Materiales de Construcción Vol. 22, nº 146
Abril, mayo, junio de 1972

617-124

El control químico en la industria del cemento

Su importancia

LUIS JIMENEZ ORTEGA
Licenciado en Ciencias

Dada la gran importancia que hoy día presenta EL CEMENTO, y el rápido aumento que su producción ha experimentado en estos últimos lustros, tanto en el ámbito nacional, como mundial, no es extraño el particular interés que se ha puesto en el control de los diversos productos que intervienen o resultan en las diferentes etapas que tienen lugar durante su proceso de fabricación. Este interés tiene como objetivo el conseguir una buena calidad del producto terminado, y lograr que su repercusión sobre el coste sea lo más inferior posible, a fin de estar en una primera línea dentro del terreno competitivo comercial.

La caracterización adecuada y oportuna de las materias primas utilizadas (calizas y arcillas), para una correcta dosificación de las mismas, así como la de los productos que se originan a lo largo del proceso de fabricación (crudo, clínker, cemento), obliga además de una serie de ensayos de tipo puramente físico, a la verificación de la composición química de los mismos durante el proceso de fabricación para poder corregir, sobre la marcha, las desviaciones a que pueden dar origen divergencias de la composición química de aquéllas. Ello tiene enorme interés por las elevadas saturaciones en cal con que en estos momentos se dosifican los crudos, pues un ligero exceso de aquélla puede dar origen a la presencia en el producto terminado de cal libre que, como se sabe, puede dar lugar a procesos expansivos, origen de la destrucción de la obra construida con los mismos.

A la vista de todo ello, y dado el gran número de ensayos/día que hay que realizar, se comprende la amplia aceptación que dentro de la industria productora del cemento ha tenido y tiene la técnica analítica de "fluorescencia de rayos X" para estos ensayos de control. Las principales características de los equipos que se basan en esta técnica son la gran rápidez con que se obtienen los datos requeridos y la precisión de los mismos, ya que el dominio de concentraciones de los elementos a ensayar hace de la fluorescencia de rayos X la técnica más adecuada para su utilización, siendo por ello competitiva y, generalmente, superior a la "espectrometría de emisión".

Si se hace una comparación frente a las técnicas convencionales (gravimetrías, volumetrías, etc.), la fluorescencia de rayos X ofrece la ventaja de no precisar tan numeroso personal, además de poder realizar un gran número de ensayos, con rapidez en los resultados y con una precisión suficiente o, incluso, superior en algunos casos a la lograda con las técnicas apuntadas.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Por otro lado, la introducción de errores debidos al factor humano queda minimizada, y la constancia de los datos obtenidos (registros gráficos o mecanográficos) para una posterior comprobación, si se desea, permite prácticamente el control de la producción sobre la marcha y el establecimiento de estudios de tipo estadístico del producto obtenido. Si a estos factores se añade el escaso tiempo que requiere la ejecución de un ensayo y el número de éstos que es factible realizar, fácilmente se comprenderá que hoy en día la fluorescencia de rayos X sea una técnica universalmente adoptada.

Como toda técnica analítica físico-química (espectrometría de emisión, fotocolorimetría, absorción atómica, etc.), la fluorescencia de rayos X requiere establecer sus correspondientes curvas de calibrado o trabajo para la determinación cuantitativa de cada uno de los elementos a ensayar. A tal fin, se ha de disponer de las oportunas muestras patrón o tipo, de características, tanto químicas como físicas, lo más similares posible a las futuras muestras problema a analizar. Esto y la bondad de las características propias del equipo utilizado, es lo que más influye en la obtención de unos resultados correctos, tanto mejores en sus parámetros estadísticos (desviación standard, coeficiente de variación, etc.), cuanto mayor sea la atención puesta en el proceso de preparación de las muestras objeto de ensayo y en la elección del equipo y programa analítico adecuado en cada caso.

Puesto que la preparación de las muestras patrón exige una severa comprobación de su composición química, por métodos analíticos convencionales o por otras técnicas analíticas instrumentales, que requieren un tiempo generalmente largo para su ejecución y una destrucción del producto ensayado, habrá que considerar la importancia que tiene el poder CONSERVAR las muestras patrón que se obtengan, y la ventaja que presenta la fluorescencia de rayos X al no implicar un desgaste posterior de las mismas por mucho que se empleen en ensayos de comprobación o reestablecimiento de las curvas de trabajo obtenidas en principio.

La disponibilidad de calizas, arcillas, crudos, clínker, etc., productos de composición perfectamente conocida para poder ser empleados como materiales de partida para la preparación de las muestras patrón, puede efectuarse en firmas comerciales o centros especializados; pero generalmente la composición química o el estado mineralógico de estos materiales difiere del de los productos a ensayar, por lo que se recurre habitualmente a las propias materias primas o fabricados que, como se ha indicado, se analizan cuidadosamente, bien en la propia industria con las técnicas convencionales en las que más confianza se posee, aunque sean lentas y de tipo destructivo o bien enviando una serie de productos seleccionados por su homogeneidad y composición, de los cuales se posea cantidad suficiente para mantener una adecuada reserva, a Centros de Investigación o Asistencia Técnica a la Industria, que estén dotados de medios e instrumental suficiente para realizar su análisis con garantía. A partir de éllos cada industria puede prepararse sus propias muestras.

Si se tiene presente lo ya indicado respecto a que el desgaste de las muestras utilizadas en fluorescencia de rayos X es prácticamente nulo, se comprende fácilmente la ECONOMIA y, además, la SEGURIDAD que se obtendrán en los subsiguientes ensayos que se efectúen con unas muestras que no han de reponerse (salvo casos excepcionales de pérdida, rotura, deterioro, etc.) no imputables a la técnica en sí y que, por tanto, no estarán sujetas a fluctuaciones en su composición al tener que cambiar de serie, como ocurre con las muestras utilizadas en espectrometría de emisión; técnica que si bien se considera como no destructiva, lo es aunque en pequeña proporción.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

A continuación se tratará de dar una sucinta idea de los fundamentos de la técnica de fluorescencia de rayos X, indicándose las ventajas e inconvenientes de los diferentes equipos comercializados en élla basados, así como las unidades básicas integrantes de los mismos. Finalmente se hará una exposición concreta de las diversas metodologías empleadas en la preparación de las muestras que han de ser objeto de análisis y de los resultados que se pueden esperar, utilizando esta técnica de fluorescencia de rayos X.

FUNDAMENTO DE LA TECNICA DE RAYOS X Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Sabido es que la materia está constituida por los átomos como unidad fundamental, y que para cada elemento químico su estructura atómica es diferente y característica del mismo, estando formado el átomo por un núcleo en donde se encuentran los neutrones y protones en número perfectamente definido para cada especie atómica, y un número de electrones igual al de protones que se hallan situados en diferentes niveles energéticos.

También es conocido que las radiaciones X corresponden a la zona de corta longitud de onda (de 3×10^{-3} a 30 Å) del espectro electromagnético y, que se originan cuando un haz de electrones, emitidos por un filamento incandescente (cátodo) situado en el interior de un recipiente en el que se ha hecho el vacío, y convenientemente acelerados por un campo eléctrico, inciden sobre el anticátodo correspondiente, excitando a los átomos que lo constituyen. Estas radiaciones tienen su origen en la diferente energía que poseen los electrones constituyentes de un átomo al estar situados en distintos niveles de energía. Si estos electrones son excitados convenientemente, pasan de un nivel electrónico a otro de mayor energía, y al volver a su nivel primitivo directamente o por saltos intermedios, devuelven el exceso de energía que poseen en forma de radiación, la cual por su posición en el espectro de rayos X, caracteriza a los átomos que integran el material bombardeado, permitiendo un análisis cualitativo del mismo y, por su intensidad, comparándola con otras muestras de composición conocida, su análisis cuantitativo. En el caso de los rayos X, las transiciones electrónicas tienen lugar entre los niveles electrónicos interiores (capas K, L, M, N, etc.) y para que se produzcan los electrones que han de excitar a los electrones propios del anticátodo, han de poseer una energía suficiente para que promuevan dichas transiciones (tanta más energía cuanto más compleja sea la estructura atómica de los elementos a investigar). Ello se refleja asimismo en la posición que en un espectro de rayos X tienen las líneas características de cada átomo, siendo su longitud de onda más corta cuanto más alto es el número atómico del elemento considerado. Por ejemplo, para el sodio, la $K\alpha$ es 11,909 Å; en cambio para el Ba, su $K\alpha$ es 0,387 Å.

Existen dos posibles formas de excitar una muestra con el fin de obtener su espectro de rayos X para efectuar su análisis:

a) Por excitación directa, es decir, bombardeando la muestra mediante el haz de electrones acelerado que se ha descrito anteriormente.

b) Por excitación secundaria o de fluorescencia para lo cual la muestra se irradia por el haz de rayos X originado en un tubo, a través de una ventana apropiada situada en la pared del mismo.

El primer método requiere un tubo de vacío desmontable, de modo que se pueda cambiar la muestra objeto de ensayo, así como otras múltiples complicaciones, por lo que hoy en día es más generalizado, desde un punto de vista de equipos disponibles y comercializados, el empleo de los métodos basados en la excitación secundaria o de fluorescencia.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Se denomina radiación de fluorescencia a aquélla que se origina cuando la superficie de un determinado material es excitada por la acción de una radiación electromagnética de una cierta longitud de onda, bien en la zona del visible, ultravioleta o rayos X, emitiendo una radiación de tipo secundaria, de longitud de onda diferente a la de excitación.

Los espectros de fluorescencia de rayos X tienen la ventaja, a diferencia de los obtenidos por excitación directa, de no presentar un fondo continuo, sino que las líneas características de los elementos presentes en el material analizado, sólo se encuentran sobre un ligero fondo debido al "scatering" o luz difusa, y frente a los espectros obtenidos en espectrometría de emisión, de que al ser menor el número de líneas que aparecen, es mucho más simple su interpretación y muy limitado el número de interferencias espectrales que puede presentarse.

ESQUEMA DE UN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Las unidades básicas integrantes de un equipo clásico de fluorescencia de rayos X, según se indica en la figura 1 son:

— tubo de rayos X,
— colimador,
— cristal analizador,
— detector y sistema de medida,

que no se describen detalladamente, pues sería demasiado extenso dado el carácter de este trabajo y que será objeto de otro artículo distinto.

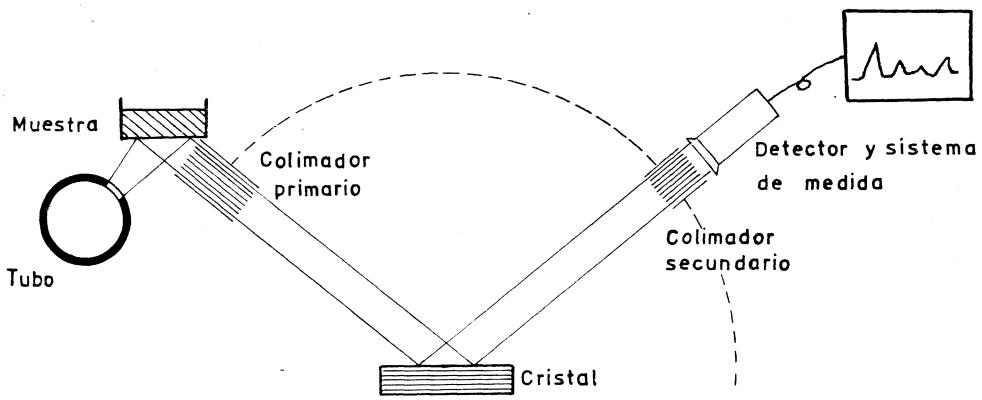


Fig. 1.—Esquema general de un equipo de fluorescencia de rayos X.

Se sabe que de la energía emitida por el tubo a la energía radiante acusada por el detector, el rendimiento obtenido es muy bajo; por tanto todos los equipos tratan de mejorar aquellas etapas en las que es factible aumentar este rendimiento.

Si se considera que éste viene afectado por los factores: eficiencia propia del tubo, fracción de rayos X transmitida por la ventana del mismo, fracción incidente sobre la muestra, radiación de intercambio (es decir, fracción de rayos X absorbida y reemitida con radiación fluorescente), fracción absorbida por el medio ambiente, fracción detenida por el colimador, rendimiento cristal analizador, rendimiento del detector, etc., y en la proporción en que cada una de éllas influye en la disminución del rendimiento, se comprenderá que, tanto la *radiación de intercambio*, como la *fracción absorbida por el colimador*, sean las más importantes.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Dentro de las variables de tipo instrumental, las que hay que tener más presentes son: características del tubo, la utilización o no de colimadores, así como el tipo de cristal analizador y de detector empleados.

Así pues, se debe disponer de una fuente de máxima energía. Hoy en día lo normal es operar con fuentes de 2 ó 3 kW, frente a las de 1 kW que era lo habitual hace unos años, con el fin de aumentar la potencia emitida, el número de elementos excitados y el límite de concentración determinable.

La elección del material del anticátodo dependerá del programa analítico para el que se haya de utilizar el equipo. Así, para la determinación de los elementos de bajo número atómico, los tubos más específicos son los de Cr y, para los de número atómico alto, los de W. Otros, por ejemplo los de Ag, Rh, etc., son de aplicación más generalizada. Particularmente los de Rh presentan una buena eficiencia relativa en la determinación de los elementos de bajo número atómico y, por ello, se emplean en aquellos equipos de tipo multicanal, teniendo presente las posibles, pero muy limitadas, interferencias que pueden presentar las radiaciones propias del elemento constituyente del anticátodo en la determinación de los elementos propios de la muestra a ensayar.

Otro factor a considerar es la distancia entre el anticátodo y la muestra a ensayar, que debe ser lo menor posible para obtener un buen rendimiento, así como que el ángulo sea lo mayor posible, con el mismo fin. Las ventanas de los tubos de rayos X igualmente han sido modificadas, al objeto de hacerlas de materiales más permeables al paso de las radiaciones y resistentes desde un punto de vista físico, siendo las de berilio las más generalizadas, por sus características de resistencia y demás factores apuntados.

Quizás uno de los principales factores a considerar sea el del tipo de cristales a emplear (planos o curvos), ya que de su forma geométrica depende la necesidad de emplear o no colimadores que, como es sabido, influyen notablemente en la pérdida de rendimiento. Las figuras 2 y 3 reflejan dos montajes clásicos con este tipo de cristales.

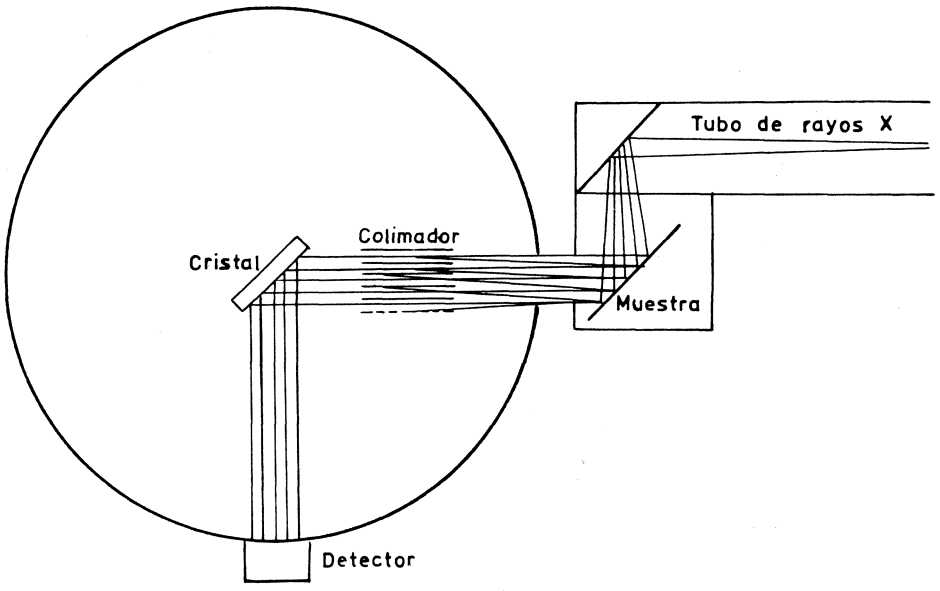


Fig. 2.—Esquema de espectrómetro con cristal plano.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

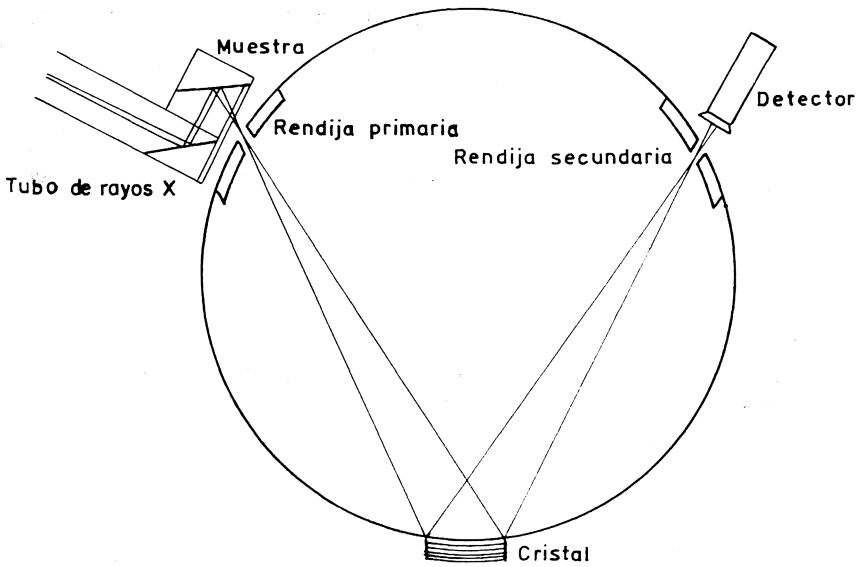


Fig.3.—Esquema de espectrómetro con cristal curvo.

Como es lógico suponer, el primero de estos montajes es más simple en cuanto a la focalización con una dispersión tolerable; pero las ventajas del segundo son notables, ya que al eliminar el empleo de colimadores, aumenta la intensidad de las radiaciones. Incluso la mayor dificultad de su focalización queda más que superada por las ventajas expuestas. Ambas formas geométricas de cristales deben reunir éstos otros requisitos: aplicabilidad a un amplio espectro, si se han de emplear en equipos de tipo secuencial o para barrido; espaciado constante; tamaño y dureza apropiada; buen poder separador; eficiencia de la relación reflexión-refracción; etc. Los de uso más generalizado son los de FLi, ADTP, EDdt, Ge, Mica, KAP, ADP, etc.

En cuanto a los detectores, existen dos tipos fundamentales: los de IONIZACION DE GAS (Geiger y Proporcionales) y los de CENTELLEO; estando su elección supeditada al tipo de ensayos que se han de efectuar.

Ahora bien, como se verá más adelante, en los equipos del tipo multicanal se tiene la gran ventaja de que para cada elemento que se ha programado su determinación dispone al igual que del cristal más apropiado, del tipo de detector más idóneo, montado todo ello en una unidad rígida que mantiene su perfecta alineación.

Por ejemplo, la firma ARL dispone de dos modelos de detectores expresamente diseñados para la detección de radiaciones: para longitudes de onda cortas, el modelo "Multitrón", de tamaño relativamente grande, y, para longitudes de onda más largas, el tipo "Exatrón", de tamaño mucho más compacto.

EQUIPOS SECUENCIALES Y EQUIPOS MULTICANALES

Se consideran como secuenciales aquellos equipos en los que la realización de la totalidad o la mayor parte del programa analítico es ejecutado por un desplazamiento, programado o no, de uno o más sistemas de barrido. Como multicanales aquéllos que trabajan con programa analítico preestablecido y fijo, empleándose un analizador y un detector para cada uno de los elementos y recibiendo todos éllos simultáneamente la radiación característica de la muestra.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Los primeros incluyen generalmente dos cristales analizadores con el fin de cubrir un amplio dominio espectral, y un detector, convenientemente montados, para la focalización de la radiación de fluorescencia proveniente de la muestra objeto de ensayo y, cuya señal se recoge ordinariamente sobre un registrador gráfico que proporciona de este modo un espectro completo del material ensayado. A partir de esta señal y, una vez focalizada la raya espectral del elemento que se desee ensayar, y disponiendo a este fin de varios canales, de acuerdo con un programa analítico preestablecido, puede asimismo acusarse en un sistema galvanométrico digital mecanográfico o, incluso, en dispositivos de cinta perforada para transmisión a otros sistemas.

El interés primordial reside en la posibilidad de ejecutar un análisis cualitativo completo y, para los análisis cuantitativos, sólo si se requiere una gran versatilidad, es aconsejable su adopción, ya que como contrapartida se tiene:

a) Un tiempo de ejecución de los análisis de 10 a 50 veces superior al invertido con un equipo multicanal (este factor depende del número de elementos a determinar y del programa analítico en sí).

b) La imposibilidad de elegir, para cada elemento a determinar, el cristal y el detector más adecuados, puesto que hay que llegar a un compromiso en su elección.

c) Que pese a la perfección lograda hoy día en los equipos existentes en el mercado, la reproducibilidad en la alineación del sistema cristal-detector sobre cada línea es inferior a la que se logra en los equipos multicanales, en los que el conjunto muestra-cristal-detector para cada línea está debidamente situado y no sujeto a desplazamientos mecánicos.

Por el contrario, los equipos multicanales presentan el inconveniente de su precio, generalmente más alto que el de los equivalentes de tipo secuencial, pero la amortización de este gasto inicial superior en la adquisición del equipo queda compensada por:

1.º) la mayor rápidez en la ejecución de los ensayos, y

2.º) por una superior seguridad, exactitud, reproducibilidad y límite de detección en la realización de los mismos, al poder seleccionar el conjunto monocromador detector más apropiado para cada elemento y, tener una disposición óptica más estable.

Se ha de tener en cuenta que la posible desventaja que presentan los equipos multicanales, de no poder efectuar habitualmente un análisis cualitativo del material ensayado, queda superada hoy en día por los equipos de sistema multicanal combinado, como el modelo ARL 74.000 de relativo bajo costo, con la posibilidad de sustituir 3 de sus 8 sistemas de lecturas fijos habituales por un goniómetro de barrido, quedando así el equipo con cinco monocromadores con sus correspondientes detectores fijos, con lo cual se puede analizar un programa preestablecido y tener al mismo tiempo un análisis cualitativo completo.

En todo caso, con este sistema de barrido se puede completar el programa analítico previsto en principio para un máximo de 5 líneas analíticas, con una sexta seleccionada a voluntad, para la realización de una elevada serie de ensayos, si se requiere.

Dado el gran avance industrial experimentado y la exigencia de disponer de equipos que proporcionasen datos con gran exactitud, versatilidad y rapidez, existen actualmente en el mercado equipos tan sofisticados como el modelo ARL 72.000, que está previsto para la determinación simultánea de hasta 23 elementos diferentes, contando —cada uno— con el mejor detector y el cristal monocromador más adecuado para su ensayo. La determinación completa se realiza en menos de 3 minutos. Además se le puede completar con un goniómetro de exploración, como en el caso anterior, que ocupa el espacio de tres fijos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

TECNICAS PARA LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La fluorescencia de rayos X, al igual que todas las otras técnicas analíticas de tipo instrumental, presenta la necesidad de disponer, para el calibrado del equipo, de una serie de muestras patrón de composición química y características físicas lo más similares posible a las de las futuras muestras problema que hayan de ensayar. Cuanto más similitud exista, mejores resultados se pueden esperar.

En apartados anteriores se ha dicho que la bondad de los resultados obtenidos independientemente de las características instrumentales propias del equipo utilizado, depende también, y en un buen porcentaje, de la mayor semejanza posible existente entre las muestras que han de servir para establecer las curvas de trabajo, y las consideradas como problema. Ahora bien, el grado de semejanza (composición química, proceso de preparación, etc.) entre las referidas muestras vendrá condicionado por la mayor o menor precisión exigida a un análisis, pues ésta no es la misma si el resultado ha de servir como control dentro de un proceso industrial que sólo requiere que la composición del producto esté comprendida dentro de unos límites, más o menos estrechos, que en el caso de que este resultado tenga carácter arbitral.

Así, pues, se expondrán a continuación las diferentes posibilidades de preparar estas muestras, indicando, según el procedimiento seguido, las desviaciones standard y los coeficientes de variación para cada uno de los elementos ensayados.

Se inicia esta exposición de técnicas de preparación por el procedimiento más simple al más complicado, o sea:

a) Molienda a un grado de finura determinado y compactación del mismo por prensado posterior.

b) Molienda a un grado de finura determinado, fusión del mismo, molienda posterior y prensado del producto del material resultante de la molienda anterior.

c) Molienda a un grado de finura determinado, fusión del mismo mediante la adición de los fundentes apropiados en condiciones de temperatura y tiempo, y enfriado posterior del fundido obtenido; todo ello sumamente controlado para conseguir una "perla" que presente un grado de homogeneidad tal que sea representativo del producto objeto de ensayo.

Los mejores resultados se obtienen —como se verá— siguiendo los procesos *b*) ó *c*); pero sobre todo en el último se requiere una cierta experiencia en la obtención final de la "perla" (producto cristalino sin grietas ni inclusiones), que manualmente es difícil de ejecutar con rápidez y perfección. Actualmente existen ya equipos automáticos para efectuar toda esta serie de procesos de preparación; si bien, por su elevado coste, sólo presentan interés cuando se han de ensayar un gran número de muestras, con la consiguiente ventaja de ahorro de tiempo y gran reproducibilidad en los resultados.

Método de molienda y compactación directo

Su realización se reduce a una molienda y cuarteo de la muestra hasta obtener una porción representativa con un peso final de, aproximadamente, 50 gramos. De esta fracción se toman unos 5 gramos de muestra, que se someten a una ulterior molienda hasta obtener un producto con un tamaño de grano inferior a 40 μ. Esta última operación tiene por objeto minimizar el efecto que puede tener el tamaño de grano. La pesada indicada se lleva a un anillo de plomo de, aproximadamente, 37 mm de ∅ y unos 2 mm de alto, situado sobre una placa de acero resistente. Se rellena hasta el borde superior y se cubre con otra placa, también de acero resistente, compactándolo por presión de 30 Mp durante unos 10 segundos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Las probetas que así se obtienen poseen unas dimensiones, estado superficial y dureza apropiadas para poder ensayarse directamente, sin más que introducirlas en el compartimiento portamuestras del equipo de fluorescencia de que se disponga.

Existen otras variantes de este método. Entre ellas, la empleada más comúnmente es la que utiliza para la compactación de la muestra, en lugar del anillo de plomo, lo que se denomina "aluminium cup", que consiste en un recipiente de aluminio, de unos 40 mm de ∅ por 7 mm de altura, que se sitúa en una prensa y se rellena con la muestra en polvo, sometiéndolo a una presión de 40 Mp durante 30 segundos. La probeta resultante presenta, al igual que en el caso anterior, unas características apropiadas para operar con ella sin más preparación.

Método de molienda-fusión-molienda-compactación

Consiste en tomar una determinada pesada del material objeto de ensayo, previamente molido a un tamaño de grano fino, pero no tan crítico como en el caso anterior. Este peso de muestra se mezcla íntimamente con un fundente apropiado (generalmente tetraborato de litio o de sodio), también en cantidad exactamente pesada. La mezcla obtenida se somete a fusión en crisol de platino/oro hasta conseguir una masa fundida homogénea. La operación requiere de 5 a 15 minutos. Finalmente se vierte sobre una plancha de acero refrigerada. Una vez fría esta masa, se muele hasta un grado de finura apropiado y se somete a compactación, de acuerdo con cualquiera de las técnicas descritas en el apartado anterior.

Con esta técnica se minimiza la posible influencia que, sobre los resultados a obtener pueda originar, el diferente estado mineralógico de los materiales a ensayar y el de las muestras patrón empleadas para establecer las correspodientes curvas de calibrado.

Método de molienda-fusión y obtención "perla cristalina"

En realidad, esta técnica de preparación sólo difiere de la anterior descrita en la forma de enfriar la masa fundida contenida en el crisol de platino/oro antes mencionado. El fin que se pretende es que, al verter la masa fundida y solidificar ésta, se consiga una masa cristalina, compacta, sin grietas ni incrustaciones de productos incompletamente fundidos y que recibe el nombre de "perla".

Para ello, una vez conseguida una fusión óptima de la muestra, se vierte esta masa fundida sobre un molde de platino/oro, precalentado para que el enfriamiento de la misma sea lo suficientemente lento a fin de que no se originen resquebrajamientos ni agrietados en la misma, y que la "perla", así obtenida, se pueda ensayar sin más preparación.

VENTAJAS E INCONVENIENTES DE ESTAS TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS

La molienda y compactación directa tiene la gran ventaja de la rapidez en la preparación de la probeta que ha de ensayarse; también que el límite de detección es mayor para muchos elementos, al no sufrir diluciones la muestra original, por tener que mezclarla con fundentes. Este hecho, teniendo en cuenta los equipos tan sensibles que existen hoy en día y el dominio de concentraciones en el que se trabaja, no tiene casi influencia en el análisis de los productos relacionados con el cemento. En cambio, es muy importante controlar el tamaño de grano que debe resultar de la molienda para no invertir más tiempo del necesario, sin mejora de los resultados, ni menos del requerido para eliminar en lo posible las influencias mineralógicas.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Realizado un estudio sobre los resultados que se obtenían con tiempos de molienda de 0, 60 y 120 minutos, se llegó a la conclusión de que, con un tiempo de 60 segundos, los resultados son óptimos cuando el tamaño de grano es menor de 40 μ.

Por el contrario, siempre que se deseen eliminar totalmente las influencias de los factores mineralógicos, los métodos de fusión son imprescindibles. Además, como se ha dicho, la posible desventaja que puede originar la disminución de concentración, por efecto de la dilución, queda compensada al disminuir asimismo las interferencias, debidas a los efectos de matriz (composición química), y la posibilidad de agregar, durante el proceso de fusión, sustancias tales como el óxido de bario o de lantano, que reducen los posibles efectos de matriz que pudiesen presentarse. Como se ha indicado, en los equipos que proporcionan altas intensidades de fluorescencia no es inconveniente esta dilución de la concentración que sufre la muestra original, pese a ser del orden de 1 a 10, dada la gran sensibilidad de los equipos actuales.

EQUIPOS PARA LA AUTOMATIZACION EN LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Cuando el ritmo de los ensayos a efectuar es elevado, es necesario adquirir un equipo para la preparación automatizada de las muestras a analizar y, si bien ello representa un amplio desembolso inicial, queda justificado por la velocidad, regularidad y ahorro de personal, a la vista del número de ensayos que es factible realizar con este tipo de aparato.

A título de ejemplo, se describe sucintamente el modelo HRTP 40 Herzog (fig. 4), cuyo diseño ha sido efectuado con vistas a la producción continua de probetas, partiendo de unos materiales en forma de polvo y cuyo funcionamiento es el siguiente: la muestra en forma de polvo pasa por un secador y un molino con limpieza automática, para conseguir que el polvo llegue seco y molido (granulometría menor de 30 μ) al tablero de distribución.

Este tablero de distribución es de tipo rotatorio, y su funcionamiento comprende seis etapas en el ciclo completo. Está equipado con seis útiles de presión, consistentes cada uno en una matriz y su macho correspondiente. La fijación se hace por un cierre a bayoneta. La presión es regulable de forma continua desde 2 a 65 Mp, siendo el tiempo, en que se mantiene la presión, asimismo regulable en los intervalos de 0 a 10 segundos, de 0 a 100 segundos y de 0 a 1.000 segundos. Las diferentes fases de operación se regulan mediante pulsadores que se encuentran situados en la máquina, o por medio de un mando a distancia.

La preparación de probetas de dos capas, por ejemplo, sirviéndose de un producto en polvo como base soporte o estabilizador, se realiza según el proceso siguiente:

Etapa 1 Dosificación del polvo soporte. Existe un depósito de gran volumen que lo contiene, provisto de un dispositivo para su dosificación volumétrica, que opera de forma automática accionado mediante aire comprimido.

Etapa 2 Allanado del polvo soporte por vibración o aplastado. Se puede instalar un dispositivo vibrador o a presión para esta función, según se crea conveniente.

Etapa 3 Rellenado con el material a analizar en forma de polvo, dosificado asimismo volumétricamente y seguido de la limpieza del conducto de rellenado, y dosificación mediante aire comprimido.

Etapa 4 Allanamiento o aplastado del material introducido.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Etapa 5 Proceso de compactado por presión después de ajustado el tiempo y elegido el valor óptimo de la presión, seguido de una limpieza de la superficie a analizar, por pulido.

Etapa 6 Expulsión de la probeta obtenida. El transporte y recepción de las probetas se realiza seguidamente, bien mediante bandas deslizantes, o bien con cualquier otro sistema de transporte mecánico, hasta el compartimiento correspondiente portamuestras del equipo de fluorescencia.

En resumen, como puede verse, la automatización llega a su máxima perfección, lo que da lugar a un gran rendimiento de trabajo y al logro de unos excelentes parámetros estadísticos en cuanto a los resultados obtenidos.

ENSAYOS DE DIVERSOS PRODUCTOS RELACIONADOS CON LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

En el cuadro de la figura 5 se recogen, de una forma condensada, las técnicas de trabajo para el ensayo de calizas, arcillas, crudos, clínkeres y cementos, indicando el programa analítico previsto, el dominio de concentraciones a que se han aplicado, las desviaciones standards y los coeficientes de variación que se han obtenido, al operar con las técnicas que se han descrito.

CONCLUSIONES

El control de las materias primas, productos originados en el curso de la fabricación del cemento y, finalmente, la verificación de la calidad del terminado, exige disponer de unas técnicas analíticas que sean rápidas, exactas y económicas (relación costo/número de ensayos).

La fluorescencia de rayos X proporciona al laboratorio una técnica de trabajo que cumple los requisitos anteriores.

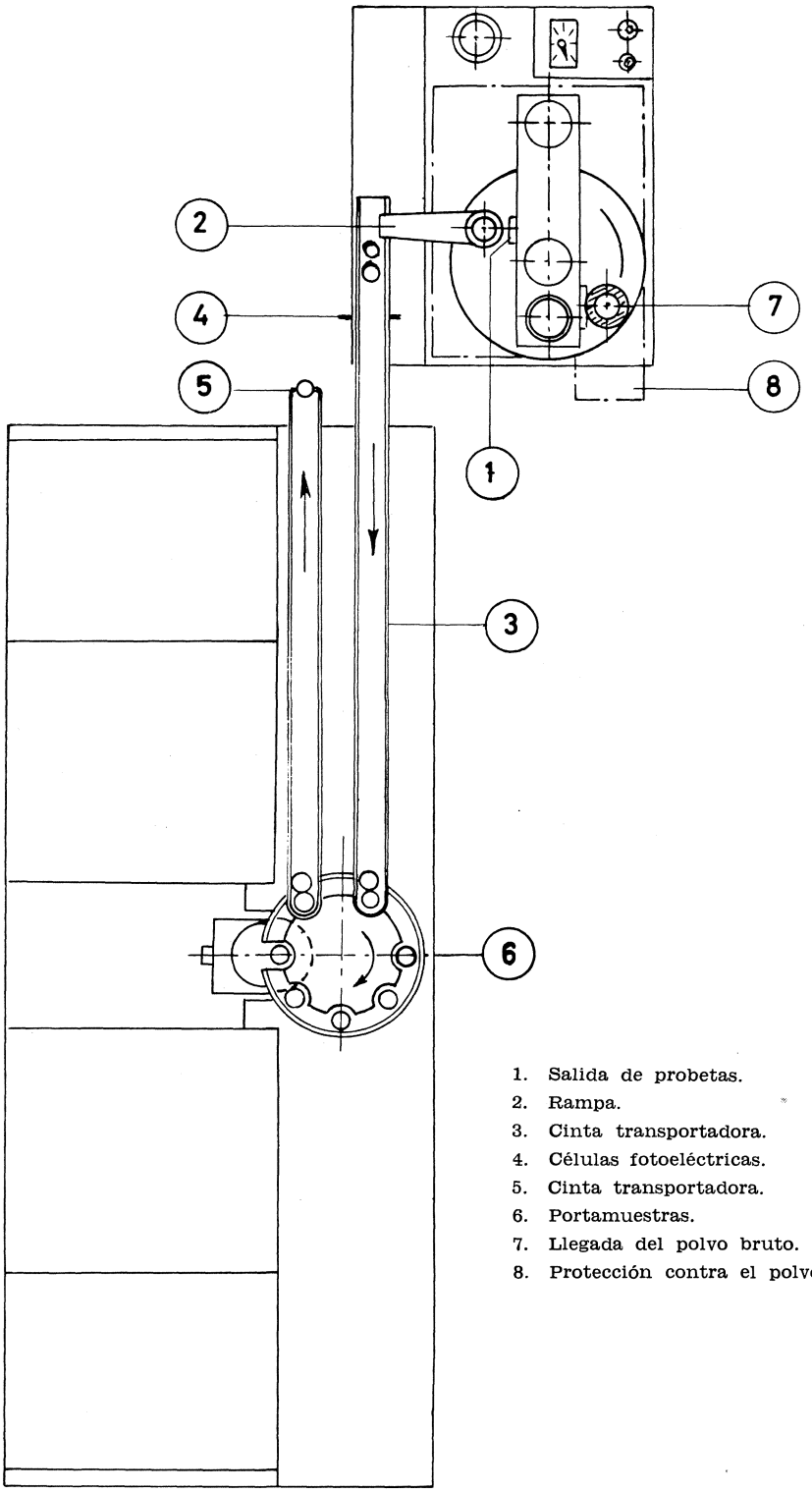
El dominio de concentraciones en que habitualmente se encuentran en los productos a analizar, los elementos Ca, Mg, Si, Fe y Al, hacen a la fluorescencia de rayos X como la más adecuada para su ensayo.

Las técnicas de preparación de muestras son simples y rápidas, y su mayor o menor sofisticación depende del valor que en los parámetros estadísticos se desee alcanzar.

En la mayor parte de los casos, estos sistemas de preparación de muestras se reducen a una simple molienda, hasta un grado de finura determinado (menor de 40 μ), seguida de una compactación posterior a una presión prefijada.

La no destrucción de las muestras patrón, requeridas para el establecimiento de las curvas de trabajo, hace que esta técnica de fluorescencia de rayos X se presente ventajosa frente a la espectrometría de emisión, por la economía y reproducibilidad que ello supone, al no estar sujeta a la reposición de las mismas, salvo casos excepcionales.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es



1. Salida de probetas.
2. Rampa.
3. Cinta transportadora.
4. Células fotoeléctricas.
5. Cinta transportadora.
6. Portamuestras.
7. Llegada del polvo bruto.
8. Protección contra el polvo.

Fig. 4.—Sistema automático de prensado y transporte de muestras a un analizador de fluorescencia de rayos X.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Resumen de ensayos y resultados de los diversos productos que intervienen en la fabricación del cemento

Productos ensayados	Técnicas preparación muestras	Elemento	Línea analítica λ en Å	Tipo de cristal	DETECTORES	Compuestos	Dominio de concentración	PARAMETROS ESTADISTICOS		
								Concentración investigada	σ %	Coeficiente de variación %
Materiales arcillosos	b	Na	Kα 11,909	4" KAP	Proporcional de flujo gaseoso (90 % Ar 10 % CH_4) con PHD.	NaO	0,0 — 2,0	2,2 % Na	± 0,029	1,65 %
Clínker Crudos	a	Mg	Kα 9,889	4" ADP	Exatrón de Ne-propano con ventana de Al.	MgO	2,2 — 3,5	1,2 % Mg	± 0,085	0,67 %
Materiales arcillosos	b						0,0 — 3,0	2,01 % Mg	± 0,010	0,50 %
						CO_3Mg	1,0 —12,0	5,9 % Mg	± 0,037	0,62 %
Clínker Crudos	a	Al	Kα 8,339	4" EDdt	Exatrón de Ne-propano con ventana de Al.	Al_2O_3	5,0 — 5,5	2,14 % Al	± 0,009	0,42 %
Materiales arcillosos	b						0,0 —16,0	3,82 % Al	± 0,010	0,26 %
							1,0 —16,0	11,9 % Al	± 0,034	0,28 %
Clínker Crudos	a	Si	Kα 7,126	4" EDdt	Exatrón de Ne-propano con ventana de Be.	SiO_2	22,5 —25,0	8,91 % Si	± 0,016	0,18 %
Materiales arcillosos	b						0,0 —27,0	13,80 % Si	± 0,022	0,16 %
							40,0 —70,0	58,7 % Si	± 0,05	0,09 %
Clínker	a	S	Kα 5,373	4" Ge	Exatrón de Ne-propano con ventana de Be.	SO_3	0,06— 0,34	0,05 % S	± 0,018	3,6 %
Materiales arcillosos	b						.....	.....	.....	.....
							0,1 — 0,5	0,3 % S	± 0,007	2,3 %
Clínker Crudos	a	Ca	Kα 3,360	4" FLi	Multitrón Ar-Ne con ventana de Be.	CaO	65,0 —68,0	25,56 % Ca	± 0,0065	0,024 %
Materiales arcillosos	b						0,0 —60,0	42,23 % Ca	± 0,011	0,026 %
						CO_3Ca	0,0 —32,0	9,8 % Ca	± 0,016	0,16 %
Clínker	a	Mn	Kα 2.103	4" FLi	Multitrón Ar con ventana de Be.	Mn_2O_3	0,17— 0,5	0,07 % Mn	± 0,0005	0,71 %
							.....	.....	.....	.....
							.....	.....	.....	.....
Clínker Crudos	a	Fe	Kα 1,937	4" FLi	Multitrón Ar con ventana de Be.	Fe_2O_3	2,0 — 2,5	1,05 % Fe	± 0,008	0,78 %
Materiales arcillosos	b						0,0 — 3,0	1,25 % Fe	± 0,0024	0,19 %
							5,0 — 9,0	5,4 % Fe	± 0,003	0,06 %

Se presentan varios ejemplos de cómo abordar el ensayo de diversos materiales relacionados con la fabricación del CEMENTO, con vistas a la determinación de su composición química cuantitativa.

La técnica empleada es la de fluorescencia de rayos X, susceptible de ser aplicada con resultados satisfactorios como lo prueban los parámetros estadísticos obtenidos en los casos estudiados.

Los métodos de preparación de las muestras indicados en cada caso son:

a) Método fusión previa y enfriamiento controlado para obtener una "perla" que se ensaya directamente.

b) Métodos de compactación directa, previa molienda a un tamaño de grano adecuado.

Las condiciones de trabajo son: Alimentación: 50 kV 40 mA. Tiempo de integración: 60 segundos. Patrón externo: Titanio.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Dentro de los diferentes equipos basados en la fluorescencia de rayos X, los de sistema secuencial presentan una serie de desventajas frente a los equipos de sistema multicanal, como son: imposibilidad de seleccionar, para cada elemento a ensayar, el cristal analizador y el detector más idóneos; además de la dificultad de establecer un alineamiento óptico fijo, circunstancias plenamente resueltas en los equipos multicanales, al estar previamente establecidos. Además el tiempo de análisis es considerablemente diferente, lo que puede influir marcadamente en aquellas fábricas que quieran automatizar el proceso de fabricación, por medio de un computador, partiendo de los datos analíticos elementales proporcionados por el equipo de fluorescencia.

Los métodos de trabajo reseñados con los valores de los parámetros estadísticos (desviación standard y coeficiente de variación) indican la bondad de los métodos.

Finalmente, el haber sido establecidos y comprobados dichos métodos para equipos comerciales sobradamente conocidos, permiten al futuro usuario de los mismos alejar la duda sobre la posible resolución de los problemas que ha de acometer, si adquiere uno de estos equipos para este tipo de ensayos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es