

ESTUDO DE ARGAMASSAS DE BASE CIMENTÍCIA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

C. COSTA ^{(1)*}, P. ALMEIDA DE CARVALHO ⁽²⁾, J.C. BORDADO ⁽³⁾, A. NUNES ⁽⁴⁾,

(1) Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dept. de Eng. Civil,
Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

(2) Instituto Superior Técnico, ICEMS/Dept. de Eng. Materiais, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

(3) Instituto Superior Técnico, IBB-Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centro de Engenharia
Biológica e Química, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

(4) SECIL S.A., CDAC -Centro Desenvolvimento de Aplicações Cimento, Outão, 2900 Setúbal, Portugal
carlacosta@dec.isel.ipl.pt

ABSTRACT: Cement-based materials possess a heterogeneous microstructure that changes over time. Scanning electron microscopy is an experimental technique that allows the observation of materials in a wide range of magnifications and can be associated with local chemical analysis. This work describes the fundamental microstructural characteristics of cement-based materials and presents experimental results of Portland cement mortars analysis by scanning electron microscopy.

Keywords: Cement-based materials, Microstructure, Scanning electron microscopy.

RESUMO: Os materiais de base cimentícia possuem uma microestrutura heterogénea e que se altera ao longo do tempo. A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica experimental que permite a observação de materiais numa vasta gama de ampliações e à qual se pode associar análise química local. Neste trabalho descrevem-se as características fundamentais da microestrutura de materiais de base cimentícia e apresentam-se resultados experimentais da análise de argamassas de cimento Portland por microscopia electrónica de varrimento.

Palavras chave: Materiais de base cimentícia, Microestrutura, Microscopia electrónica de varrimento.

1. INTRODUÇÃO

O domínio da microestrutura de materiais de base cimentícia (MBC), essencial para a manipulação e controlo das propriedades e comportamentos que estes materiais apresentam à escala macroscópica, é fundamental para o desenvolvimento de materiais e técnicas construtivas sustentáveis que: (i) incluam maior consideração pelos impactos ambientais; (ii) reflectam a crescente preocupação da gestão de recursos materiais e financeiros e (iii) ponderem as consequências de longo prazo das intervenções construtivas. No entanto, o actual conhecimento da microestrutura e sua relação com o desempenho dos MBC é insuficiente [1, 2].

A microestrutura dos MBC é determinada essencialmente pelas reacções químicas do cimento com a água, sendo influenciada por diversos factores tais como: (i) o tipo de cimento (em termos de composição química, mineralogia e grau de finura); (ii) a razão água/cimento; (iii) o processo de mistura; (iv) as condições de cura e (v) a natureza, quantidade e dimensão de inertes ou outros aditivos. As reacções de hidratação conferem aos MBC uma microestrutura complexa que apresenta variações locais ao nível da composição química, dimensão, morfologia e distribuição espacial das fases. Acresce que a estrutura interna sofre alterações ao longo do

tempo em resultado de processos químicos e físicos que ocorrem nestes materiais em função das condições ambientais.

Neste artigo descreve-se a microestrutura dos materiais de base cimentícia bem como a sua caracterização por microscopia electrónica de varrimento (MEV). Em seguida, apresentam-se microestruturas típicas de argamassas de cimento Portland.

2. MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS DE BASE CIMENTÍCIA

O cimento é normalmente comercializado na forma de partículas com dimensões entre 1 e 90 μm , sendo essencialmente constituídos por: (i) silicato tricálcico (C_3S - 30 a 70%); (ii) silicato bicálcico (C_2S - 10 a 55%); (iii) aluminato tricálcico (C_3A - 0 a 15%); (iv) aluminoferrato tetracálcico (C_4AF - 5 a 15%) e (v) sulfato de cálcio i.e, gesso (CS - 3 a 8%). O cimento com estas características designa-se Portland.

A mistura das partículas de cimento com água desencadeia uma série de reacções químicas, que ocorrem a velocidades diferentes e que se influenciam mutuamente conduzindo a alterações químicas, físicas e mecânicas do sistema. Os produtos destas reacções – compostos hidratados estáveis – aderem uns aos outros conferindo ao cimento propriedades adesivas e coesivas.

O mecanismo de hidratação do cimento é complexo e não está totalmente esclarecido [3-5]. Na Figura 1 apresenta-se um esquema simplificado das etapas de hidratação:

- Etapa 1 Nos primeiros minutos ocorre essencialmente a reacção da água com: (i) o aluminato tricálcico (C_3A) e o gesso ($C\bar{S}$) formando-se cristais curtos de *tri*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt); e (ii) o silicato tricálcico (C_3S) formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) – que se deposita na superfície da partícula – e hidróxido de cálcio (CH) – que precipita nos espaços entre as partículas de cimento com um hábito hexagonal;
- Etapa 2 Prossegue a reacção da água com os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), formando-se uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula a uma distância de cerca $1\ \mu\text{m}$, que se designa correntemente por “C-S-H exterior” [6, 7];
- Etapa 3 Ocorre uma reacção de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) formando-se compostos aciculares longos de *tri*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). O C-S-H que se começa a formar nesta etapa designa-se por “interior” uma vez que, devido à mobilidade progressivamente mais reduzida dos produtos das reacções, se deposita dentro da camada de hidratação formada nas etapas anteriores;
- Etapa 4 A hidratação prossegue a uma velocidade lenta, correspondente a reacções em estado sólido. Continua a formar-se “C-S-H interior”, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, *mono*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);
- Etapa 5 As reacções de hidratação decorrem ao longo de anos, continuando essencialmente a formar-se “C-S-H interior” adicional.

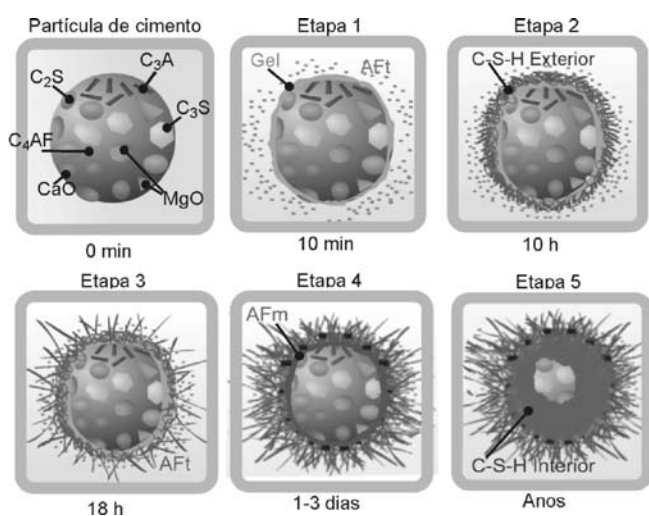


Fig. 1. Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica [8]: C_3S – silicato tricálcico; C_2S – silicato bicálcico; C_3A – aluminato tricálcico; C_4AF – aluminoferrato tetracálcico; C-S-H – silicato de cálcio hidratado; AFt – *tri*-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm – *mono*-sulfoaluminato de cálcio hidratado. Dimensões: partícula de cimento – 1 a $90\ \mu\text{m}$; C_3S – 25 a $65\ \mu\text{m}$; C_2S – 20 a $40\ \mu\text{m}$; C_3A – 1 a $60\ \mu\text{m}$.

Em síntese, a microestrutura dos MBC hidratados é constituída por: fases sólidas (essencialmente, C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades); e, fases líquidas e gasosas (no interior dos poros). Os compostos hidratados de C-S-H constituem a fase ligante mais importante dos MBC uma vez que estabelecem entre si ligações de van der Waals que asseguram a aglomeração das fases sólidas e determinam a sua coesão e adesão.

3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

A microscopia electrónica de varrimento permite caracterizar a complexa microestrutura dos MBC a várias escalas, devido à sua elevada resolução espacial ($\sim 1\ \text{nm}$ [9]) e à extensa gama de ampliações ($\sim 20x$ até $100\ 000x$) disponíveis [9]. Adicionalmente, uma vez que a maioria dos instrumentos estão equipados com espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX), é também possível efectuar microanálises químicas locais em áreas da imagem com menos de $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro.

Na MEV as imagens são formadas por um feixe de electrões. Este feixe, gerado na parte superior do microscópio, descreve uma trajectória helicoidal através de campos de lentes electromagnéticas, onde é focado, até incidir na superfície da amostra, “varrendo-a”. A interacção deste feixe com o material conduz à ejeção de electrões e à emissão de radiação electromagnética que constituem os vários tipos de sinais detectáveis. Os sinais utilizados na análise de MBC são os electrões secundários, os electrões retrodifundidos e os raios-X característicos (secções 3.1-3.3). Em função do modo operacional seleccionado no microscópio são usados detectores específicos para cada tipo de sinal, que é subsequentemente amplificado e enviado para um ecrã CCD (*charge-coupled device*) onde é formada uma imagem rasterizada. Na Figura 2 ilustra-se a configuração de detecção e um detalhe da emissão dos três tipos de sinal a partir do volume de interacção.

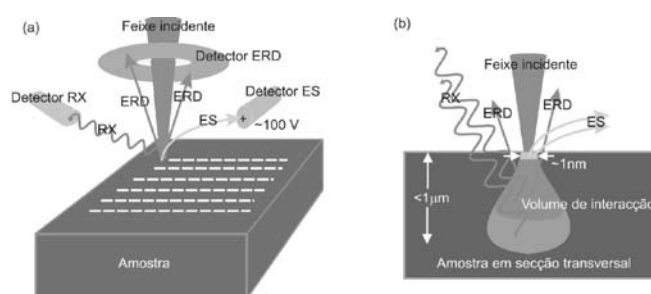


Fig. 2. Representações esquemáticas da: (a) configuração de detecção e (b) interacção entre o feixe electrónico gerado pelo MEV e a amostra de MBC (ES – electrões secundários; ERD – electrões retrodifundidos; RX – raios X).

3.1. MEV em modo de visualização com sinal de electrões secundários (MEV-ES)

Os electrões secundários (ES) são emitidos pela amostra em resultado de colisões inelásticas dos electrões incidentes com os átomos da amostra. Os electrões secundários, embora abundantes, têm baixa energia cinética (inferior a $50\ \text{eV}$) pelo que são emitidos apenas os produzidos junto à superfície da

amostra (Figura 2(b)) [9]. Por esta razão, as imagens a alta resolução formadas com ES revelam detalhes topográficos.

A MEV-ES, no estudo de MBC, é usada na análise de superfícies de fractura para avaliar a escala e a morfologia das fases, especialmente das que se encontram livres à superfície de poros e fendas, servindo portanto para caracterizar e identificar produtos de cristalização. No entanto, uma vez que se baseia em contraste topográfico, este tipo de imagens é pouco explícito no que diz respeito à interrelação das fases na arquitectura interna do sistema.

Este modo de visualização é particularmente útil na análise de MBC que se encontrem em etapas iniciais de hidratação. Nos MBC “maduros” i.e, com elevado grau de hidratação, o preenchimento dos poros impossibilita a observação de cristais livres, dando origem a microestruturas topograficamente invariáveis.

3.2. MEV em modo de visualização com sinal de electrões retrodifundidos (MEV-ERD)

Os electrões retrodifundidos (ERD) são electrões do feixe incidente que emergem da superfície da amostra com elevados ângulos de difusão em resultado de múltiplas colisões elásticas. Estes electrões possuem elevada energia cinética (superior a 50 eV) pelo que conseguem emergir do volume de interacção a partir de maiores profundidades da amostra (Figura 2 (b)), dando por isso origem a imagens de menor resolução espacial do que as obtidas com ES [9]. O contraste nas imagens obtidas com ERD é gerado sobretudo por diferenças na composição química das fases: os elementos químicos com maior densidade electrónica possuem coeficientes de retrodifusão superiores originando maior brilho.

A MEV-ERD, no estudo de MBC, é usada na análise de superfícies planas polidas revelando o modo como as fases se relacionam na arquitectura interna dos materiais.

3.3. Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (MEV-EDX)

A interacção dos electrões incidentes com a amostra dá também origem a uma série de fótons de raios-X cuja energia é característica do elemento químico que o emite. Estes raios-X são gerados num volume de interacção que nos materiais cimentícios apresenta diâmetros típicos na casa dos 1-2 μm (Figura 2 (b)). Quando esta dimensão é superior às das fases presentes, o sinal tem origem em mais do que uma fase requerendo por isso a interpretação cuidadosa dos resultados. A detecção dos raios-X emitidos permite obter informação sobre a composição química local. Adicionalmente, é possível obter mapas de distribuição dos elementos químicos respectivos.

4. OBSERVAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE FRACTURA

Nas Figuras 3 e 4 apresentam-se exemplos de imagens obtidas por MEV-ES a partir de superfícies de fractura de argamassas de cimento Portland endurecidas. Uma vez que estas superfícies apresentam contraste reduzido e pouco específico, as observações são efectuadas na superfície interna de poros e cavidades expostas pela fractura do material, onde os produ-

tos de hidratação puderam cristalizar livremente. A superfície interna do poro exibido na Figura 3(a) – onde a matéria solta corresponde a debris de fractura – encontra-se extensivamente revestida por cristais de hidróxido de cálcio (CH) (Figura 3(b)). Uma observação a maior ampliação permite resolver uma fina distribuição de cristais aciculares de aluminatos de cálcio hidratados (AFt) dispersos numa matriz fibrosa de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), em fendas superficiais e depressões topográficas.

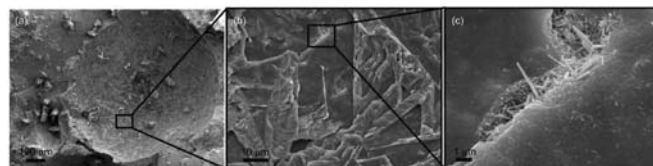


Fig. 3. Imagens de argamassa de cimento (2 dias de hidratação) obtidas em modo de visualização com sinal de electrões secundários (JEOL JSM-7001-F): (a) poro numa superfície de fractura, (b) cristais facetados exibindo planos de hábito típicos de hidróxido de cálcio (CH) e (c) cristais aciculares de aluminatos de cálcio hidratados (AFt) dispersos numa matriz fibrosa de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

A morfologia de cristalização do CH apresenta alguma diversidade, podendo esta fase surgir sob a forma de estruturas dendríticas facetadas (Figura 4(a)) ou placas hexagonais (Figura 4(b)). Verifica-se ainda, como seria de esperar, que os compostos aciculares têm maior dimensão e são mais numerosos para tempos de hidratação maiores (comparar com a Figura 3(c)).

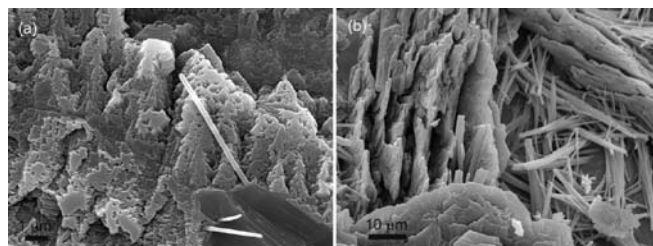


Fig. 4. Imagens de argamassa de cimento (28 dias de hidratação) obtidas em modo de visualização com sinal de electrões secundários (JEOL JSM-7001-F) mostrando morfologias típicas de cristalização do hidróxido de cálcio (CH) na superfície interna de poros após fractura: (a) dendrítica (b) em placas. Em ambos os casos se observam cristais aciculares de aluminatos de cálcio hidratados (AFt e AFm).

A análise de superfície de fracturas fornece informação acerca do grau de hidratação e possibilita uma avaliação qualitativa da porosidade particularmente nas etapas iniciais de hidratação. Adicionalmente, a observação directa de C-S-H nos poros permite compreender características de coesão e de adesão do sistema. No entanto, só é possível observar a microestrutura interna se as fases forem clivadas durante o processo de fractura, o que sucede raramente. Desta forma, a inspecção centra-se tendencialmente nas fases que cristalizaram livremente à superfície de poros e fendas, o que polariza a amostragem e pode resultar em dados que não são representativos dos materiais.

5. OBSERVAÇÃO DE SECCÕES PLANAS

A obtenção de secções planas nas amostras de MBC, necessárias para as análises em MEV-ERD, requer a impregnação, sob vácuo, da amostra com uma resina de viscosidade reduzi-

da que encha os poros estabilizando a microestrutura antes de efectuar ao polimento.

Na Figura 5 apresenta-se uma imagem obtida por MEV-ERD a partir de uma secção plana polida de uma argamassa de cimento Portland endurecida, e espectros de raios-X correspondentes a análises pontuais.

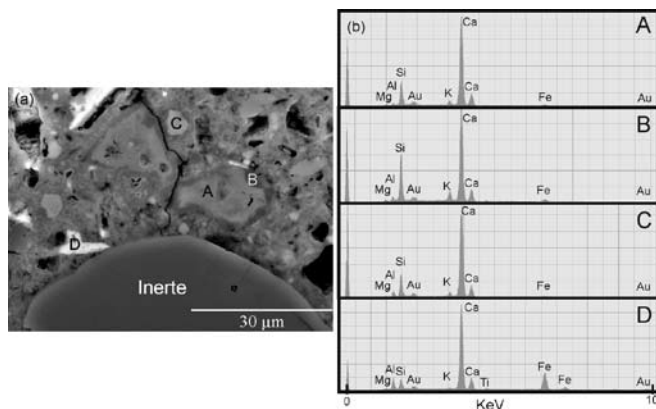


Fig. 5. Imagem de argamassa de cimento (2 dias de hidratação) obtida por microscopia electrónica de varrimento em modo de visualização com sinal de electrões retrodifundidos (Hitachi F2400) de uma superfície secção plana polida e correspondentes espectros de raios-X.

Os compostos hidratados têm um número atómico médio menor que os não hidratados e consequentemente um coeficiente de retrodifusão inferior. Tal como se referiu anteriormente, a zona mais interna das partículas de cimento permanece desidratada por um período de tempo mais longo revelando um contraste superior nas imagens obtidas por MEV-ERD. Este facto encontra-se evidenciado na Figura 5(a), onde é possível distinguir camadas de hidratação de menor contraste em redor de compostos de silicato de cálcio. A região C apresenta maior contraste do que a A devido a diferenças de composição química nomeadamente, ao maior teor relativo de cálcio (espectros A e C na Figura 5(b)). A fase D, que inclui na sua composição elementos de maior densidade electrónica como o ferro e o titânio (espectro D na Figura 5(b)), tem ainda um coeficiente de retrodifusão superior e, portanto, exhibe maior contraste.

Na Figura 6 apresenta-se outra imagem típica da microestrutura de uma argamassa obtida por MEV-ERD a partir de uma secção plana, e que tal como na Figura 5 revela o estado de hidratação do cimento que permeia os inertes. As Figuras 7 e 8 apresentam ampliações dos detalhes emoldurados na Figura 6.

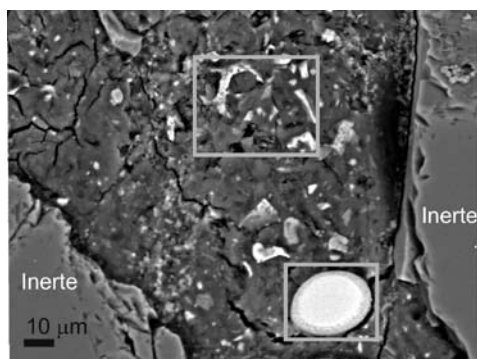


Fig. 6. Imagem de argamassa de cimento (2 dias de hidratação) obtida por microscopia electrónica de varrimento em modo de visualização com sinal de electrões retrodifundidos (JEOL JSM-7001-F).

Os mapas de raios-X incluídos na Figura 7, apesar de possuírem uma menor resolução espacial do que as imagens anteriores, revelam a distribuição dos elementos, constatando-se que as fases que possuem alumínio e ferro, e que apresentam maior contraste na imagem obtida por MEV-ERD, são também mais ricas em cálcio. As outras regiões possuem um maior teor relativo de silício.

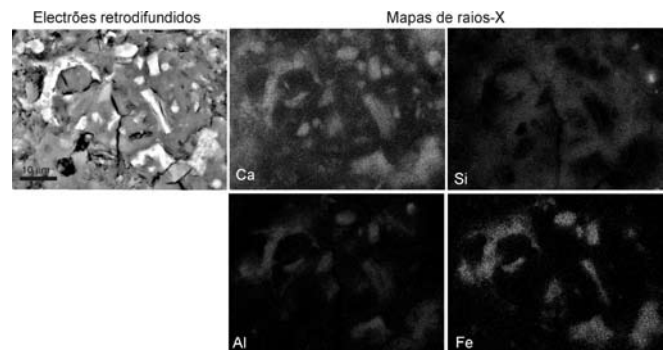


Fig. 7. Ampliação de um detalhe da Figura 6 e respectivos mapas de raios-X que permitem determinar a distribuição dos elementos nas fases presentes.

O detalhe apresentado na Figura 8 mostra um inerte constituído por dendrites ricas em ferro, evidenciando segregação de silício e alumínio para as regiões interdendríticas. O contraste elevado deste inerte deve-se ao seu peso atómico médio superior. A imagem (d) desta figura revela que os compostos hidratados aderem à superfície do inerte, havendo uma interpenetração conducente a maior resistência mecânica da interface.

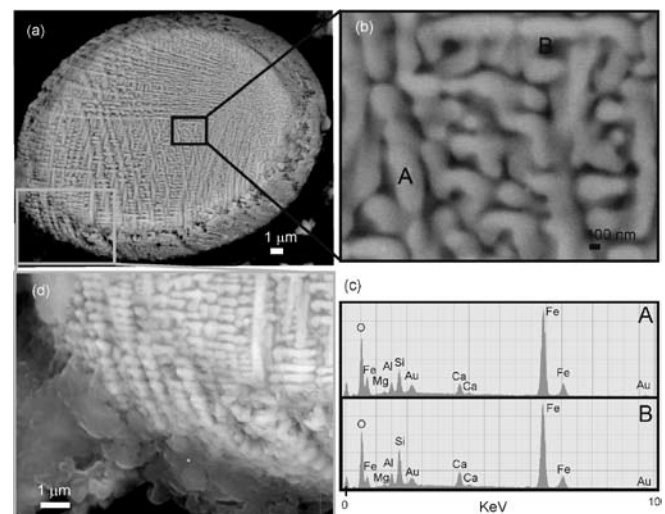


Fig. 8. Ampliação de um detalhe da Figura 6 revelando a microestrutura dendrítica de um inerte e espectros de raios-X obtidos por análise pontual. A microestrutura corresponde a dendrites ricas em ferro (região A de (b) e espectro A de (c)), com segregação de silício e alumínio para as regiões interdendríticas (região B de (b) e espectro B de (c)). A região interfacial mostra que os compostos aderem à superfície irregular deste tipo de inertes (d).

A análise de secções planas permite determinar o grau de hidratação global do cimento, estudar o mecanismo de hidratação e, ainda, caracterizar detalhadamente partículas individuais e a forma como as fases se interrelacionam. Esta informação pode ser tratada quantitativamente por análise de imagem e correlacionada com as propriedades macrocópicas determinadas por ensaios mecânicos e físicos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A MEV permite estudar a microestrutura complexa e dinâmica dos MBC de forma detalhada e contextualizada, diferenciando compostos anidros de hidratados e determinando a sua composição química. Estes estudos são fundamentais para a compreensão dos mecanismos de hidratação ao longo da vida dos MBC em função do tipo de cimento, das condições de preparação e cura, e do ambiente em serviço. O conhecimento destes mecanismos complementado com resultados de ensaios físicos e mecânicos possibilita o controle do desempenho destes materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Scrivener, K. L., Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, 26(8) (2004) 935-945.
- [2] Diamond, S., *The Microstructure of Cement Paste and Concrete-A Visual Primer*, *Cement and Concrete Composites*, 26(8) (2004) 919-933.
- [3] Hewlett, Peter C. (Ed.), *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 4^a Ed. (1998).
- [4] Taylor H. F. W., *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 2^a Ed. (1997).
- [5] Bye, G.C., *Portland Cement. Composition, Production and Properties*, Thomas Telford Ltd, 2^a Ed. (1999).
- [6] Hadley, D. W. et al., On the Occurrence of Hollow-Shell Hydration Grains in Hydrated Cement Paste, *Cement and Concrete Research*, 30(1) (2000) 1-6.
- [7] Kjellsen, K. O.; Justnes H., Revisiting the Microstructure of Hydrated Tricalcium Silicate-A Comparison to Portland Cement, *Cement and Concrete Composites*, 26(8) (2004) 947-956.
- [8] Scrivener, K.L., *The Development of Microstructure During the Hydration of Cement*, PhD Thesis, University of London, (1984), referida em Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 2^a Ed. (1997)194.
- [9] Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists)*, New York: Plenum Press, 2^a Ed. (1992).