Identificación y cuantificación de las fases del cemento mediante la difracción por rayos X

Juliette Muller

Introducción

El estudio de las microestructuras del cemento constituye un desafío constante para los especialistas que trabajan en esta área, principalmente debido a la composición mineralógica compleja y heterogénea. El cemento consiste en muchas fases diferentes a fin de lograr propiedades específicas, tales como la reactividad, el tiempo de fraguado, color, etc. Los cementos portland, utilizados comúnmente en la industria de la construcción, se basan ante todo en las fases minerales de caliza y sílice, mientras que en los cementos de aluminato de calcio las fases reactivas principales residen en compuestos de caliza y alúmina. En las mezclas clásicas de cemento la reactividad depende de la relación de C3S/C2S (véase nota), C3A influye en el tiempo de fraguado y C4AF da un color diferente al cemento. Los cementos de aluminato de calcio han sido desarrollados en el marco de una campaña tendiente a la confección de cementos resistentes al sulfato. La cantidad de CA, CA2 y C12A7 se regula cuidadosamente por parte de los fabricantes con la finalidad de controlar el proceso de hidratación.

Por este motivo hay que efectuar un análisis exacto y reproducible de las fases, el cual se lleva a cabo mediante la difracción por rayos X (XRD). Permite no solamente la identificación de la evolución de las fases durante el proceso de hidratación rápida de los cementos de aluminato de calcio sino también la cuantificación de las fases de los cementos portland.

Instrumentación

Ha sido utilizado un difractómetro ARL X'TRA de Thermo Electron Corporation para identificar las fases en las respectivas muestras (software WinXRD) y para determinar el contenido de las fases (SIROQUANT™).

Todas las muestras han sido analizadas en una geometría Θ:Θ (véase Figura 1), con tubo cerámico de rayos X de Cu y un detector con refrigeración Peltier encapsulado.

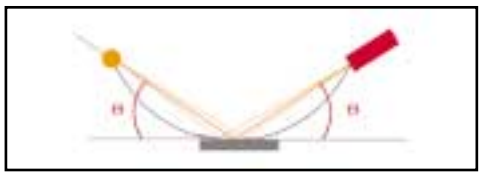

Figura 1: Muestra el esquema analítico del ARL X'TRA. El esquema describe el modelo geométrico del sistema. Θ:Θ significa que la muestra está estable en la posición horizontal. El tubo de rayos X y el detector se mueven simultáneamente por el ángulo Θ. La ventaja de esta geometría es: Ya que la muestra está en posición estable no existe el riesgo de perder polvo de la muestra.

Debido a la resolución de alta energía de estos tipos de detectores, se quitaron los filtros beta y los monocromadores del haz de difracción, lo cual resultó en una ganancia de intensidad. Este incremento de intensidad, permite la captación más rápida de los datos. Otra elevación de la intensidad puede obtenerse aún, ajustando el sistema óptico. De este modo puede efectuarse la captación en menos de 5 minutos, con una buena relación señal/ruido, lo cual puede considerarse como un perfeccionamiento enorme comparado con los 20 hasta 30 minutos que necesita un sistema clásico de detección para lograr un barrido de buena calidad.

Identificación y cuantificación

La identificación y la cuantificación de las fases resultan difíciles y arriesgadas por causa del solape de picos considerable y la coexistencia de sustancias polimorfas (véase Tabla 1).

Tabla 1: Lista (no completa) de las sustancias polimorfas

C3S	C2S	C3A
Monoclínico		Cúbico
Triclínico	Θ:Θ	Monoclínico
Romboedral		Ortorrómbico

Además, están presentes algunas oligofases (caliza, portlandita, periclasa ...), y algunas otras fases se agregan para mejorar las propiedades finales. El yeso es una de ellas, el que controla el proceso de deshidratación durante la molienda. Esta fase está frecuentemente acompañada de fases de basanita, anhídrido y semihidrato.

Identificación de las fases

Se mezcló polvo de cemento con agua. Esta pasta se colocó en el recipiente de cargar desde arriba y se cubrió mediante una hoja de Kapton.

La identificación de las fases se efectuaba cada dos minutos durante el proceso de hidratación. La Figura 3 muestra la evolución de las fases desde el cemento en polvo inicial hasta su forma final. Cada uno de los barridos representa la pasta de cemento a dos minutos después del mezclado del polvo con agua.

Figura 2: Contenedor para muestras húmedas, (p.ej. la mezcla de polvo de cemento y agua). La pasta de cemento es introducida al vaso y luego cubierto por una lámina de Kapton (lámina amarilla).

Tabla 2: Identificación de las fases del cemento de aluminato de calcio durante el proceso de hidratación

Fases	Polvo	Hidratación	Hidratado
C3S	Y	Y	Y
C2S	Y	Y	Y
C12A7	Y	Y	Y
Anhídrito	Y	Y	-
C3A	Y	Y	Y
CaO, MgO	Y	-	-
Ettringuita	-	Y	Y
Portlandita	-	Y1	Y

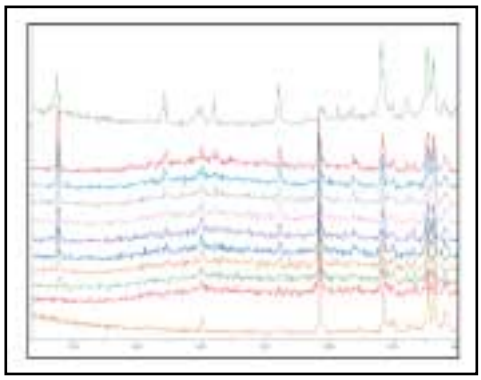

Figura 3: Barrido de 2 minutos durante el proceso de hidración de cemento

La Tabla 2 hace un resumen de las fases identificadas y la Figura 4 representa una vista detallada de la Figura 3 para subrayar la variación más importante de las intensidades de pico. Se puede apreciar que los picos de ettringuita, mayenita y anhídrido están sujetos a distintos cambios de intensidad.

Cuantificación de las fases

Una muestra en polvo según las normas NIST (Instituto Nacional de Normas y Tecnología) se colocó en un recipiente de cargar desde arriba, utilizando una lámina de vidrio bruto para conseguir una superficie plana.

El uso del modelo XRD completo para la cuantificación permite solucionar la influencia del solape de los picos de fase (C3S, C2S, C3A y C4AF) y la tendencia de algunas fases de orientaciones preferidas (p. ej., C3S). Uno de los enfoques de modelo completo se basa en el algoritmo de Rietveld, lo

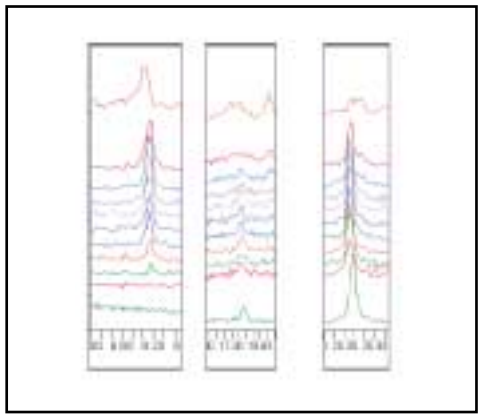

Figura 4: Variación de la intensidad de la señal durante la hidración

que significa que el ARLX'TRA se coloca únicamente para ejecutar la cuantificación de Reitveld. El refinamiento de mínimos cuadrados de cada uno de los parámetros de fase (escalas de fase, orientación preferida, dimensiones celulares en unidades de anchura de líneas U V W, etc.) se realizó durante el barrido según la norma NIST 8488, quedando resumidos los resultados en la Tabla 3.

Tabla 3: Contenido de las fases según la norma NIST 8488, resultante del cálculo Rietveld

Fases	SIROQUANT		NIST Certificado	
	[%wt.]	[%]	[%wt.]	[%]
C2S	18, 4	0,73	18,51	0,58
C3S	64,9	0,9	64,97	0,56
C3A	5,1	0,52	4,34	1,35
C4AF	11,6	0,57	12,12	1,5
Caliza	0	0	0	0
MgO	0,1	0,52	0,05	0,09

Conclusión

Los desarrollos más recientes en la difracción por rayos X en pro de la flexibilidad óptica y, especialmente en la tecnología de los sensores, permiten la captación rápida por barrido, con una alta precisión. Por esta razón, son posibles en el futuro mediciones in situ, por ejemplo las de la formación de fases durante la hidratación. Los datos de alta calidad resultantes pueden analizarse, recurriendo a herramientas de identificación de las fases y de cuantificación según Rietveld.

Figura 5: Contenedor para muestras en polvo

Anote el 301

Juliette Muller, Thermo Electron Corporation, Ecublens/Suiza

Nota: En el sector de la aplicación del cemento es usual valerse de abreviaturas ya que las denominaciones de las fases son muchas veces complejas. Las abreviaturas utilizadas en este artículo son las siguientes:

$C = CaO$ $S = SiO_2$
$A = Al_2O_3$ $F = FeO$

Por consiguiente:

$C3S = Ca_3SiO_5$ ó $(3.CaO, 1.SiO_2)$
$C3A = Ca_3Al_2O_6$
C12A7 = Mayenita
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}26H_2O$ = Ettringuita
$Ca(OH)_2$ = Portlandita
$CaSO_4$ = Anhídrito.