2), alcanza la lámina del cristal las radiaciones del naranja (en A) o del verde (en B) son absorbidos (3), permitiendo pasar al resto de las radiaciones (4). Los pares complementarios dan luz blanca (5) y sólo se ve el color cuyo complementario queda ausente (6).

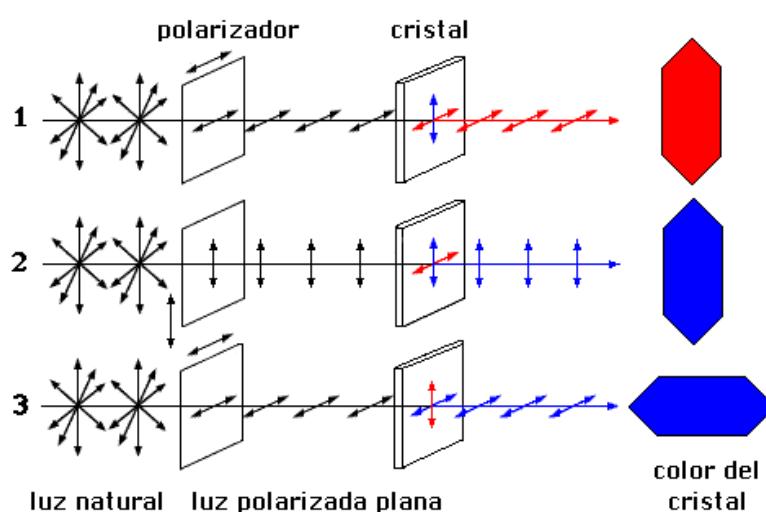


Lo que se acaba de explicar ocurre cuando se utiliza luz natural, pero cuando se usa luz polarizada se está introduciendo un nuevo factor. Aparte del corte del mineral, ahora interviene también la dirección de vibración de la luz polarizada en el cristal. En la siguiente figura se muestra lo que ocurre en este caso.

La luz polarizada llega al cristal vibrando en el plano horizontal y el mineral se vuelve de color rojo (1). Para esta dirección de vibración el mineral absorbe sólo las radiaciones correspondientes al verde.

Si giramos la platina del microscopio y colocamos el cristal a 90 grados (figura 2 en el diagrama, el plano de vibración está ahora colocado verticalmente) al llegarle esta luz el mineral aparece azul (habrá absorbido las radiaciones correspondientes al naranja).

En condiciones normales de trabajo, el polarizador permanece fijo y el mineral es el que gira al mover la platina del microscopio (3). El resultado es el mismo del caso anterior.



Un grano pleocroico cambia de coloración cuando lo giramos en el microscopio petrográfico, trabajando sólo con el polarizador. Por tanto para saber si un cristal es o no pleocroico basta con girarlo en la platina del microscopio. Si experimenta algún cambio en su coloración el

mineral es pleocroico, si no cambia quiere decir que ese mineral (o mejor dicho, ese grano) no es pleocroico.

El pleocroísmo se puede manifestar de dos maneras:

- cambio del color, por ejemplo el mineral es azul en una posición y rojo en otra
- cambio de la intensidad del color, por ejemplo, pasa de un azul caro a un azul oscuro

Exfoliación:

En la red de un mineral existen algunos planos entre los que existen enlaces más débiles. La **exfoliación** es la tendencia de un mineral a romperse a lo largo de estos planos con enlaces débiles.

No todos los compuestos y minerales tienen planos de exfoliación bien definidos, pero los que tienen esta característica pueden ser identificados por la orientación y características de la superficie lisa que se producen cuando la fuerza del golpe supera la cohesión interna del mineral y éste se rompe.

Índice de refracción y la línea de Becke:

El índice de refracción de un medio homogéneo es una medida que determina la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio. De forma más precisa, el índice de refracción es el cambio de la fase por unidad de longitud, esto es, el número de onda en el medio (k) será n veces más grande que el número de onda en el vacío (k_0).

En el punto de enfoque, la dispersión de los rayos reflejados es muy pequeña y forman una línea tan delgada que es imperceptible. Al separar el objetivo de la preparación, aumenta la dispersión y se engrosa la zona cubierta por los rayos reflejados, desplazándose la línea hacia el centro del mineral. Si se separan demasiado se desenfoca la imagen, pero además al repartirse los rayos en un área mayor, el incremento de intensidad luminosa producido deja de ser perceptible.

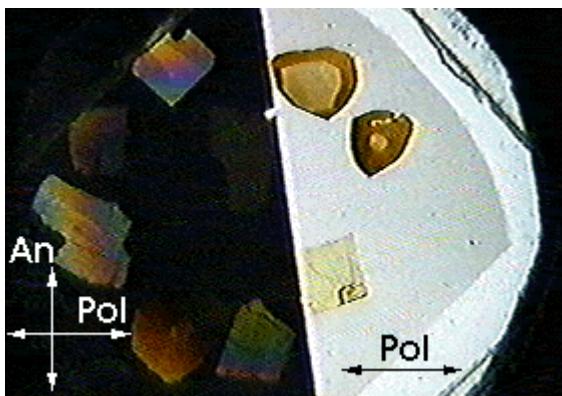
Al acercar objetivo y preparación ocurre al revés (la línea va hacia afuera).

Cuando el índice de refracción del mineral es menor que el del medio de inclusión, lógicamente la línea luminosa se desplaza hacia fuera del mineral.

El uso de la línea de Becke requiere que se tenga presente la siguiente regla: al desenfocar, separando el objetivo de la preparación, la línea de Becke se desplaza siempre hacia el medio de mayor índice.

Color de interferencia:

Se conoce como color de interferencia al falso color que presentan los cristales anisótropos cuando se observan en el microscopio petrográfico utilizando el polarizador y el analizador con sus direcciones de vibración perpendiculares, lo que se conoce como "nicoles cruzados".



En la figura solo se han utilizado dos láminas polarizantes con sus planos de vibración perpendiculares, la superior (la que actúa de analizador) solo cubre la mitad de la izquierda y por ello en la parte derecha aparecen los granos con su color natural, mientras que a la izquierda podemos observar los colores de interferencia, que son totalmente distintos de los colores naturales (derecha). Los colores de interferencia varían de una parte del grano a otra debido a que estos no presentan un espesor uniforme.

Birrefringencia y ángulo de extinción:

La birrefringencia o doble refracción es una propiedad de los cuerpos anisótropos, de desdoblamiento de un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí como si el material tuviera dos índices de refracción distintos.

La primera de las dos direcciones sigue las leyes normales de la refracción y se llama *rayo ordinario*; la otra tiene una velocidad y un índice de refracción variables y se llama *rayo extraordinario*. Ambas ondas están polarizadas perpendicularmente entre sí. Este fenómeno sólo puede ocurrir si la estructura del material es anisótropa. Si el material tiene un solo eje de anisotropía, (es decir es *uniaxial*), la birrefringencia puede describirse asignando dos índices de refracción diferentes al material para las distintas polarizaciones.

El color de birrefringencia de cada mineral de una lámina delgada observado en LPA (nicoles cruzados) cambia de intensidad al girar la platina; la intensidad llega a ser nula cada 90º durante una rotación completa (es decir, el observador ve dicho cristal negro o, lo que es lo mismo, no llega luz al observador a través de dicho cristal). Se denominan posiciones de extinción de un cristal aquellas posiciones donde dicho cristal no deja pasar la luz (está extinguido o en extinción). El ángulo de extinción de un cristal es el ángulo formado entre la posición de extinción y una dirección bien definida de dicho cristal: tiene un valor inferior a 45º. El ángulo de extinción de una orientación determinada del cristal o el ángulo máximo de extinción obtenido por medidas en numerosos cristales de igual especie mineral puede ser empleado como criterio de identificación.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino.

El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación.

EL DIFRACTÓMETRO DE POLVO

Normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ - 110^\circ$) con el haz incidente de rayos X.

Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento $\theta \rightarrow 2\theta$ es el que hace que el difractómetro se denomine Difractómetro de Dos Círculos (Figura 3.2.1). En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector.

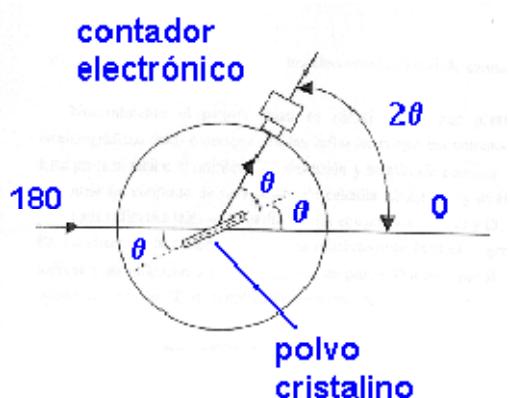


Figura 3.2.1

El registro gráfico o difractograma consiste en una serie de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

IDENTIFICACIÓN DE FASES, MÉTODO DE POLVO CRISTALINO

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están colecciónados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama experimental con uno de los colecciónados.

Un método adecuado es el de Hanawalt, en el que cada diagrama aparece caracterizado por los tres picos de difracción más intensos. Contiene un sistema de subgrupos resultante de dividir el rango de los valores de d en 47 regiones, cada una contiene un número aproximadamente igual de diagramas. Cada diagrama con sus tres líneas más fuertes está asignado a un grupo. Todos los diagramas asignados a cada Grupo Hanawalt están ordenados de forma que en la primera columna aparece el valor de d correspondiente a la línea más intensa, en la segunda columna aparece el valor de d correspondiente a la siguiente línea en intensidad y en la tercera columna aparece el valor de d correspondiente a la tercera línea más intensa y en las cinco columnas restantes aparezcan los valores de d siguiendo el mismo orden decreciente, tanto en su valor como en el de la intensidad.

A continuación de las columnas correspondientes a los valores de d , ordenados según valores decrecientes de intensidad, aparece la fórmula química, el nombre y el número de la ficha de la sustancia correspondiente.

Al analizar diagramas desconocidos, los pasos a seguir son los siguientes:

- Se ordenan los valores de d en orden decreciente de intensidad. Se busca el grupo Hanawalt adecuado en el manual de búsqueda con el valor de d correspondiente a la línea más intensa.
- Se comprueba que la d de la segunda línea más intensa se ajuste con el valor de d de la segunda columna del grupo Hanawalt correspondiente del manual de búsqueda.
- Se toma el valor de d de la tercera línea más intensa del diagrama desconocido y se comprueba si se ajusta con el valor de d de la tercera columna Hanawalt del manual de búsqueda.
- Si se ajustan los valores de d del diagrama desconocido con los del grupo de Hanawalt del manual de búsqueda se toma la ficha correspondiente y se acaba de comprobar el ajuste de todos los valores de d del diagrama desconocido con los de la ficha.
- Si las líneas seleccionadas no dan juntas buen ajuste, se eligen otras combinaciones de líneas del diagrama desconocido.
- En el caso de que el diagrama desconocido corresponda a una mezcla de sustancias se sustrae el diagrama encontrado del experimental y se repite de nuevo el proceso (pasos 1 a 6) hasta que todas las líneas significantes del diagrama experimental se ajusten a algún diagrama de las fichas. A la hora de repetir el proceso hay que tener en cuenta que un mismo pico de difracción puede corresponder a más de una sustancia y uno se da cuenta observando las intensidades del pico del diagrama experimental y de la ficha, pues cuando el experimental

muestra una intensidad muy superior al de la ficha hay que sospechar que corresponde a más de una sustancia.

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; se cuenta además con las bases de datos JCPDS, lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.



Imagen 3.2.2. Difractómetro de rayos X de los "Serveis Científico-tècnics" de la UB.

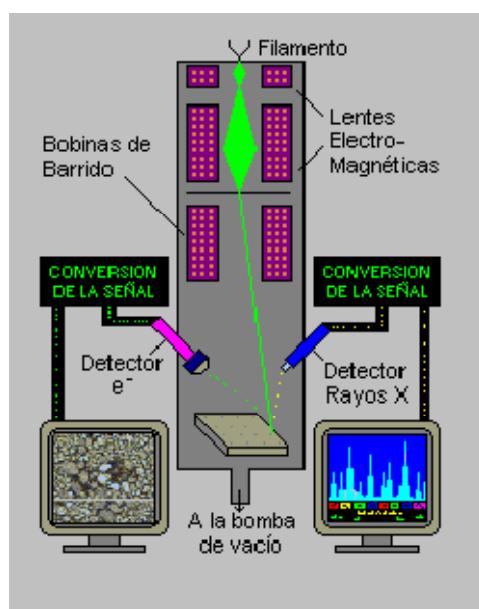
3.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) (14).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

Construcción de un Microscopio Electrónico de Barrido:

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.



Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

Electrones Secundarios :

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios).

Electrones Retrodispersados :

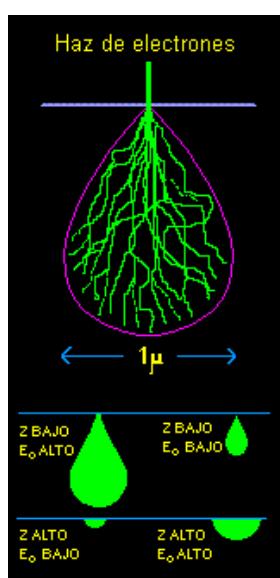
La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor numero atómico mayor intensidad) Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías:

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los RX. Como resultado de esto, una característica de la muestra lo suficientemente grande para ser observada con la señal de secundarios puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los RX. Con frecuencia, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de RX desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición que las del punto de incidencia del haz.

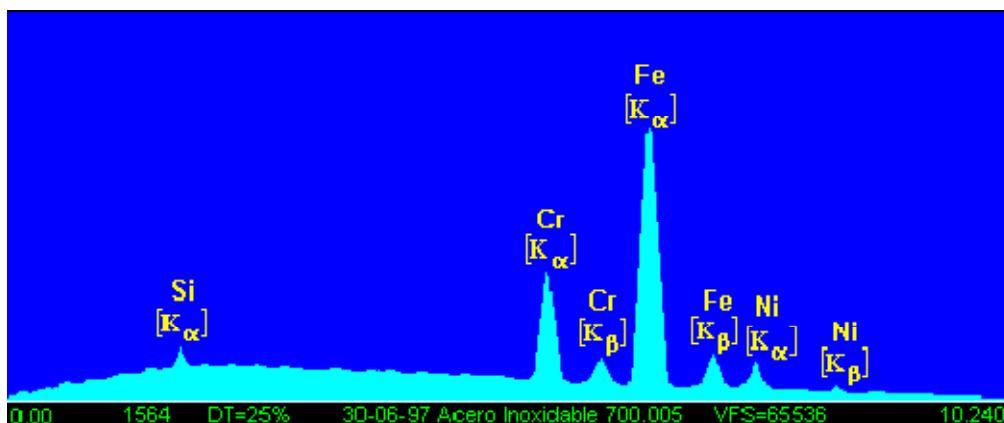
En la siguiente figura vemos las diferentes formas que puede tomar el volumen de interacción dependiendo de los valores del número atómico y de la energía del haz. Existen métodos para calcular aproximadamente el diámetro de este volumen, pero se puede asegurar que en el mejor de los casos este diámetro no es menor de una micra.



La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger

durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Como puede verse en la figura mostrada a continuación, un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), en este caso de 0.00 a 10.240, y el eje vertical número de cuentas o intensidad, en este caso 65536 cuentas la altura total de la escala, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.



Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

Técnica de recubrimiento con carbono

En el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora es necesario recubrir la superficie de un elemento lo más transparente posible a los RX. En nuestro caso se ha utilizado el carbono.

Uno de los tipos de metalizadores de carbono consiste en dos electrodos conectados a una fuente de corriente alterna de bajo voltaje y alta intensidad entre los que se intercala una barra de carbono terminada en una punta afilada. Al pasar la corriente, la punta de la barra se va evaporando, de forma que rocía la muestra con una fina capa de carbono. La punta va acoplada a un muelle que la mantiene en todo momento en contacto con el otro electrodo. Todo el conjunto está encerrado en vacío con el fin de facilitar la deposición de la película de carbono sobre la muestra.

3.5 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO AMBIENTAL (ESEM) (15).

La microscopía electrónica ambiental (ESEM) funciona de la misma forma que la microscopía electrónica (SEM) pero usa una presión múltiple que limita la apertura para separar la cámara de la muestra de la cámara de la columna. La columna es de alto vacío, pero la cámara puede sostener presiones bajas.

ESEM usa un Detector Ambiental Secundario (ESD) que puede funcionar en ambiente no vacío en vez de Everhart-Thornley (ET) Detector usado en SEM .

ESEM elimina la necesidad de la capa conductora, que a menudo daña la superficie durante la preparación de la muestra.

El ESEM puede dar imágenes de muestras mojadas, sucias y aceitosas. Los contaminantes no dañan ni degradan la calidad de imagen.

La ionización de gas en la cámara de la muestra elimina las imágenes cargadas, típicamente vistas en muestras no conductoras.

4.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1- CONFECCIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO PORTLAND

Para la realización de los diferentes ensayos ha sido necesaria la fabricación de probetas de pasta de cemento portland.

Las pobretas utilizadas son pastas de cemento portland de 7 días, 28 días y 2 años. Las pastas de cemento portland de 7 y 28 días se han realizado en el Laboratorio de Materiales de la EPSEB (UPC) con una mezcladora mecánica de eje vertical y un cemento portland tipo CEM I 52,5 R facilitado por Dragon. La pasta de cemento portland de 2 años pertenece a un estudio anterior realizado en el Laboratorio del Fuego de la EPSEB (UPC) pero fue preparada siguiendo el mismo proceso y el mismo cemento portland.

Para garantizar la compactación de la pasta de mortero se utilizó una mesa compactadora (ver imagen 4.1.6).



Imagen 4.1.1: Cemento Portland utilizado



Imagen 4.1.2: Polvo de Cemento Portland.

El 5 de mayo del 2009 se realizaron las tres primeras series de probetas.

1^a serie de probetas: P1, P2, P3 y P4

Se fabrican con una relación en peso agua/cemento de 0,60. Se utilizan 1.402 g. de cemento portland y 841,2 g. de agua.

Se ha mezclado a una velocidad lenta durante 1 minuto y una velocidad rápida durante 1 minuto.

2^a serie de probetas: P5 y P6.

Se fabrican con una relación en peso agua/cemento de 0,46. Se utilizan 1.400 g. de cemento portland y 646 g. de agua.

Se ha mezclado a una velocidad lenta durante 1 minuto y una velocidad rápida durante 1 minuto.

3^a serie de probetas: P7, P8, P9, P10, P11 Y P12

Se fabrican con una relación en peso agua/cemento de 0,46. Se utilizan 2.187 g. de cemento portland y 1006 g. de agua.

Debido a la densidad que presentaba la pasta, se ha mezclado a una velocidad lenta durante 1 minuto, una velocidad rápida durante 1 minuto, una velocidad lenta durante 1 minuto y para finalizar una velocidad rápida durante 1 minuto.

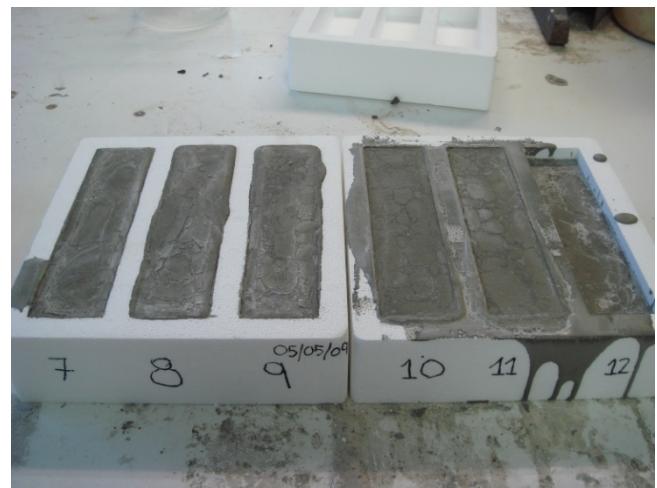
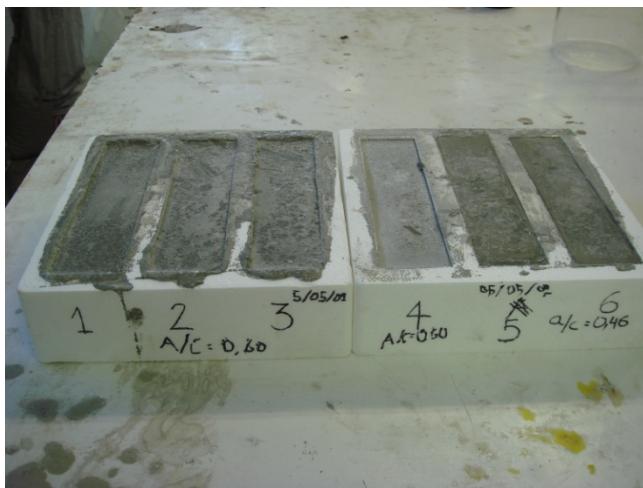


Imagen 4.1.3 y 4.1.4: Estado que presentaba la pasta de cemento portland previo desmolde para preparación de láminas finas y realización de polvo para DRX y IR

Las probetas se han guardado en la cámara húmeda del Laboratorio de Materiales de la EPSEB (UPC) hasta su uso.

Debido a la organización de todos los equipos de las técnicas experimentales realizadas, el día 10 de junio del 2009 y el día 9 de julio se tuvieron que realizar otras series de probetas para poder tener muestras con 7 días de edad para la realización de DRX.

4^a serie de probetas: P13,P14, P15Se fabrican con una relación en peso agua/cemento de 0,43. Se utilizan 1.504 g. de cemento portland y 646,29 g. de agua.

Se ha mezclado a una velocidad lenta durante 1 minuto y una velocidad rápida durante 1 minuto.

5^a serie de probetas: P16, P17 y P18

Se fabrican con una relación en peso agua/cemento de 0,46. Se utilizan 1402 g. de cemento portland y 646,8 g. de agua.

Debido a la densidad que presentaba la pasta, se ha mezclado a una velocidad lenta durante 1 minuto, una velocidad rápida durante 1 minuto, una velocidad lenta durante 1 minuto y para finalizar una velocidad rápida durante 1 minuto.



Imagen 4.1.5: Herramientas utilizadas (de izquierda a derecha): balanza, mezcladora y cubeta de mezcladora.



Imagen 4.1.6: Mesa compactadora.

4.2.- PREPARACIÓN DE LAS LÁMINAS FINAS PARA MICROSCOPIO PETROGRÁFICO

La observación de las muestras a través del microscopio petrográfico no es posible si la realización de láminas finas que permitan la transmisión de la luz polarizada.

La preparación de dichas láminas ha sido realizada por el “Laboratori de Preparació de Làmines Primes” del Departamento de Geología de la UAB.

Todas las pastas de cemento portland observadas con el microscopio petrográfico se realizaron el día 05 de mayo del 2009, y se escogieron las probetas 1 y 5 para la realización de las láminas delgadas. Las probetas permanecieron en la cámara húmeda del “Laboratorio de Materiales de la EPSEB” hasta el día 11 de mayo que se trasladaron al “Laboratori de Preparació de Làmines Primes” para que se pudiera realizar la preparación de la lámina el día 12 de mayo. Suponemos que, el proceso de hidratación de los componentes se paraliza una vez realizada la lámina fina. Con esas mismas probetas, se realizarán las láminas finas el día 2 de junio donde éstas tendrán ya 28 días de edad.



Imagen 4.2.1: Lámina fina 2años de edad.

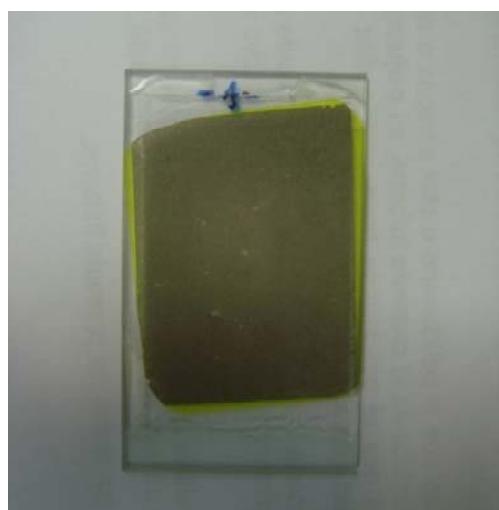


Imagen 4.2.2: Lámina fina de 7 días de edad.



Imagen 4.2.3: Lámina fina de 28 días de edad.

Antes de realizar el corte, las probetas se tienen que impregnar en resina para que se puedan manipular adecuadamente y para que el corte sea estable, ya que en nuestro caso el material es poroso. Después de realizar el corte, la sección obtenida se pule hasta obtener una lámina transparente (30 micras de espesor aproximadamente).

La lámina fina que se muestra en la imagen 4.2.1, corresponde a la pasta de cemento portland de dos años de edad proporcionada por el Laboratorio del Fuego. Esta lámina se realizó con una resina transparente y no se le colocó un vidrio que protegiese la muestra. Este hecho dificultaba la observación con el microscopio y debíamos humedecerla constantemente para obtener una buena calidad de imagen.

La lámina fina que muestra la imagen 4.2.2, corresponde a una lámina fina de la pasta de cemento portland de 7 días preparada por nosotros y que se corresponde con la probeta nº 1 (P1). En este caso la resina que se utilizó era de color, de esta manera es más fácil la identificación de los poros, ya que no se ven transparentes sino del color de la resina. Pero por causas desconocidas, la resina no llegó a entrar dentro de los poros, por lo que el aspecto del poro era exactamente igual que el caso anterior (transparente).

La lámina fina que muestra la imagen 4.2.3, corresponde a una lámina fina de la pasta de cemento portland de 28 días de edad preparada por nosotros y que se corresponde con la probeta nº 1 (P1). En este caso se optó por utilizar la resina transparente ya que la lámina fina de 7 días que se preparó con resina de color no tuvo ninguna repercusión en la observación.

4.3.- PREPARACIÓN DEL POLVO Y CARACTERÍSTICAS DE LA DIFRACCIÓN.

Las muestras de cemento de 7 y 28 días se molturaron con un molino de anillas hasta obtener el polvo necesario para la realización del DRX.

Para la preparación del polvo de la pasta de cemento portland de 28 días, se utilizó la probeta P6 y para la preparación del polvo de pasta de cemento portland de 7 días se utilizó la probeta P16. El polvo de la pasta de cemento portland de 2 años de edad se extrajo de la única muestra de esta pasta que disponemos, que además hay estaba molturada. El proceso de preparación fue idéntico para todas.

Se rompieron las probetas y se cogieron varios trozos cuya dimensión máxima fuesen 2,5 cm.

Para la realización del polvo se utilizó el molino de anillas Herzog de los "Servicios Científico-Técnicos de la UB" (Imagen 6). En este caso la preparación la realicé yo mismo.

Se utilizaron unas anillas de Carburo de Wolframio para evitar la contaminación de las muestras. La producción del polvo mediante el molino de anillas es muy sencilla, pero no puedo decir lo mismo de la limpieza de las anillas. Se tuvieron que realizar 7 series de moltura de arena para que las anillas quedasen completamente limpias alternando entre cada una de ellas el rascado manual del polvo pegado.



Imagen 6: Molino de anillas Herzog.

Todos los ensayos de difracción se realizaron en los “Serveis científico-Tècnics de la UB” con el Difractómetro de polvo de geometría Bragg-Brentano theta/2theta **Siemens D-500**. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Start Position [°2Th.]	4,0173
End Position [°2Th.]	99,9823
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	510,5436
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,11
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	10,00
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	Yes
Spinning	Yes

Los resultados de la difracción de rayos X se han tratado mediante el programa informático X’Pert High Score Plus.

4.4.- PREPARACIÓN DE LAS LÁMINAS PARA SEM Y PARA ESEM Y DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS.

Existen unos soportes especiales de superficie circular donde se colocan las muestras.

Éstas deben estar convenientemente adheridas a dicho soporte, para ello se suele emplear una cinta de carbono (para hacerla conductora) con doble cara adhesiva. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una capa conductora.

Casi todas las muestras de materiales cerámicos y de polímeros suelen ser no conductoras, por lo que su observación con electrones secundarios es difícil o imposible debido a la acumulación de carga que se produce en su superficie. La acumulación de carga produce una zona que deflecta el haz incidente produciendo zonas blancas excesivamente brillantes durante la observación. Sin embargo, en otros materiales cerámicos o vidrios, tales como: vidrios y vitrocerámicos de basalto, ferritas, arcillas o productos cerámicos tradicionales ricos en hierro, la conducción de la muestra es tal que su observación por SEM no requiere más que una buena adhesión entre la muestra y el porta muestras.

En cualquier caso, las muestras deben de estar bien desengrasadas previamente a su recubrimiento con una película conductora, para evitar contaminación superficial por hidrocarburos, ya que el craqueo de las mismas puede producir carbono en la superficie alterando la emisión de electrones secundarios en zonas localizadas. Este efecto aparece en pantalla dejando un marco más oscuro al cambiar de mayores a menores aumentos.

Existen fundamentalmente dos métodos para evitar la acumulación de carga superficial en muestras aislantes:

- a) Aplicar una película conductora a la superficie de la muestra
- b) Operar con el SEM a bajas tensiones de aceleración (voltaje)

Una capa conductora de entre 1-100 nm de espesor de elementos como: C, Al, Au, Au-Pd ... suele ser suficiente para asegurar una buena observación. Esta capa puede aplicarse con un evaporador convencional o con un equipo de “sputtering”.

La mayor parte de las muestras de materiales cerámicos son porosas o microporosas, por lo que se obtienen mejores resultados con un equipo de “sputtering”, éste es el que se utilizará en el presente trabajo.

La técnica de observación de muestras aislantes a bajos voltajes de aceleración se está generalizando cada vez más debido a la facilidad de operación a bajo voltaje de los modernos equipos de SEM.

Recubrimiento por “sputtering”:

Es un sistema con una cámara en la que se colocan una o varias muestras a la que se le hace vacío (para ello se emplea una bomba rotatoria).

- i. Se enciende la bomba
- ii. Se abre la llave de conexión entre la bomba y la cámara en la que se debe hacer vacío
- iii. Se abre una botella de Argón que está conectada también a la cámara
- iv. El vacío se mejora purgando con Argón, para ello se abre y cierra repetidas veces la llave vent hasta conseguir un vacío de unos 2×10^{-2} mbar.
- v. Se fijan las condiciones para el recubrimiento (tiempo de exposición)

El proceso consistirá en lo siguiente. Se pretende generar un plasma de iones Ar+ a partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre la muestra, que hace de ánodo y un cátodo.

Dichos iones se aceleran y chocan con el cátodo polo negativo arrancando átomos de éste (por ejemplo Au-Pd) de manera que caen a la muestra por gravedad recubriendola.

- vi. Segundo lo anterior, deberemos introducir Ar, previa aplicación de la diferencia de potencial.
- vii. Se abre la llave de vent para deshacer vacío y se cierra la botella de Ar.

El microscopio electrónico utilizado ha sido un **Jeol JSM-840** con sistema de microanálisis RX, detector BSE de estado sólido y litografía Raith Elphy Plus de los “Servicios Científico-Técnicos de la UB”. Se trabajó con un voltaje de 20 KV para poder hacer microanálisis.

El microscopio electrónico ambiental utilizado es un **ESEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395**, permite condiciones de trabajo en bajo vacío (hasta a 1 torr) y ambientales (entre 1 y 20 torr) en atmósfera, en general, de vapor de agua. Dispone de un detector convencional para la adquisición de imágenes de electrones secundarios en condiciones de alto vacío y detector LFD (large field detector) para la adquisición de imágenes en condiciones de bajo vacío y detector ESEM para la adquisición en condiciones de muy bajo vacío. Cuenta con detector EBSD para la adquisición de patrones de difracción de electrones retrodispersados en alto y bajo vacío. Cuenta también con detector EDS para la adquisición de espectros de RX. Tiene la opción de realizar difracción de electrones retrodispersados en SEM en HV i LV.

Para la observación en SEM se utilizó la muestra de 28 días obtenida de la probeta P5 y la muestra 1 de la pasta de cemento portland de 2 años de edad.

Para la observación en ESEM se utilizó la muestra de 7 días obtenida de la probeta P16 y la muestra de 28 días de edad obtenida de la probeta P6.