Caracterización mineralógica de materias primas cerámicas por métodos cuantitativos de difracción de rayos x

M. M. REVENTÓS¹, J. V. CLAUSELL¹, V. ESTEVE², J. M. DELGADO², L. E. OCHANDO¹, J. RIUS³, F. MARTÍ⁴, J. M. AMIGÓ¹

¹ Departament de Geologia, Universitat de València, Burjassot (Valencia); ² Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I, Castelló; ³ Institut de Ciència dels Materials, C.S.I.C., Bellaterra (Barcelona); ⁴ Laboratorio Central, Nalda S.A., Almassera (Valencia).

El objetivo de este trabajo es la caracterización de fases minerales presentes en materias primas utilizadas en la industria cerámica. Para ello se utilizan dos métodos cuantitativos basados en la difracción de rayos X, el método de Rietveld y un método sin estándar. Los resultados obtenidos por difracción rayos X de estos materiales policristalinos se comparan con los correspondientes análisis químicos y la composición normativa calculada. La precisión y reproducibilidad de los resultados obtenidos, en concordancia con los del análisis químico, son una de las más importantes ventajas de la difracción cuantitativa que facilitan su utilización en la industria cerámica en el control de las fases minerales presentes en las materias primas.

Palabras clave: materias primas cerámicas, cuantitativa por difracción de rayos X, composiciones mineralógicas reales y normativas

Mineralogical characterization of ceramic raw materials by powder quantitative X-ray diffraction methods

The aim of this work is to characterize mineral phases present in raw material employed in the ceramics industry. In this way, two quantitative X-ray diffraction methods have been used, the Rietveld and the standardless methods have been used. The results obtained by X-ray diffraction of these polycrystalline materials are compared with the corresponding chemical analyses and calculated normative composition. Precision and reproducibility of obtained results, in agreement with chemical analysis, are one of the most important advantage of quantitative X-ray diffractometry, as well as do easy their employ in the ceramic industry to control mineral phases present in raw materials.

Keywords: ceramic raw materials, quantitative X-ray diffraction, actual and normative mineralogical compositions

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos son adecuados para el análisis cuantitativo de fases por las técnicas convencionales de difracción de rayos X, ya que la mayor parte de las fases minerales de interés tecnológico presentes en estos materiales policristalinos tienen estructuras cristalinas bien conocidas.

Uno de los principios básicos del análisis de mezclas por difracción de rayos X es que las intensidades integradas de las reflexiones de una fase en un material policristalino están relacionadas con su abundancia en la mezcla (1). Una de las principales aplicaciones es la cuantificación de fases cristalinas (y eventualmente de fases amorfas), que se viene utilizando desde los años treinta, a pesar de que en algunos casos es difícil disponer de patrones puros de las fases presentes en el material a estudiar, lo que ha hecho que esta técnica analítica no se utilice tan extensamente como cabría esperar.

De los diferentes métodos cuantitativos basados en la difracción de rayos X (2), nos vamos a centrar inicialmente en este trabajo en la importante contribución del denominado método de Rietveld (3,4) originalmente creado para refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones de materiales policristalinos, y posteriormente extendido a datos de difracción de rayos X convencionales (5,6,7). Este método ofrece como posibilidad la determinación cuantitativa o semicuantitativa de fases en materiales multicomponentes (8-18). La aplicación del método de Rietveld ha representado un avance en el análisis cuantitativo

de fases ya que efectúa un ajuste global del perfil del espectro de difracción, lo que representa una cierta ventaja respecto a los métodos clásicos que consideran, generalmente, una (o unas pocas) reflexiones para cada fase a cuantificar, ofreciendo en general una mayor precisión y menores fuentes de error, y además no precisa de patrón interno si todas las fases presentes son cristalinas.

Dado que el método de Rietveld es básicamente un proceso de refinamiento estructural (19), cuando no se conoce la estructura cristalina de las fases implicadas en el análisis cuantitativo, aunque sea de forma aproximada, este método no puede utilizarse. En esos casos, se pueden usar los métodos sin estándares (*standardless method*) que utilizan las intensidades difractadas no solapadas (1) y los factores de absorción de las fases presentes en la mezclas policristalinas (2,20,21).

El objetivo de este trabajo es mostrar como los métodos cuantitativos de difracción de rayos X permiten una rápida caracterización y análisis cuantitativo de algunas materias primas utilizadas en la obtención de porcelanas cerámicas. Para ello, se han utilizado los dos métodos de análisis cuantitativo comentados anteriormente, el método de Rietveld y un método sin estándar. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de la composición cuantitativa de estos materiales policristalinos se compara con la composición normativa calculada a partir de los correspondientes análisis químicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Identificación de las materias primas

2.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO

Los materiales analizados corresponden a distintas materias primas comerciales de diferente pureza. Los análisis químicos se han realizado con perlas obtenidas por fusión con metaborato de litio en una relación 1:10 utilizando una perla-dora Claisse. Los datos analíticos han sido determinados con un espectrómetro secuencial Bruker SRS-3000. Los resultados se muestran en la Tabla I.

2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los datos de difracción de rayos se han obtenido a partir de material molido, secado en estufa y pasado por un tamiz de 60 μm de luz de malla. Las muestras fueron prensadas manualmente en portamuestras estándar. Los diagramas de polvo fueron registrados a temperatura ambiente (22 ± 2 °C) con un difractómetro Bruker D5000 (radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ obtenida con un monocromador secundario de grafito, detector de centelleo, rendija divergente 0.2 mm, rendija receptora 2 mm, rendija dispersora 0.6 mm, 40 kV, 30 mA) de geometría Bragg-Brentano.

Las intensidades difractadas fueron recogidas en un intervalo entre 5 y $90^\circ(2\theta)$ con incrementos de paso de $0.02^\circ(2\theta)$ y un tiempo de conteo de 10 seg por cada paso. El goniómetro era controlado por el sistema de programas DIFFRAC plus para Windows NT suministrado por Bruker/Socabim.

El análisis cuantitativo de las fases presentes en las materias primas se realizó con una versión modificada (22) del programa DBW3.2 (8,23). En el programa DBW3.2 cuando todas las fases cristalinas están presentes, los porcentajes en peso absolutos de cada una de las fases presentes es 100%. Cuando hay presencia de fase amorfa o de impurezas cristalinas no identificadas en la muestra estudiada, estos porcentajes pueden determinarse añadiendo una cantidad conocida de una fase cristalina como estándar interno. La diferencia entre el 100% y el total de las abundancias absolutas representaría la cantidad de fase vítrea o de impurezas cristalinas no detectadas.

En todos los casos el refinamiento de Rietveld ha implicado la variación secuencial del factor de escala, de los parámetros FWHM, de los coeficientes de la función Pearson VII utilizada, y de la corrección del desplazamiento del cero. En el curso del refinamiento, las posiciones atómicas, los factores de ocupación y los factores de temperatura de las diferentes fases cristalinas fueron fijados utilizándose parámetros estructurales, en algunos casos aproximados, tomados de la literatura.

Simultáneamente se han analizado cuantitativamente estas materias primas utilizando una versión modificada del programa MENGE, método cuantitativo sin estándar, desarrollado por Rius (21), el cual no precisa de información estructural de las fases cristalinas, solo las intensidades difractadas y los factores de absorción calculados del material policristalino. Para cada fase identificada en los diferentes materiales se utilizaron las áreas de reflexiones que no presentaban solapamiento. En todos los cálculos, los factores de absorción de las fases se determinaron a partir de los coeficientes de absorción que pueden encontrarse en las *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III. Siendo estos valores para los minerales identificados los siguientes: cuarzo (Q) = 34.40, caolinita (K) = 30.20, mullita (Mul) = 33.70, corindón (C) = 31.10, microclina (Mi) = 48.40, albita (Ab) = 37.30 y moscovita (*illita*) (I) = $42.60 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO (% EN PESO)

	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
SiO ₂	67.10	65.50	50.82	55.10	0.26	47.50	62.90
Al ₂ O ₃	17.70	22.10	34.11	41.00	99.60	43.60	27.20
TiO ₂	---	1.35	0.13	0.07	---	0.50	0.56
Fe ₂ O ₃	---	0.63	0.37	0.80	---	0.39	0.46
CaO	0.14	0.11	0.13	---	0.07	0.15	0.27
MgO	---	0.44	0.59	0.34	---	0.31	---
Na ₂ O	2.79	0.53	0.59	---	---	---	0.82
K ₂ O	12.40	2.16	0.63	2.57	0.07	3.25	2.51
C.t.*	0.58	0.71	---	---	---	---	---
P.c.**	0.28	6.45	12.64	0.16	---	4.39	5.28
Total	100.99	99.98	100.01	100.04	100.00	100.09	100.00

* Componentes traza; ** Pérdida por calcinación

TABLA II. PORCENTAJES DE FASES OBTENIDOS POR MÉTODOS CUANTITATIVOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X COMPARADOS CON LA COMPOSICIÓN MINERAL NORMATIVA BASADA EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

	Q	K	Mul	C	Mi	Ab	I	Rwp
S10 (feldespato potásico)								
Rietveld	9.31	---	---	---	63.98	26.72	---	47.6
MENGE	12.50	---	---	---	60.50	27.00	---	
Norma	3.36	---	---	---	73.39	23.58	---	
S11 (arcilla)								
Rietveld	64.46	15.56	---	---	---	---	17.65	21.2
MENGE	70.00	18.30	---	---	---	---	11.70	
Norma	41.08	39.82	---	---	---	---	19.10	
S12 (caolín)								
Rietveld	13.18	86.81	---	---	---	---	0.01	68.9
MENGE	12.50	87.50	---	---	---	---	0.00	
Norma	11.04	83.46	---	---	---	---	5.50	
S13 (moloquita)								
Rietveld	---	---	99.63*	---	---	---	---	40.3
MENGE	41.90	1.10	56.20	---	---	---	---	
Norma	38.69	1.29	56.23	---	---	---	---	
S14 (alúmina)								
Rietveld	---	---	---	99.99	---	---	---	43.9
MENGE	---	---	---	99.99	---	---	---	
Norma	---	---	---	99.61	---	---	---	
S15 (pasta aluminosa)								
Rietveld	33.59	13.21	1.01	40.87	11.33	---	---	35.0
MENGE	39.40	16.70	0.40	33.10	10.40	---	---	
Norma	29.08	12.91	0.85	34.36	18.90	---	---	
S16 (pasta sílicea)								
Rietveld	58.83	25.13	3.12	---	---	12.62	0.31	40.2
MENGE	60.90	28.10	1.00	---	---	9.90	0.20	
Norma	35.40	19.35	3.83	---	---	6.80	11.77	

*Aplicando el método de Rietveld con estándar interno (ZnO), la composición obtenida ha sido la siguiente: fase vítrea (59.29 %) y mullita (40.56 %).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Por medio del análisis por difracción de rayos X, se ha identificado cuarzo (33-1161), caolinita (6-0221), mullita (15-0776), corindón (42-1468), microclina (22-0675), albita (9-0466) y moscovita (*illita*) (6-263). Excepto en la muestra S13 (moloquita) no ha sido identificada ninguna otra fase amorfa en estas materias primas.

Los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos (Tabla II) por medio del método de Rietveld (Figura 1) y el programa MENGE se comparan con la norma CIPW (24) que utiliza una composición mineral teórica basada en los análisis químicos dados en la Tabla I.

Figura 1.- Refinamiento de Rietveld final de la materia prima S11 formada por una mezcla policristalina de cuarzo, caolinita y moscovita (*illita*). Línea de puntos = perfil observado. Línea continua = perfil calculado. Marcadores verticales = posición de las reflexiones de Bragg. Línea inferior = perfil diferencia.

En general, los porcentajes de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O y Na_2O están relacionados con la presencia de feldespatos y caolinita. El resto de K_2O a micas (moscovita). Finalmente, el resto de SiO_2 con el cuarzo. Como la moscovita es una fase mineral no considerada en el cálculo de la norma CIPW se ha utilizado el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{proporción molecular de } \text{K}_2\text{O} &= f + m \\ \text{proporción molecular de } \text{Al}_2\text{O}_3 &= f + 3m \end{aligned}$$

donde f = porcentaje de feldespatos y
 m = porcentaje de moscovita.

En algunos de los materiales estudiados, por ejemplo la muestra S13, se consideró inicialmente totalmente cristalina pero este resultado no era coherente con la composición mineral teórica calculada a partir del análisis químico, que indicaba la presencia de sílice. Los resultados que se indican en la Tabla II obtenidos por el método de Rietveld utilizando un estándar interno nos indican que existe un alto porcentaje de fase amorfa, que de acuerdo con el análisis químico debe corresponder a sílice. Una de las ventajas del método de Rius (21) es que permite cuantificar el área correspondiente al halo de un componente amorfo, pero una de las limitaciones del análisis cuantitativo de fases sin estándares es la necesidad de trabajar con un número suficiente de muestras para asegurar la validez estadística del método de mínimos cuadrados utilizado. Tanto en el método de Rietveld como en el de Rius hay que considerar otras posibles causas de error, como pueden ser la orientación preferente (que afecta más al método de Rius que al de Rietveld, ya que este último utiliza todo el espectro de difracción minimizando el problema), la presencia de material amorfo (como se ha visto en la muestra S13), errores relacionados con variaciones en los factores de absorción utilizados, y finalmente, la variabilidad en la composición química de las fases minerales (soluciones sólidas, sustituciones atómicas,...); que pueden afectar en particular a las intensidades difractadas, y en consecuencia, a los porcentajes calculados.

El residual Rwp obtenido por el método de Rietveld es

aparentemente alto (20-40 %) si lo comparamos con los residuales obtenidos con otros programas, sin embargo esto es debido a que la definición de Rwp utilizada por el programa DBW3.2 ($Rwp = \sum \{w(i) [I_{obs}(i) - I_{calc}(i)]^2\}$) es diferente respecto a la utilizada en otros de programas de Rietveld (por ejemplo, FULLPROF). No obstante hay que recordar que este residual de perfil ponderado, Rwp, minimiza la diferencia entre las intensidades observadas en relación a las calculadas, pero el algoritmo utilizado para el análisis cuantitativo de fases es más sensible al factor de escala que a otros parámetros de perfil (FWHM, fondo, orientación preferente, etc.) (25). En el caso de la muestra S12, caolín, el valor $Rwp = 68.9$ puede deberse a no poder eliminar completamente los efectos de orientación preferente debidos a la estructura laminar de la caolinita, lo que no afecta a los resultados cuantitativos obtenidos (8), como puede comprobarse al utilizar el método de Rius que da valores porcentuales similares.

Si bien los métodos de difracción de rayos X (Tabla II) pueden conducir a unas pequeñas discrepancias con relación a los datos químicos (Tabla I), sobretudo en fases minoritarias, la mayor rapidez de estos análisis así como la información de fases presentes que estos métodos proporcionan hacen de ellos una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales cerámicos. Algunas de estas diferencias entre los datos de difracción y los químicos pueden explicarse por la posible variabilidad estructural de las composiciones químicas o la existencia de soluciones sólidas entre ciertas fases minerales (feldespatos y filosilicatos), no tenidas en cuenta en el modelo teórico inicial.

En algunos casos la composición mineral real correspondiente a materias primas geológicas está estrechamente relacionada con la norma CIPW, pero en otros casos, el acuerdo entre las fases minerales presentes y las calculadas no es tan bueno; en parte por que en el cálculo de la norma no se incluyen minerales hidratados ni soluciones sólidas, y no todos los grupos minerales están representados en la lista de minerales estándar (26).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto 1DF97-0405 MAT con cargo a fondos FEDER-CICYT.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, pp. 505-565. Wiley, New York (USA) 1974.
2. L.S. Zevin, G. Kimmel. *Quantitative X-ray Diffractometry*, pp. 181-204. Springer, New York (USA) 1995.
3. H.M. Rietveld. «Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement». *Acta Crystallographica* 22, 151-152 (1967).
4. H.M. Rietveld. «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures». *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71 (1969).
5. R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. Von Dreele. «Application of the pattern fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns». *Journal of Applied Crystallography* 10, 262-269 (1977).
6. D.B. Wiles, R.A. Young. «A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns». *Journal of Applied Crystallography* 14, 149-151 (1981).
7. J.E. Post, D.L. Bish. «Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data», pp. 277-308 en *Modern powder diffraction*. Eds. D.L. Bish, J.E. Post, Reviews in Mineralogy 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C. (USA) 1989.
8. D.L. Bish, S.A. Howard. «Quantitative phase analysis using the Rietveld method». *Journal of Applied Crystallography* 21, 86-91 (1988).
9. J. Rodríguez-Carvajal. «El método de Rietveld: análisis estructural en difrac-

- ción por muestras policristalinas». Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura 65, 571-609 (1989).
10. J. Rodríguez-Carvajal. «A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis», pp. 127-128 en *Powder Diffraction*, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse (France) 1990.
 11. R.L. Snyder, D.L. Bish. «Quantitative analysis», pp. 101-144 en *Modern powder diffraction*. Eds. D.L. Bish, J.E. Post, Reviews in Mineralogy 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C. (USA) 1989.
 12. I.C. Madsen, R.J. Finney, R.C.A. Flann, M.T. Frost, B.W. Wilson (1991): «Quantitative analysis of high-alumina refractories using X-ray powder diffraction data and the Rietveld method». Journal of the American Ceramic Society 74(3), 619-624.
 13. J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel. «FULLPROF98 and WINPLOTR: New Windows 95/NT applications for diffraction». Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter 20, 35 (1998).
 14. A.F. Gualtieri, E. Mazzucato, P. Venturelli, A. Viani. «Determination of nickel(II) oxide in ceramic pigments by in situ X-ray diffraction quantitative analysis». Journal of the American Ceramic Society 82(9), 2566-2568 (1999).
 15. V. Esteve, L.E. Ochando, M.M. Reventós, G. Peris, J.M. Amigó. «Quantitative phase analysis of mixtures of three components using Rietveld and Rius standardless methods». Crystal Research and Technology 35(10), 1183-1192 (2000).
 16. A. Altomare, M.C. Burla, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi. «Quanto: A Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures». Journal of Applied Crystallography 34, 392-397 (2001).
 17. I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, L.M.D. Cranswick, Th. Lwin. «Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative phase analysis: samples 1a to 1h». Journal of Applied Crystallography 34, 409-426.
 18. J.M. Amigó, J. Bastida, V. Esteve, C. Miravittles, L.E. Ochando, M.M. Reventós, J.M. Delgado, J. Rius. «Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis of some Feldspars used as Raw Material in Ceramics». Materials Science Forum 378-381, 696-701 (2001).
 19. W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher. «Introduction», pp. 1-12 en *Structure Determination from Powder Data*. Eds. W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, IUCr Monographs on Crystallography 13, Oxford University Press, New York (USA) 2002.
 20. A. Herrero, J. Rius, F. Plana. «La austenita retenida en capas cementadas. Comparación entre los métodos de cuantificación metalográficos y por difracción de rayos X». Revista Técnica Metalúrgica 255, 9-18 (1983).
 21. J. Rius, F. Plana, A. Palanques. «A standardless X-ray diffraction method for the quantitative analysis of multiphase mixtures». Journal of Applied Crystallography 20, 457-460 (1987).
 22. V. Esteve. «Metodología y técnicas analíticas para el estudio y caracterización del particulado mineral del aerosol atmosférico de Castellón». Tesis doctoral, Universitat de València, 1995.
 23. D.L. Bish, J.E. Post. «Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method». American Mineralogist 78, 932-940 (1993).
 24. C.S. Hutchison. «Laboratory Handbook of Petrographic Techniques», pp. 414-426, Wiley-Interscience, New York (USA) 1974.
 25. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi. «Rietveld refinement guidelines». Journal of Applied Crystallography 32, 36-50 (1999).
 26. A.H. Brownlow. «Geochemistry», pp. 365-370, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (USA).

Recibido: 20.02.02

Aceptado: 13.09.02