

## Caracterización de magnetitas sintéticas dopadas con aluminio y cerio mediante difracción de rayos X

Luis Conrado Suárez\*, César Barrero\*\* \*\*, Julio Minotas\*

(Recibido el 25 de julio de 2002)

### Resumen

Desde el punto de vista de la corrosión, los óxidos de hierro presentan gran importancia por ser constituyentes de la capa de herrumbre que se forma sobre el acero al ser expuesto en el ambiente. La magnetita es uno de dichos productos y de allí el interés científico que tiene su conocimiento. En el presente trabajo se muestran los resultados de un estudio realizado utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) sobre magnetitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal en presencia de iones  $Al^{+3}$  y  $Ce^{+3}$  en porcentajes de 0, 1, 5 y 10% mol. Se determinó la dimensión de la celda unidad y el tamaño del dominio coherente en la dirección [311], usando la ecuación de Scherrer. Se encontró una disminución en el valor del parámetro de celda con el incremento de aluminio adicionado. En los patrones de los productos que fueron sintetizados en presencia de 5 y 10% nominal de cerio, se encontraron otras fases que fueron identificadas como goethita y óxido de cerio ( $CeO_2$ ), mostrando el cerio un carácter promotor de la formación de goethita.

----- *Palabras clave:* magnetita, difracción de rayos X, cerio, aluminio, aceros autoprotectores, recubrimientos anticorrosivos, caracterización de materiales.

## X-ray characterization of synthetic aluminum and cerium-doped magnetites

### Abstract

Iron oxides are very important constituents of the rust layer formed on steel surfaces when they are exposed to the environment. Magnetite is one of such important products. In this paper the results of an X ray diffraction study on synthesized Al and Ce-doped magnetites are shown. The unit cell parameters and the crystallite size were evaluated. A decreasing value of lattice parameter

---

\* Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia. lcsuarez@udea.edu.co.

\*\* Grupo de Estado Sólido. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia.

as Al increases and the formation of goethite and cerium oxide when Ce ions were added was found. The latest may indicate that cerium promotes the goethite formation.

----- *Key words:* magnetite, x-ray diffraction, aluminum, cerium, weathering steels, anticorrosive coatings, material characterization.

## Introducción

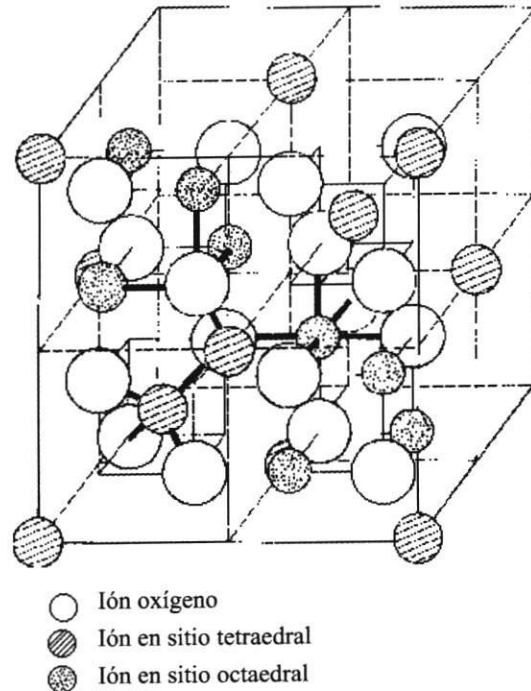
Los óxidos de hierro constituyen una familia de compuestos encontrados ampliamente en la naturaleza, los cuales se forman mediante varios procesos, entre los que se encuentra la corrosión de las aleaciones de hierro. Por tanto su estudio presenta gran importancia científica, económica y ambiental.

El estudio de los productos de corrosión exige la previa exposición de probetas a los ambientes de interés por un período que generalmente comprende desde varios meses hasta varias decenas de años. Por lo anterior, se han implementado sistemas de simulación acelerados de la corrosión; sin embargo, dado el interés en poder reproducir experimentalmente, bajo condiciones controladas, las posibles vías de formación de cada herrumbre, se han desarrollado técnicas para la síntesis de, al menos, todos los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro [1, 2], con la ventaja de que se puede estudiar cada uno de forma individual. En el caso de la magnetita, uno de los métodos para su obtención consiste en la oxidación controlada de una solución de  $\text{FeSO}_4$  en un medio alcalino que contiene  $\text{KNO}_3$  y  $\text{KOH}$ , a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .

Casi todos los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro existen en forma cristalina. El grado de ordenamiento de su estructura y las dimensiones de la celda unidad dependen de las condiciones de formación y su determinación proporciona información valiosa para el entendimiento de las propiedades exhibidas por estos compuestos.

La magnetita presenta una estructura tipo espinela inversa [3]. Ella consiste en una celda unidad cúbica centrada en las caras basada en 32 iones  $\text{O}^{2-}$  que se encuentran regularmente apiñados a lo largo de la dirección [111]. La longitud de la celda unidad es  $0,839\text{ nm}$ , su grupo espacial es  $\text{Fd}3\text{m}$  y existen ocho unidades fórmula por cada celda. En la figura 1 se presenta la estructura de la magnetita.

La magnetita difiere de la mayoría de óxidos de hierro en que contiene tanto iones divalentes como



**Figura 1** La estructura de la magnetita [3]

trivalentes. Usualmente, su fórmula se representa en la forma  $\text{Y}(\text{XY})\text{O}_4$ , donde  $\text{X} = \text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Y} = \text{Fe}^{3+}$ . Los sitios tetraédricos son ocupados por iones  $\text{Fe}^{3+}$  y los octaédricos por ambos tipos de iones, es decir,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . La estructura consiste entonces de capas octaédricas y tetraédricas mezcladas y apiladas a lo largo de la dirección [111].

El hierro en la estructura puede ser reemplazado parcialmente por otros cationes, lo cual se ve favorecido gracias a la flexibilidad del armazón de átomos de oxígeno, que se puede expandir o contraer para acomodar cationes de diferente tamaño a los del Fe. Dicha sustitución está por lo general acompañada por cambios en la longitud de la celda unidad.

En el Grupo de Corrosión de la Universidad de Antioquia se sintetizaron magnetitas puras y dopadas con Cu utilizando sulfato de hierro o cloruro de hierro con solución de  $\text{NaOH}$ . Las magnetitas dopadas se obtuvieron adicionando una solución de sulfato cúprico o de cloruro cúprico [4].

Por otro lado, se han realizado estudios sobre la incorporación de  $\text{Al}^{+3}$  en la estructura de la magnetita. Schwertmann y Cornell [2] reportaron que el aluminio entra en la estructura cúbica de las magnetitas sintetizadas en el rango de temperaturas de 25 a 90 °C, reduciendo la longitud de la celda unitaria desde 0,838 hasta 0,832 nanómetros (nm). Se encontró que el Al reemplaza preferencialmente los  $\text{Fe}^{+3}$  de los sitios tetraedrales cuando la relación  $\text{Al}/\text{O}_4$  fue 0,4.

En el presente trabajo, se determinó el parámetro de red y el tamaño del dominio coherente en la dirección [311] de algunas magnetitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal, en presencia de iones aluminio y cerio, con el objeto de estudiar su efecto sobre los productos formados. Se busca entonces, continuar con el trabajo sobre los óxidos de hierro que ha venido desarrollando desde hace varios años el Grupo de Corrosión, tratando de estudiar el papel que ellos tienen en la corrosión atmosférica de los aceros y demás productos de hierro.

### Procedimiento experimental

La magnetita se sintetizó siguiendo uno de los métodos de hidrólisis térmica [1], a partir de una solución de cloruro ferroso en un medio alcalino. En una celda de vidrio, con agitación magnética permanente se preparó la solución de cloruro ferroso a partir de 57,219 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 560 ml de agua destilada purificada previamente desaireada. Esta solución se calentó en un baño maría hasta una temperatura comprendida entre 85 y 90 °C, sometiéndola a un burbujeo continuo de nitrógeno con el objeto de mantener la solución desaireada.

Una vez el baño alcanzó los 90 °C, se adicionó una solución alcalina compuesta por 5,43 g de  $\text{NaNO}_3$  y 32,01 g de  $\text{NaOH}$  en 240 ml de agua destilada, purificada y desaireada. Inmediatamente comenzó la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  y a medida que la oxidación avanzaba, el color de la solución cambió de un color verde al negro característico de la magnetita esperada. Durante la síntesis se registraron las medidas de temperatura, po-

tencial y pH, hasta que la reacción se completó (45 min. aproximadamente).

El producto de la reacción se dejó reposar por 24 horas y se lavó mediante centrifugación y filtración hasta que la conductividad de la muestra se hizo igual a la conductividad del agua de lavado. Posteriormente se secó la muestra durante 48 horas a una temperatura de 40 °C.

La preparación de las magnetitas en presencia de Al o Ce se realizó por disolución de cloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$ , o de cloruro de cerio,  $\text{CeCl}_3$ , en la solución de cloruro ferroso, respectivamente.

Las magnetitas se denominaron MAIX, si el dopante era aluminio o MCEX, si el dopante era cerio, siendo X el porcentaje molar nominal de cada elemento ( $[\text{moles Al o Ce}]/[\text{moles Al o Ce} + \text{Moles Fe}]$ ). La magnetita sin dopar se denominó MP.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractor marca Rigaku III max, utilizando radiación de Cu y monocromador secundario de grafito, con un paso de  $0,02^\circ$  y en el rango de  $15^\circ$ - $125^\circ$   $2\theta$ . Los máximos de difracción se ajustaron mediante una función pseudo-voigt para la determinación de la posición y del ancho a media altura. El tamaño de los cristalitos en la dirección [311] se obtuvo haciendo uso de la fórmula de Scherrer [5], el error de los datos se estimó de acuerdo con los datos de la referencia [6]. Para la determinación de la longitud de la celda unidad se siguió el procedimiento descrito en la referencia [7] y el error experimental de los valores hallados se encontró haciendo uso del método de mínimos cuadrados, suponiendo que el peso del error fue igual para todos los datos experimentales.

### Resultados y discusión

Las figuras 2 a 4 muestran los difractogramas obtenidos de las magnetitas, puras y dopadas con aluminio y cerio. Los valores de  $a$  y de  $D_{311}$  encontrados, se registran en la tabla 1 y en las figuras 5 y 6. Estos valores son graficados en función del porcentaje nominal de cada dopante.

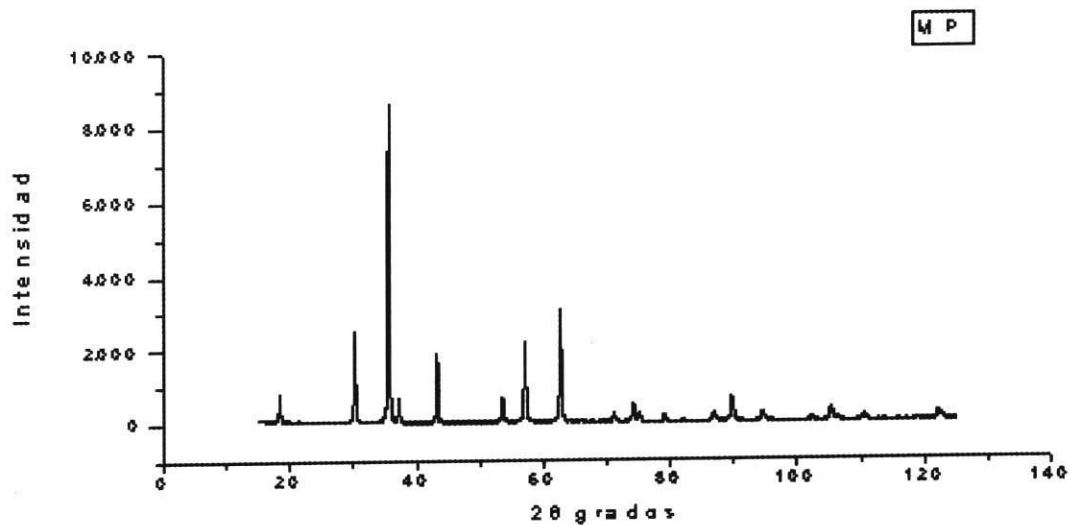


Figura 2 Difractograma de la magnetita sin dopar

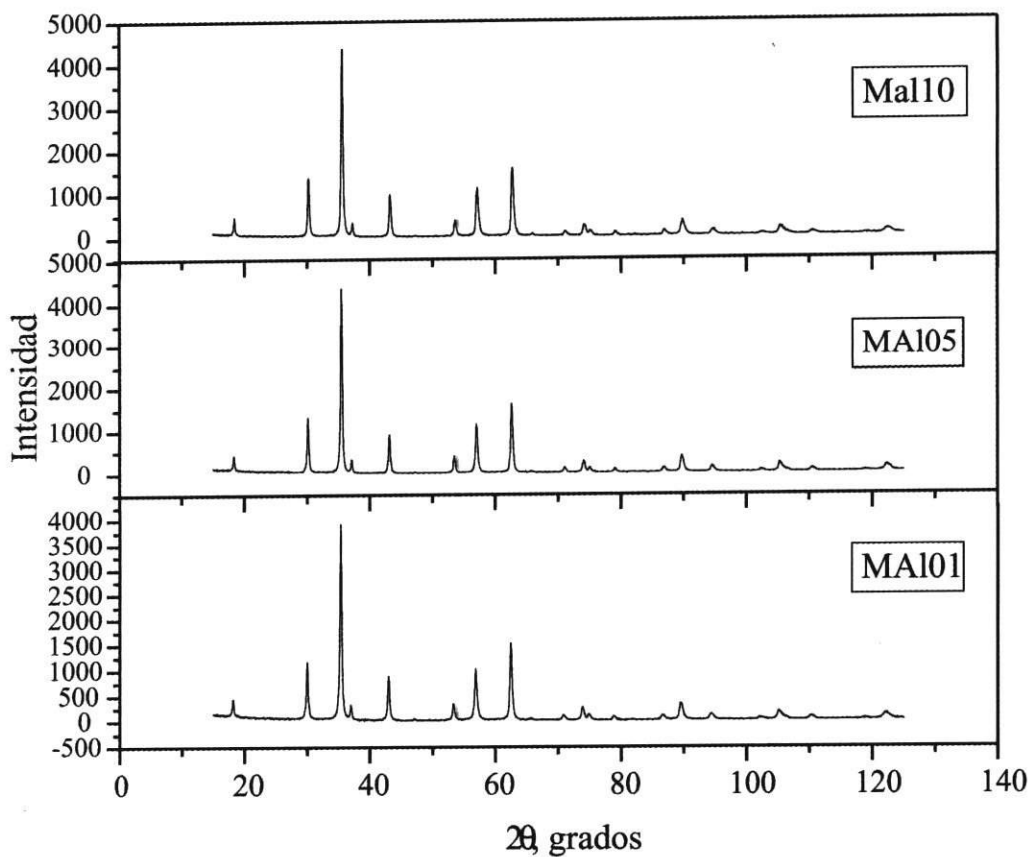


Figura 3 Difractogramas de las magnetitas dopadas con 1, 5 y 10% nominal de aluminio

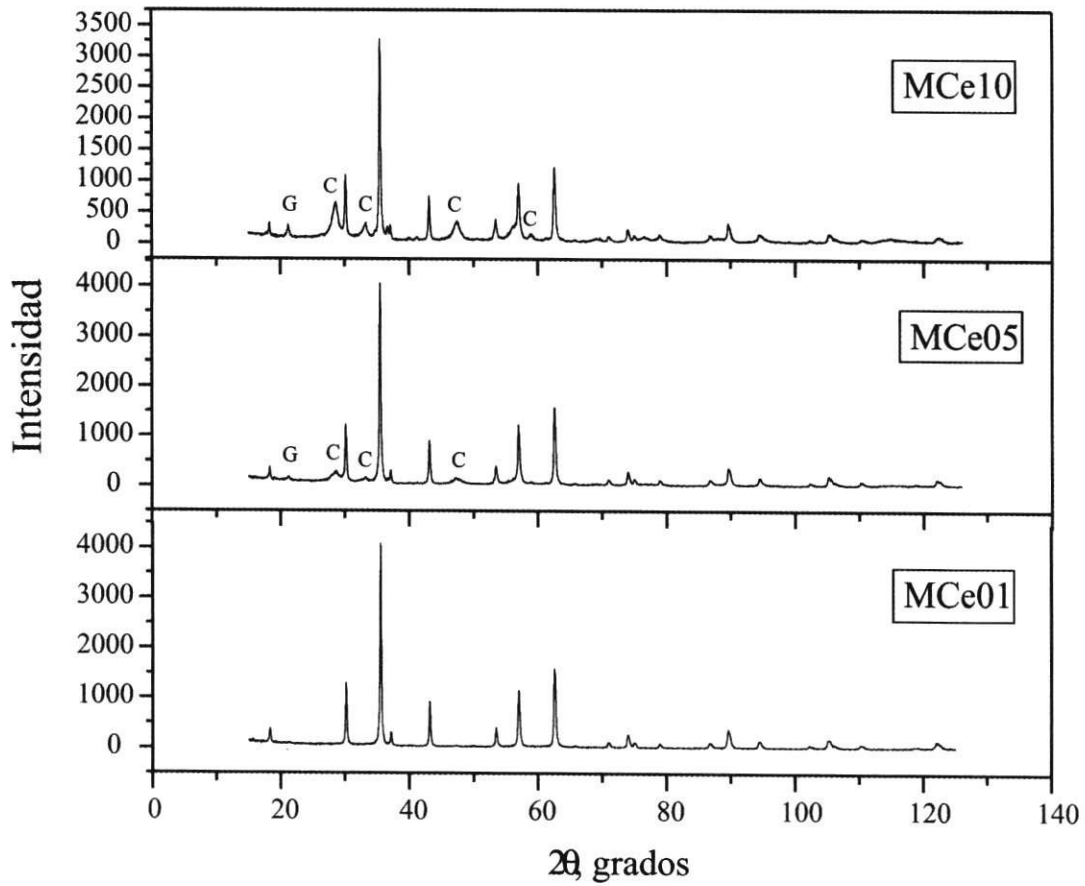


Figura 4 Difractogramas de las magnetitas dopadas con 1, 5 y 10% nominal de cerio. G: goethita, C: óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>)

Tabla 1 Valores del parámetro de red *a* para cada muestra

Muestra	<i>A</i> (nm)	<i>D</i> <sub>311</sub> (nm)
MP	0,84009 ± 0,00002	54,7 ± 2,2
MAI01	0,83975 ± 0,00007	30,5 ± 1,2
MAI05	0,83901 ± 0,00004	35,2 ± 1,4
MAI10	0,83890 ± 0,00007	31,8 ± 1,3
MCE01	0,83986 ± 0,00006	51,6 ± 2,1
MCE05	0,83957 ± 0,00009	40,2 ± 1,6
MCE10	0,83937 ± 0,00014	45,6 ± 1,8

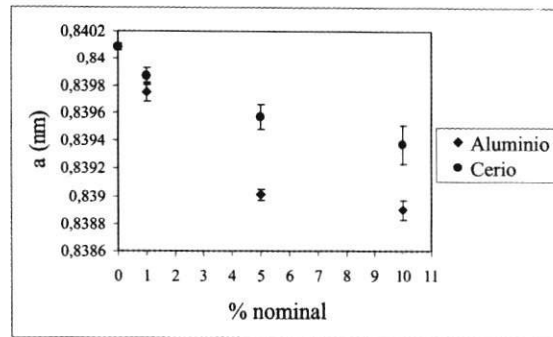
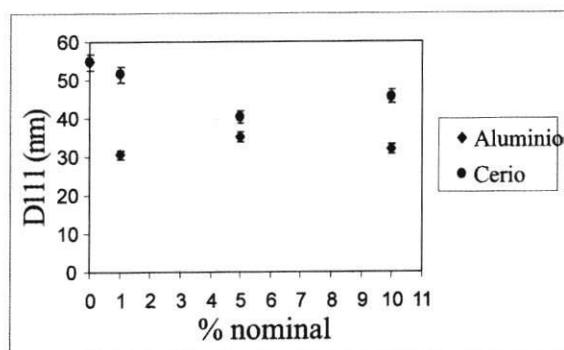


Figura 5 Efecto de la cantidad de aluminio y de cerio adicionada sobre la dimensión de la celda unidad



**Figura 6** Efecto de la cantidad de aluminio y cerio adicionada sobre el tamaño de los cristalitas en la dirección [111]

Nasrazadani y Raman [8] reportaron un valor de  $0,83960 \pm 0,00005$  nm para la celda unitaria de una magnetita pura altamente estequiométrica. Este valor es comparable con el obtenido en el presente trabajo, lo cual sugiere que el método de síntesis usado produce magnetitas de alta estequiometría. Adicionalmente, los valores relativamente altos de  $D_{311}$  sugieren magnetitas de buena cristalinidad [2].

De otra parte, se encontraron algunas variaciones en el tamaño del dominio coherente, con la presencia tanto de iones aluminio (Al) como de cerio (Ce) en las soluciones iniciales. En ambos casos, dicho valor disminuyó, siendo mayor el efecto en las magnetitas sintetizadas en presencia de aluminio. Se observó en los patrones de difracción que con el incremento en el contenido de Al, las posiciones de las líneas se desplazan ligeramente hacia valores  $2\theta$  mayores. Este desplazamiento se ve reflejado en las variaciones de las dimensiones de la celda unidad, cuyos datos obtenidos muestran una disminución progresiva del valor de  $a$ . Lo anterior, podría indicar la posible sustitución del hierro (tamaño iónico de  $\text{Fe}^{+3} = 0,063$  nm) por iones de aluminio, los cuales presentan un tamaño menor (tamaño iónico de  $\text{Al}^{+3} = 0,050$  nm) provocando la contracción de la celda unidad.

En las magnetitas que se sintetizaron en presencia de cerio se observa la disminución en el valor

del parámetro  $a$ , pero más pequeña que en las anteriores. Sin embargo, no es posible relacionar este hecho con las diferencias entre los radios iónicos del  $\text{Fe}^{+3}$  (0,063 nm) y el  $\text{Ce}^{+3}$  (0,115 nm, coordinación octahedral), ya que de darse una inclusión de iones de cerio en la estructura se esperaría una ligera expansión, lo que no sucedió en este estudio. Una posible explicación de la contracción está en el hecho de que el Ce promueve la formación de magnetitas con alto contenido de vacancias, las cuales disminuyen el tamaño de la celda.

En cuanto al ancho de los picos, se observó un ligero ensanchamiento en las magnetitas sintetizadas en presencia de Al, mientras que en presencia de Ce, dicho ancho no varió apreciablemente.

El patrón de difracción de la magnetita sintetizada sin adición de iones Al o Ce, muestra los máximos correspondientes a la fase espinela, lo mismo que en las muestras que se sintetizaron en presencia de iones aluminio y no se observó la presencia de otras fases. 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 cuya forma sugiere que ésta es de buena cristalinidad. Los demás picos se asignaron a un óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ). Los picos aumentan en intensidad conforme se incrementa el porcentaje de Ce, por lo que se presume el incremento en la cantidad relativa de estas fases.

La aparición progresiva de goethita, en las muestras sintetizadas en presencia de iones Ce, podría indicar que este elemento exhibe un carácter promotor de la formación de goethita, óxido que es considerado como el principal componente de la capa final de herrumbre formada sobre la superficie de los aceros autoprotectores y que los protege de la acción corrosiva del medio [9]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la goethita protectora presenta un tamaño de cristallito pequeño y es de baja cristalinidad, lo que contrasta con la goethita cristalina hallada en el presente trabajo.

Por otro lado, las posibles causas de la presencia del óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) en los productos sintetizados en presencia de 5 y 10% nominal de Ce aún son materia de investigación.

### Conclusiones

- La síntesis hidrotermal es un método adecuado para obtener magnetitas de alta estequiometría y buena cristalinidad. Así mismo, la presencia de iones aluminio y cerio en su síntesis disminuye la cristalinidad del producto.
- El aluminio substituye al hierro en la estructura de la magnetita, mientras que el Ce no se puede incorporar.
- La presencia de iones Al disminuye el tamaño de la celda unidad de la magnetita, puesto que el radio iónico del Al es ligeramente menor que el del Fe.
- La presencia de iones cerio en la solución parece promover la formación de magnetitas con alto contenido de vacancias y promueve la aparición de otras fases como la goethita y el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa Jóvenes Investigadores del Convenio Colciencias-Universidad de Antioquia por otorgar una beca como Joven Investigador a Luis Conrado Suárez, la que hizo posible la realización del presente trabajo y al Doctor Jean Marc Greneche, Universidad de Lemans, por su valiosa ayuda en la toma de los

difractogramas. Así mismo al Comité de Investigaciones de la Universidad de Antioquia Codi por la financiación del proyecto "Diseño y Obtención de Herrumbres Protectoras", No. CA-99-1-02.

### Referencias

1. Schwertmann, U. and R. M. Cornell. *Iron oxides in the laboratory*. Weinheim. VCH. 1991. pp. 61-121.
2. Cornell, R. M. and U. Schwertmann. *The iron oxides*. Weinheim. VCH. 1996. pp. 51.
3. Grey, T. J. *High temperature oxides*. New York. Academic Press. 1971. pp.78-81.
4. Morales A. L. *et al.* "Cu-doped magnetite obtained by hydrolysis". En: *Hyperfine Interactions*. Vol. 4. 1999. p. 43.
5. Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Adisson-Wesley Publishing Company. 1972. pp. 89-96, 297-304.
6. M. Rico. "Estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de la serie  $\text{Fe}_{0,70-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{0,30}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.30$ ) aleada mecánicamente". Tesis de Maestría, Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Santiago de Cali. 1999. pp. 3-13, 3-14.
7. Klug, H. *et al.* *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York. John Wiley & Sons. 1974. pp. 132.
8. S. Nasrazadani and A. Raman, "The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. Study of cation deficiency in magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) produced during its transformation to maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )". En: *Corrosion Science*. Vol. 34. 1998. pp. 1.355-1.365.
9. Yamashita, M. *et al.* "Structure of protective rust layers formed on weathering steels by long-term exposure in industrial atmospheres of Japan and North America". En: *ISIJ International*. Vol. 38. 1998. pp. 285-290.