Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1517-1523

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON CERIO EN PELÍCULAS NIP DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI 304 Y EXPUESTAS A ALTAS TEMPERATURAS EN AIRE

Carlos M. Ordóñez [1], Custodio Vásquez [1], Paola Reyes[1], Darío Peña[1], Juan G. Castaño [2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

0255-6952 ©2009 Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1517-1523

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON CERIO EN PELÍCULAS NIP DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI 304 Y EXPUESTAS A ALTAS TEMPERATURAS EN AIRE

Carlos M. Ordóñez [1], Custodio Vásquez [1], Paola Reyes[1], Darío Peña[1], Juan G. Castaño [2]*

1: Escuela de Ingeniería metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

2: Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

E-mail: cmor78@gmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se utilizó la inclusión de óxidos de hierro (magnetita y hematita) dopados con diferentes cantidades de cerio en la deposición electroless de recubrimientos Ni-P sobre acero AISI 304 para mejorar su resistencia a la degradación a temperaturas elevadas. La deposición se llevó a cabo sobre probetas cilíndricas del acero antes mencionado. Los recubrimientos fueron oxidados en presencia de un flujo de aire constante a 700° C por 2 horas en un horno a una velocidad de calentamiento de 10° C/ min. Los recubrimientos fueron analizados con SEM, EDS y DRX. Posteriormente se retiró una capa de una cara de la probeta, para el análisis de espectroscopía de impedancias (IS) en estado sólido. Los análisis de SEM y EDS mostraron que la escama de óxido formada sobre todos los recubrimientos estaba compuesta principalmente por NiO y Ni_3P. La mayoría de los recubrimientos presentó uniformidad superficial y un alto grado de rugosidad. Mediante la evaluación de la resistencia eléctrica se encontró que los recubrimientos con hematita y bajo contenido de cerio, ofrecían una mejor resistencia al paso de la corriente que los demás recubrimientos.

Palabras Claves: *Recubrimientos NiP, dopado óxidos de hierro, espectroscopía de impedancias.*

Abstract

In this work it has been thought about the inclusion of iron oxides (magnetite and hematite) doped with different quantities of cerium in the electroless deposition of NiP coatings on austenitic steel AISI 304 to improve its resistance to the degradation at high temperatures. The deposition was carried out on cylindrical specimens of the steel previously mentioned. The coatings were oxidized in presence of a constant flow of air at 700° C for 2 hours in a furnace at a heating rate of 10° C / min. The oxidized coatings were analyzed with SEM, EDS and XRD. The Impedance Spectroscopy (IS) testes were carried out between 100 and 700° C in and furnace-cell built up for this purpose. The analyses of SEM and EDS showed that oxide layer formed on all the coatings was compound mainly of Ni_3P and NiO. Most of the coatings presented superficial uniformity and a high roughness degree. By means of the evaluation of the electric resistance it was found that the coatings with hematite offered a better resistance to the flow of current within the oxide layer.

Keywords*: Electroless Ni-P coatings, doping iron oxides, impedance spectroscopy.*

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos Ni-P obtenidos vía "electroless" despiertan gran interés en el área tecnológica e industrial debido a su resistencia a la corrosión y al desgaste. El uso de estos recubrimientos se ha incrementado notablemente durante las dos últimas décadas en industrias como petróleo, gas, electrónica, química, automotriz, aeroespacial y minera. Algunas características sobresalientes de estas películas son: resistencia al desgaste y la corrosión especialmente en ambientes de H_2S y CO_2, propiedades mecánicas superiores, excelentes propiedades de acabado, propiedades adhesivas y un amplio rango de espesores. La estructura Ni-P presenta generalmente carácter amorfo y sobre los 300º C empieza a transformarse en una mezcla de Níquel (FCC) + Ni_3P (BCT) lo que resulta en una disminución drástica de sus propiedades [1]. Los óxidos de hierro se han venido dopando con diferentes elementos como el aluminio, cobre, cromo y níquel para mejorar las partículas de los óxidos formados sobre el acero. Estos elementos

actúan principalmente sobre la naturaleza del herrumbre formada, tornándola impermeable y adherente, y haciendo que el acero se autoproteja de la corrosión subsiguiente [3].

La inclusión de elementos pertenecientes al grupo de tierras raras como el Cerio en los materiales ha mostrado notables mejorías en la estabilidad térmica de las películas de óxidos formadas a temperaturas elevadas [4]. En este articulo se evalúan los efectos que presenta la adición de magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3) modificadas con cerio (Ce^{+3}) en los fenómenos de oxidación a temperaturas elevadas de películas Ni-P mediante la técnica de espectroscopia de impedancias (IS). Los ensayos de impedancias fueron llevados a cabo en un horno-celda de 100 a 700° C. Los resultados obtenidos de la IS fueron complementados con técnicas adicionales como microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX)

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material usado fue acero austenítico AISI 304 dispuesto en forma de probetas cilíndricas de 12 mm de diámetro por 2 mm de espesor. La composición química se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la aleación

Elemento	*Fe*	*Cr*	*Ni*	*Mn*	*Cu*
% Peso	70.748	18.9	8.04	2.089	0.147

Las probetas fueron pulidas sucesivamente en papel de SiC hasta malla 600.

2.1 Síntesis de los óxidos de hierro [2]

La síntesis de los óxidos fue llevada a cabo por estudiantes de la Universidad de Antioquia (UDEA) en los laboratorios de dicha universidad.

2.1.1 Síntesis de magnetitas

Para la síntesis de magnetita se han utilizado dos métodos hidrotermales: el primero, sugerido por Schwertmann (Método 1), que consiste en agregar una solución de agente oxidante ($NaNO_3$) y NaOH a una solución de $FeCl_2.4H_2O$. En el otro caso (método 2) se adicionó gota a gota la solución de $FeCl_2.4H_2O$ a la solución que contiene el agente oxidante y el hidróxido de sodio. En los casos en los que utiliza la presencia del catión cerio, la solución que contiene los iones Ce^{+3} ($CeCl_37H_2O$) es agregada junto con la solución que contiene el agente oxidante y el hidróxido de sodio. En todos los casos la síntesis fue mantenida en agitación a una temperatura de 90º C bajo flujo constante de N_2. Los precipitados fueron lavados con agua destilada y secados en aire a 40º C por 48 horas.

2.1.2 Síntesis de hematitas

Para la síntesis de hematitas puras y en presencia de cerio se utilizaron también dos métodos, con el fin de observar cuál presentaba hematitas con mejor pureza. El primero se basa en la preparación por hidrólisis de soluciones de sales de Fe^{+3}, el cual consiste en precipitar ferrihydrita por medio de la mezcla de una solución de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ con una solución de NaOH, y la adición de $NaHCO_3$, todas mezcladas a una temperatura de 90º C. La reacción se llevo a cabo por 48 horas en un recipiente de polipropileno. El precipitado fue lavado y filtrado y posteriormente secado por 48 horas a 40º C. El segundo método consiste en realizar primero la síntesis de goethita y posteriormente realizar la transformación de esta a hematita mediante el uso de energía térmica.

2.2 Obtención de las películas NiP vía deposición electroless [2]

La deposición de las películas NiP sobre las probetas fue realizada en la UDEA, el procedimiento de obtención se describe a continuación.

2.2.1 Preparación de las probetas

1. Pulido de la superficie con papel abrasivo de SiC grado 600.
2. Lavado con agua desionizada.
3. Limpieza con acetona.
4. Lavado con agua desionizada.
5. Decapado con solución alcalina a 70° C por 15 minutos. La solución alcalina contiene 25g/l de NaOH; 25 g/l de Na_2CO_3; 30g/l de Na_3PO_4 y 8g/l de Na_2SiO_3.
6. Inmersión de las probetas en una solución de H_2SO_4 (24%) por 60s para activar la superficie de sustrato.
7. Lavado con agua desionizada.

2.2.2 Preparación del baño de deposición

Las condiciones del baño de deposición fueron obtenidas por estudiantes de la UDEA. Estas condiciones se aprecian en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones del baño para la deposición electroless

Composición del baño y condiciones de operación	
$NiSO_4 6H_2O$	21.2g/l
$NaH_2PO_2H_2O$	24g/l
Ácido láctico	28ml/l
Ácido propiónico	2.2ml/l
Ácido Succínico	12g/l
pH	4.65
Temperatura	88° C±1°C
Tiempo	2 horas

Las películas compuestas fueron obtenidas agregando el óxido una hora después de iniciada la deposición, es decir, una primera hora fue de Ni-P y a la segunda hora fue adicionado el oxido. En la Figura 1 se observa el montaje para la deposición electroless de las películas Ni-P.

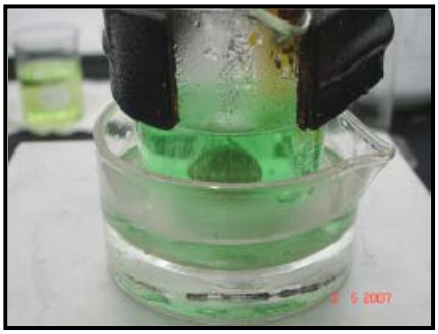


Figura 1. Montaje experimental para la deposición de las películas Ni-P

En la Figura 2 se observa una micrografía de un corte transversal de un recubrimiento compuesto de NiP + Fe_3O_4. Se aprecia que los óxidos dopados se ubican en la capa intermedia del recubrimiento.

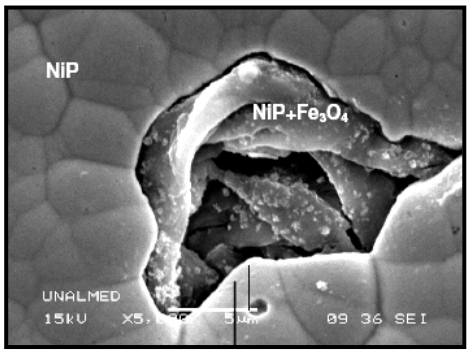


Figura 2. Micrografía de corte transversal de un recubrimiento NiPMACe.

Al observar la anterior micrografía, se puede plantear una posible estratificación por capas de los recubrimientos NiP modificados y dopados. Esta configuración se observa en la Figura 3.

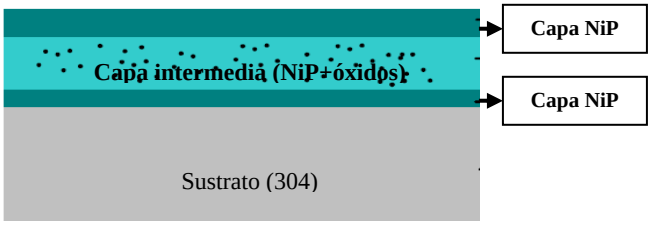


Figura 3. Configuración por capas de las películas NiP modificadas.

Como se observa en la Figura 3, los recubrimientos modificados, presentaron una configuración multicapa (tres capas). En la capa intermedia se encuentran contenidos los óxidos con y sin cerio. Una posible explicación a esta estratificación puede ser el hecho que la carga de óxidos es adicionada una hora después de que comienza el proceso de deposición, por lo cual se obtiene una película solo de Ni-P, que es bastante porosa y compacta.

2.3 Oxidación isotérmica de los recubrimientos

Todas las probetas fueron calentadas a una velocidad de 10° C/min en un horno horizontal hasta 700° C y fueron oxidadas por 2 horas a un flujo constante de aire de 150 cc/min. Las probetas fueron enfriadas en el horno.

2.4 Medición de la IS

Posteriormente se removió el recubrimiento oxidado de una cara de la probeta la cual se usó como electrodo en la medición de IS. La probeta fue presionada entre dos discos de platino de igual diámetro que la probeta mediante un peso de aproximadamente 500 grs. Después de las mediciones de IS, las probetas se sometieron a análisis de SEM, EDS y DRX

Las mediciones de impedancia fueron llevadas a cabo en un potenciostato con analizador de respuesta de frecuencia marca Gill AC. Se aplicó una amplitud de corriente alterna (AC) de 100 mV a cada una de las probetas en un rango de frecuencia de 100000 a 1 Hz. Las mediciones de impedancia fueron llevadas a cabo a temperaturas mayores de 100° C para evitar el efecto de la humedad en la mediación de impedancia. El análisis de los espectros obtenidos fue realizado mediante el software de análisis de impedancia Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) con el objetivo de extraer las propiedades eléctricas de los

recubrimientos oxidados. En la Figura 4 se observa el montaje utilizado para la medición de la IS.

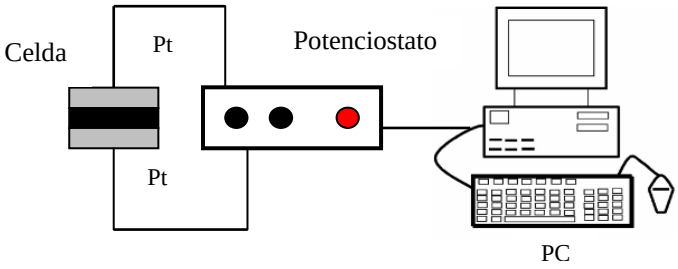


Figura 4. Montaje experimental para la medición de IS

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia de impedancia (IS) [5]

Las propiedades eléctricas de las recubrimientos oxidados se han medido usando IS. En las mediciones de impedancia se aplica una perturbación de potencial sinusoidal a los electrodos de prueba, los cuales están en contacto con el material (electrolito) a ser examinado. Los diagramas de impedancia son adquiridos al medir la magnitud y el cambio de fase de la corriente resultante, involucrando respuestas resistivas y capacitivas. En la mayoría de los casos en sistemas sólidos como en películas de óxidos, la respuesta de capacitancia medida es no ideal, es decir, que no se comporta como un capacitor puro. Esta desviación puede ser modificada mediante el uso de un elemento de fase constante (CPE en inglés) para el ajuste de los espectros en vez de un elemento capacitivo ideal. La impedancia de un CPE se puede expresar mediante [5]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(jw)^n} \qquad (1)$$

donde A es un parámetro de ajuste el cual es independiente de la frecuencia. Para el caso ideal donde el factor exponencial n = 1, El CPE opera como un capacitor ideal y el término A se iguala a la capacitancia C. En la mayoría de los casos, n es menor que 1. Por lo tanto, los resultados del ajuste son presentados por A y n. Se debe notar que n es solo un factor matemático y no tiene significado físico sino permitir una aproximación efectiva al modelamiento de relaciones complejas entre algunos elementos circuitales (R, C, etc.). En general, el CPE se asocia a un comportamiento no homogéneo como rugosidad superficial o porosidad, las cuales pueden causar dispersión de la frecuencia. En el caso de una respuesta capacitiva no ideal, El valor de A no puede ser usado para representar la capacitancia del sistema. La capacitancia puede ser calculada mediante [5]:

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n} \qquad (2)$$

donde R es la resistencia del óxido o recubrimiento.

En la Tabla 3 se observan los tipos de recubrimientos a usar en la investigación.

Tabla 3. Tipos de recubrimiento obtenidos

Tipo	*Características*	*Nomenclatura*
1	NiP	NiP
2	NiP+Fe_2O_3+Bajo Ce*	NiPHBCe
3	NiP+Fe_2O_3+Alto Ce*	NiPHACe
4	NiP+Fe_3O_4+Bajo Ce*	NiPMBCe
5	NiP+Fe_3O_4+Alto Ce*	NiPMACe

*** Alto Ce: 8,92%, Bajo Ce: 1,74%**

Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente mediante el software Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) y se simularon los espectros a alta temperatura. En la Figura 5 se observa el circuito equivalente usado para el ajuste de los espectros.

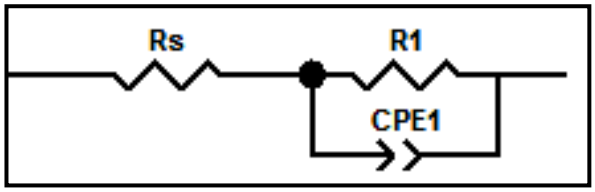


Figura 5. Circuito usado para el ajuste de los espectros de impedancia.

Donde Rs se puede asociar a una resistencia de contacto entre el disco de platino y el óxido, R1 representa la resistencia del óxido, y CPE1 es un elemento de fase constante que reemplaza a una capacitancia ideal.

En la Figura 6 se observan los espectros Nyquist obtenidos para los recubrimientos a 300° C.

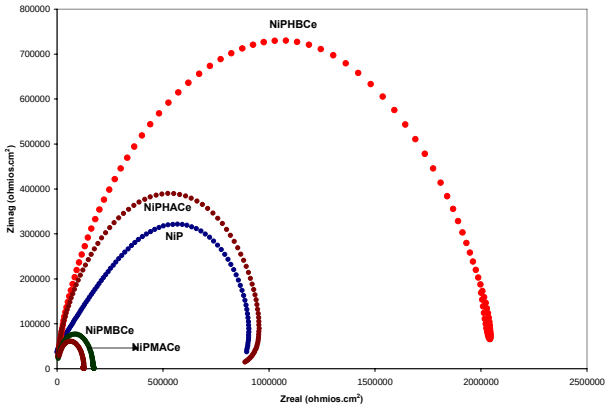


Figura 6. Espectros Nyquist obtenidos a 300° C para recubrimientos oxidados previamente en aire a 700° C por 2 horas.

En esta Figura se aprecia que los recubrimientos modificados con hematita presentan las mayores resistencias eléctricas a 300° C, siendo el recubrimiento NiPHBCe el de mayor resistencia. Es interesante observar que el recubrimiento base (NiP) presenta mayor resistencia que los recubrimiento modificados con magnetita, siendo el recubrimiento NiPMACe el de menor resistencia a esta temperatura. En la Figura 7 se aprecian los espectros obtenidos a 500° C.

Se evaluaron todos los recubrimientos a 500° C. Se observa la misma tendencia que a 300° C. Sin embargo no se observa una diferencia tan marcada en las resistencias como se observó a 300° C. El recubrimiento NiPHBCe registró la mayor resistencia eléctrica a 500° C

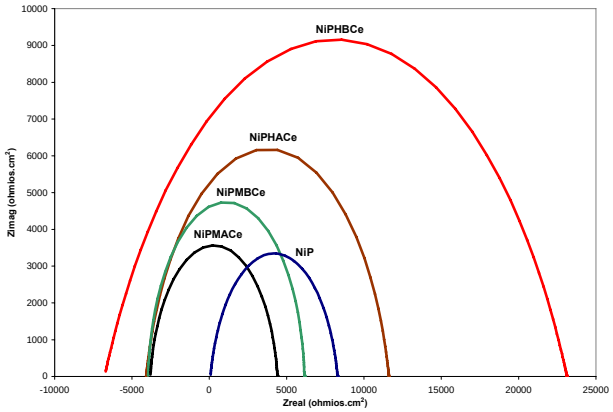


Figura 7. Espectros Nyquist obtenidos a 500° C para recubrimientos oxidados previamente en aire a 700° C por 2 horas.

Se evaluaron todos los recubrimientos a 500° C. Se observa la misma tendencia que a 300° C. Sin embargo no se observa una diferencia tan marcada en las resistencias como se observó a 300° C. El recubrimiento NiPHBCe registró la mayor resistencia eléctrica a 500° C. Los arcos semicirculares se desplazaron hacia la izquierda, en la parte negativa del eje Z_{real}. Este fenómeno se asocia a la modificación del contacto eléctrico en la intercara sustrato/platino debido a la formación de una capa de óxido de Cr_2O_3. Esta película de óxido interfiere con la medición de impedancia. Esto se confirma al observar la deformación de los arcos semicirculares a partir de 500° C. En la Figura 8 se aprecian los espectros obtenidos a 700° C.

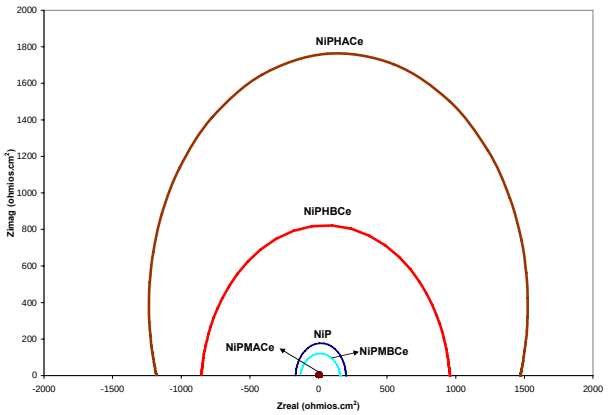


Figura 8. Espectros Nyquist obtenidos a 700° C para recubrimientos oxidados previamente en aire a 700° C por 2 horas.

El recubrimiento NiPHACe presenta la mayor resistencia eléctrica a 700° C. Vale la pena resaltar que los espectros obtenidos a 700° C fueron simulados casi en su totalidad mediante el uso del circuito equivalente obtenido del ajuste gráfico con el software del potenciostato ACM Gill AC.

Los recubrimientos fueron evaluados entre 300 y 800° C. En las tablas 4-8 se listan los datos obtenidos del ajuste de los espectros para las diferentes probetas.

Tabla 4. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento *NiP* oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	*R1 (Ω.cm²)*	*CPE1 (F)*
300	1,05E+06	3,40E-09
400	5,04E+04	3,20E-09
500	8,22E+03	3,60E-09
600	2,19E+03	2,15E-09
700	3,66E+02	3,19E-09
800	5,75E+02	7,31E-09

Es apreciable la disminución de la resistencia del óxido al aumentar la temperatura. No se presentó una variación significativa en el valor de la capacitancia después de los 200° C.

Tabla 5. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento *NiPHBCe* oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	*R1 (Ω.cm²)*	*CPE1 (F)*
300	2,09E+06	*8,82E-10*
400	1,88E+05	*1,01E-09*
500	2,99E+04	*4,57E-09*
600	6,28E+03	*1,09E-08*
700	1,81E+03	*1,01E-09*
800	*5,31E+02*	*1,25E-08*

Tabla 6. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento *NiPHACe* oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	*R1 (Ω.cm²)*	*CPE1 (F)*
300	1,03E+06	*5,90E-10*
400	4,72E+04	*8,28E-10*
500	1,57E+04	*7,79E-10*
600	2,71E+03	*1,58E-09*
700	2,83E+03	*2,32E-11*
800	*5,59E+02*	*3,56E-09*

Tabla 7. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento *NiPMBCe* oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	*R1 (Ω.cm²)*	*CPE1 (F)*
300	1,71E+05	*1,79E-10*
400	3,28E+04	*2,12E-10*
500	1,01E+04	*1,30E-10*
600	1,50E+03	*2,56E-10*
700	*2,92E+02*	*2,29E-09*

Tabla 8. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento *NiPMACe* oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	*R1 (Ω.cm²)*	*CPE1 (F)*
300	1,25E+05	*7,61E-11*
400	3,39E+04	*2,04E-10*
500	8,22E+03	*1,88E-10*
600	5,87E+02	*1,50E-09*
700	5,27E+01	*2,01E-08*
800	*1,25E+05*	*7,61E-11*

Los valores de capacitancia fueron muy pequeños y no variaron de manera apreciable con la temperatura. Este comportamiento es muy común para óxidos formados térmicamente. La capacitancia depende del espesor del recubrimiento y de la constante dieléctrica, al parecer ambas variables permanecen constantes en todo el intervalo de temperatura evaluado.

3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una vez oxidados los recubrimientos, se sometieron a análisis de SEM y mediante un Microscopio Electrónico de Barrido.

La mayoría de recubrimientos presentó una morfología similar, conformada por una matriz de NiO, Ni_3P y una fase dispersa de glóbulos de NiO (Figuras 9 y 10). La presencia de estas fases en la superficie de los recubrimientos oxidados se pudo confirmar con los difractogramas obtenidos mediante DRX (Figura 11).

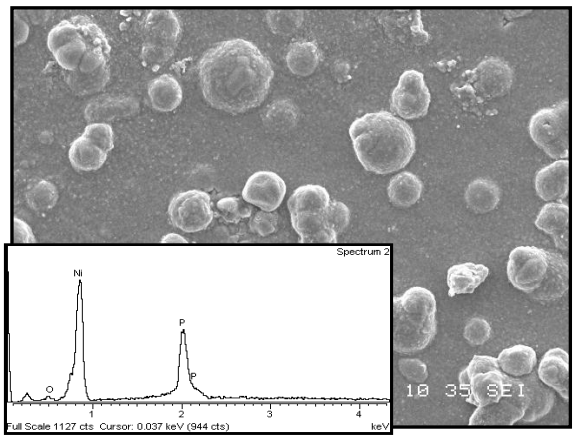


Figura 9. Micrografía y EDS de recubrimiento NiP oxidado por 2 horas en aire a 700° C.

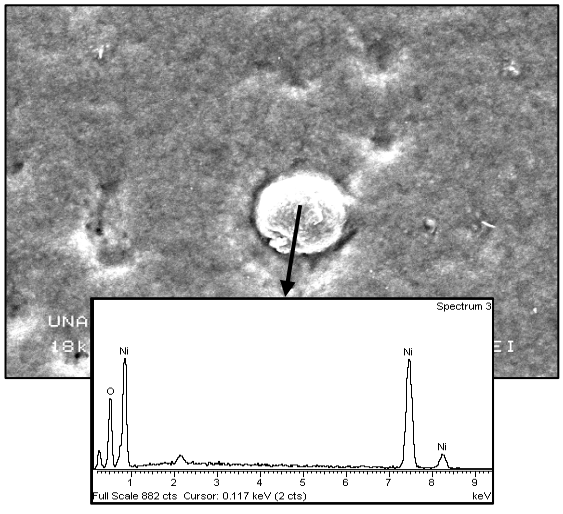


Figura 10. Micrografía y EDS de recubrimiento NiP oxidado por 2 horas en aire a 700° C.

En todos los difractogramas se pudo observar que todos los recubrimientos presentaron una

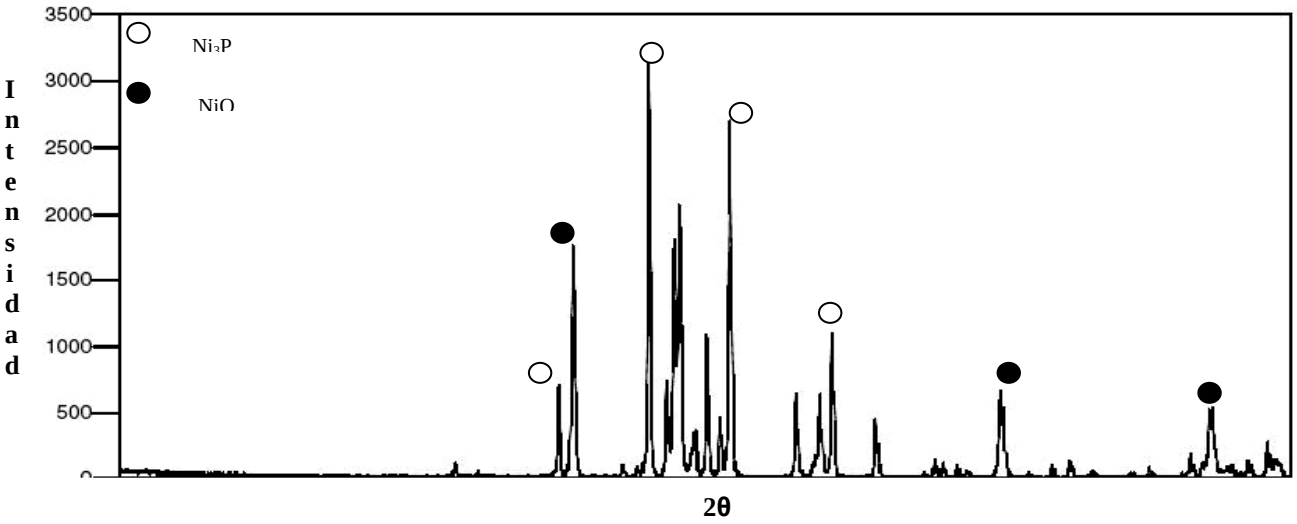


Figura 11. Difractograma de recubrimiento NiP oxidado por 2 horas en aire a 700° C

configuración similar conformada principalmente por Ni_3P y NiO, lo que corrobora de alguna forma lo encontrado en los espectros EDS analizados anteriormente.

4. CONCLUSIONES

La configuración multicapa de los recubrimientos obtenidos sugiere un aumento en la resistencia a la difusión del oxígeno hacia el sustrato. Los resultados obtenidos de la microscopía electrónica mostraron una morfología similar en todos los recubrimientos oxidados. La superficie presentó un alto grado de rugosidad con una matriz uniforme y una fase globular dispersa. Según el análisis superficial obtenido de la difracción de rayos X, se confirmó que la superficie de los recubrimientos oxidados se encontraba conformada por una matriz compuesta por Ni_3P y NiO, y una fase dispersa caracterizada por glóbulos de NiO. La presencia de estas fases indica la cristalización del recubrimiento y la posterior oxidación del Ni a NiO. Es posible que la configuración del recubrimiento contribuya a la estabilización de la fase Ni_3P.

En términos generales, los recubrimientos modificados con hematita presentaron los mejores comportamientos con respecto a la resistencia eléctrica evaluada en el intervalo de 300 a 700°C. esta resistencia exhibió una fuerte dependencia de la temperatura.

La presencia de cerio influye significativamente en la resistencia eléctrica de los recubrimientos modificados con hematita. Esto se debe a que esta es obtenida a partir de goethita dopada con cerio. Debido a esto, la hematita obtenida presenta una mayor estabilidad térmica debido a la presencia de CeO_2 en sus fronteras de grano, el cual ofrece un bloqueo a la difusión iónica.

5. REFERENCIAS

[1] Ordóñez, C.M "Estudio del efecto de la adición de óxidos de hierro modificados con cerio en peliculas NiP depositadas sobre acero AISI 304 y expuestas a altas temperaturas en ambientes oxidante" Tesis de maestría UIS 2008

[2] Castaño, J.G "Informe técnico del proyecto: Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas" Colciencias 2007.

[3] Zapata, Ana Cristina; Jaramillo, Franklin; Minotas Julio. "Síntesis y caracterización de magnetitas puras y dopadas con cerio ó titanio". II Encuentro nacional de materiales: módulo metales. II Jornada técnica de corrosión y protección. Universidad de Antioquia 2006.

[4] Mohapatra, M; Sahoo, S.K; Mohanty, C.K; Das R.P; y Anand, S. Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 417-422.

[5] Song, S.H; Xiao P. Journal of materials science **38** (2003) 499– 506.