

ANÁLISIS DE MUESTRAS CERÁMICAS DE TAMAÑO MUY PEQUEÑO POR WD-FRX

Gazulla, M.F.; Vicente, S.; Orduña, M.; Ventura, M.J.

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).

Universitat Jaume I. Castellón. España.

1. INTRODUCCIÓN

El análisis químico de muestras cerámicas de tamaño muy pequeño tiene especial interés en el análisis de impurezas halladas en materias primas, en el análisis de defectos en productos, contaminaciones, o simplemente, cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra. En muchos casos, el análisis químico de estas muestras permite determinar el origen de un determinado defecto. Hasta el momento, estas muestras de tamaño muy pequeño han sido analizadas por técnicas tales como: microscopía electrónica de barrido (MEB), microfluorescencia de rayos X (μ -FRX), espectrometría óptica de plasma acoplado inductivamente con ablación láser (láser-ICP-OES), etc. donde generalmente se realizan análisis cualitativos o semicuantitativos, y por ello, la información obtenida no es muy exacta, en parte porque en dichos métodos es difícil utilizar materiales de referencia que garanticen las medidas.

El objetivo de este trabajo ha sido desarrollar una serie de métodos de preparación de muestra y de medida que permitiera el análisis cuantitativo, preciso y exacto de muestras de tamaño muy pequeño mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX), y con ello, poder caracterizar una serie de muestras que por su pequeño tamaño sólo podrían ser analizadas por MEB, μ -FRX, láser-ICP-OES, etc., con la finalidad de disponer de resultados precisos y exactos y ampliar las posibilidades de caracterización química de materiales que presentan los laboratorios que únicamente disponen de WD-FRX.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio se ha trabajado con diferentes tipos de materiales: muestras en polvo (impurezas halladas en arcillas, feldespatos, calizas, arenas silíceas, fritas y esmaltes cerámicos) así como piezas cerámicas con defectos visibles en su superficie.

El estudio se ha desarrollado analizando las diferentes etapas del análisis: la preparación de la muestra y el proceso de medida, donde se han buscado las condiciones óptimas.

Para la preparación de las perlas, se diseñó un molde de Pt/Au (A - Figura 1) de 6 mm de diámetro, de tal forma que las perlas pudieran ser medidas con el dispositivo que se muestra en la Figura 1 (B).



Figura 1: Moldes diseñados para la preparación de perlas (A) de 6 mm de diámetro y portamuestras para la medida por WD-FRX

Las variables estudiadas en la preparación de las muestras en forma de perlas fueron: cantidad de muestra, relación muestra/fundente, cantidad de antiadherente y condiciones de fusión (tiempo y temperatura).

En el análisis de superficies, para la preparación de las muestras, se disponía de una broca de 6mm de diámetro (figura 2), de forma que se aislaron zonas con defecto y sin defecto de una misma pieza.



Figura 2. Muestras y broca de 6 mm para la obtención de muestras de superficies cerámicas

Las condiciones de medida (línea analítica, cristal, detector, potencia del tubo (voltaje e intensidad) y tiempo de medida) fueron optimizadas para cada uno de los elementos analizados: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, P, Zr, Ba, Pb, Pr, Zn, Hf, Sr, Pr, Co, Ni, Sn, Cr, V y La.

Se han desarrollado tres métodos de medida: dos para muestras en polvo (uno para materias primas y otro para fritas y esmaltes) y un tercero para el análisis de superficies. Los dos primeros han sido establecidos mediante la construcción de curvas de calibrado utilizando materiales de referencia y el análisis de superficies mediante un método a través de parámetros fundamentales utilizando el programa Uniquant.

Para llevar a cabo la calibración y la validación de los métodos desarrollados, se ha utilizado un conjunto de materiales de referencia suministrados por: National Institute of Standards and Technology – NIST (EEUU), Bureau of Analysed Samples – BAS (UK), National Research Centre for Certified Reference Materials GBW (China), Instituto de Pesquisas Tecnologicas (Brasil), CRPG, ANRT y GIT-IWG Geostandards (Francia), Canadian Center for Mineral and Energy Technology – CANMET (Canadá), SA Bureau of Standards – SABS (Republic of South Africa), Bundesanstalt für Materialprüfung – BAM (Germany), Merck, Alfa-Aesar y Sigma-Aldrich.

3. RESULTADOS

Las condiciones óptimas halladas para la preparación de perlas se detallan en la tabla 1.

Tipo de material	Cantidad de muestra (g)	Relación muestra/fundente	Cantidad de antiadherente (mL)	Condiciones de fusión		Resultado
				t (min)	T (°C)	
Materias primas	0,0600	1:10	0,25	10	1100	✓
	0,0300	1:10	0,25	10	1100	✓
	0,0250	1:10	0,20	5	1100	✓
	0,0150	1:10	0,20	5	1100	✓
	0,0150	1:10	0,20	3	1100	✓
	0,0100	1:10	0,20	3	1100	X
Fritas y esmaltes	0,0200	1:15	0,20	5	1100	✓
	0,0150	1:15	0,20	3	1100	✓
	0,0100	1:15	0,20	3	1100	✓
	0,0085	1:15	0,20	3	1100	x

Tabla 1. Condiciones óptimas para la preparación de perlas de 6mm de diámetro

Hay que señalar que con la nueva preparación de muestra, se obtuvieron límites de detección y cuantificación bajos, con una reducción superior a 30 veces la cantidad de muestra, ya que se ha pasado de pesar 0,5000-0,4000 g para la preparación de las perlas de 27 mm de diámetro, a pesar 0,0150-0,0100 g de muestra para las perlas de 6 mm de diámetro.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al medir la superficie de una pieza, midiendo la parte con defecto y sin defecto.

Óxidos (%)	Pieza A Parte sin defecto	Pieza A Parte con defecto
SiO ₂	59,9	58,5
Al ₂ O ₃	8,8	8,6
Fe ₂ O ₃	0,10	2,33
CaO	8,26	7,80
MgO	2,46	2,41
Na ₂ O	2,98	2,83
K ₂ O	2,69	2,43
TiO ₂	<0,01	<0,01
ZrO ₂	6,53	6,27
BaO	<0,01	<0,01
PbO	<0,01	<0,01
ZnO	6,03	6,22
HfO ₂	0,12	0,10
P ₂ O ₅	0,16	0,16
SrO	0,05	0,04
SnO ₂	1,87	1,75
Cr ₂ O ₃	0,01	0,32

Tabla 2. Análisis de la Pieza A

En los resultados obtenidos en el análisis químico de las partes sin defecto y con defecto de la pieza A, se observa que el defecto está formado por un compuesto de Fe y Cr, lo cual indica que éste puede ser un tipo de acero adherido a la superficie de la pieza.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico de cuatro piezas correspondientes a dos formulaciones de un mismo esmalte, dos que presentaban diferente acabado superficial (Piezas 1 y 2), y dos que presentaban una diferencia apreciable de tonalidad (Piezas 3 y 4).

Óxidos	PIEZA 1 Superficie con esmalte "bueno"	PIEZA 2 Superficie con esmalte "malo"	PIEZA 3 Pieza azul Tono 1	PIEZA 4 Pieza azul Tono 2
SiO ₂	54,6	55,7	54,1	53,6
Al ₂ O ₃	7,4	6,5	7,0	8,0
Fe ₂ O ₃	0,11	0,09	0,09	0,10
CaO	9,3	9,4	9,3	9,0
MgO	2,35	2,35	2,35	2,1
Na ₂ O	0,49	0,55	0,49	0,50
K ₂ O	3,4	3,9	3,4	3,4
ZrO ₂	6,35	6,30	6,32	6,25
ZnO	11,2	11,1	11,1	11,4
HfO ₂	0,13	0,13	0,13	0,13
P ₂ O ₅	0,18	0,22	0,18	0,17
Co ₃ O ₄	<0,01	<0,01	1,2	1,8

Tabla 3: Resultados obtenidos en el análisis de las superficies cerámicas

Los resultados obtenidos en las piezas 1 y 2 muestran una diferencia considerable en los valores de Al₂O₃ y de K₂O, lo cual se dedujo que era debido a que en la formulación del esmalte de la pieza 2, en lugar de utilizar caolín se había utilizado feldespato potásico.

Los resultados obtenidos para las piezas 3 y 4 muestran diferencias en la concentración de Al₂O₃, Co₃O₄ y ZnO lo cual puede ser atribuible a una diferencia en la cantidad de pigmento añadida y la relación entre el exceso de Al₂O₃, Co₃O₄ y ZnO, coincide con la fórmula del pigmento (Co,Zn)Al₂O₄, por lo que se comprobó que efectivamente había habido un error en la proporción de pigmento añadido.

4. CONCLUSIONES

Se ha establecido una serie de métodos para llevar a cabo el análisis químico por WD-FRX de materiales cerámicos, con una cantidad de muestra muy pequeña. En el caso de muestras en polvo donde la preparación de la muestra es en forma de perlas, la cantidad de muestra necesaria para las muestras de materias primas cerámicas es de 0,0150 g, y se ha utilizado una relación muestra:fundente de 1:10. Para el análisis de fritas y esmaltes la cantidad de muestra necesaria es de 0,0100 g, y la relación muestra: fundente que se ha utilizado es 1:15. Con ello, se ha experimentado una reducción entre 30 y 40 veces el tamaño de muestra necesario para realizar un análisis químico por WD-FRX.

Los valores hallados para el límite de detección, el límite de cuantificación y las incertidumbres de las medidas son bajos y semejantes a los valores hallados por el método habitual para el cual es necesaria una cantidad de muestra mayor, con lo que se amplía el campo de aplicación de la WD-FRX.

También se ha establecido un método para el análisis de determinados defectos en superficie cuando éstos son claramente visibles, tales como los originados por un error en la formulación de un esmalte, tanto por dosificación inadecuada, como por un error en una materia prima, o un defecto originado por una determinada impureza.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de la Mediana y Pequeña Industria Valenciana dentro del programa de Investigación, Desarrollo e Innovación, a través del proyecto IMIDIC 2009/2 y IMIDIC 2010/75 dentro del Plan de centros de servicios a empresas, Institutos Tecnológicos de REDIT, a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea.