

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITAS PURA
Y DOPADAS CON CERIO O TITANIO**

ANA CRISTINA ZAPATA DEDERLÉ

Ingeniera de Materiales

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MEDELLÍN - 2008

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITAS PURA
Y DOPADAS CON CERIO O TITANIO**

ANA CRISTINA ZAPATA DEDERLÉ

Ingeniera de Materiales

Tesis de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería

Directores

FRANKLIN JARAMILLO ISAZA

Ingeniero Químico, Ph D.

JULIO CÉSAR MINOTAS RUÍZ

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MEDELLÍN – 2008

*A mis padres Rafael Guillermo y Ana Cristina
a mi hermano Rafael Guillermo
por su apoyo incondicional*

AGRADECIMIENTOS

*“Pozwol mi chwlic Cie, Dziewico Swieta, pozwol mi chwlic Cie moja ofiara, tylko dla Cie,
tylko dla Ciebie, zyc, pracowac, cierpiec, spalac sie, umierac”*

P. Kolbe

Al terminar esta investigación no queda más que dar gracias a todas aquellas personas y entidades que hicieron posible este sueño.

Quiero expresar mi gratitud a mis tutores Julio César Minotas Ruiz y Franklin Jaramillo Isaza, ya que gracias a su dirección, disertaciones y apoyo hicieron posible la realización de este trabajo. Muchas gracias!

Al Doctor Carlos Enrique Arroyave Posada por haberme permitido ingresar a la maestría y brindarme la oportunidad de continuar con mis estudios.

Alejandro Echavarría, gracias por tus valiosos aportes!

A los Doctores Álvaro Morales, Oscar Arnache y Jaime Osorio integrantes del Grupo de Estado Sólido, por la ayuda incondicional brindada. Gracias por ese tiempo.

Al Doctor Mario Víctor Vázquez y Diego Vasco, ambos pertenecientes al Grupo de Electroquímica por la asesoría y ayuda.

Por supuesto, como no agradecer a mis compañeros de traspasar y combate con quienes compartí el día a día de esta experiencia, Carlos Alberto Botero Vega, Luz Amira Torres Media y Sergio Luis Peñaranda Arciniegas. Gracias por sus consejos y alegría.

A todos y a cada uno de los compañeros del Grupo de Corrosión y Protección, profesores y estudiantes, que me han ayudado a conseguir esta meta.

A mis padres Rafael Guillermo y Ana Cristina, por su trabajo, honestidad y dedicación; a mi hermano Rafael Guillermo por su tenacidad y deseos de superación.

Al Grupo de Corrosión y Protección por la financiación del proyecto "Síntesis y caracterización de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio" y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales -CENM-.

Si continuo no tendría hojas para seguir agradeciendo, solo queda por decir gracias de todo corazón.

RESUMEN

Los óxidos de hierro constituyen una familia de compuestos encontrados ampliamente en la naturaleza, los cuales se forman mediante varios procesos, entre los que se encuentra la corrosión de las aleaciones de hierro. Por lo tanto, su estudio presenta gran importancia científica, económica y ambiental. Las herrumbres más comunes como producto de la corrosión son magnetita, lepidocrocita, goethita, entre otros.

Considerando los daños ocasionados por la corrosión atmosférica sobre estructuras metálicas de obras como puentes, torres, edificaciones, etc., hace ya más de tres décadas que se viene implementando el uso de ciertos aceros pertenecientes al grupo de los denominados de “alta resistencia y baja aleación”, que contienen pequeños porcentajes de elementos de aleación como cobre, cromo y níquel. Éstos actúan principalmente sobre la naturaleza de la herrumbre formada, tornándola impermeable y adherente y haciendo que el acero se autoproteja de la corrosión subsiguiente, dichos aceros son llamados intemperizables o autoprotectores.

Los aceros autoprotectores han mostrado un buen comportamiento en ambientes industriales y urbanos, pero cuando se exponen a atmósferas más corrosivas como las marinas - industriales o industriales pesadas o simplemente marinas comienzan a presentar algunas fallas. Debido a esto, se ha investigado el uso de otros aleantes

que les permitan producir una herrumbre de mejor calidad. El método tradicional de desarrollar dichos aceros es el de obtenerlos por fundición, pero en el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia se ha desarrollado otra aproximación, que consiste en generar las herrumbres por vía sintética, permitiendo la incorporación de diferentes elementos a su estructura.

El objeto del proyecto, es estudiar el efecto tanto estructural como en las propiedades protectoras, que sobre la magnetita tienen el cerio y el titanio, separadamente. Hay indicios de una sustitución catiónica de ambos elementos por el hierro en la estructura de la magnetita, permitiendo una posible promoción a goethita por parte del cerio y de un afinamiento del tamaño de partícula por parte del titanio.

Por tal razón, se desarrolló una investigación consistente en varias etapas iniciando con la síntesis de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio, por vía hidrotermal, a partir de disoluciones ferrosas en presencia de sales que contenían dichos iones. Se realizó una completa caracterización mediante técnicas como difracción de rayos X, la espectroscopia Mössbauer, la microscopía electrónica de transmisión, la Resistividad y el análisis químico por Polarografía, y la posterior evaluación de las magnetitas en ensayos electroquímicos de voltametría e impedancia para medir su efecto protector en soluciones cloradas.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el cerio y titanio modifican las propiedades eléctricas de la magnetita, transformándola en un óxido más resistivo con propiedades pasivantes respecto al acero, lo cual repercute favorablemente en

la promoción del carácter anticorrosivo de aceros autoprotectores que contengan estos aleantes.

Por otro lado, se encontró que la presencia de cerio desestabiliza la formación de magnetita, favoreciendo la presencia de goethita, principal constituyente responsable de la capacidad protectora de las herrumbres en los aceros autoprotectores.

ÍNDICE

RESUMEN.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvi
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	6
2.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL HIERRO Y ACEROS DE BAJA ALEACIÓN	6
2.2 ACEROS AUTOPROTECTORES	7
2.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	12
2.4 LA MAGNETITA.....	14
2.4.1 Generalidades.....	14
2.4.2 Mecanismos de Formación.....	16
2.4.3 Propiedades Eléctricas	17
2.4.4 Magnetitas Sintéticas.....	19
2.4.5 Sustitución Catiónica.....	21

2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
2.5.1	Difracción de Rayos X.....	24
2.5.2	Espectroscopia Mössbauer	26
2.5.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	27
2.5.4	Medidas de Resistividad	29
2.6	ALGUNAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	31
2.6.1	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	32
2.6.2	Voltametría de Cíclica.....	34
2.6.3	Polarografía	39
3	OBJETIVOS	41
3.1	GENERAL.....	41
3.2	ESPECÍFICOS.....	41
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.1	DISEÑO BÁSICO.....	42
4.2	SÍNTESIS DE MAGNETITA PURA Y DOPADAS CON CERIO O TITANIO	44
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS MAGNETITAS.....	45
4.3.1	Difracción de Rayos X.....	45
4.3.2	Espectroscopia Mössbauer	46
4.3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	47
4.3.4	Polarografía	48
4.3.4.1	Preparación de estándar	49

4.3.4.2	Condiciones instrumentales.....	49
4.3.4.3	Preparación de muestras	49
4.3.5	Resistividad	50
4.4	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS MAGNETITAS.....	52
4.4.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	53
4.4.2	Voltametría de Micropartículas: Catódica	53
4.4.3	Voltametría de Micropartículas: Anódica.....	53
5	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
5.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITA CON Ce ⁺³	55
5.1.1	Espectroscopía Mössbauer	55
5.1.2	Difracción de Rayos X.....	57
5.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITAS PURA Y DOPADAS CON CERIO (Ce ⁺⁴) O TITANIO (Ti ⁺⁴).....	60
5.2.1	Difracción de Rayos X.....	60
5.2.2	Espectroscopía Mössbauer	64
5.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	72
5.2.4	Polarografía	73
5.2.5	Ensayo de Resistividad por el método de los Cuatro Pines.....	75
5.2.6	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	78
5.2.7	Voltametría Catódica de Micropartículas	84
5.2.8	Voltametría Anódica de Micropartículas.....	93
6	CONCLUSIONES.....	101

7	SUGERENCIAS PARA INVESTIGACIONES FUTURAS.....	103
	BIBLIOGRAFÍA.....	104
	ANEXOS	
	ANEXO 1: Cálculo para las cantidades de reactivos a utilizar en la síntesis de magnetita	119
	ANEXO 2: Cálculo para la determinación de Ti^{+4} por polarografía.....	125
	ANEXO 3: Simulación para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	126
	ANEXO 4: Método numérico para el cálculo de la voltametría catódica de micropartícula.....	139
	ANEXO 5: Método numérico para el cálculo de la voltametría anódica de micropartícula.....	144
	PRODUCTOS OBTENIDOS COMO RESULTADO DE LA INVESTIGACIÓN	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de fases en el acero autoprotector.....	10
Figura 2. Estructura de la magnetita. (a) modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) modelo en celda unitaria y (c) arreglo octaédrico y tetraédrico	15
Figura 3. Variación de la resistividad en el sistema $Zn^{+2}Fe^{+2}_{1-x}Fe^{+3}_2O_4$, donde x es el parámetro de oxidación	19
Figura 4. Magnetita octaédrico obtenido por oxidación lenta de una solución 0,5M $FeSO_4$ con KNO_3 , en 1,43 M KOH y 90 °C.....	20
Figura 5. Espectro característico de difracción de rayos X para una magnetita de alta pureza	25
Figura 6. Espectro Mössbauer de magnetita pura ajustada con dos sextetos.....	27
Figura 7. Función f vs $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$	31
Figura 8. (a) Variación del potencial con el tiempo. (b) Forma de un voltamograma típico.	35
Figura 9. Esquema general de un polarógrafo básico	40
Figura 10. Polarograma característico para el Ti^{+4} en una solución de HCl 0,1 M...	40
Figura 11. Diagrama de flujo para el procedimiento experimental desarrollado....	43
Figura 12. Celda de polarografía.	48
Figura 13. Equipo para medir la resistividad por el método de las cuatro puntas	51

Figura 14. Elaboración de pastillas de magnetitas: (a) mezcla, (b) incorporación de la magnetita a la matriz de acero, (c) prensado y (d) obtención de la pastilla.	51
Figura 15. Celda electroquímica.	52
Figura 16. Fotografía de la magnetita (a) pura y en presencia de Ce^{+3} (b).	56
Figura 17. Espectro Mössbauer de magnetita en presencia de cerio (Ce^{+3}) al 1%. ...	57
Figura 18. Difractograma del óxido obtenido para el producto de reacción del $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ con $NaNO_3$ en medio básico.	59
Figura 19. Difractogramas de rayos X para las magnetitas pura (a) y dopada con titanio (b) o cerio (c). M: magnetita, G: goethita, C: óxido de cerio (CeO_2)	62
Figura 20. Efecto de la cantidad de cerio y titanio adicionada sobre el parámetro de la celda unidad a	64
Figura 21. Espectros de las magnetitas pura y dopada con titanio al 1, 3 y 5 %	66
Figura 22. Espectros de las magnetitas pura y dopada con cerio al 1, 3 y 5 por ciento	67
Figura 23. Distribución del campo hiperfino de las magnetitas (a) pura y dopadas con (b) titanio y (c) cerio al 1, 3 y 5%.	71
Figura 24. Micrografías de magnetita dopada con cerio- al 3%, obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	72
Figura 25. Curva de calibración obtenida a través de polarografía para la corriente de pico (A) vs concentración de Ti^{+4} en la solución	74
Figura 26. Variación de la resistividad con la composición de la magnetita	76
Figura 27. Gráficas de Magnetita dopada con titanio en HCl 0,5 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $ Z $ respectivamente.	79

Figura 28. Gráficas de Magnetita dopada con cerio en HCl 0,5 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $ Z $ respectivamente.	80
Figura 29. Gráficas de Magnetita dopada con titanio en NaCl 0,2 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $ Z $ respectivamente.	81
Figura 30. Gráficas de Magnetita dopada con cerio en NaCl 0,2 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $ Z $ respectivamente.	82
Figura 31. Curvas de voltametría de micropartícula en 0,5M de HCl de las magnetitas pura y dopadas con (a) titanio, (b) cerio al 1, 3 y 5%.	85
Figura 32. Gráficas de la (a) Simulación de los voltamogramas para la magnetita pura en HCl 0,5M y (b) la cobertura de las especies en la muestra.	90
Figura 33. Muestra reducida de magnetita pura y dopada con cerio o titanio.	92
Figura 34. Curvas de voltametría de micropartícula de oxidación en 1M de KCl: (a) mezcla (50:50 w/w) de las magnetitas pura y dopadas con titanio o cerio al 3% con las partículas de acero, (b) magnificación para los blancos de referencia.	94
Figura 35. Gráficas de la (a) Simulación de la magnetita pura mezclada con acero AISI/SAE 1016 en una proporción 50:50 w/w y (b) la formación de las especies en la muestra.	99
Figura 36. Velocidades de formación de especie pasivante (λ)	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Lista de los óxidos de hierro identificados en diferentes herrumbres formadas sobre aceros estructurales.....	13
Tabla 2. Propiedades de la Magnetita.....	16
Tabla 3. Radio iónico y electronegatividad de diferentes cationes	22
Tabla 4. Composición química del acero AISI/SAE 1016.....	54
Tabla 5. Parámetros mössbauer de la magnetita en presencia con cerio (Ce^{+3}) al 1%. B_{hf} : Campo hiperfino, δ : desvío isomérico y ΔE_Q : desdoblamiento cuadrupolar.	57
Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir de los principales picos en el difractograma de rayos X	59
Tabla 7. Parámetros cristalográficos obtenidos a partir de los principales picos de difracción mediante ajuste por el método Rietveld.....	63
Tabla 8. Parámetros mössbauer de las magnetita pura y dopada con cerio o titanio. B_{hf} : Campo hiperfino, δ : desvío isomérico y ΔE_Q : desdoblamiento cuadrupolar.	69
Tabla 9. Resultados de los porcentajes de Ti calculados a partir de polarografía para las muestra de magnetita dopadas.....	75
Tabla 10. Valores de corriente, voltaje y resistividades calculadas mediante el método de las cuatro puntas.....	76

Tabla 11. Potenciales de reducción de las magnetitas pura y dopadas obtenidos mediante voltametría de micropartículas	86
Tabla 12. Resultados de las simulaciones realizadas para las muestras de magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio.	92
Tabla 13. Valores de corriente y voltaje en el pico para cada una de las muestras estudiadas.	95
Tabla 14. Cobertura de la mezcla de acero (Fe) más magnetita y factor de correlación de las muestras Acero, AMP, AMTi3 y AMCe3.	100

1 INTRODUCCIÓN

Como se ha definido por generaciones, la corrosión es la degradación o pérdida de las propiedades experimentadas por los materiales metálicos, debido a la interacción química o electroquímica de éstos con el medio que los rodea.

Sin embargo, ya que los materiales metálicos son los más ampliamente utilizados en ingeniería, es hacia éstos que se orientan las investigaciones adelantadas hasta la fecha, con la idea de mejorar sus propiedades y proporcionarles condiciones más favorables para alarga su vida útil.

La corrosión en tanto, es un proceso espontáneo que está constantemente transformando los materiales metálicos, de modo que la durabilidad y desempeño de los mismos dejan de satisfacer los fines a que se destinan. De ahí la importancia que tiene este fenómeno, pues los problemas de corrosión son frecuentes y ocurren en las más variadas actividades, como la industria química, petroquímica, naval, automovilística y comunicación, entre otras.

El estudio de la corrosión de los metales tiene importancia fundamental en el campo social, principalmente, con relación a los factores de seguridad, debido a los accidentes que pueden ocurrir por fallas inesperadas por corrosión en

componentes de equipos industriales, medios de transporte y de estructuras, sin dejar de lado el sector eléctrico.

Se puede verificar entonces, que la corrosión es importante desde el punto de vista tecnológico y social, sino también económico; y radica principalmente en las pérdidas que cobijan actividades tales como los costos de sustitución de piezas y equipos que sufren corrosión, incluyéndose energía y mano de obra, costos por interrupción del proceso al parar el equipo para mantenimiento por los daños ocasionados o simplemente por pérdida de eficiencia.

Estas realidades exigen cada vez la difusión de conocimientos en corrosión, y para luchar verdaderamente contra ella no sólo se necesita producir nuevos materiales resistentes sino también nuevos métodos de protección.

Se ha creado un gran impacto en la economía de los países, pues los costos generados sólo por la corrosión alcanzan niveles significativos que pueden llegar a cifras del orden de 5 por ciento del PIB [1] en varios países, así, para Estados Unidos, entre 1999 y 2001 se reportan pérdidas directas que alcanzaron valores del 3,2 por ciento del PIB. Un estudio por el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, mostró que los costos ocasionados por la corrosión en Colombia, para 1994, fueron del 1,2 por ciento del PIB [2].

Debido a que cerca del 80 por ciento de los materiales metálicos están expuestos a la atmósfera, la corrosión atmosférica representa cerca del 50 por ciento de dichos costos. Por ser el acero uno de los materiales más ampliamente usados en

exposiciones a la atmósfera, y por presentar poca resistencia a los agentes corrosivos, se han hecho grandes esfuerzos para comprender los mecanismos de acción de este fenómeno y sobre todo, para buscar métodos de protección más eficaces [3, 4].

Entre los primeros métodos, se enmarca la posibilidad de utilización de los denominados aceros autoprotectores, materiales de baja aleación (Cu, Cr, P, Nb, V o Ni) y alta resistencia mecánica (del tipo HSLA, por su sigla en inglés High Strength Low Alloy Steel), que en condiciones favorables desarrollan una capa de productos de corrosión, capaz de proteger al metal subyacente de la continuación del ataque

Entre las grandes ventajas de este comportamiento, se puede mencionar la eliminación del pintado, que conlleva tanto problemas de contaminación asociables al proceso de preparación, a la aplicación y al producto, como la necesidad de un mantenimiento frecuente y costoso.

Prueba de ello, es el creciente consumo de aceros autoprotectores, que se viene observando en algunos países, en las últimas décadas [5]. No obstante, en diversas circunstancias, tales como atmósferas industriales altamente contaminadas, atmósferas marinas, condiciones de enterramiento o de inmersión, o períodos de humectación relativamente largos, no se logran obtener herrumbres de buena calidad, reduciendo o eliminando las ventajas de los aceros autoprotectores.

Esto último hace pensar en la conveniencia de procurar nuevos aceros, que fruto de su composición, logren desarrollar herrumbres adecuadamente protectoras en los ambientes donde los autoprotectores convencionales no consiguen hacerlo.

De esta manera, se puede estudiar el efecto de diversas variables sobre el proceso de formación de los diferentes constituyentes de las herrumbres y sobre las características de éstas. Con esta idea en mente, se ha visto la posibilidad de recurrir a un procedimiento que se ha venido perfeccionando en los últimos años y que el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia conoce en detalle, como es la síntesis de herrumbres [6].

En consecuencia, se realizó un trabajo de investigación, en el cual se estudió el efecto de ciertos elementos químicos, diferentes a los aleantes comúnmente presentes en los aceros autoprotectores, sobre las características de las magnetitas formadas.

El propósito global del proyecto es el estudio de la naturaleza de la magnetita como uno de los óxidos iniciales de los aceros autoprotectores [7], en presencia del cerio y titanio separadamente como sustituyentes catiónicos, considerando la síntesis hidrotermal como una forma sencilla de obtención controlada de ésta.

El cerio y titanio en la magnetita tienen una gran influencia. El cerio permite una posible promoción a goethita [8], siendo esta la capa más protectora y adherente en los aceros autoprotectores [7] y un afinamiento de grano por parte del titanio [9],

posibilitando una mayor adherencia de los óxidos de hierro a medida que se va desarrollando la capa de herrumbre de los aceros autoprotectores.

En consecuencia, se presenta este trabajo distribuido en capítulos, en el cual se recogen algunas consideraciones teóricas necesarias para la investigación realizada y los resultados obtenidos. Como parte inicial, se incluye una revisión bibliográfica sobre el tema de corrosión atmosférica, aceros autoprotectores y la magnetita, seguida por los objetivos y su alcance, la metodología empleada, los resultados y su discusión. Por último, se presentan las conclusiones y algunas recomendaciones para investigaciones futuras.

2 ANTECEDENTES

2.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL HIERRO Y ACEROS DE BAJA ALEACIÓN

La formación de la herrumbre en los aceros es un proceso químico complejo. Para entenderlo mejor, se identifican tres etapas de desarrollo comunes en la capa de corrosión. La primera, es la formación de una delgada película (1-4 nm) estable de oxi/hidróxido, la cual se pasiva en ausencia tanto de impurezas de la atmósfera y de humedad relativa elevada. En la exposición de ambientes acuosos, esta película cambia, y se forman dos precipitados verdes: la herrumbre verde I $[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_x(\text{OH})_y]$ y la herrumbre verde II $[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_x(\text{OH})_y]$. Posteriormente, las herrumbres se transforman en una tercera etapa y se forma una capa frágil color café de óxidos e hidróxidos. [10]

Estas etapas consideran solo la incorporación de oxígeno y agua en la capa de la herrumbre, pero, en muchas formaciones de herrumbres hay que considerar el entorno, en el cual otros constituyentes importantes como sulfatos y cloruros se deben tener en cuenta. Los períodos requeridos para el hierro y los aceros en la formación de estas herrumbres son muy variables dependiendo del ambiente en el

cual se encuentren. En general, la primera etapa ocurre en milisegundos y la segunda de 2 a 3 horas. El indicador de la tercera etapa es la lepidocrocita (γ -FeOOH), la cual se ha observado después de dos semanas a la intemperie; además, esta última etapa esta seguida de la formación de la goethita (α -FeOOH). Es importante tener en cuenta, que la velocidad límite en último caso la determina la difusión de las especies oxidantes en la capa de productos de corrosión. [10]

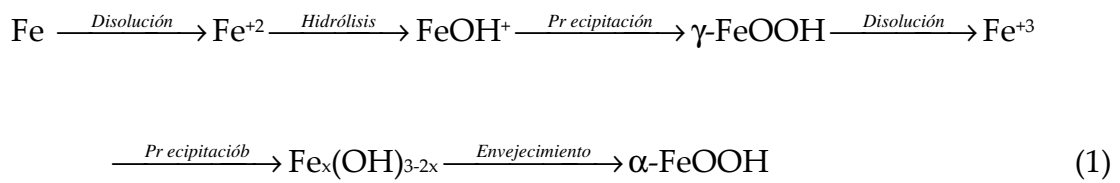
La morfología de la herrumbre sobre el hierro y el acero al carbono es porosa y poco adherente. Las grietas en la capa son comunes y se concentran en los bordes. Los poros tienen diámetros de unos pocos nanómetros. Cada uno de los anteriores defectos provee una pequeña barrera a la adsorción o deposición del agua, pero una vez el agua se encuentra en contacto con el metal la corrosión continua.

En general, en los aceros de bajo carbono, la herrumbre es más compacta y adherente que los productos formados sobre el hierro puro. La herrumbre formada sobre el acero autoprotector es diferente a la del hierro y el acero al carbono; esta se caracteriza por una estructura de doble capa, la fase interna provee una gran barrera al oxígeno y al agua, mientras que la externa es escamosa y poco adherente [10].

2.2 ACEROS AUTOPROTECTORES

La corrosión atmosférica de los aceros autoprotectores sucede en su estado inicial de manera similar a la corrosión del acero al carbono. Sin embargo, disminuye

considerablemente a medida que aumenta su tiempo de exposición, debido a la formación de la capa de herrumbre compacta adherente y protectora, en la cual se concentran elementos aleantes como cobre, cromo, fósforo y azufre. No obstante, antes de formarse esta película estable de herrumbre, se precipitan otros productos de corrosión de acuerdo con la siguiente reacción: [11]



Ha sido ampliamente reportado [12, 13, 14, 15] en estudios de corrosión atmosférica que las herrumbres formadas en los aceros de baja aleación principalmente están compuestas por goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) y otros productos amorfos. La distribución y estructura de estos óxidos afectan la habilidad de autoprotgerse de los aceros de baja aleación. [7]

Han sido numerosas las investigaciones en este tema, en especial en aquellos lugares donde los principales contaminantes del acero (como el cloro, azufre, ozono, nitratos y compuestos carbonatados) corroen fuertemente las estructuras, poniendo en peligro la vida de las personas. Como los aceros autoprotectores no tienen aplicación en atmósferas altamente agresivas (marinas, industriales o marino – industrial), su aplicación se orienta principalmente a atmósferas en las cuales las pérdidas por corrosión sean inferiores a 0,3 mm de espesor en 50 años. [16]

Es así, que en países como Japón, Estados Unidos, China y en general todos aquellos industriales, en vía de desarrollo o con amplias zonas costeras, han invertido en el estudio de estos materiales [17, 18, 19, 20].

Con el fin de obtener nuevos aceros autoprotectores mejorados, que cumplan con las expectativas de desempeño frente a atmósferas agresivas, se han propuesto diferentes formas de estudiar el comportamiento de la capa de herrumbre y la manera como se autoprotege el acero, entre las cuales cabe mencionar:

A. Exponer placas de acero autoprotector en diferentes atmósferas, durante largos períodos de tiempo (más de 10 años), permitiendo la formación y desarrollo de la capa de herrumbre. Además, este método ofrece la ventaja de permitir estudiar en el tiempo y con las técnicas de caracterización adecuadas (difracción de rayos X, espectroscopia Raman, Mössbauer, entre otros), la formación de herrumbre sobre el acero.

Numerosos trabajos [20, 21, 22, 23, 24] se han realizado en este campo, dentro de los cuales se destacan los estudios de Yamashita. M, *et al.*, [7] a través de largos periodos de tiempo en aceros autoprotectores expuestos en Japón (26 y 29 años) y Estados Unidos (15 años), los autores han propuesto modelos de formación de la herrumbre sobre el acero. En la Figura 1(b), se observa que la goethita y lepidocrocita aparecen en más de una capa, además en ambas Figura 1(a) y (b), la goethita está en la capa más interna. Por otro lado, la formación de magnetita se da en las capas internas de la goethita.

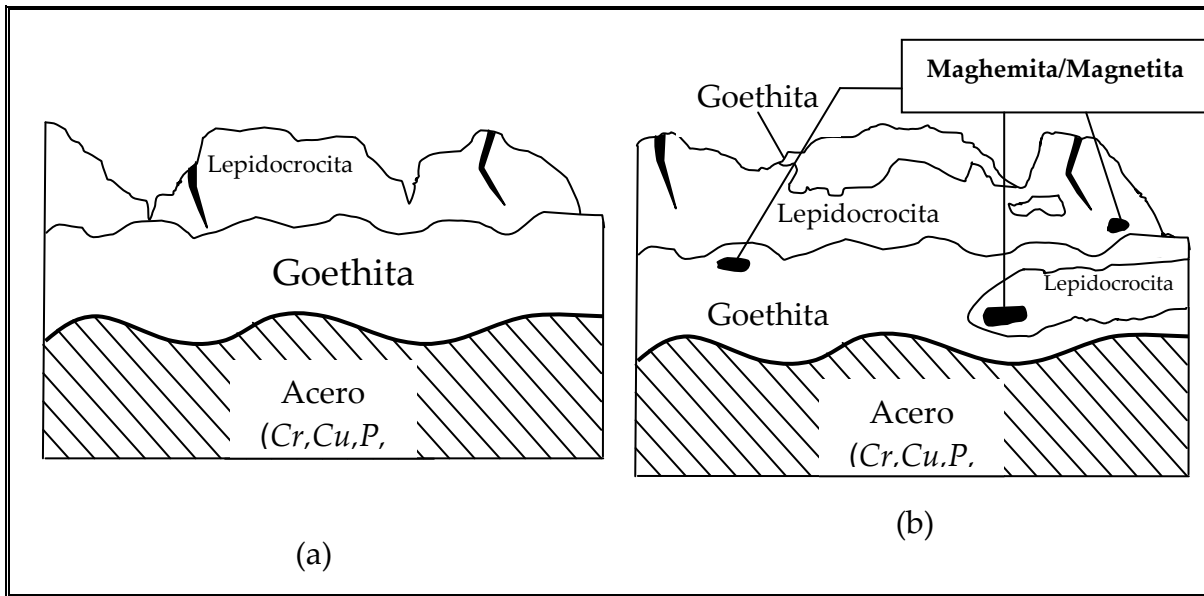


Figura 1. Distribución de fases en el acero autoprotector. [7]

Kamimura. T, *et al.*, [25] estudiaron la relación goethita/lepidocrocita (α -FeOOH/ γ -FeOOH), al cabo de 20 años en probetas de acero autoprotector expuestas en diferentes atmósferas en Japón. Dentro de los principales resultados obtenidos, se encuentran:

1. La relación α -FeOOH/ γ -FeOOH en los aceros autoprotectores expuestos en atmósferas industrial y rural aumenta con el tiempo de exposición, mientras que en zonas costeras se favorece la akaganeita (β -FeOOH) y la magnetita (Fe_3O_4).
2. La relación α -FeOOH/ γ -FeOOH es relativamente cercana en velocidades de corrosión en ambientes industrial y rural donde los contaminantes salinos sean inferiores a $0,2 \text{ mg NaCl dm}^2/\text{día}$.

3. Hay una correlación menor entre α -FeOOH / γ -FeOOH y las velocidades de corrosión en ambientes costeros donde las altas cantidades salinas favorecen la formación de β -FeOOH y Fe_3O_4 .
- B. Es posible estudiar los aceros autoprotectores mediante el uso de ensayos acelerados, [26, 27, 28, 29, 30]; de esta forma, es conveniente comparar los resultados obtenidos por los métodos de exposición en campo y en el laboratorio.
- C. El método más adecuado para estudiar los aceros autoprotectores, es el de exponerlos por largos períodos de tiempo, para después analizarlos. Pero, en vista de los prolongados tiempos de exposición, se ha planteado estudiar los óxidos formados sobre la herrumbre separadamente o en conjunto, bien sea sintetizados u obtenidos por herrumbrado natural. De esta manera, se estudian las propiedades de los óxidos puros o dopados, y si estos óxidos resultan tener un carácter protector, se puede plantear la posibilidad de alea el acero con los elementos que mejores propiedades hayan mostrado.
- D. A partir de los estudios de formación y desarrollo de la herrumbre del acero autoprotector, y de los óxidos separadamente, es factible proponer una pátina [31] que acelere la formación de la capa de óxido, o el desarrollo de recubrimientos protectores [32, 33]. Otros autores [16] sugieren a partir de los estudios realizados en campo, y empleando la estadística como herramienta, la obtención de modelos con parámetros cinéticos del comportamiento de los

aceros autoprotectores, con los cuales se puede predecir su comportamiento mediante un software.

2.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La edad de un acero en un ambiente en particular se calcula mediante la medición de la velocidad de corrosión o la diferencia de la pérdida de masa entre los tiempos de exposición. Mientras la velocidad de corrosión es medida generalmente como una función de las condiciones ambientales y de la química del acero, los datos obtenidos no proporcionan ninguna información referente a los óxidos o a la química de la formación de las capas de corrosión formadas sobre el acero. Tanto la identificación de los óxidos, como la fracción de cada uno de los productos de corrosión, son importantes para un mejor entendimiento de los procesos de corrosión obtenidos, y así, desarrollar mejores aceros con bajas velocidades de corrosión. Por ejemplo, la herrumbre formada sobre el acero autoprotector es al mismo tiempo la protección final contra la corrosión subsiguiente. Por lo tanto, lograr el entendimiento de la capa de productos de corrosión, y si los óxidos específicos se forman o se transforman bajo ciertas condiciones ambientales, es importante para la protección contra la corrosión del acero sin recubrimiento [34].

Los óxidos de hierro comúnmente identificados como productos de corrosión, se muestran en la Tabla 1. Los oxihidróxidos, FeOOH , frecuentemente son observados en corrosión atmosférica, mientras que otros tienden a formarse en condiciones muy específicas, tales como, alta temperatura, alta fricción o ambientes

acuosos, en los cuales generalmente las condiciones de oxígeno son menores a las normales en condiciones de exposición atmosférica.

Tabla 1. Lista de los óxidos de hierro identificados en diferentes herrumbres formadas sobre aceros estructurales [35].

Nombre del óxido	Fórmula Química	Nombre del óxido	Fórmula Química
Ferrihidrita	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Wustita	FeO
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetita	Fe_3O_4
Feroxihita	$\delta\text{-FeOOH}$	Schwermannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Para entender cómo las diferentes condiciones atmosféricas controlan la formación de los productos de corrosión, y el papel de algunos de estos óxidos en la protección del acero con el incremento de la resistencia a la corrosión, se requiere de un completo análisis químico y de composición de las fases del recubrimiento, así como también su localización en dicha capa.

2.4 LA MAGNETITA

2.4.1 Generalidades

La magnetita, de fórmula Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{+2}\text{O}\cdot\text{Fe}_2^{+3}$ ó $\text{Fe}^{+3} [\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}]\text{O}_4$, se conoce como tetróxido de trihierro u óxido ferrosuférrico, de manera que su fórmula general se escribe como $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$ (fórmula típica de una estructura cristalina de espinela, siendo la magnetita inversa), donde el oxígeno forma la red cúbica de cara centrada, $\text{X} = \text{Fe}^{+2}$ y $\text{Y} = \text{Fe}^{+3}$; los corchetes denotan los sitios octaédricos (32 espacios) y los restantes los sitios tetraédricos (64 espacios) [35]. En la Figura 2 se observan diferentes modelos para representar la magnetita.

El hierro constituye el 72,4% y el oxígeno el 27,6% en masa. A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes. Los iones ferrosos y férricos de las posiciones octaédricas comparten los electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica [35]. En la Tabla 2 se presentan las propiedades generales de la magnetita.

La magnetita es ferrimagnética, semiconductor y difiere de los otros óxidos de hierro en que contiene tanto hierro divalente como trivalente, característica que hace de la magnetita un óxido único.

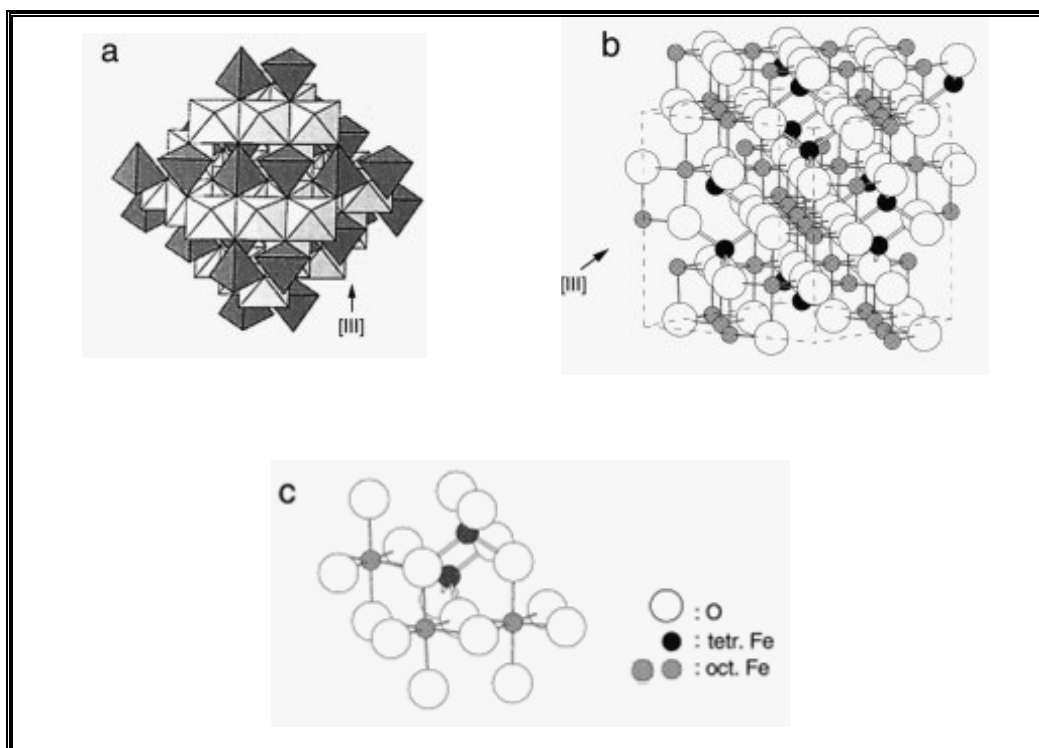


Figura 2. Estructura de la magnetita. (a) modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) modelo en celda unitaria y (c) arreglo octaédrico y tetraédrico. [35]

Dentro de las principales aplicaciones de la magnetita se encuentra su uso como pigmento de pinturas anticorrosivas, linóleo y en la industria textil; la utilización como colorante en la producción de vidrios; en la fabricación de imanes permanentes. Además se emplea como partículas ultra finas en algunos dispositivos para grabaciones magnéticas y almacenamiento de datos. Es utilizada como compuesto para pulir. La magnetita junto con la hematita, son los óxidos de hierro más utilizados como catalizadores, siendo considerada como un excelente catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno [35]. Actualmente, la magnetita es muy usada en aplicaciones médicas, debido a que permite separar moléculas biológicas y células [36, 37]; tiene una gran demanda para el suministro

de medicamentos, debido a que no es tóxica y es biocompatible con el cuerpo humano [38, 39]. Además, se usa como ferrofluido para el tratamiento de tumores, en el cual, la magnetita incrementa la temperatura de estos desde 41°C hasta 46°C con su campo magnético (al inducirle una corriente alterna), y así, permite eliminar las células malignas [40, 41].

Tabla 2. Propiedades de la Magnetita [35]

Sistema Cristalino	Cúbico
Dimensiones de la celda	0,839 nm
Densidad	5,18 g·cm ⁻³
Color	Negro
Dureza	5½ (escala de Mohs)
Tipo de magnetismo	Ferrimagnética
Temperatura Curi	850 K
Energía libre de formación estándar	-1012,6 KJ·mol ⁻¹
Parámetro de red	<i>a</i> : 0,839 nm
Resistividad Eléctrica	10 ⁵ Ω·cm [27, 33]

2.4.2 Mecanismos de Formación

En los aceros, la magnetita se forma en la parte interna de las capas de corrosión, donde el acceso de oxígeno es restringido, de manera similar a como se forma en la naturaleza.

Los mecanismos de formación de la magnetita han sido estudiados por muchos autores, y se tienen varias teorías. En procesos de corrosión, según estudios realizados por Morcillo, [42] la formación de la magnetita se da por:

- ✓ Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH neutro, ocurriendo en ambiente rural o urbano.
- ✓ Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambiente industrial.
- ✓ Reducción de lepidocrocita por mecanismos catódicos y deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambiente rural, industrial, urbano o marino.
- ✓ Unión directa de los iones ferrosos con agua en pH ácido, en el interior de picaduras.

Por otro lado, Schwertmann [35] propone diferentes métodos de formación del óxido en el laboratorio; a partir de sistemas acuosos alcalinos por precipitación, desde una solución de Fe^{+2}/Fe^{+3} , por oxidación de solución de Fe^{+2} vía herrumbres verdes o hidróxidos de hierro y por interacción de los iones Fe^{+2} con ferrihidrita.

2.4.3 Propiedades Eléctricas

Entre los óxidos de hierro la hematita, wüstita, maghemita y magnetita son semiconductores. Para que un compuesto sea semiconductor, la característica esencial es que la separación entre las bandas de valencia de orbital y la banda de conducción sea menor a 5 eV. La conducción eléctrica es debida al movimiento de la carga libre transportada en el sólido. Se pueda dar por los electrones (en la

banda de conducción vacía) o en los huecos (vacancias) en la banda de valencia normalmente llena. En un semiconductor tipo *p*, el mecanismo de la conducción es principalmente por los huecos, mientras que en los tipo *n* están involucrados los electrones. Los electrones móviles son el resultado de la falta de estequiometría o de la presencia de dopantes en la estructura.

Para la magnetita el valor de la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es pequeño (0,1 eV), lo que hace que tenga la más baja resistividad de todos los óxidos; su conductividad está entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, por lo que tiene un comportamiento casi metálico.

Sawicki y Allsop [43] reportaron, como la adición de zinc (desde 15 hasta 60 ppd ($\mu\text{g/L H}_2\text{O}$) de zinc soluble) al refrigerante del reactor CANDU [44] (reactor de agua pesada presurizada, PHWR sus siglas en inglés) puede suprimir los procesos de corrosión y la actividad de transporte mediante la interacción del zinc con los productos de corrosión del acero, permitiendo el desarrollo de óxidos (magnetita y ferrita) con una alta resistividad eléctrica (semiconductores tipo-n). En la Figura 3, se muestra la curva de resistividad eléctrica para la ferrita dopada con zinc.

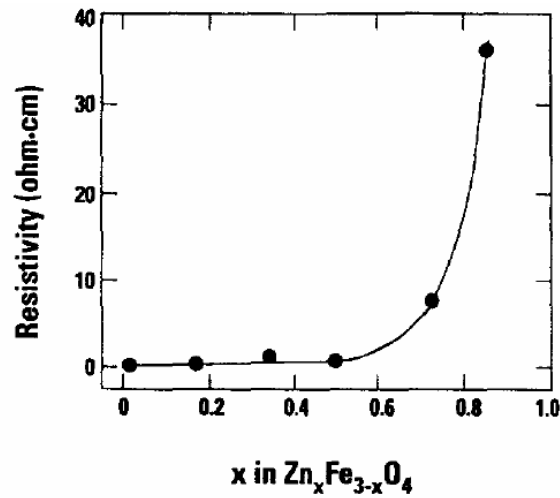


Figura 3. Variación de la resistividad en el sistema $Zn^{+2}_xFe^{+2}_{1-x}Fe^{+3}_2O_4$, donde x es el parámetro de oxidación. Reportado por Dopson *et al* [45]

2.4.4 Magnetitas Sintéticas

Para la obtención de magnetita en el laboratorio se dispone de varios procedimientos, entre los cuales sobresale la vía hidrotermal como la que mejor representa las condiciones de formación de productos de corrosión del acero en medios acuosos.

Controlando la composición de los precursores es posible la obtención de magnetitas con diferentes composiciones, incluidas las dopadas con elementos de interés.

La síntesis hidrotermal de la magnetita pura se produce a partir de una solución de $FeCl_2$ que se calienta hasta una temperatura cercana a los $70\text{ }^\circ\text{C}$, la cual se trata con $NaNO_3$ como agente oxidante en medio básico, siendo necesario desairear en todo

momento del proceso con flujo constante de nitrógeno para evitar la sobreoxidación de los iones Fe^{2+} . En soluciones moderadamente alcalinas ($\text{pH} > 8$), la oxidación de Fe^{2+} genera como producto intermedio al $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y el producto final suele ser magnetita [46].

La magnetita frecuentemente no es estequiométrica, en cuyo caso ésta tiene una deficiencia del catión Fe^{+3} en la subred. En magnetitas estequiométricas se da la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{+3} = 0,5$.

La síntesis de magnetita en una solución acuosa a una temperatura inferior a 100°C , produce granos finos (de alrededor de $0,1 - 0,5\mu\text{m}$) como se muestra en la Figura 4. [35]

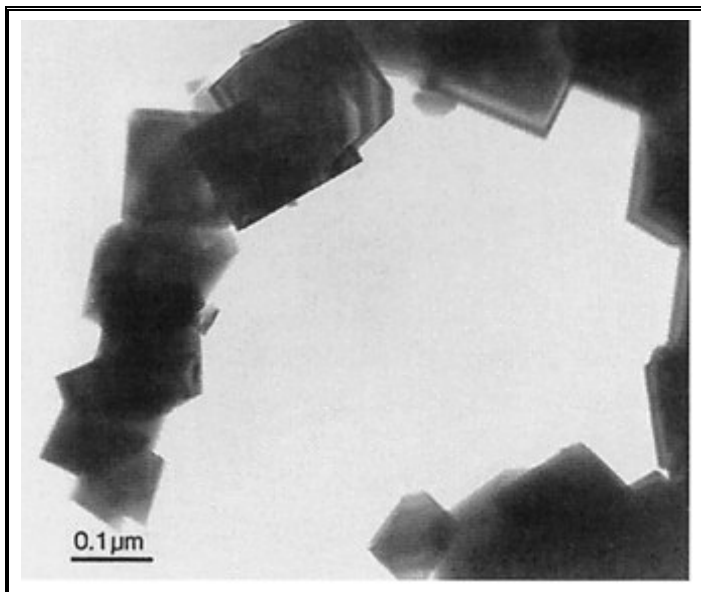


Figura 4. Magnetita octaédrica obtenido por oxidación lenta de una solución $0,5\text{M FeSO}_4$ con KNO_3 , en $1,43\text{ M KOH}$ y 90°C . [35]

2.4.5 Sustitución Catiónica

La sustitución catiónica es la incorporación de un elemento dopante, comúnmente un ión metálico, a la estructura del óxido o del compuesto de interés para modificar o mejorar algunas de sus propiedades; este elemento deberá tener la misma carga y su radio iónico no debe diferir en más del 5% al del elemento que va a sustituir.

En la magnetita, el hierro divalente puede ser parcial o completamente reemplazado por otro ión divalente (por ejemplo, los iones Mn^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}). Al acomodar iones diferentes en la estructura de la magnetita el cristal puede expandirse o contraerse para acomodar cationes con diferente tamaño al Fe^{2+} [35].

La Tabla 3 muestra los valores de estos parámetros en algunos iones de interés para la sustitución de los átomos de hierro.

Un método de sintetizar óxidos sustituidos con un metal (M), es coprecipitar mezclas de sales de Fe y de M por la adición de una base y de un agente oxidante cuando sea necesario, como es el caso de la magnetita. Esta incorporación tiene efectos sobre algunas propiedades del óxido, como la variación del campo hiperfino y el tamaño de red cristalina; por ejemplo, para magnetitas sustituidas con calcio (relación de 0,19 mol-mol⁻¹), se presenta un incremento del parámetro de red a_0 de 0,839 hasta 0,847 nm. En magnetitas sustituidas con aluminio, éste prefiere reemplazar al Fe^{+3} tetraédrico y produce una reducción en la celda unitaria

de 0,839 a 0,8382 nm [47]. Esta variación se ha relacionado con el nivel de aluminio estructural y el contenido de Fe²⁺ mediante la ecuación:

$$a \text{ (nm)} = 0,83455 + 0,00693 \text{ Fe}^{2+} - 0,00789 \text{ Al} \quad (n = 34, r^2 = 0,922) \quad (2)$$

Tabla 3. Radio iónico y electronegatividad de diferentes cationes

Ion	Radio iónico (nm)	Electronegatividad
Fe ²⁺	0,077	1,8
Fe ⁺³	0,064	-
Al ⁺³	0,053	1,5
Cr ⁺³	0,061	1,6
Ti ⁺⁴	0,068	1,5
Cu ²⁺	0,073	2,0
Mn ²⁺	0,082	1,5
Co ⁺²	0,074	2,0
Ni ⁺²	0,070	1,8
Zn ⁺²	0,075	1,7
Cd ⁺²	0,095	1,7
Ce ⁺⁴	0,101	1,1

La magnetita y los otros óxidos de hierro, como constituyentes de la herrumbre de los aceros, se han venido dopando con diferentes elementos como el titanio, aluminio, cobre, cromo y níquel, [8, 48] para mejorar la resistencia del acero a la corrosión atmosférica, y de esta manera realizar un estudio alternativo, en el cual se puede obtener una herrumbre óptima a partir de la cual se lograría fabricar el

acero correspondiente. Otros de los elementos que se han venido estudiando recientemente son el cerio y el titanio [9, 49, 50].

El cerio se usa como elemento de aleación en los aceros de alto desempeño, en los cuales pequeñas adiciones de esta tierra rara, aumenta la dureza, el trabajo en caliente [51], la resistencia a la fractura y a la tracción, además de proteger a la aleación de elementos perjudiciales como el azufre y fósforo [52]; pero también, es conocida su alta resistencia a la corrosión cuando está como recubrimiento [53, 54] o implantado [55] en la superficie; además, permite sustituir a los cromatos (compuestos tóxicos y carcinogénicos), haciéndolo bastante amigable con el ambiente [56].

El titanio hace parte de los aleantes propios de los aceros. Se adiciona en compañía del cerio para hacer la matriz del acero aleado con boro (en el acero es un potente elemento de aleación que ofrece gran dureza y resistencia al desgaste) continua, permitiéndole un buen desempeño a esta aleación [57]. Además, el titanio es un inhibidor de la formación de akaganeita (óxido responsable de la baja resistencia a la corrosión en atmósferas cloradas [9]) en atmósferas cloradas, ofreciendo una excelente resistencia a la corrosión [58, 59, 60].

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.5.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es la más común y conocida de las técnicas de identificación de compuestos cristalinos, ya que permite conocer casi todos los constituyentes significativos, además de que un análisis detallado permite extraer información precisa como estructura, orientación, tamaño de grano y grado de cristalinidad [35].

La difracción de rayos X envuelve la interacción electromagnética de radiación de una longitud de onda (λ) de alrededor de 0,1 nm con los átomos en el sólido. Como las distancias entre los átomos en un cristal son comparables con la longitud de onda de la radiación, los cristales pueden difractar rayos X.

Una vez el material se ha identificado, la cristalografía puede usarse para determinar su estructura, es decir, cómo es el empaquetamiento del cristal y cuáles son las distancias y ángulos que lo caracteriza.

El patrón de una fase en polvo es entonces una curva de la intensidad de difracción observada contra el ángulo theta (θ). Cada plano del átomo produce una serie de reflexiones y la distancia interplanar puede ser calculada por la ecuación de Bragg,

la cual relaciona el ángulo theta (2θ = ángulo entre el haz incidente y el difractado) con los espacios interplanares del cristal según la ecuación [61]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

Donde: d_{hkl} son los espacios interplanares

θ es el ángulo de difracción

n son los planos de difracción

λ es la longitud de onda

En la Figura 5, se muestra el espectro de rayos X característico de la magnetita, con radiación $\text{CoK}\alpha$. En el rango de 2θ variando entre 20° y 80° se observan los picos propios de la magnetita [62]. Es importante resaltar que el difractograma de la forma cúbica de la maghemita es idéntico al de la magnetita con algunos cambios hacia ángulos mayores, mientras que la forma tetragonal muestra unas líneas adicionales de rayos X indicando una superred [35].

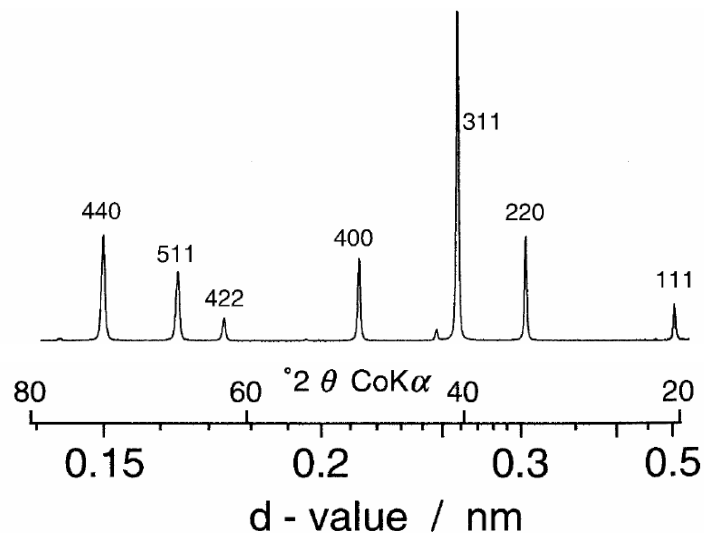


Figura 5. Espectro característico de difracción de rayos X para una magnetita de alta pureza [35]

2.5.2 Espectroscopia Mössbauer

El efecto Mössbauer envuelve la interacción de la radiación gamma (γ) (absorción resonante) con el núcleo (^{57}Fe para los óxidos de hierro) de los átomos en un sólido. Las transiciones entre los niveles de energía $I=1/2$ y $I=3/2$ inducen al tipo de absorción resonante. Un espectro Mössbauer es la representación del conteo de la radiación transmitida o dispersada por la muestra en función de la velocidad de una fuente (generalmente ^{57}Co para compuestos de hierro) [35].

El núcleo Mössbauer más utilizado es el ^{57}Fe [63] cuya riqueza isotópica en el hierro natural (2,7%) es lo suficiente para la obtención de un espectro de absorción. El núcleo radioactivo ^{57}Co pasa por captura electrónica a ^{57}Fe , así se obtiene el estado excitado $I=3/2$ y en la desexcitación entre el estado $I=3/2$ y $I=1/2$ se emite un fotón de 14,4 keV usado en la espectroscopia Mössbauer [64].

La espectroscopia Mössbauer es utilizada para la identificación de óxidos de hierro y para obtener información acerca del tamaño de partícula y la sustitución isomorfa. Particularmente en sistemas donde el óxido de hierro está en concentraciones muy bajas o con poca cristalinidad, lo cual no permite que sean detectados por difracción de rayos X [35].

La fórmula de la magnetita no estequiométrica es $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, donde el parámetro x varía desde cero (0) para una magnetita estequiométrica, hasta 1/3 para maghemita; por lo tanto puede ser representada como $(\text{Fe}^{+3})_A[\text{Fe}^{+2}_{(1-3x)}\text{Fe}^{+3}_{(1+2x)}]_B\text{O}^{2-}_4$, donde A son los sitios tetraédricos y B son los sitios

octaédricos de la magnetita, significa una vacancia [47]. En la Figura 6 se ve claramente el ajuste Mössbauer de una magnetita estequiométrica. En la cual se hace un ajuste con dos sextetos, el primero corresponde a los sitios tetraédricos Fe^{+3} (con un campo hiperfino (β_{hf}) de 49,2 T) y el segundo a los sitios octaédricos de $\text{Fe}^{+2,5}$ [65].

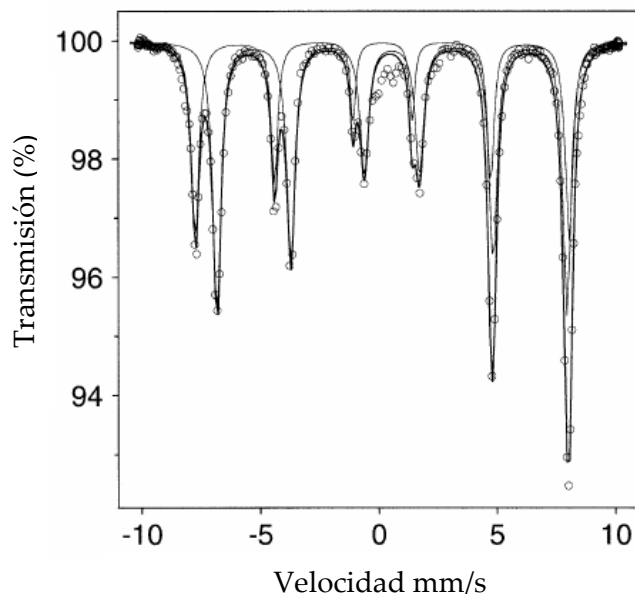


Figura 6. Espectro Mössbauer de magnetita pura ajustada con dos sextetos. [35]

2.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza una fuente electrónica de iluminación fija, la cual está dirigida y focalizada mediante lentes electromagnéticas. Este proceso se realiza en el interior de una columna en condiciones de alto vacío, de tal modo que los electrones acelerados siguen una trayectoria recta salvo la interacción con los átomos de la muestra [66].

El choque de los electrones con los átomos de la muestra provoca que éstos pierdan velocidad y varíen su trayectoria. Los electrones que no chocan con la muestra se proyectan sobre una pantalla fluorescente, placa fotográfica o LCD de una cámara de imágenes reales. Al formarse la imagen en las zonas que más se desvían los electrones aparecen más oscuras que en las que se desvían menos. La magnitud de cambio de la trayectoria y la pérdida de energía aumenta con el número atómico por lo que las muestras biológicas compuestas por C, H, O, N, S las diferencias son escasamente apreciables. Por este motivo, es necesario realizar un proceso de pintado, introduciendo átomos pesados (Os, U, Pb, entre otros) selectivamente en determinadas partes de la muestra [67].

A medida que aumenta el espesor de la muestra la imagen resultante es más confusa y menos luminosa debido a la pérdida de electrones que tengan a formarla. Por este motivo, para conocer una ultraestructura de un tejido, éstos deben ser procesados a fin de obtener secciones ultrafinas (60 nm) que se puedan visualizar en el TEM [68].

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en las Ciencias Biomédicas:

Observaciones de Microscopia Electrónica de Transmisión en modo de imagen, permite trabajar con alta resolución (hasta un millón de aumentos) y posibilita la realización de microanálisis. Se utiliza para:

- ✓ La determinación de tamaños y observaciones submicrométricas y nanométricas [69].
- ✓ La determinación de estructuras hasta el nivel de la celda elemental.
- ✓ La detección de defectos cristalográficos hasta niveles atómicos.
- ✓ Caracterización microestructural de regiones submicrométricas, por ejemplo defectos en la red producidos por deformación, estudio de fenómenos como transformaciones de fase, difusión, recristalización, crecimiento de grano, etc.
- ✓ Análisis químico de volúmenes submicrométricos, como segregación de elementos en borde de grano.
- ✓ Estudio de la morfología, estructura y composición de partículas finas.

Además, mediante observaciones de TEM en modo de difracción, se puede obtener diagramas de difracción de electrones en regiones micrométricas, análisis de cristalinidad y determinación cristalográfica.

2.5.4 Medidas de Resistividad

En el caso de la protección anticorrosiva, el comportamiento eléctrico de las especies que participan es supremamente importante, debido a que la mayoría de procesos corrosivos son de tipo electroquímico.

La resistencia es la dificultad que experimenta la corriente eléctrica a su paso por un cuerpo, haciendo disminuir la intensidad de la misma. La resistencia es una característica del material y se define como:

$$R = \rho L/A = L/\sigma A \quad (4)$$

Donde L es la longitud del conductor (cm), A es el área transversal del mismo (cm^2), ρ es la resistividad eléctrica ($\Omega\cdot\text{cm}$), y σ es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y es el recíproco de ρ [46].

Van der Pauw [70], propuso un método que aún permanece vigente para medir la resistividad eléctrica en muestras con forma arbitraria; este método se conoce como el método de las cuatro puntas o de los cuatro pines, y consiste en hacer circular una corriente donde antes se había tomado voltaje y viceversa, para hallar dos resistencias por la ley de Ohm que son promediadas. Finalmente para hallar la resistividad se utiliza la ecuación (5).

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (5)$$

Donde f es una función solamente de la relación $R_{AB,CD}$ (es la diferencia de potencial entre $V_D - V_C$ a una corriente constante I) y $R_{BC,DA}$ (son aproximadamente iguales), así f puede deducirse de acuerdo a la Figura 7.

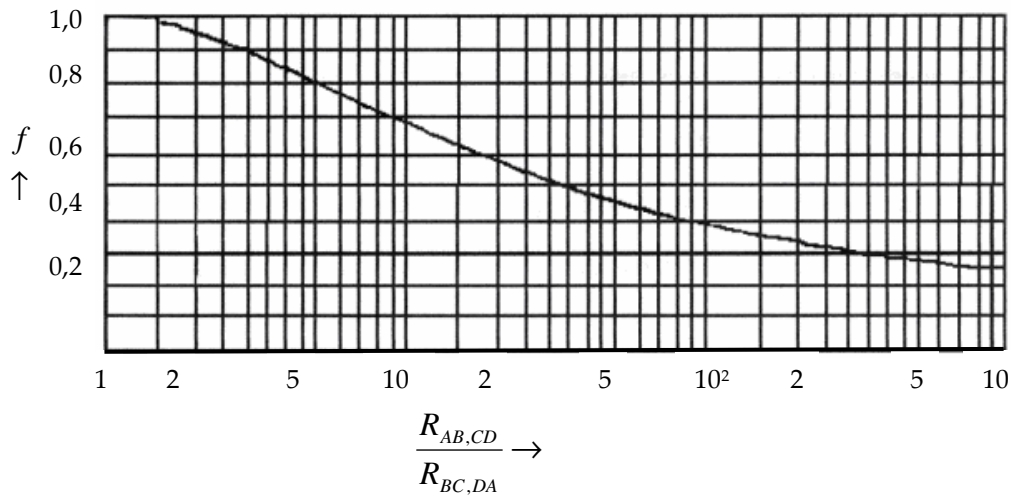


Figura 7. Función f vs $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ [70]

2.6 ALGUNAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Los procesos de corrosión consisten en reacciones redox, las cuales son electroquímicas por naturaleza, y a causa de esto los métodos electroquímicos son herramientas muy útiles para el estudio de la corrosión. Más específicamente, las técnicas electroquímicas pueden ser usadas para medir la cinética de los procesos electroquímicos (mecanismos y velocidad de corrosión) en medios específicos y también, para medir o controlar el poder de oxidación del medio.

Para realizar mediciones electroquímicas se requiere conectar eléctricamente la muestra a un equipo electrónico apropiado (fuente de corriente o potenciostato) y generalmente se requiere un electrodo auxiliar para cerrar el circuito y un electrodo de referencia. Además, el medio debe ser continuo y poseer alguna

conductividad eléctrica y en principio se debe tener la precaución de no alterar demasiado el sistema [71]. Por supuesto, el mecanismo primario de corrosión deberá ser electroquímico, y el resultado será un promedio de velocidad de corrosión de la superficie total de la muestra. Además, estas técnicas pueden ser usadas para el estudio de óxidos de hierro, sus transformaciones y algunas de sus propiedades.

2.6.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Es una técnica transitoria, o pseudo estacionaria, que proporciona información sin el requisito de que el sistema electroquímico alcance el estado estacionario. Es por eso que esta técnica se ha utilizado desde hace varias décadas, no sólo para evaluar propiedades eléctricas de algunos materiales sino para el estudio de la corrosión [33].

La técnica consiste básicamente en la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud (unos pocos milivoltios) en una amplia gama de frecuencias, siendo la respuesta otra señal sinusoidal de idéntico período y distinta amplitud desplazada un determinado ángulo de fase [72].

De esta forma, si una perturbación proviene de una señal sinusoidal periódica:

$$E(t) = E_0 \text{ sen } (\omega t) \tag{6}$$

Un sistema lineal conducirá a una respuesta de la forma:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (7)$$

Donde: θ , desfase entre la perturbación y la respuesta

E_0 , la amplitud de la perturbación

I_0 , la amplitud de la respuesta

$\omega = 2\pi f$; donde f es la frecuencia de la perturbación.

Con el fin de simplificar los cálculos de impedancia, tanto la perturbación como la respuesta se expresan en términos de funciones complejas:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (8)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \theta) \quad (9)$$

Donde j es un número complejo $j = \sqrt{-1}$

La impedancia es el cociente entre la perturbación y la respuesta expresada en función de la frecuencia:

$$Z(\omega) = E_0/I_0 \exp(j\theta) = |Z| \exp(j\theta) \quad (10)$$

La impedancia a una frecuencia dada puede ser representada por un vector en el plano complejo, donde la parte imaginaria de la impedancia, Z'' se representa como función de la parte real Z' . Generalmente los datos de impedancia se representan en dos tipos de diagramas, el primero llamado de Nyquist y el segundo de Bode.

Las medidas de impedancia, aparte de suministrar mayor información sobre los mecanismos de corrosión, revelando el número y tipo de procesos parciales que intervienen en el proceso, determinan directamente la resistencia al electrolito y el comportamiento en sus capas superficiales. Por otra parte, la exactitud de las medidas cinéticas basadas en las técnicas electroquímicas, requiere que la velocidad de corrosión esté bajo control de activación, que exista una señal causa-efecto entre la señal aplicada y la respuesta medida y que la relación entre ellas sea lineal [71]. En los óxidos de hierro la impedancia se presenta como una técnica valiosa, la cual permite estudiar las diferentes condiciones experimentalmente de los procesos de formación de ellos en un substrato determinado [73].

2.6.2 Voltametría de Cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una técnica que se basa en los fenómenos que ocurren en la interfase entre la superficie del electrodo de trabajo y la capa de solución adyacente a esa superficie. Principalmente, se utiliza como herramienta para obtener información cualitativa sobre los procesos electroquímicos, brindando información sobre la termodinámica de los procesos redox, de la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y sobre las reacciones químicas acopladas a los procesos redox.

La voltametría se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo, desde un valor de equilibrio o estacionario hacia potenciales donde ocurre la reducción u oxidación de las especies sobre el electrodo, generando un pico de corriente proporcional a la concentración de

dichas especies, para luego regresar hasta el valor de potencial inicialmente aplicado, tal como se observa en la Figura 8 (a). El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltamograma, voltaograma o voltamperograma (Figura 8 (b)).

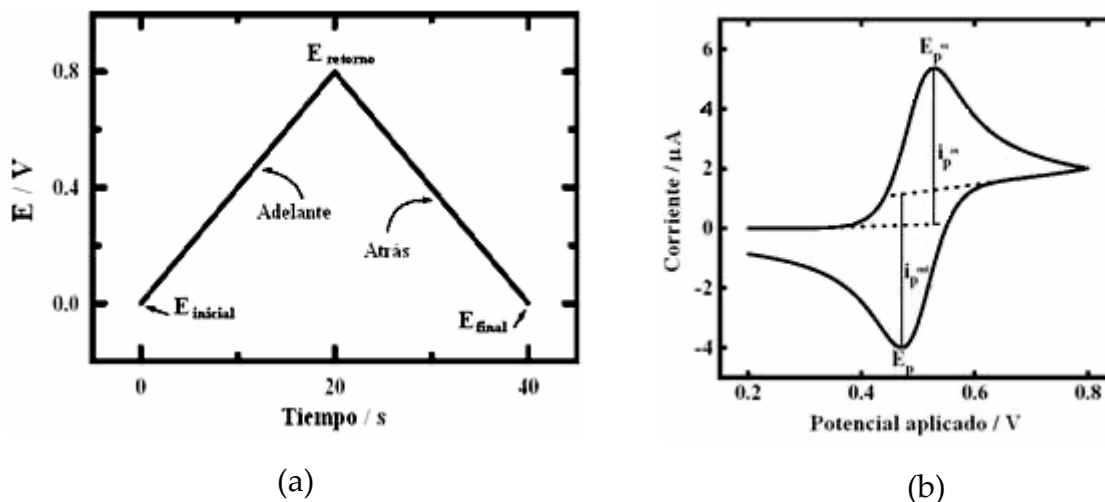


Figura 8. (a). Variación del potencial con el tiempo. (b). Forma de un voltamograma típico.

El voltamograma es caracterizado por parámetros como los potenciales de pico catódico y anódico, y las corrientes de pico catódicas y anódicas. Los valores de estos parámetros se ven influenciados por fenómenos como la transferencia heterogénea de cargas entre las especies y el electrodo y por la difusión de las especies en solución hacia o desde la superficie del electrodo, que a su vez pueden ser influenciados por la velocidad de barrido del potencial. La ecuación de Butler-Volmer, ecuación (11), relaciona estas variables [71].

$$\frac{i}{nFA} = C_{O(0,t)} K^0 e^{-\alpha n f (E-E^0)} - C_{R(0,t)} K^0 e^{(1-\alpha) n f (E-E^0)} \quad (11)$$

Donde i es la corriente, $f = F/RT$, α es el coeficiente de transferencia, K^0 es la constante de velocidad estándar, $E^{0'}$ es el potencial formal, $C_{O(0,t)}$ y $C_{R(0,t)}$ son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente, n es el número de electrones intercambiados, E es el potencial al que tiene lugar el proceso, A es el área y F es la constante de Faraday.

Para un sistema reversible como el descrito por la ecuación (12), en donde la reacción en la interfase ocurre con velocidades suficientemente altas para establecer un equilibrio dinámico, la ecuación de Butler-Volmer puede relacionarse con la ecuación de Nerst, ecuación (13). Es decir, debido a que la cinética de reacción de transferencia de carga es rápida ($K^0 > 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$), los procesos de electrodo estarán gobernados solo por la transferencia de masa [71].



Donde O es la forma oxidada y R es la forma reducida de la especie sobre la interfase.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (13)$$

En este caso, la corriente y el potencial de pico están determinados por las ecuaciones (14) y (15) respectivamente [71].

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_O^{1/2} v^{1/2} C_O \quad (14)$$

La anterior ecuación es conocida como ecuación de Randles – Sevcik. Donde i_p es la corriente de pico, n es el número de electrones, A es el área expresada en cm^2 , D_O es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, C_O es la concentración de la especie, v es la velocidad de barrido en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ y el valor de i_p es dado en A .

$$E_p = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}\right) - 1.109\left(\frac{RT}{nF}\right) \quad (15)$$

Donde $E^{0'}$ es el potencial formal expresado en V , D_O y D_R son los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida respectivamente en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

De esta manera, en un sistema reversible, i_p es proporcional a la $v^{1/2}$ y C_O , y E_p es independiente de la velocidad de barrido.

Cuando la velocidad de transferencia de carga es lenta comparada con la velocidad de barrido ($K^0 < 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas ya no son función del potencial solamente. En este caso, el comportamiento del sistema obedece a un proceso totalmente irreversible al no poseer un comportamiento nerstiano, donde el coeficiente de transferencia (α) y la constante de velocidad estándar (K^0) deben ser considerados. En estas circunstancias, la corriente y el potencial de pico están determinados por la ecuación (16) y (17) [71].

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A D_O^{1/2} v^{1/2} C_O \quad (16)$$

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_o^{1/2}}{K^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (17)$$

En este caso, i_p también es proporcional a la $v^{1/2}$ y C_o , pero E_p es función de la velocidad de barrido, desplazándose $1,15RT/\alpha n F$ mV por cada década de incremento o disminución de la velocidad [71].

Comúnmente, las técnicas voltamétricas son utilizadas para el análisis de especies en solución, sin embargo, la voltametría de micropartículas (MPV) envuelve el análisis electroquímico de partículas sólidas. Complementaria a las técnicas de caracterización tradicionales, como la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Mössbauer y microscopía electrónica de barrido, la voltametría de micropartículas brinda información de forma simple y rápida con una cantidad de muestra mucho menor que las utilizadas en los métodos tradicionales [74].

Podría decirse, que el estudio de partículas sólidas mediante el uso de la voltametría de micropartículas se inicio en 1989, cuando Scholz y colaboradores introdujeron un nuevo método de buena reproducibilidad, denominado voltametría de eliminación (abrasive stripping voltammetry), que posteriormente recibió el nombre de voltametría de micropartículas [74]. Dicha técnica ha sido utilizada como herramienta para el análisis de diferentes tipos de partículas sólidas. En diferentes trabajos, la voltametría de micropartículas ha sido utilizada para estudiar la electroquímica de diferentes minerales [75, 76]. A su vez, la

voltametría de micropartículas ha sido utilizada en la identificación de óxidos y oxihidróxidos de hierro [77, 78, 79].

La voltametría de micropartículas brinda información acerca de los compuestos electroactivos presentes en una mezcla. Para obtener dicha información, se realiza un barrido del potencial a una determinada velocidad y se obtiene una respuesta de corriente en forma de pico. De acuerdo con lo anterior, la voltametría de micropartículas no es más que un análisis voltamétrico en donde las especies a analizar se encuentran en forma sólida impregnadas sobre la superficie del electrodo de trabajo [74].

2.6.3 Polarografía

La polarografía es una técnica analítica relativamente sencilla, que permite el análisis de trazas de elementos metálicos en el orden de 1 a 100 ppm [80]. Mediante el control del voltaje aplicado a una celda electroquímica, que contiene las trazas a analizar, se puede hacer que ocurran de manera consecutiva varias oxidaciones y reducciones. La corriente que surge de estas oxidaciones o reducciones es una medida de la concentración de la traza de analito [81].

La Figura 9, muestra un polarógrafo básico de dos electrodos, compuesto por una fuente de voltaje, un divisor de voltaje accionado por un motor, un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un microamperímetro sensible. Mientras el voltaje se incrementa en forma lineal negativamente a través de los electrodos sumergidos, se reducen los iones metálicos en la solución.

Un polarograma es una representación gráfica de la corriente en función del potencial aplicado a una celda polarográfica. La Figura 10, muestra un polarograma característico para Ti^{+4} .

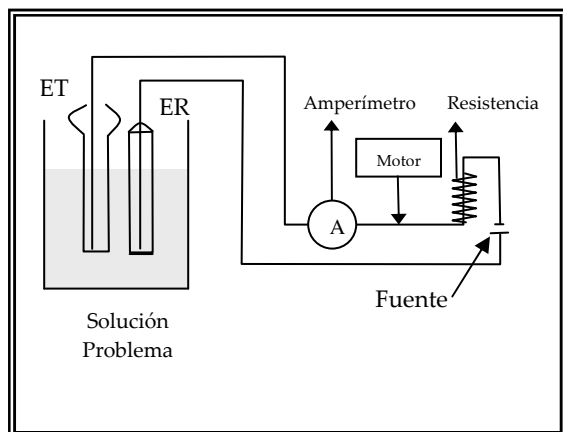


Figura 9. Esquema general de un polarógrafo básico

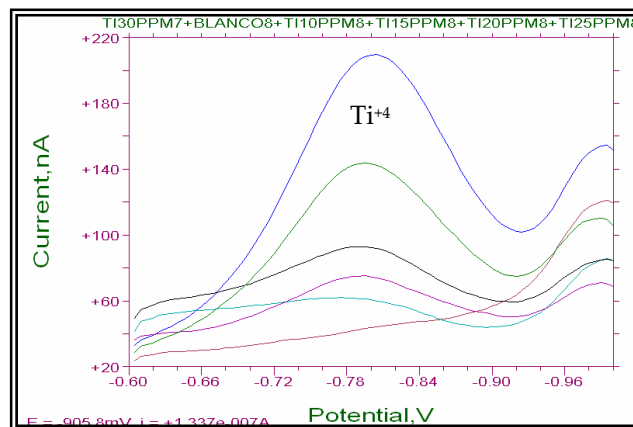


Figura 10. Polarograma característico para el Ti^{+4} en una solución de HCl 0,1 M

3 OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Estudiar la influencia del cerio y el titanio en la estructura y en el comportamiento protector de la magnetita, con el fin de contribuir al entendimiento del diseño de aceros autoprotectores adecuados para ambientes industriales y marinos.

3.2 ESPECÍFICOS

Obtener magnetitas puras y dopadas mediante síntesis hidrotermal.

Determinar el contenido de dopantes en la magnetita y evaluar su efecto en la cristalinidad, morfología, conductividad eléctrica y características anticorrosivas de la magnetita.

Caracterizar electroquímicamente la magnetita mediante el uso de técnicas de rápida identificación respecto a su carácter corrosivo así como los ensayos de voltametría e impedancia.

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 DISEÑO BÁSICO

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos, se desarrolló una investigación consistente en varias etapas. La etapa inicial hace referencia a la síntesis de la magnetita (Fe_3O_4), pura y dopada con cerio o titanio por vía hidrotérmica de acuerdo a los métodos especificados por Schwertmann y Cornell [47]. La caracterización estructural de las magnetitas se hizo por medio de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y TEM.

La segunda etapa tiene que ver con la evaluación de las propiedades eléctricas y electroquímicas de las magnetitas. Las técnicas de caracterización usadas en esta son la resistividad eléctrica y las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia y voltametría de micropartículas de reducción. Además, se implementó la técnica de polarografía para establecer el porcentaje real de dopante en la magnetita.

Finalmente, se escogieron líderes potenciales, con base en la evaluación electroquímica y se hicieron combinaciones 50:50 w/w con acero AISI/SAE 1016. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por medio de voltametría de oxidación de micropartícula.

El procedimiento seguido se esquematiza en el diagrama de flujo presentado en la Figura 11.

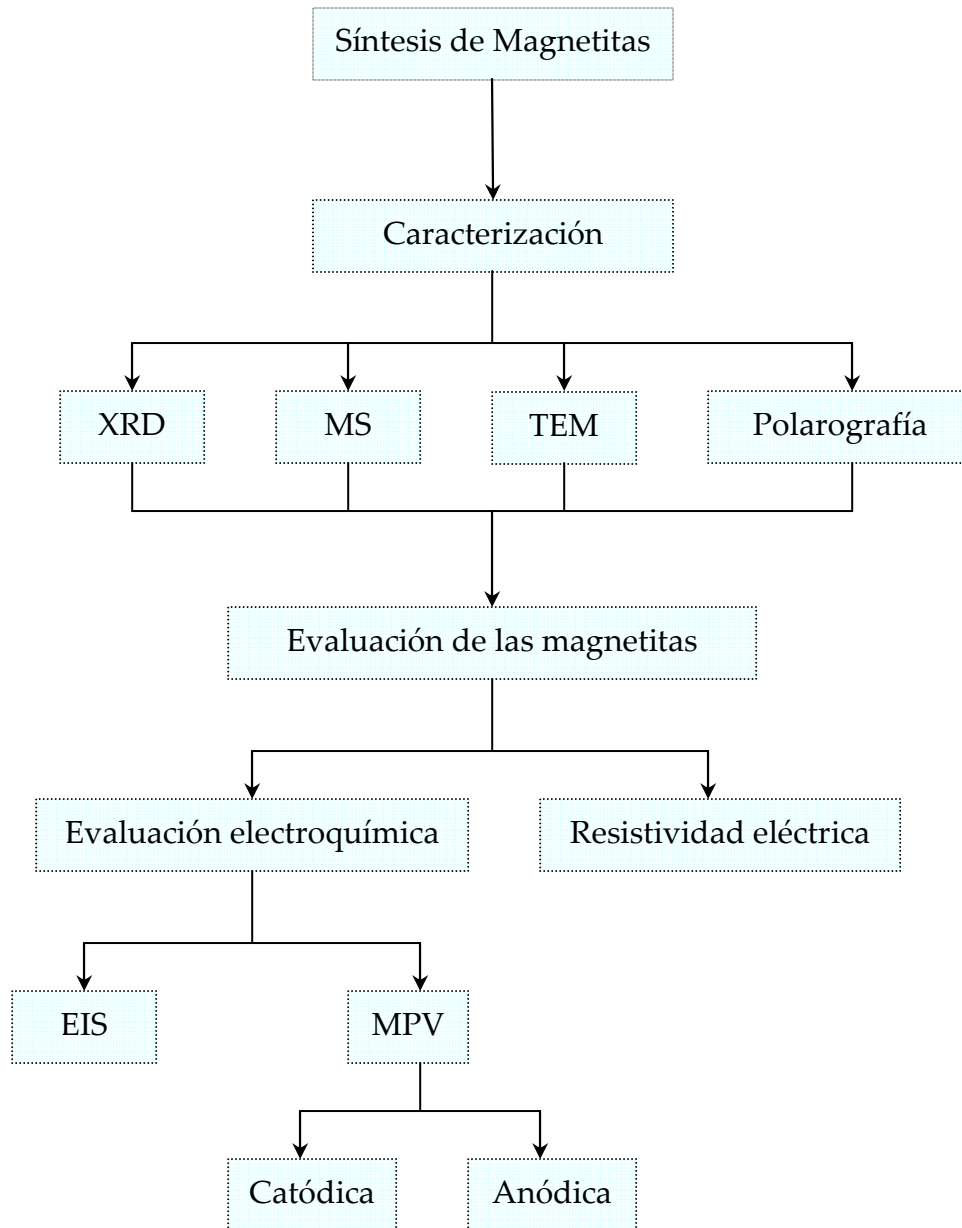


Figura 11. Diagrama de flujo para el procedimiento experimental desarrollado

4.2 SÍNTESIS DE MAGNETITA PURA Y DOPADAS CON CERIO O TITANIO

Para obtener aproximadamente 5 g de magnetita, se siguió el método hidrotermal descrito por Schwertmann, U. y Cornell, R.M. [47] A partir de una solución de cloruro ferroso en un medio alcalino, en una celda de vidrio, con agitación magnética permanente. Se preparó una solución de cloruro ferroso a partir de 19,985 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 130 ml de agua destilada y purificada, y previamente desaireada durante 20 minutos. Esta solución se calentó en un baño maría hasta una temperatura comprendida entre 70 y 80 °C, sometiéndola a burbujeo continuo de nitrógeno con el objeto de mantener la solución desaireada durante toda la síntesis. Una vez el baño alcanzó los 80 °C, se adicionó una solución alcalina compuesta por 1,226 g de NaNO_3 y 9,333 g de NaOH en 70 ml de agua destilada, purificada y desaireada. Inmediatamente comienza la oxidación del Fe^{+2} , el color de la solución cambia de verde a negro, color representativo de la magnetita. Las cantidades de NaNO_3 son estequiométricas para que las dos terceras partes del Fe^{+2} se oxiden a Fe^{+3} , de acuerdo a la fórmula química de la magnetita, $\text{Fe}^{+3} [\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{+3}] \text{O}_4$. Durante la síntesis se controló la temperatura hasta que la reacción se completó (45 minutos aproximadamente).

El producto de la reacción se dejó reposar por 24 horas y se lavó con agua destilada hasta que la conductividad del agua de lavado igualó la conductividad del agua ultrapura (conductividad 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Posteriormente, se filtró la muestra al vacío y secó por 48 horas a una temperatura de 40°C. Se maceró y se guardó en una bolsa

doble, la segunda bajo nitrógeno y sílica gel, y se conservó refrigerada para reducir su oxidación a maghemita o hematita. [82]

La preparación de las magnetitas en presencia de Ce^{+4} o Ti^{+4} , se realizó por la disolución de sales sulfato de cerio tetrahidratado, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o de cloruro de titanio, TiCl_4 , en la solución de cloruro ferroso respectivamente. Las magnetitas se denominaron MTiX , si el dopante era el titanio o MCeX , si el dopante era el cerio, siendo X el porcentaje nominal de dopaje de cada elemento ($[\text{moles Ti o Ce}]/[\text{moles Ti o Ce} + \text{moles Fe}] \cdot 100$). La magnetita sin dopar se denominó MP. En el Anexo 1, se presenta el procedimiento matemático para el cálculo de las cantidades de reactivos a utilizar en la síntesis de magnetita, bien sea pura o dopada.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MAGNETITAS

4.3.1 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron difractogramas de rayos X (XRD) a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro marca Rigaku, modelo D-MAX-III/B, operado a 40kV y 20 mA, provisto de una fuente de radiación de cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, con radiación monocromatizada de CuK_α .

Los difractogramas fueron hechos en un rango de 2 Theta (2θ) entre 10° y 80° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 0,5 segundos por paso. Se asignó el conjunto de

índices de Miller a aquellos picos que coinciden con los picos de magnetita reportados en la literatura. Las curvas fueron analizadas mediante el programa MAUD, [83] el cual combina el método Rietveld y el análisis de la transformada de Fourier, adaptado especialmente para presencia de picos anchos. Se refinó el factor escala, desplazamiento de la muestra, celda unitaria y el tamaño promedio del cristal. Los modelos estructurales usados fueron los reportados en la base de datos COD (Crystallography Open Database) [84].

Para determinar el tamaño del cristal, el *software* [83] utiliza la ecuación de Scherrer [85] (ver ecuación (18)), donde K puede oscilar entre 1,0 y 1,3, según la forma de los cristales y el tipo hkl de la reflexión; λ es la longitud de onda de la fuente de radiación; D_{hkl} es la dimensión media de los cristalitos en la dirección normal a los planos (hkl) que difractan la radiación y β es el ensanchamiento puro debido exclusivamente al tamaño de los cristalitos de la muestra.

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (18)$$

4.3.2 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer (MS) fueron obtenidos en el modo de transmisión a temperatura ambiente con una fuente de ^{57}Co inmersa en matriz de Rh con una actividad inicial de 25mCi, en combinación con un contador proporcional.

La calibración de la velocidad se obtuvo tomando el espectro de un patrón de Fe (II) (hierro alfa) y se prepararon absorbentes mezclando la muestra (17 mg) con azúcar pura (37 mg) para obtener una distribución de la muestra homogénea.

El ajuste de los espectros mössbauer fue realizado utilizando los programas de ajuste MOSF y DIST3E [86]. El primero está basado en un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados no lineales que asumen líneas de forma Lorentziana y el segundo método se basa en el modelo dependiente de distribución de campo hiperfino y con este método se ajustaron los espectros de todas las muestras.

4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) marca Tecnai 20 TW, D345, FP 5020/10. Phillips. Con una resolución de 1,8 Å, la tensión de aceleración utilizada de 200 KV, a temperatura ambiente.

La membrana de soporte utilizada fue el Formvar powders 15/95 de resina polyvinil formaldehído (0,5% Formvar) disuelta en Dicloroetano. (1,2 Erg 86 Merck). Sobre ésta, se colocaron rejillas con parafilm y se dejaron secar.

Se colocó cierta cantidad de muestra (menos de un gramo) en un disco de Petri y se le agregó alcohol, se llevó al agitador ultrasónico y se dejó agitar hasta que el polvo se dispersó y la solución tomó el color de la muestra. Con un capilar se tomó un poco de la dilución obtenida y se dejó caer sobre una rejilla con membrana de soporte, se dejó secar y se observó en el microscopio.

4.3.4 Polarografía

Para la realización de los ensayos de polarografía se empleó un equipo marca BAS, Controlled Growth Mercury Electrode CGME. Voltametric Analyzer CV-50W y las medidas fueron tomadas a temperatura ambiente. Se utilizó un electrodo de mercurio de gota suspendida como electrodo de trabajo, platino y plata cloruro de plata (Ag/AgCl) como contra electrodo y electrodo de referencia respectivamente, ver Figura 12. El electrolito de soporte fue HCl 0,1M para las muestras de magnetita dopadas con titanio (Ti^{+4}). Para las magnetitas dopadas con cerio se utilizó 0,2M K_2CO_3 (carbonato de potasio) como electrolito de soporte, pero los resultados no fueron satisfactorios. Por lo anterior no se reporta en este trabajo. Todas las soluciones se desairearon con nitrógeno gaseoso al principio de la determinación, se dejaron 5 minutos durante agitación y 10 segundos de reposo antes de iniciar la medición. Para el análisis de las curvas se empleó el programa Voltametric Analyzer CV-50W.

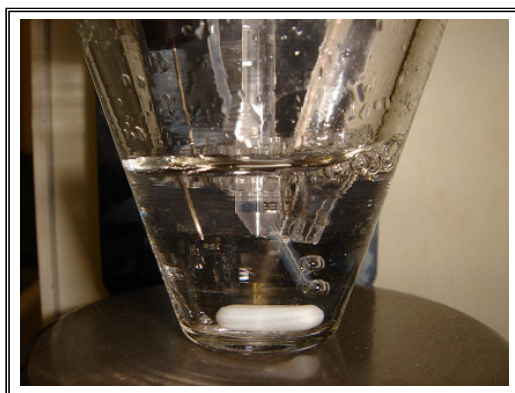


Figura 12. Celda de polarografía.

4.3.4.1 Preparación de estándar

Para obtener la curva patrón (blanco de referencia) del catión titanio, se preparó una solución estándar de titanio mezclando 0,2316 ml de TiCl_4 del 99% de pureza en 100 ml de HCl 5 M en un balón volumétrico, de esta manera se obtuvo una solución estándar de 1000 ppm de Ti^{+4} .

Por diluciones sucesivas (alícuotas 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5 ml de solución estándar que se llevaron a 25 ml de agua ultra pura) se prepararon disoluciones de: 20, 25, 35, 40 y 45 ppm Ti^{+4} respectivamente. Posteriormente se tomó una alícuota de 1ml de cada una de las concentraciones y se llevaron a un volumen de 5 ml en la celda del polarógrafo, quedando así, concentraciones de 4, 5, 7, 8 y 9 ppm de Ti^{+4} en la celda.

4.3.4.2 Condiciones instrumentales

Se emplearon como condiciones instrumentales la técnica de onda cuadrada, modo VOC (Voltametría de onda cuadrada); amplitud del impulso 5 mV; barrido de potencial de -0,6 a -1 V; sensibilidad 10 $\mu\text{mA/V}$; frecuencia de la onda cuadrada 15 Hz; amplitud de onda cuadrada 20 mH.

4.3.4.3 Preparación de muestras

La digestión se hizo disolviendo 200 mg de muestra (MTi1 o MTi3 o MTi5) con temperatura y agitación en una solución 7,2 M de HCl. Los polvos disueltos toman un color naranja. Se continúa con el calentamiento y agitación durante 30 minutos, después de reposar 15 minutos, las soluciones se filtran por gravedad en un balón volumétrico de 50 ml, el cual se afora posteriormente con agua ultra pura. A

continuación, se toma una alícuota de 1ml de cada una de las muestras y se llevan a un volumen de 25 ml de agua ultra pura. De esta última solución se tomó una alícuota de 0,7 ml, la cual fue llevada a un volumen de 4,7 ml de 0,1 M de HCl en la celda del polarógrafo para comenzar la determinación.

4.3.5 Resistividad

La resistividad de las magnetitas se determinó mediante el método de las cuatro puntas a temperatura ambiente. [70] Para realizar las medidas se prepararon pastillas de 1,3 cm de diámetro con un gramo de magnetitas puras y dopadas como se muestra en la Figura 13. Entre dos de los puntos se suministró corriente con una fuente marca Keithley serie 236, que permite el paso de potencial a través de la muestra, la cual se midió con un nanovoltímetro marca Keithley serie 181, ver Figura 13. Luego se intercambiaron las conexiones y se repitió la medición, para luego calcular un promedio entre las dos.

Para hacer la pastilla de magnetita, inicialmente se adiciona alrededor de 10 gotas de acetona como aglomerante (Figura 14 (a)). Este proceso debe ser rápido para evitar la pronta evaporación de la acetona. Posteriormente se introduce la mezcla en una matriz de acero inoxidable (Figura 14 (b)), se lleva a una prensa para compactar los polvos (Figura 14 (c)), y finalmente se retira la pastilla formada de matriz (Figura 14 (d)).



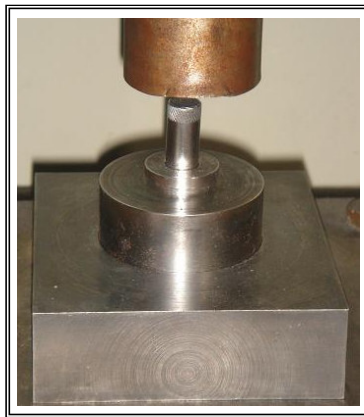
Figura 13. Equipo para medir la resistividad por el método de las cuatro puntas



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14. Elaboración de pastillas de magnetitas: (a) mezcla, (b) incorporación de la magnetita a la matriz de acero, (c) prensado y (d) obtención de la pastilla.

4.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS MAGNETITAS

Para la realización de los ensayos electroquímicos (Espectroscopía de impedancia electroquímica y voltametría de micropartículas), se empleó un electrodo de grafito impregnado con parafina (con un diámetro aproximado de 3 mm) como electrodo de trabajo, platino y calomel saturado (SCE) como contra electrodo y electrodo de referencia respectivamente (ver Figura 15). La punta del electrodo de trabajo se impregnó con las partículas de magnetitas mediante abrasión suave, para realizar ensayos electroquímicos de micropartículas [87]. Se ha reportado que el uso de un electrodo de grafito, permite una clara identificación reproducible para los procesos electroquímicos de minerales [88, 89, 90]. Todos los ensayos de electroquímica fueron realizados a temperatura ambiente y por triplicado y, se presentan los promedios de estas curvas.

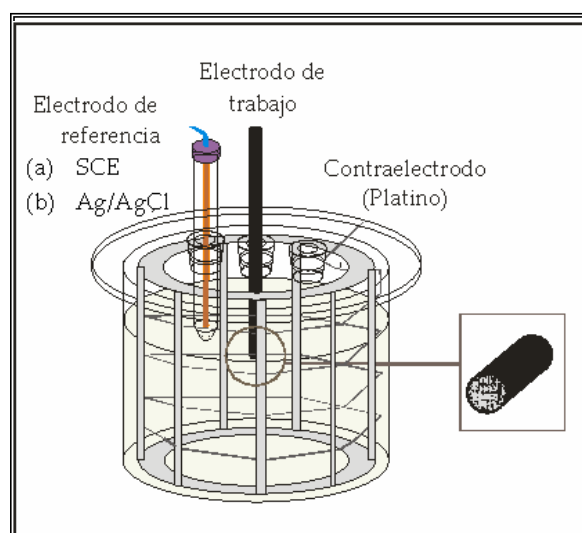


Figura 15. Celda electroquímica.

4.4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los electrolitos empleados fueron 0,5 M de HCl (ácido clorhídrico) y 0,2 M de NaCl (cloruro de sodio), desaireados previamente con nitrógeno durante 30 minutos. Los espectros de impedancia fueron obtenidos mediante un potencióstato/ galvanostato marca Autolab PGSTAT302 en un rango de frecuencias de 60 KHz hasta 5 mHz con una amplitud de la perturbación de 5 mV.

4.4.2 Voltametría de Micropartículas: Catódica

El electrolito empleado fue 0,5 M de HCl. Las curvas de voltametría de micropartícula se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (PCA), con un barrido de 1000 mV en el sentido de la reducción y regresando hasta el PCA. La velocidad de barrido fue de 4 mV/s [74]. La solución fue desaireada previamente con nitrógeno durante 30 minutos aproximadamente.

4.4.3 Voltametría de Micropartículas: Anódica

El electrolito empleado fue KCl (cloruro de potasio) 1 M, debido a que en esta solución los picos característicos de la oxido-reducción se presentan bien definidos [91]. Para la voltametría de micropartículas se emplearon mezclas de magnetita con partículas (iguales o inferiores a 45 μm) de acero AISE/SAE 1016. La solución fue desaireada previamente con nitrógeno durante 30 minutos. La composición

química del acero se determinó en un espectrómetro de emisión óptica marca Shimatsu referencia OES 550, y los resultados son los reportados en la Tabla 4.

Para obtener partículas de acero iguales o inferiores a 45 μm , se tomó una varilla de acero AISI/SAE 1016, posteriormente se esmeriló y con ayuda de un imán se separó el acero del carburo de silicio del esmeril. Posteriormente, se tamizó durante 15 minutos en las mallas 270, 325 y 500; tomando finalmente las partículas pasantes de la malla 325 (-325).

Las mezclas se realizaron con 50:50 w/w de acero y magnetita, pura o dopada con cerio o titanio al 3%. Las curvas de voltametría de micropartícula de oxidación se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (PCA), con un barrido de 1250 mV en el sentido de la oxidación y regresando hasta el PCA. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s (superior al de las curvas de reducción, para evitar la pronta oxidación de las partículas de acero). Las muestras estudiadas fueron denominadas Acero, para cuando se evaluó el acero sin magnetitas y AMP, AMTi3, y AMCe3 para las mezclas del acero (A) con la magnetita pura, y dopada con titanio al 3% o cerio al 3% respectivamente. Cuando se evaluaron las muestras sin el acero se designaron al inicio con la letra B de blanco, quedando así: BMP, BMTi3, BMCe3 y por último BGraf, para el blanco del electrodo de trabajo.

Tabla 4. Composición química del acero AISI/SAE 1016

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Sn
0,148	0,224	0,79	0,02	0,01	0,095	0,169	0,074	0,002	0,210	0,018

5 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente capítulo se divide en dos partes. Una primera, destinada a la síntesis y caracterización de magnetita con Ce^{+3} . En ella se concluyó que el intercambio catiónico entre los Fe^{+3} y Ce^{+3} no se favorece. En la segunda parte se presenta la síntesis y caracterización de magnetita pura o dopada con Ce^{+4} o Ti^{+4} y se obtienen resultados alentadores para el diseño de aceros autoprotectores.

5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITA CON Ce^{+3}

5.1.1 Espectroscopía Mössbauer

Al final de la síntesis de magnetita dopada con cerio al 1% (MCe^{+31}), el óxido presentó un color verde café (como se observa en la Figura 16 (b)), el cual se presentó como un indicio de la formación de un compuesto derivado del cerio, probablemente óxido de cerio, debido a la competencia del Ce^{+3} con el Fe^{+2} por oxidarse en el momento de adicionar el agente oxidante (NaNO_3) en la celda de reacción.

La Figura 17 muestra el espectro mössbauer para la magnetita dopada con Ce^{+3} al 1%. Los parámetros hiperfinos de la magnetita sintetizada se registran en la Tabla 5. El ajuste fue realizado utilizando un modelo de tres sextetos y un doblete. Los dos primeros sextetos atribuidos a la fase magnetita (El primer sexteto correspondiente a los iones Fe^{+3} de los sitios tetraédricos (A) y el segundo para el $Fe^{2.5}$ de los sitios octaédricos (B)). El tercer sexteto se asignó a la goethita, los parámetros del doblete corresponden a la goethita superparamagnética o lepidocrocita.

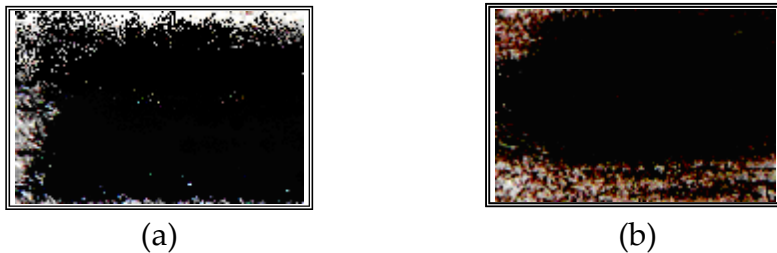


Figura 16. Fotografía de la magnetita (a) pura y en presencia de Ce^{+3} (b).

A partir del espectro mössbauer, se evidencia claramente la formación de una magnetita no estequiométrica, además de otras dos fases, una de ellas goethita (34%) y la otra probablemente lepidocrocita o goethita superparamagnética.

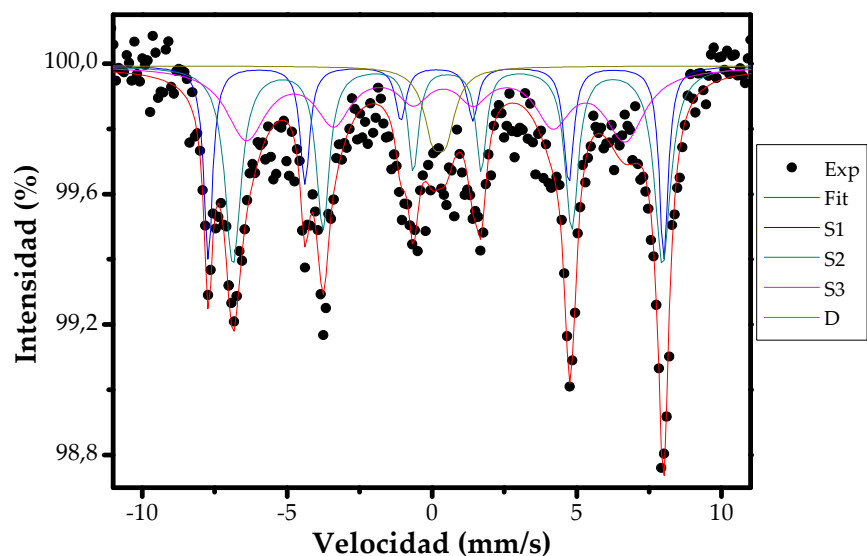


Figura 17. Espectro Mössbauer de magnetita en presencia de cerio (Ce^{+3}) al 1%.

Tabla 5. Parámetros mössbauer de la magnetita en presencia con cerio (Ce^{+3}) al 1%. B_{hf} : Campo hiperfino, δ : desvío isomérico y ΔE_Q : desdoblamiento cuadrupolar.

Muestra	Comp.	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
M Ce^{+3} (1)	Sexteto1	48,7	0,15	0,0	20
	Sexteto2	45,9	0,54	0,0	38
	Sexteto3	40,5	0,26	-0,26	34
	Doblete	-	0,26	0,45	8

5.1.2 Difracción de Rayos X

Para comprobar la competencia en la coprecipitación del Ce^{+3} con el Fe^{+2} , se realizó una síntesis hidrotermal con las mismas condiciones de temperatura, tiempo y reactivos empleados para precipitar el hierro, pero en este caso empleando

solamente cerio (Ce^{+3}) como precursor. En la Figura 18 se muestra el difractograma de rayos X del producto de baja cristalinidad obtenido mediante este proceso. Los parámetros obtenidos a partir del difractograma corresponden a los parámetros teóricos [92] esperados para óxido cerio (CeO_2), como se puede leer en la Tabla 6. Bajo las condiciones de síntesis se da la oxidación del Ce^{+3} a Ce^{+4} con la precipitación subsiguiente del óxido. Probablemente esa oxidación es la responsable del consumo de parte del agente oxidante, impidiendo así la transformación estequiométrica de las dos terceras partes del Fe^{+2} a Fe^{+3} y la sustitución del Ce^{+3} por el Fe^{+3} . Además, según lo reportado por Schwertmann y Cornell, [35] la diferencia del radio iónico del catión respecto al Fe^{+3} determina en gran medida la sustitución catiónica de la especie. Siendo el 18% el valor máximo encontrado experimentalmente. El Ce^{+3} presenta una diferencia de radio iónico del 66% con relación al Fe^{+3} , por lo tanto su incorporación a la red cristalina se dificulta enormemente.

De acuerdo con lo anterior, se procedió a dopar la magnetita con Ce^{+4} (a partir de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor, ver siguiente sección). En este caso, se espera que la oxidación del Fe^{+2} sea selectiva, ya que +4 es el máximo estado de oxidación del cerio. Además, el Ce^{+4} posee un radio iónico menor, ofreciendo una posible sustitución catiónica por el Fe^{+3} .

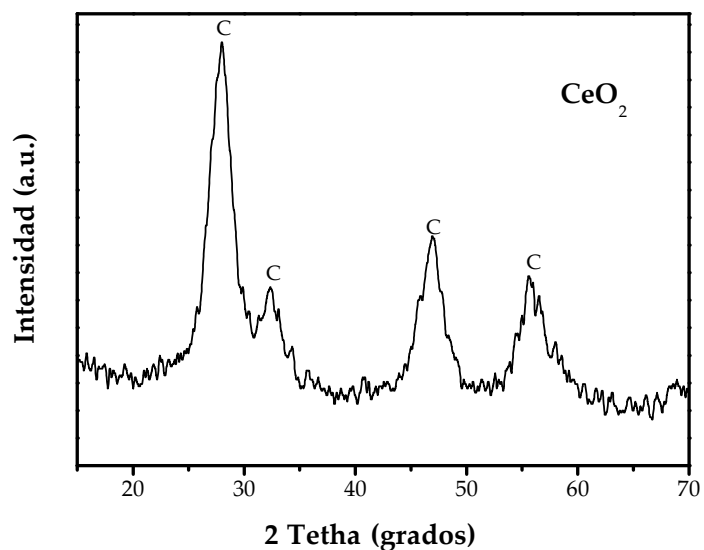


Figura 18. Difractograma del óxido obtenido para el producto de reacción del $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con NaNO_3 en medio básico.

Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir de los principales picos en el difractograma de rayos X. [83]

Muestra	Parámetros de celda (Å)			Tamaño del Cristal (Å)	Relación de Volumen (%)
CeO₂ (Experimental)	C	a:	5,40654 ± 0,002	48,4 ± 0,4	100 ± 0,0
CeO₂ (Teórico [92])	C	a:	5,4110 ± 0,002	48,0 ± 0,4	-

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITAS PURA Y DOPADAS CON CERIO (Ce⁴⁺) O TITANIO (Ti⁴⁺)

5.2.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 19 se muestran los difractogramas obtenidos de las magnetitas, pura (a) y dopadas con titanio (b) o cerio (c). Los valores del parámetro de celda unitaria a y el tamaño del cristalito encontrado para las magnetitas, se registran en la Tabla 7, y en la Figura 20 estos valores son graficados en función del porcentaje nominal para cada dopante.

En la Figura 19 se aprecia que a medida que aumenta el porcentaje nominal de los dopantes, especialmente para el cerio, el espectro característico es menos definido, indicando una disminución en la cristalinidad de los óxidos obtenidos.

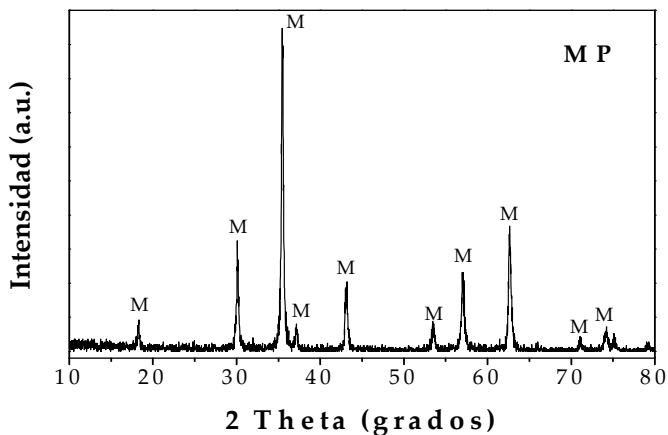
A medida que se aumenta la cantidad de cerio, la intensidad de los picos de la magnetita va disminuyendo y se observa un ensanchamiento, asociado a la pérdida de cristalinidad, y eventualmente a la disminución del tamaño de las partículas. Este ensanchamiento hace que a medida que se aumente la cantidad de cerio algunos de los picos característicos apantallen a otros. Lo anterior puede observarse en la Figura 19 (c), donde al ensancharse el pico ubicado a valores $2\theta=35,8^\circ$ apantalla al pico ubicado en $2\theta=37,2^\circ$.

Se encontraron algunas variaciones en el tamaño de la celda, con la presencia tanto de los iones titanio (Ti) como de cerio (Ce). En el caso del Ti, dicho valor aumentó gradualmente. Se observó en los patrones de difracción que con el incremento del contenido de Ti, las posiciones de las líneas se desplazan ligeramente hacia valores 2θ mayores. Este desplazamiento se ve reflejado en las variaciones de las dimensiones de la celda unitaria, cuyos tamaños obtenidos muestran un aumento progresivo del valor de a . Lo anterior, podría indicar la posible sustitución del hierro (tamaño iónico $\text{Fe}^{+3} = 0,64 \text{ \AA}$) por los iones de titanio (tamaño iónico $\text{Ti}^{+4} = 0,68 \text{ \AA}$), provocando una ligera expansión de la celda unidad.

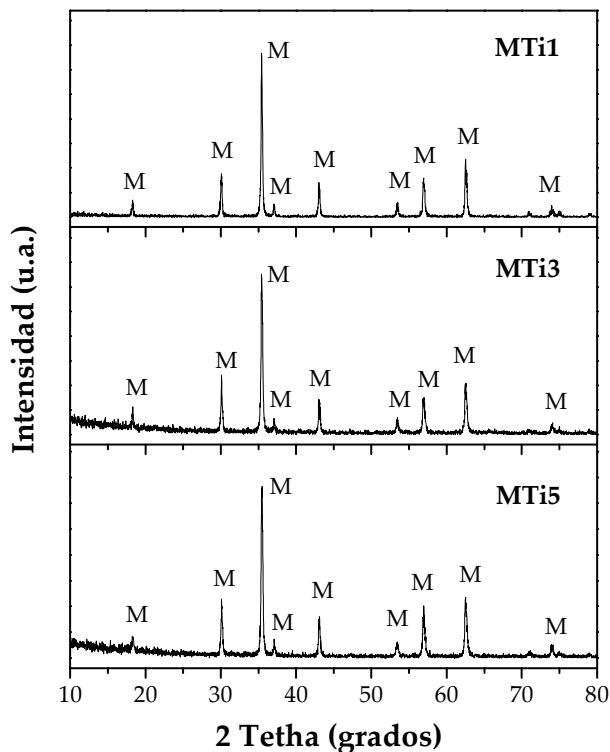
En las magnetitas que se sintetizaron en presencia de cerio se observa primero un leve incremento de valor en el parámetro a y después una disminución de éste al aumentar el porcentaje nominal de cerio. Sin embargo, no es posible relacionar este hecho con las diferencias entre los radios iónicos del Fe^{+3} ($0,63 \text{ \AA}$) y el Ce^{+4} ($1,01 \text{ \AA}$), ya que de darse una inclusión de iones de cerio en la estructura se esperaría una notable expansión sistemática de la celda unitaria. Una posible explicación está en el hecho de que el cerio promueve la formación de magnetitas con alto contenido de vacancias, las cuales disminuyen el tamaño de la celda [8]. Sin embargo la sustitución catiónica del Fe por Ce en la estructura no fue tan efectiva como en el caso del Ti, tal como se muestra mas adelante, debido a la formación de óxido de cerio CeO_2 .

En el patrón de difracción de las magnetitas dopadas con titanio no se observó la presencia de otras fases diferentes a la magnetita. Pero en las muestras a las que se adicionó cerio, además de los máximos correspondientes a la fase espinela, se

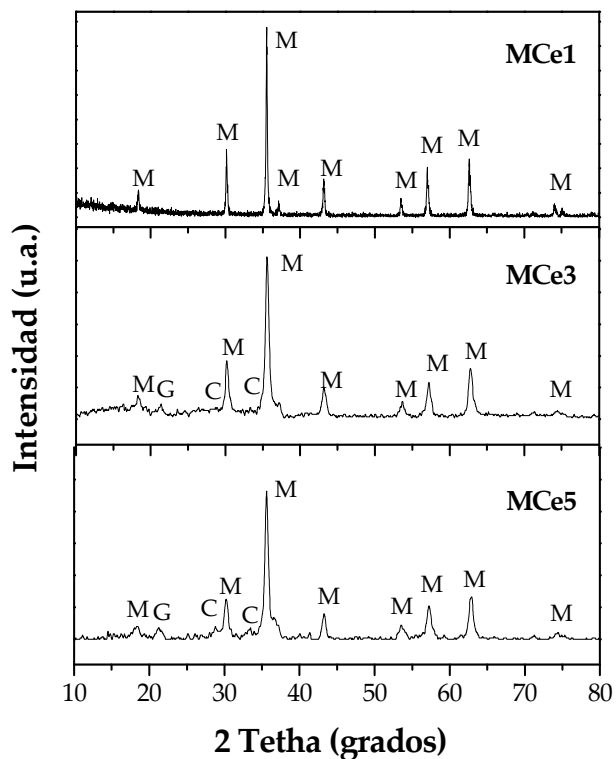
notan otros picos, algunos de ellos atribuidos a goethita. Los demás picos se asignaron al CeO_2 , los cuales aumentan en intensidad conforme se incrementa el contenido de cerio.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Difractogramas de rayos X para las magnetitas pura (a) y dopada con titanio (b) o cerio (c). M: magnetita, G: goethita, C: óxido de cerio (CeO_2).

Tabla 7. Parámetros cristalográficos obtenidos a partir de los principales picos se difracción mediante ajuste por el método Rietveld [83].

Muestra	Parámetros de celda (Å)			Tamaño del Cristalito (Å)	Relación de Volumen (%)	
MP	M	a:	8,384 ± 0,001	681,1 ± 18,2	99,8 ± 0,1	
MTi1	M	a:	8,399 ± 0,001	1313,5 ± 40,9	99,8 ± 0,1	
MTi3	M	a:	8,405 ± 0,001	1005,1 ± 43,3	96,5 ± 0,1	
	G	a:	4,532 ± 0,012	-	-	
		b:	10,023 ± 0,032			3,5 ± 0,1
c:	3,004 ± 0,010					
MTi5	M	a:	8,409 ± 0,001	1060,8 ± 36,7	99,4 ± 0,1	
	G	a:	4,42 ± 0,001	-	-	
		b:	9,953 ± 0,001			0,6 ± 0,1
c:	3,024 ± 0,001					
MCe1	M	a:	8,400 ± 0,001	1150,9 ± 41,8	99,9 ± 0,1	
MCe3	M	a:	8,360 ± 0,002	274,3 ± 4,8	90,3 ± 0,1	
	G	a:	4,576 ± 0,006	-	-	
		b:	9,994 ± 0,029			7,9 ± 0,1
c:	3,022 ± 0,082					
C	a:	5,389 ± 0,001	-	0,2 ± 0,1		
MCe5	M	a:	8,381 ± 0,001	256,4 ± 4,7	83,1 ± 0,1	
	G	a:	4,593 ± 0,004	-	-	
		b:	10,196 ± 0,009			15,5 ± 0,1
		c:	3,027 ± 0,003			
C	a:	5,381 ± 0,001	-	0,7 ± 0,1		

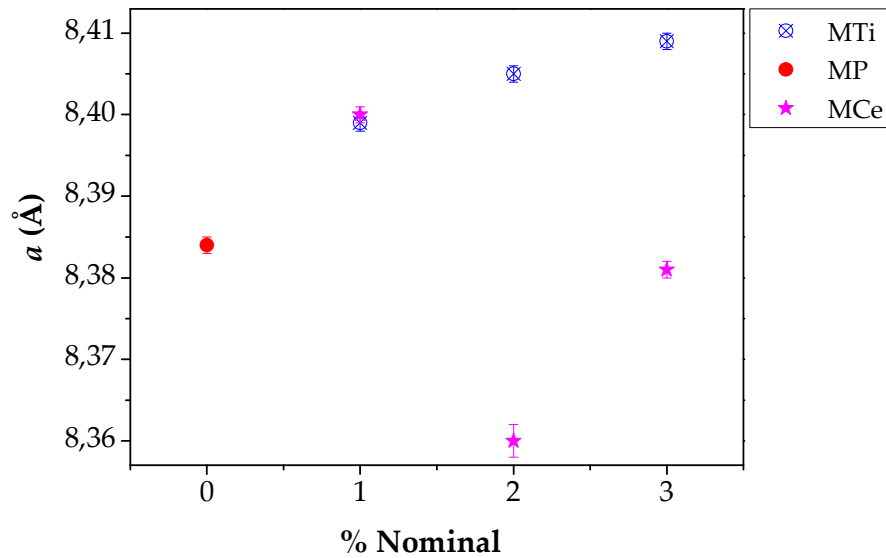


Figura 20. Efecto de la cantidad de cerio y titanio adicionada sobre el parámetro de la celda unidad a .

5.2.2 Espectroscopía Mössbauer

En las Figura 21 y 22 se presentan los espectros de las magnetitas pura y dopadas con titanio o cerio, en la Figura 23 las distribuciones de los campos hiperfino de las muestras y en la Tabla 8 los parámetros hiperfinos resultantes de dicho análisis.

De los espectros obtenidos en las figuras se deduce que el modelo de ajuste por distribuciones [86], reproduce razonablemente los datos experimentales. Schwertmann y Cornell [35] presentan un espectro ajustado con dos sextetos para la magnetita pura, uno correspondiente a los iones Fe^{+3} de los sitios tetraédricos y otro para los $\text{Fe}^{+2,5}$ de los sitios octaédricos. En los resultados derivados de este trabajo, específicamente del espectro obtenido para la muestra de magnetita pura (MP), se concluye que corresponde a un producto de cristalinidad y estequiometría

aceptable, el cual pudo ser ajustado con dos sextetos de igual manera que las magnetitas sintetizadas en la literatura [35].

Las magnetitas dopadas con titanio y cerio al uno por ciento nominal, muestran sextetos bien definidos y compuestos de relativa alta pureza (> a 90%), en los que las impurezas se pueden ajustar a un sexteto correspondiente a goethita.

En los espectros de las magnetitas dopadas con mayores porcentajes, (Figura 21 y 22), se alcanza a apreciar una impureza presente, que se asignó a goethita; el área del sexteto correspondiente a esta fase, aumentó con el contenido del dopante. En este caso, para las magnetitas con cerio y titanio al 5% nominal las áreas son de 31 y 19% respectivamente. Además, en las muestras M_{Ce3} y M_{Ce5} se presentaron efectos de relajación y/o súperparamagnetismo. Sextetos y dobletes atribuidos a goethita y goethita súperparamagnética o lepidocrocita [26, 93], los cuales tienen picos muy irregulares, anchos grandes y campos bajos que estarían relacionados con la presencia de partículas monodominio, con un solo dominio magnético, con tamaños del orden de 50 nm o menos [94]. Está bien definido en la literatura mössbauer que cuando se presenta una distribución de tamaño de partícula en el absorbente la línea de absorción mössbauer se ensancha, generando en este caso magnetitas de baja cristalinidad.

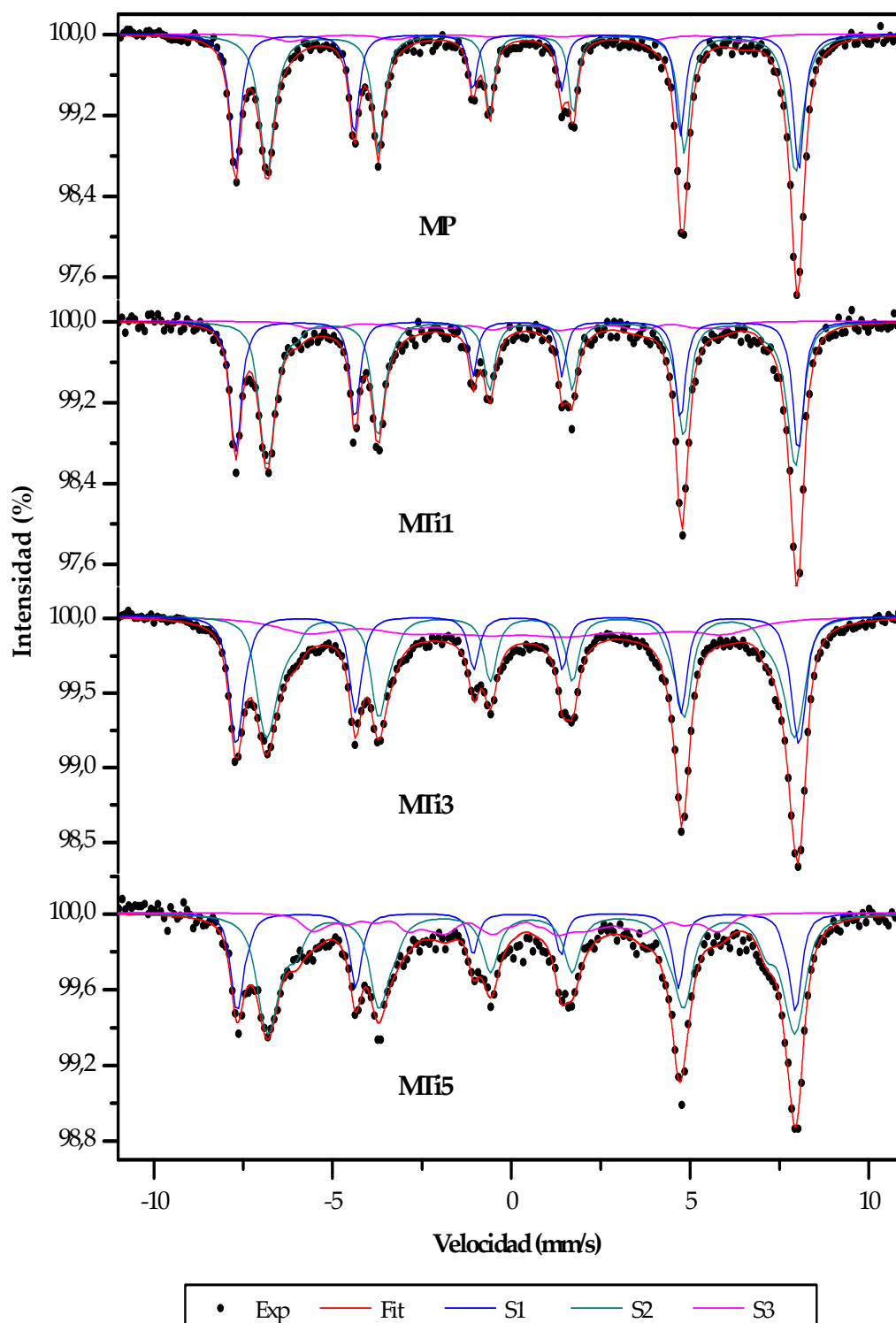


Figura 21. Espectros de las magnetitas pura y dopada con titanio al 1, 3 y 5 %.

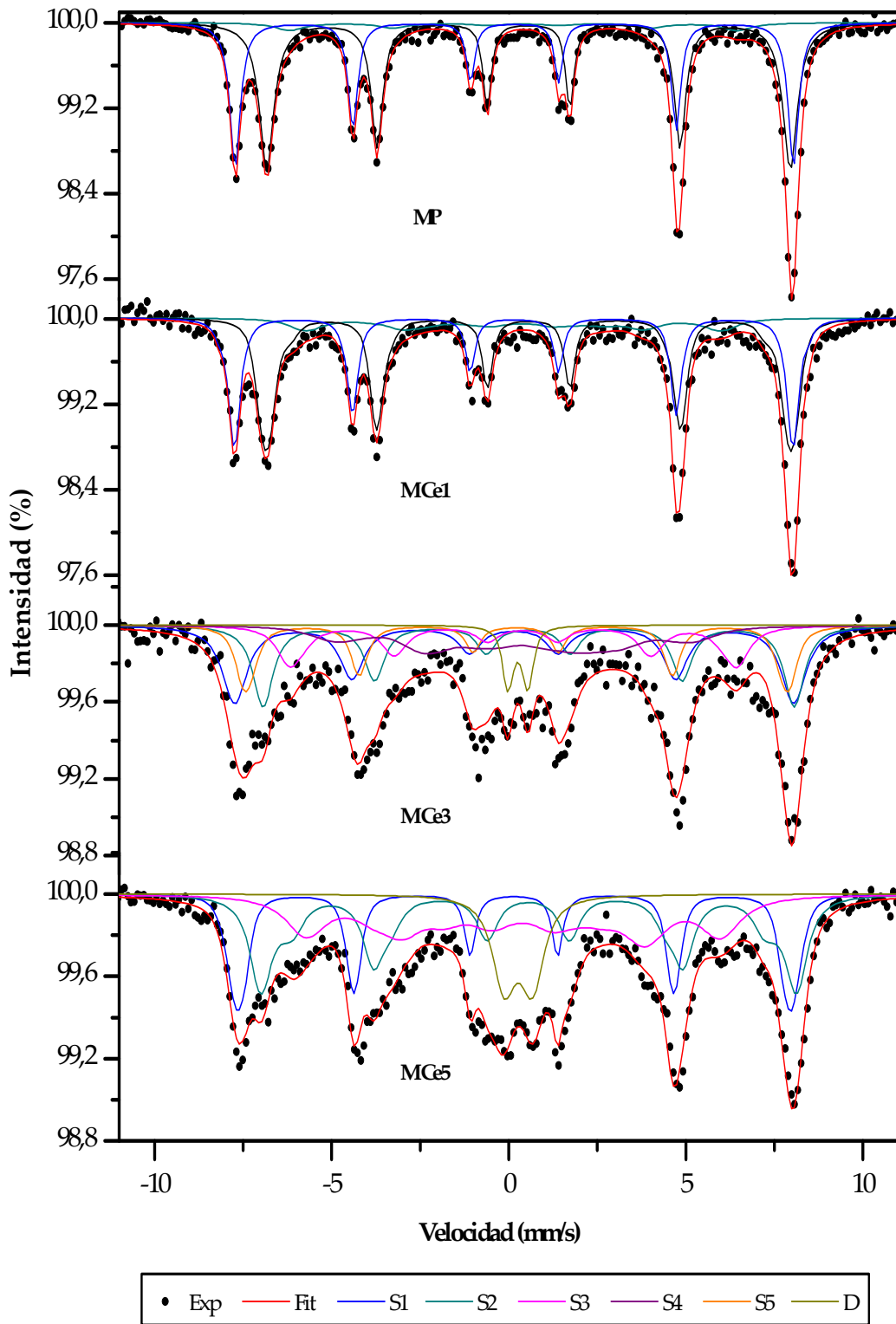


Figura 22. Espectros de las magnetitas puras y dopada con cerio al 1, 3 y 5 por ciento

Para realizar el mejor ajuste posible en la muestra MCe3 fue necesario introducir un sexteto de maghemita correspondiente aproximadamente al 16% en área, además de los dos sextetos de la magnetita y de la goethita respectivamente.

Lo anterior, permite decir que el incremento de cerio o titanio en las muestras incrementa el área del sexteto, efecto que es más notorio con el cerio, pues desde menores porcentajes se observa la presencia de la goethita, tal como se ha reportado en la literatura [8, 95].

En la Tabla 8, los porcentajes de las áreas para cada uno de los compuestos (magnetita, goethita, goethita superparamagnética o lepidocrocita y maghemita) difieren de los resultados de XRD debido a que excepto la magnetita, el resto de las componentes no son lo suficientemente cristalinas, así se queda la mayor parte de éstas en el *background* de los espectros y solamente se detecta la goethita cuando está en altos porcentajes (como en las muestras MCe3 y MCe5).

Los resultados (Figura 21 y 22) sugieren que los sitios octaédricos son los más afectados por la presencia del Ti^{+4} y Ce^{+4} ya que el espectro experimental muestra una línea muy ancha y asimétrica. El análisis por distribuciones de campos magnéticos hiperfinos (ver Figura 23) en el intervalo 40-48 T muestra estructuras principales alrededor de 46 y 41T para la magnetita pura, y la desaparición gradual de la estructura intermedia acompañada del crecimiento de la última estructura a medida que crece el contenido de titanio. Existe también una tendencia a la disminución del campo hiperfino promedio de las distribuciones y componentes con probabilidades importantes a campos bajos como en el caso de la goethita.

Tabla 8. Parámetros mössbauer de las magnetita pura y dopada con cerio o titanio. B_{hf} : Campo hiperfino, δ : desvío isomérico y ΔE_Q : desdoblamiento cuadrupolar.

Muestra		B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)	Asignación
MP	S1	48,8	0,16	0,0	39	Sitio A
	S2	45,8	0,56	0,0	54	Sitio B
	S3	38,2	0,26	-0,26	7	G
MTi1	S1	48,8	0,16	0,0	34,6	Sitio A
	S2	45,8	0,55	0,0	56	Sitio B
	S3	35,8	0,26	-0,26	9,4	G
MTi3	S1	48,8	0,18	0,0	31	Sitio A
	S2	45,7	0,55	0,0	44	Sitio B
	S3	36,2	0,26	-0,26	25	G
MTi5	S1	48,4	0,15	0,0	24,3	Sitio A
	S2	45,6	0,56	0,0	56,7	Sitio B
	S3	35,3	0,26	-0,26	19	G
MCe1	S1	48,9	0,15	0,0	36	Sitio A
	S2	45,8	0,56	0,0	50,5	Sitio B
	S3	36,7	0,26	-0,26	13,5	G
MCe3	S1	48,8	0,15	0,0	26	Sitio A
	S2	46,4	0,56	0,0	22	Sitio B
	S3	39,3	0,26	-0,26	14	G
	S4	13,7	0,26	-0,26	17	G
	S5	47,6	0,21	0,02	16	Maghemita
	D	-	0,26	0,62	5	G/L
MCe5	S1	48,5	0,15	0,0	24	Sitio A
	S2	47,0	0,56	0,0	33	Sitio B
	S3	36,5	0,26	-0,26	31	G
	D	-	0,27	0,92	12	G/L

También se presenta una disminución aproximada de 0,4 T en el campo hiperfino del sitio A (ver Tabla 8) en la muestra MTi5, la cual puede estar relacionada posiblemente con que algún porcentaje de Ti^{+4} se sitúe en el sitio A, contribuyendo a la disminución del campo hiperfino al debilitar la interacción antiferromagnética dentro del mismo sitio, aunque los resultados muestran una preferencia por la sustitución en los sitios B. En las magnetitas con cerio no es posible establecer esta relación debido a la poca cristalinidad de las muestras y a la presencia de otras fases, pero de la Figura 23, se puede inferir como el campo hiperfino del sitio A en todos los casos permanece bastante constante.

La distribución de campos hiperfinos en el sitio B muestra en todos los casos un pico alrededor de 46 T y otro a 41 T. Esto muestra que la presencia de Ti^{+4} y Ce^{+4} no se pueden diferenciar de la presencia de vacancias [95], y que ambos sistemas parecen producir el mismo tipo de distribución. La estructura alrededor de 41,1 T aparece en todos los casos. Se considera que esta estructura puede estar relacionada con sitios de iones Fe^{+2} , aislados de los demás iones de Fe, especialmente por iones Ti^{+4} y Ce^{+4} o vacancias [95, 96]. Desafortunadamente debido a lo pequeño de este rango no es posible ajustarlo con parámetros independientes y sólo se pudo hacer con parámetros derivados de la distribución.

También se presenta la distribución del campo hiperfino para la goethita en todas las muestras; en la cual, los diferentes picos se asociaron a la amplia distribución de tamaño de partícula y una pobre cristalinidad por parte de esta componente, como se había dicho anteriormente. Igualmente, se presenta la distribución del

campo hiperfino de la maghemita para la magnetita dopada con cerio al 3% nominal.

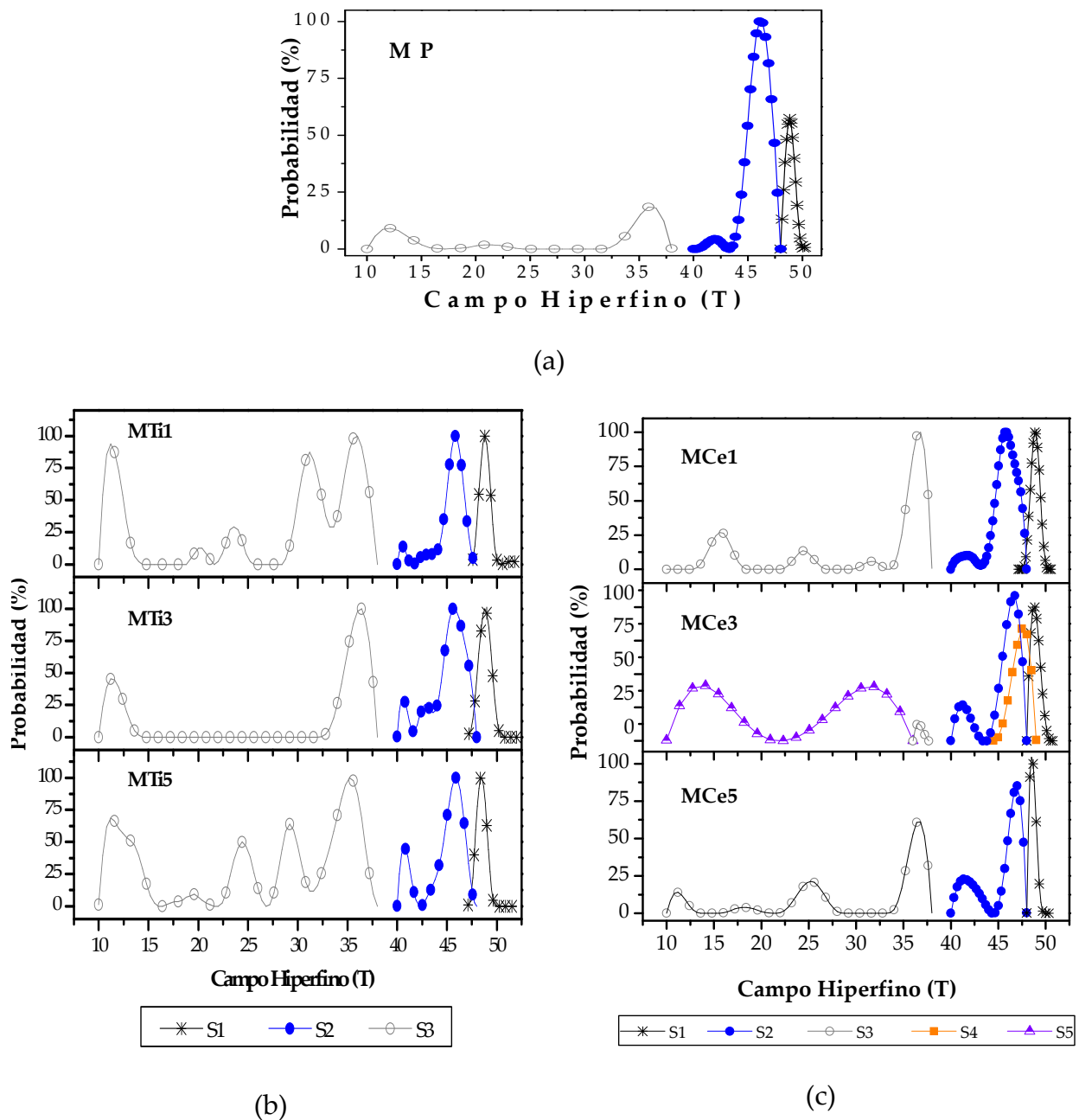


Figura 23. Distribución del campo hiperfino de las magnetitas (a) pura y dopadas con (b) titanio y (c) cerio al 1, 3 y 5%.

5.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Un análisis de la muestra MCe3 por TEM, como se observa en la Figura 24, revela claramente la presencia de una segunda fase con la morfología alargada típica de una goethita [97], esta fase corresponde a lo observado mediante XRD y MS. Además, se observa cierta aglomeración en la magnetita, debido a su carácter magnético.

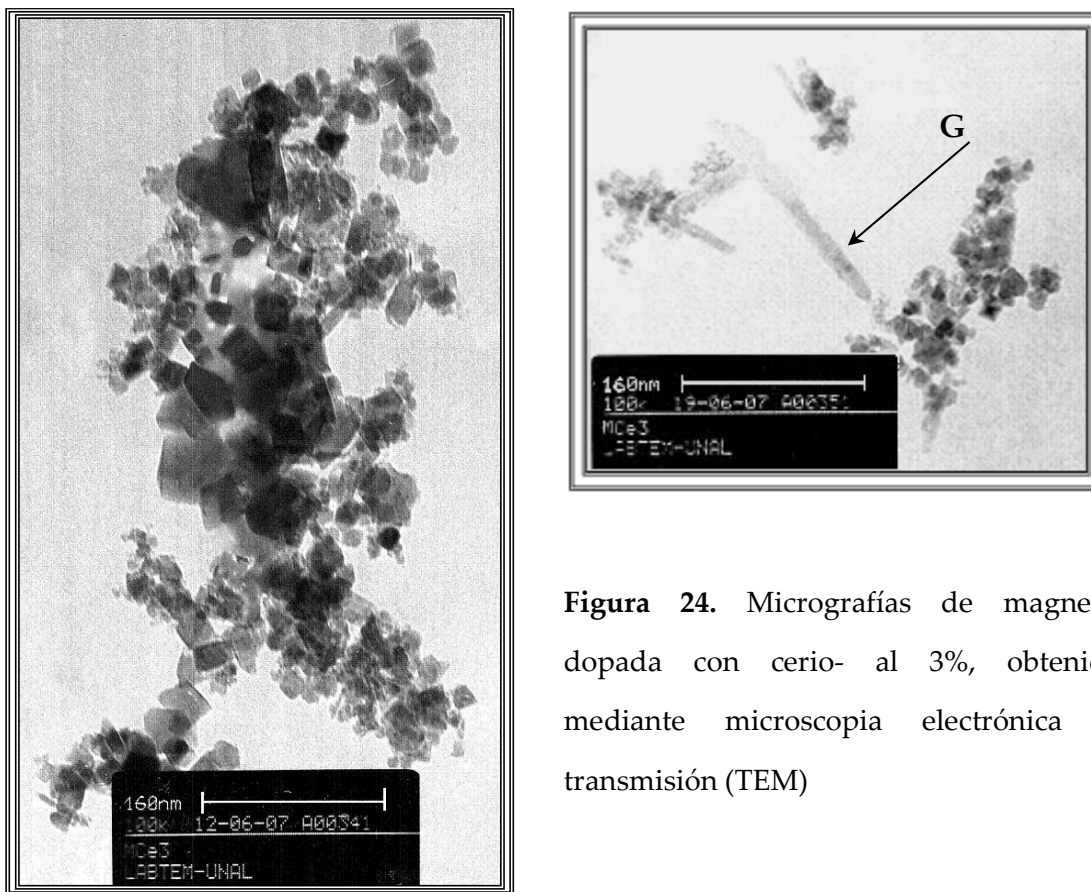


Figura 24. Micrografías de magnetita dopada con cerio- al 3%, obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM)

De la misma manera, se observan algunos cristales octaédricos y algunos no tan definidos de magnetita tal como se reporta en la literatura [35, 98]. Además, se aprecia una amplia distribución de tamaños de partículas, que van de 10 hasta aproximadamente 80 nm. La disminución del tamaño de partícula pudo deberse probablemente a la presencia del cerio en la muestra, corroborándose así, la amplia distribución del campo hiperfino obtenido por MS para las magnetitas sintetizadas en presencia de este elemento.

5.2.4 Polarografía

Con el fin de conocer el porcentaje experimental de los dopantes en la magnetita se optimizó un método de polarografía para el caso de las muestras dopadas con Ti; a pesar de que fueron muchos los esfuerzos para lograr la determinación del Ce, no se logró su optimización y los coeficientes de correlación en las curvas de calibración no fueron aceptables; por lo tanto su cuantificación no se reporta en este trabajo.

En la Figura 25 y la Tabla 9 se presentan la curva de calibración y los porcentajes nominal y experimental para las magnetitas dopadas con titanio al 1, 3 y 5 por ciento nominal respectivamente. El cálculo del porcentaje experimental se hizo a partir de la ecuación lineal obtenida en la gráfica de calibración y del porcentaje molar del titanio $[(\text{moles de Ti}/(\text{moles de Fe} + \text{moles Ti})) \times 100]$ (ver explicación en el Anexo 2). En este caso, se considera como las moles de hierro, las totales de la muestra sometida a digestión.

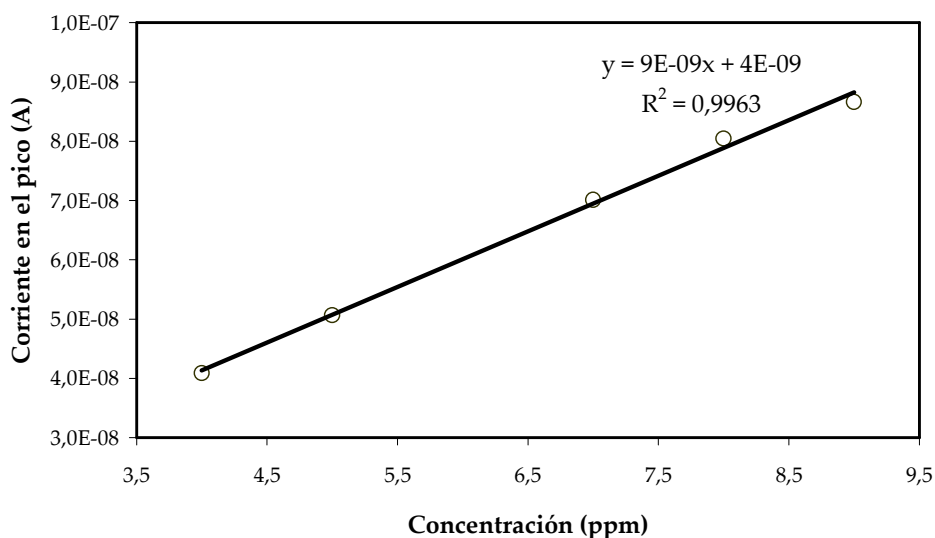


Figura 25. Curva de calibración obtenida a partir de polarografía para la corriente de pico (A) vs concentración de Ti^{+4} en la solución

En las magnetitas obtenidas en presencia de cationes de Ti^{+4} varios hechos señalan que se produjo principalmente la sustitución de Fe^{+3} por Ti^{+4} tales como:

- ✓ El análisis por XRD muestra un desplazamiento de valores 2 Theta mayores con respecto a la magnetita pura y el aumento del parámetro de red (a) al aumentar el contenido de Ti^{+4} (ver Figura 20).
- ✓ Los parámetros mössbauer muestran poco cambio en los parámetros hiperfinos de los sitios A excepto por la disminución del campo hiperfino discutido anteriormente, una tendencia a la disminución del campo hiperfino en los sitios B, el cambio de la distribución de los campos magnéticos hiperfinos de este sitio con respecto a la espinela pura.
- ✓ La polarografía determinó el porcentaje experimental del titanio en las magnetitas y los resultados muestran como se favorece la incorporación de este catión a bajos porcentajes (ver Tabla 9).

Tabla 9. Resultados de los porcentajes de Ti calculados a partir de polarografía para las muestra de magnetita dopadas

Muestra	% Nominal	% Experimental
MTi1	1	0,32
MTi3	3	1,33
MTi5	5	1,25

Tal como se mencionó anteriormente y de igual manera que para el titanio, se aplicó un método estándar para la identificación del Ce en la magnetita (con K_2CO_3 0,2M como electrolito de soporte). El proceso se dificultó debido a que el potencial de onda media para los dos estados de oxidación del cerio (+3 y +4) son aproximadamente iguales ($E_{1/2} \cong -0,16V$), además el pico característico del cerio no era lo suficientemente intenso (sino redondeado y achatado), lo cual podía suponer la identificación de otro catión en conjunto con éste.

5.2.5 Ensayo de Resistividad por el método de los Cuatro Pines

La Figura 26 muestra la variación de la resistividad con la composición de la magnetita (en las muestras MCe3 y MCe5, las flechas indican la continuación de la resistividad) y en la Tabla 10 se presentan los valores de corriente, voltaje y resistividades calculadas para las muestras sintetizadas pura y dopadas con cerio o titanio al 1, 3 y 5% nominal, respectivamente. La adición de cerio y titanio tuvo una incidencia importante en la resistividad de las magnetitas. Se observó un incremento gradual para las magnetitas dopadas con titanio a medida que aumenta el porcentaje nominal de este, pero siempre conservando el mismo orden de magnitud.

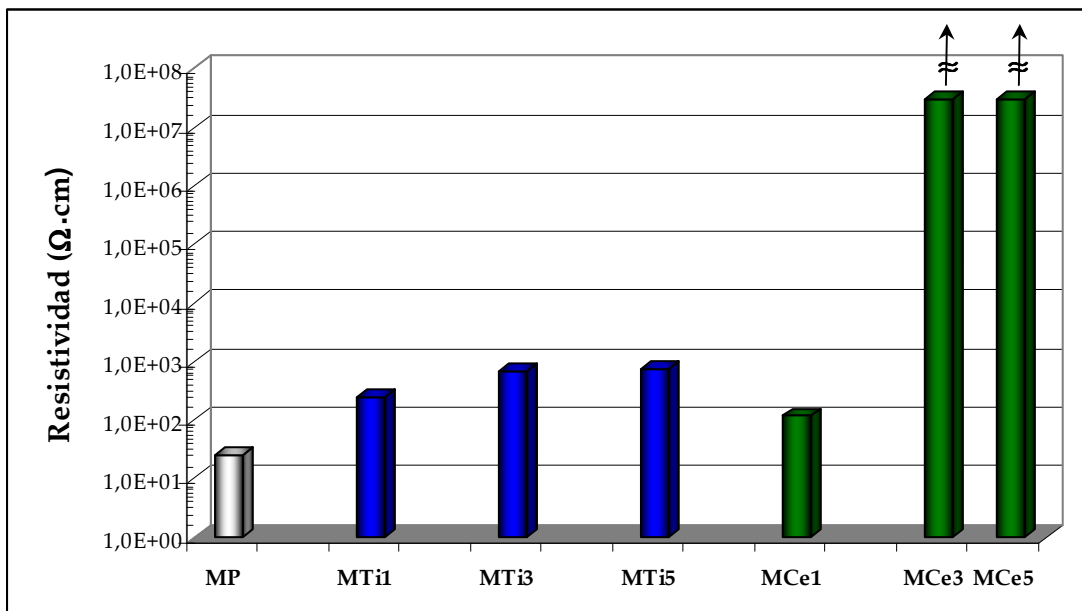


Figura 26. Variación de la resistividad con la composición de la magnetita

Tabla 10. Valores de corriente, voltaje y resistividades calculadas mediante el método de las cuatro puntas [70].

Muestra	Corriente (μA)	Voltaje (mV)	Resistividad (Ω*cm)
MP	100	0,29	0,25 E+02
	100	8,16	
MTi1	100	16,25	2,53 E+02
	100	45,2	
MTi3	10	7,57	6,86 E+02
	10	7,56	
MTi5	10	7,62	7,62 E+02
	10	7,68	
MCE1	10	1,88	1,18 E+02
	10	0,62	
MCE3	Aislante. La resistencia es mayor a 30 MΩ		
MCE5	Aislante. La resistencia es mayor a 30 MΩ		

Al igual que el titanio, el cerio aumenta aun más la resistividad de la magnetita, pero con la presencia de 3 y 5% nominal de cerio la resistencia es mayor a $30 \text{ M}\Omega$, haciéndola prácticamente aislante.

El aumento en la resistividad se debe probablemente a la incorporación efectiva de dopantes a bajos porcentajes (1%). Cuando este porcentaje aumenta, se favorece la transformación a otras fases como la goethita, la cual, se observó en rayos X y espectroscopía Mössbauer. Esta fase es más resistiva ($1,6 \times 10^7 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ [99]) que la magnetita (tiene un orden de $10^5 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ en magnetitas sintetizadas en el grupo [27, 33]), debido al hierro en estado de oxidación +2 y +3 en los sitios octaédricos.

Skoulikidis y colaboradores [100, 101, 102] realizaron ensayos con óxidos de hierro preparados especialmente con el fin de proporcionarles ciertas características de semiconductividad, encontrando que las magnetitas preparadas podían llegar a proteger hasta en un 95 por ciento el sustrato metálico que recubrían, cuando presentaban valores de conductividad cercanos a $2,0 \times 10^3 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, y que su capacidad protectora aumentaba a medida que se tenían mayores valores de conductividad.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los de Skoulikidis, quien no reporta el método de medición, se encuentra que los obtenidos aquí, especialmente para la magnetita pura, presentan valores de resistividad menores, probablemente debido a diferencias en la configuración de las muestras y a que bajo ciertas condiciones, la aglomeración de las partículas genera discontinuidades

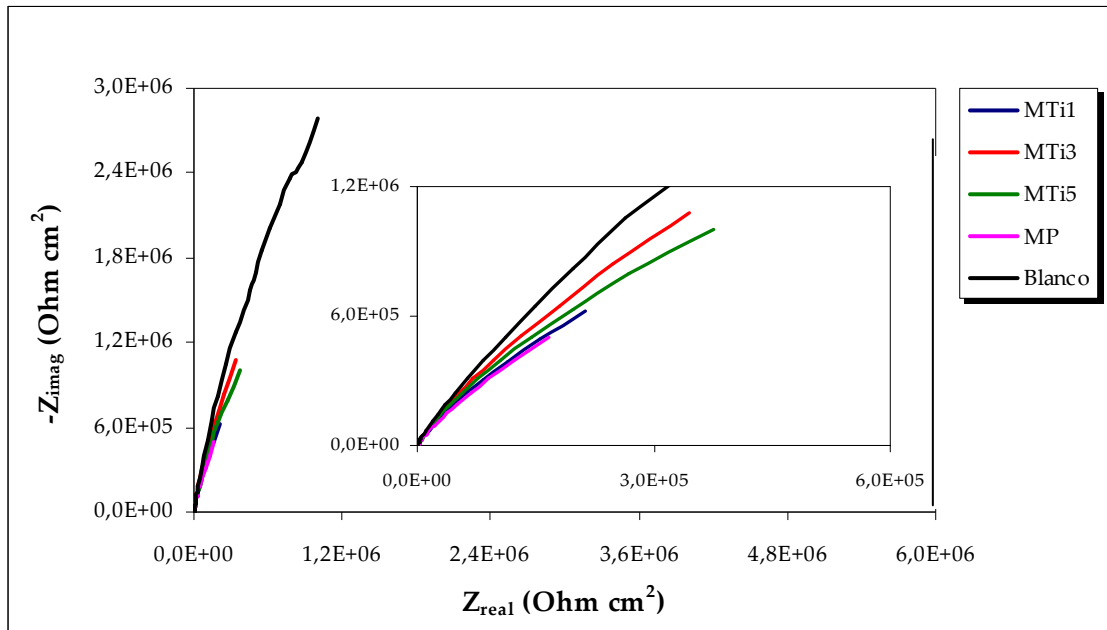
superficiales tales como grietas y la no uniformidad ni orientación de todos los cristales, que afectan directamente los valores de resistividad.

5.2.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

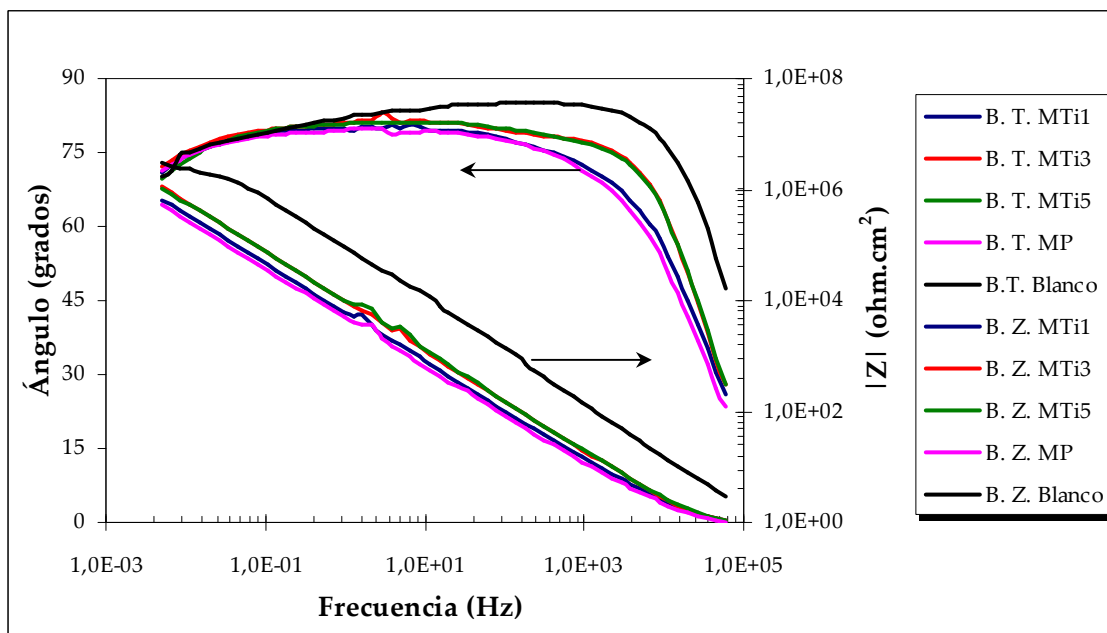
Los espectros de impedancia obtenidos a potencial de circuito abierto para las magnetitas pura y dopadas se presentan en las Figura 27 y 28 en medio ácido (HCl 0,5M) y en las Figura 29 y 30, en medio neutro (NaCl 0,2M). Para todas las impedancias se muestran los diagramas de Nyquist y Bode Theta y Bode $|Z|$.

Igualmente, se presenta el blanco de referencia (electrodo de grafito) como la línea base. Su elevada resistividad en todas las gráficas se debe a su comportamiento hidrofóbico [103].

En todas las gráficas de Nyquist se observan semicírculos deprimidos bastante incompletos bajo todo el rango de frecuencia, siendo más evidente este comportamiento en las muestras evaluadas en una solución de HCl 0,5M. Para un mejor análisis de estas curvas, se realizaron los diagramas Bode Theta y $|Z|$ (Figura 27 (b), 28(b), 29(b) y 30(b)).

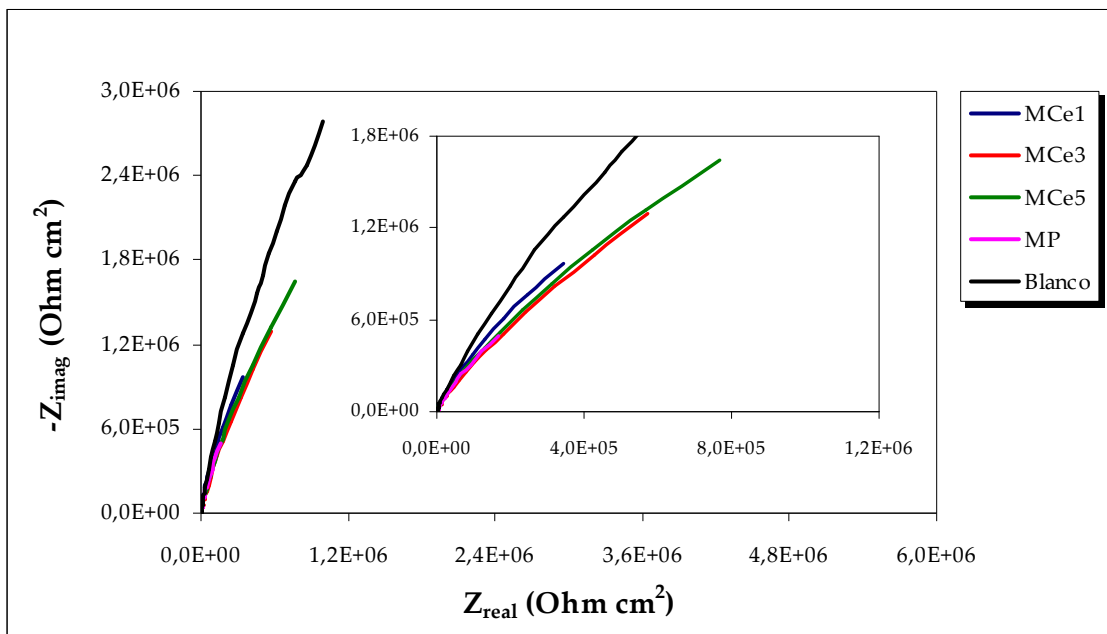


(a)

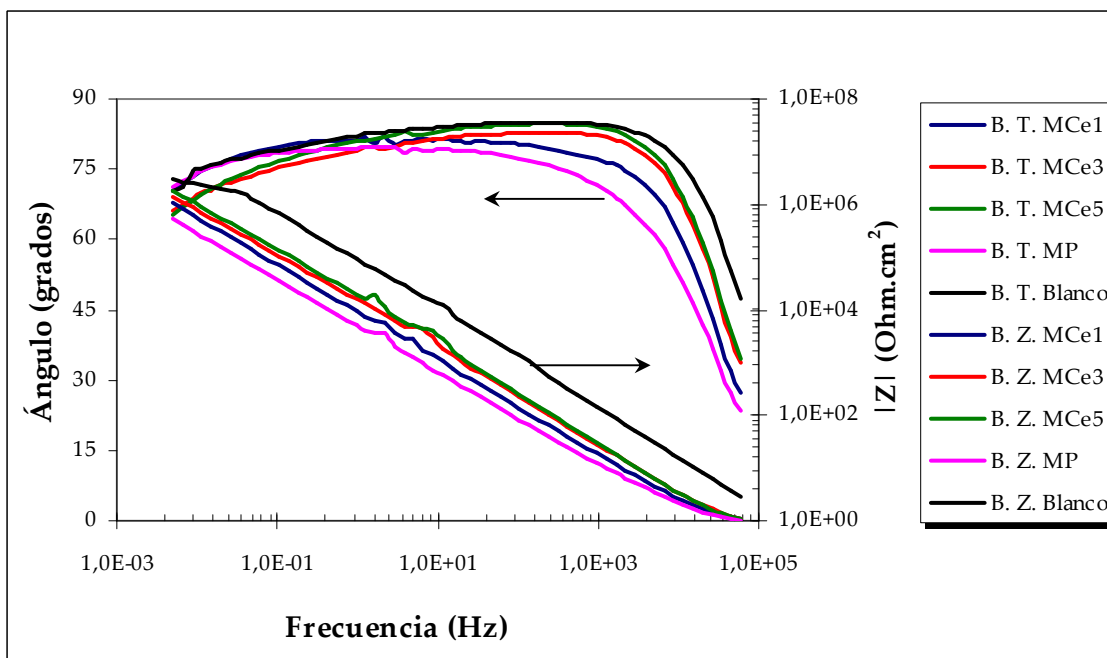


(b)

Figura 27. Gráficas de Magnetita dopada con titanio en HCl 0,5 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $|Z|$ respectivamente.

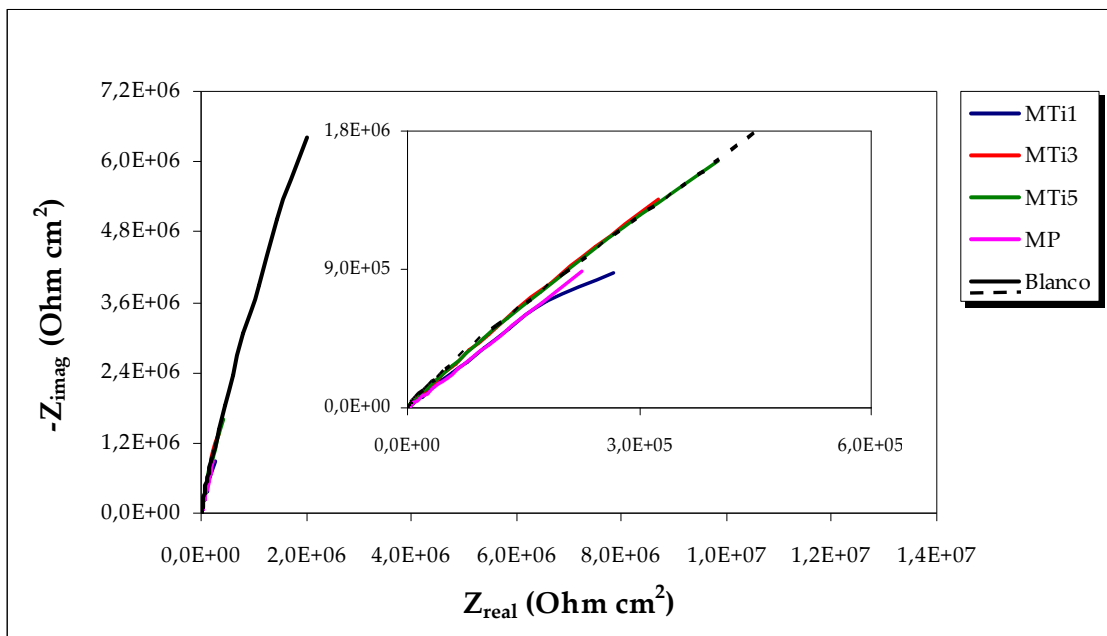


(a)

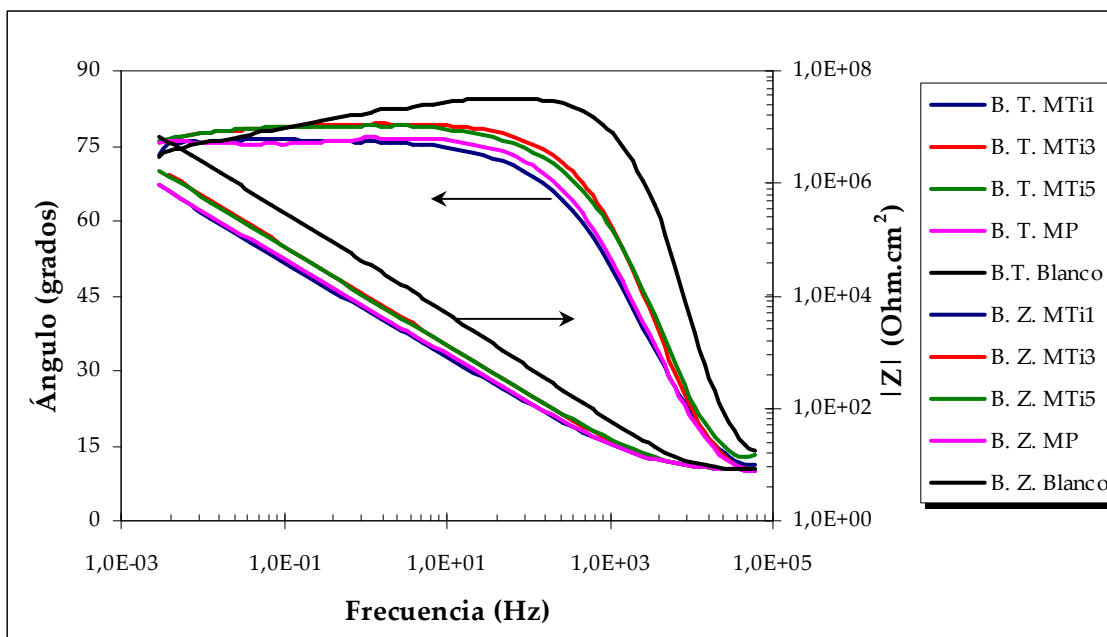


(b)

Figura 28. Gráficas de Magnetita dopada con cerio en HCl 0,5 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $|Z|$ respectivamente.

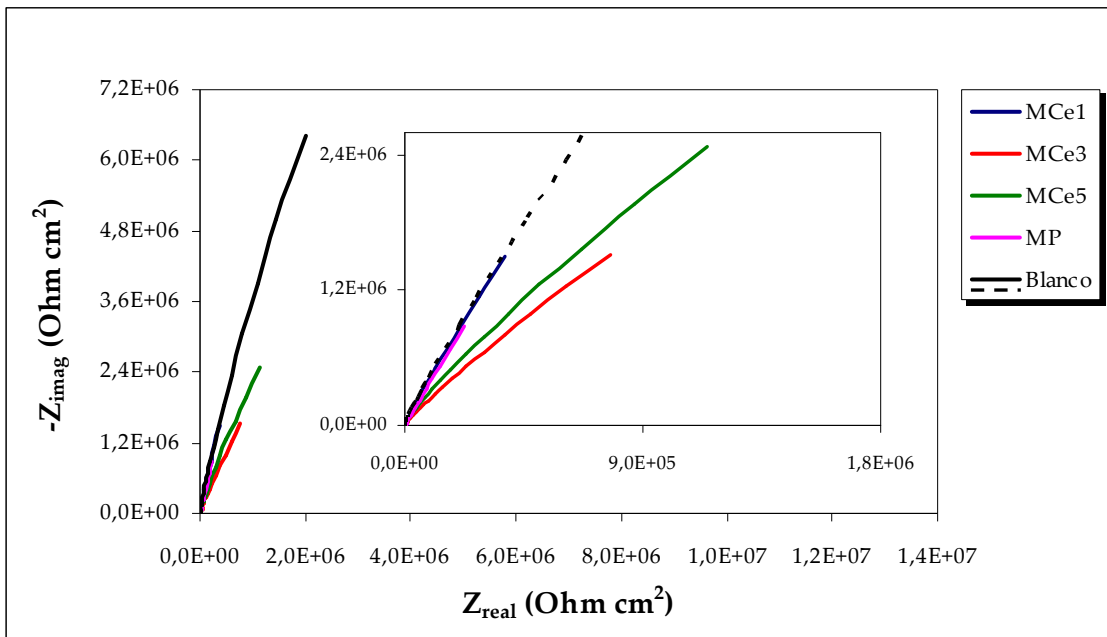


(a)

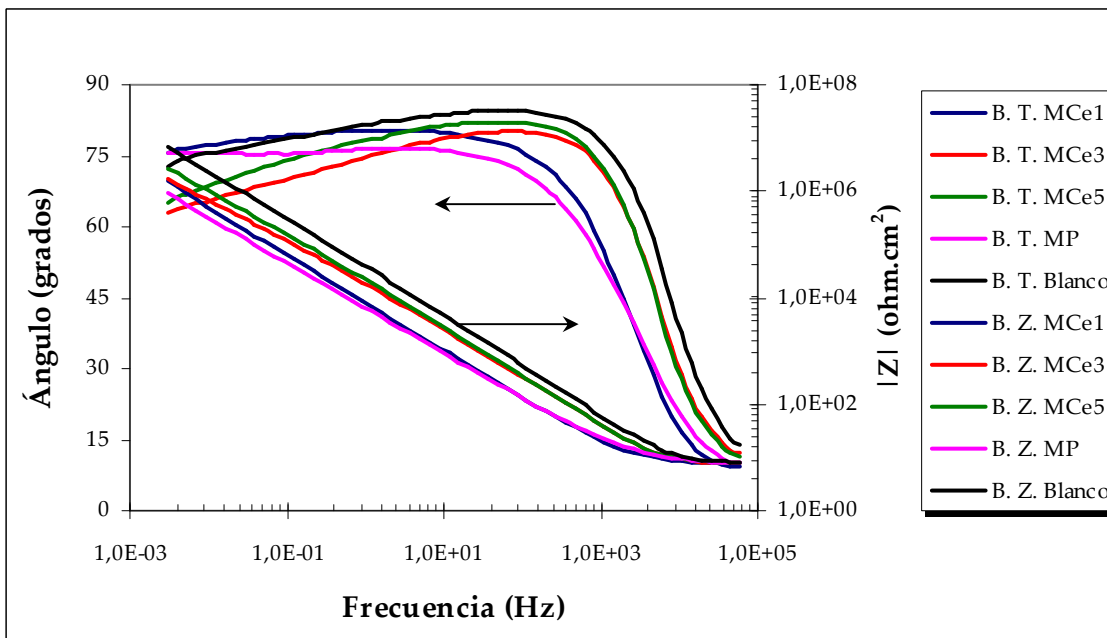


(b)

Figura 29. Gráficas de Magnetita dopada con titanio en NaCl 0,2 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $|Z|$ respectivamente.



(a)



(b)

Figura 30. Gráficas de Magnetita dopada con cerio en NaCl 0,2 M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $|Z|$ respectivamente.

Comparando los diagramas Bode Theta y $\log |Z|$ vs $\log (f)$ se observa que en la región de alta frecuencia (entre 10 - 100 KHz) especialmente en NaCl 0,2M, la gráfica exhibe valores constantes (línea horizontal) de $\log |Z|$ vs $\log (f)$ con un ángulo cercano a 0° . Esta corta región responde a la resistencia de la solución (R_s) [104]. A continuación, en el rango de frecuencias medias y bajas se tiene una pendiente con valores cercanos para Bode $|Z|$ -0,90, mientras que el ángulo de fase se aproxima a 80° para Bode Theta.

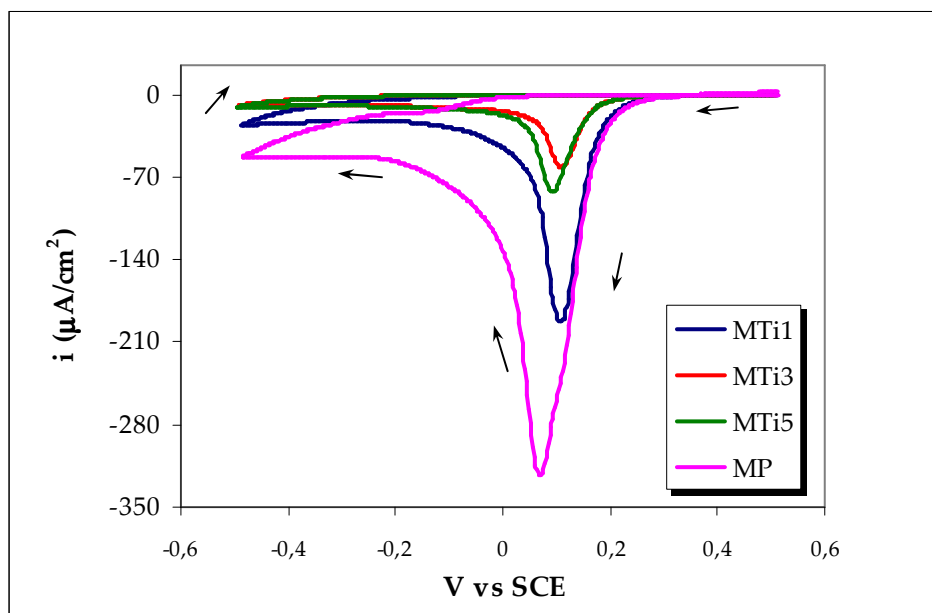
Por el método de corriente continua (método de las cuatro puntas) no se encontró mucha diferencia en los valores de resistividad para las muestras pura y dopadas con Ti. Dadas las condiciones de medición y características de las técnicas, no se pueden comparar directamente los valores de corriente directa con lo hallado por impedancia, sin embargo se logra observar una tendencia similar para las muestras de la serie MTi en ambos casos. Para las muestras con cerio se observa una resistencia mayor con respecto a las de titanio, consistente con lo hallado por el método de las cuatro puntas. Los resultados de impedancia permiten inferir el comportamiento altamente resistivo de las muestras, este buen comportamiento, en especial para las dopadas con cerio (en todos los casos), permite pronosticar un tipo de óxido promisorio frente a un ambiente altamente agresivo tal como en el que se evaluaron las muestras (NaCl 0,2 M) (ver anexo 3, simulación preliminar para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)).

5.2.7 Voltametría Catódica de Micropartículas

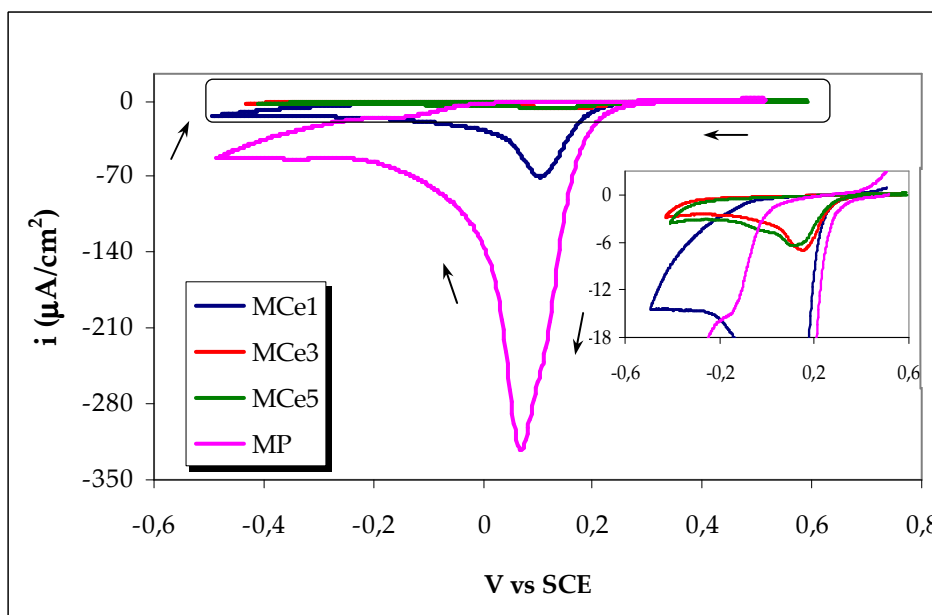
La disolución reductiva de óxidos de hierro ha sido ampliamente estudiada por varios autores con el uso de diferentes técnicas [74]. Además, dentro de estas técnicas se encuentra la voltametría de micropartículas, en donde la reducción y posterior disolución de las partículas de óxidos de hierro, depositados sobre la superficie del electrodo de trabajo, se da con la ayuda de un barrido de potencial. Sin embargo, aunque la técnica envuelve la disolución reductiva, ésta ha sido principalmente utilizada para la identificación de compuestos oxidados de hierro [71].

En las Figura 31 (a) y (b), se presentan las curvas de voltametría de micropartícula para las magnetitas dopadas con cerio y titanio. Los valores para la corriente del pico y el potencial de reducción se encuentran en la Tabla 11.

En los voltamogramas (Figura 31) es importante resaltar la alta intensidad de pico en la muestra de magnetita pura con respecto a cuando está dopada. Esto se debe probablemente a su menor resistividad (resistividad eléctrica de $0,25 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). Por otro lado, a medida que aumenta el porcentaje de dopaje (cerio o titanio) la intensidad del pico disminuye progresivamente, siendo más notorio en las muestras con cerio. Esto puede deberse al aumento de la resistividad eléctrica por el dopaje con cerio y titanio.



(a)



(b)

Figura 31. Curvas de voltametría de micropartícula en 0,5M de HCl de las magnetitas pura y dopadas con (a) titanio, (b) cerio al 1, 3 y 5%.

Tabla 11. Potenciales de reducción de las magnetitas pura y dopadas obtenidos mediante voltametría de micropartículas

Muestra	Corriente en el pico ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potencial de reducción (V vs. SCE)
MP	-3,22 E+02	6,56 E-02
MTi1	-1,92 E+02	10,48 E-02
MTi3	-6,12 E+01	10,55 E-02
MTi5	-8,13 E+01	8,90 E-02
MCE1	-6,95 E+01	9,70 E-02
MCE3	-6,94 E+00	14,30 E-02
MCE5	-6,44 E+00	10,60 E-02

Teniendo en cuenta que el pico catódico que aparece en el voltamograma de cada uno de los compuestos corresponde a la reducción del Fe^{+3} , la reducción de la magnetita en medio ácido se presenta de acuerdo con la ecuación (19) [35]. El valor de potencial de pico es específico para las condiciones utilizadas en este trabajo, es decir, electrolito utilizado HCl 0,5 M, las propiedades del óxido sólido (como la estequiometría, cristalografía y presencia de otros iones) y la velocidad de barrido de $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Sin embargo esta ecuación da una limitada información respecto a la cinética de reducción del compuesto, pues no expresa claramente la velocidad con que se

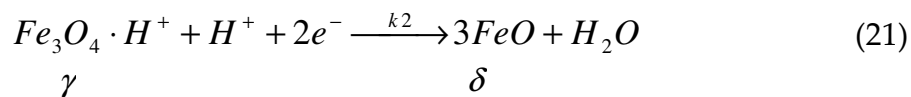
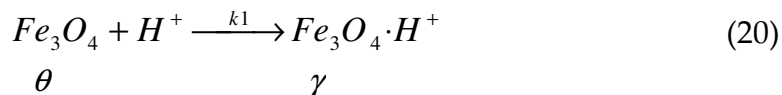
presenta, así como tampoco da información de las diferentes etapas involucradas en dicho proceso.

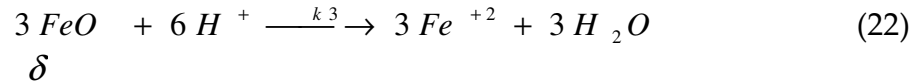
En medios ácidos y neutros se ha planteado que los óxidos de hierro se reducen mediante varias etapas sucesivas [35, 105, 106]. Las diferentes etapas pueden incluir:

1. La protonación del óxido en solución mediante la adsorción de un protón H^+ en el compuesto.
2. La reducción parcial a óxido ferroso protonado mediante la remoción de dos electrones
3. La remoción de Fe^{2+} a partir del óxido reducido.
4. Difusión de Fe^{2+} hacia el electrolito.

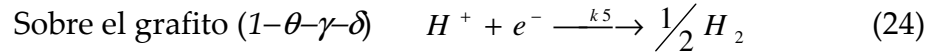
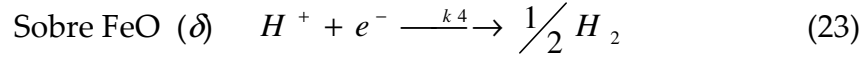
Cornell y Schwertmann [35] sugieren que la protonación del óxido debilita los enlaces Fe-O, probablemente por polarización, promoviendo la liberación de Fe desde el centro del óxido.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones se utilizó el mecanismo descrito de reacción para la disolución reductiva de la magnetita.





Reducción de iones H^+



A partir de las ecuaciones (20-24) es posible escribir el balance de carga y de masa para el proceso global, según las ecuaciones (25), (26) y (27).

Ecuaciones de balance de masa:

$$\beta_1 v \frac{d\theta}{dt} = -k_1 \cdot \theta \cdot [H^+] \quad (25)$$

$$\beta_2 v \frac{d\gamma}{dt} = +k_1 \cdot \theta \cdot H^+ - k_2 \cdot \gamma \cdot [H^+] \quad (26)$$

$$\beta_3 v \frac{d\delta}{dt} = +k_2 \cdot \gamma \cdot H^+ - k_3 \cdot \delta \cdot [H^+]^2 \quad (27)$$

Donde θ , γ , δ y ρ son las fracciones de superficie cubiertas por Fe_3O_4 , $Fe_3O_4 \cdot H^+$, FeO y la superficie libre, respectivamente. β_1 , β_2 y β_3 son constantes de proporcionalidad entre la concentración y la fracción de superficie cubierta por cada intermediario. K_i es la velocidad de reacción de cada i -ésima etapa y está definida de acuerdo con la ecuación (28).

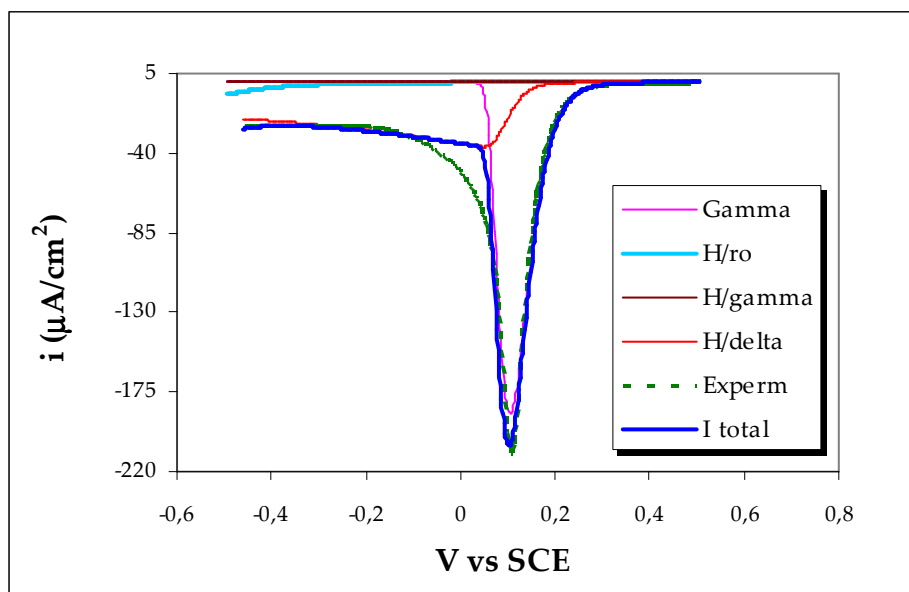
$$K_i = k_{o,i} \exp^{(b_i E)} \quad (28)$$

Donde $b_i < 0$ para las reacciones catódicas y $b_i > 0$ para reacciones anódicas y $b_i + b_{-i} = 38,4 \text{ mV}$ [71], con $b_i = \alpha F/RT$, donde α es el coeficiente de transferencia, T es la temperatura en Kelvin y R la constante universal de los gases.

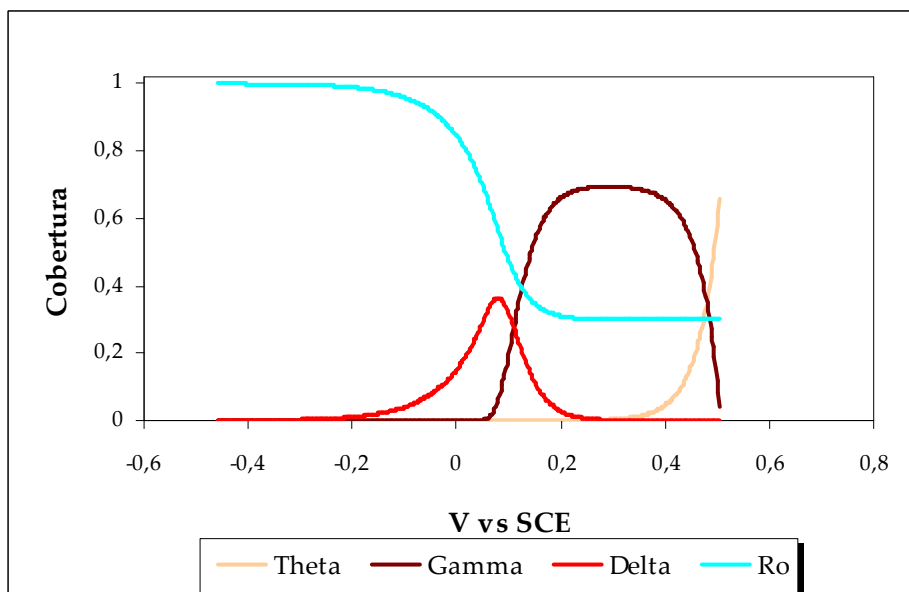
Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales no lineales se usó el método numérico iterativo de ajuste por mínimos cuadrados y máximo coeficiente de correlación R^2 , que se describe en el Anexo 4.

En la Figura 32 (a) se presentan las curvas simulada y experimental para la magnetita pura a una velocidad de barrido de 4 mV.s^{-1} . Se presentan en diferentes colores la corriente total de todo el proceso; la especie γ , responsable del inicio de la reducción, también la reducción del hidrógeno sobre el grafito (ρ) y en las especies γ y δ .

En la Figura 32 (b), se muestran las coberturas de las especies formadas durante la reducción de las magnetitas. Se observa, por ejemplo de acuerdo con el mecanismo empleado, como a medida que disminuye θ se forma γ . De igual manera, disminuye γ y se forma δ . La línea azul aguamarina representa el electrodo de trabajo (grafito) desnudo, para el cual a medida que evoluciona el proceso aumenta su cobertura. Este comportamiento es consistente con la ecuación (22), en la cual, al final del proceso el Fe^{+2} se difunde en la solución dejando desnudo en parte al grafito.



(a)



(b)

Figura 32. Gráficas de la (a) Simulación de los voltamogramas para la magnetita pura en HCl 0,5M y (b) la cobertura de las especies en la muestra.

Los diferentes parámetros cinéticos hallados en las simulaciones para todas las muestras se encuentran en la Tabla 1 del Anexo 4. Los factores de correlación se pueden ver en la Tabla 12; éstos, dan cuenta de la gran proximidad de las curvas calculadas a las experimentales. De esta manera, puede decirse que el mecanismo propuesto explica en gran medida la cinética de reducción de los compuestos estudiados.

A partir de las simulaciones se calculó la cantidad de muestra reducida, mediante el uso de la ley de Coulomb descrita en la ecuación (29). En la Tabla 12, se presentan estos valores para todas las muestras evaluadas. Además, el factor de correlación y la cobertura de las magnetitas.

$$Muestra\ reducida\ (\mu g) = \frac{Q_{\acute{o}xido}(\mu Coul \cdot cm^{-2}) \cdot Area(cm^2) \cdot PM(g \cdot mol^{-1})}{F(Coul \cdot mol^{-1}) \cdot n_{electrones}} \quad (29)$$

Donde $Q_{\acute{o}xido}$: Carga de la magnetita

n : electrones involucrados en la reacción, 2 (ver ecuación (20))

PM (peso molecular del Fe_3O_4): $231,55\ g \cdot mol^{-1}$.

$\acute{A}rea$: área transversal del electrodo de trabajo, $0,1256\ cm^2$

F : constante de Faraday, $96500\ Coul \cdot mol^{-1}$

Con los valores de la muestra reducida y los porcentajes nominales de las muestras se elaboraron las curvas presentadas en la Figura 33. Cabe resaltar que a medida que aumenta el porcentaje de dopantes en la magnetita, cae drásticamente el valor de la muestra reducida. Este comportamiento, permite concluir el posible efecto bloqueador del cerio y titanio en los procesos electroquímicos que sufre el óxido.

Tabla 12. Resultados de las simulaciones realizadas para las muestras de magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio.

Muestra	Factor de correlación (%)	Cobertura de la magnetita (%)	Muestra reducida (μg)
MP	96	70	0,6108
MTi1	96	94	0,5468
MTi3	97	58	0,1687
MTi5	95	74	0,2152
MCe1	95	66	0,1919
MCe3	99	8	0,0233
MCe5	98	7	0,0204

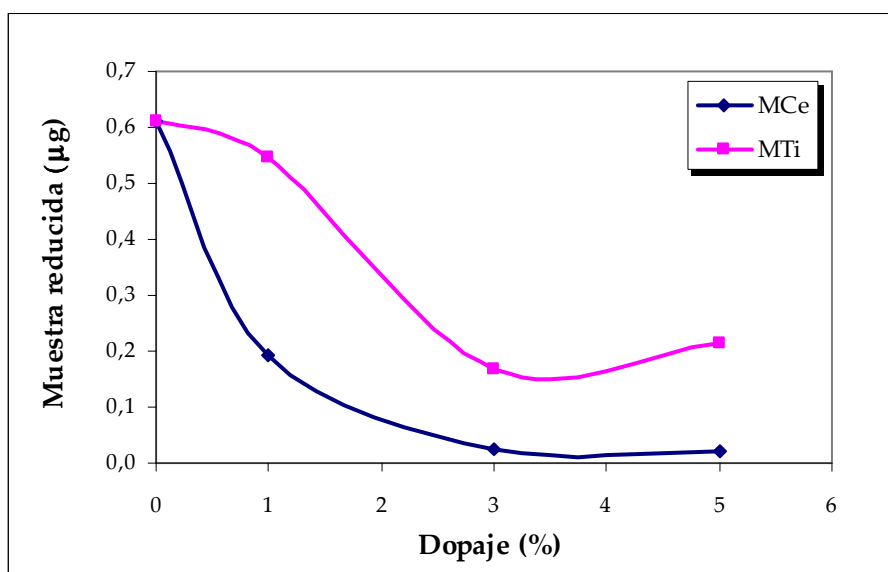
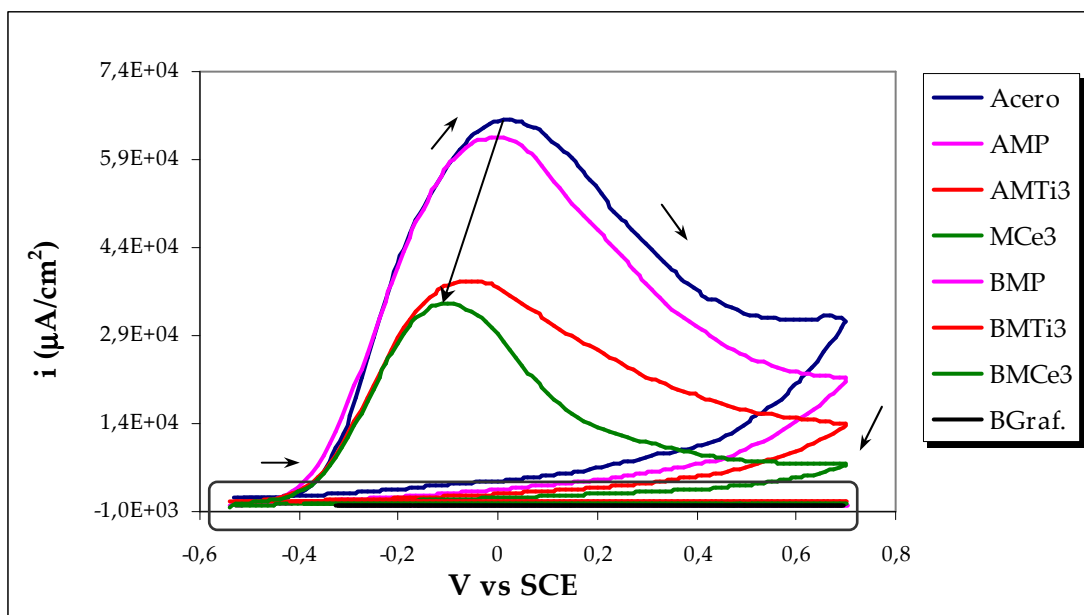


Figura 33. Muestra reducida de magnetita pura y dopada con cerio o titanio.

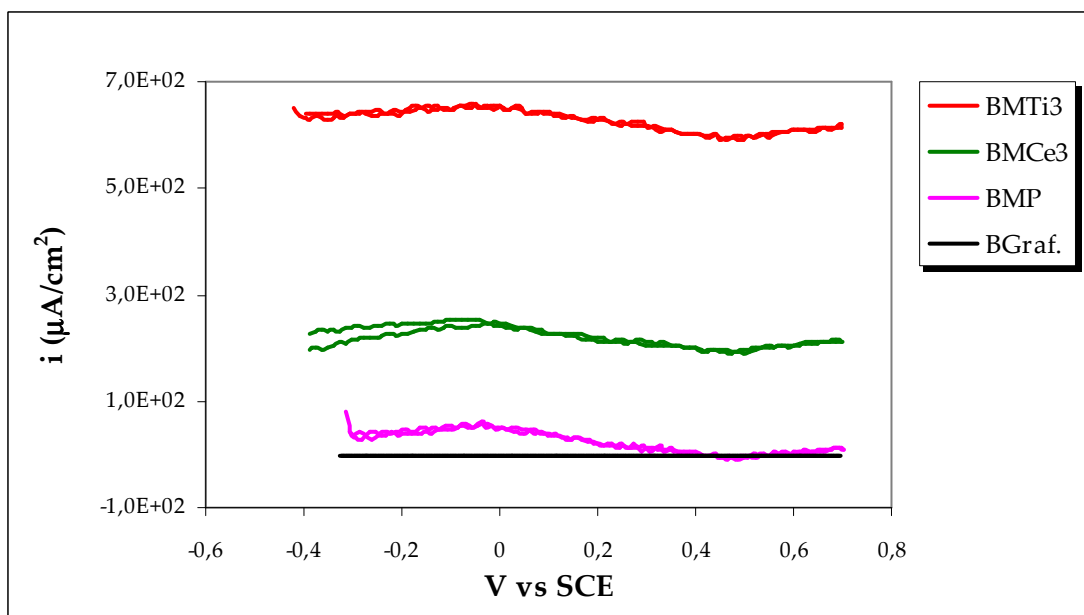
5.2.8 Voltametría Anódica de Micropartículas

Teniendo como finalidad la evaluación de la magnetita como uno de los óxidos formados en la capa más interna de herrumbres en los aceros autoprotectores, se empleó la técnica electroquímica de voltametría de micropartículas para evaluar mezclas 50:50 w/w de acero AISI/SAE 1016 con magnetita, bien fuera pura o dopada con cerio o titanio al 3%, y así, lograr hacer una aproximación al comportamiento del sistema metal/óxido cuando es sometido a un ambiente agresivo. En la Figura 34 (a) se presentan los voltamogramas de las muestras, la línea base corresponde a los blancos sin acero y se ilustran para mayor claridad en la Figura 34 (b). Los valores de corriente y potencial en el pico para cada una de las muestras se pueden leer en la Tabla 13.

En los voltamogramas (Figura 34 (a)) el valor elevado de la corriente en la muestra de acero se debe a la corrosión del acero, la cual disminuye a medida que se mezcla el acero con las muestras de magnetita, siendo más notorio este cambio cuando están dopadas (mezclas de acero-magnetita dopada con cerio al 3%, con titanio al 3% y pura respectivamente). Es importante resaltar que en la secuencia AMCe3, AMTi3, AMP (donde A es el acero) y Acero sin magnetita, el pico de oxidación se desplaza lentamente hacia valores más negativos de potencial. Además, si la secuencia se invierte, la curva del voltamograma cae más rápidamente hacia valores de corriente cercanos a cero, indicando la formación de una especie pasiva protectora.



(a)



(b)

Figura 34. Curvas de voltametría de micropartícula de oxidación en 1M de KCl: (a) mezcla (50:50 w/w) de las magnetitas pura y dopadas con titanio o cerio al 3% con las partículas de acero, (b) magnificación para los blancos de referencia.

En la Figura 34 (b), la diferencia de corrientes de los blancos (designada con la letra B antes de cada una de las muestras) sin el acero es bastante evidente. La BMP y el BGráf con la mínima corriente indican prácticamente una nula actividad electroquímica en el KCl 1M; pero, con las muestras BMCe3 y BMTi3 ocurre lo contrario.

A partir de los resultados de rayos X, espectroscopia Mössbauer y Polarografía se determinó una posible sustitución catiónica de Fe⁺³ por Ti⁺⁴ en los sitios octaédricos de la magnetita. Así, el titanio está sujeto a la deslocalización de los electrones entre Fe⁺² y Fe⁺³. De igual manera, teniendo en cuenta la entalpía de formación del TiCl₄ es $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -804,2 \text{ kJ/mol}$ [107], y la completa disociación del KCl (K⁺ y Cl⁻) [108, 109] en solución, se puede favorecer la formación del TiCl₄ en el electrolito.

Tabla 13. Valores de corriente y voltaje en el pico para cada una de las muestras estudiadas.

Muestra	Corriente en el pico ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Voltaje en el pico (V vs SCE)
Acero	6,57 E+04	0,022
AMP	6,28 E+04	-0,011
AMTi3	3,83 E+04	-0,064
AMCe3	3,45 E+04	-0,101

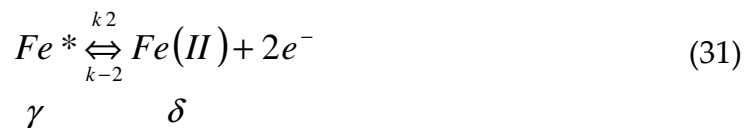
Se considera que el pico en el voltamograma de cada uno de los compuestos corresponde a la oxidación de Fe a Fe⁺². Se descarta la posibilidad de que fuera

titanio o cerio, pues los precursores de los cationes estaban en su mayor estado de oxidación.

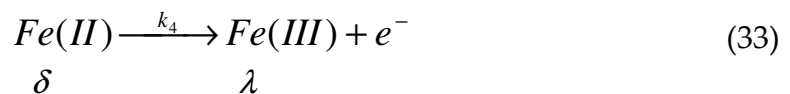
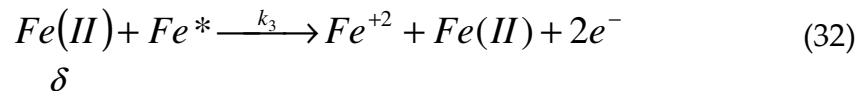
Bajo las condiciones experimentales (electrolito utilizado KCl 1M y 10 mV.s⁻¹ como velocidad de barrido) se propone el mecanismo de oxidación del acero en presencia de la magnetita, en el cual se tienen las siguientes etapas:

1. La activación de la superficie del hierro
2. La formación de la especie ferrosa
3. La disolución del hierro por la especie ferrosa
4. La formación de la especie pasivante

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones el mecanismo de reacción para la oxidación de la magnetita es:



A partir de las ecuaciones (30) y (31), se llega a la reacción catalítica de oxidación del hierro [110].



Donde Fe^{+2} es la especie de hierro disuelta en la solución; los Fe(II) e Fe(III) son las especies ferrosa y pasivante adsorbidas en el acero.

A partir de las ecuaciones (30-33) es posible escribir el balance de carga y de masa para el proceso global. Como la velocidad de barrido $v = dE/dt$ es constante las ecuaciones (34-36) corresponden al balance de masa.

$$\beta_1 v \frac{d\theta}{dE} = -k_1 \cdot \theta + k_{-1} \cdot \gamma \quad (34)$$

$$\beta_2 v \frac{d\gamma}{dE} = +k_1 \cdot \theta - k_{-1} \cdot \gamma - k_2 \cdot \gamma + k_{-2} \cdot \delta \quad (35)$$

$$\beta_3 v \frac{d\delta}{dE} = +k_2 \cdot \gamma - k_{-2} \cdot \delta - k_4 \cdot \delta \quad (36)$$

Donde θ , γ , δ , λ y ρ son las fracciones de superficie cubiertas por Fe, Fe*, Fe²⁺, Fe³⁺ y la superficie libre, respectivamente. β_1 , β_2 y β_3 son constantes de proporcionalidad entre la concentración y la fracción de superficie cubierta por cada intermediario. K_i es la velocidad de reacción de cada i^{ma} etapa y esta definida de acuerdo con la ecuación (28).

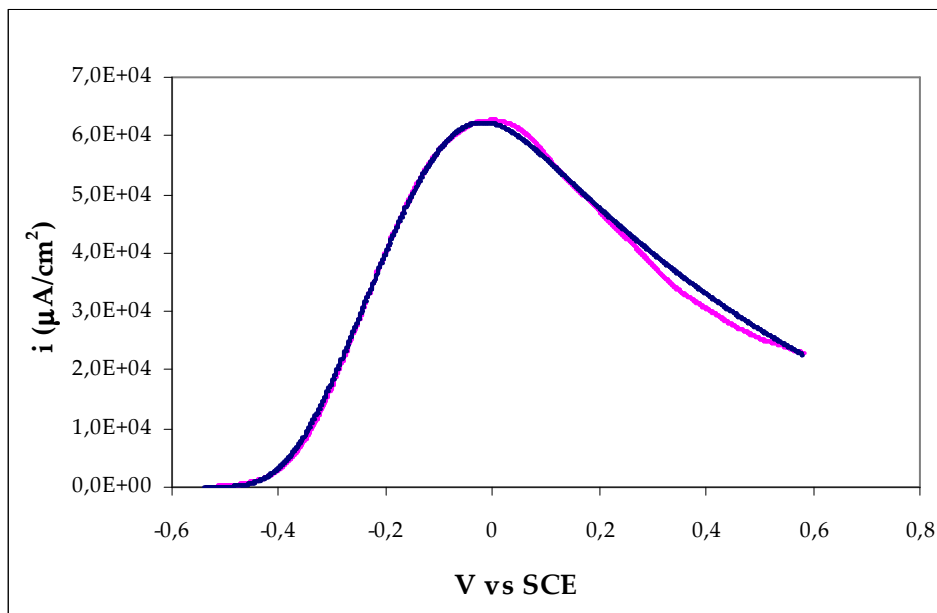
El balance de superficie esta dado por la ecuación (37).

$$\theta + \gamma + \delta + \lambda + \rho = 1 \quad (37)$$

El proceso de oxidación se modeló de manera similar a la voltametría catódica y se describe en el Anexo 5.

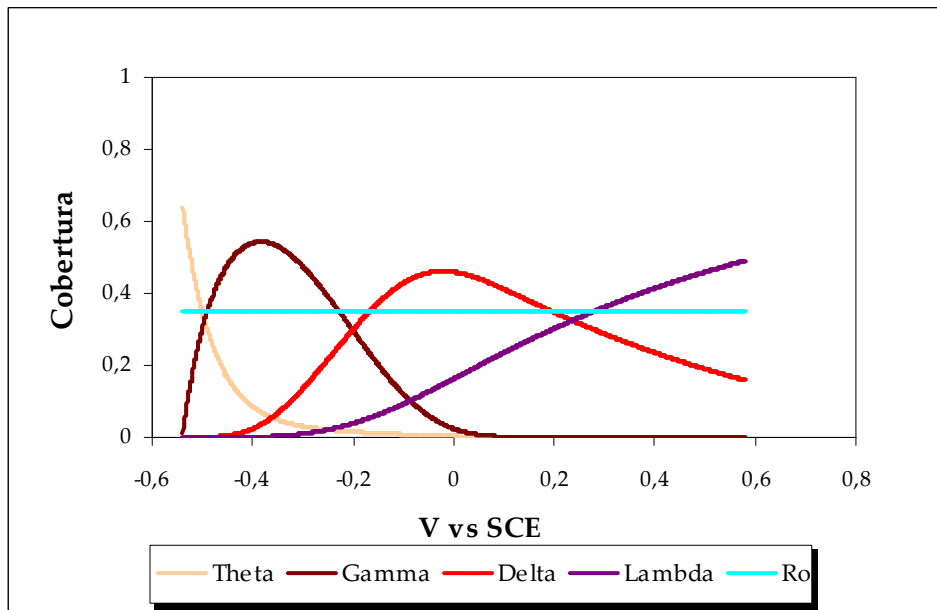
En la Figura 35 (a) se presentan las curvas simulada y experimental para la mezcla 50:50 w/w de acero y magnetita pura a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Así mismo la formación de cada uno de los compuestos está en la Figura 35 (b). Los parámetros cinéticos hallados en la simulación para todas las muestras se encuentran en la Tabla 1 del Anexo 5. Los factores de correlación y cobertura se presentan en la Tabla 14.

A partir del mecanismo propuesto, la simulación realizada y considerando la formación de una especie pasivante (λ), en la Figura 36 se presenta la velocidad de formación esta especie durante todo el barrido de potencial, siendo mayor para el caso de las magnetitas dopadas con cerio.



— Curva simulada — Curva Experimental

(a)



(b)

Figura 35. Gráficas de la (a) Simulación de la magnetita pura mezclada con acero AISI/SAE 1016 en una proporción 50:50 w/w y (b) la formación de las especies en la muestra.

Tabla 14. Cobertura de la mezcla de acero (Fe) más magnetita y factor de correlación de las muestras Acero, AMP, AMTi3 y AMCe3.

Muestra	Cobertura de Fe+magnetita (%)	Factor de correlación (%)
Acero	74	99,3
AMP	65	99,7
AMTi3	65	96,6
AMCe3	55	96,2

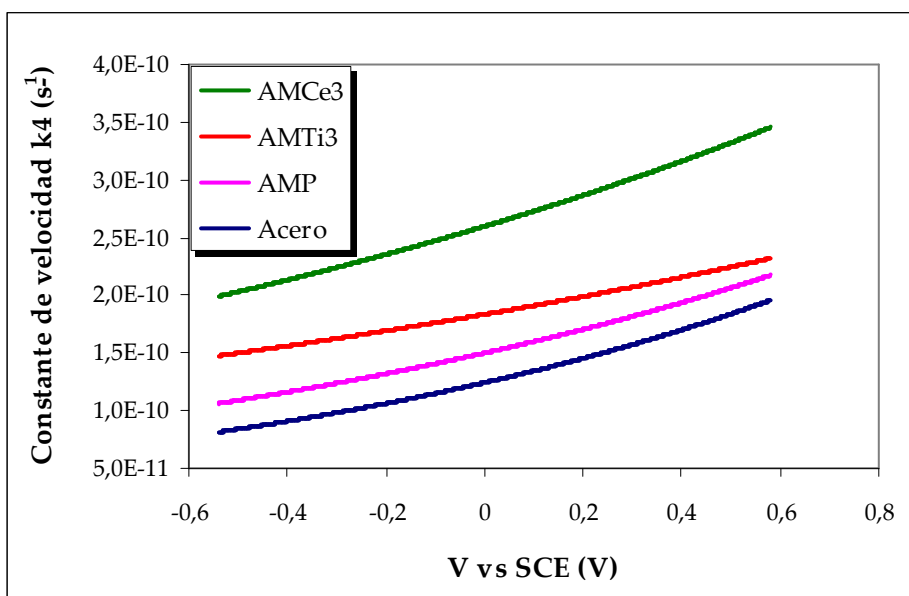


Figura 36. Velocidades de formación de especie pasivante (λ)

6 CONCLUSIONES

La síntesis hidrotermal es un método adecuado para obtener magnetitas puras y dopadas, y desde este punto de vista, se presenta como una posibilidad para obtener óxidos de hierro en condiciones similares a las que ocurren de forma natural.

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio (DRX, MS, TEM y Resistividad), permitieron identificar plenamente los constituyentes presentes en los productos obtenidos por síntesis hidrotermal; además, el análisis químico realizado por Polarografía proporcionó valiosa información respecto al porcentaje de titanio introducido en las magnetitas. Este análisis mostró que se obtiene mayor sustitución a bajo porcentaje de dopaje (1 y 3 por ciento nominal respectivamente).

El Ce^{+3} compitió en la coprecipitación con el Fe^{+2} , promoviendo un óxido color verdoso, poco cristalino y con un elevado porcentaje de goethita ($\approx 42\%$). Al dopar con Ce^{+4} , se pudo favorecer la incorporación de este a bajos porcentajes (1%), pero a medio y alto porcentaje (3 y 5%), se promovió la formación de magnetitas con alto contenido de vacancias y una amplia distribución de tamaño de partícula.

El cerio y titanio disminuyeron la corriente de reducción progresivamente a medida que aumentaba el porcentaje nominal de los dopantes. Con la disminución en la corriente, se disminuye la afinidad electrónica de los materiales resultantes, haciéndolos menos susceptibles a dichos fenómenos. Esta disminución en la corriente está de acuerdo con el aumento de la resistividad para todas las muestras; con lo cual, este comportamiento podría beneficiar el carácter anticorrosivo de aceros autoprotectores que contengan estos aleantes, debido a que el flujo de electrones desde la oxidación del hierro no se vería favorecido por la capa interna de magnetita.

Con los resultados de resistividad, impedancia y de voltametría de micropartícula tanto de reducción como de oxidación, se corrobora el efecto del cerio, alterando las propiedades eléctricas de la magnetita y transformándola en un óxido más resistivo con propiedades pasivantes respecto al acero. Así, si se considera el caso de un acero autoprotector, y sabiendo que la magnetita se encuentra en las capas internas de la herrumbre y se transforma con el tiempo en lepidocrocita y posteriormente en goethita, se estaría disminuyendo considerablemente el tiempo de preherrumbrado para que el acero logre autoprotgerse.

7 SUGERENCIAS PARA INVESTIGACIONES FUTURAS

Hacer ensayos de potencial – corriente en el tiempo con las muestras sintetizadas, para estudiar la variación de estos parámetros.

A partir de los resultados obtenidos de la polarografía (porcentaje experimental del titanio en la magnetita) realizar una colada de acero, y evaluar su comportamiento en el tiempo frente a contaminantes atmosféricos, como cloruros y sulfatos. Igualmente, hacer algo similar con el cerio, pero en esta ocasión, evaluar su tendencia a formar rápidamente goethita.

Para la validación de la simulación de las voltametrías de micropartículas (tanto oxidación como reducción) tomar alícuotas del electrolito durante el ensayo en diferentes tiempos e identificar el estado de oxidación del hierro, bien sea mediante una marcha química o cromatografía. Igualmente comprobar si hay otras especies en la solución.

Simular mediante circuitos eléctricos los resultados de impedancia con modelos que se ajusten a la situación física de micropartículas adsorbidas sobre un electrodo de grafito.

Hacer impedancia en estado sólido para comprobar las resistividades intrínsecas de las magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio.

ANEXO 1

CÁLCULO PARA LAS CANTIDADES DE REACTIVOS A UTILIZAR EN LA SÍNTESIS DE MAGNETITA

Pesos moleculares de los reactivos utilizados

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de magnetita

Reactivos	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,83	99,0	MERCK
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	404,30	99,0	ACRŌS
TiCl_4^*	189,69	99,0	MERCK
NaOH	39,99	99,0	MERCK
NaNO_3	84,99	99,5	MERCK
Fe_3O_4	231,54	-	-
Fe	55,84	-	-
Ce	140,12	-	-
Ti	47,90	-	-

* El precursor del titanio fue el TiCl_4 , cuya densidad es 1,728 g/ml y pureza del 99%.

A. MAGNETITA PURA

Primero se calculan los gramos de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ para obtener 10 gr de magnetita (Fe_3O_4), de la siguiente manera,

$$10 \text{ gr } Fe_3O_4 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_3O_4}{231,54 \text{ g } Fe_3O_4} \times \frac{3 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } Fe_3O_4} \times \frac{1 \text{ mol } FeCl_2 \cdot 4H_2O}{1 \text{ mol } Fe} \times \quad (1)$$

$$\frac{198,83 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O}{1 \text{ mol } FeCl_2 \cdot 4H_2O} \times \frac{1 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O}{0,99 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 26,02 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O$$

Como la concentración de la solución [47] inicial debe ser de 0,5 M, el volumen inicial, en el que se agrega el $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ es

$$26,02 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O \times \frac{1 \text{ mol } FeCl_2 \cdot 4H_2O}{198,83 \text{ g } FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 0,130 \text{ moles } FeCl_2 \cdot 4H_2O \quad (2)$$

$$L \text{ de solución} = \frac{\text{moles } FeCl_2 \cdot 4H_2O}{\text{Concentración } FeCl_2 \cdot 4H_2O} = \frac{0,130}{0,5} = 0,26 \text{ L} \quad (3)$$

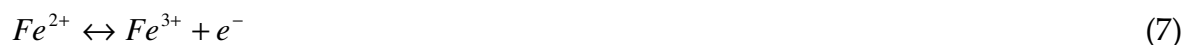
Una vez el baño alcance los 70 °C, se adiciona el $NaNO_3$ para favorecer la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} y el $NaOH$ para mantener un pH entre 11 y 12 en una solución de 140 ml de H_2O ; por lo tanto, se debe conservar la concentración [47] del $NaOH$ en 3.3 M

$$\text{moles de } NaOH = \text{Concentración } NaOH \times L \text{ sln} = 3,3 \text{ mol/L} \times 0,140 \text{ L} = 0,462 \text{ mol} \quad (4)$$

Gramos de $NaOH$:

$$0,462 \text{ mol NaOH} \times \frac{39,99 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{1 \text{ g NaOH}}{0,99 \text{ g NaOH}} = 18,66 \text{ g NaOH} \quad (5)$$

Para el cálculo de los gramos de NaNO_3 , se debe analizar la siguiente ecuación de equilibrio, porque la magnetita tiene tanto Fe^{+2} como Fe^{+3} , siendo las dos terceras partes Fe^{+3} .



A partir de las ecuaciones (6) y (7), se deduce que 1 mol de NO_3^- requiere 3 moles de Fe para oxidarse.

$$26,02 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{198,83 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol Fe}^{3+}}{3 \text{ mol Fe}} = 0,0872 \text{ mol Fe}^{3+} \quad (8)$$

$$\text{mol NO}_3^- = \frac{1(\text{mol NO}_3^-) \times 0,0872(\text{mol Fe}^{3+})}{3(\text{mol Fe})} = 0,02906 \quad (9)$$

Gramos NaNO_3 :

$$0,02906 \text{ mol NO}_3^- \times \frac{1 \text{ mol NaNO}_3}{1 \text{ mol NO}_3^-} \times \frac{84,99 \text{ g NaNO}_3}{1 \text{ mol NaNO}_3} \times \frac{1 \text{ g NaOH}}{0,995 \text{ g NaOH}} = 2,482 \text{ g NaNO}_3 \quad (10)$$

B. MAGNETITA DOPADA CON CERIO AL 1%

La sustitución del Fe por el catión Ce puede ser expresado como: $\frac{M}{Fe+M}$ o $\frac{Ce}{Fe+Ce}$ en moles, donde 0,01 mol/mol es el equivalente a 1% de sustitución.

Calculando las moles de Fe que van a ser sustituidas a partir de la cantidad de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ encontrado.

Moles de Fe:

$$10g Fe_3O_4 \times \frac{1mol Fe_3O_4}{231,54g Fe_3O_4} \times \frac{3mol Fe}{1mol Fe_3O_4} = 0,129 moles Fe \quad (1)$$

Porcentaje sustituido por el cerio: 1%

$$\text{Donde: } 1\% = \frac{\text{moles de Ce}}{\text{moles de Ce} + \text{moles de Fe}} \quad (2)$$

$$0,01Fe + 0,01Ce = Ce$$

$$0,01Fe = Ce(1 - 0,01)$$

$$0,01Fe = 0,99Ce$$

$$mol Ce = \frac{0,01}{0,99} x mol Fe$$

$$mol Ce = 0,0101 \times 0,129$$

$$mol Ce = 1,303 \times 10^{-3}$$

Con las moles de Ce halladas se buscan los gramos de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

$$1,303 \times 10^{-3} \text{ mol Ce} \times \frac{1 \text{ mol Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ce}} \times \frac{404,30 \text{ g Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \times$$

(3)

$$\frac{1 \text{ g Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{0,99 \text{ g Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,532 \text{ g Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

De igual manera el cálculo se repite para las magnetitas dopadas con cerio al 3 y 5 por ciento nominal respectivamente.

C. MAGNETITA DOPADA CON TITANIO AL 1%

Moles de Fe:

$$10g Fe_3O_4 \times \frac{1mol Fe_3O_4}{231,54g Fe_3O_4} \times \frac{3mol Fe}{1mol Fe_3O_4} = 0,129 moles Fe \quad (1)$$

Porcentaje sustituido por el titanio: 1%

$$\text{Donde: } 1\% = \frac{\text{moles de Ti}}{\text{moles de Ti} + \text{moles de Fe}} \quad (2)$$

$$0,01Fe + 0,01Ti = Ti$$

$$0,01Fe = Ti(1-0,01)$$

$$0,01Fe = 0,99Ti$$

$$mol Ti = \frac{0,01}{0,99} x mol Fe$$

$$mol Ti = 0,0101 \times 0,129$$

$$mol Ti = 1,303 \times 10^{-3}$$

Con las moles de Ti halladas se buscan los mililitros de $TiCl_4$.

$$1,303 \times 10^{-3} mol Ti \times \frac{1mol TiCl_4}{1mol Ti} \times \frac{186,69g TiCl_4}{1mol TiCl_4} \times \frac{1g TiCl_4}{0,99g TiCl_4} \times \quad (3)$$

$$\frac{1ml TiCl_4}{1,728g TiCl_4} = 0,14 ml TiCl_4$$

De igual manera el cálculo se repite para las magnetitas dopadas con titanio al 3 y 5 por ciento nominal respectivamente.

ANEXO 2

CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE Ti^{+4} POR POLAROGRAFÍA

Para determinar la cantidad de titanio contenida en la magnetita, se despeja de la ecuación lineal obtenida en la gráfica de calibración (Figura 25) ($y = 9E-09x + 4E-09$), las ppm de Ti^{+4} contenidas en la celda del polarógrafo (cuyo volumen fue de 4,7 ml). En este caso “y” es la corriente en el pico (ver Tabla 1).

Tabla 1. Corriente en el pico (A) y cantidad de muestra para digestión (mg), de las muestras de magnetita dopadas con titanio.

Muestra	Corriente en el pico (A)	Cantidad de muestra para digestión (mg)
MTi1	6,918 E -08	200,9
MTi3	1,113 E -07	200,7
MTi5	1,430 E -06	801,0

A partir de las diluciones hechas (sección 4.3.4.3) se determina las moles de Ti^{+4} en la muestra inicial, después se determinan las moles hierro totales de la muestra sometida a digestión a partir de la ecuación de magnetita (Fe_3O_4). Finalmente, se calcula el porcentaje experimental de titanio en la muestra mediante la ecuación de porcentaje molar de titanio (moles $Ti/(moles Ti + moles Fe)$).

ANEXO 3

SIMULACIÓN PARA LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Con base en los espectros de impedancia, el comportamiento de las muestras de magnetita pura y dopadas se modelaron mediante el circuito equivalente mostrado en la Figura 1 (a) e ilustrado para un mejor entendimiento en la Figura 1 (b). A partir de una inspección óptica superficial en el electrodo de trabajo, previo a la impregnación de las partículas de magnetita, se realizaron las siguientes consideraciones a tener en cuenta para la modelación del circuito equivalente y su posterior relación con el modelo físico.

- ✓ La superficie del electrodo de trabajo es rugosa; de esta manera, la magnetita copia la superficie del electrodo.
- ✓ La superficie del electrodo de trabajo es porosa aún después de haber sido pulida. En este caso, los poros están llenos del electrolito (bien sea HCl 0,5M o NaCl 0,2M), y a la vez ofrecen una resistencia asociada al óxido.

Además de las anteriores consideraciones se tiene:

- ✓ La superficie de la doble capa eléctrica contigua a las partículas de magnetita es rugosa; debido a que en ninguno de los diagramas de impedancia (Nyquist, Bode $|Z|$ y Bode Theta) para las muestras en las soluciones (HCl 0,5M y NaCl 0,2M) se evidenció un comportamiento de capacitor ideal (línea con un ángulo de 90° en el diagrama de Nyquist).
- ✓ El electrodo de trabajo está cargado positivamente y es en la superficie del óxido donde ocurre toda la fenomenología del proceso.
- ✓ Hay dos capacitancias (no ideales) una correspondiente a las partículas de magnetita y la otra a la doble capa eléctrica.

De esta manera, se presenta el circuito equivalente de la Figura 1 (a) como propuesta para representar el comportamiento electroquímico a partir de las curvas de impedancia para las partículas de magnetita sobre grafito. La definición de los términos del circuito equivalente se presenta a continuación:

R_s	Resistencia de la solución
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
CPE_{dl}	Elemento de fase constante asociado a la doble capa eléctrica
R_{ox}	Resistencia de la magnetita hidratada
CPE_{ox}	Elemento de fase constante asociado a magnetita solvatada

El circuito equivalente escogido fue válido para todos los diagramas de impedancia. Se realizaron varios modelos, buscando especialmente el mejor ajuste de los diagramas Bode Theta. Finalmente, se eligió el modelo en serie de R_s con dos circuitos $R||CPE$ (elemento de fase constante en paralelo con una resistencia),

porque de todos los circuitos fue el que mejores factores de correlación presentó para todas las muestras. En la Figura 2 se presentan las gráficas de la simulación obtenidas para la magnetita pura en HCl 0,5M. En las Tablas 1 y 2 se presentan las variaciones de R_s , R_{ct} , R_{ox} , CPE_{dl} , CPE_{ox} , n_{dl} y n_{ox} y los porcentajes de correlación de las curvas simuladas en HCl 0,5M y NaCl 0,2M.

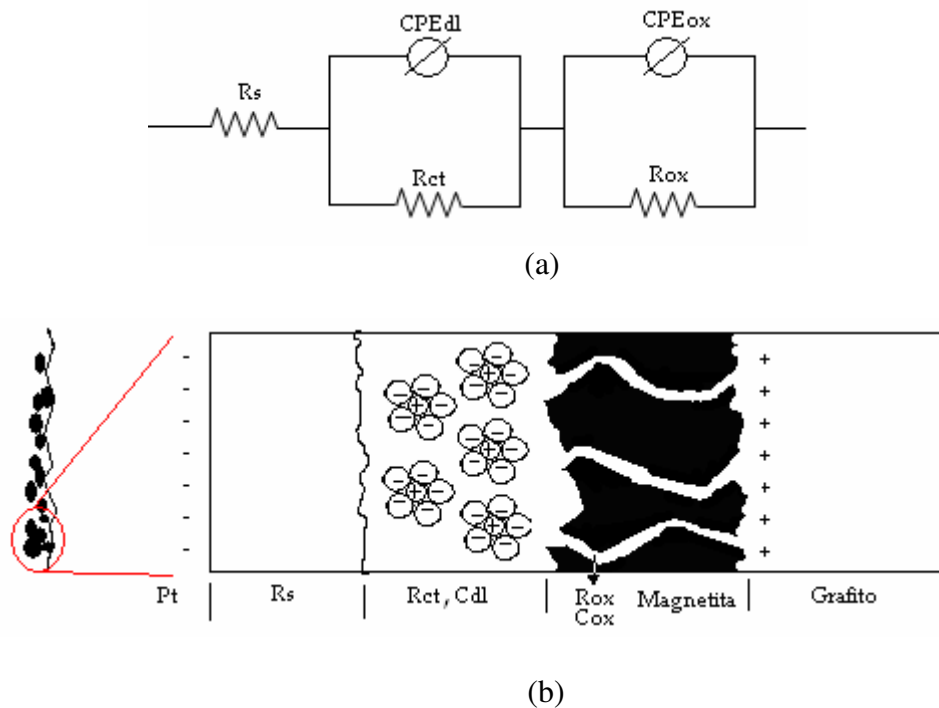
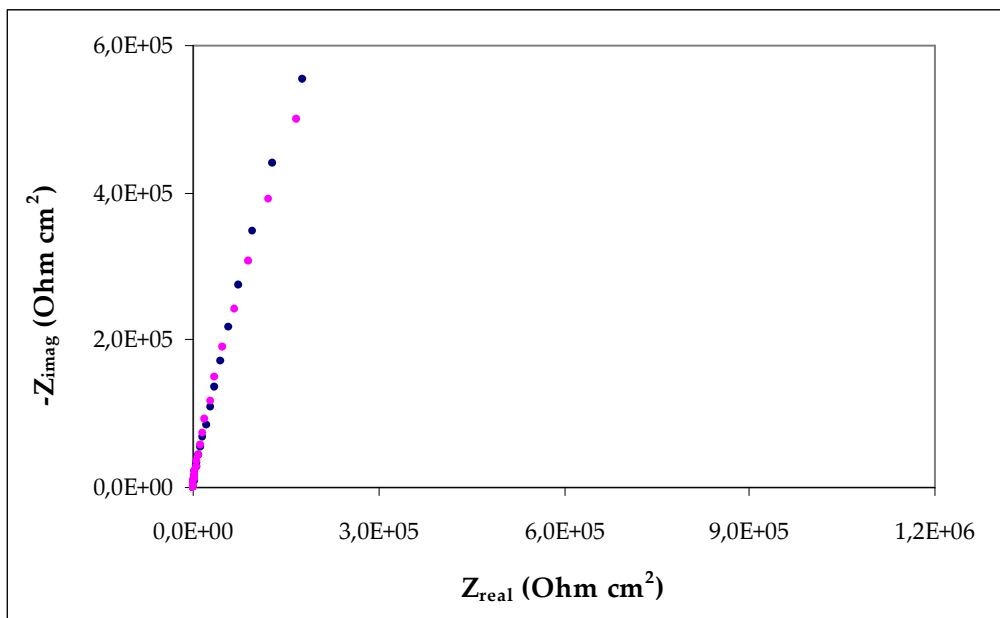
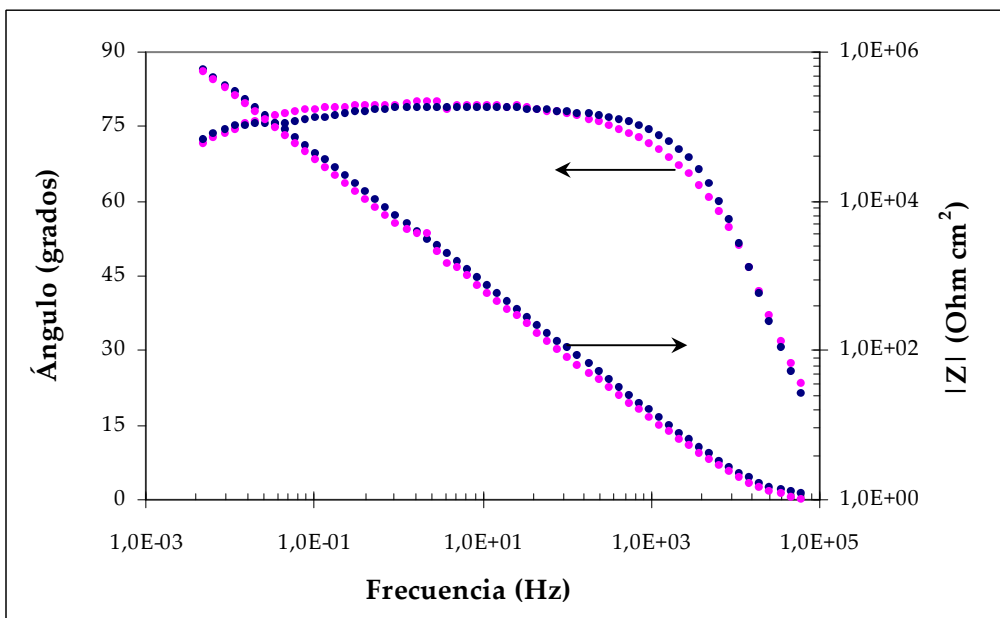


Figura 1. (a) Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de las magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio en HCl 0,5M y NaCl 0,2M y (b) representación física del modelo.



(a)



(b)

• • • Curva simulada • • • Curva Experimental

Figura 2. Simulación CPE en serie magnetita para la pura en HCl 0,5M. (a) diagrama de Nyquist y (b) diagramas Bode Theta y $|Z|$ respectivamente.

Vladikova D. [111], define como el CPE describe la impedancia dependiente de la frecuencia causada por una rugosidad o una distribución no uniforme en la superficie del electrodo. Su impedancia está definida por:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (1)$$

Donde A es un factor proporcional con unidades $[\Omega \cdot m^2 \cdot s^n]$; y n es el coeficiente exponencial correspondiente al ángulo de fase $\pi/2$ y n es el factor de rugosidad; además para el CPE, el valor de n de varios casos [111]:

- ✓ Para $n = 0,5 - \varepsilon$ ($0 < \varepsilon < 0,2$) el CPE corresponde a difusión con desviaciones de la segunda ley de Fick.
- ✓ Para $n = 0$ el CPE es un modelo con resistencia distorsionada (para $n < 0$, es relacionado con la acumulación de energía inductiva).
- ✓ Para $n = 1 - \varepsilon$, el CPE es un modelo distorsionado de capacitancia
- ✓ Para $n = -1 + \varepsilon$, el CPE brinda una inductancia distorsionada

De la misma manera, el significado físico del CPE es el siguiente para los casos anteriores:

- ✓ Para $n = (0; 0,2)$, en general corresponde a un fenómeno resistivo, en la cual se puede modelar una conductancia de nubes iónicas o una conductancia conectada con la acumulación de energía magnética o electrostática.
- ✓ Para $n = (0,8; 1)$, la capacitancia es el fenómeno general. Se puede modelar superficies rugosas del electrodo o de la distribución de la densidad de la

movilidad de la carga, por ejemplo, una doble capa eléctrica con una estructura complicada.

- ✓ Para $n = 0,5$ el proceso de Warburg se hace presente, de esta manera se presenta una geometría no ideal de la capa de difusión; o la presencia de difusión o convección; o una difusión conectada con pérdida de energía o acumulación de cargas.

El análisis de los espectros de impedancia se realizó mediante el ajuste de los datos experimentales y simulados a través del programa *Microsoft Office Excel*. Es importante resaltar los valores elevados de los porcentajes de correlación entre los datos experimentales y simulados para todas las muestras, lo cual indica un buen grado de confianza.

El análisis tiene en cuenta los diferentes elementos del circuito equivalente, así como su interpretación fenomenológica, considerando los procesos que ocurren en el electrodo de trabajo (grafito)/partículas de magnetita, la interfase de las partículas de magnetita/solución y el interior de la partículas de magnetita.

La corriente total que fluye en el sistema es igual a la suma de los términos de la corriente capacitiva, responsable por las diferentes interfases asociada a la doble capa eléctrica, la cual corresponde a la transferencia de carga (R_{ct}) y los procesos de transporte de electrones en la magnetita.

En las Tablas 1 y 2 se observa como R_s cambia en ambas soluciones. Presenta valores mayores cuando las muestras han sido evaluadas en NaCl 0,2M (de 8-10

Ohm·cm²). La R_s representa la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, también describe la transferencia de masa y el paso de activación en la reacción que ocurre en el electrodo [71]. Las conductividades (σ) de las soluciones de HCl 0,5M y NaCl 0,2 M son 0,18 y 0,020 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Por lo tanto, como la $\sigma_{\text{NaCl}} < \sigma_{\text{HCl}}$ se espera un aumento en la resistencia de la solución de las magnetitas pura y dopadas cuando han sido evaluadas en NaCl 0,2M, tal como se observa en las Tablas 1 y 2.

Los parámetros asociados al CPE, n_{dl} y n_{ox} , comprenden valores entre 0,7 y 1 para las magnetitas en HCl 0,5M, y entre 0,67 y 1 en NaCl 0,2M. Estos valores son consecuentes con lo descrito en las consideraciones hechas en la simulación del circuito equivalente. De esta manera, las superficies de la doble capa eléctrica y de la capa de magnetita describen una superficie rugosa con una distribución de densidades de carga.

En las Figura 3 (a) y (b), se presentan de manera gráfica las resistencias y capacitancias asociadas al CPE para cada uno de los niveles de dopaje de las diferentes muestras cuando han sido evaluadas en HCl 0,5M; y de igual manera, las Figura 3 (c) y (d) muestran las mismas gráficas, pero en una solución de NaCl 0,2M.

Para una mejor claridad en el análisis de las resistencias, se presentan en las Figura 4 (a) y (b) un compendio de la R_{ct} (Figura 4 (a)) y de la R_{ox} (Figura 4 (b)) para todas muestras en ambas soluciones. A partir de estas gráficas, se observa como las resistencias asociadas a la transferencia de carga (R_{ct}), presentan valores cercanos

para todas las muestras, con valores mayores para las muestras en HCl 0,5M; mientras que las (R_{ox}) asociadas a la magnetita solvatada aumentan simultáneamente con el porcentaje de dopaje, siendo mayor para las muestras con cerio y cuando han sido evaluadas en NaCl 0,2M.

Tabla 1. Parámetros de las impedancias simuladas de las magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio en HCl 0,5M.

Muestra	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n_{dl}	R_{ox} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{ox} ($\mu F/cm^2$)	n_{ox}	R_p ($\Omega.cm^2$)	Correlación (%)
MP	1-3	2,17E+04	153,11	0,8	4,14E+06	40,95	0,91	4,16E+06	99,9
MTi1	1-3	2,08E+05	177,85	0,74	4,72E+06	33,45	0,92	4,93E+06	99,9
MTi3	1-3	2,08E+05	177,61	0,81	5,98E+06	22,57	0,93	6,19E+06	99,8
MTi5	1-3	2,08E+05	177,59	0,81	6,49E+06	20,47	0,89	6,70E+06	99,9
MCe1	1-3	2,35E+04	156,58	0,93	5,41E+06	22,18	0,91	5,44E+06	99,9
MCe3	1-3	4,06E+04	153,68	0,89	6,84E+06	14,62	0,86	6,88E+06	99,4
MCe5	1-3	5,75E+04	154,17	0,9	8,12E+06	12,29	0,88	8,18E+06	99,3

Tabla 2. Parámetros de las impedancias simuladas de las magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio en NaCl 0,2M.

Muestra	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n_{dl}	R_{ox} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{ox} ($\mu F/cm^2$)	n_{ox}	R_p ($\Omega.cm^2$)	Correlación (%)
MP	8-10	8,70E+03	194,68	0,67	1,29E+07	33,84	0,88	1,29E+07	99,8
MTi1	8-10	8,70E+03	194,55	0,67	1,32E+07	35,79	0,88	1,32E+07	99,7
MTi3	8-10	1,36E+04	191,39	0,71	1,38E+07	19,44	0,91	1,38E+07	99,9
MTi5	8-10	2,09E+04	194,28	0,67	1,47E+07	22,51	0,92	1,48E+07	99,9
MCe1	8-10	1,51E+04	194,28	0,77	1,50E+07	22,67	0,91	1,50E+07	99,9
MCe3	8-10	2,03E+04	194,45	1	1,56E+07	11,76	0,78	1,57E+07	99,4
MCe5	8-10	2,75E+04	194,52	1	1,86E+07	8,47	0,83	1,87E+07	99,6

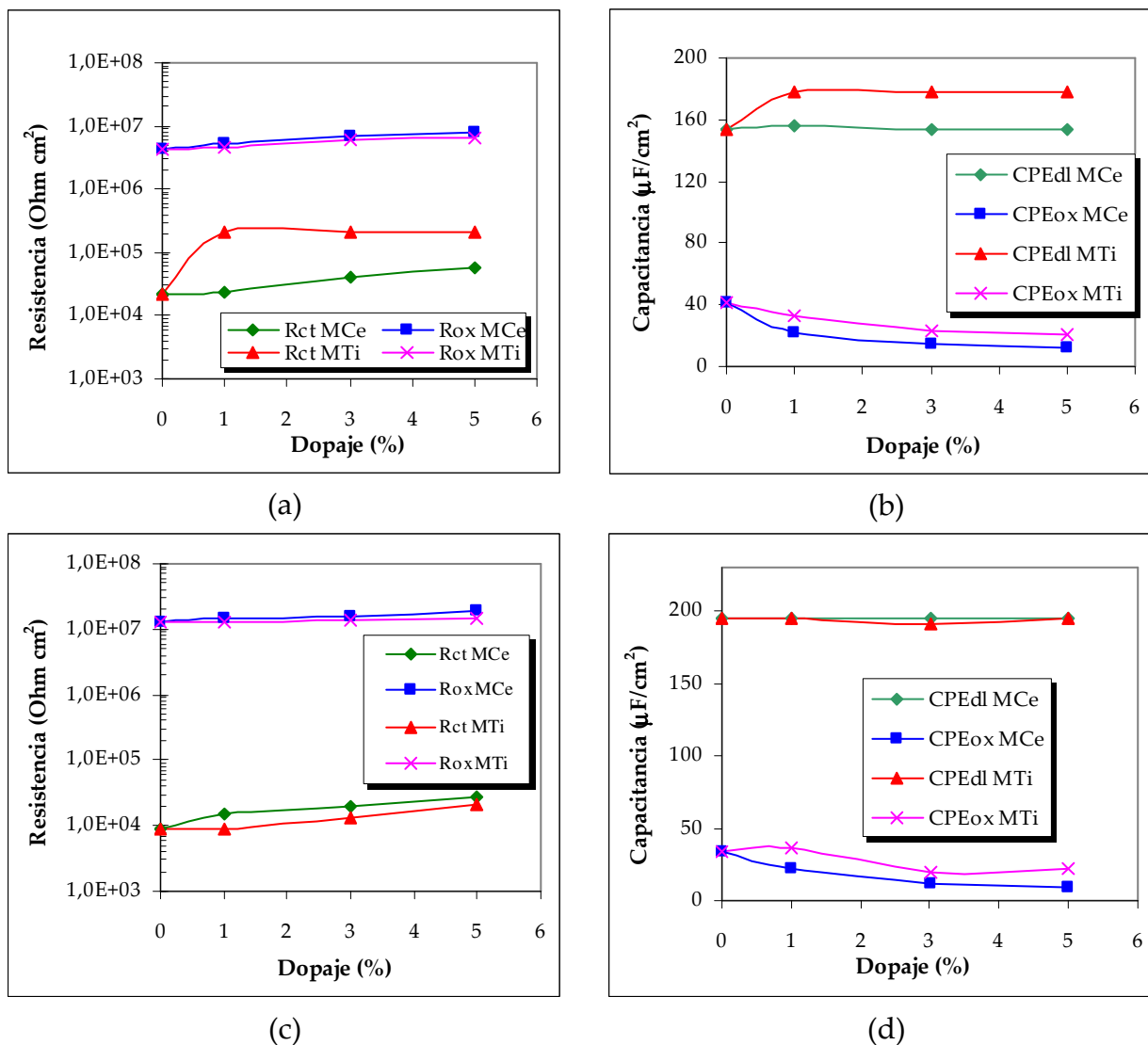
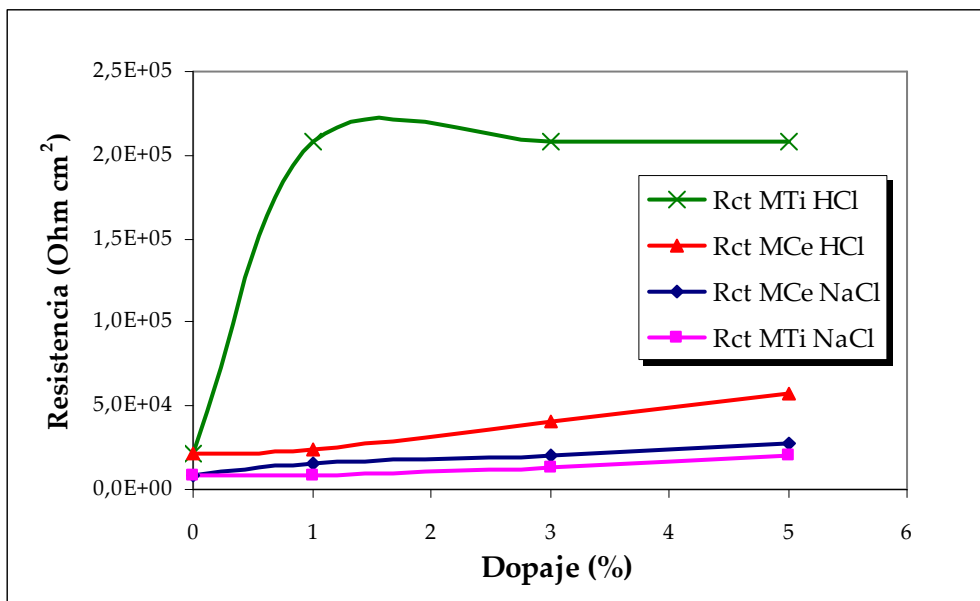
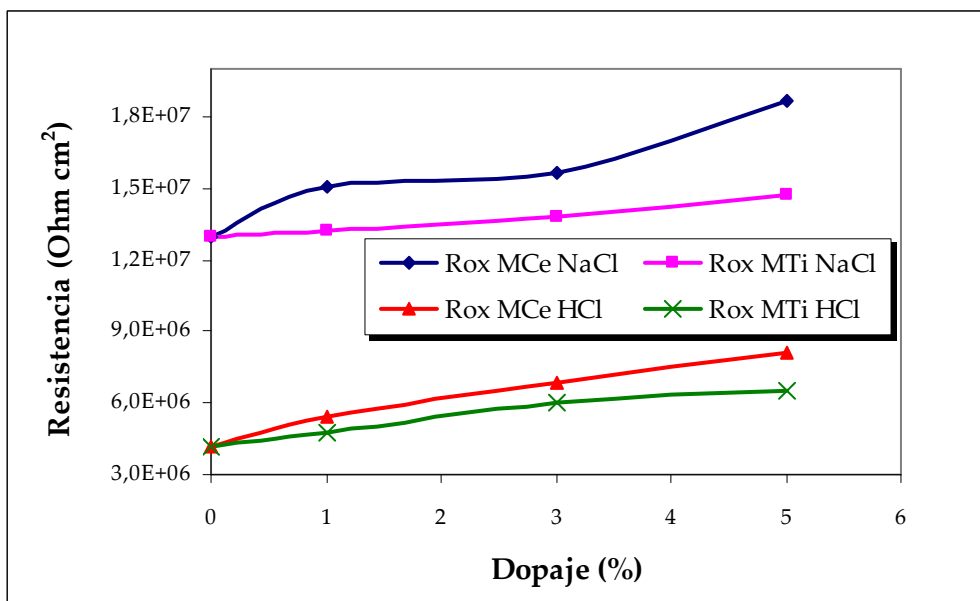


Figura 3. Resultados de las simulaciones realizadas para las muestras de magnetita pura y dopadas con cerio o titanio en (a) y (b) HCl 0,5 M y (c) y (d) NaCl 0,2 M.

La mayor R_{ct} en HCl 0,5M (pH = 0,3) en las muestras de magnetita dopada con titanio se debe posiblemente a la disolución del óxido. Además, en todas las muestras hay una ligera tendencia a aumentar R_{ct} , probablemente por la coexistencia de otras especies (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ti^{+4} y Ce^{+4}) con los dímeros del agua en la misma doble capa eléctrica.



(a)



(b)

Figura 4. Resistencias de las muestras de magnetita pura y dopada. (a) Resistencia a la transferencia de carga y (b) resistencia del óxido

Como se puede observar de la Figura 4, en general, las magnetitas con cerio son más resistivas que las de titanio: esta resistencia es la resultante de dos resistencias en paralelo. Una primera resistencia está asociada posiblemente a los poros entre aglomerados de partículas, poros rellenos de electrolito y la otra, a la resistencia intrínseca de la magnetita dopada.

De la misma manera que las resistencias asociadas a la transferencia de carga, las capacitancias de la doble capa eléctrica asociadas al elemento de fase constante permanecen con valores bastante cercanos. Esto era de esperarse, ya que sus valores están dentro del rango establecido en la literatura (de 20 a 200 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [71].

A diferencia de las CPE_{dl} , se nota una ligera disminución de las capacitancias asociadas a la magnetita dopada en ambas soluciones (ver Figura 3 (b) y (c)), especialmente con cerio. La capacitancia viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon\epsilon_o}{d} \quad \left[\frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2} \right] \quad (2)$$

Donde ϵ_o es la constante dieléctrica del vacío ($8,9 \times 10^{-8} \mu\text{F}/\text{cm}^2$), ϵ es la constante dieléctrica de la magnetita, d el espesor de la capa de magnetita sobre el electrodo, A el área y C es la capacitancia de la magnetita debida a la presencia de los dopantes. De esta manera, con un cambio en la constante dieléctrica de la magnetita se esperarí una disminución en el valor de su capacitancia [112].

De acuerdo a lo encontrado por rayos X (Figura 19 (c)), en las muestras MCe3 y MCe5 se encontró óxido de cerio y goethita, con porcentajes de 0,2 y 0,7% en

volumen para CeO_2 y de 7,9 y 15,5% en volumen para la goethita. De la literatura la $\epsilon_{\text{CeO}_2} = 24$ [113] y $\epsilon_{\text{goethita}} = 15$ [114]; es así, como al comparar los valores de las constantes dieléctricas de la magnetita pura ($\epsilon_{\text{MP}} = 2800$ [115]) con los de la magnetita con cerio mediante la relación Maxwell [116] (ecuación 3) se tendría un valor menor.

$$\log \epsilon = \sum_i V_i \log \epsilon_i \quad (3)$$

Donde V es la fracción volumétrica de cada fase. Según los resultados de los rayos x, para la muestra MCE5 y aplicando la ecuación 4, la constante dieléctrica de la muestra MCE5 disminuye un 60% con respecto a la MP, que es similar a la disminución de la capacitancia de la magnetita al ser dopada con cerio al 5%.

Finalmente, se presenta en la Figura 5 la resistencia a la polarización (R_p) de las magnetitas pura y dopada con cerio o titanio evaluadas en HCl 0,5M y NaCl 0,2M. En todos los casos, la R_p aumenta con el incremento del porcentaje de dopaje, siendo estos valores superiores para las magnetitas con cerio y las evaluadas en NaCl 0,2M.

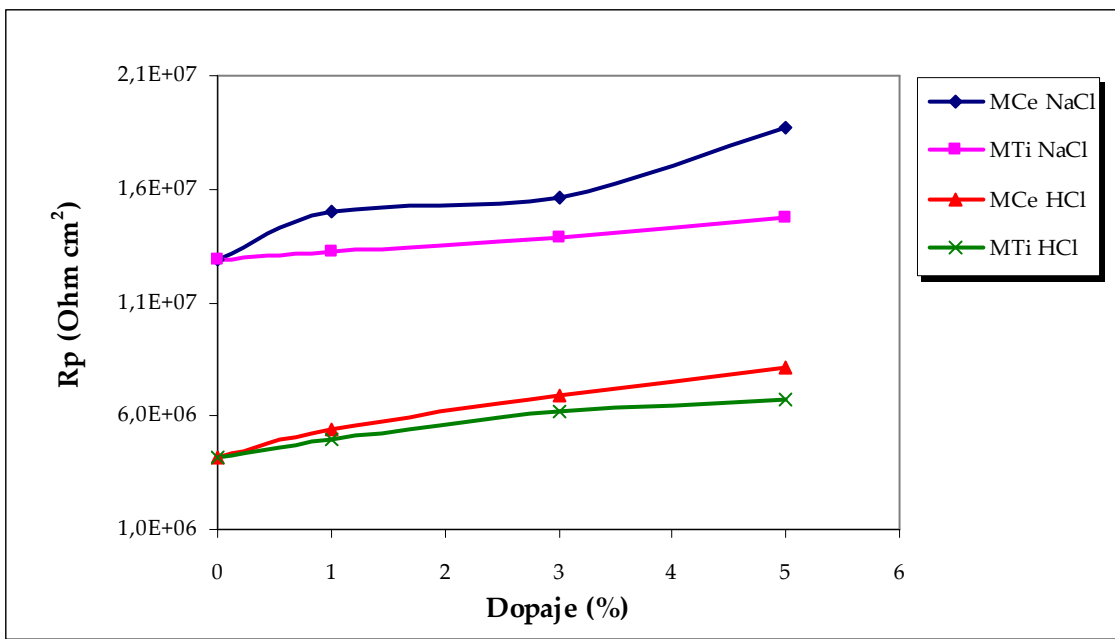
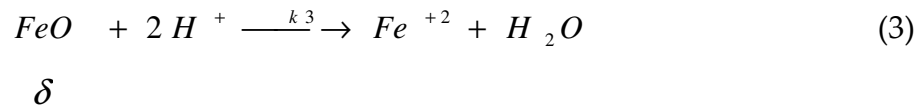
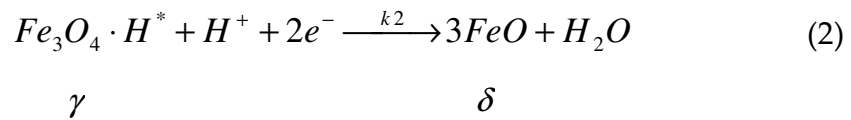
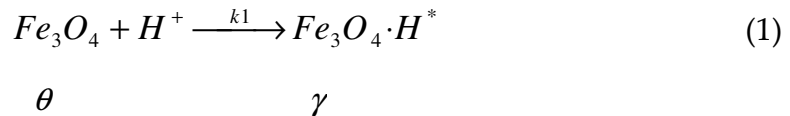


Figura 5. Resistencias a la polarización de las magnetitas pura y dopada evaluadas en HCl 0,5 M y NaCl 0,2M.

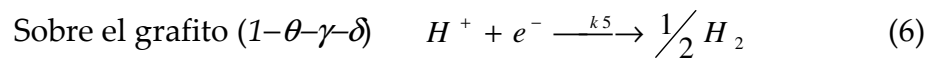
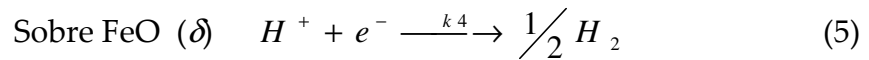
ANEXO 4

MÉTODO NUMÉRICO PARA EL CÁLCULO DE LA VOLTAMETRÍA CATÓDICA DE MICROPARTÍCULA

Teniendo en cuenta las consideraciones de la sección 5.2.7 se utilizó el mecanismo descrito de reacción, y será para la disolución reductiva de la magnetita el siguiente:



Reducción de iones H^+



A partir de las ecuaciones (1-6) es posible escribir el balance de carga y de masa para el proceso global, según las ecuaciones (7), (8) y (9).

Ecuaciones de balance de masa:

$$\beta_1 v \frac{d\theta}{dt} = -k_1 \cdot \theta \cdot [H^+] \quad (7)$$

$$\beta_2 v \frac{d\gamma}{dt} = +k_1 \cdot \theta \cdot H^+ - k_2 \cdot \gamma \cdot [H^+] \quad (8)$$

$$\beta_3 v \frac{d\delta}{dt} = +k_2 \cdot \gamma \cdot H^+ - k_3 \cdot \delta \cdot [H^+]^2 \quad (9)$$

Donde θ , γ , δ y ρ son las fracciones de superficie cubiertas por Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}^*$, FeO y la superficie libre, respectivamente. β_1 , β_2 y β_3 son constantes de proporcionalidad entre la concentración y la fracción de superficie cubierta por cada intermediario. K_i es la velocidad de reacción de cada i -ésima etapa y está definida de acuerdo con la ecuación (10).

$$K_i = k_{o,i} \exp^{(b_i E)} \quad (10)$$

Donde $b_i < 0$ para las reacciones catódicas y $b_i >$ para reacciones anódicas y $b_i + b_{-i} = 38,4 \text{ mV}$ [71], con $b_i = \alpha F/RT$, donde α es el coeficiente de transferencia, T es la temperatura en Kelvin y R constante universal de los gases.

Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales se usó el método numérico iterativo para resolución de ecuaciones diferenciales no lineales: ajuste por mínimos cuadrados y máximo coeficiente de correlación R2.

Usando la velocidad de barrido constante, como $v = dE/dt$ y la regla de la cadena para las derivadas, las ecuaciones (7-9) pueden transformarse en las ecuaciones (11-13) respectivamente.

$$\beta_1 v \frac{d\theta}{dE} = -k_1 \cdot \theta \cdot [H^+] \quad (11)$$

$$\beta_2 v \frac{d\gamma}{dE} = +k_1 \cdot \theta \cdot H^+ - k_2 \cdot \gamma \cdot [H^+] \quad (12)$$

$$\beta_3 v \frac{d\delta}{dE} = +k_2 \cdot \gamma \cdot H^+ - k_3 \cdot \delta \cdot [H^+]^2 \quad (13)$$

El balance de superficie está dado por la ecuación (14).

$$\theta + \gamma + \delta + \rho = 1 \quad (14)$$

La variación de la fracción de superficie cubierta por las especies en el electrodo al variar el potencial E , podrá calcularse numéricamente mediante iteraciones sucesivas de acuerdo con los algoritmos mostrados en las ecuaciones (15 – 23).

$$\theta_{n+1} = \theta_n \cdot (1 - k_{1n}^* \cdot z) \quad (15)$$

$$\gamma_{n+1} = \gamma_n \cdot (1 - k_{2n}^* \cdot z) + k_{1n}^* \cdot z \cdot \theta_n \quad (16)$$

$$\delta_{n+1} = \delta_n \cdot (1 - k_{3n}^* \cdot z) + k_{2n}^* \cdot z \cdot \gamma_n \quad (17)$$

Con:

$$k_{ln}^* = k_{ln} \cdot [H^+] \quad (18)$$

$$k_{2n}^* = k_{2o} \cdot [H^+]^2 \exp(-b_2 \cdot E_n) \quad (19)$$

$$k_{3n}^* = k_{3o} \cdot [H^+]^2 \quad (20)$$

$$k_{4n}^* = k_{4o} \cdot [H^+] \exp(-b_4 \cdot E_n) \quad (21)$$

$$k_{5n}^* = k_{5o} \cdot [H^+] \exp(-b_5 \cdot E_n) \quad (22)$$

$$z = \frac{\Delta E}{\beta \cdot v} \quad (23)$$

$$\therefore \beta = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$$

n : número de la iteración = 1...≈ 1000

ΔE : intervalo de iteración ≈ 0,001 mV

El balance de carga es dado por las ecuaciones (24 – 26).

$$I_{n\text{magnetita}} = 2 \cdot F \cdot (-k_2 \cdot \gamma_n) \quad (24)$$

$$I_{n\text{hidrógeno}} = F \cdot (-k_4^* \cdot \delta_n - k_5^* \cdot \rho_n) \quad (25)$$

$$I_{n\text{Total}} = I_{n\text{óxido}} + I_{n\text{hidrógeno}} \quad (26)$$

Mediante la ecuación de la corriente total, ecuación (26), es posible simular los voltamogramas experimentales de las magnetitas pura o dopadas, teniendo como parámetros de ajuste las variables cinéticas k_{oi}^* y b_i y como condiciones iniciales:

$$E = E_{corr}; \theta = f_\theta; \delta = 0; \gamma = 0; \rho = 1 - f_\theta$$

Donde f_θ es la fracción de superficie inicial del óxido.

En la Tabla 1 se incluyen los diferentes parámetros cinéticos hallados en las simulaciones para todas las muestras.

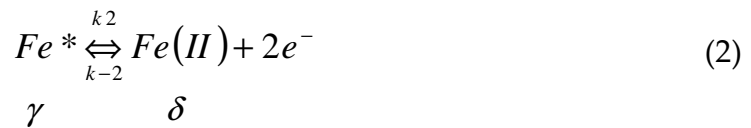
Tabla 1. Parámetros cinéticos de las simulaciones realizadas

Muestra	ko1	ko2	b2	ko3	ko4	b4	ko5	b5
MP	9,90E-09	3,16E-07	30,8	5,23E-09	7,63E-09	12	2,84E-12	8,97
MTi1	7,07E-09	2,54E-07	31,2	1,95E-09	3,15E-09	5,77	2,87E-12	9,68
MTi3	4,07E-09	1,27E-07	31,3	4,43E-10	1,23E-09	1,36	2,98E-12	9,02
MTi5	5,40E-09	1,04E-07	32,1	3,28E-10	1,01E-09	0,21	2,84E-12	9,43
MCe1	3,67E-09	1,27E-07	30,7	2,17E-09	7,93E-09	15,2	2,98E-12	8,14
MCe3	3,21E-09	1,50E-07	22,9	2,30E-09	3,32E-08	14,8	2,70E-12	7,92
MCe5	3,20E-09	1,10E-07	22,8	2,38E-09	4,00E-08	16,1	2,77E-12	7,92

ANEXO 5

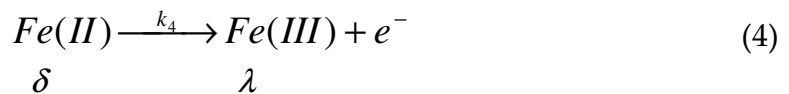
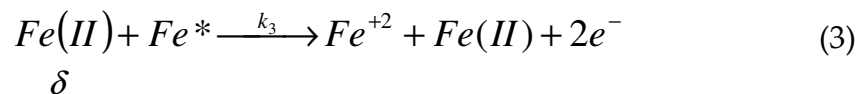
MÉTODO NUMÉRICO PARA EL CÁLCULO DE LA VOLTAMETRÍA ANÓDICA DE MICROPARTÍCULA

Teniendo en cuenta las consideraciones hechas en la sección 5.2.8 el mecanismo de reacción para la oxidación de la magnetita es:



Donde Fe^{+2} es la especie de hierro disuelta en la solución; los $Fe(II)$ e $Fe(III)$ son las especies ferrosa y pasivante adsorbidas en el acero.

A partir de las ecuaciones (1) y (2), se llega a la reacción catalítica de oxidación del hierro [110].



A partir de las ecuaciones (1-4) es posible escribir el balance de carga y de masa para el proceso global. Como la velocidad de barrido $v = dE/dt$ es constante las ecuaciones (5-7) corresponden al balance de masa.

$$\beta_1 v \frac{d\theta}{dE} = -k_1 \cdot \theta + k_{-1} \cdot \gamma \quad (5)$$

$$\beta_2 v \frac{d\gamma}{dE} = +k_1 \cdot \theta - k_{-1} \cdot \gamma - k_2 \cdot \gamma + k_{-2} \cdot \delta \quad (6)$$

$$\beta_3 v \frac{d\delta}{dE} = +k_2 \cdot \gamma - k_{-2} \cdot \delta - k_4 \cdot \delta \quad (7)$$

Donde θ , γ , δ , λ y ρ son las fracciones de superficie cubiertas por Fe, Fe*, Fe²⁺, Fe³⁺ y la superficie libre, respectivamente. β_1 , β_2 y β_3 son constantes de proporcionalidad entre la concentración y la fracción de superficie cubierta por cada intermediario. K_i es la velocidad de reacción de cada i^{ma} etapa y esta definida de acuerdo con la ecuación (27) del trabajo.

El balance de superficie esta dado por la ecuación (8).

$$\theta + \gamma + \delta + \lambda + \rho = 1 \quad (8)$$

El proceso de oxidación se modeló de manera similar a la voltametría. La variación de la fracción de superficie cubierta por las especies en el electrodo al variar el potencial E , podrá calcularse numéricamente de acuerdo con las ecuaciones (9-16).

$$\theta_{n+1} = \theta_n \cdot (1 - k_{1n} \cdot z) + k_{-1n} \cdot z \cdot \gamma_n \quad (9)$$

$$\gamma_{n+1} = \gamma_n \cdot [1 - (k_{-1n} + k_{2n}) \cdot z] + k_{1n} \cdot z \cdot \theta_n + k_{-2} \cdot z \cdot \delta_n \quad (10)$$

$$\delta_{n+1} = \delta_n \cdot [1 - (k_{-2n} + k_{4n}) \cdot z] + k_{2n} \cdot z \cdot \gamma_n \quad (11)$$

$$\lambda_{n+1} = \lambda_n + k_{4n} \cdot \delta_n \cdot z \quad (12)$$

Con:

$$k_{1n} = k_{1o} \quad k_{-1n} = k_{-1o} \quad (13)$$

$$k_{2n} = k_{2o} \cdot \exp(b_2 \cdot E) \quad k_{-2n} = k_{-2o} \cdot \exp(-b_{-2} \cdot E) \quad (14)$$

$$k_{3n} = k_{3o} \cdot \exp(b_3 \cdot E) \quad k_{4n} = k_{4o} \cdot \exp(b_4 \cdot E) \quad k_{-4n} = k_{-4on} \cdot \exp(-b_{-4} \cdot E) \quad (15)$$

$$Z = \frac{\Delta E}{\beta v} \quad (16)$$

$$\therefore \beta = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$$

n : número de la iteración = 1...≈ 1000

ΔE : intervalo de iteración ≈ 0,001 mV

El balance de carga es dado por la ecuación (17).

$$I_n = F \cdot (2 \cdot k_{2n} \cdot \gamma_n - 2 \cdot k_{-2n} \cdot \delta_n + 2 \cdot k_{3n} \cdot \delta_n + k_4 \cdot \delta_n) \quad (17)$$

Mediante la ecuación de la corriente (17), es posible simular los voltamogramas experimentales de la mezcla 50:50 de acero con magnetitas pura o dopadas, teniendo como parámetros de ajuste las variables cinéticas k_{oi} y b_i y como condiciones iniciales:

$$E = E_{corr}; \theta = f_\theta; \delta = 0; \gamma = 0; \delta = 0; \lambda = 0; \rho = 1 - f_\theta$$

Donde f_θ es la fracción de superficie inicial del óxido.

Los parámetros cinéticos hallados en la simulación para todas las muestras se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la simulación de las voltametrías anódicas de las muestras Acero, AMP, AMTi3 y AMCe3. Constantes de velocidad de las reacciones, potencial inicial, cobertura de la mezcla de acero (Fe) más magnetita y factor de correlación.

Muestra	ko1	ko-1	ko2	b2	ko2-1	b-2	ko3	b3	ko4	b4
Acero	1,6E-09	5,0E-11	1,9E-09	5,40	5,2E-15	33,0	5,9E-07	0,10	1,2E-10	0,78
AMP	1,6E-09	5,0E-11	2,2E-09	5,90	5,0E-15	32,5	7,0E-07	0,10	1,6E-10	0,64
AMTi3	1,3E-09	3,7E-11	3,2E-09	6,20	4,9E-15	32,2	4,4E-07	0,30	1,8E-10	0,40
AMCe3	1,2E-09	4,1E-12	3,3E-09	5,60	5,5E-15	32,8	5,1E-07	0,30	2,6E-10	0,49

PRODUCTOS OBTENIDOS COMO RESULTADO DE LA INVESTIGACIÓN

Como resultado de esta tesis de maestría se ha publicado el siguiente artículo:

A. C. Zapata, F. Jaramillo. "Obtención de magnetitas puras y dopadas con Cerio o titanio para el diseño de herrumbres protectoras". *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Mayo de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. pp. 381-386.

Además se han presentado las siguientes ponencias:

- ✓ Obtención de magnetitas puras y dopadas con Cerio o titanio para el diseño de herrumbres protectoras. A. C. Zapata, F. Jaramillo. IV Congreso Internacional de Materiales. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, 10 - 14 de septiembre de 2007.
- ✓ Comportamiento anticorrosivo de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio. A. C. Zapata, F. Jaramillo y J. C. Minotas. IX Congreso Nacional en Corrosión y Protección. Universidad del Norte, Barranquilla, 16 - 19 de mayo de 2007.

- ✓ Síntesis y Caracterización de Magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio. A. C. Zapata, F. Jaramillo y J. C. Minotas. II Encuentro Nacional de Materiales: Módulo Metales y II Jornada de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia, Medellín, 22 - 24 de noviembre del 2006.

También se elaboró un procedimiento: "Determinación de Ti^{+4} en óxidos de hierro mediante Polarografía".

Se están preparando para futuras publicaciones los siguientes artículos:

- ✓ Synthesis and characterization of Ce^{+4} or Ti^{+4} doped magnetites.
- ✓ Electrochemical characterization of pure and Ce^{+4} or Ti^{+4} doped magnetites, a novel approach to design weathering steels.

BIBLIOGRAFÍA

1. Koch. G., Brongers. M., Thompson. N., Virmani. Y. and Payer. J. "Corrosion costs and preventive strategies in the United States". Report Numbers FHWA-RD-01-XXX. (NACE International), September 2001. 700 p.
2. Herrera. F., Arroyave. C. and Valencia. A. "Inventario de problemas de corrosión en el sector productivo colombiano". IV Congreso Nacional de de Corrosión y Protección. Boyacá, agosto de 1997.
3. Vaynman. S., Guico. R. S., Fine. M. E. and Manganello. S. "Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steel". En: Metallurgical and Materials Transactions 28 (1997) 1274-1276.
4. Wang. J., Wei. F. and Shih. H. "Modelling of atmospheric corrosion behavior of weathering steel in sulfuric dioxide-polluted atmospheres". En: Corrosion 52 (1996) 900-909.
5. Matsushima. I. "Steel-structure buildings". En: Steel Today & Tomorrow 140 (1997) 9-10.
6. Barrero. C. A., Ocampo. L. M. and Arroyave. C. E. "Possible improvements in the action of some rust converters". En: Corrosion Science 43 (2001) 1003-1018.
7. Yamashita. M., Nagano. H., Misawa. T. and Townsend. H. "Structure of protective rust layer formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America". En: ISIJ International 3 (1998) 285-290.

-
8. Suárez. L.C., Barrero. C., y Minotas. J. "Estudio mediante difracción de rayos X de magnetitas sintéticas dopadas con aluminio y cerio". En: Revista de la Facultad de Ingeniería 29 (2003) 58-65.
 9. Nakayama. T., Ishikawa. T. and Cono. T. J. "Structure of titanium-doped goethite rust". En: Corrosion Science 47 (2005) 2521-2530.
 10. Leygraf. C. and Graedel. T. Atmospheric corrosion. New York. United States. Wiley-Interscience. 2000, pp. 281-294.
 11. Castaño, J.G., Arroyave, C. "La Funcionalidad de los Óxidos de Hierro". En: Revista de Metalurgia (Madrid) 3 (1998) 274 – 280.
 12. Santana Rodríguez. J. J., Santana Hernández. F. J. and González González. J. E. "XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain)". En: Corrosion Science 44 (2002) 2425 – 2438.
 13. Marco. J. F., Gracia. M., Gancedo. J. R., Martín-Luengo. M. A and Joseph. G. "Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island". En: Corrosion Science 42 (2000) 753 – 771.
 14. Garcia. K. E., Morales. A. L., Barrero. C. A. and Greneche. J. M. "New contribution to the understanding of rust layer formation in steels exposed to a total immersion test". En: Corrosion Science 48 (2006) 2813 – 2830.
 15. Nakanishi. A. and Kobayashi. T. "Atmospheric corrosion on steel studied by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy". En: Hyperfine Interaction (2004) 493 – 496.

-
16. Kihira. H., Senuma. T., Tanaka. M, Nishioka. K., Fujii. Y. and Sakata. Y. "A corrosion prediction method for weathering steels". En: Corrosion Science 47 (2005) 2377 - 2390.
 17. Chen. B., Xu. Y.L. and Qu. W.L. "Evaluation of atmospheric corrosion damage to steel space structures in coastal areas". En: International Journal of Solid Structures 42 (2005) 4673 - 4694.
 18. Wang J. H., et al. "The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres". En: Materials Chemistry and Physics 47 (1997) 1-8.
 19. Mizoguchi. T., Ishii. Y., Osaka. T., Kimura. M. and H. Kihira. "Magnetic property based characterization of rust on weathering steels". En: Corrosion Science 47 (2005) 2477 - 2491.
 20. Oh. J Sei, Cook. D.C. and Townsend. H. E. "Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments". En: Corrosion Science 41 (1999) 1687 - 1702.
 21. Zhang. Q.C., Wu. J. S., Wang. J. J., Zheng. W. L., Chen. J. G., and Li. A. B. "Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere". En: Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 602 – 308.
 22. Wan. Y., Yan. C., Tan. J., Shi. Z-M., and Cao. C. "Characterization of the rust on carbon steels pre-corroded by different gaseous pollutants". En: Journal of Materials Science 38 (2003) 3597 – 3602.
 23. Tahara. A. and Shinohara. T. "Influence of the alloy elements on corrosion morphology of the low alloy steels exposed to the atmospheric environments". En: Corrosion Science 47 (2005) 2589-2598.

-
24. Oh. S. J. and Cook. D. C. "Characterization of the corrosion products formed on carbon steel in a marine environment". En: Journal of the Korean Physical Society 2 (2000) 106 - 110.
 25. Kamimura. T., Hara. S., Yamashita. M. and Uchida. H. "Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments". En: Corrosion Science 48 (2006) 2799 - 2812.
 26. García. K. E., Morales. A. L., Arroyave. C. E., Barrero. C. A. and Cook. D. C. "Mössbauer characterization of rust obtained in an accelerated corrosion test". En: Hyperfine Interactions 148/149 (2003) 177-189.
 27. Jaramillo. B., Calderón. J.A., Castaño. J.G., Arroyave. C.E. y Plata. O. "Evaluación electroquímica de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio". III Congreso Internacional de Materiales, Simposio Materia 2005, VIII Congreso Nacional de Corrosión y Protección. Cartagena de Indias, septiembre 11 al 16 de 2005.
 28. Castaño. J. G., Calderón. J., Jaramillo. B., Baena. E., Zuleta. A., Plata. O. y Arroyave. C. "Caracterización de productos de corrosión de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio". III Congreso Internacional de Materiales, Simposio Materia 2005, VIII Congreso Nacional de Corrosión y Protección. Cartagena de Indias, septiembre 11 al 16 de 2005.
 29. Baena. E.R. y Zuleta. A.A. "Estudio de la composición, distribución y morfología de la herrumbre de tres aceros de baja aleación luego de un ensayo acelerado de corrosión". Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2005.
 30. Bolívar. F., et al. "Simulation of a long term atmospheric corrosion process on plain and weathering steels". Revista de Metalurgia 3 (2003) 265-269.

-
31. www.rustdr.com. Technical information: "Patina FormaTM an active coating a – New Weathering Technology- for weathering steel structures (including high performance steel)". Consultada en febrero de 2006.
 32. Novegil Anleo. F.J., Beltran. J.J., Minotas. J., García. K.E., Morales. A.L., Pérez. G., Tobón. J. y Barrero. C.A. "Acción de los convertidores de herrumbre en óxidos de hierro". En: Revista Colombiana de Física 37 (2005) 203.
 33. Escobar. D. M. "Estudio y caracterización electroquímica de la magnetita como constituyente de herrumbres y pinturas anticorrosivas". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2002.
 34. Cook. D.C. "Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments". En: Corrosion Science 47 (2005) 2550–2570.
 35. Schwertman. U. and Cornell. R.M. The Iron Oxides. Alemania: Weinheim VCH, 1996. 573 p.
 36. Bruce. I.J., Taylor. J., Todd. M., Davies. M., Borioni. E., Sangregorio. C. and Sen. T. "Synthesis, characterization and application of silica-magnetite nanocomposites". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 284 (2004) 145-160.
 37. Chiang. C-L., Sung. C-S. and Chen. C-Y. "Application of silica-magnetite nanocomposites to the isolation of ultrapure plasmid DNA from bacterial cell". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 305 (2006) 483-490.
 38. Aurich. K., Schwalbe. M., Clement. J. H., Weitschies. W. and Buske. N. "Polyaspartate coated magnetite nanoparticles for biomedical applications". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 1-5.

-
39. Sun. Y., Duan. L., Guo. Z., DuanMu. Y., Ma. M., Xu. L., Zhang. Y. and Gu. N. "An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for posible biological application". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 285 (2005) 65-70.
40. Zhang. L-Y., Gu. H-C. and Wang. X. "Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 228-233.
41. Nedkov. I., Slavov. L., Merodiiska. T., Lukanov. P., Tailhades. Ph., Gougeon. M. and Vandenbergue. R. E. "Size effect in monodomain magnetite based ferrofluids". En: Journal of Nanoparticles Research 10 (2008) 877-880.
42. Morcillo. M. Corrosión y Protección de Metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. Madrid, España. 1998, pp. 320 – 321.
43. Sawicki. J. A., and Allsop. H. A. "Evidence of zinc ferrite formation on carbon steel in primary-side coolant with added soluble zinc". En: Journal of Nuclear Materials 240 (1996) 22-26.
44. Tapping. R. L. "Materials performance in CANDU reactor: The first thirty years and the prognosis for life extension and new designs". En: Journal of Nuclear Materials. Artículo aceptado el 12 de octubre de 2007. Online.
45. Dobson. D.C., Linnett. J.W. and Rahman. M.M. "Mössbauer studies of the charge transfer process in the system $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ". En: Journal of Physics and Chemistry of Solids 31 (1970) 2727-2733.
46. Jaramillo. F. "Aplicación de la química combinatoria en la obtención de magnetitas por vía hidrotermal en presencia de cobre y cromo". Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2001.

-
47. Schwertman. U. and Cornell. R.M. The Iron Oxides in the Laboratory. Alemania: Weinheim, (RFA). Ed VCH. 1991. 137 p.
 48. Mohapatra. M., Pandey. B., Upadhyay. C., Anand. S., Das. R. P. and Verma. H.C. "Effect of Ni doping on the properties of fine magnetite particle". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 295 (2005) 44-50.
 49. Zhang. L., Dou. Y.H. and Gu. H. C.. "Synthesis of Ag-Fe₃O₄ heterodimeric nanoparticles". En: Journal of colloid and interface science 297 (2006) 660-664.
 50. Motte. C., Maury. N., Oliver. M. G., Petitjean. J. P. and Willem.J. F. "Cerium treatment for temporary protection of electroplated steel". En: Surface and coating technology 200 (2005) 2366-2375.
 51. United States Patent 4007038. "Pitting resistant stainless steel alloy having improved hot-working characteristics". Deverell. H. E. February 8, 1977.
 52. United States Patent 5855844. "High-strength, notch-ductile precipitation-hardening stainless steel alloy and method of making". Martin. J. W. January 5, 1999.
 53. Arenas. M. A., Conde. A. and Damborenea. J. J. "Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate". En: Corrosion Science 44 (2002) 511-520.
 54. Wang. C., Jiang. F. and Wang. F. "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel". En: Corrosion Science 46 (2004) 75-89.
 55. Abreu. C. M., Cristóbal. M. J., Nóvoa. X. R., Pena. G., Pérez. M. C. and Serra. C. "Influence of chromium and cerium implantation in the electrochemical development of passive layers on AISI 304L". En: Electrochemical Acta 49 (2004) 3057-3065.

-
56. Arenas. M. A. and Damborenea. J. J. "Surface characterization of cerium layer on galvanised steel". En: *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 320-325.
57. Fu. H., Xiao. Q., Luang. J., Jiang. Z., Xing. J-D. "Effect of rare earth and titanium additions on the microstructures and properties of low carbon Fe-B cast steel". En: *Materials Science and Engineering A* 466 (2007) 160-165.
58. Ishikawa. T., Katoh. R., Yasukawa. A., Kandori. K., Nakayama. T. and Yuse. F. "Influences of metal ions on the formation of β -FeOOH particles". En: *Corrosion Science* 43 (2001) 1727-1738.
59. Ishikawa. T., Kumagai. M., Yasukawa. A., Kandori. K. and Nakayama. T. "Influences of metal ions on the formation of γ -FeOOH and magnetite rusts". *Corrosion Science* 44 (2002) 1073-1086.
60. Ishikawa. T., Yamashita. H., Yasukawa. A., Kandori. K., Nakayama. T. and Yuse. F. "Structures of Ti (IV)-doped α -FeOOH particles". En: *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 543-547.
61. Skoog. D. A., James Holler. F. and Nieman. T. A. *Principios de análisis instrumental*. Madrid, España. Editorial McGraw Hill. 5ª Edición. 2001. 1028 p.
62. Mahadevan. S., Gnanaprakash. G., Philip. J., Rao. B. P. C. and Jayakumar. T. "X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties". En: *Physica E* 39 (2007) 20-25.
63. Shinjo. T. and Miao. K. "Magnetic properties of metallic multilayered systems". En: *Hyperfine Interactions* 144/145 (2002) 53 – 64.
64. Leupold. O. "Hyperfine spectroscopy with nuclear resonant scattering of synchrotron radiation". En: *Hyperfine Interactions*. 144/145 (2002) 21 – 32.

-
65. Lelis. M.F. F., Porto. A. O., Gonçalves. C.M. and Fabris. J.D. "Cation occupancy site in synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer spectroscopies". En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 278 (2004) 263-269.
66. Corredor. D.E. "Evolución Microestructural de fases dispersadas y precipitadas en aleaciones de Cobre – Cerámicas". Tesis de Grado, Universidad de Concepción, Chile, 2003.
67. Romero de Pérez. G. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) Área Biomédica: Teórica y Práctica. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Colección Julio Carrizosa Valenzuela N° 12, Bogotá, D.C., Colombia 2003.
68. <http://imaisd.usc.es/riaidt/microscopiaelectronica/tem.htm>, consultada el 2 de octubre de 2007.
69. Golla-Schindler. U., Hinrichs. R., Bomati-Miguel. O. and Putnis. A. "Determination of the oxidation state for iron oxide minerals by energy-filtering". En: Micron 37 (2006) 473-477.
70. Van Der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. Philips Research Report. 13, 1958, 1-9.
71. Bard. A. J. and Faulkner. L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2ª edición. New York, United States. John Wiley & Sons, INC. 2001. 833 p.
72. Amirudin. A. and Thierry. D. "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals". En: Process in Organic Coating 26 (1995) 1-28.

-
73. Jaramillo. B., Calderón. J.A. y Castaño. J.G. "Evaluación electroquímica de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio". En: Revista Facultad de Ingeniería 37 (2006) 200-210.
74. Peñaranda. S.L. "Implementación de la técnica de voltametría de micropartícula para la caracterización electroquímica de óxidos y oxihidróxidos de hierro puros y modificados con cobre y cromo". Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2008.
75. Kumasi. E. J., Berckman. S., Yegnaraman. V. and Mohandas. P. N. "An electrochemical investigation of the rusting reaction of ilmenite using cyclic voltammetry". En: Hydrometallurgy 65 (2002) 217-225.
76. Cisneros-González. I., Oropeza-Guzmán. M. T. and González. I. "Cyclic voltammetry applied to the characterization of galena". En: Hydrometallurgy 53 (1999) 133-144.
77. Cepriá. G., Usón. A., Pérez-Arantegui. J. and Castillo. J. R. "Identification of iron (III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles". En: Analytica Chimica Acta 477 (2003) 157-168.
78. Van Oorschot. I. H. M., Grygar. T. and Dekkers. M. J. "Detection of low concentrations of fine-grained iron oxides by voltammetry of microparticles". En: Earth and Planetary Science Letters 193 (2001) 631-642.
79. Alonso. A. B., Tascón. M. L., Vázquez. M. D. and Sánchez. P. "Electrochemical study of copper and iron compounds in the solid state by using voltammetry of immobilized microparticles: application to copper ferrite characterization". En: Journal of Electroanalytical Chemistry 566 (2004) 433-441.
80. Pournaghi-Azar. M. H. and Fatemi. B. M. "Simultaneous determination of ferric, ferrous and total iron by extraction differential pulse polarography:

-
- application to the speciation of iron in rocks". En: *Microchemical Journal* 65 (2000) 199-207.
81. Cruz. O. y Díaz. J. "La polarografía en los fenómenos físico-químicos como método de análisis electroquímico". En: *Revista Colombiana de Física* 2 (2001) 402 – 406.
82. Forsmo. S. P. E. "Oxidation of magnetite concentrate powders during storage and drying". En: *International Journal of Minerals Processing* 75 (2005) 135-144.
83. The MAUD program, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>, consultada el 28 de mayo de 2007.
84. Crystallography Open Database (COD) <http://www.crystallography.net/>, consultada el 28 de mayo de 2007.
85. Zhang. Z., Zhou. F. and Lavernia. E. J. "On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials X-ray diffraction". En: *Metallurgical and Materials Transactions A* 34A (2003) 1349-1355.
86. Vandenberghe. R.E., De Grave E., and De Bakker. P.M. "On the methodology of the analysis of Mössbauer spectra" En: *Hyperfine Interactions* 83 (1994) 29-49.
87. Alonso. A.B., Tascón. M.L., Vásquez. M.D. and Sánchez. P. "Electrochemical study of copper and iron compound in the solid state by using voltammetry of immobilized microparticles: application to copper ferrite characterization". En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 433-441.
88. Lázaro. I., Martínez- Medina. N., Rodríguez. I., Arce. E. and González. I. "The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite". En: *Hydrometallurgy* 38 (1995) 277 – 287.

-
89. Cruz. R., Luna-Sánchez. R.M., Lapidus. González. G.T., I. and Monroy. M. "An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates". En: Hydrometallurgy 78 (2005) 198-208.
90. Nava. D. and González. I. "Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid". En: Electrochemical Acta 51 (2006) 5295-5303.
91. Aoki. I. V. y Bezerra. F. G. "Redução Eletrolítica de Filmes de Óxidos de Cobre Obtidos Anodicamente Em Potencial Controlado". 19 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, 1996, pp. EQ068.
92. Palkar. V. R., Ayyub. P., Chattopadhyay. D. and Multani. M. "Size-induced structural transitions in the Cu-O and Ce-O systems". En: Physica Review B 53 (1996) 2167-2170.
93. Da Costa. G. M., De Grave. E. and Vandenbergue. R. E. "Mössbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites". En: Hyperfine Interactions 117 (1998) 207-243.
94. Kholam. Y. B., Dhage. S. R., Potdar. H. S., Deshpande. S. B., Bakare. P. P., Kulkarni. S. D. and Date. S. K. "Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe_3O_4)". En: Materials Letters 56 (2002) 571-577.
95. Mohapatra. M., Sahoo. S. K., Mohanty. C. K., Das. R. P. and Anand. S. "Effect of Ce (IV) doping on formation of goethite and its transformation to hematite". En: Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 417-422.
96. Velásquez. A. A. "Diseño y construcción de un espectro mössbauer aplicado al estudio de las kenomagnetitas dopadas con cobre". Tesis Doctoral, Facultad de

-
- Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2006.
97. Gonzalez. G., Sagarzazu. A. and Villalba. R., "Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD". En: Materials Research Bulletin 35 (2000) 2295–2308.
 98. Xian-Ming. L., Shao-Yun. F. and Hong-Mei. X. "Fabrication of octahedral magnetite microcrystals". En: Materials Letters 60 (2006) 2979-2983.
 99. Guskos. N., Papadopoulos. G.J., Likodimos. V., Patapis. D., Yarmis. D., Przepiera. A., Przepiera. K., Majszczyk. J., Typek. J., Wabia. M., Aidinis. K. and Drazek. Z. "Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite". En: Materials Research Bulletin 37 (2007) 1051-1061.
 100. Skoulikidis. Th. And Vasiliou. P. "N-semiconductor pigments for the protection of stones and metals". En: Eurocoat'97 Congress, September 1997.
 101. Skoulikidis. Th. "New anticorrosive pigments". En: XXIIth Fatipecc Congress. Budapest. Vol. 3, May 1994. p 37.
 102. Skoulikidis. Th. And Vasiliou. P. "Correlation between protection of steel from corrosion and the conductivity on n-semiconductor pigments". En: Corrosion 5 (1998) 396.
 103. Masuda. H. "Direct Observation of Water Droplet on Graphite by Non-Contacting AFM". En: Journal of Japan Institute of Metals 61 (1997) 140-144.
 104. Mansfeld. F. "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis". En: Corrosion-NACE. 36 (1981) 301-307.

-
105. Calderón. J.A. , Peñaranda. S. y Echavarría. A. "Mecanismo de reducción catódica de oxihidróxidos de hierro en medio ácido". Memorias del XVIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica SIBAE. Medellín, 10 al 14 marzo de 2008.
106. Jolivet. J-P. Metal oxide chemistry and synthesis, from solution to solid state. New York. Jhon Wiley & Sons, LTD. 2000. 321 p.
107. Kapias. T. and Griffiths. R. F. "Accidental releases of titanium tetrachloride (TiCl₄) in the context of major hazards-spill behaviour using reactpool". En: Journal of Hazardous Materials A 119 (2005) 41-52.
108. Levine. I. N. Fisicoquímica. Editorial McGraw-Hill Latinoamericana, S. A. Colombia. 1981. 635 p.
109. Kubasov. V. and Zaretsky. S. Introduction to Electrochemistry. Mir Publishers Moscow. 1987. 196 p.
110. Cordeiro. G. G. O., Barcia. O. E. and Mattos. O. R. "Copper electrodisolution mechanism in a 1M sulphate medium". En: Electrochimica Acta 38 (1993) 319-324.
111. Vladikova D. "A, B, C" Impedance (prerequisite training course). IEES-BAS Centre of excellence. Bulgaria
112. Muthukrishnan. A. and Sangaranarayanan. M.V. "Differential capacitance of liquid/liquid interfaces – A lattice gas model approach". En: Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 624 – 633.
113. Duck-Hwab. K., Sang-Kyu. L. and Chul. A. "The microwave dielectric properties of $x\text{TiO}_2(1-x)\text{CeO}_2$ ceramics". En: Materials Letters 52 (2002) 240-243.

-
114. Sverjensky. D. A. "Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1:1 (M⁺L⁻) electrolytes". En: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 225-257.
115. Tawfik. A. and El-Sharif. A. "Electrochemical properties of magnetite transducer". En: *Journal of Magnetism and magnetic materials* 278 (2004) 195-199.
116. Van Vlack. L. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo. Brasil. Editorial de Universidad de São Paulo. 1973. 318 p.