

## APLICACIONES MODERNAS DEL ANÁLISIS DE RAYOS X EN LA INDUSTRIA CERÁMICA Y DEL VIDRIO

### Resumen

La difracción y la fluorescencia por rayos X se aplican en el desarrollo de nuevos materiales cerámicos y vítreos, así como también al nivel industrial para el control de calidad de las materias primas. Durante el control de proceso, se analizan los concentrados del tratamiento de minerales o los productos intermedios. El análisis de fases mineralógicas y el análisis multielemental por rayos X son métodos no destructivos y respetuosos con el medio ambiente.

Un ejemplo de la aplicación moderna de la difracción por rayos X es el estudio de cambios de fases cristalinas con la temperatura en materias cerámicas especiales como cerámica piezo-eléctrica (formación de "PZT sol-gel"), cerámica de alta temperatura, superconductores (formación de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) y catalizadores (transformación de anatasa a rutilo por ejemplo) o estudios reflectométricos.

Con un espectrómetro de rayos X moderno se pueden analizar todos los elementos desde el berilio a los transuránicos de forma cualitativa, semicuantitativa y cuantitativa en materiales pulverulentos, sólidos o líquidos. Dependiendo de

la aplicación, el rango de concentraciones medidas puede variar entre 0,1 ppm y 100%. La gran ventaja del análisis por fluorescencia de rayos X reside en una preparación de muestras sencilla y rápida, una capacidad multielemental de gran precisión y reproducibilidad y tiempos de medida muy cortos. Los cambiadores de muestras ofrecen un manejo profesional flexible y abierto a todos los conceptos de automatización.

El análisis de los elementos muy ligeros se ha optimizado mucho durante los últimos años con cristales multicapa adecuados, colimadores gruesos y sobre todo con los tubos de rayos X de ventana frontal con la ventana de berilio ultrafina de 75  $\mu\text{m}$ . En el control de calidad y de proceso de la industria cerámica y del vidrio, el análisis de boro es muy frecuente e importante. La determinación cuantitativa del boro por fluorescencia de rayos X es el único método directo y rápido. En unos pocos minutos se llega a determinar el contenido de boro en una coque, en una fritada o en un vidrio especial. El vidrio sirve directamente para el análisis. Las materias pulverulentas se analizan en forma de comprimidos de polvo.



## Introducción

Desde el descubrimiento de la radiación de rayos X por Wilhelm Conrad Röntgen, hace unos 100 años, los métodos de medidas analíticas ganaron considerablemente en importancia. En el análisis por rayos X se pueden diferenciar en principio el análisis de estructuras y de fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX) y el análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX). En la última década, multitud de pasos innovativos han hecho el moderno análisis por rayos X más efectivo y universal. En 1992 se introdujo en el mercado, como un primer paso, el nuevo espectrómetro secuencial de rayos X Siemens SRS 3000 después de un período de desarrollo muy corto de dos años y medio. En 1993, le siguió el difractor de proceso de rayos X Siemens D 5000 matic, y actualmente en 1994, el nuevo espectrómetro multicanal de rayos X Siemens MRS 4000.

Además de mejorar la capacidad analítica con estos desarrollos técnicos, la innovación del sistema cambiamuestras gozaba de la más alta prioridad. En los últimos años las aplicaciones en el campo del control de procesos y de calidad, donde el sistema analítico de rayos X está totalmente integrado en un concepto de automatización global de laboratorio – desde la toma de muestras, preparación y análisis hasta la evaluación de datos y el control de producción – aumentaron considerablemente, tendencia que va a incrementarse incluso en el futuro. La tecnología de PC ha ayudado en gran manera a desarrollar programas más efectivos tanto para la medida propiamente dicha así como para el control del sistema y la evaluación de datos, posibilitando una rutina de medida automática.

## 1 Difracción por rayos X

En la industria cerámica y del vidrio, la difracción por rayos X se aplica tradicionalmente para los estudios de estructura y de identificación de minerales. Estos estudios sirven, por ejemplo, para el control de calidad de materias primas, control de proceso por análisis cuantitativos, estudios de deshidratación de arcillas o de los minerales yeso-anhidrita, y estudios de cambios de fases cristalinas con la temperatura en materias cerámicas especiales. Las investigaciones por reflectometría de rayos X se añaden últimamente a las aplicaciones tradicionales citadas.

Con el nuevo reflectómetro de rayos X Siemens D 5000 la caracterización altamente precisa y no destructiva de película delgada o de muestras multicapa se convierte en una tarea sencilla y de resolución inmediata. Con él se pueden determinar espesores de capa, densidades, rugosidades de superficie e interfase, así como secuencias de capas. Su campo de aplicación se encuentra tanto en control de procesos como en la investigación. Como ejemplos de materiales de interés se pueden citar entre otros: vidrios técnicos, metales, semiconductores, superconductores, materiales cerámicos, etc. El dispositivo permite medidas por difracción de rayos X para análisis cristalográficos de fases, determinación del tamaño cristalino o determinación de estructuras sin modificar su configuración.

WIN-REFSIM, por ejemplo, es el nuevo programa de evaluación que corre bajo MS-WINDOWS. Calcula reflectogramas y lleva a cabo automáticamente un refinamiento del modelo de la muestra comparando la simulación con el reflectograma medido (Fig. 1). Se puede realizar cualquier tipo de simulación de muestras, por ejemplo, monocapas, multicapas, multicapas periódicas, gradientes de capa así como gradientes en multicapas.

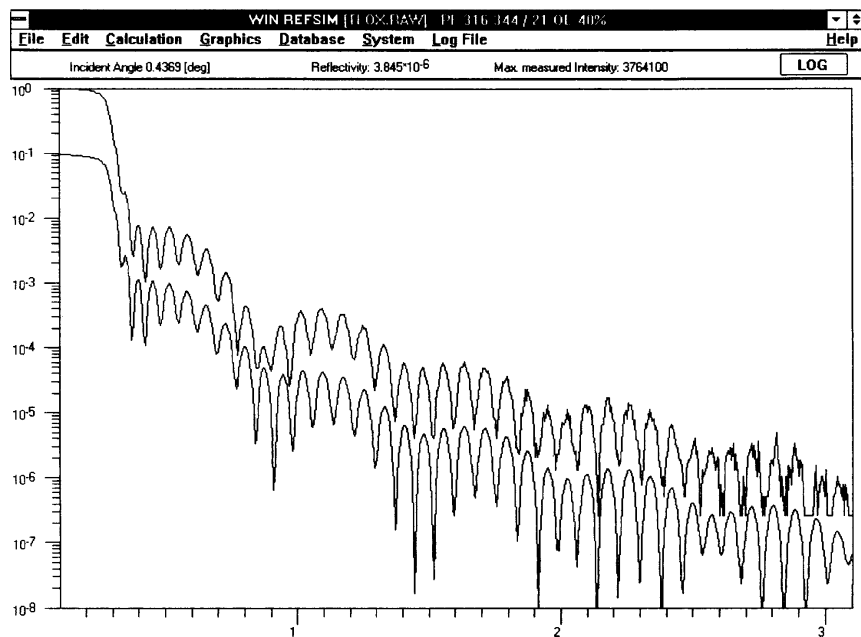


Fig. 1 Capa de Ti y TiO<sub>2</sub> encima de un sustrato de Si; reflectograma medido y simulación con WIN-REFSIM

## 2 Fluorescencia por rayos X

La fluorescencia por rayos X (FRX), utilizando un espectrómetro moderno de longitud de onda dispersiva, facilita un método analítico no destructivo y respetuoso con el medio ambiente

(Fig. 2). Todos los elementos, desde el berilio a los transuránicos, se pueden determinar de forma cualitativa, semicuantitativa y cuantitativa en materiales pulverulentos, sólidos o líquidos.



Fig. 2 Espectrómetro secuencial de rayos X moderno (Siemens SRS 3000)

Para una rutina normal, el análisis de muestras sólidas pero inhomogéneas, por ejemplo arenas, rocas o minerales, es bastante fácil y rápido: machacar, moler (a una granulometría inferior a 50 micras) y comprimir el polvo en pastillas. Según la necesidad analítica, la preparación de perlas de fusión puede ser preferible. Muestras sólidas y homogéneas, como vidrios o cerámicas planos se pueden analizar directamente después de pulir la superficie a analizar o de refundir la muestra. Para el análisis de muestras líquidas se pueden utilizar portamuestras para líquidos o preparaciones en filtros.

La medida dura sólo unos pocos segundos por elemento y se realiza de forma totalmente automática. Dependiendo de la aplicación, el rango de concentraciones medidas puede variar entre 0,1 ppm y 100 %. Una gran precisión y reproducibilidad (mejor que  $\pm 0,1$  % rel.) con un máximo de sensibilidad caracterizan el moderno análisis por FRX. Por toda esta serie de ventajas, el análisis por FRX es un método muy extendido en el control de proceso y de calidad dentro de las industrias cerámicas y del vidrio.

## 2.1 Instrumentación

### 2.1.1 Capacidad y flexibilidad analítica

Los espectrómetros modernos ofrecen muchas características novedosas, optimizando la flexibilidad y capacidad analítica sobre el rango completo de elementos, desde analizar el berilio hasta determinar trazas de uranio. Ya desde los años 80 la mayoría de los fabricantes de espectrómetros secuenciales de rayos X utilizan los tubos de rayos X con ventanas frontales de alta tecnología en vez de la tecnología anticuada de las ventanas laterales. Los modernos tubos de rayos X con ventana frontal combinados con los generadores de rayos X de frecuencia mediana son la base para un análisis por rayos X preciso y altamente reproducible. Se ha mejorado el análisis de los elementos ligeros merced a cristales analizadores multicapa adecuados y colimadores muy gruesos; pero únicamente ha podido ser optimizado con la tecnología exclusiva de tubos de rayos X con ventana de berilio ultrafina (75  $\mu\text{m}$ ) para la mejor excitación de los elementos ligeros con radiación de Rh-L (Fig. 3).



Fig. 3 Los tubos de rayos X con acoplamiento óptico muy cercano y ventana de berilio ultrafina optimizan el análisis de los elementos ligeros (tubo de rayos X de ventana frontal Siemens AG Rh 66 G)



Fig. 4 Cambiamuestras grandes facilitan una capacidad máxima de medidas (cambiamuestras del SRS 3000 manejando hasta 100 muestras sin portamuestras)

En un espectrómetro secuencial, los cambiafiltros en el haz primario permiten incorporar hasta 10 filtros y máscaras para mejorar la relación de pico/ruido de fondo o para suprimir la radiación propia del material anódico (por ejemplo Rh). Para todas aquellas aplicaciones en que se midan líquidos o polvos no compactados, el espectrómetro dispone de una corredera programable que separa la cámara de la muestra de la cámara del espectrómetro. Esta corredera exclusiva reduce el consumo de helio, mejora la reproducibilidad analítica y la seguridad de la medida.

El cambiador exclusivo de 4 colimadores permite utilizar siempre el colimador óptimo, ya sea para aumentar la sensibilidad en la medida de elementos ligeros (por ejemplo, para el boro el colimador muy grueso de  $1,5^\circ$  de apertura) o la resolución en la medida de las tierras raras (por ejemplo, para el cerio el colimador muy fino de  $0,077^\circ$  de apertura). El cambiador de cristales dispone de 8 posiciones para colocar siempre el cristal analizador más apropiado para la aplicación del usuario (por ejemplo, para analizar el boro con un cristal artificial multicapa de 20 nm de valor  $2d$ ). Los modernos goniómetros de los espectrómetros secuenciales son de alta

precisión y tienen control electrónico individual de los círculos  $\theta$  y  $2\theta$  para el ajuste automático del aparato.

Utilizando un espectrómetro multicanal para el análisis elemental rápido y simultáneo de control de proceso y de calidad, la flexibilidad analítica está limitada a analizar un máximo de 28 elementos en materiales sólidos o pulverulentos. Esta limitación analítica se puede aceptar en aplicaciones de rutina continua de proceso que requieren una respuesta muy rápida para obtener los resultados analíticos o muy alta capacidad de muestras por hora. Todos los elementos desde el berilio hasta el uranio (dependiendo de la selección de canales fijos) se pueden analizar en poco segundos con una precisión alta, desde concentraciones de unos pocos ppm hasta un 100 %. La rutina analítica sencilla de "push-button", con regulación y control automático de todos los parámetros de medida, facilita el manejo también por técnicos de turno sin gran experiencia analítica. La capacidad analítica de los canales fijos se puede ampliar fácilmente equipando los espectrómetros simultáneos con uno o dos escaners para realizar análisis cualitativos o para complementar el rango de análisis cuantitativo de los canales fijos.

## 2.2 Manejo profesional y flexible de muestras

Los equipos analíticos de rayos X modernos satisfacen las necesidades del usuario tanto actuales como futuras por el sistema modular de cambiamuestras, ofreciendo siempre la solución más fácil y flexible para todos los conceptos de automatización. La unidad básica se puede transformar fácilmente en un cambiamuestras pequeño (8 posiciones) o grande (58 posiciones) con un acceso flexible y directo a la automatización de proceso. Esta flexibilidad supone una gran ventaja para todas las aplicaciones industriales donde se requiere la introducción de muestras de proceso por caminos definidos por el usuario, por ejemplo desde una cinta transportadora o un robot. Los cambiamuestras grandes, combinados con el manejo y control automático de complejas tareas de medida, aseguran una capacidad máxima de medidas no atendidas durante la noche o el fin de semana.

Para muestras similares, por ejemplo pastillas comprimidas, perlas o discos de cerámica o de vidrio, los espectrómetros modernos disponen de un cambiamuestras exclusivo e innovador para 100 muestras sin portamuestras (Fig. 4). En vez del transportador standard, el cambiamuestras utiliza una ventosa de vacío, garantizando un transporte seguro y directo de la muestra; de este modo, sólo se necesitan dos portamuestras para el transporte interno, ahorrando tiempo en el manejo de la muestra y dinero por el ahorro de portamuestras. Para muestras de proceso compactadas en anillos de acero, los cambiamuestras de los espectrómetros y difractómetros de proceso se pueden equipar con un brazo cambiador magnético para el manejo desde la cinta transportadora. Los conceptos innovativos de manejo de muestras facilitan la medida multisistema de la misma muestra por distintos equipos y métodos, por ejemplo determinar los elementos químicos y la estructura de la misma muestra de cerámica con el espectrómetro y con el difractómetro de rayos X.

## 3 Evaluación de datos

Modernos y potentes paquetes de programas analíticos para PC, de fácil manejo para el usuario, para control del equipo, edición y

evaluación de programas cualitativos y cuantitativos, así como para definición de tareas de medida, caracterizan el entorno del espectrómetro. La comunicación interactiva entre el equipo y el PC se consigue mediante una tarjeta de PC enchufable que asume el control del equipo durante la medida y la memorización de datos, mientras se pueden visualizar en el PC programas de edición, evaluación y diagnóstico.

Utilizando PCs modernos, los programas de parámetros fundamentales facilitan un cálculo rápido y sencillo de coeficientes de corrección ("alfas teóricos") de influencias interelementales (efectos matriciales) a partir de valores físicos fundamentales, como coeficientes de absorción y probabilidad de excitación secundaria. El método de parámetros fundamentales facilita realizar calibraciones universales sobre un amplio margen de concentraciones y es muy efectivo en caso de analizar muestras de silicatos de matriz compleja, como por ejemplo rocas, minerales y materiales cerámicos (ver apartado 4)

El moderno software analítico se caracteriza por su interfase de datos transparente y abierto, con lo que se abren posibilidades casi ilimitadas para una adaptación del sistema analítico a las exigencias del usuario, por ejemplo para la integración en redes informáticas modernas o la combinación con paquetes de software standard industrial (programas estadísticos para el control de proceso, etc.). Los resultados analíticos se pueden almacenar fácilmente en un fichero standard de formato LOTUS 1-2-3 o ASCII.

Desde hace unos años se ofrecen en el mercado programas precalibrados para ampliar fácilmente la rutina analítica con los espectrómetros de rayos X. Con los nuevos programas precalibrados se abre una nueva dimensión para el método analítico de fluorescencia de rayos X. El programa precalibrado SemiQuant de Siemens es más que cualitativo, más sencillo y rápido que cuantitativo y facilita análisis semicuantitativos de muestras de cualquier clase con un mínimo esfuerzo en su preparación utilizando los espectrómetros secuenciales de rayos X de Siemens. SemiQuant cuenta con la experiencia de nuestro laboratorio de aplicación y facilita el análisis de hasta 90 elementos desde el boro hasta el uranio en los diferentes materiales que pueden llegar a un laboratorio de FRX. Cualquier

material – sea trozo metálico, plástico granulado, fragmento de roca o aceite usado – es idóneo para este programa universal, determinando todos estos elementos en menos de 20 minutos. Las muestras se pueden preparar como perlas de fusión, comprimidos de polvo, líquidos o metales. Para el análisis semicuantitativo sirven también muestras extremadamente pequeñas, informes o sin preparación.

Los requerimientos para un análisis semi-cuantitativo varían desde una clasificación en componentes mayoritarios y minoritarios hasta resultados “casi” cuantitativos. El precio que hay que pagar por una universalidad absoluta de un programa semicuantitativo es cierta limitación en la exactitud de los resultados. Los resultados pueden ser casi cuantitativos en caso de analizar un vidrio macizo o un disco metálico, o una

clasificación química más o menos aproximada analizando muestras extremadamente pequeñas, no-tratadas e informes.

La calidad del análisis por FRX depende de la estadística de cuentas. Por tanto, la reducción del tiempo total de medida para conseguir un rápido análisis semi-cuantitativo está limitada por el requerimiento del usuario con respecto a la precisión esperada. Los cálculos de concentraciones en el análisis por FRX se basan en las intensidades de fluorescencia de una capa más o menos profunda en la superficie de la muestra, cuyo espesor puede variar, dependiendo del elemento y de la matriz, desde varios centímetros hasta algunas pocas capas de átomos. Por esta razón, la exactitud del análisis semicuantitativo depende también en gran parte de la calidad de la superficie.

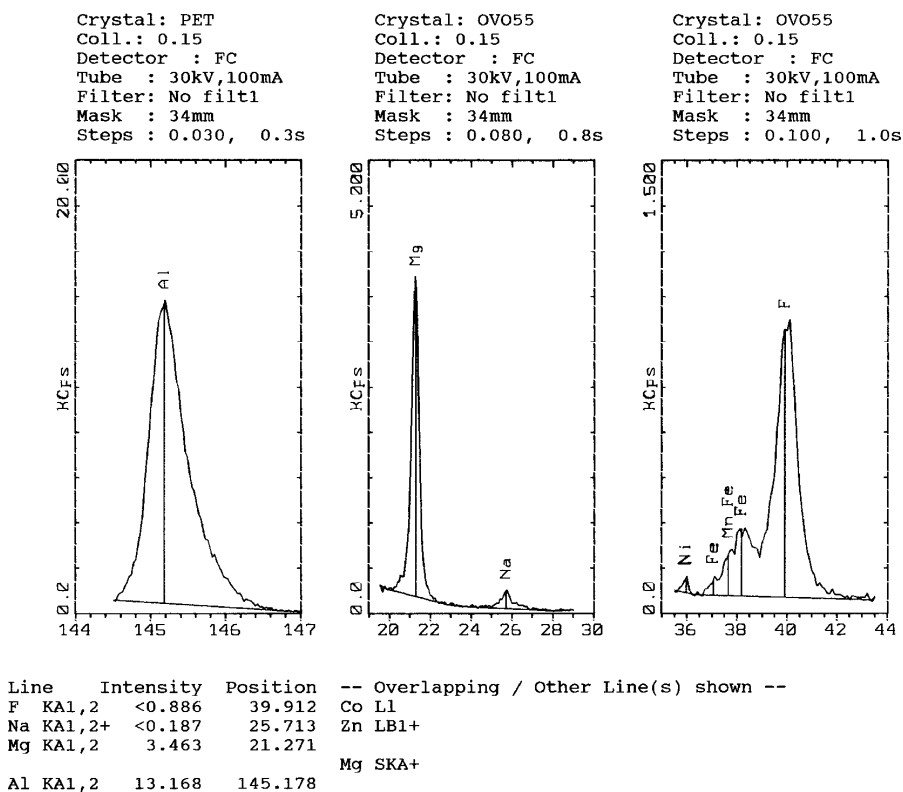


Fig. 5 El análisis semicuantitativo se basa en barridos rápidos con identificación automática de elementos y determinación de intensidades netas

Para los programas precalibrados de Siemens se han desarrollado nuevas estrategias de medida y de evaluación. SemiQuant determina las intensidades netas de las líneas de rayos X por medio de la rutina probada de barridos continuos con identificación automática de hasta tres líneas por elemento y cálculo del fondo a partir de la curvatura del espectro (Fig. 5). Por ello, SemiQuant es insensible frente a posibles interferencias. En los análisis semicuantitativos, el espectrómetro de Siemens siempre mide con una sensibilidad óptima. Una saturación del detector se reconoce automáticamente y las líneas correspondientes se miden con la corriente de tubo reducida. Las intensidades correctas se evalúan después automáticamente.

Los modernos menus "pull-up" del SemiQuant garantizan una operación fácil y segura. Todos los datos de preparación de muestra y las informaciones químicas de la misma se pueden introducir de forma muy flexible. Las concentraciones evaluadas se pueden comprobar fácilmente por la presentación integrada de barridos. La salida a impresora de las concentraciones es muy flexible y se define por el usuario según sus necesidades.

Otro ejemplo de los nuevos programas precalibrados es el programa Siemens GeoQuant que facilita el análisis cuantitativo preciso de materias geoquímicas en general, por ejemplo, rocas, arenas, arcillas, minerales, cenizas volátiles, etc. Este programa también puede ser muy útil para el control de calidad de materias primas en la industria cerámica y del vidrio.

#### 4 Aplicaciones específicas

La determinación cuantitativa de componentes mayoritarios, minoritarios y de trazas en materias primas (arcillas, caolín, feldespatos, arenas) y de productos intermedios (colorantes, fritas, esmaltes) y finales (cerámicas y vidrios especiales, refractarios, catalizadores), por análisis de FRX es un método muy establecido en el control de proceso y de calidad dentro de las industrias cerámicas y del vidrio. En este trabajo se quieren presentar más bien sólo algunas aplicaciones modernas en vez de las rutinas analíticas tradicionales.

Una de las aplicaciones modernas es el análisis optimizado de los elementos ligeros (apartado 2.1.1). Con el perfeccionamiento de la tecnología de espectrómetros durante los últimos años, el análisis de los elementos muy ligeros por FRX se aplica como una rutina rápida, fiable y altamente reproducible en la analítica cerámica y del vidrio. Ejemplos típicos son el análisis de boro en vidrio, colemanita o fritas, el análisis de nitrógeno en cerámica, carbón en caolín, etc. Espectrómetros modernos de rayos X llegan a determinar el contenido de boro en concentraciones inferiores a 500 ppm (Fig. 6).

El análisis por FRX de los elementos ligeros se basa en intensidades de fluorescencia de una capa que tiene el espesor de unos pocos átomos. Por esta razón, la exactitud del análisis depende en gran medida de la calidad de la superficie.

Para el análisis de materiales no-metálicos que requieren una precisión máxima, la conversión de una muestra pulverulenta a una perla de fusión, utilizando por ejemplo borato de litio como fundente, es un método universal y bien establecido para superar los efectos mineralógicos de inhomogeneidad y de tamaño granular. La preparación de una perla de fusión significa diluir la muestra con el fundente, que tiene una matriz más ligera. Por esta razón, se prefiere este método de preparación para reducir los efectos interelementales (efectos matriciales de absorción y de excitación secundaria)."

Los modernos y rápidos programas de parámetros fundamentales para PCs facilitan un cálculo sencillo y efectivo de coeficientes de corrección ("alfas teóricos") para compensar influencias interelementales (efecto matriz). Utilizando estos coeficientes de corrección se pueden realizar calibraciones universales y fiables sobre un amplio rango de concentraciones incluso para el análisis de muestras pulverulentas. La ventaja de los comprimidos de polvo es su corto tiempo de preparación y su coste reducido al no emplear fundentes. En caso de tener que analizar elementos muy volátiles, puede ser imprescindible trabajar con comprimidos de polvo. De todas formas es fundamental minimizar los efectos mineralógicos (que no se pueden evaluar o compensar matemáticamente) consiguiendo una molienda fina y cuidadosa. El

análisis de SiO<sub>2</sub> en silicatos (rocas, arenas, etc.) en forma de pastillas, por ejemplo, puede ser muy crítico. Pero controlando bien el tamaño granular (diámetro < 50 μm) y utilizando los parámetros fundamentales para la evaluación de los efectos de matriz se puede llegar a establecer una calibración fiable (Fig. 7).

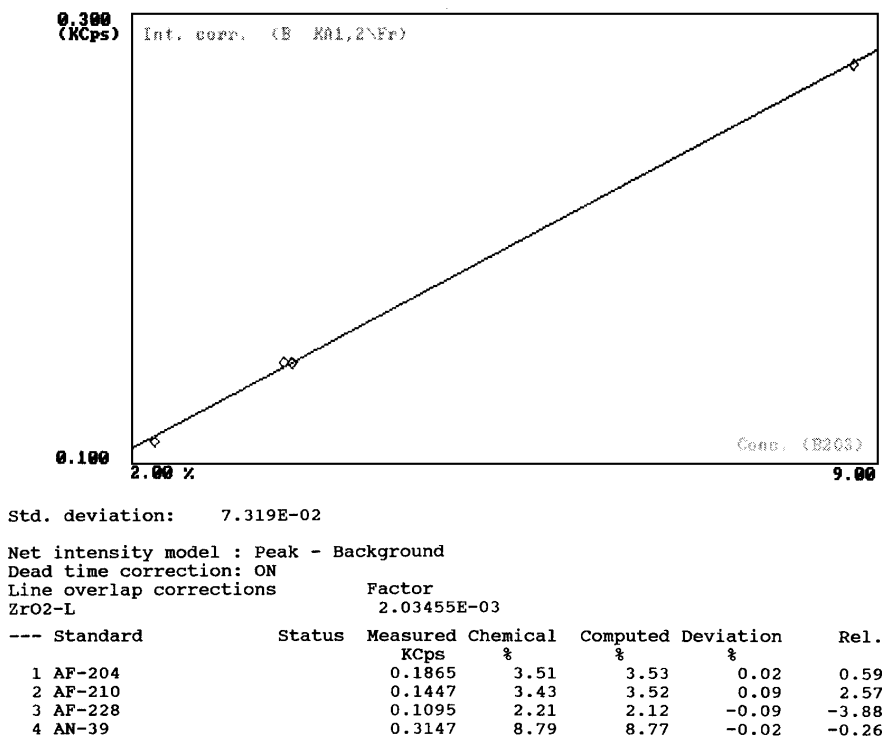


Fig. 6 Curva de calibración de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pastillas de fritas cerámicas (intensidades netas corregidas analizadas con el Siemens SRS 3000)

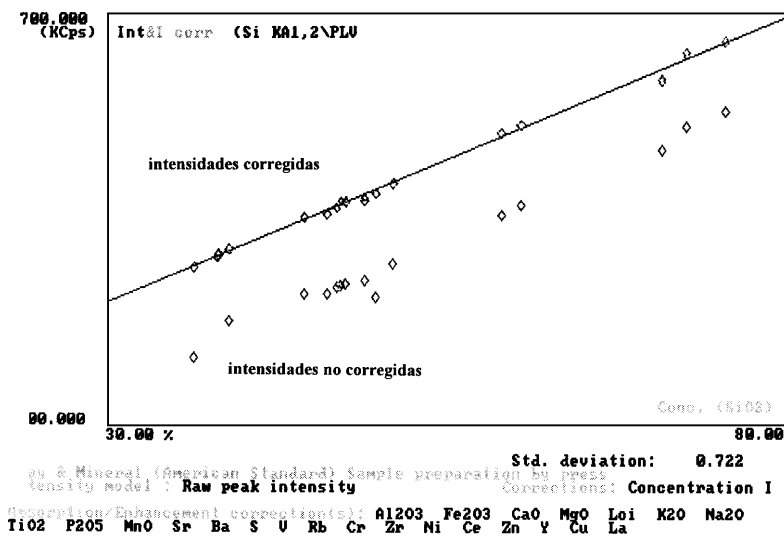


Fig. 7 Curva de calibración de SiO<sub>2</sub> en muestras geológicas (comprimidos de polvo) aplicando los parámetros fundamentales para la corrección de matriz

## Conclusión

El análisis moderno por rayos X es un método analítico muy flexible para el rango completo de análisis de estructuras (DRX) o de elementos químicos (FRX) en los laboratorios de investigación, desarrollo y de control de producción industrial de las industrias cerámicas y del vidrio. La preparación rápida y el bajo coste para la determinación de muestra/elemento compensan la inversión en un sistema analítico de rayos X en un plazo medio – sin olvidar las ventajas de un instrumento analítico rápido, de sencillo manejo y respetuoso con el medio ambiente.

Con las interfases transparentes y abiertas de los programas analíticos, combinadas con el concepto flexible de cambiamuestras, el sistema analítico de rayos X optimiza cualquier proyecto de automatización de proceso o de laboratorio a las exigencias empresariales. Los microprocesador de los equipos analíticos modernos de rayos X están equipados con una segunda interfase que ofrece todas las posibilidades reales, modernas y económicas de un teleservicio vía modem.

## 6 Bibliografía

OLIVER, G. J: X-ray fluorescence as an accurate method for the analysis of ceramic and allied materials.– InterCeram 30, 110-114, 1981.“

PLESCH, R.: X-ray fuorescence in the ceramic industry. – Siemens Analytical Application Note 233, 3 pp., 1977.“

STEFANOV, S. & BATSCHWAROV, S.: Keramik-Glasuren, Ceramic glazes. – Baverlag GmbH, Berlin 1988, ISBN 3-7625-2600-1, 470 pp.“

UHLIG, S. & MÜLLER, L.: Boron analysis in Ceramic and Glass Industries using wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis. – Siemens Analytical Application Notes 326, 6 pp., 1991.“

UHLIG, S. & MÜLLER, L.: News in XRF analysis of ceramic and glass. – 3rd Euro-Ceramics V.3, 1037-1042, Madrid 1993.

BRUKER AXS GMBH  
ANALYTICAL X-RAY SYSTEMS

D-76181 KARLSRUHE  
GERMANY

TEL. (+49) (721) 595-2888  
FAX (+49) (721) 595-4587  
<http://www.bruker-axs.de>

BRUKER AXS, INC.  
ANALYTICAL X-RAY SYSTEMS

6300 ENTERPRISE LANE  
MADISON, WI 53719-1173  
USA

TEL. (+1) (800) 234-XRAY  
TEL. (+1) (608) 276-3000  
FAX (+1) (608) 276-3006  
<http://www.bruker-axs.com>  
Email: [info@bruker-axs.com](mailto:info@bruker-axs.com)