

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors

Dr. Benjamin Hidalgo-Prada
Dra. Blanca Rojas de Gascue
IIBCAUDO
Universidad de Oriente
Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Université Polytechnique Hauts-de-France, UPHF, LAMIH UMR CNRS 8201, F-59313, Valenciennes, France

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(New Materials and Processes) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales *Dr. Rose Mary Michell*
(Polymers and Biomaterials) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

Dr. Ricardo Pérez, Venezuela
TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Julio César Ohep, UCV*
Vice-presidente: *Ing. Carlos E. León-Sucre, UCV*
Secretario: *Prof. José G. La Barbera S., UCV*
Tesorero: *Prof. Alejandro J. Müller, USB*

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Asesoría Técnica: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*
Administración: *Lic. Nubia Cáceres, USB*

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)
Ramírez Arnaldo (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD DE ORIENTE (UDO) - Sucre, Venezuela

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La *RLMM* se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Volumen 40, No. 1 (2020)

CONTENTS: Volume 40 Nr. 1 (2020)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 1-2

ARTÍCULOS REGULARES

HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS NATURALES CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO ESTABILIZADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS
(HYDROGENATION OF NATURAL OLEFINS WITH RUTHENIUM NANOPARTICLES STABILIZED IN IONIC LIQUIDS)

Isis Crespo, Olgioy Dominguez, Pablo Baricelli, Margarita Borusiak, Ofelia Omaña, Merlin Rosales

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 3-14

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Mg-In ALLOYS (17.47% AT. AND 38.84% AT.) PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING
(SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Mg-In (17.47 % at. y 38.84 % at.) PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA)

Ney J. Luiggi A., Miguel Rondón, María Valera

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 15-35

OXIDACION CICLICA A 800°C DE ACERO INOXIDABLE AISI 304L SENSIBILIZADO A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR Y RECUBIERTO CON NI-P, NI-P-W Y NI-P-W-MAGNETITA
(CYCLIC OXIDATION AT 800°C OF AISI 304L STAINLESS STEEL SENSITIZED TO INTERGRANULAR CORROSION AND COATED WITH Ni-P, Ni-P-W AND Ni-P-W-MAGNETITE)

Jacqueline Corredor Acuña, Dora Elizabeth Chaparro Chaparro, Erick German Yanza Hurtado

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 36-48

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE HEMATITA Y FERRITAS MIXTAS DE Ni-Zn SINTETIZADOS MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN
(CHARACTERIZATION OF HEMATITE AND Ni-Zn MIXED FERRITES NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY THE COPRECIPITATION METHOD)

Elvia Santiago, Gerson Márquez, Rosmary Guillén-Guillén, Carlos Jaimes, Vicente Sagredo, Gerzon E. Delgado

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 49-58

EFFECTO DE TIEMPO Y TIPO DE ELECTROLITO EN LA GENERACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO ANÓDICO SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA5083 – H116
(EFFECT OF TIME AND TYPE OF ELECTROLYTE IN THE GENERATION OF OXIDE FILMS ON THE ALUMINUM ALLOY AA5083 - H116)

María M. Cely-Bautista, Jorge A. Soto-Duarte, Grey Castellar, Javier Jaramillo Colpas, Iván Romero Mejía

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020**, **40(1)**: 59-67

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(1)**: 68-73

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 40(1)**: 74-76

EDITORIAL

Nos complace presentar el **número 1** (primer semestre del **año 2020**) del **volumen 40** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). Un trabajo activo nos permitió obtener este logro en medio de las medidas preventivas decretadas por la pandemia originada por el COVID-19. En este número se publican **5 artículos regulares** de autores iberoamericanos.

La colección COMPLETA de la RLMM se encuentra digitalizada y a disposición de todos de manera gratuita (open access) en nuestra página web:

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

<http://www.rlmm.org/library.php>

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009). El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web.

Queremos una vez más destacar nuestra reciente indexación el **Scielo Citation Index**.

Desde el año 2015 hemos ingresado a los índices compilados bajo la red WEB OF SCIENCE de Thomson Reuters en la categoría de SciELO Citation Index que agrupa a 700 prestigiosas revistas de Iberoamérica. Esto significa que al hacer búsquedas en la Web of Science usando el criterio de “todas las bases de datos” (“all data bases”), las publicaciones en la RLMM y citas a las mismas son tomadas en cuenta para cálculos de número de publicaciones indexadas e índices “h”. Esta nueva indexación amplía todavía más la divulgación de los artículos publicados en nuestra revista, la cual ya está indexada desde el año 2009 en **SCOPUS**.

La RLMM ya presenta más de 1.5 millones de artículos descargados, desde la creación de la página web con toda la colección en 2009.

En nuestra sección de “Artículos más visitados” se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 20000 veces.

La RLMM depende particularmente de excelentes Editores de Área para mantener la calidad que la ha caracterizado en estos últimos 15 años:

Editor de Área: Caracterización de Materiales

+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editor de Área: Cerámicas

+ Prof. Mario Alberto Macías, Colombia

Editor de Área: Metales

+ Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

+ Pedro Delvasto, Colombia

Editor de Área: Polímeros y Biomateriales

+ Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

A quienes agradecemos su labor altruista, desinteresada y *ad honorem*, cuidando que los trabajos publicados sean rigurosamente arbitrados. Toda esta labor convierte a la RLMM en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica, que publica artículos en idioma castellano.

A finales del año 2019 la RLMM decidió nombrar como nuevo equipo de Editores Jefe, a estos servidores, la Prof. Blanca Rojas de Gascue de la Universidad de Oriente (en Cumaná, Venezuela) y al Prof. Benjamín Hidalgo-Prada de la misma institución. Es una gran responsabilidad y un honor comenzar a dirigir la RLMM, esperando emprender con éxito esta tarea y continuar con la esmerada labor desarrollada por nuestros predecesores (los Doctores Alejandro J. Müller y Arnaldo Lorenzo), quienes además generosamente nos siguen asesorando en esta transición.

Esperando contar con su apoyo extendemos nuestros mejores deseos de que la RLMM progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente

Prof. Blanca Rojas de Gascue

Prof. Benjamin Hidalgo-Prada

Editores de la RLMM

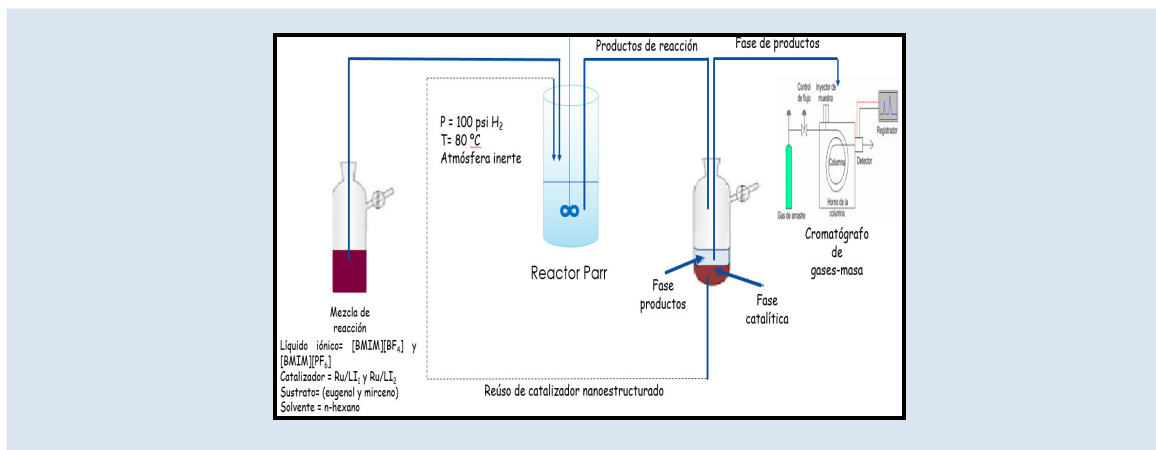
HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS NATURALES CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO ESTABILIZADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Isis Crespo^{1*}, Olgioy Dominguez², Pablo Baricelli³, Margarita Borusiak³, Ofelia Omaña³, Merlin Rosales⁴

1:* Laboratorio de Química Aplicada. Especialidad de Química. Universidad Pedagógica Experimental Libertador (UPEL)

2: Departamento de Química Aplicada. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela (UCV) 3: Laboratorio de Catálisis Homogénea y Bifásica. Centro de Investigaciones Químicas. Universidad de Carabobo (UC-CIQ) 4: Facultad de Ciencia Experimental. Universidad de Zulia (LUZ). Maracaibo 4011. Venezuela.

*e-mail: isis.crespo@gmail.com



RESUMEN

Este estudio muestra la evaluación catalítica para nanopartículas de rutenio estabilizadas en líquidos iónicos derivados de imidazolio: LI₁= tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio [BMIM][BF₄] y LI₂=hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio [BMIM][PF₆] en la hidrogenación bifásica del mirceno y eugenol. Las nanopartículas fueron sintetizadas empleando el método de reducción y desplazamiento de ligando para el tris(acetilacetato) rutenio (III) [Ru(acac)₃], caracterizadas por medio de microscopía electrónica de transmisión MET, mediante la cual se observó un tamaño promedio de (2,0 ± 0,2) nm, demostrándose que estos catalizadores son sistemas nanométricos. Una vez empleados estos catalizadores en la hidrogenación bifásica del eugenol se pudo observar la producción del 2-metoxi-4-propilfenol con un 99% de selectividad en un tiempo de 4 horas, mientras que en la hidrogenación bifásica del mirceno se apreció la formación de 6 especies hidrogenadas, resultando más activas y selectivas las nanopartículas de Ru/LI₁ hacia la formación del 7-metil-3-metileno-6-octeno en un tiempo de 32 horas a diferencia de las nanopartículas de Ru/LI₂ que resultaron menos activas y selectivas generando una serie de productos hidrogenados.

Palabras clave: Nanopartículas, líquidos iónicos, hidrogenación.

HIDROGENATION OF NATURAL OLEFINS WITH RUTHENIUM NANOPARTICLES STABILIZED IN IONIC LIQUIDS

ABSTRACT

This study shows the catalytic evaluation for ruthenium nanoparticles stabilized in ionic liquids derived from imidazolium: LI₁= butylmethylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF₄] and LI₂= butylmethylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF₆] in the biphasic hydrogenation of myrcene and eugenol. The nanoparticles were synthesized using the method of reduction and displacement of ligand for tris(acetylacetonate) ruthenium (III) [Ru(acac)₃], characterized through transmission electron microscopy (TEM), by which an average size of (2,0±0,2) nm, demonstrating that these catalysts are nanometric systems. Once these catalysts were used in the biphasic hydrogenation of eugenol, the production of 2-methoxy-4-propylphenol with 99% selectivity in a time of 4 hours could be observed, while in the biphasic hydrogenation of myrcene the formation of 6 hydrogenated species, the Ru/LI₁ nanoparticles being more active and selective towards the formation of 7-methyl-3-methylene-6-octene in a time of 32 hours, in contrast to the Ru/LI₂ nanoparticles were less active and selective generating a series of hydrogenated products.

Keywords: Nanoparticles, ionic liquids, hydrogenation.

1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación es un proceso catalítico ampliamente utilizado por la industria química, petroquímica, alimenticia y farmacéutica ofreciendo una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos orgánicos. Esto se atribuye a la facilidad con la que pueden ser reducidos la mayoría de los grupos funcionales, a menudo bajo condiciones suaves de reacción, y con una alta quimio-, regio- y estereo-selectividad [1, 2]. En este sentido la hidrogenación de compuestos orgánicos es un proceso de importancia química [3]. Se han publicado avances en reacciones de hidrogenación de una gran variedad de sustratos en medio bifásico entre los que se tienen alquenos, alquinos, nitratos, iminas, aldehídos, cetonas y sustratos pro-quirales, entre otros; sin embargo, esta investigación se enfocó hacia la hidrogenación bifásica de olefinas naturales como el mirceno (terpeno) y eugenol (alilbenceno).

Una ruta propicia para la producción de derivados oxigenados comercialmente esenciales en la industria farmacéutica, de perfumes y sabores comienza con la hidrogenación de monoterpenos [4]. Los terpenos son una clase significativa de compuestos naturales que se emplean ampliamente en la síntesis orgánica ya sea como un núcleo de auxiliares quirales o como materiales de partida para moléculas ópticamente puras o ligandos asimétricos explotados en transformaciones enantioselectivas [5].

Dentro de la familia de terpenos, se tiene el mirceno definido como un monoterpeno poliinsaturado acíclico de origen natural que contiene tres enlaces dobles carbono-carbono, dos de ellos siendo conjugados [6]. La literatura presenta diferentes estudios orientados hacia la hidrogenación del mirceno en los que se evalúan variados parámetros con el fin de valorar entre otros la conversión y selectividad, tomando en cuenta cantidades de sustratos y catalizador en función del tiempo. En tal sentido Speziali *et al* [6] lograron obtener una alta conversión de mirceno (>80%), así como altas selectividades que oscilaron entre 95-98% empleando una serie de complejos de metales nobles tales como Ru, Cr, Ir y Rh. En esta línea Bogel *et al* [7] estudiaron la selectividad en la hidrogenación del mirceno empleando dióxido de carbono bajo alta presión utilizando catalizadores de metales nobles como Pd, Rh y Ru con los que se evidenció que la

actividad catalítica decreció en el siguiente orden Pd > Rh > Ru apuntando hacia la formación del producto saturado. También Melean *et al* [8] evaluaron la hidrogenación del mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) empleando complejos hidrosolubles de Rh y Ru en medio bifásico y específicamente evaluaron la hidrogenación bifásica del mirceno utilizando líquidos iónicos arrojando conversiones entre 72-80 % con alta selectividad hacia productos hidrogenados resultando más selectivo hacia el 3,7-dimetil-6-octeno.

Por otra parte, el eugenol forma parte de la familia de alilbencenos y es un derivado fenólico conocido comúnmente como esencia de clavo [9, 10], cuya consistencia es líquida de color amarillo claro con agradable olor a clavo, difícilmente soluble en agua y soluble en solventes orgánicos. Es utilizado desde hace varios siglos en la práctica odontológica, por sus propiedades farmacológicas ya que posee variados usos [9], principalmente para la supresión del dolor [9, 11]; así como en estomatología, en la que se emplea como cemento dental constituido por la mezcla de óxido de zinc-eugenol, el cual es utilizado como material de obturación temporal y es un componente de las preparaciones higiénicas orales [9, 12].

En la industria cosmética se utiliza para producción de jabones, perfumes y champú; la industria alimentaria lo utiliza para dar aromas a comidas preparadas, bebidas con alcohol y refrescos, entre otros; también es empleado como compuesto de partida para producir otros compuestos de relevancia industrial con alto valor agregado, un caso a resaltar en la hidrogenación del eugenol, es la producción del 2-metoxi-4-propilfenol, compuesto empleado como materia prima en la síntesis del 1,2-dimetoxi-4-propilbenceno, feromona de la mosca de la fruta masculina (*Dacus dorsalis* Hendel) empleada en trampas para el control de plagas en diversos cultivos 50% más efectiva que el metil eugenol el cual fue inicialmente utilizado por la comunidad agrícola [13,14].

La hidrogenación del eugenol ha sido evaluada empleando catalizadores metálicos algunos de estos Pt, Pd y Ni soportados en zeolitas X o Y, lográndose buenas conversiones hacia la formación del 2-metoxi-4-propilfenol Kadarohman [15]; otro estudio refirió mejoras en la catálisis en fase acuosa de monómeros fenólicos a hidrocarburos usando Pd/C combinando con zeolitas HZSM-5 en presencia de

hidrógeno para lo que se eligió el 2-metoxil-4-alilfenol (eugenol) constituido por enlaces del éter metílico, grupo hidroxilo, anillo aromático y enlace de propil-olefina empleado como un compuesto clásico de modelo lignina. Los autores reportan que el aumento de la acidez para las zeolitas debido a la disminución de relación Si/Al influye en el rendimiento catalítico obteniendo una conversión de 2-metoxil-4-propilfenol de 86,5% y la selectividad 73,4% Cong [16]. También se ha reportado la obtención de los productos en la hidrogenación del eugenol donde el 2-metoxi-4-propilfenol resulto el producto principal al emplear el catalizador poroso de óxido de cobre metálico [17]. Así mismo la literatura muestra la evaluación de complejos organometálicos de Ru y Rh en hidrogenación e hidroformilación de olefinas naturales dentro de las que se evaluaron en la familia de los alilbencenos la actividad catalítica que reportó para alguno de los casos buenas actividades [8].

Es cierto que, al emplear los catalizadores metálicos en diferentes procesos catalíticos, estos han resultado eficientes, sin embargo, es común observar condiciones fuertes de reacción. Ahora bien, los procesos de catálisis en particular están fuertemente favorecidos por la nanotecnología, como ejemplos de esto se pueden citar, el diseño molecular y síntesis de materiales catalíticos nanoporosos; síntesis de nanofases activas en reacciones de interés para los procesos catalíticos de refinación, petroquímica y control ambiental y los novedosos sistemas catalíticos para elaborar productos de química fina, todo esto debido a que los catalizadores nanoestructurados obtienen mayor reactividad (actividad química) que los normales [18].

Esta investigación se orientó en la evaluación del comportamiento catalítico para la hidrogenación bifásica de los sustratos descritos empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en líquidos iónicos derivados de imidazolio: $LI_1 = [BMIM][BF_4]$ y $LI_2 = [BMIM][PF_6]$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) utilizado como sustrato en la hidrogenación bifásica fue Sigma Aldrich grado técnico 99% de pureza, así mismo el eugenol (4-alil-2-metoxifenol) empleado como sustrato para la hidrogenación bifásica fue

Sigma Aldrich grado técnico 99% de pureza. Se empleó n-hexano para análisis de Merck 99% de pureza como solvente. Por otra parte, los líquidos iónicos evaluados fueron sintetizados a partir de 1-bromobutano de Merck con 98,9% de pureza y 1-metilimidazol Sigma-Aldrich con 99% de pureza, adicionalmente se emplearon el hexafluorofosfato de potasio (KPF_6) de Sigma Aldrich con 98% de pureza y el tetrafluoroborato de sodio ($NaBF_4$) al 95 % de Alfa Aesar. Para la síntesis de catalizadores nanoestructurados se empleó el complejo organometálico $[Ru(acac)_3]$ Strem Chemicals con 99,9 % de pureza.

En cuanto a la síntesis de nanopartículas se utilizó un autoclave marca Parr de 100 ml integrado a un controlador Hewlett Packard modelo 4542. Por otra parte, para la hidrogenación bifásica del mirceno, así como para el eugenol se empleó un reactor Parr tipo BATCH de 50 ml de capacidad, alta presión (3000 psi) provisto de tomamuestra, sistema de agitación (max: 1030 rpm), termocupla y manta de calentamiento acoplados a un controlador Parr 4842 Hewlett Packard.

Los productos de reacción fueron identificados por medio de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard SERIES II 5890, el cual empleó una columna capilar de sílice fundida marca Chrompack modelo CP-Sil-24 CB (long 30 m; DI 0,32; película 1.0 micrón), el gas de arrastre fue nitrógeno, con un detector FID; así mismo se utilizó el cromatógrafo de gases con masa acoplado, Agilent Technologies 5975C VL MSD with Triple-Axis detector HP 5 de 30 mts por 0.25 mm de diámetro y 0.25 micrómetros de película.

El horno del cromatógrafo fue programado para el análisis del producto de la hidrogenación bifásica del mirceno empleando una temperatura inicial de 32 °C que se incrementó a una velocidad de 3 °C / min hasta alcanzar una temperatura de 90 °C en la cual se mantuvo por 1 minuto, posteriormente la temperatura aumentó a 115 °C manteniéndose por 3 minutos, luego la temperatura del inyector se fijó a 170 °C y la del detector FID en 200 °C. La presión en el flujo de arrastre fue de 19,4 psi, el tiempo de la corrida fue de 23,37 min.

Mientras que la programación del horno utilizada en el análisis del producto correspondiente a la hidrogenación bifásica del eugenol se empleó una temperatura inicial de 160 °C y se incrementó a una

velocidad de 15 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 190 °C en la cual se mantuvo por 2 minutos, la temperatura del inyector se fijó a 190 °C y la del detector FID en 200 °C. La presión en el flujo de arrastre fue de 12,7 psi, el tiempo de la corrida fue de 20,67 min.

Con respecto a la caracterización de los líquidos iónicos se empleó la técnica del infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Perkin Elmer Spectrum 1000. También se caracterizaron por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) en un equipo Bruker AM 500.

La caracterización de las nanopartículas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), empleándose el microscopio electrónico de transmisión electrónica FEI Tipo: Tecnai G² Spirit Biotwin, Modelo: 9432 050 18411.

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (Ar), empleando técnicas tipo schlenk para el manejo de compuestos sensibles al aire. Con respecto a los disolventes utilizados tales como el tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CH₂Cl₂), éter dietílico y n-hexano fueron secados por los métodos tradicionales.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Síntesis de líquidos iónicos

La síntesis se llevó a cabo mediante dos etapas, iniciando con la formación del catión que siguió la metodología propuesta por Dupont *et al* [19] donde se hacen reaccionar un haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano) con 4-picolina a temperatura ambiente por espacio de 72 horas. Para la presente investigación se empleó el 1-bromobutano y el 1-metilimidazolio, los cuales se hicieron reaccionar con agitación constante bajo atmósfera inerte ya que el producto bromuro de butilmetilimidazolio [BMIM]Br es higroscópico. Por otra parte, el intercambio aniónico realizado se apoyó en la metodología propuesta por Dupont *et al* [20] en la que se hacen reaccionar una sal orgánica y una inorgánica, para este caso la sal orgánica fue la sintetizada en la etapa anterior [BMIM]Br, esta se dividió en dos porciones. Una porción se hizo reaccionar con tetrafluoroborato de sodio (NaBF₄) y la otra con hexafluorofosfato de potasio (KPF₆) con la finalidad de obtener tetrafluoroborato

butilmetilimidazolio LI₁ = [BMIM][BF₄] y hexafluorofosfato butilmetilimidazolio LI₂ = [BMIM][PF₆].

2.2.2 Síntesis de las nanopartículas de rutenio

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo empleando el método de reducción y desplazamiento de ligando [21]. Por consiguiente, para la síntesis de nanopartículas de rutenio se ejecutó el método propuesto por Scholten *et al* [22] quienes plantearon hacer reaccionar una sal metálica o complejo; que para este caso fue [Ru(acac)₃] y un líquido iónico como agente estabilizante (LI₁ y LI₂), empleando una relación molar 1Ru:7LI. Para lo cual previamente se procedió a disolver el complejo organometálico y el estabilizante (LI₁ y LI₂) en THF seco a temperatura ambiente (atmósfera inerte con Ar). Finalmente se cargó el reactor Parr con la mezcla, así como 58 psi de hidrógeno (H₂) y se dejó bajo agitación constante por 48 horas a 75°C, posteriormente se descargó el reactor obteniendo suspensión oscura y partículas finas color negro.

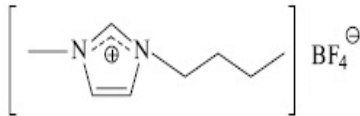
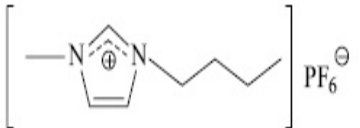
2.2.3 Hidrogenación bifásica de las olefinas naturales

Se realizaron hidrogenaciones bifásicas para el mirceno, así como para el eugenol empleando los siguientes catalizadores nanoestructurados de rutenio: Ru/LI₁, Ru/LI₂. La investigación se apoyó en la metodología con modificaciones propuesta en la literatura [8]. Esta se llevó a cabo haciendo reaccionar el sustrato con hidrogeno en presencia de cada uno de los líquidos iónicos y catalizador, de igual forma se utilizó un disolvente orgánico para asegurar la separación de la fase de los productos de reacción y la fase catalítica, a continuación se describe el procedimiento empleado para dicha hidrogenación: para iniciar se cargó bajo atmósfera inerte un reactor Parr, con 7 mmol de mirceno, 3ml de n-hexano, 0,5 ml de líquido iónico (LI₁ y LI₂) y 5 mg de cada uno de los catalizadores (nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂) con 100 psi de H₂ a una temperatura de 80 °C. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un rango de 8 a 48 horas. Para la hidrogenación bifásica del eugenol se utilizaron las mismas condiciones de catálisis anteriormente descrita; sin embargo, se empleó 6 mmol de eugenol, para este caso se llevó a cabo entre 0,5 y 8 horas. Una vez culminado el tiempo de reacción, se despresurizó lentamente el reactor y en atmósfera inerte se trasvasó vía cánula hacia un schlenk la mezcla de la reacción, se dejó separar fases unos 20

minutos y se observó la separación de dos fases (fase orgánica y fase catalítica). Seguidamente se recolectó la fase orgánica (productos) para luego ser analizada por cromatografía de gases/masa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Bandas y señales correspondientes a los líquidos iónicos resultantes de la caracterización por medio del infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

Líquidos Iónicos (LIs)	IRTF Bandas Espectrales	¹ H- RMN δ (ppm)
LI ₁ = [BMIM][BF ₄] 	3160 [γ(C-H) aromáticos], 2965 [γ(C-H) Alifáticos], 1570 y 1467 [γ(C=C) , 1061 U(BF)	8,70 [s, 1H, H(2)]; 7,47[s, 1H, H(4)]; 7,37 [s, 1H, H(4)] [s, 1H, H(5)]; 4,09[t, 2H, ¹ J _{HH} 6,6 Hz H(6)]; 3,85 [s, 3H, H(10)]; 1,72 y 1,20 [2 m, 4 H, H(7) y H(8)]; 0,83 [t, 3 H, ¹ H _{HH} =5,31, H(9)]
LI ₂ = [BMIM][PF ₆] 	3177 y 3100 [U(C-H) aromáticos], 2956, 2936 y 2880 [U(C-H) Alifáticos], 1576 y 1466 [U(C=C) , 857 U(PF)	8,66 [br s, 1H, H(2)]; 7,47[br s, 2H, H(4) y H(5)]; 7,37 [br s, H(6)]; 4,19[br s, 3H, H(10)]; 1,34 [br s, H(9)].

Los resultados reportados en la tabla 1 reflejan bandas y señales que al comparar con lo reportado en la bibliografía [23,24] corroboran la obtención de los líquidos deseados.

3.1 Caracterización de nanopartículas de rutenio por microscopía electrónica de transmisión MET

Los resultados de MET para las nanopartículas de Ru/LI₁ que se muestran en la figura 1(a) campo claro, evidencian una fuerte aglomeración, forma esférica y ovalada. Mientras que en la difracción de electrones visualizados en la figura 1(b) se observa la presencia de anillos y puntos bien definidos lo que permite inferir la coexistencia de nanopartículas muy pequeñas y partículas más grandes que no

A continuación, en la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización para los líquidos iónicos empleados como agentes estabilizantes para las nanopartículas.

fueron posibles medir en las micrografías de campo claro. Por consiguiente, la cantidad de puntos que se encuentran en los anillos demuestra que existen partículas que están facetadas y en consecuencia difractan en forma de puntos, lo que deja ver heterogeneidad en el material.

Para las nanopartículas de Ru/LI₂, en la modalidad de campo claro, se observa en la figura 1 (c) una fuerte aglomeración, posiblemente debida al grosor de la muestra. Sin embargo, se logra apreciar cúmulos de partículas pequeñas distribuidas de forma uniforme. El análisis de la difracción de electrones mostrado en la figura 1 (d) evidencia anillos difusos que hace inferir existencia de nanopartículas pequeñas. La ausencia de puntos en

los anillos es indicativo de que el material no presenta partículas facetadas y permite inferir una mayor homogeneidad del tamaño de las nanopartículas que componen este sistema.

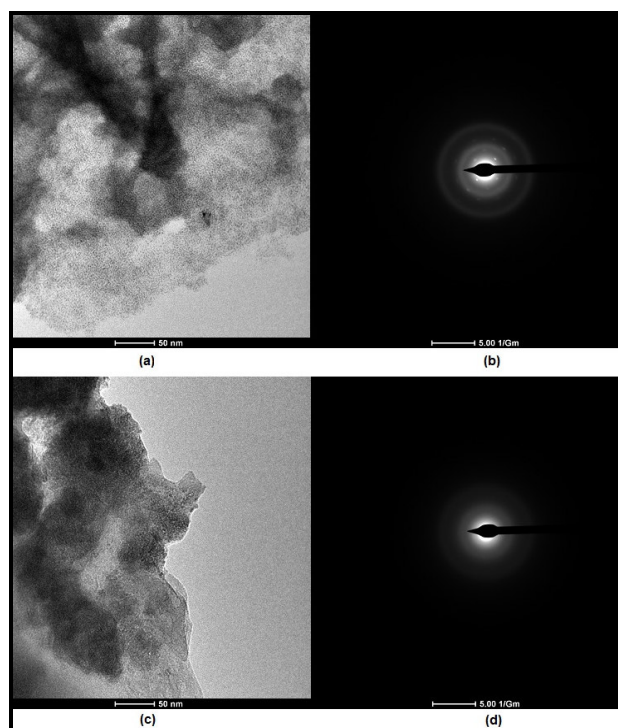


Figura 1. Micrografías correspondientes a nanopartículas de: Ru/LI₁ por microscopía electrónica de transmisión (MET) (a) Campo claro, (b) Difracción de electrones. Ru/LI₂ por (MET) (c) Campo claro, (d) difracción de electrones.

En la figura 2 se muestra el histograma de distribución de tamaño de partícula para los sistemas nanoestructurados: (a) de Ru/LI₁ alcanzando un tamaño promedio de $(2,0\pm 0,2)$ nm, y (b) de Ru/LI₂, cuyo tamaño promedio de partícula resultó $(2,1\pm 0,1)$ nm, definiendo ambos sistemas como nanomateriales, coincidiendo con lo reportado en la literatura donde se obtuvieron nanopartículas de Ru(0)-NPs en líquidos iónicos diferentes a los estudiados en esta investigación, con tamaño promedio de $(2,0\pm 0,3)$ nm [25] y en un rango de tamaño de partícula (2-3) nm [26]. Se puede afirmar que el método de síntesis partiendo del precursor $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ es efectivo para obtener nanopartículas con tamaños similares a los mencionados.

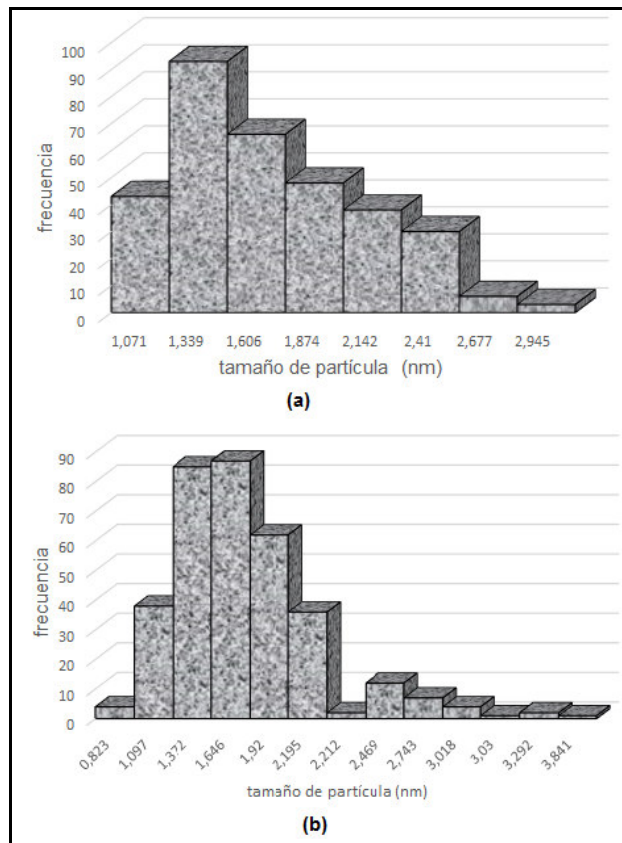


Figura 2. Histograma de distribución de tamaño de partícula: (a) Ru/LI₁ ($2,0\pm 0,2$) nm y (b) Ru/LI₂ ($2,1\pm 0,1$) nm.

3.2 Hidrogenación bifásica del mircenio

La Figura 3(a) muestra el perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del mircenio empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂ respectivamente, esto se caracterizó por un incremento de la conversión en la medida que aumentó el tiempo de reacción, observándose que empleando nanopartículas de Ru/LI₁ alcanzó 90% de conversión a 48 horas. Ahora bien, al utilizar nanopartículas de Ru/LI₂ se repite la tendencia anterior obteniéndose un 89% de conversión en el mismo tiempo. Por otra parte al comparar estas conversiones con lo reportado en la literatura especializada para la hidrogenación bifásica del mircenio empleando complejos de rutenio se reporta 80% de conversión en 110 minutos, sin embargo es importante resaltar que las condiciones utilizadas fueron superiores en cuanto a presión y temperatura (294 psi y 100 °C) [6], mientras que en este estudio se emplearon condiciones suaves de reacción, estos hechos revelan que se pueden obtener buenas

conversiones para la hidrogenación del mirceno empleando nanopartículas de rutenio. La Figura 3(b) muestra los picos correspondientes al sustrato y cada uno de los productos de la hidrogenación del mirceno.

En la Tabla 2 se muestran de forma detallada los resultados antes señalados, así como las respectivas selectividades para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂. En esta se visualiza una mayor selectividad hacia la formación del producto principal (4) a excepción de la catálisis a 24 horas, mientras que a las 48 horas empleando nanopartículas de Ru/LI₁ se aprecia un 91% de selectividad hacia el producto (1), diferente a lo registrado utilizando nanopartículas de Ru/LI₂ en el que se aprecia 100% selectividad hacia el producto (3) al mismo tiempo de reacción. Esto deja ver que a mayor tiempo de reacción se obtiene mayor conversión y selectividad hacia uno de los productos. Este comportamiento se asemeja con lo reportado en la literatura respecto a la selectividad alcanzada para la hidrogenación del mirceno [27].

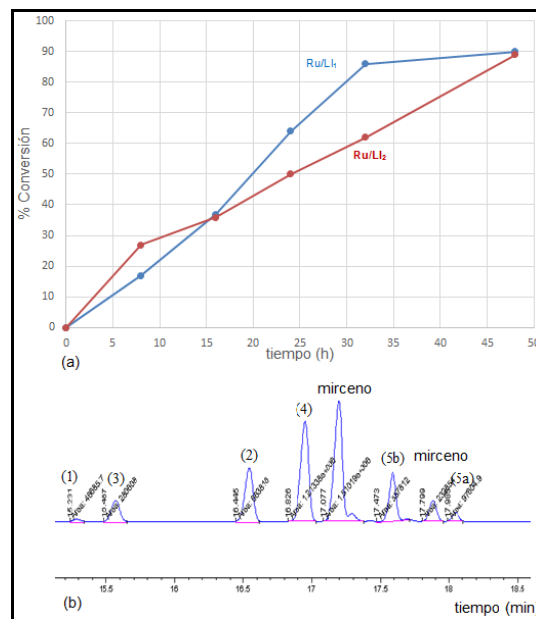


Figura 3. (a) Perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI₁= [BMIM][BF₄] y LI₂=[BMIM][PF₆] y (b) Cromatograma correspondiente a los productos de la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI₂. Representación de sustrato y productos: 7-metil-3-metileno-1,6-octadieno (mirceno) y (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno.

Tabla 2. Conversión y selectividad para la hidrogenación del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂.

Nanopartículas	Tiempo (h)	C (%)	S (%)					
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5 ^a)	(5 ^b)
Ru/LI ₁	8	17	—	15	13	49	—	23
	16	37	—	22	16	43	—	19
	24	64	—	2	10	17	10	61
	32	86	—	—	—	100	—	—
	48	90	91	4	2	2	1	—
Ru/LI ₂	8	27	—	17	11	40	29	3
	16	36	2	16	17	44	19	3
	24	50	38	1	1	6	1	53
	32	62	2	10	23	42	20	3
	48	89	—	—	100	—	—	—

Condiciones: Ru/LI₁ y Ru/LI₂ = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml, LI₁= [BMIM][PF₆] = 0,5 ml, sustrato=mirceno= 1 gr, P=100 psi, T=80°C, C(%) = conversión, S(%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno.

3.3 Hidrogenación bifásica del eugenol

En la Figura 4 (a) se muestra el perfil de hidrogenación del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂, en esta se refleja como a mayor tiempo de reacción se incrementa la conversión del eugenol hacia los productos, mostrándose un recorrido gráfico similar empleando ambos catalizadores nanoestructurados.

En consecuencia, se observa un 44% de conversión a 1 hora de reacción, mientras que a diferentes tiempos estuvieron cercanas las conversiones, resultandos superiores a 99% para 8 horas de reacción. Por otra parte, en la figura 4 (b) se señala el cromatograma correspondiente al análisis de la fase orgánica, este muestra los picos para el sustrato que no reaccionó (eugenol), así como los productos (1), (2) y (3) de reacción.

En la Tabla 3 se visualizan las selectividades para los productos en la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂, allí se muestra una alta selectividad hacia la formación del producto principal (1) apreciándose un 100% de selectividad empleando nanopartículas de Ru/LI₁ a 3 horas, sin embargo, a 4 horas se observan trazas de los productos (2) y (3). Por otra parte, el uso nanopartículas de Ru/LI₂ en la misma hidrogenación presenta disminución de selectividad hacia el producto principal (1) aumentando la selectividad hacia los productos secundarios (2) y (3) en pequeñas cantidades (trazas), no obstante, resulta más selectivo hacia el producto (1) cuando transcurren 4 horas de reacción. El cambio observado en cuanto a la formación de productos, puede atribuirse a las características intrínsecas del catalizador nanoestructurado.

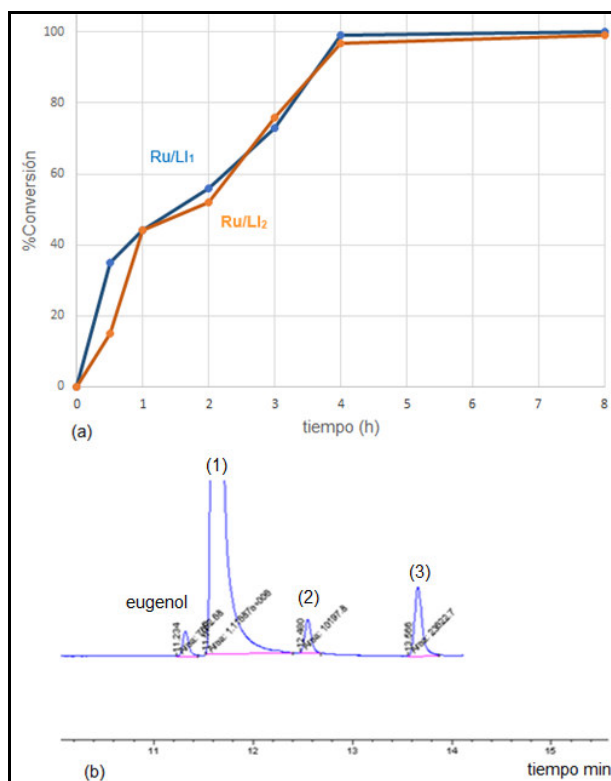


Figura 4. (a) Perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI₁= [BMIM][BF₄] y LI₂= [BMIM][PF₆] y (b) Cromatograma correspondiente al análisis de la fase orgánica, hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/PF₆. Representación de sustratos y productos: 2-metoxil-4-alilfenol (eugenol), (1) 2-metoxi-4-propilfenol, (2) cis-iso-eugenol y (3) trans- iso-eugenol.

Tabla 3. Conversión y selectividad para la hidrogenación del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂.

<i>nanopartículas</i>	<i>Tiempo</i> (h)	<i>C(%)</i>	<i>S (%)</i> (1)	<i>S (%)</i> (2)	<i>S (%)</i> (3)
Ru/LI ₁	0,5	35	100	—	—
	1	44	100	—	—
	2	56	100	—	—
	3	58	100	—	—
	4	99	99	0,4	0,6
	8	100	99	0,4	0,6
Ru/LI ₂	0,5	15	90	4	6
	1	44	96	1	3
	2	52	92	3	5
	3	76	97	1	2
	4	97	99	0	1
	8	99	94	2	4

Condiciones: Ru/LI₁ y Ru/LI₂ = 0,005 gr, n-hexano = 3 ml, LI₁ = [BMIM][BF₄] y LI₂ = [BMIM][PF₆] = 0,5 ml, sustrato(eugenol) = 1 gr, P=100 psi, T=80°C, C(%)= conversión, S (%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 2-metoxi-4-propilfenol, (2) cis-iso-eugenol y (3) trans-iso-eugenol.

Los catalizadores nanoestructurados de rutenio estabilizados en los líquidos LI₁ y LI₂ resultaron activos en la hidrogenación bifásica del mirceno, así como el eugenol. Tomando en cuenta que las partículas de tamaño del orden de nanómetros ofrecen mayor área superficial por unidad de masa y consecuentemente un gran porcentaje de átomos metálicos (sitios activos) en la superficie de los nanoclusters (<10 nm), estas presentan un ordenamiento diferente al del metal masivo esto les confiere una superficie diferente energéticamente lo que favorece en la actividad catalítica.

La Tabla 4 presenta las actividades de la hidrogenación bifásica del eugenol a 8 horas expresadas en frecuencias de repetición (TOF, siglas en inglés) al emplear las nanopartículas de Ru/LI₁ y Ru/LI₂. Esto confirma que un tamaño pequeño de partícula favorece la alta conversión y selectividad del eugenol hacia la formación del producto principal (1), definiéndose como un sistema muy activo bajo condiciones suaves de reacción.

Tabla 4. Conversiones, actividades y tamaño de partícula para la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en LI₁ y LI₂.

<i>Sustrato</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño de partícula</i> (nm)	<i>Conversión</i> (%)	<i>S (%)</i>	<i>TOF</i> (h ⁻¹)
eugenol	Ru/LI ₁	2,0±0,2	100	99	2982
	Ru/LI ₂	2,1±0,1	99	94	1415

Condiciones: Ru/LI₁; Ru/LI₂; Rh/LI₁ y Rh/LI₂ = 0,005 gr, n-hexano = 3 ml, LI₁ = [BMIM][BF₄] y LI₂ = [BMIM][PF₆] = 0,5 ml, sustrato(eugenol) = 1 gr, T=80 °C, P= 100 psi, t= 8 h, %C=conversión S (%) = selectividad = 2-metoxi-4-propilfenol. TOF= moles(producto)/ [moles catalizador. (masa nanopartícula. %p/p Ru/ PM Ru.100)]. tiempo.

Para la hidrogenación del mirceno se pudo apreciar menor actividad de estos nanocatalizadores. En la Tabla 5 se observan los TOF correspondientes a 32 y 48 horas; en esta se puede visualizar un comportamiento contrario al observado para el sustrato anterior, ya que al emplear nanopartículas de Ru/LI₁ se evidencia mayor actividad con 100% de selectividad hacia la formación del producto (4) a 32 horas, diferente de lo observado para la misma hidrogenación en 48 horas en la que se obtuvo mayor conversión pero resultó menos activa y

menos selectiva, sin embargo la mayor selectividad se obtuvo para la formación del producto (1). Contrario a esto, al utilizar nanopartículas de Ru/LI₂ estas resultaron menos activas y se apreció una disminución de la selectividad hacia el producto principal (4) mostrando la formación de otras especies una vez transcurridas 32 horas. No obstante, el uso del mismo sistema nanoestructurado resulta más activo y selectivo luego de 48 horas, esto resalta la importancia de los LIs como agentes estabilizantes, así como el tiempo de reacción.

Tabla 5. Conversiones, actividades y tamaño de partícula para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en LI₁ y LI₂.

Sustrato	Catalizador	Tiempo (h)	Tamaño de partícula (nm)	Conversión (%)	S(%)					TOF h ⁻¹	
					(1)	(2)	(3)	(4)	(5a)		(5b)
mirceno	Ru/LI ₁	32	2,0±0,2	86	—	—	—	100	—	—	453
		48		90	91	4	2	2	1	—	267
	Ru/LI ₂	32	2,1±0,1	62	2	10	23	42	20	3	190
		48		89	—	—	100	—	—	—	302

Condiciones: Ru/LI₂ = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml, LI₁=[BMIM][BF₄] y LI₂= [BMIM][PF₆]= 0,5 ml, sustrato(mirceno)= 1 gr, T=80 °C, P= 100 psi, t= 48 h, S(%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno. TOF= moles(producto)/[moles catalizador. (masa nanopartícula. %p/p Ru /PM Ru. 100)]. tiempo.

Los líquidos iónicos son mejor descritos como fluidos supramoleculares que se organizan como agregados del tipo [(DAI)_x (X)_{x-n}]ⁿ⁺[(DAI)_{x-n} (X)_x]ⁿ⁻ en el cual, DAI es, por ejemplo, el 1,3-dialquilimidazolio (catión) y X⁻ es el anión [28]. Los agregados aniónicos del líquido iónico [(DAI)_{x-n} (X)_x]ⁿ⁻ son los responsables de la estabilización de partículas pequeñas (1-10 nm), que presentan deficiencia electrónica en su superficie. Las partículas más grandes se estabilizan a través de la interacción con los agregados catiónicos del líquido iónico [(DAI)_x (X)_{x-n}]ⁿ⁺ [29]. En relación a las nanopartículas de rutenio, posiblemente la adsorción de los agregados supramoleculares [30] del líquido iónico en la superficie metálica (doble capa de agregados) pueda favorecer la coordinación del sustrato hacia los sitios activos facilitando a pesar de factores estéricos y de tamaño un mayor contacto, en consecuencia, una mayor formación de productos y selectividad hacia el producto principal [31,32].

En este estudio las nanopartículas de Ru/LI₁ resultaron más activas que las nanopartículas de Ru/LI₂ en la hidrogenación bifásica de ambos sustratos. Dado que las nanopartículas de rutenio solo se diferencian por los líquidos iónicos (agente estabilizantes), ya que están constituidos por el mismo catión y solo varían los aniones, estos se reordenan en la superficie de la nanopartícula metálica en la que se orientan de forma eficiente para el caso del LI₁ el (BF₄⁻) que es menos voluminoso y por ende menos impedido estéricamente, aunado a esto dicha orientación se lleva a cabo por las interacciones electrostáticas entre la carga positiva de la nanopartícula y el (BF₄⁻) del LI, al cual se coordina el catión del LI formando así una doble capa de agregados, a este reordenamiento puede atribuirse la coordinación del sustrato hacia los sitios activos [32] de tal forma que muestra alta selectividad y actividad. Esto se evidencia en la hidrogenación bifásica del eugenol (ver Tabla 4) en la que se presenta el mayor valor de

TOF. No obstante en la Tabla 5, se aprecia el mayor TOF para la hidrogenación bifásica del mirceno a 32 horas, así como un 100% de selectividad hacia el producto (4) a diferencia de dicha catálisis a las 48 horas que resultó menos selectivo y activo, sin embargo se precia en este tiempo mayor selectividad hacia la formación del producto (1) el alcano y la formación del resto de los productos, esto permite establecer como tiempo óptimo 32 horas para la hidrogenación del mirceno ya que es más activo y selectivo empleando este sistema nanoestructurado.

Ahora bien, las nanopartículas de Ru/LI₂ resultaron menos activas en la hidrogenación bifásica de ambos sustratos, para este caso se podría atribuir que el anión que constituye el LI (PF₆⁻) más voluminoso y con mayor impedimento estérico posiblemente limita la coordinación del sustrato hacia los sitios activos y en consecuencia se aprecia en la hidrogenación bifásica del eugenol menor actividad (ver Tabla 4) que la registrada con el Ru/LI₁, mientras que al emplearse las nanopartículas de Ru/LI₂ en la hidrogenación bifásica del mirceno, en la Tabla 5 se puede visualizar que una vez transcurridas 32 horas se reporta menor actividad y selectividad, diferente a lo reportado empleando nanopartículas de Ru/LI₁, mientras que al llegar a 48 horas se alcanza un 100% de selectividad hacia el producto (3) y mayor actividad. Estas evidencias demuestran que para obtener mayor actividad y selectividad en hidrogenaciones de esta naturaleza empleando nanopartículas metálicas estabilizadas en líquidos iónicos es importante un tamaño de partícula pequeño (<10 nm) y la selección del agente estabilizante.

4. CONCLUSIONES

Mediante el método de síntesis planteado en esta investigación se obtuvieron los líquidos iónicos derivados de imidazolio tales como tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio LI₁=[BMIM][BF₄] y hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio LI₂=[BMIM][PF₆]. Por otra parte, por medio del método de síntesis propuesto en este estudio, se obtuvieron nanopartículas de rutenio estabilizadas en los líquidos iónicos LI₁ y LI₂, resultando partículas con tamaño promedio de 2,00±0,04 nm. Las nanopartículas de Ru/LI₁

resultaron más activas y selectivas en las hidrogenaciones bifásicas de mirceno y eugenol, diferente a las nanopartículas de Ru/LI₂ que resultaron menos activas. Estas evidencias se pueden atribuir al tamaño de partícula (<10 nm) y por consiguiente al reordenamiento que ocurre en la superficie metálica (doble capa de agregados) que finalmente se ve favorecido por los impedimentos estéricos y el tiempo de reacción, por lo que se concluye que, si es posible hidrogenar el mirceno y el eugenol empleando condiciones suaves de reacción, T= 80 °C y P=100 psi.

5. AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de síntesis organometálica de la escuela de química, facultad de ciencias de la universidad central de Venezuela (SOM-UCV) por su aporte de materiales y apoyo en la síntesis de nanopartículas; también al centro de investigaciones químicas, facultad de ingeniería de la universidad de Carabobo (CIQ-UC) por permitir el desarrollo de la investigación. Por otra parte, al laboratorio de microscopía del centro de química, instituto venezolano de investigaciones científicas (IVIC).

6. REFERENCIAS

- [1]. Méndez. F; Villasana. Y; Guerra. J, Sifontes. A; Fuentes. C; Brito. J. Aspectos relevantes de la hidrogenación selectiva de 1,3- butadieno con catalizadores basados en Pd/Al₂O₃. Catalisis. 2012 (1) 48-69.
- [2]. Rylander. P.N. Hydrogenation methods. Academic Press Inc. 1985, Florida.
- [3]. M. G. Hitzler and M. Poliakoff, Chem. Commun., 1997, 1667–1668.
- [4]. (a) The Chemistry of Fragrances, ed. D. H. Pybus and C. S. Sell, RSC Paperbacks, Cambridge, 1999; (b) W. E. Erman, in Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [5]. M. V. Voronkov, R. C. Kanamarlapudya and P. Richardson, Tetrahedron Lett., 2005, 46, 6907–6910.
- [6]. Marcelo G. Speziali, Fl'avia C.C. Moura, Patricia A. Robles-Dutenhefner, Maria H. Araujo, Elena V. Gusevskaya, Eduardo N. dos Santos. Selective hydrogenation of myrcene catalyzed by complexes of ruthenium, iridium and rhodium. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239, 2005, 10–14.
- [7]. E. Bogel-Lukasik, M. Gomes da Silva, a I. D.

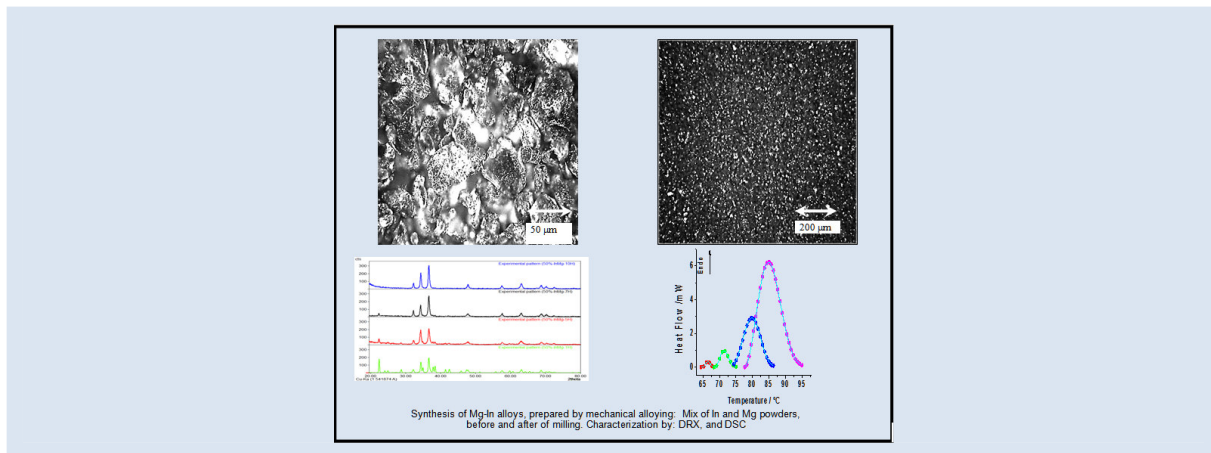
- Nogueira, R. Bogel-Lukasika and M. Nunes da Ponte. Study on selectivity of β -myrcene hydrogenation in high-pressure carbon dioxide catalysed by noble metal catalysts. *Green Chem.* 2009, 11, 1847–1856.
- [8]. Meleán, L.G; Baricelli, P.J; Rosales, M. Hidrogenación e hidroformilación de terpenos, alilbencenos y aldehídos α , β insaturados con complejos hidrosolubles de Rodio y Rutenio en medio bifásico. Tesis Doctoral. UCV, Ven, 2010, 8-241.
- [9]. Gonzalez, R. Eugenol: propiedades farmacológicas y toxicológicas. Ventajas y desventajas de usos. *Rev. Cubana Estomatol.* 2002, V.9, nº2.
- [10]. Garza P E, Tomazo FJM. Rivista ADM, Asociación Dental Mexicana. 87 Congreso Mundial FDXXV. Congreso Nacional e Internacional ADM, 1998, 55:46-50. Volumen 2v.
- [11]. Briceño B, Willers LB. Root canal sealer cytotoxicity on human gingival fibroblasts. *J Endodon.* 1990, 16:383.
- [12]. The Complete Drug Reference 32 nd ed, Edit. Martindale; 1999: 1564-5, 1578.
- [13]. Demilo AB, Cunningham RT & McGovern TP. 1994. Structural of Methyl Eugenol and Their Attractiveness to the Oriental Fruit Fly (Diptera: Tephritidae). *Journal of Economic Entomology.* 87 (4): 957-964.
- [14]. Kadarohman A. Mempelajari Mekanisme Dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol. Thesis of FMIPA UGM Yogyakarta: Unpublication, 1994.
- [15]. Kadarohman A. Isomerisasi, Hidrogenasi Eugenol, Dan Sintesis Turunan Kariofilena. Dissertation of FMIPA UGM Yogyakarta: Unpublication, 2003.
- [16]. Cong Zhang, Jing Xing, Liang Song, Hongchuan Xin, Sen Lin, Lishu Xing, Xuebing Li. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol: Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances. *Catal. Today.* 2014.
- [17]. Petitjean, L., Gagne, R., Beach, E. S., Xiao, D., & Anastas, P. T. (2016). Highly selective hydrogenation and hydrogenolysis using a copper-doped porous metal oxide catalyst. *Green Chemistry.* 18(1), 150-156.
- [18]. Mendoza, G y Rodriguez, J. La ciencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos.* Scielo. Mexico, 2007, vol.14. Nº29.
- [19]. Dupont, J., Consorte, C. S., Suarez, P. A. Z., De Souza, R. F. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. [1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, chloride (1-); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, tetrafluoroborate (1-); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, hexafluorophosphate (1-)]. *Org. Syntheses.Coll.* 2004, 10, 184.
- [20]. Dupont, J, Consorti, C. S., Suarez, P.A.Z., De Souza, R.F. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature Ionic liquids. *Org. Synth.* 2002, 79, 236.
- [21]. Bradley, J. S; Hill, E. W; Behal, S; Klein, C; Chaudret, B; Duteil, A. *Chem. Mater.* 1992, 4, 1234.
- [22]. Jackson D. Scholten, Martin H.G. Prechtel, and Jairton Dupont. Formation of Nanoparticles Assisted by Ionic Liquids. *Handbook of Green Chemistry Volume 8: Green Nanoscience, First Edition,* 2012.
- [23]. Dan-Qian Xu, Zhi-Yan Hu, Wei-Wei Li, Shu-Ping Luo, Zhen-Yuan Xu. Hydrogenation in ionic liquids: An alternative methodology toward highly selective catalysis of halonitrobenzenes to corresponding haloanilines. *Journal of molecular catalysis A Chemical.* 2005, 235, 137-142.
- [24]. Paulo. A. Z. Suarez, Jeane E.L. Dullius; Sandra Einloft; Roberto F de Souza y Jairton Dupont; *Org. Syntheses.* The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by Rhodium complexes; *Elsivier science,* 1996, 2, 1217-1219.
- [25]. Prechtel, M.H.G; Campbell, P.S; Scholten, J.D; Frases, G.B; Machado, G; Santini, C.C; Dupont, J; Chauvin, Y. Imidazolium ionic liquids as promoters and stabilising agents for the preparation of metal(0) nanoparticles by reduction and decomposition of organometallic complexes. *Nanoscale.* 2010, 2, 2601-2606.
- [26]. Prechtel, M; Scariot, M; Sholten, J; Machado, G; Teixeira, S y Dupont, J. *Nanoscale Ru(0) particles Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids inorganic chemistry.* 2008, vol 47, Nº 19.
- [27]. Arno Behr, Leif Johnen. Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. *ChemSusChem.* 2009, 2, 1072 – 1095.
- [28]. Dupont. J. *Acc.Chem.Res.* 2011, 44, 1223-1231.
- [29]. Dupont. J, Sholten. J.D. *Chem.Soc.Rev.* 2010, 39, 1780-1804.
- [30]. Jairton Dupont y Jackson D. Scholten. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1780–1804.
- [31]. Kang SW, Char K, Kang YS. *Chem Mater,* 2008, 20:1308–1311.
- [32]. Wegner, S y Janiak, C. Metal nanoparticles in ionic liquids. *Top Curr Chem (Z).* 2017, 375:65.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Mg-In ALLOYS (17.47% AT. AND 38.84% AT.) PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING

Ney J. Luiggi A. *, Miguel Rondón, María Valera

Grupo de Física de Metales. Dpto. de Física. Escuela de Ciencias. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

*e-mail: nluiggi51@gmail.com



ABSTRACT

We synthesized two Mg-In alloys, namely, Mg 50% In (17.47% at. In) and Mg 75% In (38.84% at. In) by subjecting high purity Mg and In powders to mechanical alloying. The synthesis was followed in each case by X-ray diffraction (XRD), which allowed for the identification of a series of Mg-In metastable phases that occurred during the alloying process. The invariability of the diffraction patterns made it possible for the grinding time to be set at 10 hours, phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ and $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$ and phases InMg and InMg_3 having the greatest presence in the Mg 17.47% at. In and Mg 38.84% at. In alloys, respectively. Samples thermally annealed at 300 and 400 °C were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and electrical resistivity ($\Delta\rho$). DSC measurements showed a series of endothermic phases according to what is established in the phase diagram of the Mg-In system. A kinetic analysis of the first reactions in both alloys after annealing at 300 °C evinced that they occurred by indium diffusion in the Mg matrix. When the annealing was at 400 °C, however, above the solubility limit of both β_1 in the case of Mg 17.47% at. In; and β_2 in that of Mg 38.84% at. In, reactions revealed low activation energy, mainly due in the first case to the migration of In atoms in the Mg solid solution, and to the order-disorder transition effects in the second. This behavior was ratified by $\Delta\rho$ measurements.

Keywords: Mg-In alloy, DSC, Electrical Resistivity, DRX, Kinetic analysis

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES MG-IN (17.47 % AT. Y 38.84 % AT.) PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA.

RESUMEN

Mediante molienda mecánica y utilizando polvos de Mg y de In de alta pureza sintetizamos dos aleaciones de Mg-In: Mg 50% In (17.47%at. In) y Mg 75% In (38.84% at. In). En cada caso, la evolución del proceso de síntesis fue seguida por Difracción de Rayos X (DRX), lo cual permitió la identificación de una serie de fases metaestables Mg-In que ocurren durante el aleado. La invariabilidad de los patrones de difracción permitió fijar en 10 horas el tiempo de molienda, siendo las fases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ e $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$ y las fases InMg e InMg_3 las de mayor presencia en la aleación Mg 17.47% at In y en la aleación Mg 38.84% at In respectivamente. Las muestras compactadas y tratadas térmicamente mediante recocidos a 300 y 400°C se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por resistividad eléctrica ($\Delta\rho$). Las medidas de DSC evidencian una serie de reacciones endotérmicas acordes con lo establecido en el diagrama de fases del sistema Mg-In. Un análisis cinético sobre las reacciones correspondientes a la fase β_1 y β_2 después de un recocido a 300 °C evidencia que éstas ocurren por difusión del In en la matriz de Mg. Sin embargo, cuando el recocido es a 400 °C, por encima del límite de solubilidad de la fase β_1 en la aleación Mg 17.47% at In y β_2 para la aleación Mg 38.84% at In, las reacciones presentan una baja energía de activación en el primer caso causado por la migración de átomos de In en la solución sólida de Mg, y en el segundo caso por efectos de la transición orden-desorden presentes. Este comportamiento es ratificado por las medidas de $\Delta\rho$.

Palabras claves: Aleación Mg-In, DSC, Resistividad Eléctrica, DRX, Análisis Cinético.

1. INTRODUCTION

Mg alloys are, in general, light and resistant, conditions which confer a multiplicity of industrial uses. Some structural details, typical of Mg crystallization in the hexagonal system, are often transferred to its alloys, a premise which both allows the regulation of certain mechanical properties associated with the reduction of the number of slide planes, and affects the formability of said alloys. Some alloying elements, such as indium, help improve this condition, [1, 2]. In Mg-In alloys, the tetragonal structure of indium contributes its softness, fusibility, and malleability; and although it increases its total density, its low electrochemical activity counters the high electropositive activity of magnesium, making it less reactive and promoting the formation of intermetallic MgIn [3]. The constitution of the Mg-In alloy has been the subject of numerous studies [4-10], these works showing certain inconsistencies regarding the number of intermediate phases, solid state transformations, and peritectic reactions, particularly for In atomic concentrations in excess of 20%, [8,9]. The most common, although ambiguous, designations reported in the literature for the phases present in the Mg-In system are: Primary solid solution of In (Phase γ -tetragonal), primary solid solution of Mg (Phase α -hexagonal), intermediate disordered solid solution Mg (Phase β), Mg₃In (Phase β 1-ordered-hexagonal-L12), Mg₂In (Phase β 2-ordered-hexagonal), Mg₃In₂ (Phase β 3-D8g), Mg_{1.2}In_{2.8} (Phase γ '-L12), MgIn (Phase β '-ordered FCC-L1₀) [8], MgIn (Phase β "-ordered tetragonal-L1₀) [8], and MgIn₃ (Ordered phase γ ') [11], Mg₂In₅ (Phase β "'-

ordered orthorhombic) [12,13].

Unlike the above-referenced works, where the alloys are prepared by fusion, the work at hand involved two mechanically processed Mg alloys containing 17.47% at. and 38.84% at. In. Few references to Mg-In alloys prepared by mechanical alloying are reported in the literature. After evaluating some characteristic parameters of the constitution of several Mg alloys by this synthesis method, Liang *et al.* [14] reported that a high solubility of indium is retained in Mg at room temperature. Diffractograms of one such alloy, Mg 10% at. In, revealed the sole presence of Mg peaks since only the α solid solution of Mg was present at that concentration. For the Mg 17.47% at. In, particularly, the phase diagram of Nayeb *et al.* [8] shown in Figure 1 revealed the presence of an $\alpha + \beta$ 1 phase at low temperatures and a solid α solution between 318 °C and 495 °C, the limit of solubility being 318 °C and the corresponding $\alpha +$ liquidus region, 495 °C; whereas for the Mg 38.84% at. In, the phase diagram showed a β " + β 2 phase, a β ", the disordered β phase, and the region corresponding to $\beta +$ liquidus, at 411 °C. Our objective was to synthesize Mg-In alloys by processing them mechanically; to visualize and monitor the structural changes occurring in the alloys during the alloying process by optical microscopy and XRD; and to characterize them by both electrical resistivity and differential scanning calorimetry (DSC). A kinetic study of the transformations occurring in samples annealed at 300 °C and 400 °C, derived from the calorimetric curves, is presented.

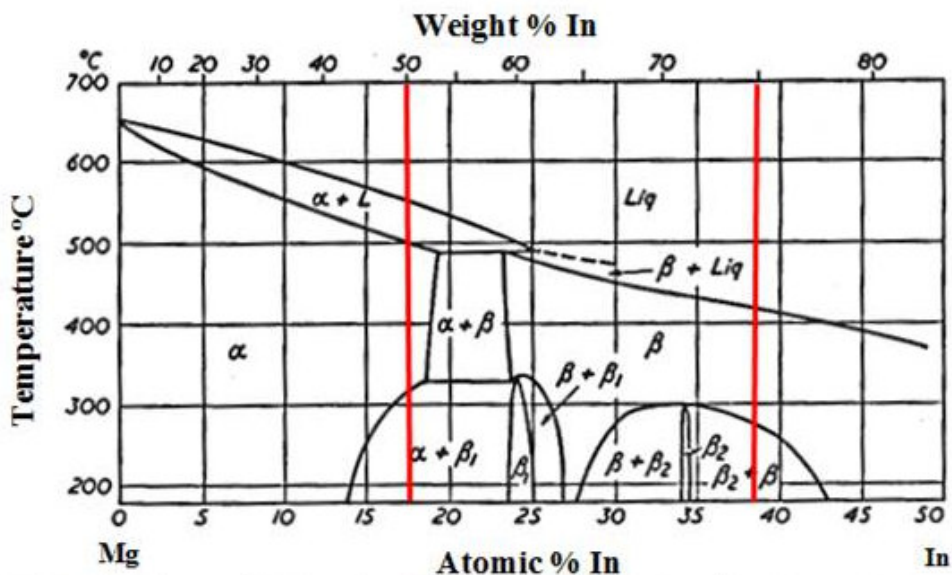


Figure 1. Phase diagram of Mg-In system [8], showing in red the location of the alloys used in the present work.

2. EXPERIMENTAL PART

Elemental Mg and In powders with a purity greater than 99.9%, manufactured by Sigma-Aldrich and RotoMetals, respectively, were used as precursor materials, the particles of the former being smaller than 200 μm and those of the latter, smaller than 1000 μm . The mechanical alloying was carried out in a FRITSCH Pulverisette 7 premium line ball mill with a rotation speed of up to 1110 rpm and a centrifugal acceleration of up to 95 g. It integrates two steel vials sealed under an argon atmosphere. Stainless steel balls were used, the ball-powder mass ratio being 1:10. In our case, to avoid overheating, the total grinding time was programmed in cycles of 1 continuous hour of grinding with 15-minute rest intervals. Power X-diffraction was performed with a Panalytical X-Pert-Pro diffractometer equipped with a PW3040/60 console and a $\text{CuK}\alpha$ radiation wavelength of 1.541874 \AA . The heat flow of the samples was measured in an extra pure argon environment using a Perkin Elmer DSC 7 calorimeter with a TAC 7/DX DSC thermal analysis controller. Samples with a diameter of 6 mm and a mass ranging between 25 and 30 mg were analyzed in aluminum sample pans. The electrical resistivity measurements were performed with a SIGMATEST 2.069 microprocessor controller in accordance with

the eddy currents method. The microstructure of the alloys was studied by setting etched samples in a diluted 5% Nital solution and observing them under an Olympus CK40M optical microscope at very short intervals of time. Electrical resistivity and DSC studies were performed by subjecting compacted and annealed samples to 400 $^{\circ}\text{C}$ and 300 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour and then quenching them in water at 3 $^{\circ}\text{C}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Optical microscopy

Once the alloys were synthesized, their homogeneity was checked by light microscopy, which allowed a detailed observation of their microstructure. Figure 2 shows two different stages of the synthesis of Mg 17.47% at. In, one right after the initial mixing of Mg and In powders; and the other after 10 hours of grinding, the homogeneity of the sample annealed at 300 $^{\circ}\text{C}$ being reached after milling. The microstructural details of the powders are also shown after compaction and annealing for 1 hour at 300 $^{\circ}\text{C}$.

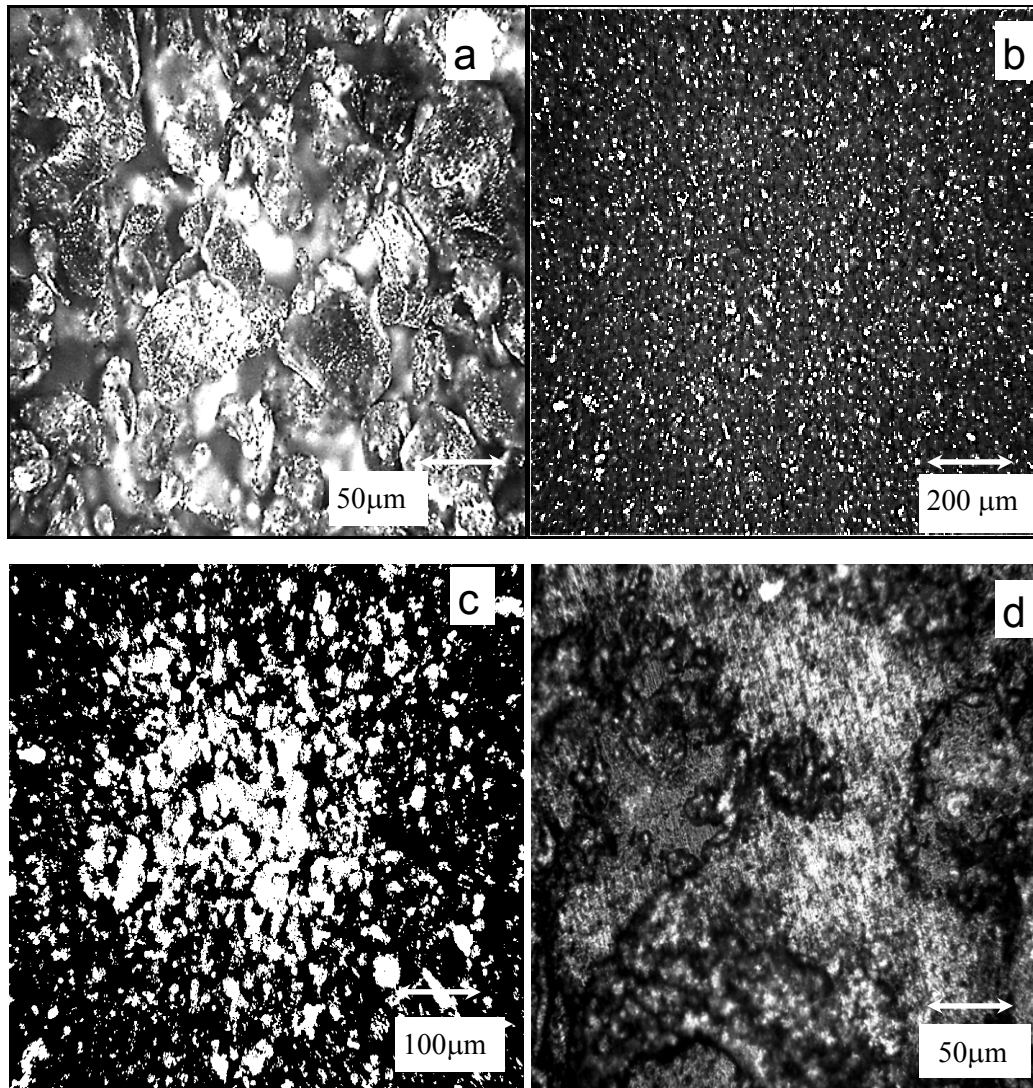


Figure 2. Optical micrographs of the Mg 17.47% at. In alloy. a. Initial mix of Mg and In powders. b. and c. Powders after 10 hours of milling at different magnifications. d. Compacted powders after 10 hours of milling. The white spots correspond to indium particles. Etching was carried out with a Nital solution at different exposure times.

Figure 3 shows two different stages in the synthesis of the Mg 38.84% at. In alloy. Figures 3a and 3b show the distribution of indium (white spots) and magnesium (dark spots) after 10 hours of milling. Figure 3c shows the microstructural details of the powders after compaction and annealing for 1 hour

at 300 °C, whereas Figure 3d shows the same alloy with elongated grains as a result of grinding, and the advance of recrystallization by subgrain formation inside the primary grains, after subsequent annealing at 300 °C.

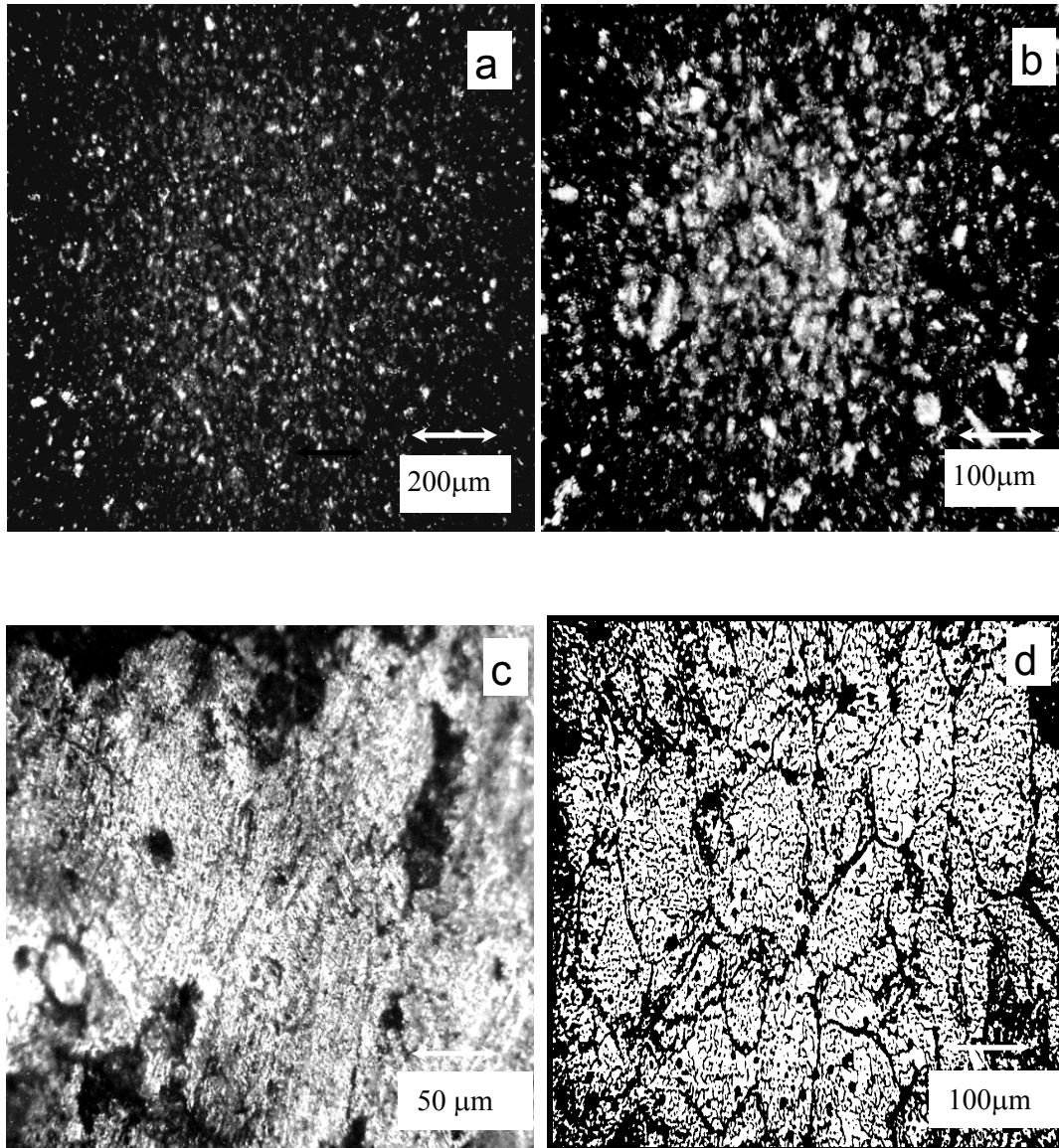


Figure 3. Optical micrographs of the Mg 38.84% at. In alloy. a. and b. After 10 hours of milling at different magnifications. c. Compacted powders after 10 hours of milling. The white spots correspond to indium particles. d. Recrystallization after different stages at 300 °C. Etching was carried out with a Nital solution at different exposure times.

3.2 X-ray diffraction study

3.2.1 Synthesis of Mg 17.47% at. In

After synthesizing the powders by mechanical alloying, the samples were subjected to X-ray diffraction. Phase identification from powder diffraction data was performed using Match! 3, a Crystal Impact software application, with $K\alpha$ radiation of Cu of $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$. Figure 4 shows the diffractograms obtained using Mg and In powders in equal mass proportions: (Mg 17.47% at. In), for different milling times (1, 5, 7, and 10

hours) with a 2θ angular variation between 20 and 80°. It shows the effect of grinding on the consolidation of the different phases present. At 1 hour of grinding a variety of peaks appeared, some tending to disappear, as in the case of 2θ values $<30^\circ$, whereas others regulated their FMW and modified their intensity. At 7 hours of milling the alloy seemed to consolidate, presenting at 10 hours only variations in both the intensity of the peaks and their FMW, but not in their position.

Some details of the respective diffractograms, which made it possible to follow the evolution of the phases during milling, are presented below.

The diffractogram corresponding to Mg17.47% at. after 1-hour milling shows the presence of unmixed pure Mg and In phases (Figure 4.a), their respective codes in the COD-Inorganic base being 96-901-3059 (hexagonal space group 194, and lattice parameters $a = 3.21470 \text{ \AA}$, $c = 5.22030 \text{ \AA}$) and 96-153-9141 (tetragonal, spatial group 139 with lattice parameters $a = 2.7889 \text{ \AA}$, $c = 4.29300 \text{ \AA}$). These patterns, selected from a group of Mg and In diffraction configurations, yielded the highest figures of merit, the main diffraction lines of these

phases corresponding to angles $2\theta = 36.55$, 34.33 , and 32.13 for Mg planes (101), (002), and (100); and $2\theta = 38.46$, 45.98 , and 42.06 , for In planes (101), (110), and (002). A separation between the positions of their peaks and those of the experimental peaks was detected. The matching process was not completed, an adjustment close to 60% having been achieved with the selected phases, leaving only the indium line corresponding to plane (101) slightly invariable in position ($\Delta 2\theta \sim 0.054^\circ$). The phases with the greatest presence in this milling stage were $\text{In}_{0.212} \text{Mg}_{1.788}$, $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$, MgO, Mg_3In , Mg, InMg, In, In_2MgO_4 , and In_2O_3 .

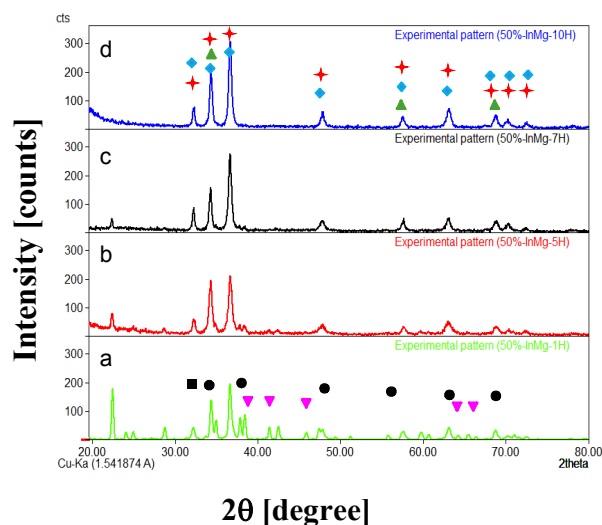


Figure 4. Diffractogram of the Mg 17.47% at. In alloy at different milling times: a: 1 hour; b: 5 hours; c: 7 hours; d: 10 hours. \star In 0.144 Mg 1.856 ; \blacklozenge In 0.212 Mg 1.788 ; \blacktriangle InMg₃ ; \bullet Mg ; \blacktriangledown In.

The experimental pattern also shows that the three largest peaks were located at 36.65° , 22.45° , and 34.37° , the interplanar distance of the first being 2.4499 \AA , adjusted to phases $\text{In}_{0.212} \text{Mg}_{1.788}$, $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$, and Mg O, Mg; that of the second, 3.9573 \AA , not matched; and that of the third, 2.6068 \AA , adjusted to phases $\text{In}_{0.212} \text{Mg}_{1.788}$, $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$, and In Mg₃, In Mg. The crystallite average sizes associated with the three above-referenced most important peaks, as estimated from the Scherrer formula [15], were 112.23 nm , 73.82 nm , and 52.03 nm , respectively. This formula does not consider the lattice strain present in the powder, its construct constituting a simple analysis which overestimates the real size of the crystallites [16, 17]. Considering that the synthesis of the alloy was incomplete, the

processes of indexing and refining parameters at this stage did not yield reliable results.

The phases with the greatest presence after 5 hours of milling (Figure 4.b) were: $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$, Mg, MgO, In, In Mg₃, MgO (2), and InMg, comprising a peak area of 60%, identified above, 80% of which, in turn, made up of $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$ and Mg phases. The crystallite sizes deduced from the three most important peaks were 113.1 nm for the main peak, located at $2\theta = 36.69^\circ$ matched to the $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$ phase; 31.70 nm for the second peak at angular position $2\theta = 34.33^\circ$ matched to phases $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$, Mg, In Mg₃, and In Mg; and 57.9 nm for the peak located at 22.42° , not matched to any of the phases indicated. The presence of phases different

from those obtained in the previous diffractogram indicated an ongoing developing process.

For 7 hours of milling (Figure 4.c), the majority of phases corresponded to $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, InMg_3 , MgO , In , Mg , and $\text{In}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}$, representing 75% of identified peaks, phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ and $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$ covering 90% of them. At this stage the crystallite sizes deduced from the three most important peaks were 32.36 nm for the main peak

located at $2\theta = 36.79^\circ$ matched to phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, MgO , In , and $\text{In}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}$; 39.21 nm for that at angular position $2\theta = 34.43^\circ$ matched to phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, and InMg_3 ; and 74.52 nm for the one located at 32.39° , matched to phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, and InMg_3 . DICVOL indexing reproduced the same rhombohedral phase obtained after 5 hours of grinding.

Table 1. Size of crystallites for different peaks estimated from the Scherrer formula [15] for Mg 17.47% at. In obtained after 10 hours of milling. The lattice strain present in the powder is not considered [16, 17].

2θ / degree	d / Å	I/I0	Phases	Crystallite size / nm
36.734	2.447	1000.0	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, MgO , In	34.73
34.421	2.606	658.5	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, InMg_3 , InMg	37.89
32.334	2.769	225.2	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$	81.47
63.196	1.471	196.4	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$	-
47.936	1.898	173.7	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, In	25.36
68.879	1.363	139.1	$\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$, $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, InMg_3 , In , InMg	30.42

The details of the diffractogram obtained after 10 hours of grinding are shown in Figure 4.d. That figure shows nine diffraction peaks suitably matched to pattern $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$. The Mg appearing as a pure phase for lower milling times disappeared as such and was integrated to dominant phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ and $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$, these in turn representing 93.15% of the total of peaks matched. The size of crystallites evaluated by the Scherrer formula for the steeper peaks is shown in Table 1, with an average value of 41.974 nm.

Indexing by using DICVOL and considering all the important peaks provided two crystalline structures with a high figure-of-merit. The first one crystallized in the hexagonal system, with lattice parameters $a = 3.19938 \text{ \AA}$ $c = 5.20922 \text{ \AA}$ and equal volume 46.18 \AA^3 , with an average discrepancy of 1.142×10^{-4} and an angular error of 0.01047° . Table 2

shows the crystallographic details of this phase (Miller indices and interplanar distances, expanded directly from the experimental patterns and calculations).

The difference in lattice parameters of the phase indexed with phase $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ was $\Delta a = -9.2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ and $\Delta c = -3.58 \times 10^{-3} \text{ \AA}$; while the difference with phase $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$ was $\Delta a = 3.19 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ and $\Delta c = -5.38 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. This phase corresponded, within its experimental margin, with phases $\text{In}_{0.144}\text{Mg}_{1.856}$ and $\text{In}_{0.212}\text{Mg}_{1.788}$.

The second high figure-of-merit structure calculated by DICVOL was orthorhombic, with lattice parameters $a = 5.20930 \text{ \AA}$, $b = 3.19952 \text{ \AA}$, $c = 2.777039 \text{ \AA}$ and volume $= 46.17 \text{ \AA}^3$, with an average discrepancy of 1.032×10^{-4} and an angular error of 0.009634° . The crystallographic details of this phase are shown in Table 3. It is worth noticing that this

structure failed to match the experimental peak corresponding to plane (1 2 1), a failure which would condition the possibility of considering it

with certainty as a new phase for the alloy despite the remarkable coincidence of two of its parameters with those of most phases previously indexed.

Table 2. Indexing of the hexagonal highest figure-of-merit phase for the Mg 17.47% at. In alloy after 10 hours of milling.

<i>h k l</i>	$d_{OBS}/\text{Å}$	$d_{CAL}/\text{Å}$	$2\theta_{OBS}/\text{degree}$	$2\theta_{CAL}/\text{degree}$
1 0 0	2.769	2.771	32.332	32.311
0 0 2	2.606	2.605	34.418	34.434
1 0 1	2.447	2.446	36.732	36.740
1 0 2	1.898	1.898	47.932	47.937
1 1 0	1.599	1.599	57.620	57.623
1 0 3	1.472	1.471	63.190	63.197
1 1 2	1.363	1.363	68.872	68.883
2 0 1	1.339	1.339	70.323	70.315
0 0 4	1.302	1.302	72.611	72.595

Table 3. Indexing of the orthorhombic phase of highest merit for the Mg 17.47% at. In alloy after 10 hours of milling

<i>h k l</i>	$d_{OBS}/\text{Å}$	$d_{CAL}/\text{Å}$	$2\theta_{OBS}/\text{degree}$	$2\theta_{CAL}/\text{degree}$
0 0 1	2.769	2.770	32.332	32.315
2 0 0	2.606	2.605	34.418	34.433
1 0 1	2.447	2.446	36.732	36.744
2 0 1	1.898	1.898	47.932	47.940
0 2 0	1.599	1.599	57.620	57.620
3 0 1	1.476	1.471	63.190	63.199
2 2 0	1.363	1.363	68.872	68.880
1 0 2	1.339	1.339	70.323	70.325
1 2 1	1.339	--	70.315	--
4 0 0	1.302	1.302	72.611	72.594

3.2.2 Synthesis of Mg 38.84% at. In alloy

The diffraction procedure for Mg 38.84% at. In was similar to that of the previous case. Diffraction studies were carried out at different milling times, all of them showing a tendency towards consolidation after 10 hours. In the intermediate stages, the peaks of greater intensity were located at $2\theta < 45^\circ$, mainly a result of competition between Mg, In, and MgO phases; and to a lesser degree, of that between In and Mg compounds. Figure 5 shows the diffractograms obtained using Mg and In powders in equal 25-75 mass proportions: (Mg 38.84% at. In), for different milling times (5, 7, and 10 hours) with a 2θ angular variation between 20° and 80° .

Figure 5 shows up to 16 consolidated peaks obtained after 10 hours of milling, predominantly conjoined with the InMg phase (phase β'') (P 4 / mmm, tetragonal, $a = 4.5800 \text{ Å}$ $c = 4.3920 \text{ Å}$),

covering 58.2% of the total peak area, the other phases present being In Mg₃ (F m -3m, cubic, $a = 4.5130 \text{ Å}$) and In_{0.144} Mg_{1.856} (P 63 / mmc, hexagonal, $a = 3.2003 \text{ Å}$ $c = 5.2128 \text{ Å}$), comprising 15.8 and 6.5%, respectively, for a total of 80.5% of covered area after Reitveld refinement. The average crystal size deduced from the highest intensity peaks is shown in Table 4, commanding an average value of 33.6014 nm.

DICVOL indexing of the strongest peaks provided two high figure-of-merit crystalline structures: The first one, a tetragonal arrangement with lattice parameters $a = 4.575295 \text{ Å}$, $c = 4.38050 \text{ Å}$, volume = 91.6984 Å^3 , with an average discrepancy of 1.815×10^{-04} and an angular error of 0.01482° . The lattice parameters of this structure differed from those reported for the MgIn phase $\Delta a = -4.705 \times 10^{-3} \text{ Å}$ and $\Delta c = -1.15 \times 10^{-2} \text{ Å}$, thus evincing its reality.

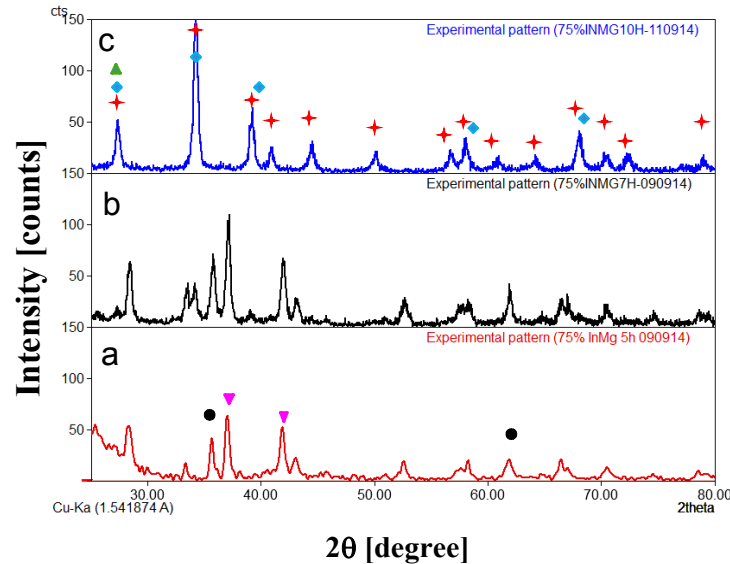


Figure 5. Diffractogram of the Mg 38.84% at. In alloy at different milling times: a: 5 hours; b: 7 hours; c: 10 hours.

★ In Mg ; ◆ InMg₃; ▲ In 0.144 Mg 1.856; ● Mg ; ▼ In.

The second structure crystallized out in the orthorhombic system, with lattice parameters $a = 9.14627 \text{ \AA}$, $b = 4.57728 \text{ \AA}$, $c = 4.38466 \text{ \AA}$, and volume = 183.56 \AA^3 , with an average discrepancy of 1.866×10^{-04} and an angular error of 0.01589° . Table 5 shows the crystallographic details of this phase; to wit, Miller indices and interplanar distances taken directly from both the experimental and the calculated patterns.

The parameters of this phase contrasted with those obtained for the matching phases, which after Rietveld refinement [18] reflected the values shown

in Table 6. The same table also shows the Miller indices corresponding to both the greater intensity reflection plane of the new phase and the dominant phases of the alloy.

The XRD analysis evinced the coexistence of two phases for the Mg 17.47% at. In alloy, to wit: $\text{In}_{0.144} \text{Mg}_{1.856}$ and $\text{In}_{0.212} \text{Mg}_{1.788}$; and the presence of the MgIn phase for the Mg 38.84% at. In, the existence of a second orthorhombic phase being feasible.

Figure 6 shows the diffractograms fitted by using Rietveld refinement for the two alloys under study.

Table 4. Size of crystallites for different peaks obtained from the Scherrer formula [15] for Mg 38.84% at. In alloy. The lattice strain present in the powder is not considered [16,17].

$2\theta/\text{degrees}$	$d/\text{\AA}$	I/I_0	Phases	Crystallite size /nm
34.444	2.604	1000.0	In Mg, In Mg ₃ In _{0.144} Mg _{1.856}	29.10
39.395	2.287	358.9	In Mg, In Mg ₃	25.66
27.569	3.236	301.2	In Mg	42.18
68.234	1.375	207.8	In Mg	26.44
44.665	2.029	169.8	In Mg	25.21
41.107	2.196	136.3	In Mg	25.39
58.235	1.584	126.5	In Mg	61.23

Table 5. Indexing the higher figure-of-merit orthorhombic phase for the Mg 38.84% at. In alloy after 10 hours of milling.

<i>h k l</i>	<i>d_{OBS}/ Å</i>	<i>d_{CAL}/ Å</i>	<i>2θ_{OBS}/ degrees</i>	<i>2θ_{CAL}/ degrees</i>
0 0 1	4.380	4.385	20.274	20.253
2 1 0	3.236	3.235	27.569	27.572
2 1 1	2.604	2.603	34.444	34.452
0 2 0	2.287	2.289	39.395	39.371
3 1 1	2.196	2.196	41.107	41.101
0 2 1	2.029	2.029	44.665	44.665
2 1 2	1.813	1.815	50.319	50.275
4 2 0	1.618	1.618	56.906	56.927
5 1 1	1.584	1.584	58.235	58.251
4 2 1	1.517	1.518	61.077	61.061
6 1 0	1.446	1.446	64.434	64.423
2 3 1	1.375	1.374	68.234	68.240
2 1 3	1.332	1.332	70.704	70.734
3 3 1	1.303	1.303	72.571	72.562
2 3 2	1.208	1.208	79.291	79.326

Table 6. Comparison of parameters of the new phase and related phases. The reflection planes shown correspond to the peak of greatest intensity in the diffractograms under study.

Phase	Structure	2θ	<i>h k l</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>
New	Orthorhombic	34.452	2 1 1	9.1463	4.5773	4.3847
InMg	Hexagonal	34.38	1 1 1	4.580	4.5800	5.3920
InMg ₃	Cubic	34.39	1 1 1	4.5130		
In _{0.144}	Hexagonal	34.38	0 0 2	3.1962	3.1962	5.2146
Mg _{1.856}						

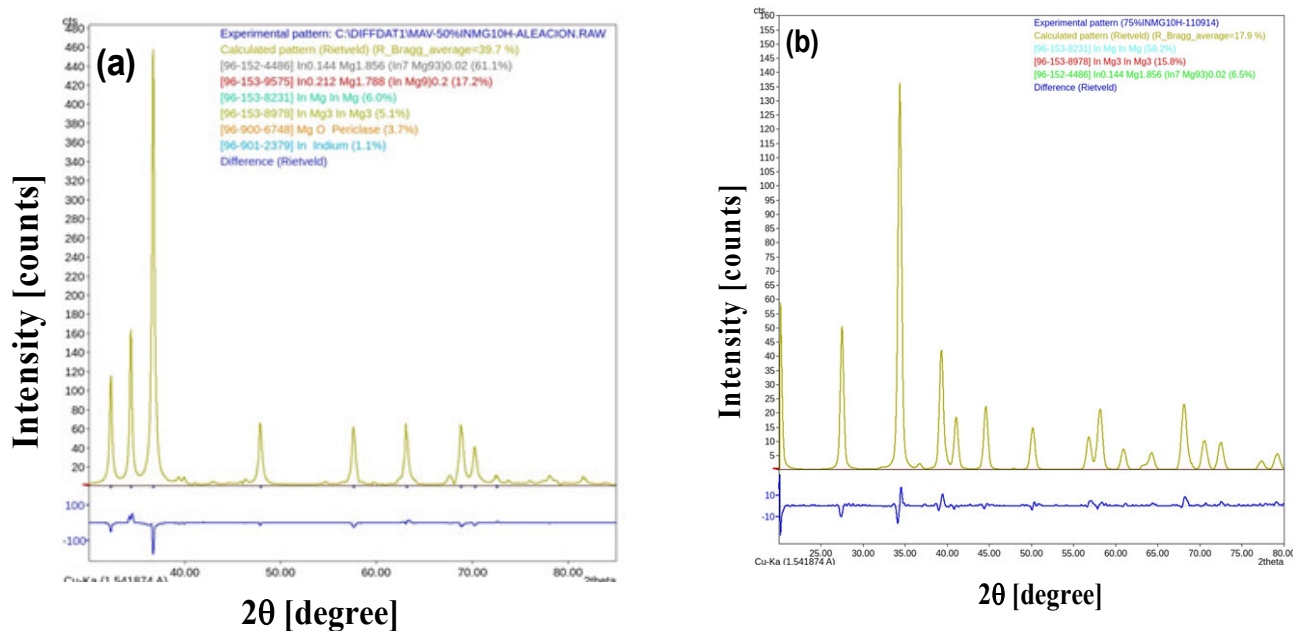


Figure 6. Diffractogram of a) Mg 17.47% at. In alloy and b) Mg 38.84% at. In alloy at 10 hours of milling, showing the Rietveld refinement (—) and the difference between experimental and Rietveld refinement (—).

The indices for each of the phases identified after refinement are:

For Mg 17.47% at. In: In₇ Mg₉₃ 0.02(In0.144Mg1.856): 61.1%, In Mg₉ 0.2

(In0.212Mg1.788): 17.2%, In Mg (In Mg): 6.0, InMg₃ (In Mg₃): 5.13%, Periclase (Mg O): 3.7%, Indium (In): 1.1%.

For Mg 37.8% at. In: In Mg (In Mg): 58.2%, In Mg₃ (In Mg₃): 15.8%, In₇ Mg₉₃ 0.02 In0.144 Mg1.856): 6.5%.

3.3 Calorimetric study

3.3.1 Analysis of thermograms

Once synthesized, the alloys were compacted into discoidal pellets with a 6 mm diameter and a mass between 25 mg and 30 mg. To reduce the residual grinding stress and subsequent compaction, the samples were annealed for 1 hour at 400 °C, which placed them in the domain of phase α (Mg) for the alloy containing 17.47% at. In; and in the domain of the disordered β -phase, for the Mg 38.84% at. In alloy. Similarly, annealing other samples at 300 °C placed them in the $\alpha + \beta_1$ region and at the limit of the ordered β'' phase, respectively. The calorimetric study was carried out from 25 °C to 400 °C at different heating ϕ rates with the intention of having access to the kinetic parameters of the reactions. The precise temperature range where each structural transformation occurred was determined from the derivation of the measured heat flow with respect to the temperature. Each endothermic or exothermic transformation is represented by a peak or valley on the heat flow curve, mathematically implying a starting point, another point of arrival, two points of inflection, and a maximum (or a minimum in the case of a depression). If the reaction were a peak, its derivative would present a maximum and a minimum respectively associated with the points of inflection of the reaction (or the opposite if it is a

valley), the maximum value of the reaction being found at the temperature where the line joining the beginning and end of the derivative intersects that between the maximum and minimum of said curve.

Figure 7 shows the heat flow derivative with respect to the temperature in a Mg 17.47% at. In alloy sample annealed for 1 hour at 300 °C and quenched in chilled water ($\sim 3^\circ\text{C}$) for different heating rates. This Figure shows that in this case, only two important endothermic transformations took place, which were displaced as the rate of heating increased. The figure shows an incipient exothermic fluctuation at the beginning of the first transformation. This non-normalized fluctuation was apparently more important for the highest heating rates and could be a consequence of the humidity adsorbed on the sample. Table 7 shows the details obtained for each of the samples studied. The temperature range column indicates the temperature corresponding to the start of the transformation for the curve with the lowest heating rate (5°C min^{-1}) and the end temperature of the reaction taken from the curve with the highest one ($40^\circ\text{C min}^{-1}$), thus defining the temperatures at both ends of the range where reactions occurred for the different heating rates used.

Considering the Mg-In phase diagram of Nayeb et al. [8], two endothermic transformations can be inferred to have occurred for the Mg17.47 at. In alloy annealed at 300 °C, the first one corresponding to the dissolution of phase β_1 ; and the second, located just at the solubility limit of the alloy for said concentration, corresponding to the $\alpha + \beta_1 \rightarrow \alpha$ transition. Phase β_1 was detected for the same alloy when annealed at 400 °C, but the temperature range of coexistence for this phase (77°C) was much higher than that reported for the sample annealed at a lower temperature. A transformation, not visible in the previous case and only important for the lower heating rates, appeared within a 27°C temperature range.

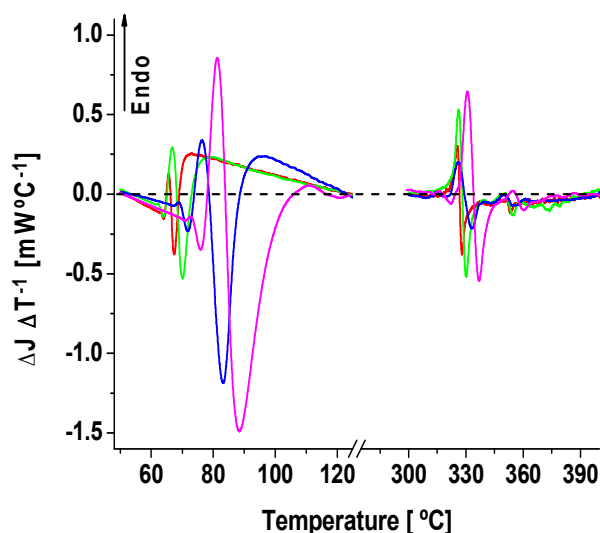


Figure 7. Heat flow derivative with respect to temperature vs. temperature for a Mg 17.47% at. In alloy sample annealed for 1 hour at 300 °C and measured at different heating rates (ϕ). —: 5 °C min⁻¹; —: 10 °C min⁻¹; —: 20 °C min⁻¹; —: 40 °C min⁻¹

Two endothermic transformations tending to overlap and followed by one of undefined behavior, perhaps due to its proximity to the α + liquidus limit (indicated in the table as endothermic), appeared for the temperatures within the solubility limit range. For the Mg 38.84% at. In annealed at 300 °C, only one endothermic transformation was detected in the region where Nayeb et al. [8] report the presence of $\beta'' + \beta_2$. No significant thermal response was detected at higher temperatures.

Four endothermic transformations, generally preceded by an incipient exothermic fluctuation, were detected for the same alloy annealed at 400 °C. The first one, with a temperature range of 59 °C, was framed within the limits of the biphasic $\beta'' + \beta_2$ region. The second, between 319 °C and 331 °C and above this biphasic region, corresponded to phase β'' . The third transformation, between 326 °C and 347 °C, which tended to overlap with the second and coincided with the metastable region represented by Nayeb et al. [8] with dashed lines, was associated with the β'' to β order-disorder transition phase. The fourth transformation corresponded to the disordered β phase.

3.3.2.- Kinetic analysis

A brief study of the better-defined structural transformations obtained in this calorimetric study is now presented in order to showcase details of the kinetics of phase formation and the mechanisms promoting it. We selected the first reaction of the four cases depicted in the table, corresponding to the formation of phase β_1 in the Mg17.47% at. In and of phase β_2 in the Mg38.84% at. In alloys. We followed the methodology used by Luiggi [19] and by Luiggi et al. [20, 21], as depicted below.

1. In order to ascertain whether the heat flow curve as a function of temperature represented a monophasic or a multiphasic reaction, the plots experimentally obtained were individually deconvolved.

2. The activation energy of the process was determined by isoconversion, a calculation expandable from the Kissinger relation if the pair (ϕ , T_{max}) is known, which generated a unique activation energy value; or by calculating the transformed fraction as a function of the temperature from the heat flow vs. the temperature curve.

Table 7. Range of coexistence of the different transformations present in the thermograms measured by DSC

<i>Samples</i>	<i>Anneal Temperature</i>	<i>Number of Reactions</i>	<i>Temperature Range /°C</i>	<i>Transformation type</i>
Mg 17.47% at. In	300°C	2	64.42-95.67 (31.25)	Endothermic
			319.00-346.34 (27.34)	Endothermic
Mg 17.47% at. In	400°C	5	67.08-144.34 (77.26)	Endothermic
			151.58-178.97 (27.39)	Endothermic
			304.25-323.67 (19.42)	Endothermic
			323.25-335.00 (11.75)	Endothermic
			346.16-385.73 (39.57)	Endothermic
Mg 38.84% at. In	300°C	1	64.42-95.00 (30.58)	Endothermic
Mg 38.84% at. In	400°C	4	64.83-123.67 (58.84)	Endothermic
			319.00-331.28 (12.28)	Exothermic
			326.03-347.00 (20.97)	Exothermic
			371.02-398.17 (27.15)	Endothermic

From this curve, the values of the transformed fraction were fixed and the pair (ϕ , T) was obtained for each transformed fraction. The first method is a particular case of the second when $T = T_{max}$. We were thus able to have access to the activation energy variation as a function of the transformed fraction.

3. Once the activation energy was known, we proceeded to evaluate the characteristic parameters of the kinetics by defining a kinetic model, in our case, the truncated Sestak-Berggren model [22,23].

a. Application to the Mg 17.47% at. In alloy

Figures 8.a and 8.b show the heat flow as a function of temperature for the Mg 17.47% at. In alloy, annealed for 1 hour at both 300 °C and 400 °C for different heating rates in the temperature range corresponding to the first reaction. The kinetics resulting from the deconvolution for the sample annealed at 400 °C are also shown.

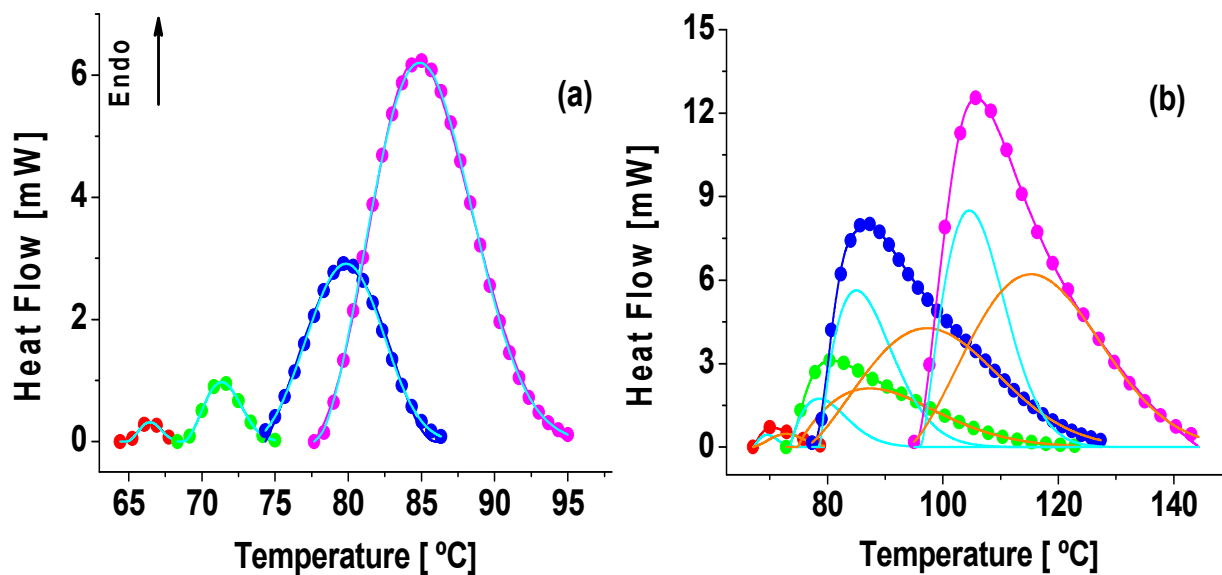


Figure 8. Heat Flow vs. Temperature for an Mg 17.47% at. In alloy using different heat rates. ●: 5°C min⁻¹, ●: 10°C min⁻¹, ●: 20°C min⁻¹, ●: 40°C min⁻¹. —: First reaction, —: Second reaction. a) Annealing at 300 °C. b) Annealing at 400 °C

Figure 8 shows transformations occurring by diffusion, although a noticeable annealing effect on the heat flow is also shown. Annealing at 400 °C generated for this transformation a temperature range much higher than that shown in samples annealed at 300 °C. The figures are different. The first one represents a single reaction within the deconvolution range applied using Weibull transfer functions with $R2 \geq 0.99$. The second depicts at least two reactions, under the same calculation conditions, to reach the same value of R2 when the sample was annealed for 1 hour at 400 °C. The explanation for this behavior is that the 300 °C annealing allowed the formation of phase β_1 , which following quenching, dissolved endothermically as the temperature increased, typified in our results as a single reaction. Annealing the alloy at 400 °C, on the other hand,

initially generated the appearance of a solid solution α , with the subsequent precipitation of β_1 (previously described as incipient) occurring after quenching, followed by an important endothermic transformation that decomposed into two reactions upon deconvolution via a Weibull transfer function, the first one in agreement with that shown in the previous reaction (β_1); and the second, also in the $\alpha + \beta_1$ region, possibly corresponding to an atomic rearrangement of that phase.

b. Application to the Mg 38.84% at. In alloy

Figures 9.a and 9.b show the heat flow as a function of temperature for the Mg 38.84% at. In alloy under the same conditions as those shown in Figure 6.

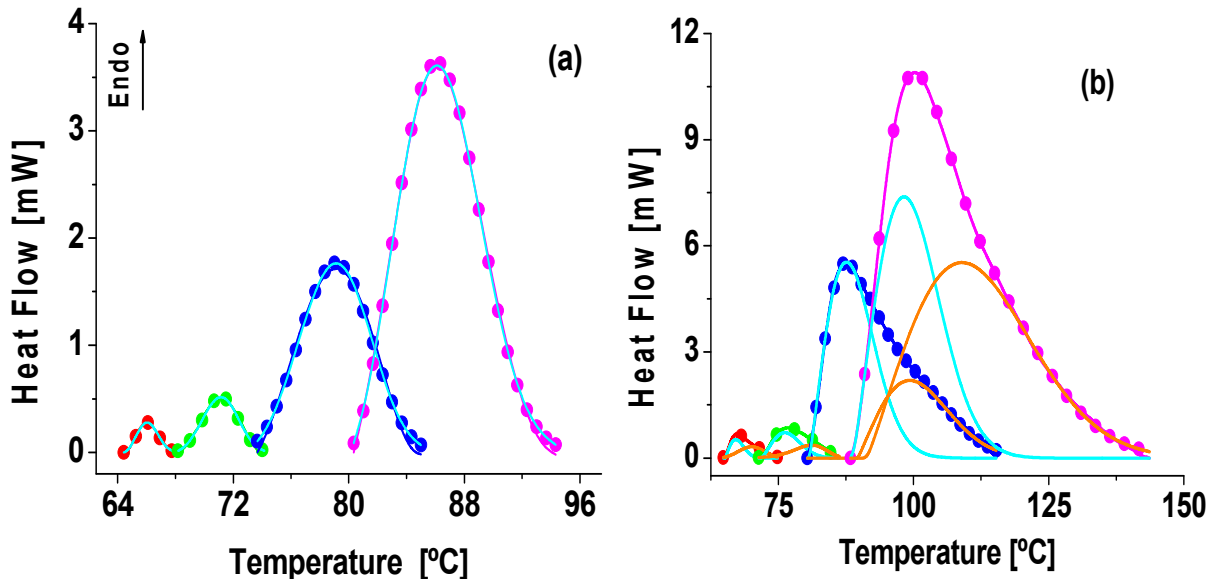


Figure 9. Heat Flow vs. Temperature for a Mg 38.64% at. In alloy using different heat rates. ●: 5°C min⁻¹, ●: 10°C min⁻¹, ●: 20°C min⁻¹, ●: 40°C min⁻¹. —: First reaction. —: Second reaction. a) Annealing at 300°C. b) Annealing at 400 °C.

The results shown in Figure 9 resemble both the behavior and aspect of those of Figure 8; to wit, a single reaction for annealing at 300 °C and a double reaction for annealing at 400 °C. There were, however, particular differences in intensity and peak locations for each heating rate. For this alloy, annealing at 300 °C promoted the formation of phase β_2 , while quenching and subsequent heating prompted its dissolution, as depicted in Figure 7.a, by means of a single reaction. Annealing at 400 °C, however, promoted the formation of the disordered β phase. Quenching and subsequent heating yielded an asymmetric curve at the beginning, which by deconvolution, generated two reactions: the first one, in agreement with the dissolution of phase β_2 ; and the second, possibly associated with the atomic rearrangement accompanying that phase's ordering process as it moved from the disarray of phase β to the region of coexistence of the ordered β'' and β_2 phases.

3.3.3 Kinetic parameters

The evaluation of the kinetic parameters was performed in accordance with the previous work of Luiggi et al. [19-21]. First, we estimated the apparent activation energy using Luiggi's Equation (1) [24]:

$$\ln\left(\frac{T^N}{\phi}\right) = C + \frac{Q}{RT} \quad (1)$$

This relationship agrees with the Kissinger Equation [23] when $T = T_{max}$ and $N = 2$. The pairs (T_{max}, ϕ) are taken directly from Figures 8 and 9. Figure 10 shows the Kissinger graphs for both alloys.

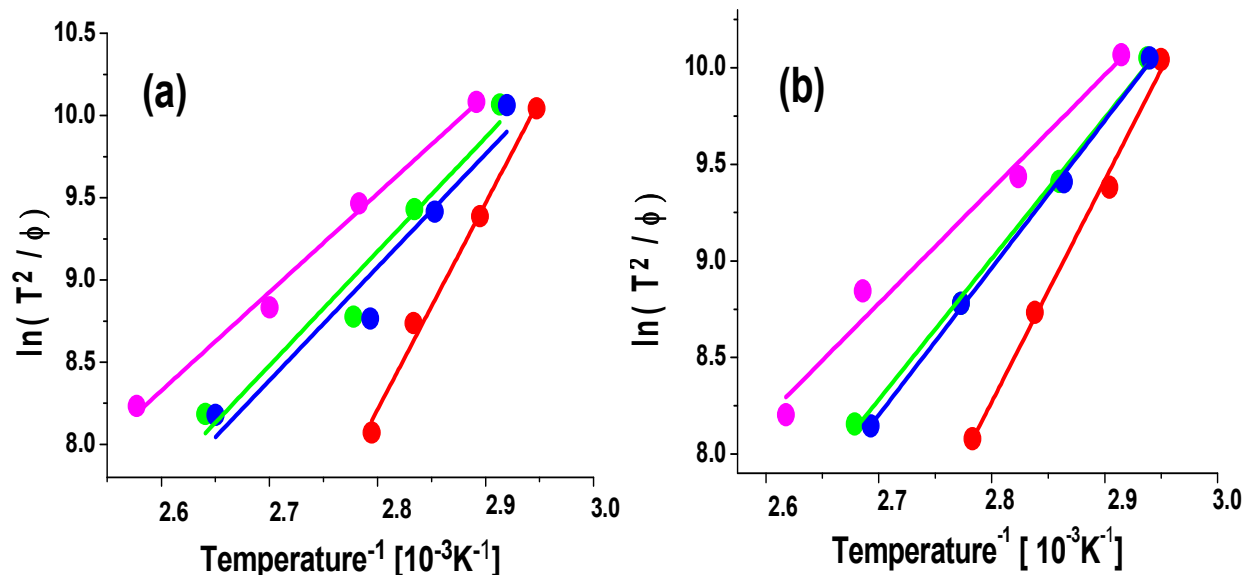


Figure 10. Kissinger plots showing the linear fitting of the pairs (ϕ , T_{max}) as a function of the temperature inverse. a. Mg 17.47% at. In b. Mg 38.64% at. In. —: Samples annealed at 300 °C. —: Samples annealed at 400 °C (As Original); —: Samples annealed at 400 °C (First reaction); —: Samples annealed at 400 °C (Second reaction).

The linearity shown in these figures points to a thermally activated process, diffusive in character, that associates each reaction with each straight line. The departure from linearity in every case results in an error on the slope of said lines. Table 8 shows the activation energy values obtained from this figure. In the case of annealing at 400 °C, the result generated using the original thermogram, without deconvolution, is also shown. The reader will be keen to notice that the value of the reported activation energy Q is framed between the Q values obtained from the deconvolved reactions.

To finalize this kinetic study, and in agreement with ITAC guidelines [24] regarding its validity, we evaluated the kinetic triplet by following the methodology described by Luiggi et al. [21, 22].

Well acquainted with the values of Q and using the truncated Sestak-Berggren kinetic function [20,21], we proceeded to fit the experimental or deconvolved data to the following relation:

$$\ln \left[\frac{\Delta H \phi}{A(1-\alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln A_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

where ΔH represents the heat flow; A , the area under the heat flow curve; A_0 , the Arrhenius pre-exponential factor; α , the conversion extension or transformed fraction; and n and m , the Sesták-Berggren parameters.

Maintaining the value of Q within the range of error established in Table 8, the values of both n and m were made to vary until Equation (2) became linear. Any pair (n , m) generating a Q value in that range would be considered valid. Table 9 shows the results obtained after applying linear regression. The table shows the value of the activation energy reproduced in the regression, Q_{SB} , as well as Sesták-Berggren coefficients n and m , the Arrhenius prefactor A_0 , and the correlation coefficient R^2 .

Table 8. Activation Energy (Q) deduced from Fig. 9.

Alloy	Annealing Temperature /°C	Reaction/ Phase	Q /kJ
Mg 17.47 % at. In	300	One phase / β1	104.51 ± 6.56
		As Original	57.62 ± 8.56
	400	First / β1	57.20 ± 9.98
		Second	49.80 ± 2.85
Mg 38.64 % at. In	300	One phase /β2	95.37 ± 4.82
		As Original	59.38 ± 2.04
	400	First / β2	49.14 ± 4.56
		Second / β''	63.36 ± 1.63

Table 9. Kinetic parameters deduced from the combination of the isoconversion method and the Sestak-Berggren model for the different reactions. In column 3 (Alloy / Temper / Reaction (A, T, R)) : First refers to alloy (1: Mg 17.47% In; 2: Mg 38.64% In); Second refers to annealing (1: at 300°C; 2: at 400 ° C); and Third refers to reaction (0: Non-deconvolved original; 1: First reaction; 2: Second reaction)

$Q_{SB} / kJmol^{-1}$	$\Phi / ^\circ Cmin^{-1}$	Alloy/ Temper/ Reaction	n	M	Q / kJmol ⁻¹	A0(min ⁻¹)	R ²
105.2637	5		0.725	0.555	104.51 ± 6.6	4.3312E15	0.9590
107.4772	10	1	0.790	0.535		1.6315E15	0.9790
100.2196	20	1	0.725	0.460		1.2382E13	0.9979
99.6768	40	1	0.960	0.480		2.8023E12	0.9986
60.3852	5	1	0.730	0.225		7.1323E7	0.9078
60.3698	10	1	1.175	0.030		5.0061E6	0.9913
60.1410	20	2	1.145	0.000	57.62 ± 8.56	1.4380E6	0.9798
60.4270	40	0	1.135	0.120		3.5825E5	0.9642
59.6293	5		0.880	0.500		1.6330E8	0.9978
55.2731	10	1	1.010	0.835	57.20 ± 9.98	3.8504E6	0.9998
54.6664	20	2	1.050	0.350		8.5318E5	0.9996
55.4943	40	1	0.995	0.430		2.2417E5	0.9997
48.8935	5	1	0.880	0.575		1.8784E6	0.9999
49.2413	10	2	1.525	0.385	49.80 ± 2.85	1.6695E5	0.9999
50.4438	20	2	1.020	0.320		5.5159E4	0.9962
50.3947	40		0.985	0.360		1.3221E4	0.9964
99.9024	5	2	0.800	0.625		7.6008E14	0.9984
98.9168	10	1	0.795	0.655	95.37 ± 4.82	9.4535E13	0.9992
93.9479	20	1	0.835	0.480		1.9232E12	0.9990
93.0224	40		0.910	0.525		3.2313E11	0.9993
60.2035	5		0.800	0.250		1.1359E8	0.8314
60.4051	10	2	0.750	0.325	59.38 ± 2.04	2.3224E6	0.9206
60.4532	20	2	1.005	0.065		2.2271E6	0.9501
60.4457	40	0	1.220	0.135		5.0049E5	0.9755
49.2040	5		0.875	0.515		5.8682E6	0.9874
51.4221	10	2	1.650	0.505	49.14 ± 4.56	2.5559E6	0.9993
49.5936	20	2	0.955	0.460		1.7877E5	0.9998
47.0636	40	1	0.970	0.460		1.8740E4	0.9997
64.4588	5	2	0.760	0.605		6.0034E8	0.9978
63.2744	10	2	0.695	0.705	63.36 ± 1.63	4.7007E6	0.9989
64.4521	20	2	0.915	0.335		7.9011E6	0.9888
62.2726	40		1.135	0.275		6.9686E5	0.9973

The scant information in the literature regarding the kinetic parameters of this alloy further complicates the interpretation of the results obtained.

In Mg-In alloys whose heat of mixing is negative, the formation of phases occurs by interdiffusion of their components, thus establishing a competition between the phases in formation [14]. This effect is enhanced by milling, which destabilizes the intermetallics present and leads to the formation of extensive solid solutions or amorphous phases [27]. In particular, this fact has generated much ambiguity about the identification of phases, mainly in indium-loaded alloys.

We know, however, that the activation energy for the diffusion of In in Mg is 118.83 kJ/mol in the temperature range between 472 °C and 610 °C [28, 29]. The activation energy for the self-diffusion of Mg, between 467-635 °C, varies between 134.72 and 135.98 kJmol⁻¹ [30], while the self-diffusion energy of In between 44 and 144 °C, is $Q = 78.24 \text{ kJmol}^{-1}$. Under this premise we can conclude that the first and only transformation, detected for both alloys annealed at 300 °C, occurred predominantly by diffusion of In in the Mg matrix; not so for either alloy annealed at 400 °C, where both the first and second transformation detected occurred by a combination of mechanisms, possibly by the migration of atoms of indium in Mg, and by the self-diffusion of indium in the rich regions of In as detected in the initial micrographs.

This table also highlights:

1. The values of activation energy QSB obtained by fitting are always within the range of error obtained by isoconversion.
2. The pair (n, m) that defines the kinetic function for the same alloy, the same annealing, and the same reaction tended to have similar values within an error range for the different ϕ values considered. Some exceptions in the Alloy / Temper / Reaction column (A, R, T) were observed in: (1, 2, 0) at 5 °C min⁻¹, (1,2,2) at 10 °C min⁻¹, (2, 2, 1) at 10 °C min⁻¹, as were dispersed values in (2, 2, 2). However, since n is an exponent of a growing function, and m an exponent of a decreasing one, both n and m generally tended to be preserved for the same (A, R, T) values and within the respective margin of error.
3. The values of A0 for the reactions following annealing at 300 °C were much higher than those

reported for the reactions generated after annealing at 400 °C.

4. Finally, the goodness of fit of the calculation, regulated by the value of R², indicates fairly accurate results. The greatest deviation from this good behavior (R² = 0.8314) was obtained for the alloy Mg 38.84% annealed at 400 °C and calculated from the non-deconvolved or original data. It is worth noting that overall, all calculations performed on original data are less accurate than those performed on deconvolved data.

3.4 Study of electrical resistivity

Electrical resistivity measurements were performed, as in the case of calorimetry gauging, on compacted samples subjected to 1 hour of annealing at 400 °C and 300 °C. The measurements were made from 25 °C up to the annealing temperature with an increase of 25 °C, after an isochronous 5-min treatment at each intermediate temperature followed by tempering at 3 °C in chilled water.

Considering that:

- The diffusion of indium in the magnesium matrix was relatively low ($D \sim 10\text{-}24 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ at 20 °C [31,32]);
- Microstructural changes occurred mainly during the time that the samples remained at the intermediate annealing temperature, with a low incidence of isochronous cycles on microstructural changes; and
- Also, that at 25 °C (temperature measurement) the lattice effects remained similar after each isochronous step;

We then proceeded to minimize certain common effects by considering the variation of electrical resistivity at each temperature relative to the resistivity value obtained after the initial annealing: $\Delta\rho = (\rho(T) - \rho(25 \text{ °C}))$. Thus, the main effect reflected in the resistivity measurements would correspond to the microstructural changes.

Figure 11 shows the results for both alloys after the samples were subjected to a sintering treatment of 1 hour at 300 °C. The resistivity variation shows a decrease with a minimum between 200 °C and 300 °C accompanied by a rise in resistivity towards the initial value measured. The negative values shown in this figure only indicate that the resistivity at that temperature is lower than the reference resistivity.

For the interpretation of this behavior, we must take into account that the specific resistivity of indium in the magnesium matrix is much higher when the indium atoms are in solid solution than when they are forming precipitates. Hence, the decrease in resistivity indicates the incorporation of indium atoms at a given phase depending on the composition of the alloy, whereas the growth is associated with the dissolution of precipitates, the dissolved atoms passing to the solid solution.

Under this perspective, the decrease in resistivity for both alloys is associated, in the case of the Mg 17.47% at. In alloy, to the development of the β_1 phase initiated during the annealing at 300 °C, which reached its maximum level towards 250 °C before subsequently starting the dissolution process at higher temperatures. Something similar occurred with the Mg 38.64% at. In alloy, where the annealing at 300 °C enhanced the formation of phase β_2 , which at lower T continued to develop up to 200 °C to then dissolve and increase the electrical resistivity. In principle for this last alloy, we would expect certain changes in the resistivity product of the disorder-order transition when passing from β'' (disordered phase) to β_2 (ordered phase). Nevertheless, annealing at 300 °C, very close to the transition temperature in the phase diagram [8], was seemingly not achieved, which supports the premise that the mechanical synthesis of the Mg 38.64% at. In alloy shows an order-disorder transition temperature above 300 °C.

Figure 12 shows the variation of electrical resistivity for samples subjected to annealing for 1 hour at 400 °C. The main difference of these curves with the one shown in Figure 11 is that at this annealing temperature, the alloy with the lowest In content was definitely placed in the solid solution α , whereas the most charged alloy was located in the disordered β'' phase.

For the Mg 17.47% at. In alloy, the electrical resistivity decreased reaching a minimum at 100 °C, and then rose with some inflection at 325 °C. The decrease could be attributed to the formation of phase β_1 after quenching, whereas its dissolution began to occur above 100 °C. As for the alloy with the highest content of In, the behavior shown was completely different. A slight increase associated with the atomic rearrangement occurred due to the transition from the disordered β'' structure to the

ordered β_2 . A shallow valley between 50 and 150 °C suggested the presence of an ordered phase within that temperature range, followed by a large valley that reached its minimum value in the vicinity of 225 °C. A maximum resistivity appeared in the vicinity of 325 °C, very close to the transition temperature $\beta'' \rightarrow \beta_2$, followed by a fall in resistivity associated with the consolidation of the initial disordered phase. The interpretation of this behavior is extremely complicated, and we attribute much of it to the order-disorder transition, generated after the initial annealing and tempering.

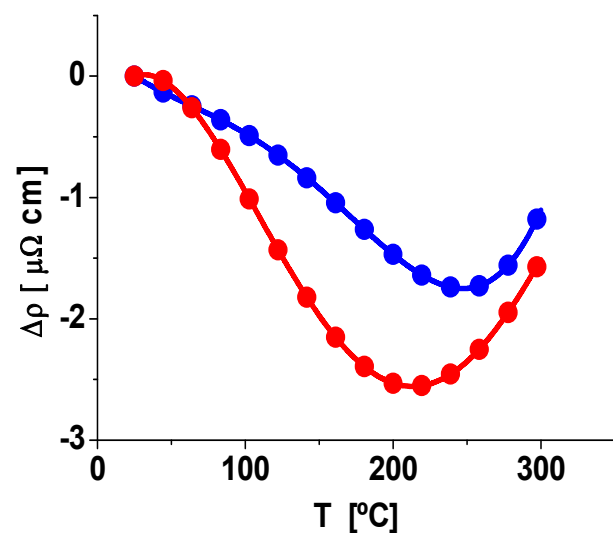


Figure 11. Electrical Resistivity variation versus temperature of samples annealed for 1 hour at 300 °C, measured at 25 °C after 5 minutes of isochronal treatment. ● Mg 17.47% at. In alloy. ● Mg 38.64% at. In alloy.

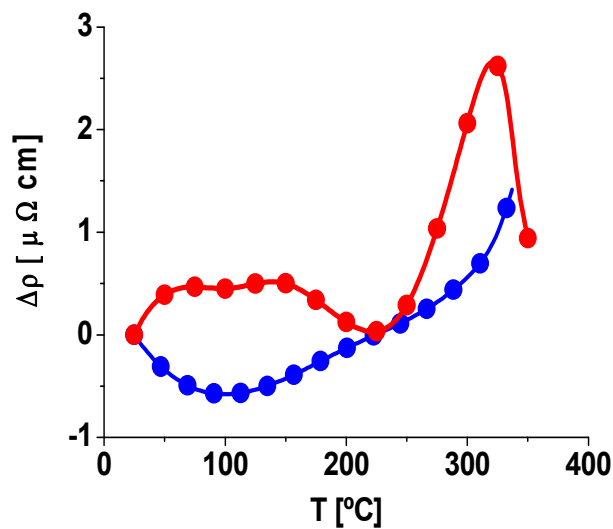


Figure 12. Electrical Resistivity variation versus temperature of samples annealed for 1 hour at 400 °C, measured at 25 °C after 5 minutes of isochronal treatment. ● Mg 17.47% at. In alloy. ● Mg 38.64% at. In alloy.

4. CONCLUSIONS

Mg 17.74% at. In and mg 38.84% at. In alloys were synthesized by mechanical alloying and studied by optical microscopy, XRD, DSC, and electrical resistivity, the following conclusions having been drawn:

- After 10 hours of milling, the samples of both alloys were shown to be homogeneous and their granular and sub-granular structures were revealed when treated with a Nital 5% solution.
- As the synthesis process unfolded, different Mg-In phases were identified by XRD. For the consolidated structure of the Mg 17.47% at. In alloy, the dominant phases were In 0.144 Mg 1.856 and In 0.212 Mg 1.788, which comprised 93.15% of the peak area. The average size of crystallites, not considering lattice strain, evaluated by the Scherrer formula was 41.974 nm, although smaller crystallite sizes were determined for certain planes. A Rietveld analysis showed that both identified phases could well correspond to a single phase since both crystalline structures were hexagonal and their network parameters were within the range of experimental discrepancy. When DICVOL was used, a second orthorhombic phase of undefined nomenclature was also reported. Regarding the Mg 38.84% at. In alloy, the dominant phases were InMg (58.2%), InMg₃ (15.8%), and In 0.144 Mg

1.856 (6.5%), achieving an 80.5% matching by Rietveld refinement [17a]. The average size of crystallites evaluated by means of the Scherrer formula [15] was 33.6014 nm, though for certain planes it was possible to determine crystallite sizes of 25.21 nm. Indexing with DICVOL confirmed both the existence of the MgIn phase and the appearance of a new unidentified orthorhombic phase with a much higher atomic volume.

c. The calorimetry measurements showed, for each study condition, a series of endothermic transformations whose temperature ranges are framed within the limits established in the phase diagram of the Mg-In system.

d. The kinetic study of the phases formed at lower temperatures reflected different kinetics from those when the samples were annealed at 300 °C or 400 °C. Our results show activation energies in accordance with the diffusion of In in Mg when the samples were previously annealed at 300 °C; not so for both alloys annealed at 400 °C, where both the first and second reactions detected occurred by a combination of mechanisms, possibly by the migration of In atoms in Mg and by their self-diffusion in the rich regions of In as detected in the initial micrographs.

e. Resistivity measurements also revealed the effect of annealing, with the resistivity behavior for both alloys being similar when the samples were annealed at 300 °C, suggestive of a bi-phase region at this temperature: ($\alpha + \beta_1$) for Mg17.47% at. In and ($\beta'' + \beta_2$) for Mg38.84% at. In. In the latter case, this occurred only when the synthesis of the mechanical alloy displaced the solubility limit of β_2 in β'' at temperatures slightly higher than the established temperature. Contrarily, in samples annealed at 400 °C, the effect of the order-disorder transition induced a resistivity behavior in the Mg 38.84% at. In alloy different from that shown for the Mg17.47% at. In alloy, where the solid solution α of Mg decomposed itself to make way for phase β_1 .

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the support of the Universidad de Oriente through POA Project PN 5.5/2010 and the assistance of translator Carlos Mota for reviewing the manuscript.

6. REFERENCES

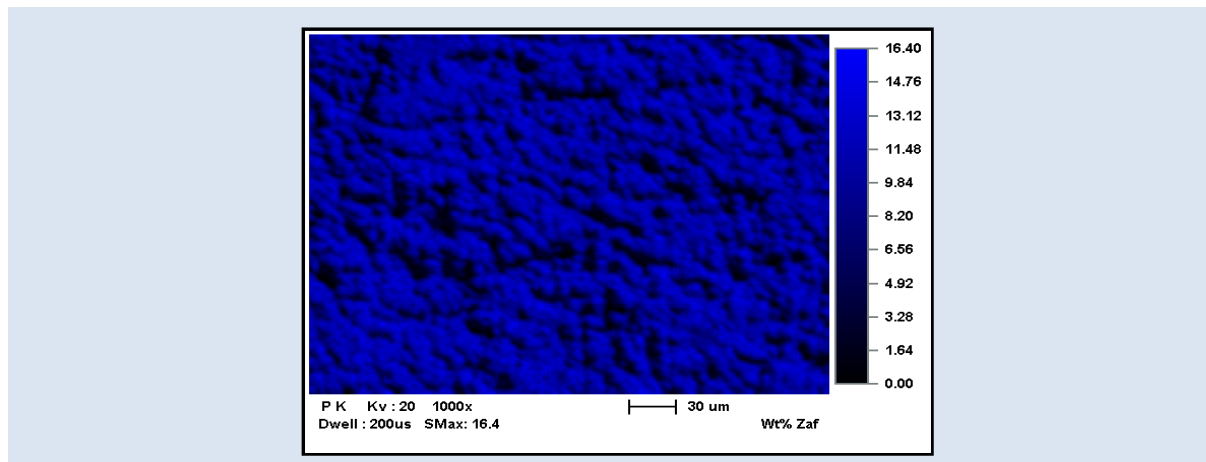
- [1]. Becerra A, Pegguleryuz M. *J. Mater. Res.* 2008; 23(12): 3379-3386.
- [2]. Becerra A, Pegguleryuz M. *J. Mater. Res.* 2009; 24(5): 1722-1729.
- [3]. Murgia F, Weldekidan ET, Stievano L, Monconduit L, Berthelot R. *Electrochem. Comm.* 2015; 60: 56-59.
- [4]. Feschotte P. *J. Less-common Metals.* 1976; 46: 51-54.
- [5]. Hiraga K, Koiwa M, Hirabayashi M. *J. Less-Common Metals.* 1968; 15(2): 109-119.
- [6]. Hume-Rothery W, Raynor GV. The Apparent Sizes of Atoms in Metallic Crystals with Special Reference to Aluminium and Indium, and the Electronic State of Magnesium. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1940; 177(968): 27-37.
- [7]. Kogachi M. *J. Phys. Chem. Solids.*; 1973; 34(1): 67-75.
- [8]. Nayeb-Hashemi AA, Clark JB. *Bulletin of alloys phase diagrams.* 1985; 6: 149-160.
- [9]. Predel B. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*, Editor. O. Madelung. *Landolt-Börnstein, New Series IV/5a*, 1991.
- [10]. Watanabe Y. *Acta. Met.* 1975; 23(6): 691-696.
- [11]. Curtarolo S, Kolmorov AN, Cocks FH. *Calphad.* 2005; 29(2): 155-161.
- [12]. Pickwick KM, Alexander WA, Gamble RH. *Can. J. Chem.* 1969; 47(18): 3417-3427.
- [13]. Schubert K, Gauzzi F, Frank K. K., *Z. Metallkd.* 1963; 54: 422-429.
- [14]. Liang G, Schulz R. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.* 2002; 12: 93-110.
- [15]. Scherrer, P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1918; 2: 98-100.
- [16]. Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. *World Journal of Nano Science and Engineering.* 2012; 2: 154-160.
- [17]. Danilchenko SN, Kukharenko OG, Moseke C, Protsenko IY, Sukhodub LF, Sulkio-Cleff B. *Crystal Research and Technology.* 2002; 37(11): 1234-1240.
- [18]. Rietveld HM. *Journal of Applied Crystallography.* 1969; 2: 65-71.
- [19]. Luiggi NJ. *Met. Mater. Trans. B.* 2015; 46(3): 1376-1399.
- [20]. Luiggi NJ, Valera M. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017; 37(2): 160-178.
- [21]. Luiggi NJ, Valera M. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017; 130: 1885-1902.
- [22]. Sesták J, Berggren G. *Thermochim. Acta.* 1971; 3(1): 1-12.
- [23]. Sesták J. *Science of Heat and Thermo physical Studies: a generalized approach to thermal analysis.* Elsevier, Amsterdam. 2005.
- [24]. Luiggi *Met. Mater. Trans. A.* 2003; 34A: 2679-2681.
- [25]. Kissinger HE. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956; 57: 217-21.
- [26]. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data.* *Thermochim Acta.* 2011; 520 (1-2): 1-19.
- [27]. Oehring M, Yan ZH, Klassen T, Bormann R. *Phys. Status Solidi A.* 1992; 131(2): 671-689.
- [28]. Combronde J, Brebec G., *Acta Metall.* 1972; 20(1): 37-44.
- [29]. Lal K., *Commis. Energ. At. Report. CEA-R 3136*, 1967.
- [30]. Shewmon PG. *Trans. Met. Soc. AIME.*; 1956; 206: 918
- [31]. Amonenko M, Blinkin A, Ivantsov IG. *Fiz. Metal. Metalloved.* 17 (1964) 56-62. *Phys. Metals Metallog.* 1964; 17:54-59.
- [32]. Bi-Cheng Z, Shun-Li S, Yi W, *Data Brief.* 2015; 5: 900-912.

OXIDACION CICLICA A 800°C DE ACERO INOXIDABLE AISI 304L SENSIBILIZADO A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR Y RECUBIERTO CON Ni-P, Ni-P-W Y Ni-P-W-MAGNETITA

Jacqueline Corredor Acuña*, Dora Elizabeth Chaparro Chaparro, Erick German Yanza Hurtado

Universidad de Pamplona, Km 1 vía a Bucaramanga, Pamplona, Norte de Santander, Colombia

* e-mail: jacquelinecorredor@yahoo.com



RESUMEN

Los aceros inoxidable austeníticos se empobrecen en cromo en los límites del grano si se exponen a temperaturas entre 500°C-800°C, fenómeno que causa sensibilización a la oxidación intergranular. Por tanto, se estudió el proceso de obtención de recubrimientos auto-catalíticos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita sobre acero inoxidable AISI 304L sensibilizado a una temperatura de 700°C a la oxidación intergranular, y la cinética de crecimiento de la capa de óxidos cuando las muestras fueron expuestas a la oxidación cíclica a una temperatura de 800°C, en estos estudios cinéticos se evaluaron los cambios de peso de las muestras durante 10 ciclos de 10 h, dejando enfriar lentamente las muestras al finalizar cada ciclo. Mediante estudios de difracción de rayos X de las capas formadas sobre las muestras, se determinaron y cuantificaron las fases al finalizar los ciclos de oxidación. Las gravimetrías demostraron que, los recubrimientos redujeron significativamente la pérdida continua de peso observada en el acero sensibilizado sin recubrir, porque los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita favorecieron el crecimiento de capas de óxidos de hierro como magnetita, hematita y wustita y una serie de fases como FeNi, Ni(Ni_{0.67}Fe_{0.33})FeP, Cr_{0.4}Ni_{3.6}, CrFe, W, y Ni_{0.92}W_{0.08}, que actuaron como barrera aislante contra la atmósfera oxidante; y que la capa formada sobre el sustrato recubierto con Ni-P-W-Magnetita, compuesta de magnetita, hematita y níquel tungsteno (Ni_{0.9}W_{0.08}) demostró la mayor naturaleza protectora en las condiciones del estudio, porque propició la menor pérdida de peso de la muestra.

Palabras Claves: Autocatalítico, gravimetría, oxidación a alta temperatura, recubrimiento

CYCLIC OXIDATION AT 800°C OF AISI 304L STAINLESS STEEL SENSITIZED TO INTERGRANULAR CORROSION AND COATED WITH Ni-P, Ni-P-W AND Ni-P-W-MAGNETITE

ABSTRACT

The process of obtaining self-catalytic coatings of Ni-P, Ni-P-W and Ni-P-W-Magnetite on AISI 304L stainless steel sensitized at a temperature of 700°C to intergranular oxidation were studied, and it was also determined the kinetics of growth of oxide scale when the samples were exposed to cyclic oxidation at a temperature of 800°C, in these kinetic studies the weight changes of the samples were evaluated during 10 cycles of 10 h, allowing the samples to cool slowly at the end of each cycle. By X-ray diffraction studies of the layers formed on the samples, the phases were determined and quantified at the end of the oxidation cycles. The gravimetries showed that the coatings significantly reduced the continuous weight loss observed in the uncoated sensitized steel, because the coatings of Ni-P, Ni-P-W and Ni-P-W-Magnetite favored the growth of layers of iron oxides such as magnetite, hematite and wustite and a series of phases such as FeNi, Ni(Ni_{0.67}Fe_{0.33})FeP, Cr_{0.4}Ni_{3.6}, CrFe, W, y Ni_{0.92}W_{0.08} were the ones that acted as an insulating barrier against the oxidizing atmosphere; and that the layer formed on the substrate coated with Ni-P-W-magnetite, composed of magnetite, hematite and nickel tungsten (Ni_{0.9}W_{0.08}) showed the highest protective nature under the conditions of the study, because it caused the least weight loss of the sample.

Keywords: Autocatalytic, coating, gravimetric, high temperature oxidation

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 304L es una aleación no magnética, fácilmente soldable, con microestructura constituida por granos de austenita, ofrece excelente conformabilidad, contiene principalmente hierro, 18% de cromo (Cr), 8% de níquel (Ni) y $< 0,03\%$ de carbono (C), por tanto, es resistente, a la corrosión intergranular, a los ambientes con cloruros, y con peróxido, y a la oxidación. Es ampliamente utilizado en la industria del petróleo, la alimentaria, y en la industria química en general.

La corrosión intergranular se presenta en los aceros austeníticos sensibilizados, debido a la formación de carburos de cromo en los bordes de grano, ocasionando el empobrecimiento de Cr en las zonas aledañas al grano, lo que impide la formación de una capa continua, y por tanto protectora, de óxido de cromo [1]. Este fenómeno ocurre cuando el material es expuesto a temperaturas elevadas ($450\text{--}850^\circ\text{C}$) y enfriamientos lentos, por lo que se sensibiliza durante la soldadura y el conformado, tornándose vulnerable en condiciones ácidas ocasionando graves pérdidas económicas causadas por ataque intergranular [2], [3]. Puede evitarse adicionando titanio, niobio o tantalio; o mediante la reducción del contenido de carbono por debajo del $0,03\%$, o con el recocido y posterior enfriamiento rápido en agua [2].

En este trabajo se investigará la cinética de oxidación cíclica a 800°C de acero sensibilizado AISI 304L. Debido a que se determinó en un trabajo previo de uno de los autores la naturaleza protectora de la capa de óxido formada sobre el acero sin sensibilizar recubierto con aleaciones de Ni-P y de Ni-P-Magnetita durante ensayos de oxidación cíclica a 700°C [4], también, se evaluarán las cinéticas de oxidación de acero sensibilizado recubierto con aleaciones autocatalíticas de Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita.

Los recubrimientos autocatalíticos, así llamados porque las “islas” iniciales de recubrimiento actúan como catalizadoras de la reacción, no requieren de la mediación de una corriente externa para depositarse a partir de los iones metálicos en solución, sino de la existencia de un agente reductor que aporte los electrones. Los recubrimientos de Ni-P con una concentración de fósforo mayor del 9% son considerados protectores frente a la corrosión por la estructura amorfa “en coliflor” que los

caracteriza [5], [6], y porque “aislan” el sustrato de los medios corrosivos.

Se ha reportado que la naturaleza protectora de la matriz Ni-P se realizó adicionándole terceros elementos como hierro [7], o partículas de ZnSnO_3 , $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ y ZnSiO_3 [8]. El mismo resultado se logró con un recubrimiento mixto de Ni-P/Ni-P-W (la capa en contacto con el sustrato fue la de Ni-P) [9]. Se han realizado los seguimientos a las transiciones de fase de los recubrimientos de Ni-P-W expuestos a las temperaturas de 375°C y 450°C en rangos de tiempo entre 1-56 h, demostrándose que con la incorporación de W a la matriz de Ni-P, se aumentó en 36°C la temperatura de transición de la fase amorfa en cristalina, se confirmó estructura amorfa a los recubrimientos con contenido de fósforo bajo y se mejoró la dureza de la matriz [10]. Mediante calentamiento cíclico (8 ciclos de 30 min) a 400°C , se determinó que la aleación de Ni-P-W no cristalizó completamente al cabo del proceso, mientras que la de Ni-P si lo había hecho, lo que demostró que el W aumentó la estabilidad térmica de la aleación Ni-P [11]. La evaluación de los recubrimientos de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ni-P-W}$ y de Ni-P-W en ensayos de oxidación (entre $100\text{--}800^\circ\text{C}$ durante 1-5 h) demostraron que la incorporación de los óxidos mejoraron la resistencia a la oxidación de la matriz ternaria [12]. Se ha identificado el W como un elemento precursor de óxidos densos protectores a la corrosión en un medio de H_2SO_4 $0,5\text{M}$, durante la evaluación de recubrimientos de Ni-P-W recocidos a 350°C [13].

Los reportes anteriores demuestran que con la incorporación de W se originan óxidos protectores, y se retarda la cristalización del Ni-P-W hasta una $T_{\text{cristalización}} = 406^\circ\text{C}$ comparada con la $T_{\text{cristalización}} = 350^\circ\text{C}$ del Ni-P, aumentando la estabilidad térmica del recubrimiento Ni-P-W porque el W es un elemento de alto punto de fusión (alrededor de 3410°C) [10]. Con respecto al óxido magnetita, éste se seleccionó para incorporarlo a la matriz de Ni-P-W, porque es una fase refractaria y reconocidamente protectora durante la oxidación del hierro. Por tanto, se consideró que recubrir un acero sensibilizado a la corrosión intergranular con Ni-P-W-Magnetita extendería en gran medida el tiempo de vida de dicho acero. En este estudio se determinaron las metodologías de formación de los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita en pH ácido, condición poco reportada en la literatura sobre Ni-P-

W y desconocida en el caso de Ni-P-W-Magnetita autocatalítico; se compararon las cinéticas de oxidación cíclica a 800°C del acero sin recubrir y de acero recubierto con Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita en ciclos de calentamiento de 10 h, mediante mediciones gravimétricas; las capas de óxidos crecidas sobre las muestras después de 100 h de exposición se evaluaron con difracción de rayos X, y las composiciones y morfologías de los recubrimientos en el estado como se depositaron se determinaron con microscopía electrónica de barrido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La composición del baño utilizado para la formación de los recubrimientos se indica en la Tabla 1, los reactivos fueron marca Merck. Se utilizó cloruro de níquel como fuente del metal y el baño se operó en condiciones ácidas. El óxido de hierro: Magnetita (Fe_3O_4), incorporada en la matriz binaria se sintetizó en el laboratorio mediante la técnica de codeposición, siguiendo exactamente el procedimiento descrito por Deng et al [14], y se ha

confirmado que estas partículas se caracterizan por ser nanométricas (10-20 nm) y semiredondas [4].

Los recubrimientos se depositaron sobre acero AISI 304L sensibilizado a 700°C (composición del material en la tabla 2). Los sustratos sensibilizados se prepararon así: Probetas de 2 cm x 3 cm x 0,45 cm se lavaron con agua y jabón, desengrasaron en acetona, enjuagaron en agua destilada, decaparon en ácido clorhídrico al 50% durante 1 min (para remover óxidos y activar la superficie) y enjuagaron con abundante agua corriente y agua destilada; finalmente, las probetas se sometieron a oxidación a 800°C durante 100 h (en 10 ciclos de 10 h) en una mufla, el enfriamiento después de cada ciclo fue lento, transcurriendo 14 h antes de iniciar el siguiente ciclo. Con el fin de eliminar los óxidos (con la apariencia de una capa adherente de color gris oscuro crecida sobre el acero), las probetas se sumergieron en ácido nítrico al 50%, después de 30 min se disolvió la capa de óxidos y se reveló una superficie gris claro brillante y rugosa que no se pulió para el posterior recubrimiento.

Tabla 1. Composición y condiciones de operación de los baños autocatalíticos.

Reactivo y Concentración	Ni-P	Ni-P- W	Ni-P-W-Magnetita
Cloruro de níquel [g / l]	21	10	10
Hipofosfito de sodio [g / l]	18	18	18
Tungstato de sodio [g / l]	-	16	16
Citrato de sodio [g / l]	10	10	10
Ácido propiónico [ml / l]	2	2	2
Ácido láctico [ml / l]	16	16	16
Temperatura (°C)	90	85	85
pH	4,5	6,5	6,5

Tabla 2. Composición elemental del acero

	$\text{C} \times 10^{-3}$	$\text{Si} \times 10^{-2}$	$\text{Mn} \times 10^{-2}$	$\text{P} \times 10^{-3}$	$\text{S} \times 10^{-3}$	$\text{Ni} \times 10^{-2}$	$\text{Cr} \times 10^{-2}$	$\text{N} \times 10^{-3}$
Concentración [% Peso]	28	33	139	30	8	803	1828	78

El procedimiento para recubrir los sustratos consistió en suspender cuatro de ellos previamente activados por inmersión durante 5 min en HCl al 50%, en el centro del baño de plateado (200 ml) contenido en un vaso de precipitado de 600 ml, de

tal forma que no quedaran en contacto entre sí, ni con las paredes del vaso o de la termocupla. La temperatura del baño y el pH se controlaron constantemente. En la obtención del recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita, las nanopartículas se

dispersaron en 20 ml de agua en un baño de ultrasonido y se adicionaron gota a gota al baño electroless una vez que se inició la reacción de evolución de hidrógeno. Finalmente, las probetas se lavaron con agua destilada y se secaron reservándolas para los análisis posteriores.

La velocidad de deposición del recubrimiento binario de Ni-P fue de 16 $\mu\text{m}/\text{h}$, la de Ni-P-W fue de 14 $\mu\text{m}/\text{h}$ y la de Ni-P-W-Magnetita fue de 12 $\mu\text{m}/\text{h}$; estas determinaciones se realizaron preliminarmente mediante la ecuación reportada por B. H. Chen et al [15] : $V = ((W \times 60 \times 10^4)/(A \times t \times D))$, donde V ($\mu\text{m} / \text{h}$) es la velocidad de deposición, A(cm^2) es el área de la muestra, t (min) es el tiempo de operación del baño, y D (g/cm^3) es la densidad del recubrimiento, y fueron corroboradas con mediciones de espesor mediante la observación de la sección transversal de las muestras por microscopia electrónica de barrido (MEB). Para la obtención de Ni-P, el baño se operó por una hora, pero en la obtención de los recubrimientos de Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita el baño se renovó al cabo de una hora, y los recubrimientos se continuaron hasta que los espesores fueran de 16 μm . Terminado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua y se preservaron.

El análisis de la morfología superficial, la determinación de espesores, y la composición elemental de los recubrimientos se realizó con el microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG ambiental con sonda EDAX serie SDD Apollo X. La composición de las capas de óxidos se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) usando radiación Cu $K\alpha$ en un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con geometría Da Vinci, voltaje de 40 kV y 40 mA, rango de medición 2θ de $3,5^\circ - 70^\circ$, filtro de níquel y paso de barrido de $0,4^\circ$.

Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras se realizaron comparando los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2016) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), y los análisis cuantitativos se hicieron mediante refinamiento por el método Rietveld entre los perfiles observados y los reportados en la base PDF-2. Los porcentajes reportados corresponden a la relación entre las fases policristalinas refinadas, sin considerar el material amorfo. Debido a que la superficie de las muestras no era homogénea, los resultados reportados se

consideran semicuantitativos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención, morfología y composición de los recubrimientos

Los recubrimientos se obtuvieron en baños operados en pH ácido, condición en la que existen pocos reportes de Ni-P-W autocatalítico [16]; el pH básico es el comúnmente empleado porque prolonga la estabilidad del baño [17], [18], [10], [19], [20], [21]. En este estudio se operó exitosamente el baño a 90°C para obtener Ni-P, sin embargo, el baño empleado para el recubrimiento de Ni-P-W presentó inestabilidad a esa temperatura precipitándose descontroladamente el recubrimiento, por lo que se debió reducir a 85°C y aumentar el pH a 6 requiriendo control riguroso de ambas variables.

La caracterización morfológica del recubrimiento de Ni-P (ver la Figura 1) reveló la fase amorfa en “coliflor” comúnmente reportada en los recubrimientos autocatalíticos [22]. Esta morfología se compone de una matriz de Ni amorfo (y nanocrystalino) sobresaturada de P [23]. Los recubrimientos de Ni-P-W (ver la Figura 2) y Ni-P-W-Magnetita (ver la Figura 3) presentaron la misma morfología, la que les confiere propiedades protectoras frente a los ambientes agresivos. Adicionalmente, se puede afirmar que la incorporación del W ocasionó mayor concentración de nódulos en el recubrimiento de Ni-P-W comparándolo con el de Ni-P; Balaraju y otros han reportado una observación similar [18]. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen reportes anteriores de la obtención de recubrimientos de Ni-P-W-Magnetita, por tanto, a partir de los resultados de este estudio se puede afirmar que tiene menor densidad de nódulos que el de Ni-P-W, siendo estos nódulos los más definidos de los observados. La concentración de P (ver tabla 3) de mayor a menor es Ni-P-W > Ni-P-W-Magnetita > Ni-P, concuerda con la apariencia nodular, siendo el recubrimiento Ni-P-W el más nodular y el de Ni-P el más “liso”.

Del examen superficial en el SEM de todos los recubrimientos se concluyó que eran homogéneos, compactos, adherentes, y sin defectos como huecos o cavidades.

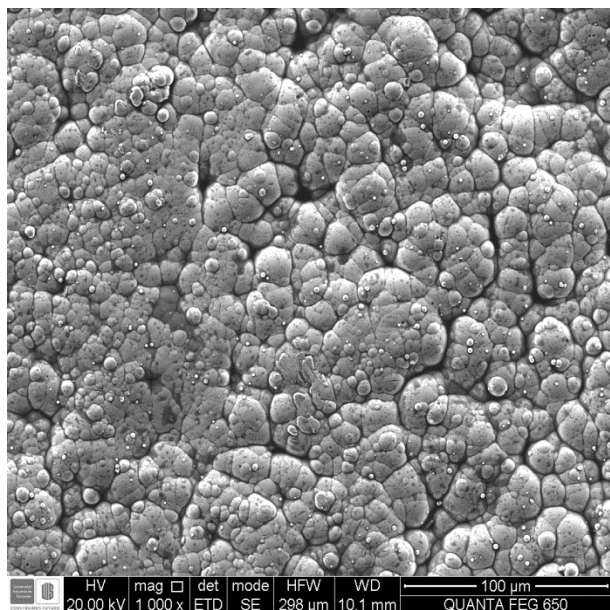


Figura 1. Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P

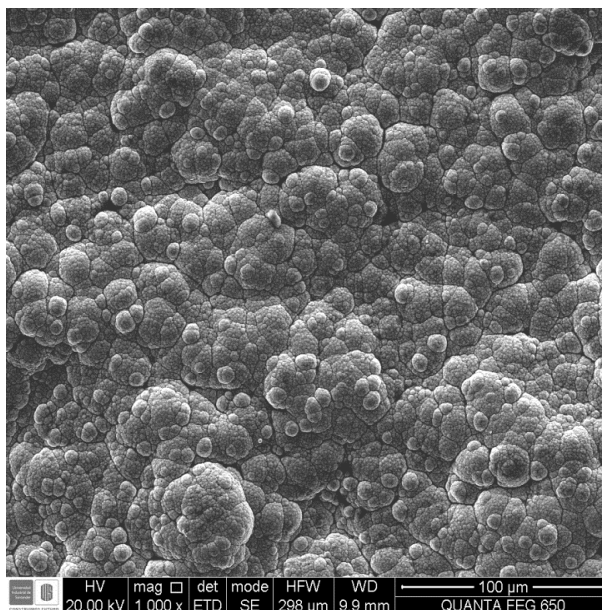


Figura 2. Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P-W

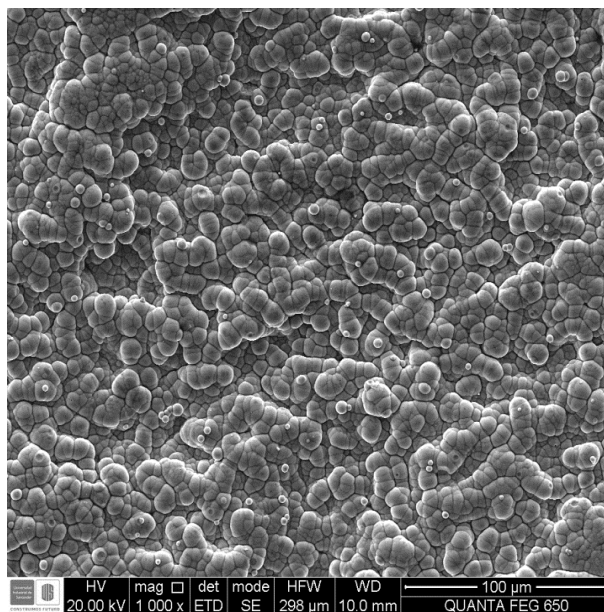


Figura 3. Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita

La composición de los recubrimientos se reporta en la Tabla 3. La concentración de P en los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita fue de 9%, 14% y 10%, respectivamente, porcentajes que eran uno de los objetivos de este estudio porque a valores mayores al 9% la morfología es completamente amorfa, originando que los recubrimientos aislen el sustrato de los ambientes en que estén expuestos porque no presentan bordes o límites de grano causantes de la corrosión; Liu et al. sostienen que la existencia de granos o cristales, ocasiona celdas de corrosión entre los bordes del grano y el sustrato [24].

En el recubrimiento de Ni-P-W, el W fue del 3% y el P del 14%, demostrando que las condiciones de formulación y operación del baño condujeron a un recubrimiento con elevada concentración de P, y a la integración del W en la matriz binaria en una concentración apreciable. La concentración de P elevada (comparando con el recubrimiento de Ni-P) ocasionó la reducción de Ni, este efecto fue reportado anteriormente por otros investigadores [25].

Comparando el recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita con el de Ni-P-W, se concluye que la incorporación del óxido redujo la concentración de Ni, aumentó la de W, y redujo la de P preservándolo en alta concentración (P>9%).

El control de la composición del recubrimiento de Ni-P-W no obedeció a aumentar el pH o reducir la temperatura (con respecto a las condiciones del Ni-P), o a usar una correlación para determinar la concentración de tungstato en el baño, sino a una serie de evaluaciones de diferentes combinaciones de estas variables que condujeron a una velocidad de deposición alta (por lo menos mayor de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$) y a un baño estable; lo anterior demostró que un modelo cinético (que está fuera del alcance de este estudio) relativamente complejo fue el gobernante. Shu y otros han realizado un estudio detallado en pH neutro y básico que propone un mecanismo de

reacción, postulando la co-deposición inducida del W con el Ni-P, lo que determina que el W sea depositado en estado elemental y no como un óxido [26].

Una vez fijadas las condiciones para obtener Ni-P-W, ellas se repitieron para obtener Ni-P-W-Magnetita, pero adicionando el óxido después de iniciada la reacción de deposición. Con la incorporación de magnetita aumento la concentración de W y disminuyeron el P y Ni.

Con el fin de verificar la incorporación de magnetita se realizó un mapeo de elementos sobre la superficie del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita, en la Figura 4 se observa la distribución homogénea de los elementos Ni, W, Fe y O, y en el resumen gráfico del artículo la distribución de P. Se puede afirmar que el W y el óxido se incorporaron simultáneamente en una concentración significativa, distribuyéndose el óxido homogéneamente en la matriz de Ni-P-W, convirtiéndose en un hecho no reportado hasta el momento; posiblemente las primeras “islas” depositadas presentaron una susceptibilidad magnética elevada a causa de W y magnetita, que en consecuencia realzó y determinó la distribución homogénea del óxido como se aprecia en la micrografía.

Tabla 3. Composición de los recubrimientos.

Especie	Concentración (%W/W)		
	Ni-P	Ni-P-W	Ni-P-W-Magnetita
Ni	90,8	82,8	78,4
P	9,2	14	10,2
W		3,2	5,4
Fe			2,6
O			3,4

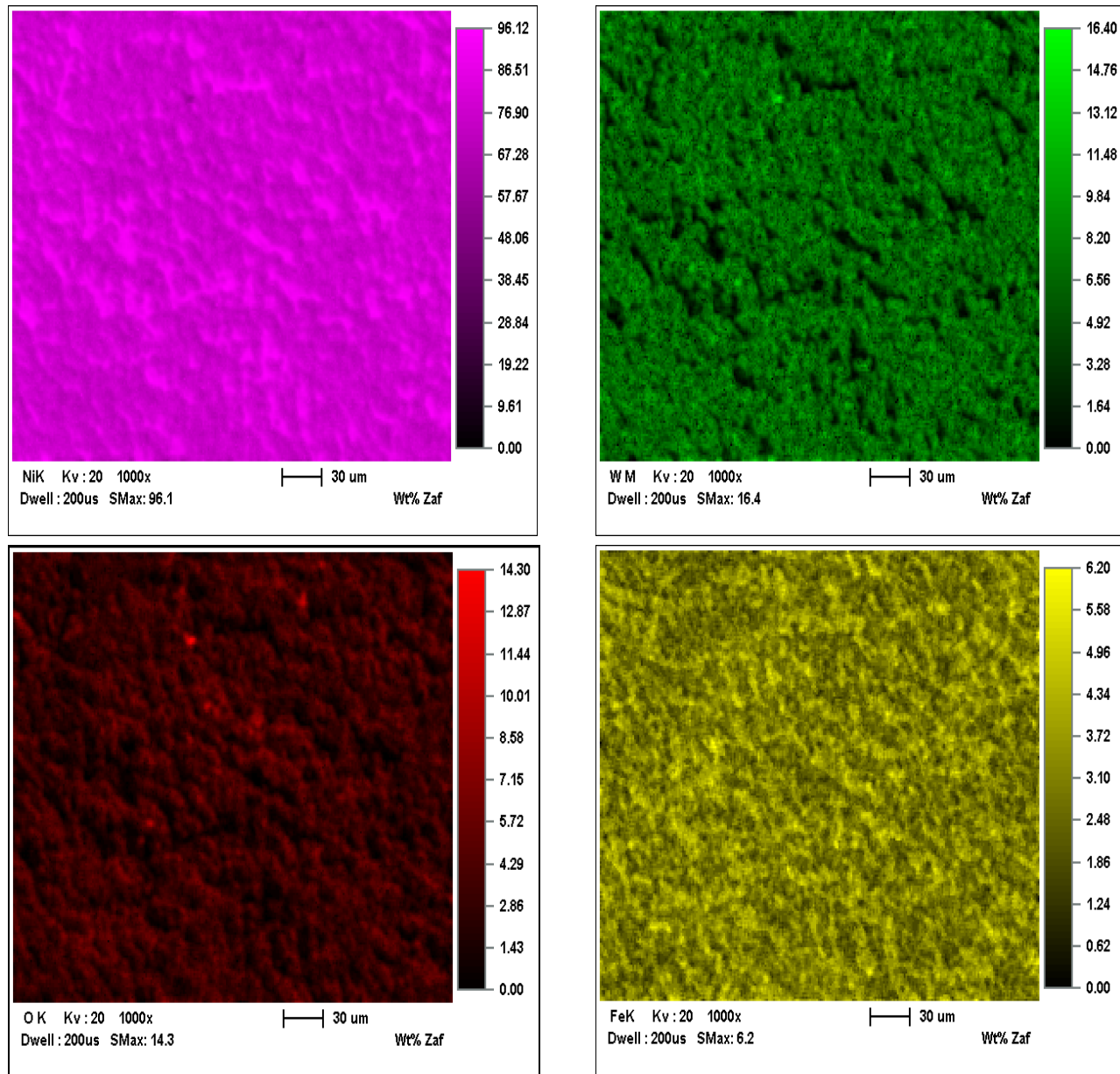


Figura 4. Imágenes SEM del mapeo elemental (Ni, W, O, Fe) sobre la superficie del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita

3.2 Estudio de oxidación cíclica a 800°C

La evaluación gravimétrica de las muestras da lugar a perfiles de cambio de peso vs tiempo que provienen de la oxidación de las muestras, y posterior calcinación y desprendimiento de la capa de óxidos. Los perfiles así obtenidos se representan en la Figura 5, y como se puede observar, ninguno se pudo ajustar a los modelos cinéticos reconocidos en la literatura porque todas las muestras tendieron a perder peso en cantidad relativamente significativa; es así que las probetas de acero sensibilizado recubierto oxidadas perdieron peso en mínima

cantidad, siendo el acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita el que menos peso perdió, y el acero sensibilizado sin recubrimiento el más afectado con la pérdida de peso; en este se observó el desprendimiento de la capa de óxido de forma continua. Este resultado confirma la hipótesis y, por lo tanto, se puede afirmar que depositar un recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita sobre un acero sensibilizado a la corrosión intergranular, lo protege previniendo una pérdida de peso pronunciada durante la exposición a ambientes oxidantes a 800°C.

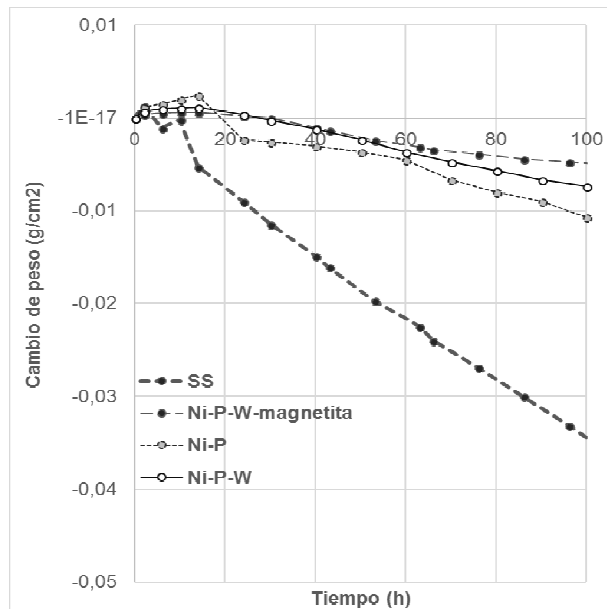


Figura 5. Cinética de crecimiento de óxidos sobre acero sensibilizado recubierto y acero sensibilizado sin recubrir ($T=800^{\circ}\text{C}$)

Los resultados anteriores correspondientes a la pérdida progresiva de peso también demostraron que, la sensibilización del acero impidió el crecimiento parabólico de la capa, esta cinética ha sido observada durante exposiciones de aceros austeníticos sin sensibilizar a alta temperatura en atmósfera oxidante; y que sobre las muestras de acero recubierto crecieron capas de óxidos relativamente protectoras, esto último demuestra que una o varias de las fases de óxidos crecidos sobre los recubrimientos compusieron una capa con capacidad de aislar el sustrato de acero sensibilizado, mientras, que las fases crecidas sobre el sustrato sin recubrir no tuvieron la misma capacidad; sin embargo, la baja concentración de carbono (0,028%) en el sustrato impidió que la sensibilización hubiera afectado de forma impactante la integridad del material. Por lo descrito, se determinó la naturaleza (y el porcentaje) de las fases que componían las diferentes capas.

Los patrones de DRX de las capas formadas sobre las muestras se exhiben en la Figura 6, la Figura 7, la Figura 8 y la Figura 9, y las composiciones se pueden ver en la Tabla 4. El óxido de hierro magnetita se precipitó representando en las capas sobre los recubrimientos de Ni-P-W-Magnetita, Ni-P-W, acero sin recubrir y Ni-P, el 89%, 47,5%, 41,2% y el 20,9%, respectivamente; si se considera que la capa crecida sobre el acero sensibilizado sin

recubrir (con presencia de 41,2% de magnetita) se desprendió continuamente en cantidad que se puede considerar no alarmante, y que la capa formada sobre los sustratos recubiertos fue significativamente adherente en comparación de la del acero sin recubrimiento, se puede afirmar que en las condiciones de estudio la magnetita fue una fase protectora.

En la capa sobre el Ni-P, no se encontró el fosfuro Ni_3P que es una fase comúnmente reportada en la capa formada sobre este recubrimiento cuando es expuesto a 300°C [27], únicamente se detectó en cantidad no cuantificable Ni_5P_2 , y el otro compuesto con P, fue el Fe_5PSi en un 3,8%; se propone que este compuesto se precipitó como fase final estable producto de la reacción del Fe y Si del sustrato con el P proveniente del equilibrio $\text{Ni}_3\text{P} \leftrightarrow \text{P} + 3 \text{Ni}$, por tanto, se supone que sí se formó Ni_3P alrededor de los 300°C , pero que se disoció de acuerdo con la reacción anterior. El níquel disponible formó NiO. Este óxido se precipitó en concentración elevada, 66,7%, y se supone que se concentró en la capa externa de la capa de óxidos, ya que es una fase con presencia de oxígeno. No se realizaron mapeos de sección transversal, pero en un trabajo anterior de oxidación a temperatura elevada se observó que la capa de óxidos sobre el Ni-P estaba compuesta de dos capas de óxidos, denominadas capa externa y capa interna, cada una constituida por fases diferentes; específicamente, en la capa externa se precipitaron los óxidos de hierro y el óxido de níquel, y en la capa interna el óxido de cromo [4]. Se puede afirmar que las fases como Fe_5PSi , Cr_2O_3 , NiO y Fe_2MnSi (entre otras) crecieron protegiendo el acero recubierto con Ni-P. Posiblemente, debido a la sensibilización del sustrato la cromita no creció como una fase continua, sino que en los límites de grano no se precipitó, propiciando la difusión de los metales del acero sustrato y la formación de óxidos de hierro y demás fases ya descritas.

Sobre el acero recubierto con Ni-P-W se precipitaron las fases de FeNi , $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})\text{FeP}$, $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{3.6}$, CrFe y W, ellas se pueden describir como las “fases protectoras” en la capa de óxidos, presumiblemente se precipitaron en la capa interna de la misma (la que es próxima al recubrimiento) porque no contienen oxígeno en su composición, e impidieron que se difundieran las moléculas de este gas dentro del recubrimiento (el remanente que se conserve después de la oxidación) y finalmente, el acero. Las fases de magnetita, óxido de níquel y hematita, se precipitaron en la capa externa de los óxidos. Adicionalmente no se determinó Ni_3P en la

capa de oxidación, este fosforo o se disoció de acuerdo con la reacción ya descrita dando lugar a la fase de $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})\text{FeP}$ o el W le impidió que se precipitara, este último fenómeno se ha observado en capas crecidas sobre Ni-P-W [28].

En la capa sobre Ni-P-W-Magnetita, se precipitaron magnetita y hematita sumando un 96,5% y hubo ausencia de cromita, lo que indica que el cromo posiblemente reaccionó con los componentes del recubrimiento o del mismo sustrato para generar una fase que se desprendió, fenómeno que unido a lo prolongado del ensayo causó la precipitación del porcentaje elevado de óxidos de hierro. La otra fase

formada, $\text{Ni}_{0.92}\text{W}_{0.08}$ (Tungsteno níquel) se precipitó desde los componentes del recubrimiento y es la capa interna de la capa de oxidación. Por tanto, las fases anteriormente descritas proporcionaron barrera efectiva a la oxidación en las condiciones del estudio, desprendiéndose en cantidad poco significativa. Esta observación demuestra que la incorporación de W y magnetita en la matriz binaria de Ni-P propiciaron el crecimiento de fases protectoras de óxidos de hierro y de tungsteno níquel.

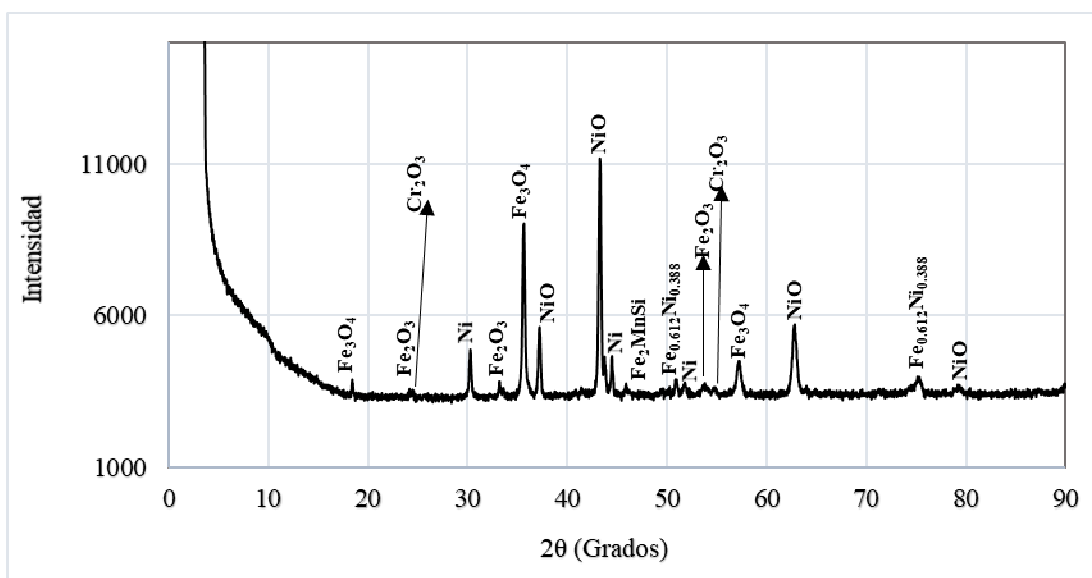


Figura 6. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

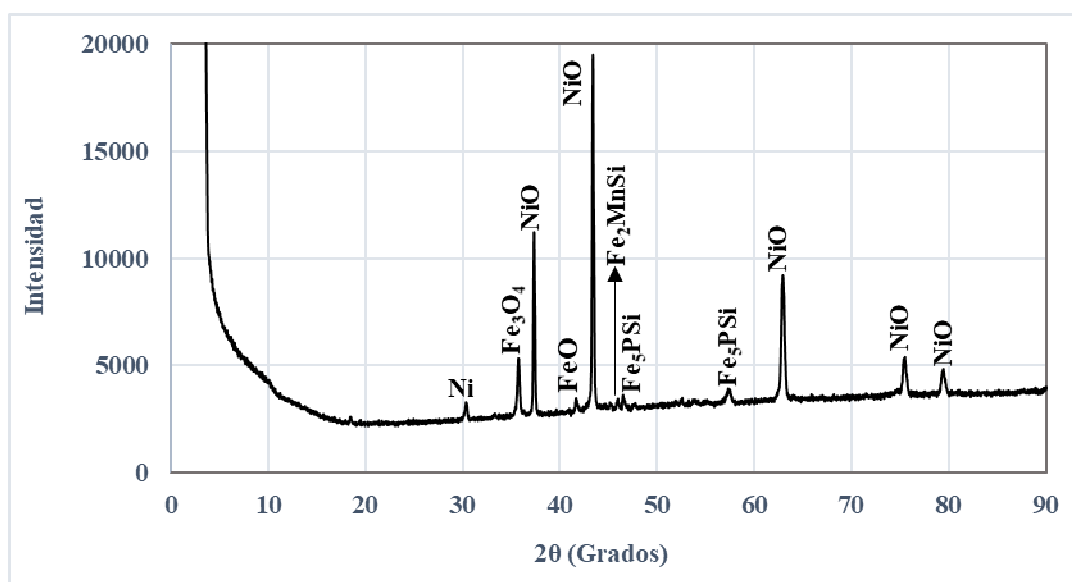


Figura 7. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

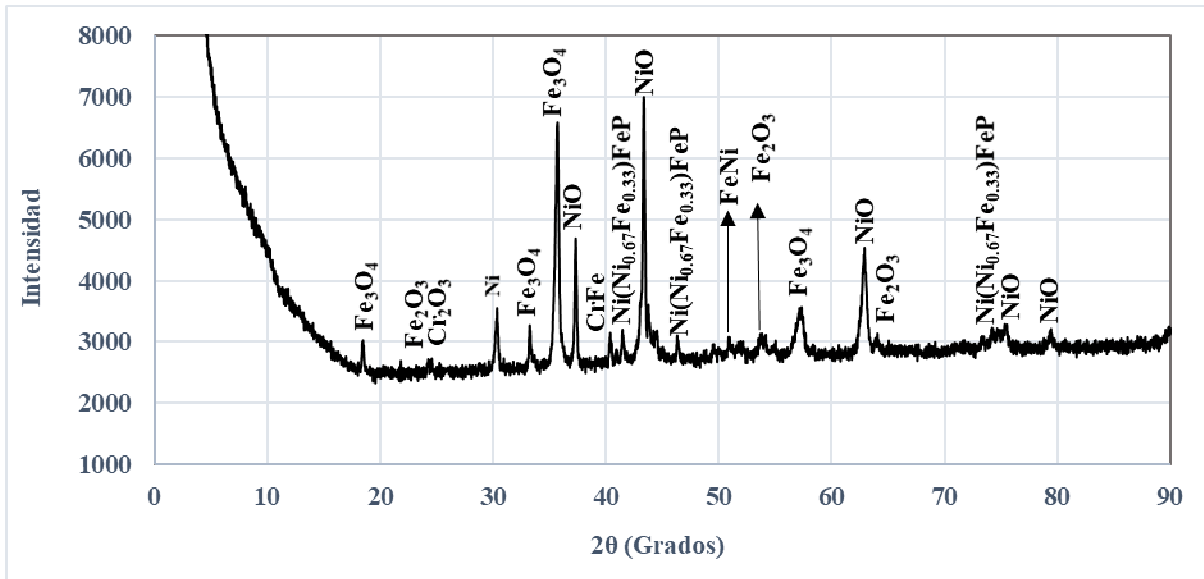


Figura 8. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W (T= 800°C)

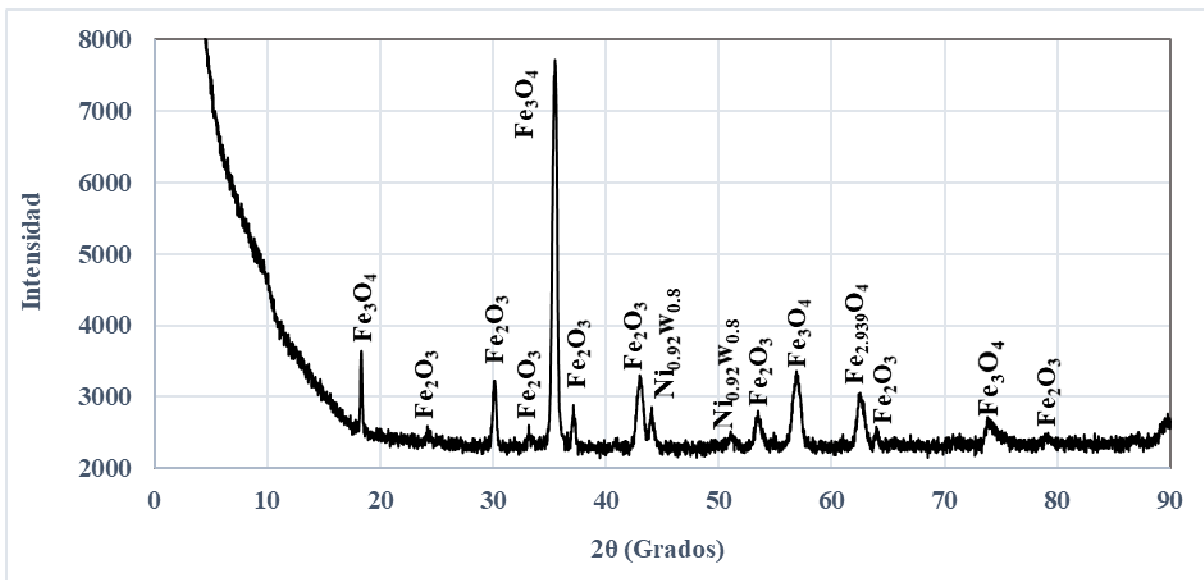


Figura 9. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W-Magnetita (T= 800°C)

Tabla 4. Composición de las capas de óxidos sobre las muestras expuestas a 800°C (10 ciclos / 10 h).

	<i>Acero sin recubrir sensibilizado</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W- Magnetita</i>
Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	41,2	20,9	47,5	89
NiO (Óxido de níquel):	37,2	66,7	23,3	
Fe ₂ O ₃ (α-Hematita):	5,6		9	7,5
Cr ₂ O ₃ (Óxido de cromo):	5,5	1,4	3,5	
Ni (Níquel)	4,6	1,3		
Fe ₂ MnSi (Silicio hierro manganeso)	1,3	1,5		
FeO (Wustita)		1,8		
FeNi (Níquel hierro)			4,1	
Fe _{0,612} Ni _{0,388} (Níquel hierro)	4,7			
Ni(Ni _{0,67} Fe _{0,33})FeP (Fosfuro de níquel y hierro)			7,3	
Fe ₅ PSi (Silicio fosforo hierro)		3,8		
Ni _{0,92} W _{0,08} (Tungsteno níquel)				3,5
Cr _{0,4} Ni _{3,6} (Níquel cromo)	N.C		2,1	
Fe (Hierro)	N.C.		1,7	
CrFe (Cromo hierro)	N.C		1	
W (Tungsteno)			0,5	
Ni ₅ P ₂ (Fosfuro de níquel)		N.C		
NiMn _{0,5} Cr _{1,5} O ₄ (Óxido de cromo, níquel y manganeso)		N.C		

N.C: La fase se identificó, pero debido a su baja concentración no se pudo cuantificar.

En la Figura 10, la Figura 11, la Figura 12 y la Figura 13, se observan las morfologías cristalinas de las capas de óxidos, se pueden describir como prismas sólidos a excepción de los cristales de la capa de óxidos del acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita, que se pueden describir como prismas huecos truncados, con “decoraciones” de pequeñas placas verticales en algunos límites entre prismas. Las distribuciones de tamaño de los cristales fueron muy amplias en todas las capas, variaron desde 0,5 μm a 2 μm, aproximadamente. Observando la Tabla 4, en la capa de óxidos sobre el acero recubierto con

Ni-P-W-Magnetita no aparece una fase que contenga P, esto sugiere que volatilizó a 360°C como la fase P₂O₅, fenómeno del que existen reportes [29], afectando la capa de óxidos con la presencia de “huecos” (ver la Figura 13), éstos permitieron la difusión de O₂ hacia el interior causando la formación de los óxidos de hierro Fe₃O₄ y Fe₂O₃ en gran cantidad.

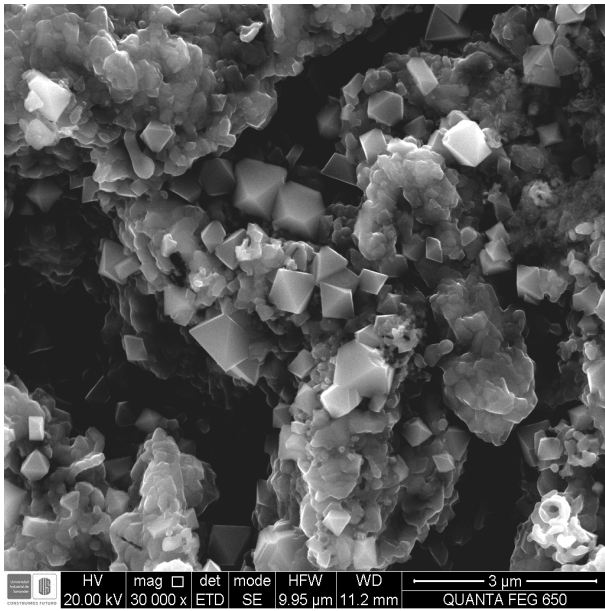


Figura 10. Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

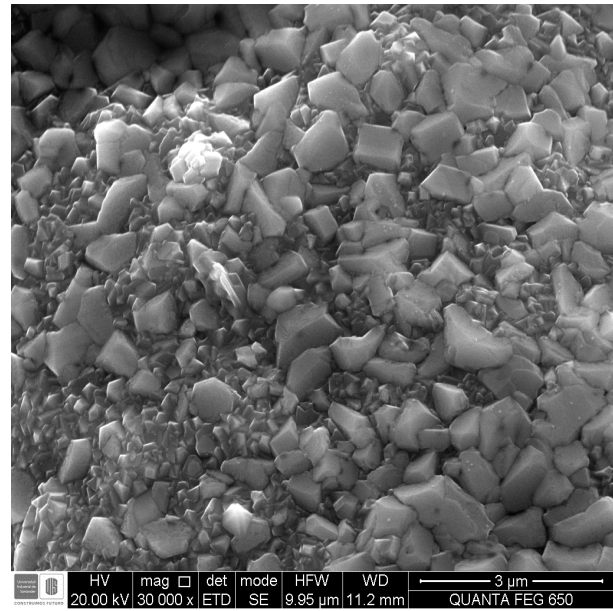


Figura 12. Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P-W ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

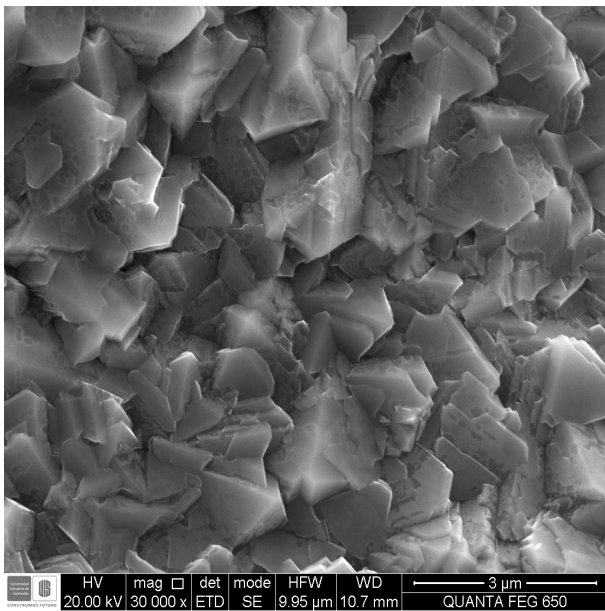


Figura 11. Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

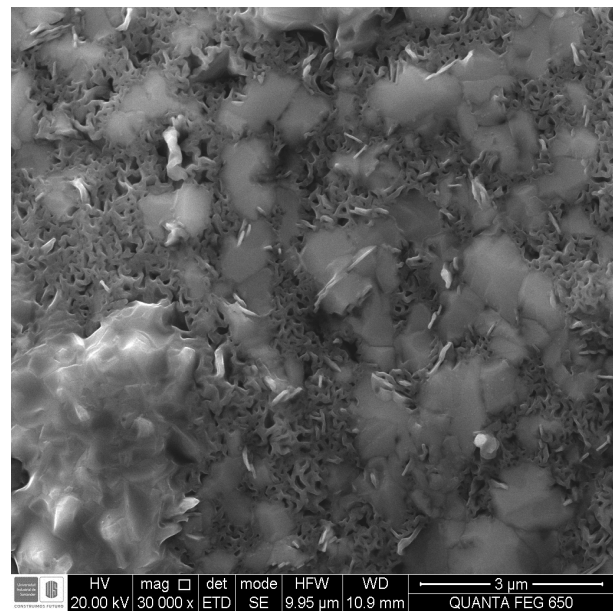


Figura 13. Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P-W-Magnetita ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita propiciaron el crecimiento de capas compuestas de diferentes óxidos de hierro como magnetita, hematita y wustita y una serie de compuestos o aleaciones metálicas como FeNi, $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})\text{FeP}$, $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{3.6}$, CrFe, W, y $\text{Ni}_{0.92}\text{W}_{0.08}$, que actuaron como barrera aislante

contra la atmósfera oxidante; se propone que las fases ricas en oxígeno se ubicaron en la capa externa de las capas de oxidación, y las demás fases en la capa interna que es la que está en contacto con los recubrimientos, sin embargo, el Cr_2O_3 es una fase reconocida por precipitarse adherida al sustrato, en este caso al recubrimiento.

El acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita fue el que menos perdió peso, lo que demuestra que en las condiciones del estudio las fases de magnetita (89%), hematita (7,5%) y $\text{Ni}_{0,92}\text{W}_{0,08}$ (3,5%) fueron protectoras al medio oxidante. El acero sin recubrir sensibilizado oxidado a 800°C desprendió óxidos continuamente en una cantidad apreciable comparada con las muestras recubiertas, pero que no se puede calificar de alarmante, efecto posiblemente causado por la baja concentración de carbono; la capa de óxidos formada estaba compuesta en su mayoría por magnetita (41,2%) y óxido de níquel (37,2%), concentraciones que en las condiciones de $T=800^\circ\text{C}$ no ofrecieron la mejor protección.

Se utilizaron baños de plateado formulados en pH ácido para depositar los recubrimientos electroless de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita sobre acero inoxidable AISI 304L. Depositar aleaciones con W en pH ácido con la técnica electroless es un proceso minucioso porque requiere el control riguroso de la T y el pH. Los recubrimientos exhibieron espesor uniforme y naturaleza homogénea, compacta, libre de poros y adherente. Las velocidades de crecimiento de los depósitos descritos son similares a las reportadas en literatura.

5. AGRADECIMIENTOS

La autora manifiesta su agradecimiento a la Universidad de Pamplona por la financiación del proyecto.

6. REFERENCIAS

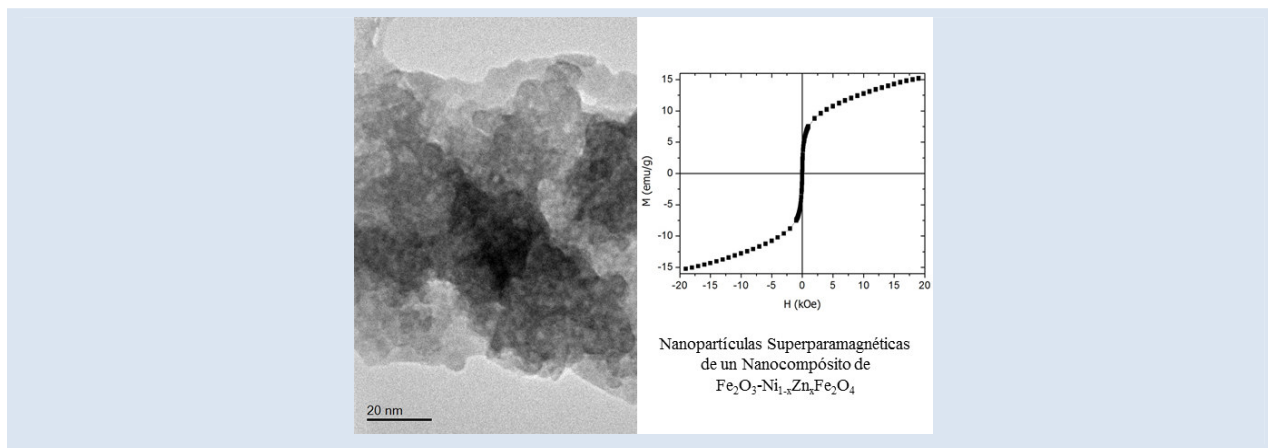
- [1]. Arutunow A, Darowicki K, Tobiszewski MT. *Corros. Sci.* 2013; 71: 37–42.
- [2]. Villanueva J, Ponce E, Rojas M. *Rev. Fac. Ing. - Univ. Tarapacá.* 2004; 12: 43–56.
- [3]. González O, Santos G. *Rev. Metal.* 2003; 80: 80–85.
- [4]. Corredor J, Echeverría F. *Rev. Lat. Mat.* 2012; 32(1): 61–70.
- [5]. Ashassi-Sorkhabi H, Rafizadeh SH. *Surf. Coatings Technol.* 2004; 176 (3): 318–326.
- [6]. Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, Rossi A. *Electrochim. Acta.* 2008; 53 (8): 3364–3370.
- [7]. Wang L, Zhao L, Huang G, Yuan X, Zhang B, Zhang J. *Surf. Coatings Technol.* 2000; 126 (2–3): 272–278.
- [8]. Tao P, Mei-Hua M, Fei-Bo X, Xin-Quan X. *Appl. Surf. Sci.* 2001; 181 (3–4): 191–195.
- [9]. Xiao-ming C, Guang-yu LI., Jian-she L. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2008; 18: 323–328.
- [10]. Tien S, Duh J. *Thin solid film.* 2004; 470: 268–273.
- [11]. Tien S, Duh J, Chen Y. *Surf Coat Tech.* 2004; 178: 532–536.
- [12]. Rui-dong XU, Jun-li W, Zhong-cheng JU, Hua W. *Trans Nonferrous Met Soc Chi.* 2009; 19 (5): 1190–1195.
- [13]. Gao Y, Zheng Z, Zhu M, Luo C. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004; 381 (1–2): 98–103.
- [14]. Deng Y, Wang L, Yang W, Fu S, Elaïssari A. J. *Magn. Magn. Mater.* 2003; 257 (1): 69–78.
- [15]. Chen BH, Hong L, Ma Y, Ko TM. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41 (11): 2668–2678.
- [16]. Palaniappa M, Seshadri SK. *Mater. Sci. and Eng.* 2007; 461: 638–644.
- [17]. Tao Y, Hu A, Hang T, Peng L, Li M. *Appl. Surf. Sci.* 2013; 282: 632–637.
- [18]. Balaraju JN, Jahan SM, Rajam KS. *Surf. Coatings Technol.* 2006; 201 (3–4): 507–512.
- [19]. Duari S, Mukhopadhyay A, Barman TK, Sahoo P. *Surfaces and Interfaces.* 2017; 6: 177–189.
- [20]. Liu H, Viejo F, Guo RX, Glenday S, Liu Z. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 204 (9): 1549–1555.
- [21]. Zhang L, Jin Y, Peng B, Zhang Y, Wang X, Yan Q, Yu J. *Appl. Surf. Sci.* 2008; 255: 1686–1691.
- [22]. Zhou XW, Jin HM, Zhang LN. *Chinese Chem. Lett.* 2009; 20 (7): 845–848.
- [23]. Wu F, Tien S, Duh J, Wang J. *Surf. Coatings Technol.* 2003; 166: 60–66.
- [24]. Lu G, Zangari G. *Electrochim. Acta.* 2002; 47 (18): 2969–2979.
- [25]. Yong-jun H, Ling X, Ji-long M. *Appl. Surf. Sci.* 2007; 253: 5029–5034.
- [26]. Shu X, Wang Y, Lu X, Liu C, Gao W. *Surf. Coatings Technol.* 2015; 276: 195–201.
- [27]. Hu YJ, Wang TX, Meng JL, Rao QY. *Surf. Coatings Technol.* 2006; 201(3–4): 988–992.
- [28]. Balaraju JN, Kalavati J, Manikandanath NT, William VK. *Surf. Coatings Technol.* 2012; 206 (10): 2682–2689.
- [29]. Pfeiffer H, Tancret F, Brousse T. *Mater. Chem. Phys.* 2005; 92 (2–3): 534–539.

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE HEMATITA Y FERRITAS MIXTAS DE Ni-Zn SINTETIZADOS MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Elvia Santiago¹, Gerson Márquez^{1*}, Rosmary Guillén-Guillén¹, Carlos Jaimes¹, Vicente Sagredo¹, Gerzon E. Delgado²

1: Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 5101 Mérida, Venezuela 2: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 5101 Mérida, Venezuela

* e-mail: gmarquez28@gmail.com



RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. Los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados mediante: difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría de muestra vibrante. Ambos nanocompuestos presentaron las dos fases cristalinas correspondientes a las estructuras romboédrica y cúbica espinela, características de la hematita y las ferritas cúbicas. El parámetro de celda unidad (a) de la fase espinela aumenta con el incremento de la concentración de cationes Zn^{2+} , indicando que se produce una expansión de la red. Los dos nanocompuestos están formados por nanopartículas aglomeradas, con formas irregulares y tamaños medios inferiores a 10 nm. Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado sugieren que, a temperatura ambiente, las partículas de los dos nanocompuestos se encuentran en el régimen superparamagnético.

Palabras Claves: Nanopartículas, Hematita, Ferrita, Coprecipitación, Magnetización.

CHARACTERIZATION OF HEMATITE AND Ni-Zn MIXED FERRITES NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY THE COPRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

Nanoparticles of two composites of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system were synthesized by the coprecipitation method, using agitation by sonication and nitrogen bubbling. The synthesized nanocomposites were characterized by: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy and vibrating sample magnetometry. Both nanocomposites presented the two crystalline phases corresponding to the rhombohedral and cubic spinel structures, characteristics of hematite and cubic ferrites. The unit cell parameter (a) of the spinel phase increases with the increment in the concentration of Zn^{2+} cations, indicating that an expansion of the lattice occurs. The two nanocomposites are formed by agglomerated nanoparticles, with irregular shapes and mean sizes less than 10 nm. Magnetization measurements as a function of the applied magnetic field suggest that the particles of the two nanocomposites are in the superparamagnetic regime, at room temperature.

Keywords: Nanoparticles, Hematite, Ferrite, Coprecipitation, Magnetization.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales magnéticos son de gran importancia en muchas áreas tecnológicas de interés para la sociedad. En particular, las ferritas son los materiales magnéticos más utilizados debido a su alta resistividad eléctrica, pocas corrientes parásitas, bajas pérdidas dieléctricas, bajos costos de producción, fácil mecanización y alta estabilidad química [1]. Durante las últimas décadas, las nanopartículas magnéticas de ferritas han sido ampliamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas, además de su amplia gama de aplicaciones, como: pigmentos, polvos para tóneres magnéticos, ferrofluidos, absorbentes de gases, dispositivos microondas, agentes de contraste para imagen por resonancia magnética (IRM), agentes de calentamiento para hipertermia magnética, etc. [2–5].

Las ferritas con fórmula general MFe_2O_4 (donde M representa uno o más cationes metálicos divalentes) son materiales cerámicos que cristalizan en la estructura cúbica espinela [3]. Particularmente, la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) presenta una estructura espinela inversa, cuya distribución catiónica puede ser representada por $(Fe^{3+})_{tetra}[Ni^{2+}Fe^{3+}]_{octa}O_4$, donde la mitad de los cationes Fe^{3+} ocupan los intersticios tetraédricos y la otra mitad de los cationes férricos junto a todos los cationes Ni^{2+} se ubican en los sitios octaédricos de la estructura cúbica espinela [6]. En la ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) los cationes de Zn^{2+} tienen preferencia por ubicarse en los intersticios tetraédricos, generando que esta ferrita cristalice en una estructura espinela normal, mientras que las ferritas mixtas de Ni-Zn presentan una estructura espinela parcialmente inversa, donde los sitios tetraédricos están ocupados principalmente por cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} , y las posiciones octaédricas están ocupadas básicamente por Ni^{2+} y Fe^{3+} [7].

Las propiedades magnéticas de las ferritas dependen fuertemente de la distribución catiónica entre los intersticios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela; por lo tanto, las propiedades magnéticas de la ferrita de níquel son muy diferentes a las de la ferrita de zinc. El $NiFe_2O_4$ es ferrimagnético, con una temperatura de Curie (T_C) de aproximadamente 858 K, mientras que el $ZnFe_2O_4$ es antiferromagnético, con una temperatura de Néel (T_N) cercana a 9 K [3]. El ferrimagnetismo en la ferrita de Ni se debe a las interacciones de superintercambio Fe-O-Fe y Fe-O-Ni, entre los

cationes ubicados en los sitios tetraédricos (Fe^{3+}) y octaédricos (Fe^{3+} y Ni^{2+}), utilizando como intermediarios a los aniones de oxígeno (O^{2-}) [1,8]. La inversión parcial de la estructura cristalina de las ferritas mixtas de Ni-Zn convierte a estos óxidos espinela en materiales de especial interés, ya que la redistribución de los cationes Fe^{3+} entre los sitios tetraédricos y octaédricos, al sustituir los cationes Ni^{2+} por Zn^{2+} en el $NiFe_2O_4$, genera una reducción de las interacciones de superintercambio y un aumento de las interacciones de intercambio directo Fe-Fe, entre los cationes férricos localizados en los intersticios octaédricos [9]. Estas variaciones en las interacciones magnéticas entre los cationes producen cambios en las propiedades magnéticas de las ferritas mixtas del sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Cuando $0 < x \leq 0,5$ se genera un aumento en la magnetización del material, a pesar de la sustitución de cationes magnéticos de Ni^{2+} ($\mu_{Ni(II)} = 2 \mu_B$) por no magnéticos de Zn^{2+} ($\mu_{Zn(II)} = 0$); cuando $x > 0,5$, las interacciones Fe-Fe son predominantes, produciendo una disminución gradual de la magnetización hasta que se anula cuando $x=1$ ($ZnFe_2O_4$) [8]. Existen diversos estudios de nanopartículas del sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, producidas por diferentes métodos de síntesis [10–13]. Por ejemplo, Zhang *et al.* [11] reportaron las propiedades magnéticas y estructura cristalina de nanopartículas de ferritas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas por el método de reflujo. Ellos obtuvieron nanopartículas con tamaños estimados entre 10 y 20 nm, las cuales presentaron superparamagnetismo a temperatura ambiente, para concentraciones de Zn menores al 60% ($x < 0,6$). Además, ellos reportaron una tendencia de cambio de la magnetización de saturación (M_S) similar a la observada en las ferritas mixtas de NiZn como material masivo, es decir, un incremento inicial de M_S a medida que aumenta el contenido de Zn en la ferrita mixta, hasta $x \leq 0,5$, y la posterior disminución para $x > 0,5$.

Los nanocompuestos de materiales magnéticos son de gran interés científico, debido a las nuevas propiedades que presentan; por ejemplo, un nanocompuesto formado por un material ferrimagnético (como las ferritas) y un material ferro- o antiferromagnético puede presentar *Exchange Bias*, el cual es un fenómeno de anisotropía de intercambio producto de la interacción magnética en la interfaz entre los dos materiales [14]. La hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) es uno de los óxidos de hierro que se puede combinar con ferritas

y formar un compuesto que presente anisotropía de intercambio, ya que tiene una temperatura de Néel de ~ 955 K y una temperatura de Morin (T_M) de 263 K, es decir, como material masivo, el α - Fe_2O_3 es un material antiferromagnético a temperaturas inferiores que T_M y débilmente ferromagnético entre T_M y T_N [15].

Las propiedades magnéticas de un material nanoparticulado dependen de características como el tamaño, dispersión de tamaños, forma y agregación de las nanopartículas. Estas características cambian de acuerdo al método y procedimiento de síntesis empleado; por ejemplo, Srivastava *et al.* [16], en un estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de níquel sintetizadas por los métodos de sol-gel e hidrotérmico, reportaron que las nanopartículas de NiFe_2O_4 sintetizadas por sol-gel presentaron un comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente, mientras que las sintetizadas por el segundo método se encuentran en el régimen superparamagnético a la misma temperatura.

Diversos métodos se han utilizado para sintetizar nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos, entre los que destacan métodos de síntesis en fase líquida como: coprecipitación [17,18], sol-gel [19,20], autocombustión [21], proceso hidrotérmico [7]. El método de coprecipitación es uno de los más utilizados en la síntesis de nanoferritas, debido a que es un método rápido, sencillo y de bajo costo [10]. En las síntesis en fase líquida, generalmente se emplea agitación magnética para mezclar las soluciones; sin embargo, este tipo de agitación no es apropiado para la síntesis de nanopartículas magnéticas, ya que favorece la agregación de las partículas, como consecuencia de la magnetización inducida por la barra magnética de agitación. Por lo tanto, para reducir la agregación e interacciones magnéticas entre las nanopartículas, es conveniente emplear otro tipo de agitación, como la agitación mecánica [22]. Particularmente, en este trabajo empleamos ultrasonido y burbujeo de gas como una nueva estrategia de agitación, para la síntesis de nanopartículas magnéticas.

En el presente trabajo se sintetizaron nanocompuestos de hematita y ferritas mixtas del sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, para las concentraciones $x=0,25$ y $0,5$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. Consideramos interesante estudiar el

efecto de la fase de α - Fe_2O_3 sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferritas mixtas de Ni-Zn. Por lo tanto, se realizó un estudio estructural y magnético, a temperatura ambiente, de los dos nanocompuestos sintetizados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos de hematita y ferritas mixtas de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) mediante el método de coprecipitación. Los compósitos Fe_2O_3 - $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Fe_2O_3 - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ son identificados como NC1 y NC2, respectivamente. Como sales precursoras se usó: nitrato de Ni^{2+} hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de Zn^{2+} hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de Fe^{3+} nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Además, se usó hidróxido de amonio (NH_4OH , al 29,66 % en agua) como agente precipitante y agua destilada como disolvente. La cantidad de agua destilada se determinó para obtener soluciones 0,15M de los nitratos de níquel y zinc, y 0,30M del nitrato férrico. La cantidad de hidróxido de amonio se determinó estableciendo una relación volumétrica $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ de 1:1. Las cantidades estequiométricas de nitratos fueron disueltas por separado en agua destilada, empleando agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 10 min. Luego se procedió a mezclar las soluciones catiónicas en un matraz, durante 10 min, a temperatura ambiente, agitando mediante sonicación y burbujeo constante de nitrógeno (N_2). A continuación, para desestabilizar las soluciones precursoras de los nitratos e iniciar la precipitación y formación de los nanocompuestos, se agregó hidróxido de amonio, gota a gota, manteniendo la sonicación y el burbujeo de N_2 . Las soluciones se dejaron agitando durante 60 min, a temperatura ambiente. Posteriormente, se dejaron decantar las nanopartículas, manteniendo los productos de la síntesis en reposo durante 60 min. Los productos obtenidos, de coloración marrón oscura, fueron lavados 3 veces con agua destilada y etanol, sonicando durante aproximadamente 3 min, y luego centrifugando a 1600 rpm durante 5 min. Finalmente, las nanopartículas fueron recuperadas y suspendidas en agua destilada. Para su caracterización, las muestras en polvo de los nanocompuestos fueron obtenidas secando nanopartículas en una estufa, a 100°C , durante 2,5 hrs.

Con la finalidad de determinar la cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas, así como identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes, se realizaron mediciones de difracción de rayos-X (DRX), empleando un difractómetro de polvo Siemens D5005, a temperatura ambiente, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), geometría Bragg-Brentano $\theta:2\theta$, en el rango 2θ de 10 a 75° , con un intervalo de pasos de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 5 segundos por paso. Las fases presentes fueron cuantificadas mediante un refinamiento por el método Rietveld [23], utilizando el programa Fullprof [24]. Las posiciones atómicas iniciales se tomaron de las fases Fe_2O_3 y NiFe_2O_4 , las cuales cristalizan en los sistemas hexagonal (R-3c) y cúbico (Fd-3m), respectivamente. El refinamiento final involucró los siguientes parámetros: ajuste del cero del instrumento; factor de escala; radiación de fondo; un parámetro de asimetría, dos parámetros de forma del perfil, parámetros de celda unidad y posiciones atómicas para cada fase.

Se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum RX1, en el rango de 4000 a 380 cm^{-1} . Los espectros FTIR fueron registrados empleando pastillas compactas translucidas de los nanocompuestos soportados en bromuro de potasio (KBr). Las pastillas fueron elaboradas troquelando mezclas homogéneas de aproximadamente $1,5 \text{ mg}$ de los nanocompuestos sintetizados con 90 mg de KBr.

Además, con la finalidad de analizar la composición química de los nanocompuestos, se realizaron mediciones de espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS), empleando un microscopio electrónico de barrido Thermofisher Scientific Inspect F50 equipado con un detector de EDS.

Con el propósito de analizar el tamaño, forma y agregación de las nanopartículas sintetizadas, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), empleando un microscopio Thermofisher Scientific Tecnai T20, operando a 200 kV . Para la observación en el microscopio, las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: primero se dispersaron las nanopartículas en etanol, empleando ultrasonido, y luego se depositó una gota de la suspensión de nanopartículas sobre la rejilla portamuestras de cobre recubierta con carbono, dejando evaporar el etanol en condiciones

ambientales, hasta fijar las partículas sobre la rejilla.

Para determinar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos, a temperatura ambiente, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, entre $-1,9$ y $1,9 \text{ T}$, empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7400.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los dos nanocompuestos sintetizados, donde se observan tres máximos de difracción anchos y poco definidos, lo que sugiere que las muestras están formadas por nanocristales muy pequeños. Comparando con el patrón de DRX estándar del NiFe_2O_4 (PDF: 86-2267), los tres máximos de difracción son indexados e identificados como los correspondientes a la estructura espinela, característica de las ferritas cúbicas. Tal como se señala en la Figura 1, el pico (311) también coincide con uno de los máximos de difracción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de acuerdo con la ficha cristalográfica PDF: 87-1166.

Por otro lado, a partir del ancho y posición del pico (311), se calculó el tamaño medio (d) de los dominios cristalinos mediante la ecuación de Scherrer: $d = 0,9\lambda/\beta \cdot \cos\theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, β es el ancho a media altura, y θ es el ángulo de Bragg [25]. Para ambos compuestos se obtuvo un tamaño medio de dominio cristalino de aproximadamente $2,08 \text{ nm}$, confirmando que los cristalitas sintetizados son de tamaño nanométrico. El pequeño tamaño de los nanocristales se debe a que las síntesis se realizaron en un tiempo corto (alrededor de 90 min) y a temperatura ambiente, lo que evitó un crecimiento considerable de las nanopartículas.

Estos resultados sugieren que la fase cristalina más abundante es la de las ferritas mixtas de Ni-Zn; sin embargo, a partir de estos difractogramas no es posible confirmar la presencia de las dos fases cristalinas, ni cuantificar el porcentaje en peso de cada fase. Por lo tanto, debido a la poca cristalinidad de los nanocompuestos sintetizados, se consideró conveniente sinterizar las nanopartículas y realizar nuevamente el estudio mediante DRX, con el fin de confirmar las fases cristalinas presentes. La sinterización de las nanopartículas se produjo aplicando un tratamiento térmico a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 hrs , calentando las muestras desde temperatura

ambiente hasta la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min; luego del tratamiento térmico, las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente a 1 °C/min.

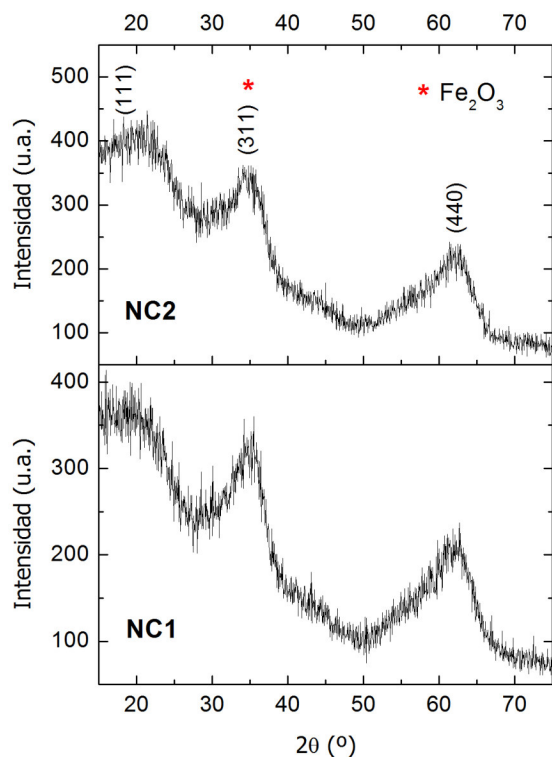


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de los dos nanocompuestos sintetizados.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos-X de las muestras de nanocompuestos calcinados a 750 °C, donde se observa un mayor número de picos de difracción y mucho más definidos. En estos patrones de DRX se identifican los principales máximos de difracción correspondientes tanto a la hematita como a las ferritas espinela, confirmando la presencia de las dos fases cristalinas en los nanocompuestos sintetizados. En las Figuras 2a y 2b también se muestran los resultados del refinamiento por el método Rietveld, realizado con la finalidad de cuantificar las dos fases presentes. Se encontró que los porcentajes en peso de hematita son de 65,2% y 82,6%, para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos resultados indican que la fase de hematita se encuentra en mayor proporción en ambos nanocompuestos, contrario a lo que se desprendía de los patrones de DRX mostrados en la Figura 1. Posiblemente, en las muestras sin calcinar,

los cristallitos de ferritas de Ni-Zn provocan mayor difracción que los de hematita, sugiriendo que los dominios cristalinos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son de menor tamaño que los de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Por otro lado, considerando los picos de mayor intensidad, mediante la ecuación de Scherrer se determinó que los cristallitos tienen un tamaño medio de aproximadamente 21,70 y 16,61 nm, para el NC1 y el NC2, respectivamente. Estos resultados confirman que las nanopartículas experimentan un crecimiento producto de los tratamientos térmicos aplicados.

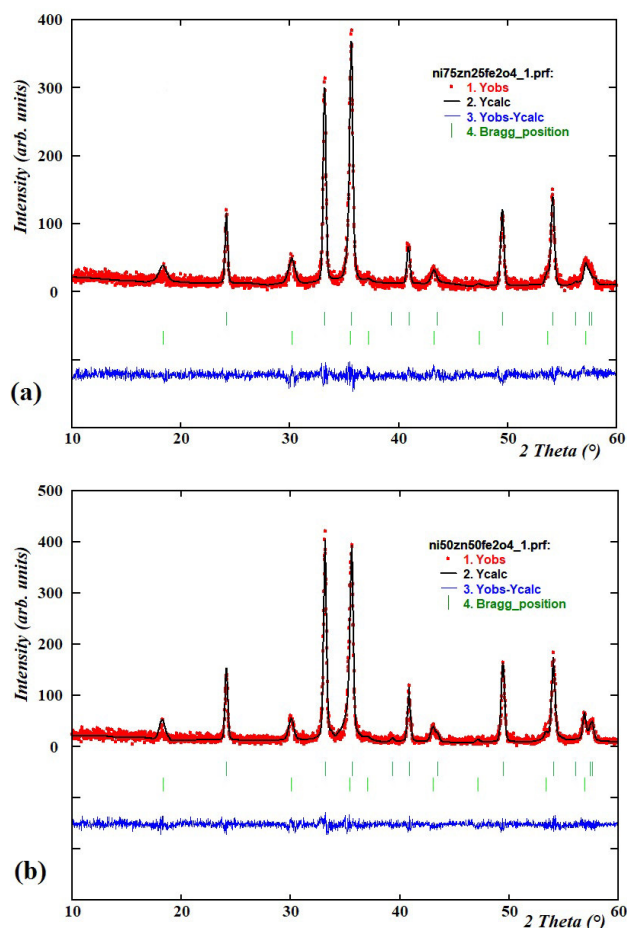


Figura 2. Difractogramas de los nanocompuestos (a) NC1 y (b) NC2, calcinados a 750 °C.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de celda unidad, refinados por el método Rietveld para las dos fases cristalinas presentes en los nanocompuestos, donde se observa que el parámetro de celda de la fase espinela aumenta con el incremento de la concentración de cationes Zn^{2+} , indicando que se produce una expansión de la red como consecuencia de que el radio iónico del Zn^{2+}

(0,82 Å) es más grande que el del Ni^{2+} (0,69 Å) [26,27].

Tabla 1. Parámetros de celda unidad de las fases cúbica espinela y romboédrica de hematita, presentes en los dos nanocompuestos.

Nanocompuesto	Ferrita		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	a (Å)	a^* (Å)	c^* (Å)
NC1	8,358(3)	5,030(1)	13,735(4)
NC2	8,374(3)	5,041(1)	13,788(8)

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de los dos nanocompuestos sintetizados, donde se identifican distintas bandas de absorción, ubicadas a 3373, 1620, 1384, 575 y 391 cm^{-1} . Las bandas de absorción observadas alrededor de 3373 y 1620 cm^{-1} son debidas a estiramientos vibracionales de enlaces O-H. Las bandas observadas a ~ 3370 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de tensión, mientras que las ubicadas a ~ 1620 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión. Las bandas de absorción que se observan alrededor de 1384 cm^{-1} son producto de vibraciones de flexión de enlaces N-O. Estas primeras bandas vibracionales indican que en los nanocompuestos hay presencia de moléculas de agua y/o alcohol, adsorbidas luego de los procesos de lavado y secado, además de compuestos nitro derivados de los reactivos utilizados en la síntesis. Por último, las bandas de absorción observadas a 575 y 391 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces M-O (M= Ni, Zn, Fe), entre los aniones O^{2-} y los cationes metálicos ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela. Las bandas de alta frecuencia corresponden a las vibraciones de los iones ubicados en los sitios tetraédricos y las bandas de menor frecuencia a las vibraciones de los iones con coordinación octaédrica [28]. Sin embargo, estas dos últimas bandas de absorción también están asociadas a las vibraciones $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ entre los iones de la hematita [29].

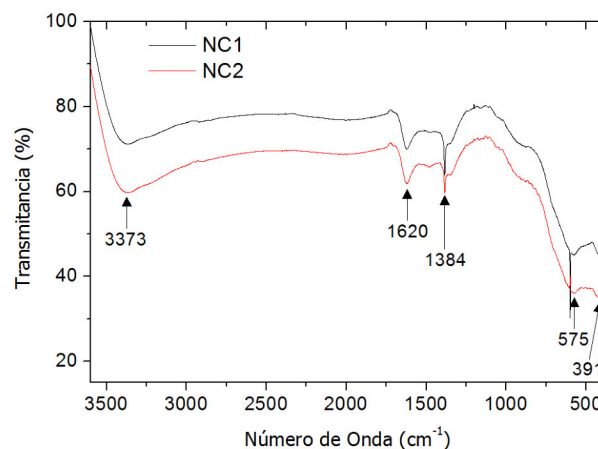


Figura 3. Espectros FTIR de los nanocompuestos sintetizados.

En la Figura 4 se muestran espectros EDS de los dos nanocompuestos, así como los respectivos resultados de los análisis químicos realizados en tres sitios de las muestras estudiadas. Los resultados obtenidos en los tres espectros locales de cada una de las muestras son similares, lo que indica que los nanocompuestos sintetizados son materiales homogéneos. A partir de los porcentajes atómicos de los distintos elementos químicos que componen las muestras en estudio, se obtiene que la relación Ni/Zn es de 2,49 y 0,66, para el NC1 y el NC2, respectivamente. La diferencia evidente con los valores nominales de $\text{Ni/Zn} = 3$ (para el $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) y $\text{Ni/Zn} = 1$ (para el $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) indican que las ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan una estequiometría diferente a la esperada. Considerando los resultados de la cuantificación química realizada con espectroscopia EDS, se determinó que la estequiometría real de las ferritas mixtas de los dos nanocompuestos es $\text{Ni}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (para el NC1) y $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (para el NC2). A partir de los porcentajes atómicos de Fe y su relación con las fracciones atómicas de Ni y Zn, se estimaron los porcentajes en peso de hematita en los dos nanocompuestos, obteniendo 78,05% y 82,48%, para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos resultados indican que en ambos nanocompuestos el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra en una proporción mucho mayor que las ferritas mixtas de Ni-Zn, en concordancia con lo obtenido de los refinamientos Rietveld.

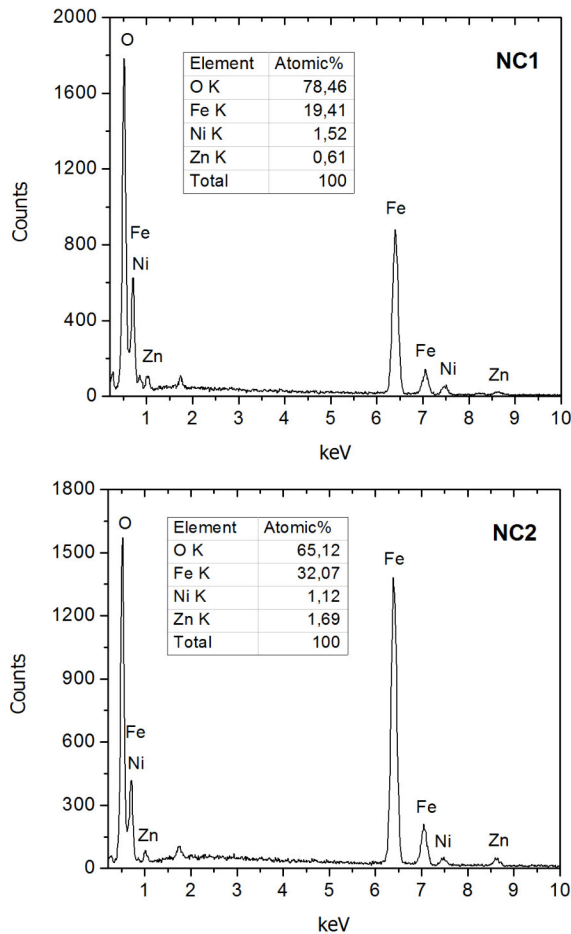


Figura 4. Espectros EDS de los dos nanocompuestos de $Fe_2O_3-Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

En la Figura 5 se muestran las imágenes de MET de los dos nanocompuestos, así como los respectivos histogramas de tamaño de partícula. En ambas micrografías se observa que las nanopartículas sintetizadas poseen formas irregulares y se encuentran muy aglomeradas. La agregación de las partículas se generó posiblemente durante el proceso de secado, realizado para obtener los nanocompuestos en forma de polvo. Para determinar los tamaños medios de las nanopartículas, se midieron las partículas observadas en diferentes micrografías, y se elaboraron los histogramas de tamaños que se muestran insertados en las Figuras 5a y 5b, donde se observa que las nanopartículas presentan grandes dispersiones de tamaños. A partir de los ajustes de las distribuciones con funciones Log-normal, se obtuvieron tamaños medios de 8,37 y 9,62 nm, para las nanopartículas de los compósitos NC1 y NC2, respectivamente. Estos tamaños medios de las nanopartículas son mucho mayores

que los tamaños de cristalito ($d = 2,08$ nm) calculados mediante la ecuación de Scherrer, lo que se atribuye a las amplias distribuciones de tamaños de partícula que presentan los dos nanocompuestos.

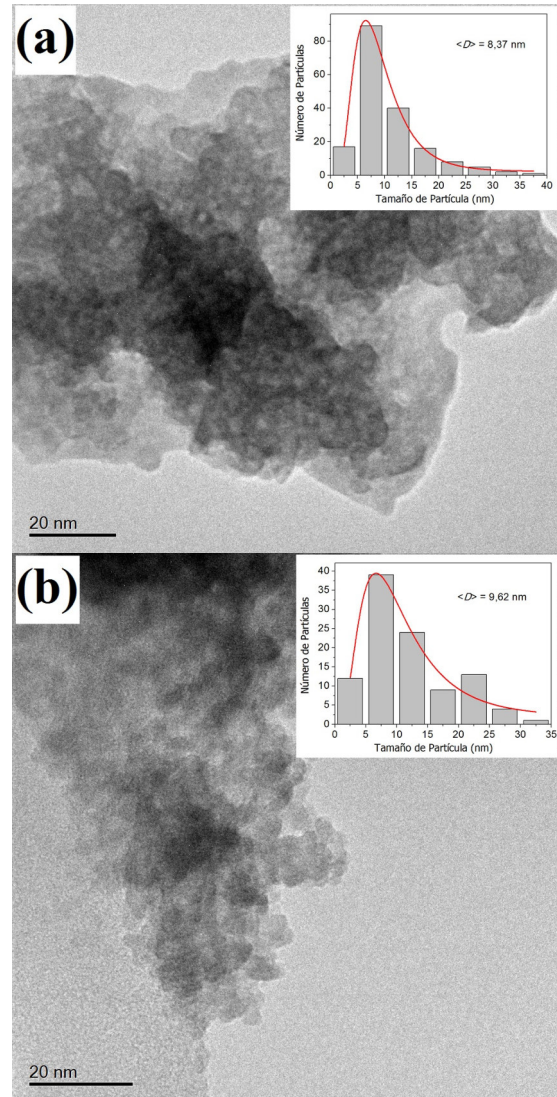


Figura 5. Imágenes de MET de las nanopartículas de los compósitos (a) NC1 y (b) NC2.

En la Figura 6 se muestran las curvas de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H), medidas a temperatura ambiente, para los dos nanocompuestos sintetizados. En esta Figura se observa que ambas curvas M vs H tienen similitud con la curva de magnetización característica de los materiales superparamagnéticos, aunque sin lograrse la saturación magnética con el máximo campo magnético aplicado ($H = 19$ kOe). En el inserto de la

Figura 6 se muestran las curvas de magnetización en la región de bajo campo magnético, donde se evidencia que el nanocompuesto NC1 no presenta coercitividad ni remanencia magnética, mientras que el NC2 exhibe una pequeña histéresis magnética, con un campo coercitivo de aproximadamente 2 Oe y una magnetización remanente de 0,09 emu/g.

Considerando los resultados obtenidos de los estudios realizados con DRX y EDS, se puede afirmar que ambas curvas de magnetización son el resultado de la suma de las respuestas magnéticas de las dos fases presentes en los nanocompuestos. Como material masivo, la hematita es un material ferromagnético débil a temperatura ambiente [15]; por lo tanto, es posible que las nanopartículas de ambas fases magnéticas se encuentren en el régimen superparamagnético, a temperatura ambiente, debido al pequeño tamaño de las partículas que conforman los dos nanocompuestos, tal como se observó en las imágenes de MET. Los resultados obtenidos para NC1 son similares a los reportados por Abdullah Dar *et al.* [30], quienes observaron superparamagnetismo en nanopartículas de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con tamaños de 6 y 11 nm, sintetizadas por los métodos de microemulsión y coprecipitación. La ausencia de histéresis magnética en la curva M vs H de la muestra NC1 es un indicativo de que las nanopartículas de este compuesto presentan una estructura de monodominio magnético, es decir, prácticamente todas las nanopartículas presentan un tamaño inferior al tamaño crítico de monodominio (D_C). Por lo tanto, es posible que el valor de D_C de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sea cercano al conocido para la ferrita de Ni ($D_C \approx 100$ nm) [5]. Por otro lado, el pequeño campo coercitivo que presenta el NC2 sugiere que, a temperatura ambiente, en ese nanocompuesto aún existe una fracción muy pequeña de nanopartículas que se encuentran en el régimen bloqueado.

El hecho de no haberse logrado la saturación magnética en los dos nanocompuestos es atribuido a la presencia de desorden de los momentos magnéticos en la superficie de las nanopartículas, como consecuencia del desorden estructural y la ruptura de la simetría de la estructura cristalina en los bordes de las partículas. Para determinar los valores de la magnetización de saturación (M_S), se realizó un ajuste de campo infinito, graficando los datos experimentales de magnetización en función

de $1/H$ y realizando un ajuste lineal de acuerdo a $M = M_S \cdot (1 - \beta/H)$, donde β es un parámetro independiente del campo magnético; los valores de M_S obtenidos fueron de 16,37 y 12,09 emu/g para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos valores de magnetización de saturación son mucho mayores que los conocidos para nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M_S \approx 0,6$ emu/g) [31,32], por lo que se puede afirmar que la contribución magnética de las ferritas mixtas de Ni-Zn es mucho más grande que la de la fase de hematita, a pesar de que los dos nanocompuestos están formados principalmente por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Comparando los valores de M_S de los dos nanocompuestos, se observa una disminución de la magnetización de saturación al aumentar la concentración de Zn^{2+} , la cual no concuerda con lo reportado por Zhang *et al.* [11], quienes encontraron que las nanopartículas de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan una mayor magnetización de saturación que las nanopartículas de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, como resultado de la redistribución de los cationes Fe^{3+} , con la incorporación de Zn^{2+} en los intersticios tetraédricos de la estructura espinela. El valor de M_S del nanocompuesto NC2 es menor que el de NC1 debido a que la fase de hematita se encuentra en mayor cantidad en el NC2, tal como se determinó en las cuantificaciones realizadas mediante el refinamiento Rietveld y el análisis de EDS.

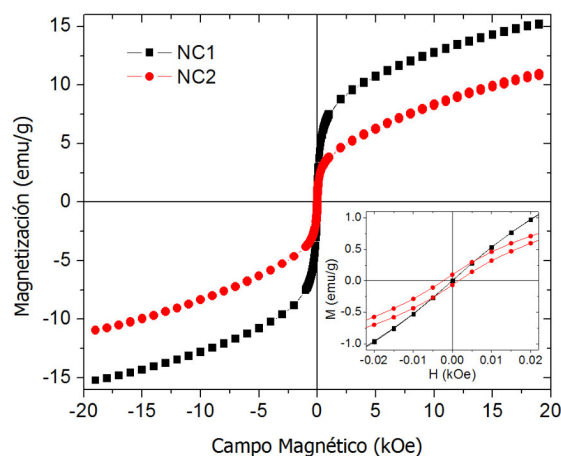


Figura 6. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, para los nanocompuestos sintetizados. El recuadro insertado muestra las curvas M vs. H , alrededor de $H= 0$ Oe.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. A partir de difracción de rayos X, se determinó que los nanocompósitos sintetizados presentaron dos fases cristalinas correspondientes a las estructuras romboédrica y espinela, características de la hematita y las ferritas cúbicas, respectivamente. Por medio de espectroscopia FTIR, se confirmó la formación de los dos óxidos metálicos en los dos nanocompósitos sintetizados, además de determinar la presencia de algunas impurezas residuales de los procesos de síntesis, lavado y secado, como agua, alcohol y compuestos nitro. Mediante refinamientos Rietveld y análisis de EDS se determinó que los dos nanocompósitos están formados mayoritariamente por la fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Del análisis de MET, se determinó que en los dos nanocompósitos las partículas se encuentran aglomeradas, presentando tamaños medios de aproximadamente 8 nm (para el NC1) y 10 nm (para el NC2). Las medidas de magnetización de los dos nanocompósitos sugieren que, a temperatura ambiente, las nanopartículas se encuentran en el régimen superparamagnético, aunque en el nanocompósito NC2 debe existir una porción muy pequeña de nanopartículas que se encuentran en el régimen bloqueado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a P. Rivas y al Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN, de la Universidad de Buenos Aires, por la colaboración con medidas de DRX; a T.E. Torres y al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza, por la colaboración con las mediciones de EDS, MET y VSM. Este trabajo fue financiado parcialmente por el FONACIT, proyecto N° 2015000085.

6. REFERENCIAS

- [1]. Smit J, Wijn HPJ. Ferrites, Eindhoven (Holanda): Philips Technical Library, 1959.
- [2]. Hazra S, Ghosh NN. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014; 14: 1983-2000.
- [3]. Valenzuela R. *Phys. Res. Int.* 2012; 2012: 1-9.
- [4]. Harris VG, Geiler A, Chen Y, Yoon SD, Wu M, Yang A, Chen Z, He P, Parimi PV, Zuo X, Patton CE, Abe M, Acher O, Vittoria C. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009; 321: 2035-2047.
- [5]. Sharifi I, Shokrollahi H, Amiri S. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012; 324: 903-915.
- [6]. Srinivas C, Tirupanyam BV, Satish A, Seshubai V, Sastry DL, Caltun OF. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015; 382: 15-19.
- [7]. Kavas H, Baykal A, Toprak MS, Köseoglu Y, Sertkol M, Aktas B. *J. Alloys Compd.* 2009; 479: 49-55.
- [8]. Cullity BD, Graham CD. *Introduction to Magnetic Materials*, 2da Ed. New York (USA): IEEE Press, 2009, Cap. 6.
- [9]. Velmurugan K, Venkatachalapathy VSK, Sendhilmathan S. *Mater. Res.* 2010; 13: 299-303.
- [10]. Gul IH, Ahmed W, Maqsood A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008; 320: 270-275.
- [11]. Zhang Y, Jiao Q, Zhai Y, Bai X, Du J, Zhai H. *Mod. Phys. Lett. B.* 2009; 23: 633-642.
- [12]. Wongpratut U, Meansiri S, Swatsitang E. *Microelectron. Eng.* 2014; 126: 19-26
- [13]. Gao P, Hua X, Degirmenci V, Rooney D, Khraisheh M, Pollard R, Bowman RM, Rebrov EV. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013; 348: 44-50.
- [14]. Berkowitz AE, Takano K. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999; 200: 552-570.
- [15]. Xu S, Habib AH, Gee SH, Hong YK, McHenry ME. *J. Appl. Phys.* 2015; 117: 17A315-1.
- [16]. Srivastava M, Chaubey S, Ojha AK. *Mater. Chem. Phys.* 2009; 118: 174-180.
- [17]. Agouriane E, Essoumhi A, Razouk A, Sahlaoui M, Sajjeddine M. *J. Mater. Environ. Sci.* 2016; 7: 4614-4619.
- [18]. Morales F, Márquez G, Sagredo V, Torres TE, Denardin JC. *Phys. B: Condens. Matter.* 2019; 572: 214-219.
- [19]. Guan BH, Chuan LK, Soleimani H. *Am. J. Appl. Sci.* 2014; 11: 878-882.
- [20]. Pérez E, Márquez G, Sagredo V, Iraqi J. *Appl. Phys.* 2019; 15: 13-17.
- [21]. Mohit K, Rout SK, Parida S, Singh GP, Sharma SK, Pradhan SK, Kim IW. *Phys. B: Condens. Matter.* 2012; 407: 935-942.
- [22]. Jaimes C, Santiago E, Sagredo V, Márquez G. *Cienc. e Ing.* 2019; 40: 165-170.
- [23]. Rietveld HM. *J. Appl. Cryst.* 1968; 2: 65-71.
- [24]. Rodríguez-Carvajal J. Fullprof (version Julio 2019), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- [25]. Klug HP, Alexander LE. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2da Ed. New York (USA): Wiley-VCH, 1974.

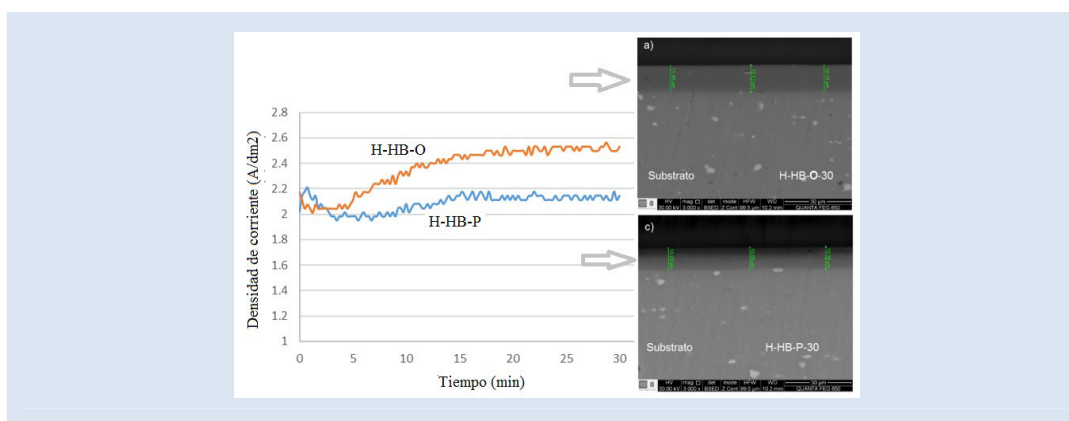
- [26]. Gul IH, Maqsood A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007; 316: 13-18.
- [27]. Gul IH, Amin F, Abbasi AZ, Anis-ur-Rehman M, Maqsood A. *Scr. Mater.* 2007; 56: 497-500.
- [28]. Waldron RD. *Phys. Rev.* 1955; 99: 1727-1735.
- [29]. Battisha IK, Afify HH, Ibrahim M. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006; 306: 211-217.
- [30]. Abdullah Dar M, Shah J, Siddiqui WA, Kotnala RK. *Appl. Nanosci.* 2014; 4: 675-682.
- [31]. Zhu M, Wang Y, Meng D, Qin X, Diao G. *J. Phys. Chem. C.* 2012; 116: 16276-16285.
- [32]. Yu J, Yu X, Huang B, Zhang X, Dai Y. *Cryst. Growth Des.* 2009; 9: 1474-1480.

EFFECTO DE TIEMPO Y TIPO DE ELECTROLITO EN LA GENERACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO ANÓDICO SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA5083 – H116

María M. Cely-Bautista¹, Jorge A. Soto-Duarte², Grey Castellar³, Javier Jaramillo Colpas⁴, Iván Romero Mejía⁵

1: Grupo de Investigación en Gestión Eficiente de Energía - KAI, Facultad de ingeniería. Universidad del Atlántico, Cra. 30 # 8- 49 Puerto Colombia – Colombia. 2: Facultad de ingeniería. Universidad Autónoma del Caribe, Calle 90 No 46-112-Barranquilla – Colombia. 3: Grupo de Investigación IMTEF, Facultad de ingeniería. Universidad Autónoma del Caribe, Calle 90 No 46-112-Barranquilla – Colombia. 4: Grupo GICNEX. Dpto. de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de la Costa, CUC, Cra.55 No. 58-66, Barranquilla, Colombia. 5: Grupo GI FOURIER. Facultad de Ingeniería. Universidad Antonio Nariño, Km 7, Pto. Colombia, Colombia.

* e-mail: mariacely@mail.uniatlantico.edu.co



RESUMEN

El objetivo del siguiente artículo es evaluar la influencia de los parámetros de tiempo y tipo de electrolito en el espesor y dureza de la película generada por oxidación anódica, sobre la aleación de aluminio AA5083-H116. Fueron evaluados electrolitos, tipo oxálico y fosfórico con tiempos de 30 y 45 min de anodizado. La morfología de las películas fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La dureza de las superficies se evaluó mediante ensayos Vickers. Para validar los resultados fue aplicado un diseño factorial 2^2 . Los resultados mostraron que el electrolito tipo oxálico presenta los mayores valores de espesor y dureza.

Palabras Claves: Anodizado, Aleación AA5083, Electrolitos, Microdureza, Película de Óxido, Diseño factorial.

EFFECT OF TIME AND TYPE OF ELECTROLYTE IN THE GENERATION OF OXIDE FILMS ON THE ALUMINUM ALLOY AA5083 - H116

ABSTRACT

The aim of the article is to evaluate the influence of the parameters of time and type of electrolyte on the thickness and hardness of the film generated by anodic oxidation on the aluminum alloy AA5083-H116. Electrolytes were evaluated, oxalic and phosphoric type with times of 30 and 45 min of anodizing. The morphology of the films was observed by scanning electron microscopy (SEM). The hardness of the surfaces was evaluated by means of Vickers tests. To validate the results, a factorial design was applied 2^2 . The results showed that the oxalic type electrolyte has the highest values of thickness and hardness.

Keywords: Anodized, AA5083 alloy, Electrolytes, Microhardness, Oxide film, Factorial design.

1. INTRODUCCIÓN

La resistencia a la corrosión del aluminio se debe a la formación espontánea de una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) con un espesor entre 3 y 10 nm, lo que le confiere cierto grado de protección, por ser adherente y compacta, comportándose como una barrera que impide que los iones agresivos del medio ambiente actúen sobre el metal base y provoquen la corrosión. Sin embargo, la estabilidad de la capa protectora se ve afectada por sus propiedades químicas, la morfología del metal base, la morfología de la capa (porosidad) y su delgado espesor, por lo que se hace necesario un espesor de capa de mayor tamaño para proteger al aluminio contra cualquier tipo de agentes corrosivos y así expandir su campo de aplicación [1].

Uno de los métodos más efectivos para prevenir la corrosión de los aluminios es el uso de procesos de anodizado, que tiene la ventaja de no requerir equipo muy avanzado, es de bajo costo y fácil operación [2]. Algunos autores han investigado como la modificación de los parámetros, tales como densidad de corriente, tiempo, temperatura entre otros, puede producir un cambio en el comportamiento mecánico y químico del material procesado [3,4].

Algunos autores como Davoodi, Liu, Akiya y otros han utilizado diferentes electrolitos tales como el ácido sulfúrico, el ácido crómico, el ácido fosfórico y el ácido oxálico, donde en el anodizado convencional se denota que las características y propiedades de las aleaciones varían en gran medida según el medio del electrolito utilizado [3-5].

Estudios realizados por Riddar, Hogmark y Rudolphi, mostraron el efecto del H_2SO_4 , con una concentración de 160 a 170 g/l, manteniendo el voltaje y corriente constante (20V y 1.5 A/dm²), en la generación de películas de espesores variables (espesores medios entre 7 y 19 μm) con durezas de alta dispersión debido a la topografía generada por poros y partículas [6]. Por otra parte, Martínez y col., evaluaron además condiciones de temperatura del electrolito, tiempos de inmersión, con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, (H_2SO_4) obteniéndose espesores entre 10,2 y 41,6 μm para 10 y 60 minutos respectivamente con 5% de concentración, mejorando así la uniformidad y

adherencia de la capa anódica [7]. Otro de los electrolitos utilizados es el ácido fosfórico (H_2PO_4), es así como Akiya S, y col., encontraron un gran aporte desde el punto de vista de los electrolitos en el anodizado, utilizando placas de aluminio de alta pureza, obteniéndose alumina porosa con estructuras autoorganizadas [4].

El desarrollo de mezclas con diferentes electrolitos ha sido una alternativa desarrollada por Ban C. L, He Y. D, y Shao X, quienes encontraron que procesos de anodizado con dos diferentes electrolitos como ácido bórico o mezclas de ácido bórico y ácido cítrico, pueden generar películas que consisten en una capa interna con una alta cristalinidad y una capa exterior con baja cristalinidad para electrolitos solos, pero que es mejorada cuando se utilizan mezclas de ácido bórico y ácido cítrico, aumentando la intensidad de campo de la película [8].

Más adelante Wang J. Y. y col., estudiaron la microestructura de las películas anódicas formadas en la aleación 7050, de diferentes concentraciones de mezcla de ácido bórico + ácido sulfúrico, o con ausencia de ácido bórico. Demostraron entonces que la adición del ácido bórico no ocasionaba un mayor crecimiento de la capa de barrera como ocurre con el ácido sulfúrico, pero sí una mayor uniformidad y homogeneidad; a medida que el contenido de ácido bórico se incrementaba, la resistencia de la capa porosa aumentaba [9].

La mezcla de 2 o más tipos de electrolitos fue aplicada por M. Saedikhani, y col., quienes encontraron que el anodizado en ácidos sulfúrico-bórico-fosfórico proporcionó una mejor resistencia a la corrosión y durabilidad en comparación con el tratamiento de oxidación anódica en ácido fosfórico o ácido sulfúrico-bórico, con capas anódicas tipo barrera de hasta 19,5 nm [10]. Por otra parte, Wang J. Y. y col., estudiaron el proceso de oxidación y crecimiento de la capa anódica, en una aleación AA5083 Al-Mg, usando un electrolito ternario de ácido sulfúrico-bórico-oxálico donde encontraron que el aumento de la concentración de la doble capa iónica situada en la interfase del óxido podría acelerar la tasa de crecimiento de la película. La capa anódica pudo alcanzar espesores de 8 - 9 micras [11].

El presente artículo pretende analizar el efecto del tipo de electrolito y tiempo de tratamiento sobre la dureza y espesor de la película de óxido formada en la aleación de aluminio AA5083-H116, validado mediante un diseño factorial 2².

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material base utilizado para este estudio fue una aleación de aluminio AA5083-H116, la cual se caracteriza por ser rica en Mg con una alta resistencia mecánica y resistencia a la corrosión especialmente en agua de mar y buena soldabilidad. Las muestras de aluminio corresponden a discos de 14 mm de diámetro con un espesor de 4,7 mm. El material fue preparado metalográficamente mediante la norma ASTM E3

[12] donde se le aplicó a cada probeta un desbaste mecánico con papel de carburo de silicio de grano 600, 1200, 1500 y 2000, seguido de un pulido con alúmina 0,3 micras, posterior a esto se realizó una limpieza y desengrase de la superficie con una solución de 5% de NaOH a temperatura ambiente y se lavaron en una solución de HNO₃ al 50% y luego se enjuagó con agua destilada [11]. Se utilizó un microscopio óptico invertido, modelo Olympus MBX60 con aumentos de 50x y 100x para observar la superficie de las probetas.

En la tabla 1 se muestra la composición química del material base utilizado en previas investigaciones.

Tabla 1. Composición química en porcentaje en peso del metal base AA5083-H116 [13].

Elemento	Al	Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Zn	Cr	Ni
% Peso	Balance	4,017	0,418	0,238	0,022	0,176	0,013	0,061	0,015

Las películas de óxido se desarrollaron sobre discos de aluminio de la aleación AA5083-H116 por anodizado electroquímico utilizando dos tipos de electrolitos en mezclas de ácido sulfúrico, y ácido bórico con ácido oxálico y fosfórico (E1: H₂SO₄-0.51 mol/L + H₃BO₃-0.097 mol/L + C₂H₂O₄-0.067 mol/L (H-HB-P) y E2: H₂SO₄-0.51 mol/L + H₃BO₃-0.097 mol/L + H₃PO₄-0.067 mol/L (H-HB-O)) con tiempos de tratamiento de 30 y 45 minutos.

La morfología de las películas de Al₂O₃ y su espesor se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio modelo JOEL Quanta 650 FEG; Las pruebas de microdureza fueron desarrolladas en un equipo marca Wilson Wolpert, con carga de 0,01 Kg a 15 segundos.

Para analizar el efecto los factores y sus interacciones sobre la dureza y espesor de la película de óxido formada en la aleación de aluminio AA5083-H116, se desarrolló un diseño

factorial 2². Se evaluaron dos tipos de electrolitos ((H₂SO₄, H₃BO₃, C₂H₂O₄) (+) y (H₂SO₄, H₃BO₃, H₃PO₄) (-) y dos tiempos 30 minutos (+) y 45 minutos (-).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la aleación de aluminio 5083-H116

En la figura 1, se observa la distribución y presencia de la fase β (Al₃Mg₂) de la aleación AA5083-H116 en los límites de grano; en la figura 1B, se observa una distribución de granos alargados, debido al tratamiento de endurecimiento por deformación general que posee este tipo de aleación; también se observa la posible presencia de inclusiones de compuestos intermetálicos de Mg₂Si, Al₂CuMg o Al₃Fe, presentes dentro del grano basados en el MetalHandbook. (ASM, 2001).

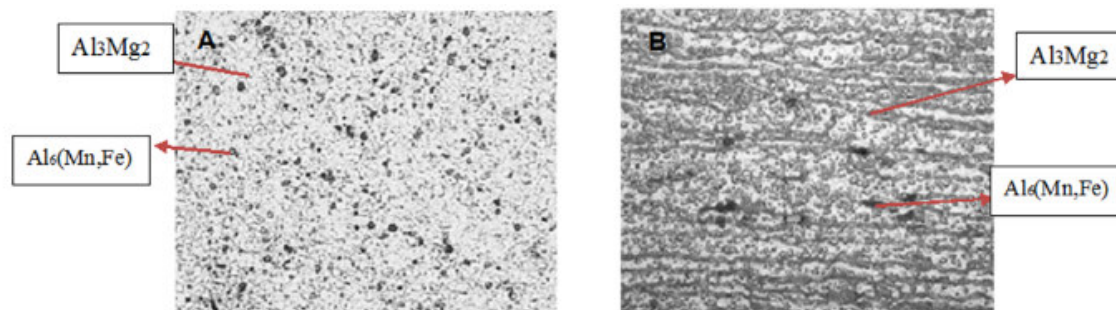


Figura 1. Micrografías de la aleación de aluminio 5083-H116 atacada con solución Poulton modificada[10,14]. A) Sección transversal B) Sección longitudinal, Microscopio óptico 50X.

3.2 Caracterización de la capa anódica

El proceso de anodizado en el electrolito tipo fosfórico (H-HB-P) al cabo de 5 minutos fue más estable en comparación con el electrolito tipo oxálico (H-HB-O), al presentar una variación de la densidad de corriente muy cercana a la estipulada para este proceso, logrando una capa anódica más uniforme. Por otra parte, con el

electrolito tipo oxálico (H-HB-O), se tendió a elevar la densidad de corriente a lo largo de la prueba, lo que se relacionaría directamente a las reacciones iónicas que suceden en la superficie entre el ánodo y la solución, y sugerirían una formación de capa anódica de mayor espesor para este tipo de electrolito (Ver Figura 2).

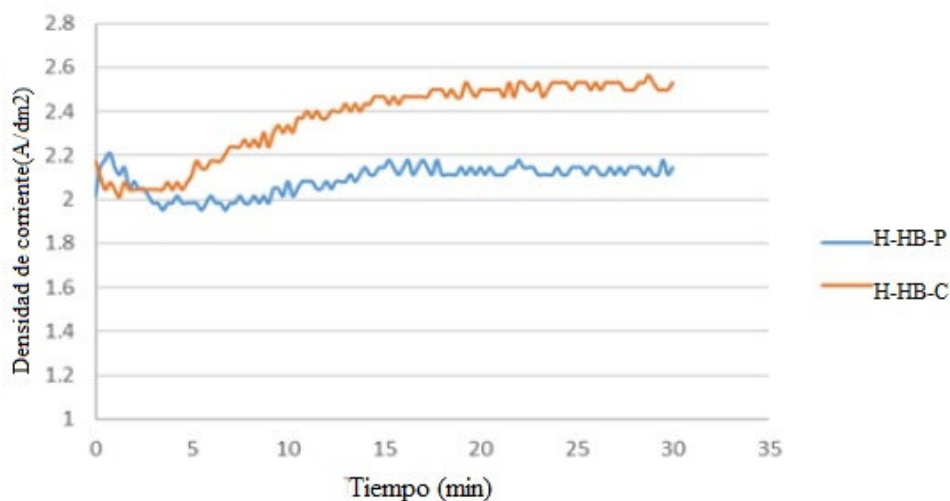


Figura 2. Comportamiento de la densidad de corriente H-HB-P vs H-HB-C.

J. A. Treverton et al., en su estudio encontraron que la formación de películas anódicas en ácidos oxálicos y fosfóricos, se comportaban de manera similar, ya que los iones de aluminio en la superficie están coordinados a los fosfatos u oxalatos, con algunas diferencias en sus velocidades de reacción con los grupos O, OH y Al. Determinaron que los grupos oxalatos tienen una mayor velocidad de reacción en el crecimiento de la capa de óxido sobre las muestras de aluminio, sin embargo, los iones

fosfatos se caracterizaron por intensos picos de O y OH, y un aumento notable de la concentración de aluminio de 4 y 6 coordenadas, lo que describe una formación elevada de especies de óxidos de aluminio. Por otro lado, las características de humectación y la adhesión de especies biológicas podrían ser marcadamente diferentes para las membranas formadas en ácido oxálico a la encontrada para las membranas formadas en electrolitos que contienen ácido fosfórico [15].

3.3 Espesor de la película formada

La figura 3 muestra las capas anódicas formadas en el electrolito tipo oxálico (H-HB-O) y fosfórico (H-HB-P) a 30 y 45 minutos. En las micrografías MEB en el electrolito H-HB-P se observa una formación más homogénea de las capas de óxido anódico que en las capas en el

electrolito H-HB-O; sin embargo, para el electrolito tipo oxálico, se obtuvieron mayores espesores para tiempos de 30 min de $12,17 \pm 0,44 \mu\text{m}$, mientras que para el mismo tiempo en el electrolito H-HB-P se obtuvieron espesores $9,67 \pm 0,68 \mu\text{m}$. Resultados similares fueron encontrados por Davoodi y col.,[1].

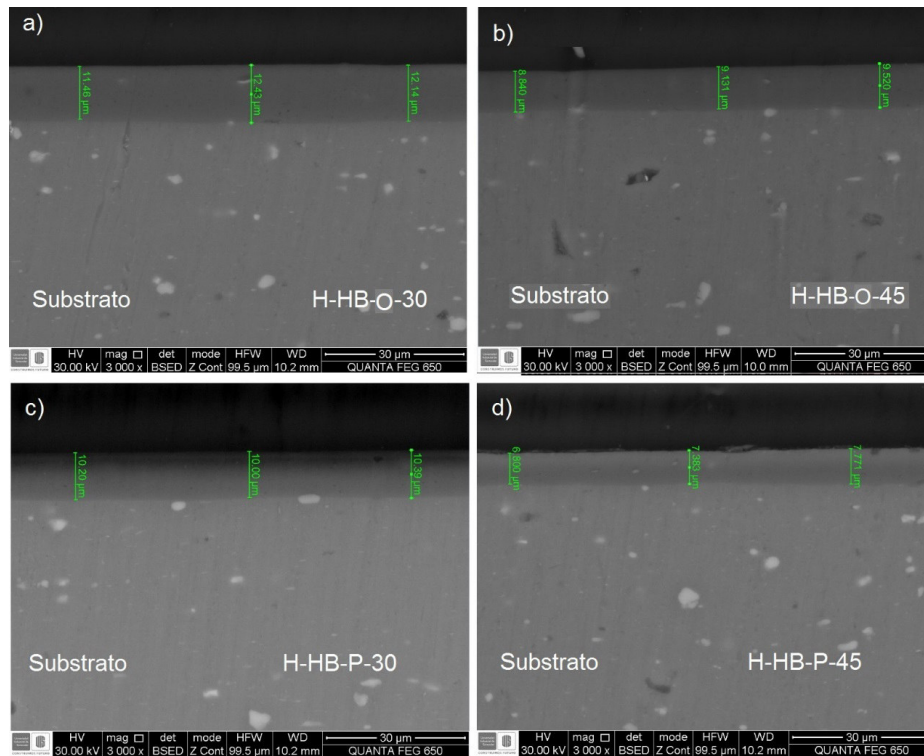


Figura 3. Micrografía de los espesores obtenidos mediante el anodizado electroquímico por medio de MEB realizado a una aleación de aluminio 5083-H116 en: A) H-HB-O a 30min; B) H-HB-O a 45 min; C) H-HB-P a 30 min; D) H-HB-P a 45 min.

Por otro lado, se encontró que a tiempos de 45 minutos se obtuvieron menores espesores de película, esto ocurre posiblemente por la disolución ácida de la capa anódica bajo

condiciones de voltaje variable, como lo enuncian W. Bensalah y otros [16,17]. En la tabla 2 se muestran los espesores promedio para cada condición.

Tabla 2. Espesor promedio de las capas anódicas obtenidas por anodización electroquímica en los electrolitos tipo oxálico y fosfórico (H-HB-O y H-HB-P). **Fuente:** Autor

Condición	Tiempo de anodizado(min)	Espesor \pm D.E (μm)
Electrolito tipo oxálico: H-HB-O	30	$112,17 \pm 0,44$
	45	$8,29 \pm 0,97$
Electrolito tipo fosfórico: H-HB-P	30	$9,67 \pm 0,68$
	45	$7,13 \pm 0,64$

3.4 Ensayos de microdureza

En la tabla 3 se muestran los valores de las microdureza de las probetas de aleación de aluminio 5083-H116, obtenidas para cada electrolito en tiempos de 30 y 45 min de anodizado.

Tabla 3. Microdureza de las muestras de estudio.
Fuente: Autores

Tipo de Probeta	Microdurezas. HV _{0,01}
Material Base	68,1
H-HB-O (30 min.)	103,9 ± 0,40
H-HB-O (45 min.)	110,7 ± 0,17
H-HB-P (30 min.)	105,6 ± 0,26
H-HB-P (45 min.)	106,2 ± 0,31

Se observó una relación entre la dureza y los tiempos de anodizado, donde a mayor tiempo de anodizado, se lograron obtener mayores durezas para ambos electrolitos. Sin embargo, se encontró que para el electrolito H-HB-O, la microdureza

tuvo una diferencia mayor entre los tiempos de 30 y 45 minutos. Contrario a esto, las capas formadas en el electrolito H-HB-P, no muestran un considerable aumento de la dureza para los diferentes tiempos.

3.5 Análisis estadístico

Se desarrolló un diseño factorial multinivel que consta de 12 corridas y 3 bloques con 2 factores experimentales. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas. Las variables respuesta son el espesor de película de óxido (micras) y la dureza de la película (HV).

Tabla 4. Factores y niveles

Factores	Bajo	Alto	Niveles
Tipo de electrolito	-1,0	1,0	2
Tiempo	-1,0	1,0	2

El análisis de los datos se realiza mediante el software Statgraphics Centurion. En la tabla 5 se muestran las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones entre los factores.

Tabla 5. Efectos estimados para las variables: Espesor de película y Dureza de la película de óxido

Efecto	Variable 1: Espesor			Variable 2: Dureza		
	Estimado	Error Estd.	V.I.F.	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	9,3175	0,122842		106,617	0,0958635	
A: Tipo de electrolito	1,8283	0,245683	1,0	1,4	0,191727	1,0
B: Tiempo	3,2083	0,245683	1,0	-3,7	0,191727	1,0
AB	0,675	0,245683	1,0	-3,06667	0,191727	1,0
Bloque	-0,355	0,347448	1,33333	-0,183333	0,271143	1,33333
Bloque	-0,485	0,347448	1,33333	0,116667	0,271143	1,33333

Errores estándar basados en el error total con 6 grados de libertad

En la Tabla 5, se puede observar que los factores que principalmente afectan el espesor de la película de óxido formada sobre la aleación AA5083-H116, son en orden decreciente el tiempo, tipo de electrolito y la combinación de tipo de electrolito y tiempo. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el

cual mide su error de muestreo. Note también que el mayor factor de inflación de varianza (V.I.F.), es igual a 1,33. Para el caso de la dureza, los factores que principalmente la afectan son en orden decreciente el tipo de electrolito, la interacción de factores y el tiempo. También se muestra el error estándar de cada uno de estos

efectos, el cual mide su error de muestreo.

La figura 4 muestra el diagrama de Pareto, donde se observa claramente que, el factor de tiempo, tipo de electrolito y su interacción sobrepasan la línea del efecto estandarizado, lo cual es

indicativo de que todos los factores de estudio afectan la generación de la capa de óxido y la dureza del recubrimiento.

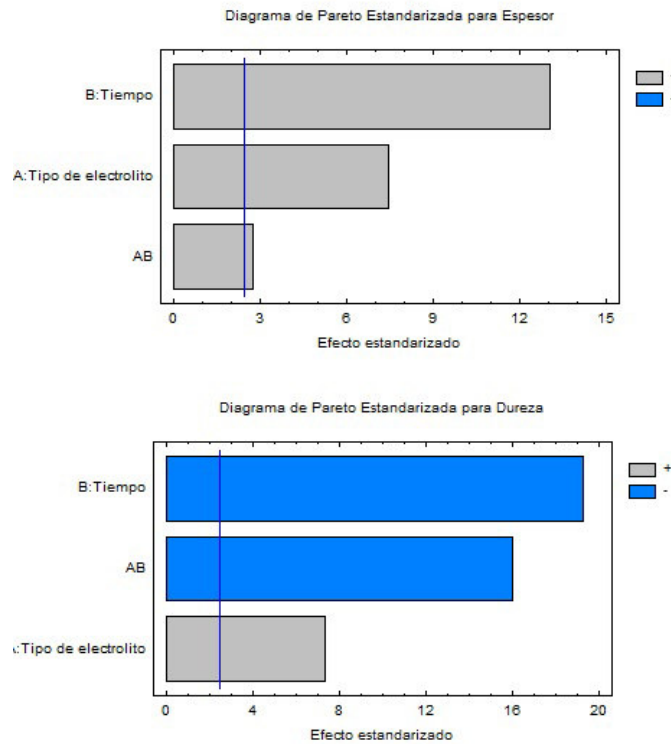


Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para espesor de película y dureza

Tabla 6. Análisis de varianza para espesor

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de electrolito	10,0284	1	10,0284	55,38	0,0003
B: Tiempo	30,8802	1	30,8802	170,53	0,0000
AB	1,36688	1	1,36688	7,55	0,0334
Bloques	1,06685	2	0,533425	2,95	0,1285
Error total	1,08648	6	0,181081		
Total (corr.)	44,4288	11			

La tabla 6 muestra el análisis de varianza (ANOVA) del experimento, para la variable espesor, donde muestra la relevancia estadística de cada uno de los factores analizados, probando la significancia estadística de cada efecto comparando, su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0,05,

indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 97,5546% de la variabilidad en Espesor. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,6375%.

La tabla 7 muestra el análisis de varianza (ANOVA) del experimento para la variable Dureza, donde prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de

cero con un nivel de confianza del 95,0%. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 99,128% de la variabilidad en Dureza. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 98,801%.

Tabla 7. Análisis de varianza para dureza de la película

Fuente	Suma De Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de electrolito	5,88	1	5,88	53,32	0,0003
B: Tiempo	41,07	1	41,07	372,42	0,0000
AB	28,2133	1	28,2133	255,84	0,0000
bloques	0,0516667	2	0,0258333	0,23	0,7981
Error total	0,661667	6	0,110278		
Total (corr.)	75,8767	11			

3.5.1 Optimización de las variables respuesta: Variables Espesor de película y Dureza

La tabla 8 muestra la combinación de los niveles y los factores, la cual maximiza Dureza y Espesor sobre la región indicada. Puede establecer el valor de uno o más factores a una constante, estableciendo los límites alto y bajo en ese valor.

Para el caso de Dureza el valor óptimo es de 110,7 HV mientras que para Espesor de película el valor óptimo es de 12,1733 μm. De igual forma la figura 5 muestra la interacción de los niveles y factores para las variables respuesta de Dureza y Espesor de la película.

Tabla 8. Valores optimizados para Dureza y Espesor de la película de óxido

Factor	Bajo	Alto	Óptimo Dureza	Óptimo Espesor
Tipo de electrolito	-1,0	1,0	1,0	1,0
Tiempo	-1,0	1,0	-1,0	1,0

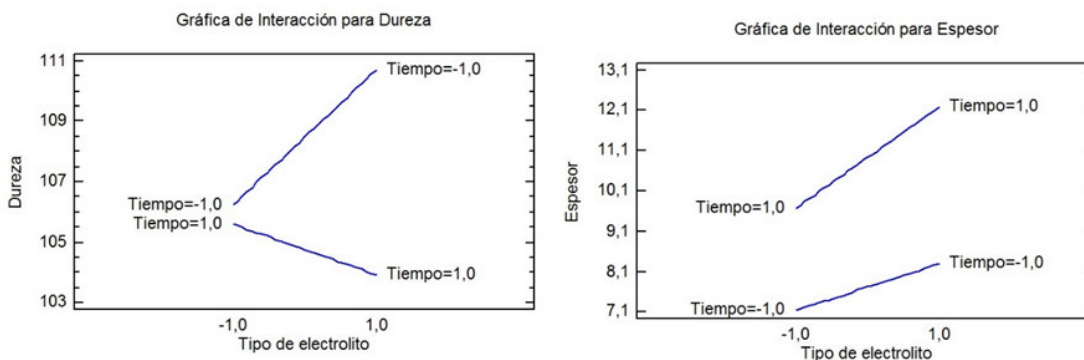


Figura 5. Diagrama de Interacción para dureza y espesor de la película de óxido

4. CONCLUSIONES

Tanto en anodizado con H-HB-O como en H-HB-P se obtuvieron los espesores de mayor calibre para la condición de 30 min en ambos casos, con valores aproximados de $12,17 \pm 0,44 \mu\text{m}$ y $9,67 \pm 0,68 \mu\text{m}$ de capa anódica respectivamente. Sin embargo, para la condición de H-HB-P se obtuvo un crecimiento de la capa más uniforme, lo que nos permite concluir que el uso de un electrolito dependerá de las necesidades de aplicación que tendrá el material, si se desea obtener una capa de mayor espesor, se debe optar por usar la mezcla H-HB-O mientras que si se necesita una mejor homogeneidad de capa anódica se deberá usar la mezcla H-HB-P.

El anodizado con mezclas de ácidos podrían ser una alternativa para obtener capas de óxido anódico con buenas propiedades mecánicas de dureza, en tiempos mayores a 30 minutos, comparados con los datos de dureza del material base.

La optimización del modelo muestra que las mejores condiciones de trabajo para la variable Dureza se da con el electrolito tipo oxálico con tiempos de 45 minutos; mientras que para la variable Espesor la mejor condición se da con el electrolito tipo oxálico con tiempos de 30 minutos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de corrosión de la Universidad Tecnológica de Pereira.

6. REFERENCIAS

- [1]. Davoodi A, Esfahani Z, Sarvghad M. *Corros Sci* 2016;107:133–144.
- [2]. Liu J, Wang D, Gao L, Zhang D. *Appl Surf Sci* 2016;389:369–377.
- [3]. Miguélez I. Barcos de aluminio, ventajas e inconvenientes. *Sail Trip* 2016. Disponible a través de: <http://sailandtrip.com/barcos-de-aluminio/>.
- [4]. S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, and R. O. Suzuki. *Electrochem Acta* 2016;190:471–479.
- [5]. Ramírez JM, Yanes LW. Efecto del Anodizado Sobre la Razón de Desgaste de una Aleación de aluminio 6061. Trabajo de grado. San Salvador: Universidad del Salvador, 2009.
- [6]. F. Riddar, S. Hogmark, and Å. K. Rudolphi. *J Mater Process Technol* 2012;212:2272–2281.
- [7]. Martínez A, Beltran M. Estudio sobre el proceso de anodizado de aluminio y de una aleación Al-Mg-Si. Tesis de grado. Mexico. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [8]. Ban CL, He YD, Shao X. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2011;21:133–138.
- [9]. Du N, Wang SX, Zhao Q, Shao ZS. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* 2012;22:1655–1660.
- [10]. Saedikhani M, Javidi M, Vafakhah S. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2017;27:711–721.
- [11]. Wang JY, Li C, Zheng SL, Yin CY, Wang YH. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2014;24:3023–3030.
- [12]. ASTM Norma. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens Filadelfia (EE.UU): American Society for Testing and Materials, 2011.
- [13]. Unfried-Silgado J, López J, Vargas DM. *Matéria (Rio J.)*. 2017; 22 (1).
- [14]. Lee S, Park Y, Kim S. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2013;23:3206–3214.
- [15]. Treverton JA, West R, Johnson D, Thornton M. *Appl Surf Sci* 2012;72:349–361.
- [16]. Bensalah W, Feki M, Wery M, Ayedi. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2011;21:1673–1679.
- [17]. Mehdizade M, Soltanieh M, Eivani AR. *Surf Coat Technol* 2019;358:741–752.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 15 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos residentes en el país, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en itálicas tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo

de 4 ptos, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 ptos una vez definido el tamaño definitivo.

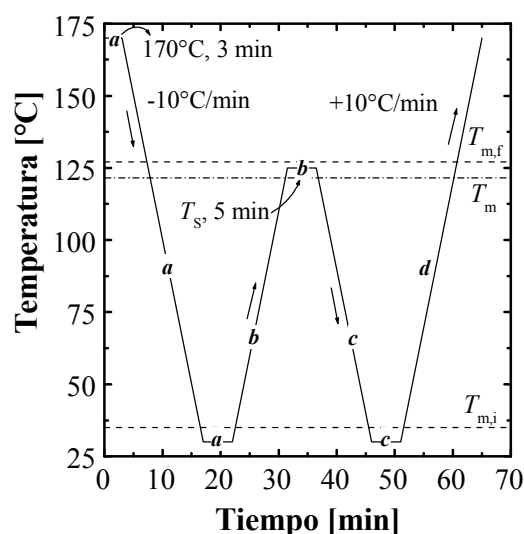


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9

Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 ptos), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 ptos). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajuste finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \tag{1}$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no

sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

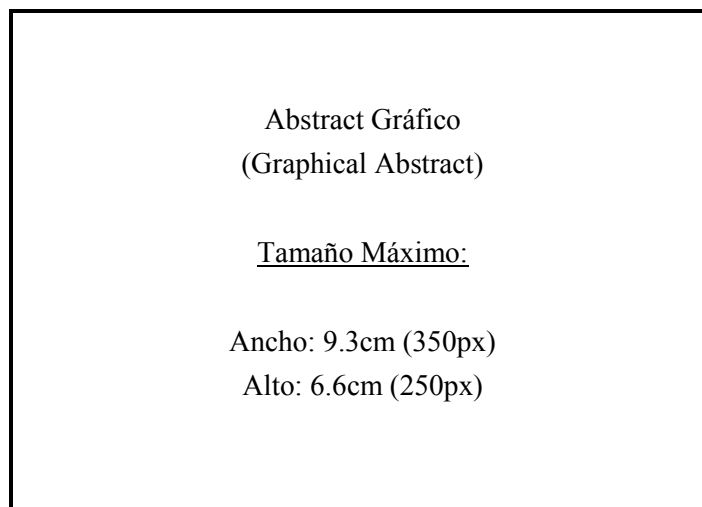
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descargada de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; si el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latioamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.

4. CODIGO DE ETICA

Para garantizar la publicación de trabajos científicos de alta calidad y originalidad, los editores de área de la **RLMM** aplican un proceso de revisión por pares inflexible con estrictos principios y códigos de ética.

No serán aceptados para su publicación trabajos con contenidos que no sean novedosos o que hayan sido enviados simultáneamente a otras revistas. Tampoco se aceptará el envío de trabajos traducidos a partir de otro artículo que ya esté publicado en otro idioma. Cualquier trabajo que presente un posible conflicto de intereses será rechazado por los editores.

Los autores que deseen publicar sus artículos en la **RLMM** deben revisar sus trabajos, de tal manera que los datos y métodos utilizados en la investigación se presenten detalladamente en el artículo, de tal forma que otros investigadores puedan replicar el trabajo. Sus hallazgos de investigación deben ser presentados con precisión acompañados de una discusión objetiva que destaque su importancia.

Al enviar su trabajo, los autores deberán tener las medidas, cálculos y datos, que sustentan sus resultados, disponibles para los árbitros de la revista, quienes frecuentemente suelen solicitarlos.

Si después de la publicación de su artículo, los autores detectan errores o inexactitudes omitidos en su trabajo original, deben comunicarlas a los editores de la revista.

Los autores no deben enviar trabajos con imágenes, textos o datos que ya hayan sido publicados, lo cual será considerado por los editores de la **RLMM** como plagio. Citar las fuentes no debe omitirse en ningún caso, incluso cuando sean sus propias publicaciones.

En los trabajos de revisión que requieran incluir imágenes o datos ya publicados, los autores además de citar la fuente, deberán solicitar la autorización escrita del titular original, y presentarla a la **RLMM** junto a su manuscrito.

Si después de la publicación de un trabajo en la **RLMM**, se recibiera la denuncia de plagio, o de alguna manipulación irregular de un resultado o imagen, el cuerpo editorial procederá a estudiarlo y si se confirma, la **RLMM** procederá a corregir (en caso de error por omisión) o retirar el trabajo.

El plagio será considerado por parte de los editores de la **RLMM** una violación de los códigos de ética, por lo que procederán a rechazar categóricamente tales trabajos.