



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EXTRACCIÓN ELECTROLÍTICA DE CLORUROS EN
HIERROS ARQUEOLÓGICOS”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

P R E S E N T A

JOSÉ LUIS TORRES GUTIÉRREZ



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en I. Atahualpa Oscar García Delgado.

VOCAL: M. en C. Carlos Rodríguez Rivera.

SECRETARIO: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

1er. SUPLENTE: M. en I. José Hernández Espinoza.

2° SUPLENTE: M. en I. Karina Cruz Hernández.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE CORROSIÓN,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SUSTENTANTE: JOSÉ LUIS TORRES GUTIÉRREZ

DEDICATORIA:

A mi madre, por brindarme el legado más valioso posible, educación en todos los aspectos, incluyendo el profesional.

GRACIAS GORDITA, TE AMO.

AGRADECIMIENTOS:

Al proyecto PAPIT IN-105809 por la ayuda económica. Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por la paciencia, comprensión y el apoyo para poder realizar este trabajo, sin contar las pequeñas y agradables charlas sobre libros y otros temas. Al profesor Carlos Rodríguez Rivera por la asesoría, impartida de la mejor manera y disponibilidad, en el laboratorio. A los profesores Atahualpa Oscar García Delgado, José Hernández Espinoza y Karina Cruz Hernández por aceptar ser parte de mi jurado. A la profesora Teresita del Niño Jesús Robert Núñez por el interés que demuestra en el estudiante, incluso fuera de un ámbito académico, pues no siempre las condiciones son las apropiadas para un desempeño óptimo. Al profesor Antonio Huerta Cerdán por el apoyo que brinda a toda la comunidad estudiantil intercediendo por ella para que pueda tener un desempeño integral dentro de esta hermosa carrera. Y a todos los profesores en general, pues gracias a sus conocimientos y experiencia, estoy por culminar mi etapa como estudiante universitario.

A mis hermanas, Diana, por el pilar que representaste en mi infancia, a Pinita por su cariño y ternura y a la Yura, por todas las rabietas que me ha hecho pasar sin perder de vista el trasfondo que nos une como hermanos. A mi padre y a Josefa, por su infinidad de consejos y por la peculiar forma que tienen de ver la vida, que en muchos aspectos la he adoptado como propia.

A la familia Gómora, por toda la ayuda incondicional, por haberme abierto incluso las puertas de su casa, gracias Diana, fue un placer habernos conocido, así como todo lo que conllevó. A la pirulentas, por no llamarlas virulentas, compañeras y amigas del SADAPI 14. A mis queridos amigos metaleros, Mory, Flowers, Jhon, Tulio, Lalo, Diego,

Sucoso, Mauricio Malacopa, Patinlover, Abrilator, Jalapeña, Tuza, Laurititita, Diana, Pepe, Couch, Oax, Rodro Y Laura; Miguelón, Guerra. Y a mis amigos de toda la cerrera, Sauza, Gerardo, Leona, mi cuate Gordolobo, el buen Jaime e incluso al malborracho de Aguamiel, pero sobre todo a mi cómplice, amigo y hermano Chino Bences Borjas, y no solo por los miles de pesos que no creo pagarle nunca. Y a toda la bola de borrachos con la que compartí hermosos y malos momentos, los cuales, estoy seguro, me llenarán de nostalgia cuando los recuerde.

A mi hermosa niña Alejandra por su cariño y comprensión, que me ha apoyado en todo, incluso en las empresas infructuosas que cada diez minutos se me ocurren, donde lo único que hemos ganado son deudas. Que al igual que con todas las personas mencionadas y que faltaron por hacerlo, no sé que nos depare el destino, pero será parte de un José Luis Torres Gutiérrez como esencia de lo que es, fue y será.

“...cuando se aprueban asignaturas, se consigue un título y el título es el boleto para poder subir al tiovivo. El hecho de subir no significa que vayas a conseguir agarrar el aro de latón, pero te ofrece, por lo menos, la posibilidad de intentarlo.”

Stephen King, Cujo.

“...miró a Florentino Ariza, su dominio invencible, su amor impávido, y lo asustó la sospecha tardía de que es la vida, más que la muerte, la que no tiene límites.”

Gabriel García Marquez, El Amor en los Tiempos del Cólera.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	9
RESUMEN	17
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO.	21
1.1 Corrosión.	21
1.2 Corrosión atmosférica.	21
1.3 Efectos de las variables en corrosión acuosa.	24
1.4 Hierros arqueológicos, efectos de su exhumación, productos de corrosión y extracción de cloruros.	27
1.5 Determinación de las velocidades de corrosión.	30
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	31
2.1 Contaminación de piezas.	31
2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	32
2.3 Pruebas electroquímicas.	33

2.4 Difracción de rayos X.	34
2.5 Extracción de cloruros.	34
2.6 Determinación de salinidad.	35
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	36
3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X.	36
3.1.1 Piezas contaminadas con FeCl ₃ al 3% y expuestas a ciclos de humectado y secado.	40
3.1.2 Piezas contaminadas con NaCl al 3% y expuestas a ciclos de humectado y secado.	47
3.1.3 Piezas contaminadas con FeCl ₃ al 3% y expuestas a una alta humedad relativa.	57
3.1.4 Piezas contaminadas con NaCl al 3% y expuestas una alta humedad relativa.	63
3.1.5 Piezas contaminadas con agua de mar natural y expuestas a ciclos de humectado y secado.	70
3.2 Determinación de velocidades de corrosión.	86
3.2.1 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en una solución de FeCl ₃ al 3 %.	87

3.2.2 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.	90
3.2.3 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en agua de mar natural.	93
3.3 Extracción de cloruros de placas de acero 1018 contaminadas con agua de mar natural y sometidas a ciclos de humectado y secado.	97
3.4 Determinación de salinidad.	102
3.4.1 Determinación de la salinidad del agua de mar natural.	102
3.4.2 Determinación de la salinidad de las soluciones provenientes de la etapa de extracción.	105
CONCLUSIONES.	112
BIBLIOGRAFÍA	114

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Efecto del espesor de la película de electrolito sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.	22
Figura 2. Efecto de la concentración de NaCl en la velocidad de corrosión del hierro en soluciones aireadas.	25
Figura 3.	40
a) Óxido superficial de la placa contaminada con FeCl ₃ al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.	
b) Mapeo de Cl de la Figura 3a.	
c) Mapeo de O de la Figura 3a.	
d) Mapeo de Fe de la Figura 3a.	
Figura 4.	42
a) Óxido intermedio de la placa contaminada con FeCl ₃ al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.	
b) Mapeo de Cl de la Figura 4a.	
c) Mapeo de O de la Figura 4a.	
d) Mapeo de Fe de la Figura 4a	
Figura 5.	44
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con FeCl ₃ al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.	
b) Mapeo de Cl de la Figura 5a.	
c) Mapeo de O de la Figura 5a.	
d) Mapeo de Fe de la Figura 5a.	

Figura 6. 45

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 6a.

c) Mapeo de O de la Figura 6a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 6a.

Figura 7. Comportamiento de la concentración de cloro en función de la posición en la capa de óxido de una placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado. 46

Figura 8. 48

a) Óxido superficial de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 8a.

c) Mapeo de Na de la Figura 8a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 8a.

e) Mapeo de O de la Figura 8a.

Figura 9. 50

a) Óxido intermedio (canto) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 9a.

c) Mapeo de Na de la Figura 9a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 9a.

e) Mapeo de O de la Figura 9a.

Figura 10. 52

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 10a.

c) Mapeo de Fe de la Figura 10a.

d). Mapeo de O de la Figura 10a.

Figura 11. 53

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 11a.

c) Mapeo de Na de la Figura 11a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 11a.

e) Mapeo de O de la Figura 11a.

Figura 12. 55

a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 12a.

c) Mapeo de Na de la Figura 12a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 12a.

e) Mapeo de O de la Figura 12a.

Figura 13. 59

a) Óxido superficial de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 13a.

c) Mapeo de O de la Figura 13a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 13a.

Figura 14. 60

a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 14a.

c) Mapeo de O de la Figura 14a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 14a.

Figura 15. 61

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 15a.

c) Mapeo de O de la Figura 15a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 15a.

Figura 16. Comportamiento de la concentración de cloro en función de la posición en la capa de óxido de una placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida una alta humedad relativa. 62

Figura 17. 64

a) Óxido superficial de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 17a.

c) Mapeo de O de la Figura 17a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 17a.

Figura 18. 66

a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 18a.

c) Mapeo de O de la Figura 18a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 18a.

Figura 19. 68

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.

b) Mapeo de Cl de la Figura 19a.

c) Mapeo de O de la Figura 19a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 19a.

Figura 20. 71

a) Óxido superficial de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 20a

c) Mapeo de Na de la Figura 20a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 20a.

e) Mapeo de O de la Figura 20a.

Figura 21. 73

a) Óxido superficial de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 21a.

c) Mapeo de Na de la Figura 21a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 21a.

e) Mapeo de O de la Figura 21a.

76

Figura 22.

a) Óxido intermedio de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 22a.

c) Mapeo de Na de la Figura 22a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 22a.

e) Mapeo de O de la Figura 22a.

Figura 23.

79

a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 23a.

c) Mapeo de Na de la Figura 23a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 23a.

e) Mapeo de O de la Figura 23a.

Figura 24.

81

a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 24a.

c) Mapeo de Na de la Figura 24a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 24a.

e) Mapeo de O de la Figura 24a.

Figura 25.

83

a) Interfase óxido-metal (metal limpio) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 25a.

c) Mapeo de Na de la Figura 25a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 25a.

e) Mapeo de O de la Figura 25a.

Figura 26.

85

a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.

b) Mapeo de Cl de la Figura 26a.

c) Mapeo de Na de la Figura 26a.

d) Mapeo de Fe de la Figura 26a.

e) Mapeo de O de la Figura 26a.

f) Mapeo de Mg de la Figura 26a.

Figura 27. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de FeCl_3 al 3 %.

88

Figura 28. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de FeCl_3 al 3 %.

89

Figura 29. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.

91

Figura 30. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.	92
Figura 31 Curvas de polarización de un acero 1018 en agua de mar natural.	94
Figura 32. Curvas de polarización de un acero 1018 en agua de mar natural.	95
Figura 33. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 1.	99
Figura 34. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 2.	99
Figura 35. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 3.	100

RESUMEN

Los objetivos de este trabajo son caracterizar el efecto que tiene un catión diferente al sodio, ión principal que se presenta como cloruro en el agua de mar natural, y compararlo con este último al contaminar un mismo material en diferentes condiciones, y al mismo tiempo analizar el efecto de éstas, sobre todo en los productos de corrosión y la disposición de éstos. Además, de proponer un método de extracción del ión cloruro para la estabilización de la película de óxido.

Se contaminaron placas de acero 1018 con soluciones de FeCl_3 al 3 %, NaCl al 3 % y agua de mar natural para reproducir las condiciones que se presentan en medios marinos y determinar el efecto del catión, así como el efecto de las condiciones de contaminación en la disposición de los productos de corrosión, teniendo dos atmósferas diferentes: una con ciclos de humectación y secado y otra con una alta humedad relativa.

Al reproducir las condiciones naturales de un medio marino basándose en la información teórica recabada, se forman sales hidrosolubles que causan un grave efecto sobre el hierro, por lo que deben eliminarse. Se propone un método de eliminación de cloruros, el cual se basa en la aplicación de sobrepotenciales catódicos por tiempos determinados, para después utilizar la técnica de Resistencia a la Polarización para monitoreo del avance del proceso. Con esto se encontró una relación en las velocidades de corrosión y la cantidad de cloruros presentes en la película de óxido y por consiguiente también en la cantidad extraída de éstos.

INTRODUCCIÓN.

Algunas piezas base hierro que han sido expuestas a atmósferas marinas, tienen un valor de índole arqueológico o artístico, por lo que se requiere su preservación. El principal problema para la preservación de dichas piezas es la corrosión, que es catalizada por el ión cloruro, ión presente en abundancia en la naturaleza.

La finalidad de este trabajo es reproducir el tipo de contaminación que sufre una pieza al ser objeto de corrosión atmosférica de una zona marina y posteriormente proponer y aplicar un método de extracción del ión cloruro. También se analizarán los efectos sobre los productos de corrosión que tiene la variable humedad, exponiendo piezas a una alta humedad relativa y a ciclos de humectado y secado mientras se contamina con dos soluciones de cloruro por separado que divergen en los cationes.

Este trabajo contiene un Fundamento Teórico, donde se hace una investigación enfatizando en la corrosión en presencia de iones cloruro y corrosión atmosférica, principalmente en medios marinos. Desarrollo Experimental, en el cual se plantea toda la experimentación que se llevó a cabo dispuesta en los siguientes apartados:

- Contaminación de piezas.
- Microscopía electrónica de barrido.
- Pruebas electroquímicas.
- Difracción de rayos X.

- Extracción de cloruros.
- Determinación de salinidad.

Resultados y Análisis, aquí se analizan los resultados obtenidos de cada apartado del Desarrollo Experimental, relacionándolos y proponiendo condiciones experimentales para la extracción de cloruros y los mecanismos de transporte de estos iones en el óxido superficial. Conclusiones, se presentan ideas concretas acerca de la influencia que tienen el método y la solución de contaminación respecto a la disposición de productos de corrosión y sobre los mecanismos, la agresividad de los electrolitos de contaminación comparativamente en condiciones de inmersión y también respecto a la propuesta de extracción. Por último se presenta la Bibliografía, que es el material bibliográfico en el cual se apoyó este trabajo para su realización compuesto por 12 libros, 5 artículos, una tesis de licenciatura y una página web.

OBJETIVOS.

- Reproducir una atmósfera marina de manera artificial.
- Determinar el efecto de las condiciones de contaminación de una pieza base hierro, diferenciando los productos de corrosión y su disposición cuando se producen en ciclos de humectado y secado y con una alta humedad relativa, contaminando con soluciones de FeCl_3 al 3 % y NaCl al 3 %.
- Analizar la relevancia que tiene en la formación de productos de corrosión y disposición de éstos el catión que acompaña al ión cloruro cuando se contamina un mismo material base hierro con dos soluciones diferentes (FeCl_3 al 3 % y NaCl al 3%).
- Proponer y comprobar una metodología para extraer cloruros de la película de óxido de piezas contaminadas con agua de mar natural y sometidas a ciclos de humectado y secado.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO.

1.1 CORROSIÓN

La corrosión es definida simplemente como el deterioro de un material o de sus propiedades por la interacción con sus alrededores.⁽¹⁾

La corrosión implica reacciones químicas, no solo físicas como la erosión que también es un fenómeno por el cual el material se deteriora o pierde propiedades. Ya sea donde el metal pasa de su estado elemental a un estado combinado o a una solución líquida en forma de ión.⁽²⁾

Se ha reconocido que la corrosión se presenta en diferentes formas que tienen similitudes y por eso se puede categorizar dentro de grupos específicos. Hay muchas categorizaciones de los tipos de corrosión, una de estas es la siguiente: corrosión general, corrosión localizada, corrosión metalúrgicamente inducida, degradación con asistencia mecánica y “cracking” asistido por el medio. Esta categoría se hace al diferenciar los mecanismos de ataque en lugar de las características visuales, como lo hacen otras. Cabe resaltar que en un proceso real de corrosión, puede actuar más de un mecanismo.⁽³⁾

1.2 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

La corrosión atmosférica se define como la corrosión o degradación de un material expuesto al aire y sus contaminantes, que es mayor que el tiempo que pasa en inmersión. La corrosión atmosférica se clasifica en ocasiones como un tipo de corrosión uniforme.

La corrosión uniforme o generalizada se caracteriza porque la película de óxido avanza con un espesor uniforme ⁽³⁾. Lo que significa que el medio corrosivo tiene el mismo acceso a todas partes de la superficie ⁽⁴⁾.

Existen variables atmosféricas que juegan papeles importantes en este tipo de corrosión como son la temperatura, el grado de contaminación, las condiciones climáticas y la humedad relativa así como la forma y condiciones de la superficie que afectan directamente a la velocidad de corrosión. Pero, para fines de este trabajo, se enfatizará en el efecto de la humedad, para ejemplificar lo anterior se presenta la siguiente Figura.

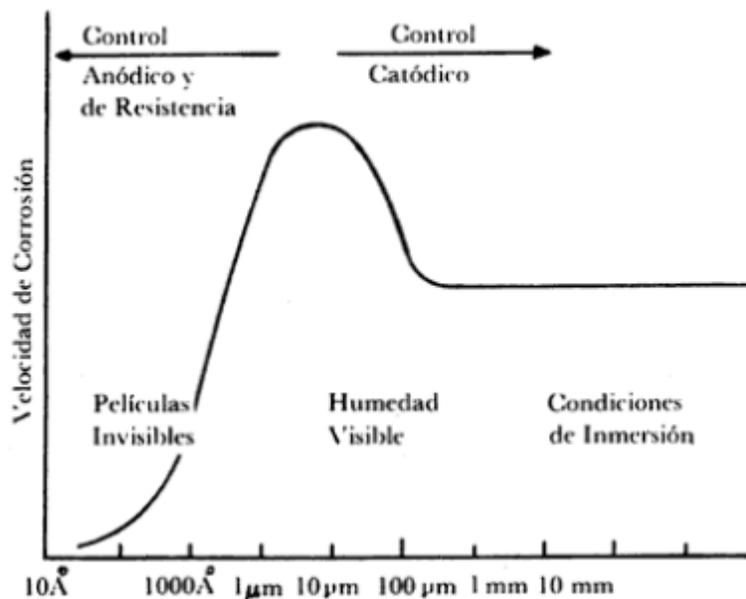
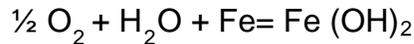
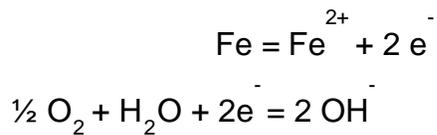


Figura 1. Efecto del espesor de la película de electrolito sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión. ⁽⁶⁾

El comportamiento que se describe en la Figura 1 está ligado primordialmente a la cantidad de oxígeno que puede llegar a la superficie del metal. Como es sabido el oxígeno es un agente importante en la oxidación del hierro como aparece en la siguiente reacción:

Reacción 1.



En la reacción se presenta la reacción anódica y la reacción catódica en pH inicial cercano a 7, como el que tiene el agua de mar natural, sin embargo esta reacción podría cambiar a la evolución del ión hidronio a hidrógeno molecular como reacción catódica en pH más ácidos, el cual como se acotó, no es el punto. Como también es apreciable, el agua es un factor determinante, ya que si la película es muy pequeña el Fe no puede pasar a la solución, entonces como se marca en la Figura 1, hay un control anódico, pues es la etapa más lenta. Pero se llega a un punto óptimo donde la película es la necesaria para poder pasar el Fe a la solución y se puede acceder a todo el oxígeno requerido, pasando este punto, conforme la película se hace mayor, la cantidad de oxígeno mengua hasta llegar a una concentración determinada en el seno del electrolito (condiciones de inmersión), entonces se puede hablar de un control catódico.

Genescá⁽⁶⁾ hace hincapié en que uno de los factores principales que determinan la agresividad del medio que se puede presentar en una atmósfera dada, es la composición de ésta, dando como dato que los agentes corrosivos más comunes son el SO₂ y el NaCl. Sin embargo, Echeverría⁽⁷⁾ argumenta que en

una atmósfera donde estén presentes ambas sustancias, los iones Cl^- poseen una influencia superior a la del SO_2 . Es importante señalar que la afirmación anterior no puede generalizarse a todas las atmósferas con presencia de ambos iones, pues depende de la concentración de SO_2 en comparación de la concentración de Cl^- , porque el Fe en contacto de SO_2 presenta un tipo de corrosión denominada “exfoliación”, la cual afecta de manera sustancial al material. Sin embargo, Morcillo⁽⁸⁾ dice que la relación Cl^-/SO_2 en el aire circundante a zonas marinas es aproximadamente siete, por lo que el efecto del SO_2 , para fines de este trabajo, es despreciable.

Está documentado que ciclos alternados de inmersión y exposición al aire producen más picaduras (análisis visual) que una inmersión continua, y que dichas condiciones forman colonias de cloruros.⁽⁵⁾

1.3 EFECTOS DE LAS VARIABLES EN CORROSIÓN ACUOSA.⁽³⁾

Como se comentó anteriormente una de las variables con más importancia en la corrosión atmosférica es la humedad relativa del ambiente al que está expuesto la pieza, sin embargo, el electrolito que llegue a la superficie, y por lo tanto interactúe con ella, también tiene una relevancia en cuanto a la velocidad de corrosión por lo que se hará una pequeña alusión a las características de dicho electrolito.

La corrosión implica la interacción entre un metal y el medio que lo rodea. La corrosión es efecto de ambos, del metal y del medio. Para los fines de este

trabajo, se profundizará en la variable del medio que es la concentración, y solo se mencionarán las otras que son: pH, potencial, temperatura y velocidad de flujo.

La variable concentración hace referencia a varias sustancias pero se hará énfasis en la concentración de iones cloruro. El ión cloruro se considera un catalizador de la corrosión. Pero dicho efecto del ión cloruro en la velocidad de corrosión decrece considerablemente en soluciones neutras cuando el oxígeno está presente. El oxígeno acelera la reacción catódica más de lo que hace el ión cloruro con la anódica. Mientras la cantidad de sal disuelta crece, la cantidad de oxígeno decrece, por lo que se disminuye el efecto del ión cloruro⁽³⁾.

Un compuesto importante al respecto es el cloruro de sodio, el cual es abundante en el agua de mar natural. El efecto de la concentración de NaCl se muestra en la figura siguiente:

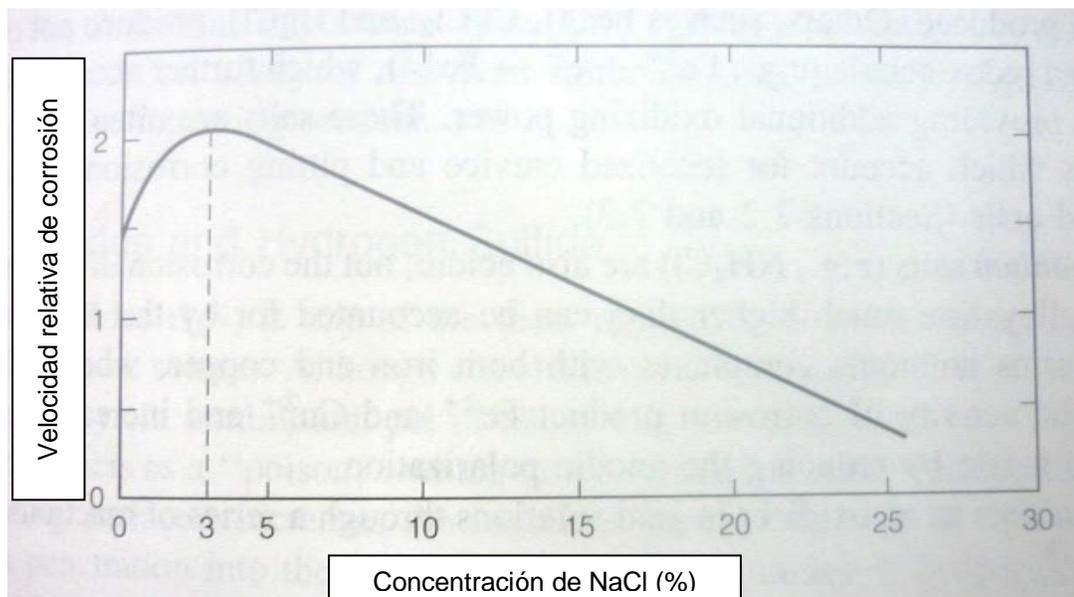


Figura 2. Efecto de la concentración de NaCl en la velocidad de corrosión del hierro en soluciones aireadas.⁽⁴⁾

Como lo muestra la Figura 2, el comportamiento descrito para los iones cloruro a partir del 3 % aproximadamente de NaCl, es que la velocidad de corrosión disminuye conforme la cantidad de NaCl aumenta. Por lo que se concluye que el ión cloruro es un catalizador de la corrosión, hasta cierto punto. Pero a qué se debe que sólo hasta cierta concentración la corrosión se vea ayudada por el ión cloruro. Este último punto lo retoman Jones⁽⁴⁾ y Uhlig⁽⁵⁾. Jones se basa en la relación concentración-conductividad: a menor concentración, mayor conductividad y viceversa (ley de Kohlrausch⁽¹⁰⁾). A menor conductividad, el espaciamiento entre las zonas catódicas y anódicas es menor y los productos de la reacción anódica tienden a limitar la reducción del oxígeno. Y a mayor conductividad, la polarización es menor y la corriente aumenta entre electrodos vecinos. Aunado a la información anterior, como lo afirman las fuentes 3, 4 y 5, la presencia de cloruros, aunque sea en bajas concentraciones, dificulta la solubilidad del oxígeno notablemente, por lo que el proceso pasa de un control anódico (antes del 3 %) a un catódico (después del 3%), lo que es análogo con lo planteado en la Figura 1, donde también se alcanza un máximo y decrece conforme se agotan las fuentes de oxígeno para suministrar la interfase, hasta llegar al punto de inmersión total donde la concentración de oxígeno es menor que cuando se tiene una pequeña película de agua sobre la superficie del metal. Mientras que Uhlig⁽⁵⁾ comenta que el aumento en la velocidad de corrosión hasta una concentración del 3 % de NaCl es debido a la formación de una capa protectora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ por la Reacción 1, presentada con anterioridad, cuando el metal está en agua destilada y en presencia de oxígeno.

Al tener un carácter básico, la película con $\text{Fe}(\text{OH})_2$ actúa como una barrera contra la corrosión, y cuando hay presencia de Cl^- , se forma en los ánodos FeCl_2 , difundiendo al seno de la solución y en éste formando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ lejos de la interfase, donde el efecto del hidróxido ya no es apreciable, sin embargo, al aumentar la concentración de cloruro, disminuye la concentración de oxígeno, entonces el efecto es que menos oxígeno puede alcanzar las zonas catódicas, por lo que pasa nuevamente de un control anódico a uno catódico.

1.4 HIERROS ARQUEOLÓGICOS, EFECTOS DE SU EXHUMACIÓN, PRODUCTOS DE CORROSIÓN Y EXTRACCIÓN DE CLORUROS⁽¹¹⁾.

Después de haberse producido la exhumación de los objetos de hierro de una excavación, o haberlos rescatado del mar, la inestabilidad sigue el curso destructor del metal, si aún se conserva, por nuevas variables y con mayor intensidad. La variación de temperatura y sobre todo de humedad se suman a la presencia de aire que provoca efectos oxidantes. El secado de estos objetos hace solidificar cristales de cloruros presentes en grietas lo que genera el desprendimiento de escamas de óxido y formación de estructuras estratificadas, que junto con la porosidad propia de los productos de corrosión, permita el libre acceso del oxígeno al metal base. Por lo anterior los objetos de hierro comienzan a aumentar volumen y deformar su estructura física.

La formación de productos de corrosión es iniciada por los primeros óxidos (FeO); la combinación con iones Cl^- en el ambiente propicia la formación de cloruros de Hierro II y III. Después de cierto tiempo los óxidos son convertidos a

oxidr oxidos que de forma mayoritaria es posible encontrar en el hierro arqueológico como Goetita, que resulta bastante estable, Lepidocrocita, algo menos estable que la anterior y Akaganeita, el que presenta más interés para este trabajo y se presenta en hierro marino como terrestre. Hoy se reconoce a este producto como el principal desestabilizador y responsable último de la destrucción de los objetos arqueológicos de hierro tras ser exhumados.

Los cloruros son sales minerales muy comunes tanto en el suelo como disueltos en el agua de mar, una pequeña cantidad es suficiente para desencadenar procesos corrosivos muy destructores, implicando aceleración del proceso de corrosión.

A continuación se citarán brevemente algunos de los tratamientos para la estabilización de los óxidos de hierros arqueológicos que contienen cloruros eliminando este ión, así como sus posibles ventajas y desventajas.

- Baños intensivos. Tratamiento simple basado en la inmersión de los objetos en agua caliente con cambios periódicos. Este tratamiento resulta en casos contraproducente por el hecho de incrementar la oxidación acelerado con el aumento de temperatura.
- Sexquicarbonato de sodio: Tratamiento lento (hasta doce meses). Los objetos se sumergen en una solución de Sexquicarbonato de sodio al 5 % que es cambiada por solución nueva en función del tiempo transcurrido desde que inició esta metodología.

- Hidróxido de Litio: también lento (mínimo seis meses) que actúa por difusión además se ha demostrado que elimina solo parcialmente los cloruros. es caro y es peligroso para los investigadores.
- Electrólisis: también conocido como extracción mediante polarización catódica. Se considera un método controlable y eficaz. Resulta caro al aplicarse sobre objetos de gran tamaño como cañones. Si se aplican potenciales muy altos (-1.5 V en un cañón como ejemplo concreto) se puede generar desprendimiento de hidrógeno fragilizando el objeto.
- Plasma de hidrógeno a presión baja: en la actualidad es el tratamiento más prometedor, pues estabiliza químicamente y limpia los productos deformantes. Reduce los óxidos incluso hasta llegar al metal elemental y produce la extracción de cloruro en forma de cloruro de hidrógeno (HCl). Sin embargo, muy pocos laboratorios pueden acceder a esta tecnología.
- Sulfito de sodio: Se utiliza sulfito de sodio que actúa como buen reductor de los productos de corrosión del hierro, dejando libres a los cloruros que pasan al seno de la solución. Se lleva a cabo en un medio pasivante proporcionado por el hidróxido de sodio. No se considera muy eficaz, pues no penetra en la totalidad de los productos de corrosión, por lo que ha pasado a ser un método complementario.

1.5 DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN. ⁽¹²⁾

La velocidad de corrosión puede ser medida a partir de varias técnicas, pero para fines de este trabajo se detallará la técnica electroquímica denominada Rp (resistencia a la polarización). La razón por la que se utilizó esta técnica es por la sencillez de la misma, además de su confiabilidad y versatilidad.

La técnica de Rp fue desarrollada por Stearn y Geary, a partir de la ecuación de Wagner y Traud que a su vez se basa en la ecuación de Butler y Volmer. La Rp y la velocidad de corrosión se relacionan a través de las pendientes de Tafel de acuerdo con la ecuación:

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.303} \right) \left(\frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \right) \left(\frac{1}{Rp} \right)$$

Donde:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión.

b_a = pendiente anódica de Tafel

b_c = pendiente catódica de Tafel

Rp = valor de la resistencia a la polarización

La ecuación anterior se puede simplificar de la siguiente manera:

$$i_{corr} = \left(\frac{B}{Rp} \right)$$

El valor de B es una constante definida por las pendientes anódica y catódica de Tafel. Aunque se recomienda determinar las pendientes de Tafel, se hace uso de un valor por el cual oscilan muchos valores experimentales, el cual es 26 mV, que puede ser utilizado, pero con reservas.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 CONTAMINACIÓN DE PIEZAS.

Se utilizaron soluciones de NaCl al 3 %, FeCl₃ al 3 % y agua de mar natural previamente filtrada y aplicadas sobre acero 1018 en lámina.

1.-Como primer paso se contaminaron 10 placas de acero 1018 de 5 x 5 cm previamente decapadas en una solución de ácido clorhídrico 1:1 con 3.5 g de hexametilentetramina por litro como inhibidor (norma ASTM G1-90) y desengrasadas con acetona, de las cuales 5 se contaminaron con una solución de NaCl al 3 % y las otras 5 con una solución de FeCl₃ al 3 %. Cabe resaltar que estas 10 placas se contaminaron sometiéndolas a ciclos de humectación y secado por un periodo de 73 días, de los cuales solo 23 días aleatorios fueron los que se expusieron a la solución, la cual se aplicaba con un aspersor hasta que se formara una película sobre la placa para posteriormente depositarla en un desecador con sílica que siempre se procuró que estuviera azul, esto para asegurar una baja humedad y acelerar el proceso de evaporación del agua.

2.- Se cortaron de la misma lámina otras 20 placas de 2.5 cm x 2.5 cm y se decaparon con la misma solución del punto 1 y desengrasaron con acetona. Las cuales se sometieron a una atmósfera de alta humedad relativa de 82 % en un desecador de acuerdo a la norma ASTM E 104-02. Las soluciones que se utilizaron para éstas fueron NaCl al 3 % para 10 placas y FeCl₃ al 3 % para las otras 10. El periodo de contaminación de estas placas fue de 46 días de los cuales solo 15 días aleatorios fueron los que se expusieron a las soluciones, dichas soluciones se aplicaban con un aspersor hasta crear una película sobre la placa.

3.-Se cortaron y contaminaron 40 placas de 2.5 cm x 2.5 cm de la lámina de acero 1018 que también se decaparon y desengrasaron de la misma forma que las anteriores. Se contaminaron en un desecador con sílica para promover la agresividad de los ciclos de humectado y secado. Estas últimas placas se mojaron con una solución de agua de mar natural filtrada aplicada con aspersor hasta formar una película sobre la placa por 24 días de 93.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

De las piezas de los puntos 1 y 2 de contaminación, se seleccionaron solo algunas. Las piezas seleccionadas fueron cortadas con una cizalla para que el óxido se separara de la placa, además el óxido se fracturó para poder ver un óxido “intermedio”

Se pidió un análisis semicuantitativo y un mapeo en el Microscopio Electrónico de Barrido de las siguientes zonas:

1. Superficie del óxido.
2. Óxido intermedio.
3. El óxido que estaba en contacto con el metal (intercara)
4. Y el metal que estaba en contacto con el óxido (intercara)

2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Se utilizó un potenciostato marca GillAC para realizar las pruebas electroquímicas.

1.- Se hicieron curvas de polarización de -300 a 300 mV del potencial de reposo a dos velocidades de barrido con FeCl_3 al 3 % y con NaCl al 3 %, a 1 .0 mV/seg y 0.1 mv /seg, corriendo a la misma velocidad dos veces para demostrar repetitividad, para observar si existían cambios significativos en la información que se puede sacar de estas curvas en función de la velocidad de barrido.

2.- Se hicieron curvas de polarización por separado, teniendo un ramal catódico de 500 mV y un anódico de 800 mV para cada medio (NaCl al 3 %, FeCl_3 al 3 % y agua de mar natural) a placas de acero 1018 desengrasadas con acetona y lijadas hasta lija número 600 a 1 mV/s.

3.- Con cada una de las soluciones con las que se contaminó se determinó la Resistencia a la polarización de placas de acero 1018 de 2.5 cm x 2.5 cm que previamente fuero desengrasadas y lijadas hasta lija 600. Para poder determinar la R_p se hizo un seguimiento de potencial contra tiempo para establecer el potencial de reposo, para posteriormente hacer curvas de polarización de – 10 mV

a 10 mV a partir de dicho potencial de reposo a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s según la norma ASTM G 59-97.

2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se separó el óxido de una de las placas contaminadas con NaCl, FeCl₃ y agua de mar, tanto las que fueron sometidas a ciclos de humectado y secado como las que se expusieron a una alta humedad relativa, además de hacer un ligero cepillado de las superficies del metal desnudo. Los productos de corrosión se pulverizaron con un mortero de ágata y se enviaron a análisis de rayos X.

2.5 EXTRACCIÓN DE CLORUROS.

Para este punto se utilizaron 3 placas contaminadas del punto 3 de contaminación de piezas y una solución de nitrato de potasio a una concentración de 0.01M como electrolito de extracción. Se utilizó un potenciostato marca GillAC para realizar las siguientes acciones, las cuales por cuestiones de practicidad, se manejarán, posterior a mencionarlos, como está hecho en los paréntesis que se encuentran al final de cada inciso:

- a) Determinar potencial de reposo inicial. (Potencial inicial)
- b) Determinar la resistencia a la polarización a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s en un barrido de -10 mV a +10 mV a partir del potencial de reposo (Rp)
- c) Correr una curva de potencial contra tiempo por cinco minutos para que el sistema establezca un nuevo potencial de reposo. (Tiempo de reposo)

d) Hacer una polarización de 10 mV en sentido catódico durante cinco minutos para la extracción de cloruros. (Extracción)

La serie completa de todo el proceso de extracción y monitoreo de ésta es la siguiente:

- 1) Potencial inicial
- 2) Rp
- 3) 6 veces la siguiente serie: Tiempo de reposo, Extracción, Tiempo de reposo, Rp.

Teniendo un total de seis polarizaciones y siete valores de Rp.

Es importante resaltar que para cada serie se utilizó 100 mL de nitrato de potasio a una concentración de 0.01M, esto para poder determinar la cantidad total de cloruros extraídos.

2.6 DETERMINACIÓN DE SALINIDAD.

Se determinó la salinidad del agua de mar natural y de las soluciones provenientes del proceso de extracción. Se llevó a cabo utilizando nitrato de plata 0.1 M de la siguiente manera:

1.- Se utilizaron 10 mL para poder dar una idea de cuantos cloruros contenía la solución problema en cuestión, a partir de esto se determinó el volumen ideal para poder tener un resultado que arrojase datos fiables sin

desperdicio de reactivos y teniendo en cuenta la limitación de las soluciones problema en cuanto al volumen disponible.

2.- Se agregó la solución de nitrato de plata 0.1 M para poder precipitar los cloruros de las soluciones problema.

3.- Una vez precipitados los cloruros en forma de cloruro de plata se filtró la solución en un papel filtro previamente pesado por triplicado.

4.- La solución que atravesó el papel filtro fue nuevamente expuesta al nitrato de plata, si precipitaba nuevamente cloruro de plata se retrocedía al paso dos, si no lo hacía se podía proceder al paso 5.

5.- El papel filtro que contenía los cloruros de plata fue expuesto a lavados para eliminar el nitrato de plata por completo.

6.- El papel filtro se metió a una mufla en la cual la temperatura no era agresiva, para evaporar el agua. Se mantenía en constante vigilancia visual con el propósito de que no se quemara y afectaran los resultados, una vez que el papel filtro se viera seco, se procedía a pesarlo, se regresaba a la mufla por alrededor de tres minutos y se volvía a pesar para verificar si la masa había tenido un cambio menos significativo, si era así se regresaba a la mufla hasta que la masa no cambiara, una vez estable la masa del papel filtro se pesaba por triplicado nuevamente (peso constante).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se analizarán los datos provenientes del microscopio electrónico de barrido de las piezas contaminadas con las soluciones y FeCl_3 al 3 % y de NaCl al 3 %, tanto las que fueron sometidas a ciclos de humectación y secado como las que se expusieron a la atmósfera con alta humedad relativa (punto 1 y 2 de contaminación de piezas, desarrollo experimental). Para cada muestra se realizó una imagen a 110X, un análisis semicuantitativo, y mapeos de los elementos del análisis de la misma zona. El análisis se ayudará de los resultados provenientes de difracción de rayos X.

Tabla No 1. Resultados de difracción de rayos X.

		Compuestos detectados.						
		Halita	Goetita	Lepidocrocita	Óxido férrico	Akaganeita	Maghemita	Magnetita
Solución de contaminación	Tipo de atmósfera.							
FeCl ₃ al 3 %	Con alta humedad relativa.		✓	✓		✓		
	Con ciclos de humectado		✓	✓		✓	✓	
NaCl al 3 %.	Con alta humedad relativa.		✓	✓		✓		
	Con ciclos de humectado	✓	✓	✓		✓		
Agua de mar natural	Con ciclos de humectado	✓	✓	✓	✓	✓		

Tabla 2. Composición química de las sustancias encontradas en los resultados de difracción de rayos X.

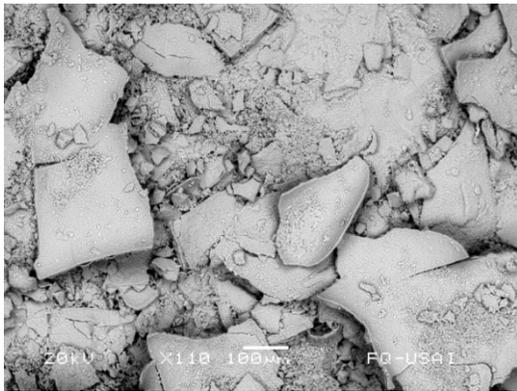
Sustancia.	Composición
Halita.	NaCl
Goetita.	α -FeO(OH)
Lepidocrocita.	γ -FeO(OH)
Óxido férrico.	Fe ₂ O ₃
Akaganeita.	Fe ³⁺ O(OH,Cl)
Maghemita.	Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃
Magnetita.	Fe ₃ O ₄

Se hará un análisis muy somero de la Tabla 1, apoyándose en la información que aparece en la Tabla 2, pues dicho análisis se profundizará más adelante. La presencia de hidróxidos, u oxidróxidos como también se encuentran en la literatura, como son la goetita y lepidocrocita se encuentra en todas las placas contaminadas con cualquier solución y bajo cualquier condición atmosférica, al igual que el hidroxiclورو akaganeita. Los óxidos de hierro maghemita y la magnetita, solo se encontraron en las placas contaminadas con FeCl₃ al 3 %, debido a los ciclos de mojado y secado a las que se sometieron estas placas. La formación de halita solo se presenta cuando se contamina con soluciones que tienen NaCl como la solución de NaCl al 3 % y el agua de mar y bajo condiciones de humectado y secado. El óxido férrico aparece en las placas que se contaminaron con agua de mar natural bajo condiciones de humectado y secado, análogamente a las placas en las que se presentaron los otros óxidos de hierro, y se esperarí que estos óxidos se encuentren cerca de la superficie.

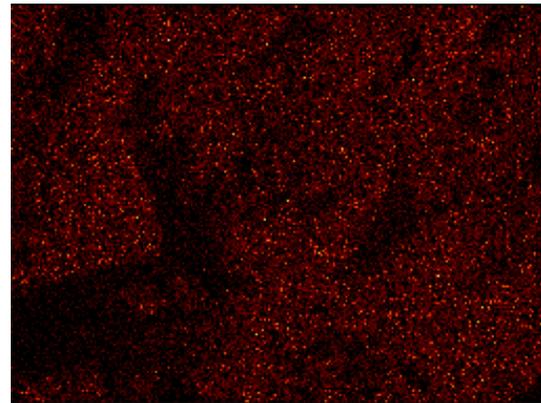
3.1.1 Piezas contaminadas con FeCl_3 al 3% y expuestas a ciclos de humectado y secado.

En la Figura 3 se muestra una distribución uniforme en cuanto al cloro (Fig 3b), al oxígeno (Fig 3c) y al hierro (Fig 3d), por lo que se supondría un compuesto, que se puede constatar con las Tablas 1 y 2, que contiene estos tres elementos, además de óxidos y hidróxidos de hierro.

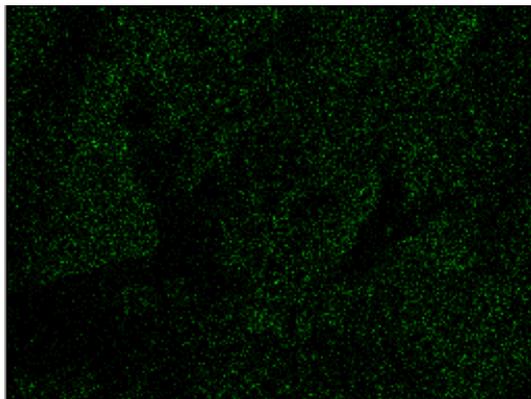
Figura 3.



a) Óxido superficial de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 3a.



c) Mapeo de O de la Figura 3a.



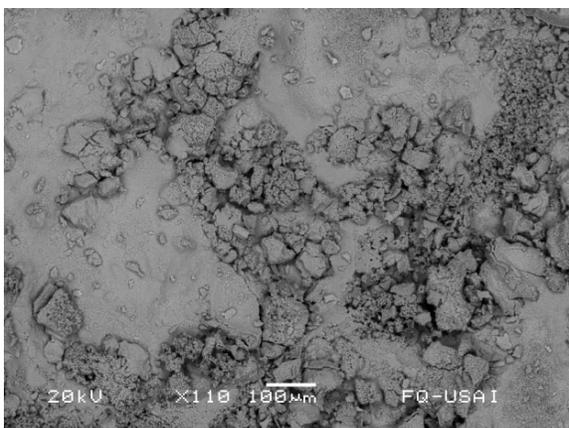
d) Mapeo de Fe de la Figura 3a.

Tabla 3. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 3a.

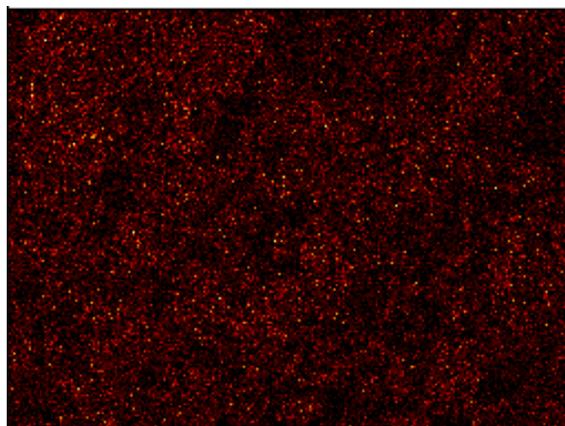
Elemento	Porcentaje atómico superficial. (%)
Oxígeno	31.36
Cloro	8.83
Hierro	59.81
Total	100

En la Figura 4 se muestra una distribución cloro, oxígeno y hierro que se puede considerar uniforme a similitud de la Figura 3, sin embargo, si se comparan las Tablas 3 y 4, el porcentaje atómico superficial de cloro, como punto importante a destacar, cambia.

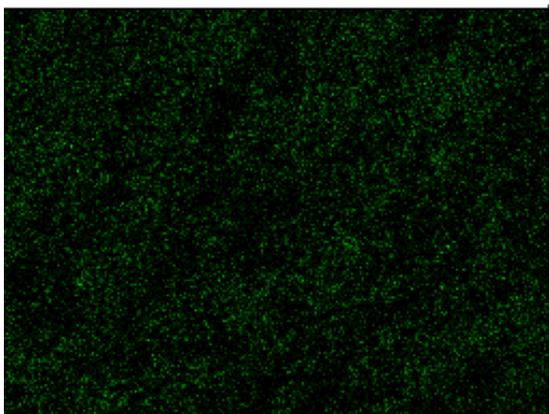
Figura 4.



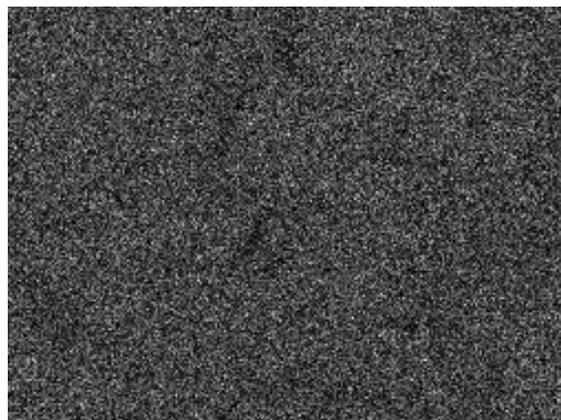
a) Óxido intermedio de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 4a.



c) Mapeo de O de la Figura 4a.



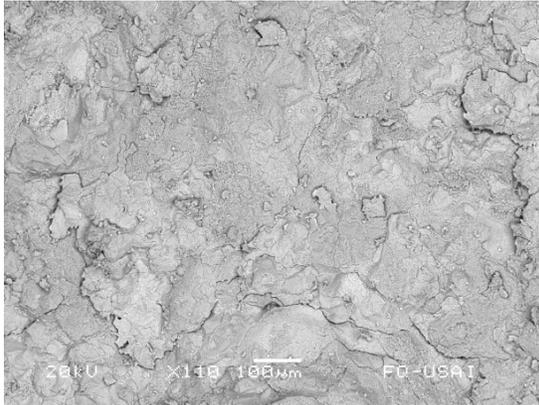
d) Mapeo de Fe de la Figura 4a.

Tabla 4. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 4a.

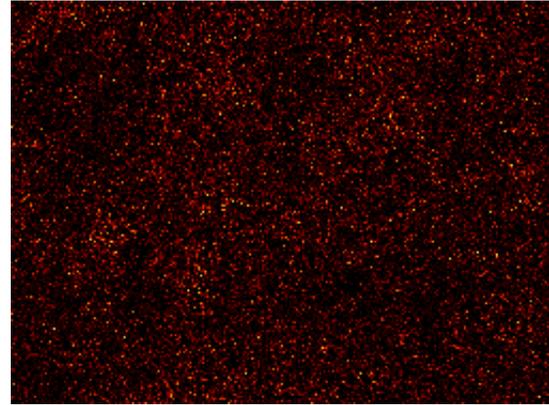
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	37.62
Cloro	6.50
Hierro	55.88
Total	100

En las Figuras 5 y 6 se sigue el mismo comportamiento descrito en las Figuras 3 y 4, el cloro, el oxígeno y el hierro se mantienen prácticamente distribuidos uniformemente en la superficie, por lo que se supone una distribución superficial de índole homogéneo de akaganeita, maghemita, goethita, lepidocrocita y magnetita. Además si se analizan las Tablas 4 y 5, se encuentra que el cloro, como ya se comentó anteriormente, muestra una tendencia a disminuir su concentración superficial conforme se acerca al metal base, para ejemplificar lo anterior se presenta la Figura 7.

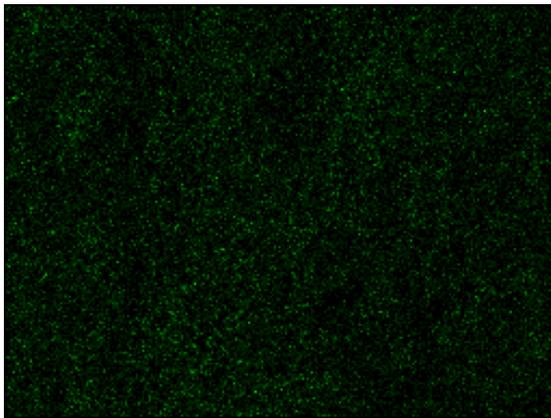
Figura 5.



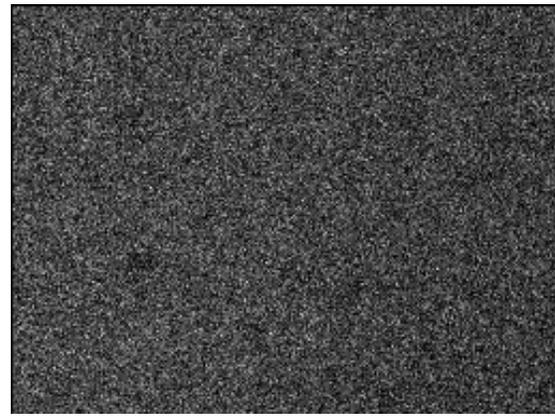
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 5a.



c) Mapeo de O de la Figura 5a.

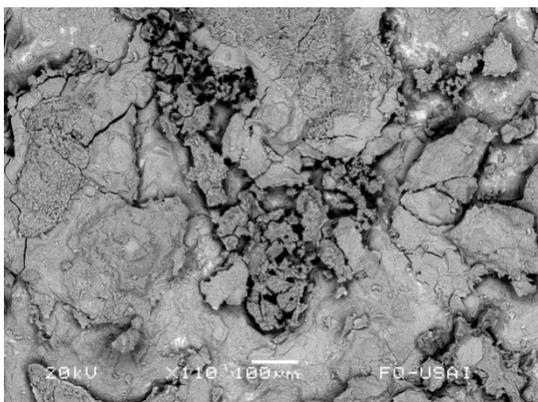


d) Mapeo de Fe de la Figura 5a.

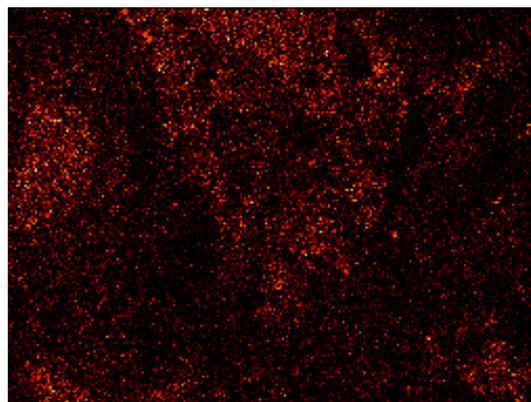
Tabla 5. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 5a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	38.04
Cloro	3.94
Hierro	58.02
Total	100

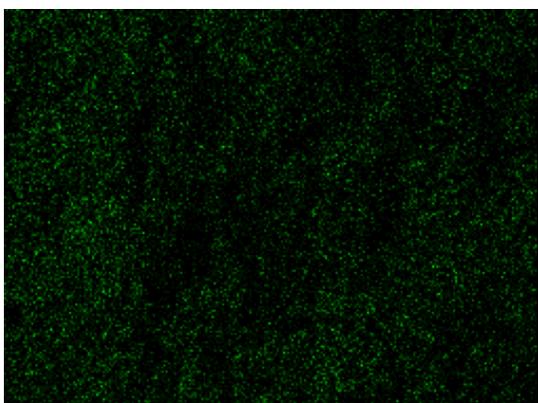
Figura 6



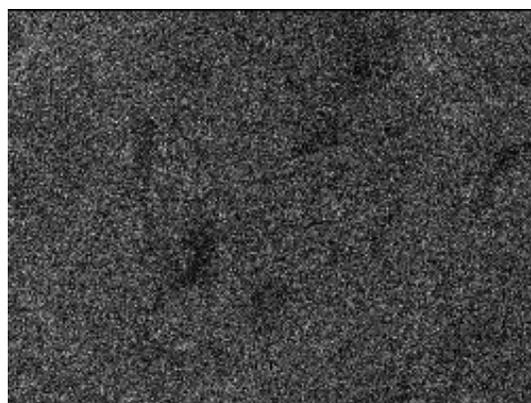
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con FeCl₃ al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 6a.



c) Mapeo de O de la Figura 6a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 6a.

Tabla 6. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 6a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	33.39
Cloro	4.01
Hierro	62.60
Total	100

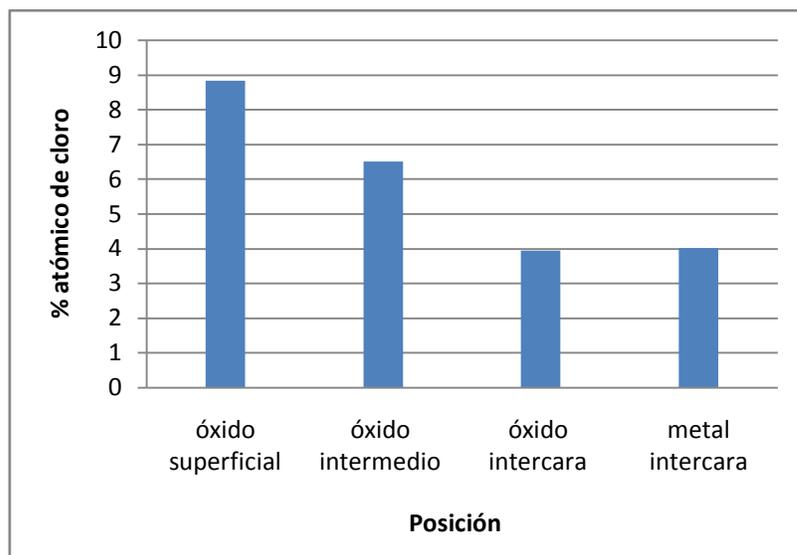


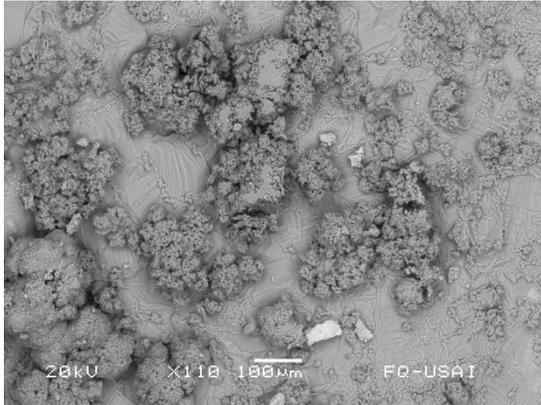
Figura 7. Comportamiento de la concentración de cloro en función de la posición en la capa de óxido de una placa contaminada con $FeCl_3$ al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.

El comportamiento sugiere que el ión cloruro se mueve de la superficie del óxido a la interfase por un mecanismo difusivo, activado e interrumpido por los ciclos de humectado y secado, y por ende la cantidad de akaganeita disminuye conforme uno se acerca al metal base, lo que significa que primero se forma un óxido de hierro, después un hidróxido y conforme el ión cloruro difunde hacia el metal base, se forma el hidroxiclорuro que aparece en los resultados de difracción de rayos x (Tabla 1). Esto se puede suponer a pesar de la diferencia entre los últimos dos puntos mostrados en la Figura 7 que salen de la tendencia, donde existe una diferencia entre el 3.94 % del óxido de la intercara y el 4.01 % del metal de la misma. Sin embargo, esta es una diferencia muy pequeña.

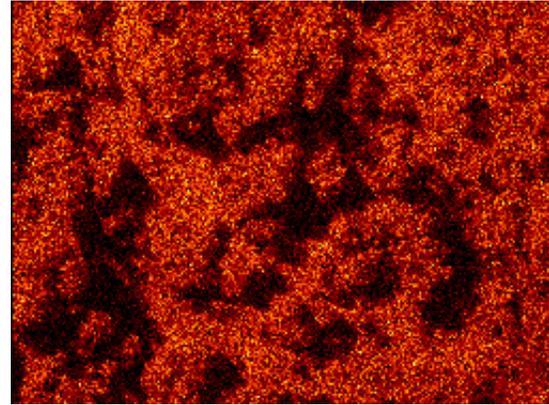
3.1.2 Piezas contaminadas con NaCl al 3% y expuestas a ciclos de humectado y secado.

Como se puede observar en los mapeos de la Figura 8, el óxido superficial tiene una película en su mayoría de NaCl, como se puede concluir a partir de analizar las Figuras 8b y 8c, pues se podrían “sobreponer” quedando casi idénticas, aunado a esto, se observa en la Figura 8a una película que trata de aparecer en formas geométricas y embeber a la superficie del óxido, y utilizando la Gráfica 1 se delata la presencia de halita, la cual se presenta en forma de cubos. Sin embargo, al ver el análisis superficial (Tabla 7), se observa que el porcentaje atómico de cloro difiere de manera significativa del porcentaje de sodio, con lo que se concluye que existe akaganeita y por lo tanto debe existir un compuesto con sodio para poder guardar la estequiometría del compuesto inicial de contaminación.

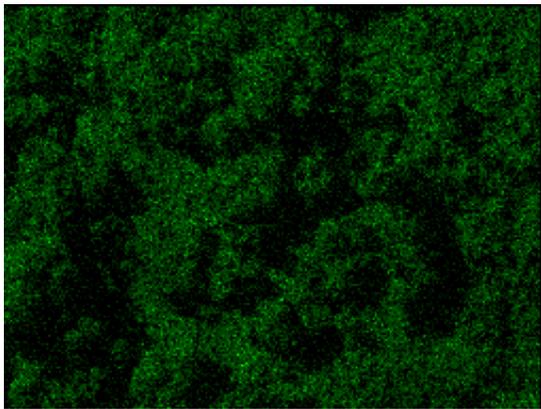
Figura 8.



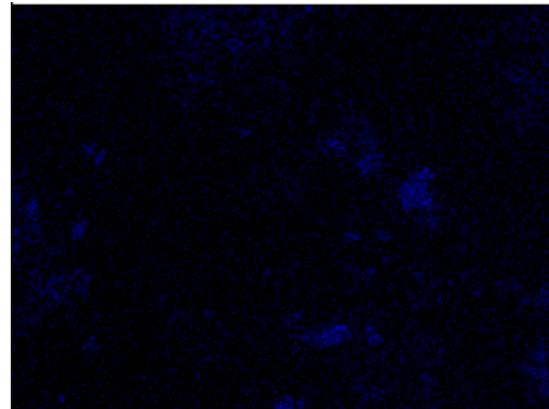
a) Óxido superficial de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 8a.



c) Mapeo de Na de la Figura 8a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 8a.



e) Mapeo de O de la Figura 8a.

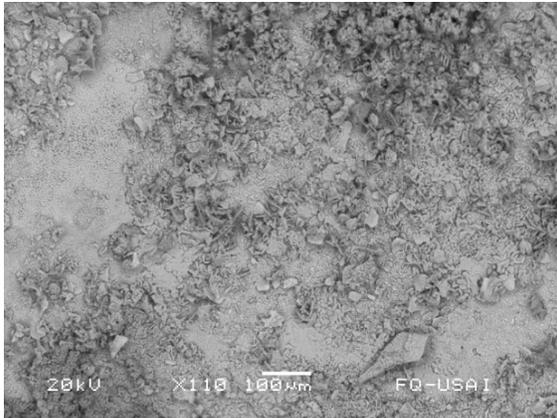
Tabla 7. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 8a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	4.87
Cloro	53.71
Hierro	4.34
Sodio	37.08
Total	100

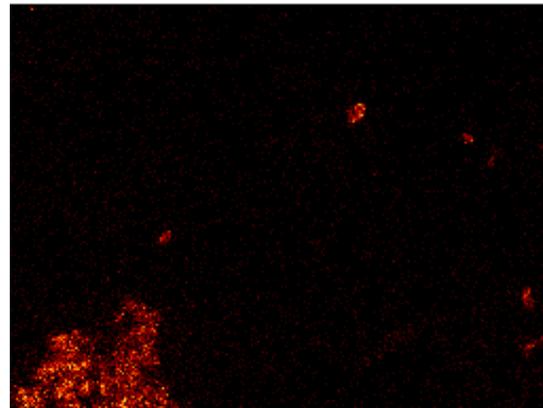
En los mapeos de la Figura 9, se puede observar que la distribución de cloro ya no es homogénea a comparación de los mapeos de las figuras correspondientes a la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado (Figuras 3, 4, 5 y 6). Además de resaltar que la imagen fue tomada, como se explica en el nombre de la Figura 9a, de canto, siendo la parte inferior la más cercana a la interfase. Con esto se puede concluir que conforme uno se aleja de la interfase o de la capa superficial de óxido, la posibilidad de encontrar cloruros es menor, en otras palabras, el cloruro se encuentra preferencialmente en las partes cercanas al metal base y en las partes más alejadas de éste. Además, nuevamente se puede suponer un compuesto formado aparte del cloruro de sodio, como se muestra en la Tabla 8, la diferencia entre el cloro y el sodio varía, en esta ocasión siendo mayor la cantidad de sodio, pero dicho compuesto no pudo ser identificado. En el análisis de esta figura se puede percibir, debido al mapeo superficial, que en las zonas donde predomina el cloro y el sodio aparecen espacios más oscuros en los mapeos de hierro y oxígeno (Figuras 9d y 9e, respectivamente) como se puede observar en la parte inferior

izquierda de dichas figuras.

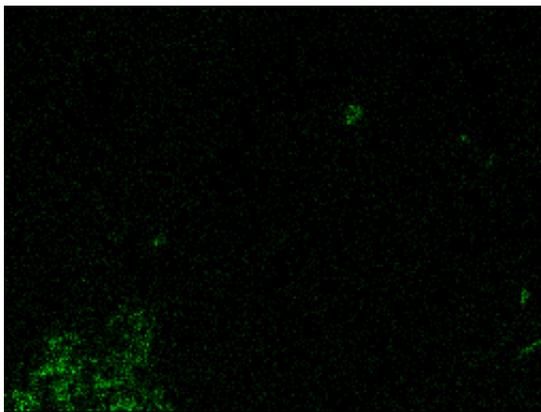
Figura 9.



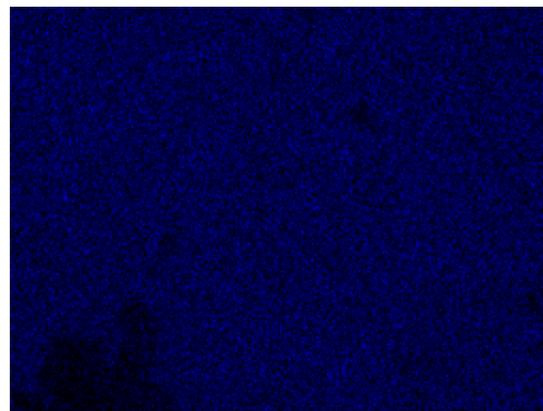
a) Óxido intermedio (canto) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 9a.



c) Mapeo de Na de la Figura 9a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 9a.



e) Mapeo de O de la Figura 9a.

Tabla 8. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 9a.

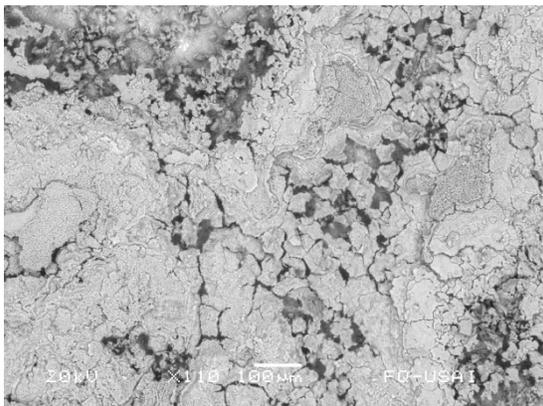
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	31.67
Cloro	6.57
Hierro	53.56
Sodio	8.20
Total	100

Como se ha demostrado con las figuras anteriores, el cloro se concentra en zonas a las que la literatura llama colonias⁽³⁾. Este punto, aunado a que el cloruro puede categorizarse como un catalizador de la corrosión, es previsible que la corrosión que presentan estas placas sea heterogénea, como se comenta en la introducción. Por estas razones se tomaron dos imágenes de diferentes puntos del metal en la interfase, la primera es la Figura 10, donde se observaba un metal limpio, al referir como limpio se hace alusión a que el metal preservaba su brillo metálico después de estratificar las zonas para analizarlas con el MEB, y la segunda imagen, Figura 11, es otra parte del metal donde se observaba un óxido adherido al metal base.

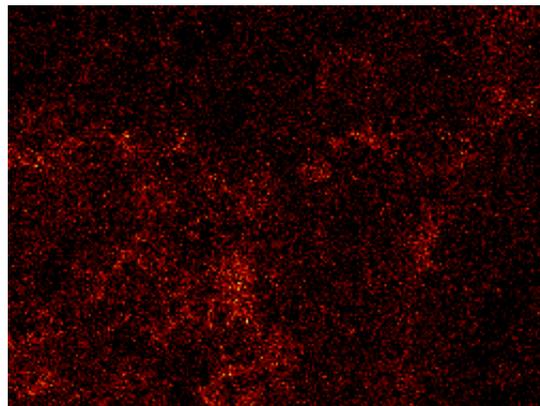
Al analizar la Figura 10 se encuentra que no hay sodio, por lo que se trata de akaganeita, esto hace alusión al análisis de la Figura 9, donde se esperaba que la aparición de akaganeita se presente en la superficie y en la interfase preferencialmente. En la Figura 11 se observa que es una colonia de cloruro de

sodio casi en su totalidad, pues en la Tabla 10 la existencia de hierro y oxígeno es mínima.

Figura 10.



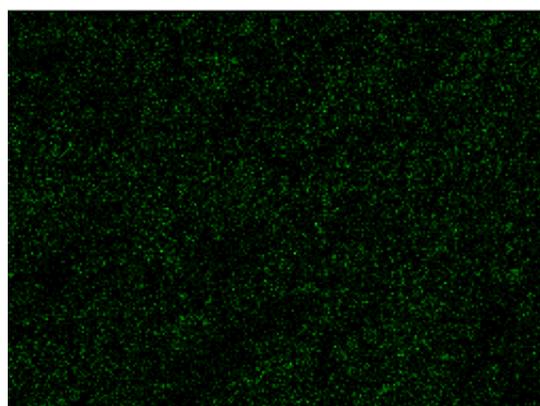
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 10a.



c) Mapeo de Fe de la Figura 10a.

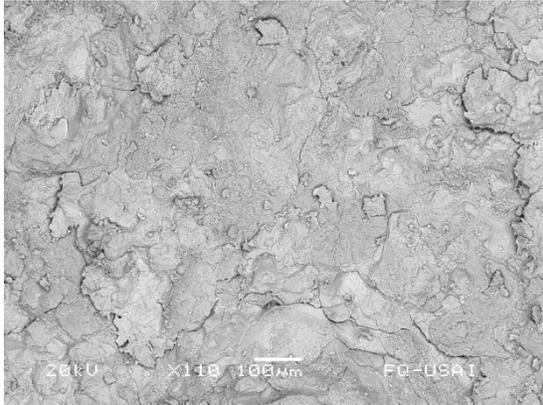


d) Mapeo de O de la Figura 10a.

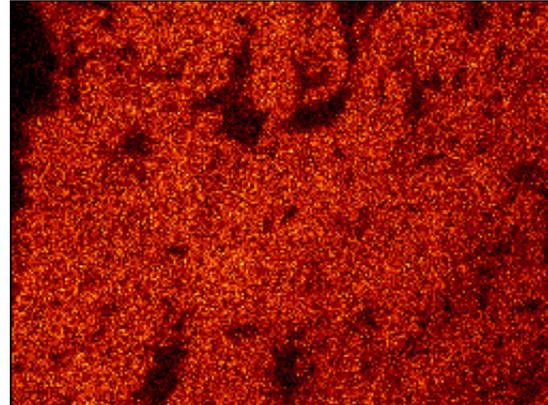
Tabla 9. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 10a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	31.99
Cloro	11.53
Hierro	56.48
Total	100

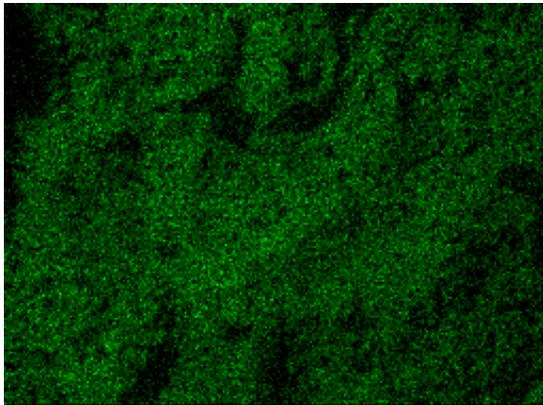
Figura 11.



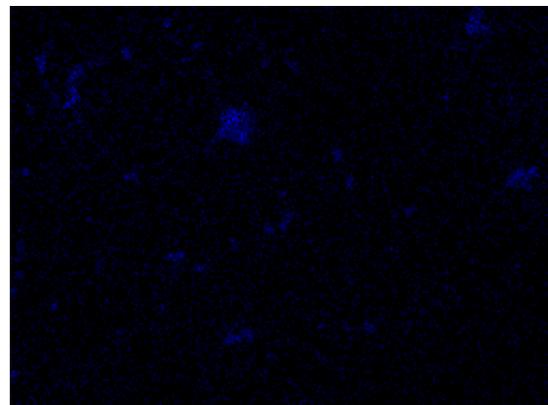
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



b) Mapeo de Cl de la Figura 11a.



c) Mapeo de Na de la Figura 11a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 11a.



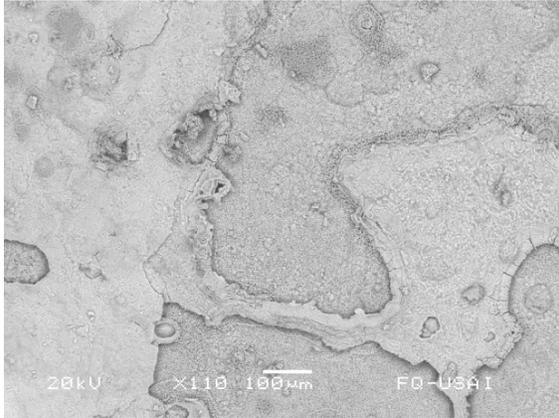
e) Mapeo de O de la Figura 11a.

Tabla 10. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 11a.

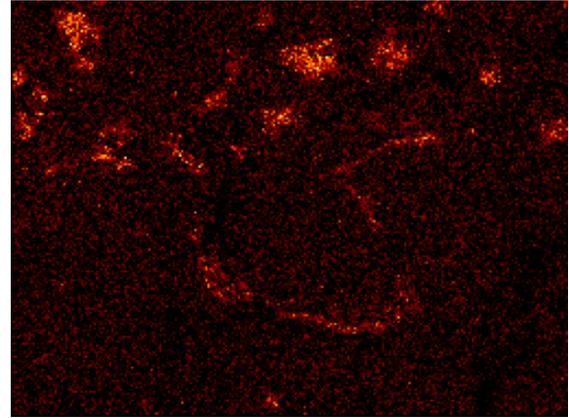
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	4.69
Cloro	55.45
Hierro	1.70
Sodio	38.16
Total	100

En este grupo de imágenes correspondiente a la Figura 12, se observa nuevamente la formación de colonias de los cloruros donde los puntos más amarillos son los puntos donde se encuentran más concentrados (Figura 12b) Al igual que en las imágenes anteriores (Figuras 8, 9, 10, y 11), se suponen compuestos diferentes a un simple óxido de hierro y cloruro de sodio. En estas imágenes no se consideró correcto presentar un gráfico describiendo la concentración del cloruro como función del espesor del óxido en que se encuentre, dado la aleatoriedad con que se presenta.

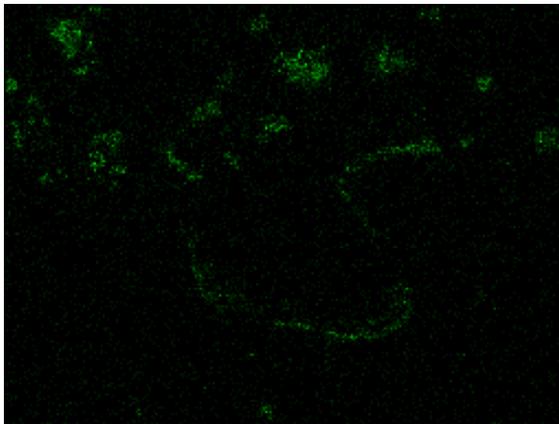
Figura 12.



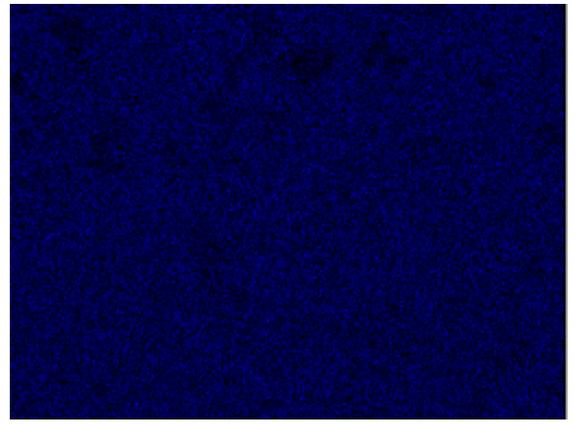
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a ciclos de secado y humectado.



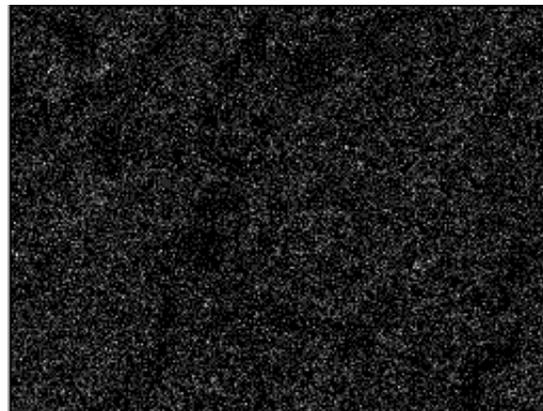
b) Mapeo de Cl de la Figura 12a.



c) Mapeo de Na de la Figura 12a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 12a.



e) Mapeo de O de la Figura 12a.

Tabla 11. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 12a.

Elemento	Porcentaje superficial
Oxígeno	35.43
Cloro	10.78
Hierro	49.41
Sodio	4.38
Total	100

Cabe resaltar después de la discusión de resultados, que el mecanismo por el cual el cloro se mueve en la película de óxido, su distribución, y por lo tanto el mecanismo de corrosión no es dependiente del ión cloruro en sí, sino del catión que lo acompaña.

Pero queda la incógnita de saber el porqué en unas partes se forma halita y en otras akaganeita, esto se puede explicar por el tamaño atómico del sodio y del cloro, siendo el último menor, por lo que se esperaría que el cloruro tenga una mayor facilidad para difundir de la superficie hacia el metal base, como complemento de esto se puede observar la Figura 9b, donde se ve claramente una colonia de cloruro de sodio, pero también se observa en el fondo de toda la imagen una distribución uniforme de cloro exceptuando los puntos rojos y amarillos, si esto es verdad, el análisis de las Figuras 9 y 10 no es del todo cierto, pues se supondría una distribución de akaganeita en toda la película de óxido, quedando sólo en las partes más cercanas y más alejadas del metal base una mayor incidencia de cloruro de sodio. La incidencia del cloruro de sodio en la superficie y en la interfase se puede atribuir a un mecanismo donde el cloruro de

sodio necesita de puntos de cloruro de sodio sólido para nuclear desde la solución quedando por sentado que la última parte que seca después de ser mojada la pieza es la intercara y la primera es la superficie, sin embargo, sigue quedando la duda de cómo llega el cloruro de sodio hasta la intercara si en este mismo párrafo se comenta la diferencia entre las difusividades de los iones cloruro y sodio. Lo anterior da crédito a una hipótesis en que el volumen que ocupa el cloruro de sodio al solidificar ($27.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$) es mayor que el volumen que ocupan los hidróxidos de hierro (goethita = $21 \text{ cm}^3/\text{mol}$, lepidocrocita = $22 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y akageneita = $25 \text{ cm}^3/\text{mol}$)⁽¹⁵⁾, por lo que al solidificar el cloruro de sodio en una matriz de hidróxidos, agrieta dicha matriz formando pequeños canales, lugares por los cuales la solución de cloruro de sodio puede llegar hasta la interfase, donde pueden presentarse más heterogeneidades y espacio para poder formar dichas colonias de cloruros. Y para respaldar lo dicho se analizarán los resultados provenientes del microscopio electrónico de barrido de las placas contaminadas con las mismas soluciones, pero en una atmósfera diferente, donde se presentan resultados distintos.

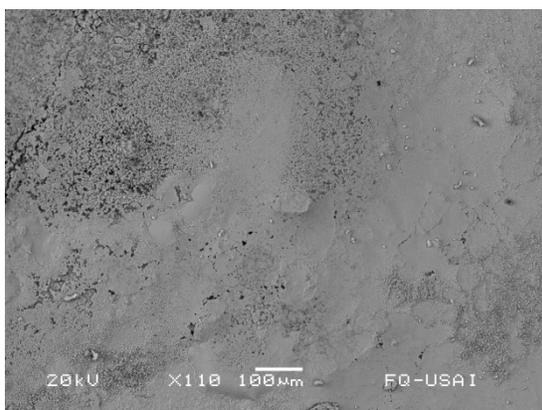
3.1.3 Piezas contaminadas con FeCl_3 al 3% y expuestas a una alta humedad relativa.

Como se comentó, a continuación se presenta los datos provenientes del microscopio electrónico de barrido de las mismas soluciones de contaminación anteriores, pero con la variación de las condiciones atmosféricas en que se contaminó las placas, en este caso, a una alta humedad relativa. Es importante comentar que estos datos no poseen resultados referentes a un “óxido intermedio”

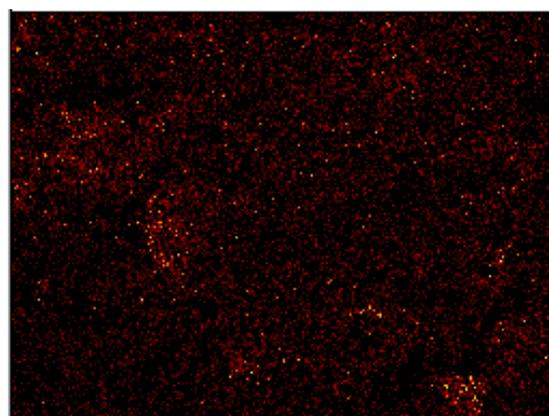
puesto que las películas de óxido eran muy delgadas, esto se puede explicar con la Figura 1 presentada en el fundamento teórico, donde aparece la velocidad de corrosión en función del grado de humedad, donde se observa un máximo y un mínimo que se presenta en condiciones de inmersión, como casi sucede en este tipo de contaminación; ya que se encontraba que en las piezas contaminadas con NaCl se generaba una película constante de agua, mientras que en las contaminadas con FeCl_3 se encontraron siempre húmedas, pero sin llegar a una película visible de agua lo cual se puede ameritar al hecho de que el FeCl_3 en forma cristalina esta hexahidratada. Esto aunado a que el proceso de humectado y secado interfieren notoriamente en la disposición de los iones cloruros, como ya se comentó, hicieron que las películas de óxido hayan sido más delgadas.

Al analizar las Figuras 13, 14 y 15, así como sus respectivos mapeos nos encontramos que la disposición del hierro, oxígeno y cloro permanecen distribuidos de manera que se puede considerar uniforme. Y se constata el supuesto anterior de las placas contaminadas con FeCl_3 y sometidas a ciclos de humectado y secado de que los cloruros se mueven a través de la película de óxido por un mecanismo difusivo, interrumpido por dichos ciclos, interrupción que desaparece al estar siempre sometidas a una alta humedad relativa, por lo que el gradiente en este caso es menor entre el óxido superficial y el metal base, por lo que se presenta la Figura 16, la cual representa gráficamente las concentraciones de cloro reportadas en las Tablas 12, 13 y 14.

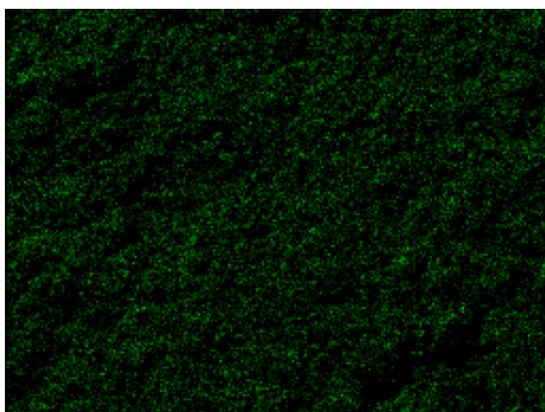
Figura 13.



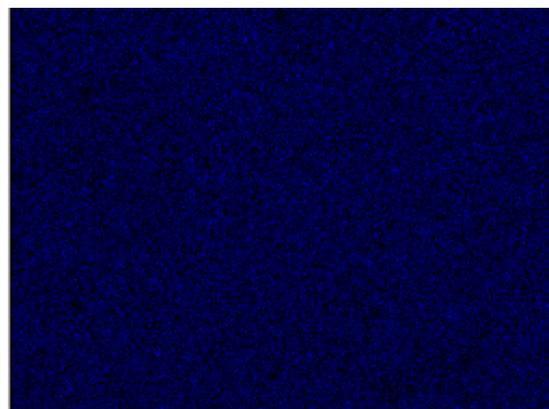
a) Óxido superficial de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 13a.



c) Mapeo de O de la Figura 13a.

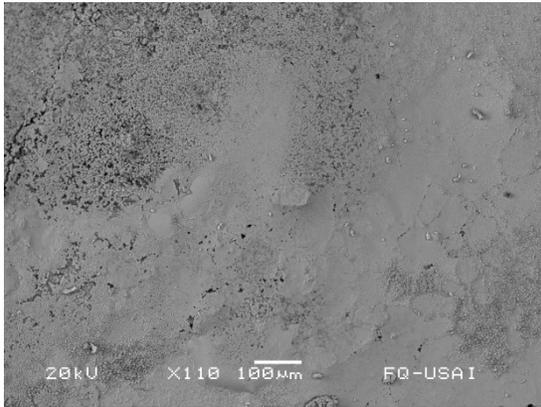


d) Mapeo de Fe de la Figura 13a.

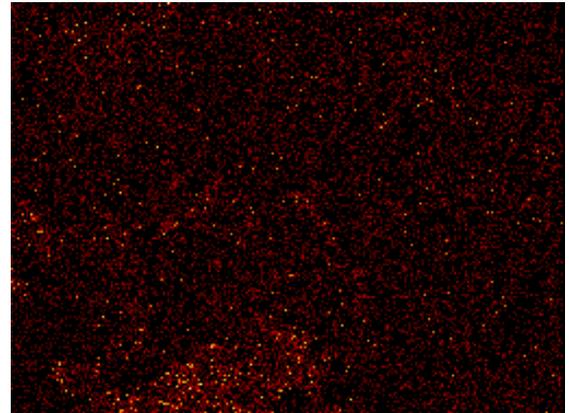
Tabla 12. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 13a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	63.56
Cloro	1.00
Hierro	35.51
Total	100

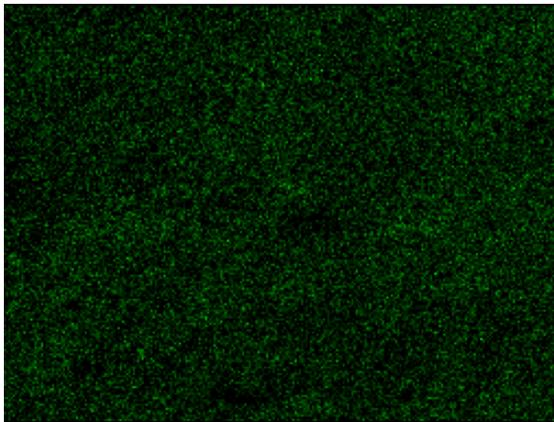
Figura 14.



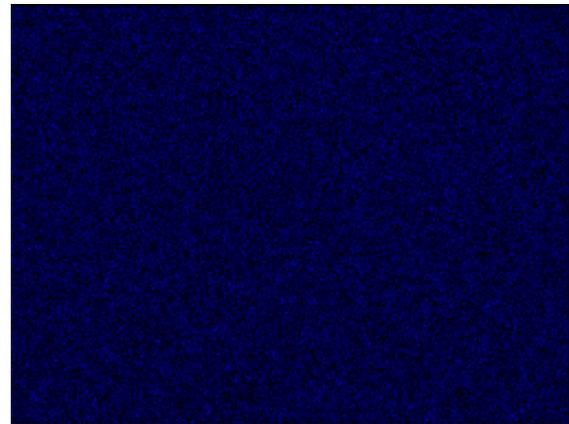
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 14a.



c) Mapeo de O de la Figura 14a.

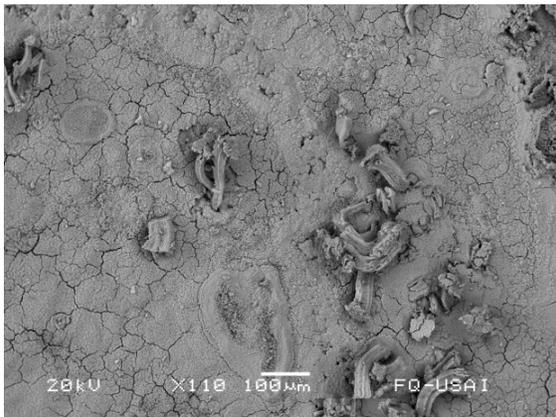


d) Mapeo de Fe de la Figura 14a.

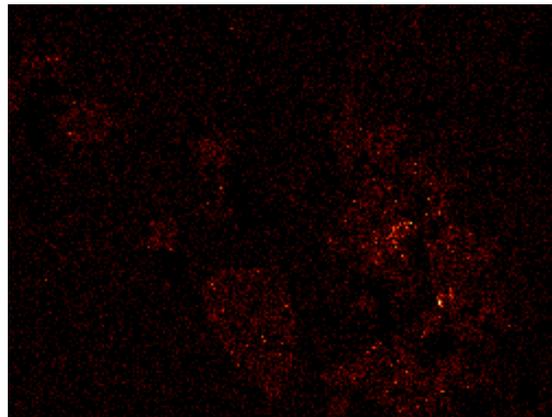
Tabla 13. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 14a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	69.38
Cloro	0.98
Hierro	29.64
Total	100

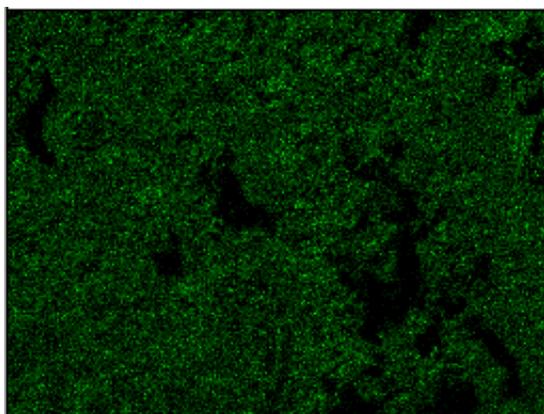
Figura 15.



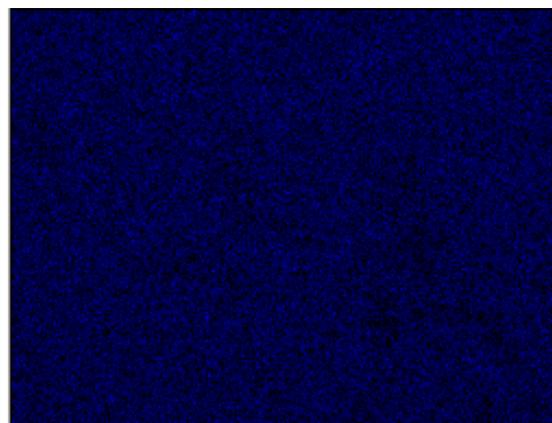
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 15a.



c) Mapeo de O de la Figura 15a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 15a.

Tabla 14. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 15a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	64.21
Cloro	0.93
Hierro	34.79
Total	100

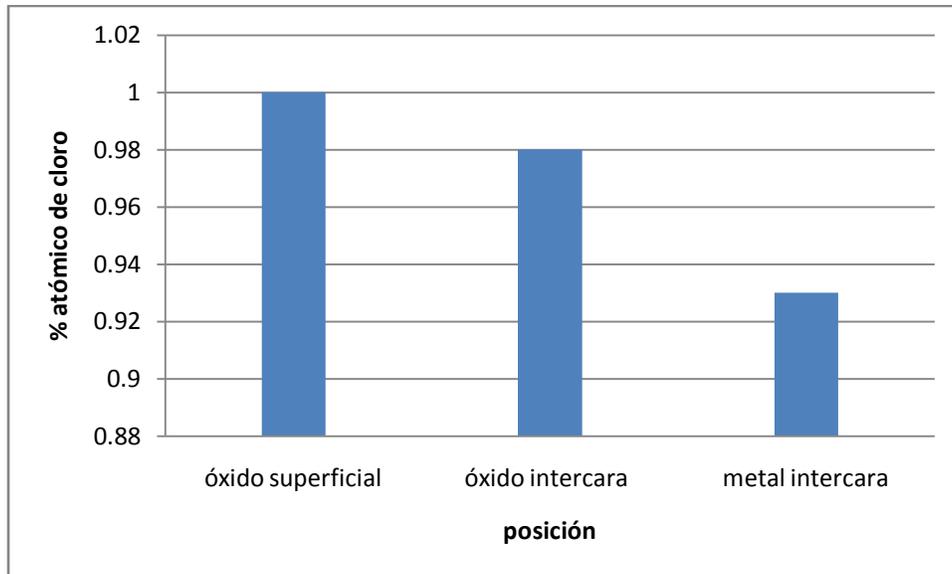


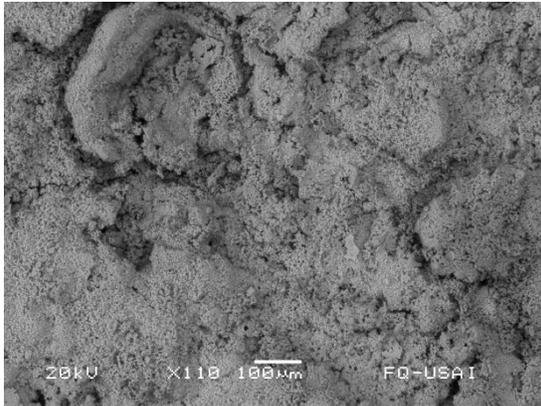
Figura 16. Comportamiento de la concentración de cloruro en función de la posición en la capa de óxido de una placa contaminada con FeCl_3 al 3 % y sometida una alta humedad relativa.

De igual manera que el cloro, la akaganeita por ende disminuye conforme se acerca al metal base. Aunque en el mecanismo de transporte que sufre el cloro no presenta una diferencia apreciable respecto a las condiciones atmosféricas, existen diferencias que solo pueden ser apreciadas hasta hacer un análisis de difracción de rayos X, donde, como se puede corroborar con la Tabla 1, la humedad es una variable importante en los productos de corrosión, pues a diferencia de las placas contaminadas con FeCl_3 y sometidas a ciclos de humectado y secado, las que se contaminaron en presencia de una alta humedad relativa no contienen maghemita, y magnetita, lo que puede ser esperado pues estos últimos dos compuestos son óxidos de hierro mientras que akaganeita, goethita y lepidocrocita, son hidróxidos.

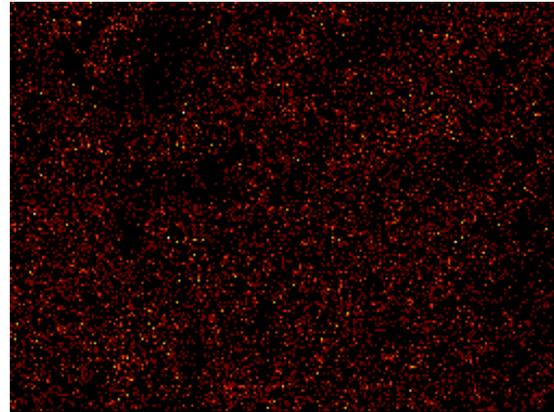
3.1.4 Piezas contaminadas con NaCl al 3% y expuestas una alta humedad relativa.

Como se pronunció anteriormente, las diferencias entre las placas contaminadas con NaCl que fueron sometidas a ciclos de humectado y secado presentan diferencias que son apreciables desde el análisis del resultado del microscopio electrónico de barrido de las placas que se contaminaron con una alta humedad relativa. Por principio, el óxido superficial (Figura 17) no presenta sodio, lo que indica que el cloruro se presenta únicamente como akaganeita, que al igual que goethita y lepidocrocita se supondrían distribuidos uniformemente en la superficie.

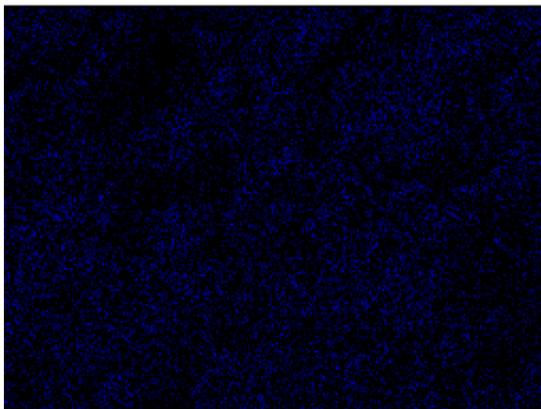
Figura 17



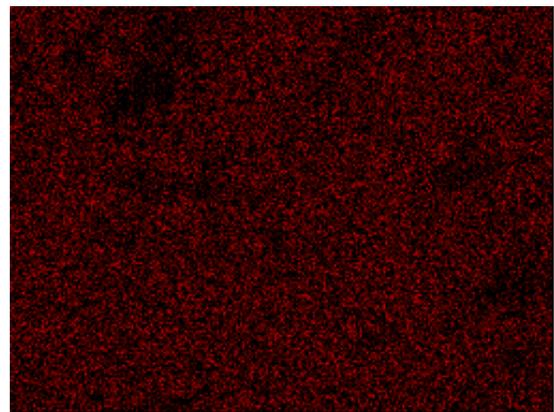
a) Óxido superficial de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 17a.



c) Mapeo de O de la Figura 17a.



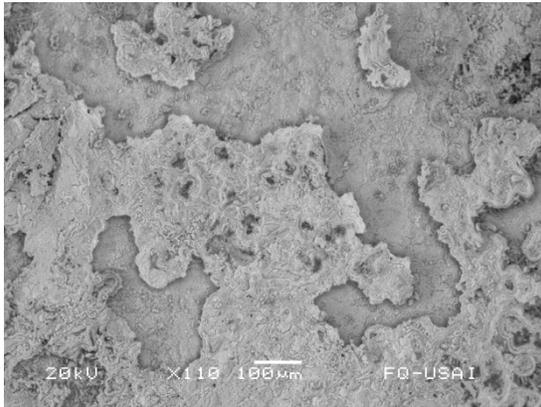
d) Mapeo de Fe de la Figura 17a.

Tabla 15. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 17a.

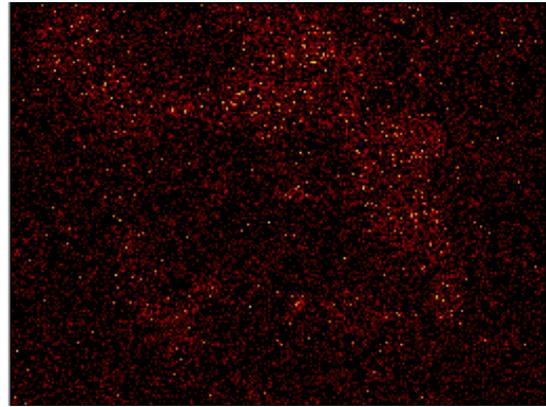
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	37.33
Cloro	3.51
Hierro	59.16
Total	100

La Figura 18, correspondiente a la interfase, presenta un comportamiento análogo al de la Figura 17, no hay presencia de sodio y el cloruro se encuentra distribuido uniformemente, además, la concentración superficial de cloro disminuye con respecto a la concentración que reporta la Figura 17.

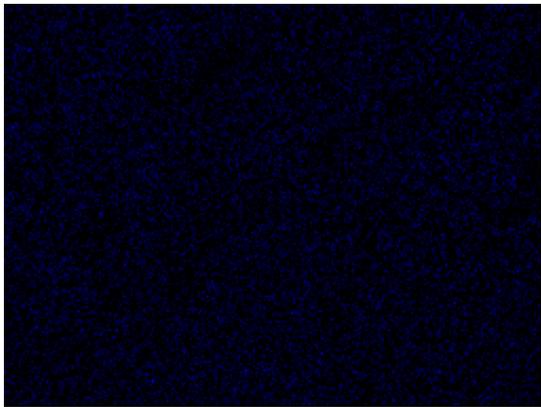
Figura 18.



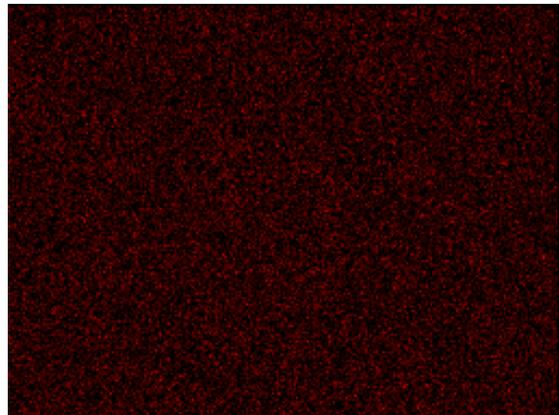
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 18a.



c) Mapeo de O de la Figura 18a.



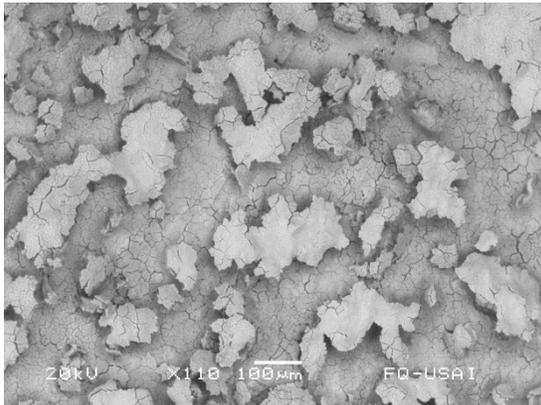
d) Mapeo de Fe de la Figura 18a.

Tabla 16. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 18.

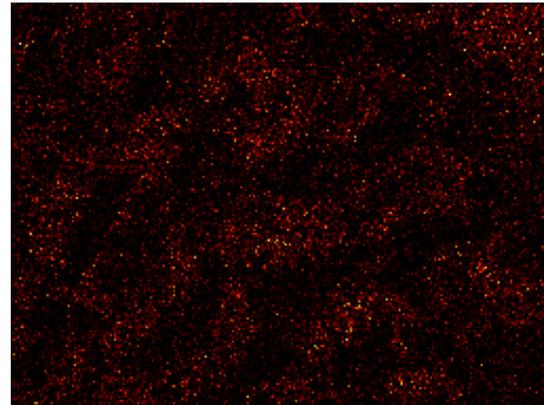
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	40.21
Cloro	2.96
Hierro	56.83
Total	100

Se observa que el grupo de imágenes correspondientes a los mapeos de la Figura 19, tiene el mismo comportamiento descrito que las de las Figuras 17 y 18, no hay sodio, el cloruro solo se encuentra en forma de akaganeita y de manera homogénea, lo que se espera de la distribución de goethita y lepidocrocita. Pero el cloro no disminuye respecto a la concentración reportada en el óxido de la interfase, como se esperaría si se valida la hipótesis de que el ión cloruro se mueve por un mecanismo difusivo, pero hay que tener en cuenta que estos son resultados experimentales, y que las partes que se analizaron en el microscopio electrónico de barrido no fueron partes superpuestas, sino aleatorias respecto a su posición de unas con respecto a las otras. No obstante, la concentración es menor que en el óxido superficial, y la diferencia con el óxido de la intercara es pequeña. Pero, se necesita repetir este punto para validar el supuesto difusivo, experimentación que no se consideró pertinente repetir, puesto que el objetivo no es corrosión en presencia de cloruros a alta humedad, en lugar de éste es una experimentación de respaldo y apoyo para caracterizar de una forma más completa la corrosión en presencia de cloruros cuando se presentan condiciones de humectado y secado, como las que existen de manera natural en atmósferas marinas, por ejemplo.

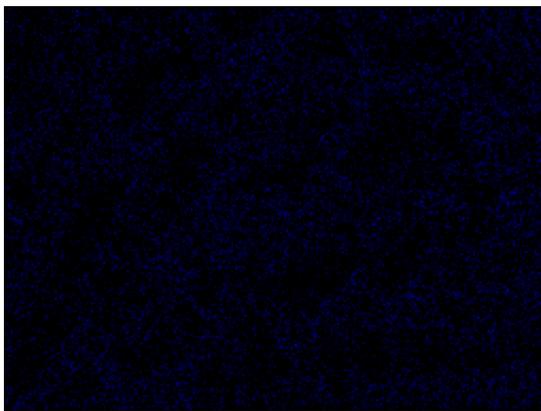
Figura 19.



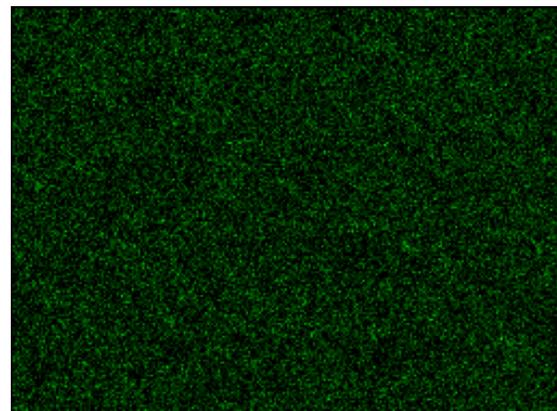
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con NaCl al 3 % y sometida a una atmósfera de alta humedad relativa.



b) Mapeo de Cl de la Figura 19a.



c) Mapeo de O de la Figura 19a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 19a.

Tabla 17. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 19a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	33.84
Cloro	3.1
Hierro	59.89
Total	100

Como se muestra en las Tablas 15, 16 y 17 no aparece nada de sodio y en la Tabla 1, no aparece un compuesto que tenga sodio a parte de la halita, la cual no está presente en estas imágenes (17, 18 y 19). Cabe resaltar que estas imágenes fueron tomadas del centro de la placa, por lo que puede que exista un compuesto que al igual que en las demás placas no pudo ser identificado cerca de las orillas, puesto que en estas se presentó un tipo de precipitado. Sin embargo, esto respalda la idea de que el sodio en solución no difunde hacia el metal base, y que sin ciclos de secado el cloruro de sodio sólido no se puede formar y por lo tanto no puede romper la matriz de hidróxidos de hierro para que permita el paso de solución de cloruro de sodio a la interfase. Por este motivo se consideraron válidas las hipótesis anteriores.

En la literatura se encuentra que el principal componente del agua de mar natural es cloruro de sodio, y que varía del 3 al 3.5 % en peso^(3,4,5), por lo anterior se utilizó una solución al 3 % en peso de FeCl_3 , y aunque por molécula de FeCl_3 se tengan tres átomos de cloro en lugar de uno como con el cloruro de sodio, el porcentaje de cloruro total en solución es parecido pues el hierro pesa más que el sodio, teniendo una concentración total de 0.5545 M de cloruro del FeCl_3 al 3 % contra 0.5128 M de cloruro en la solución de NaCl al 3 %.

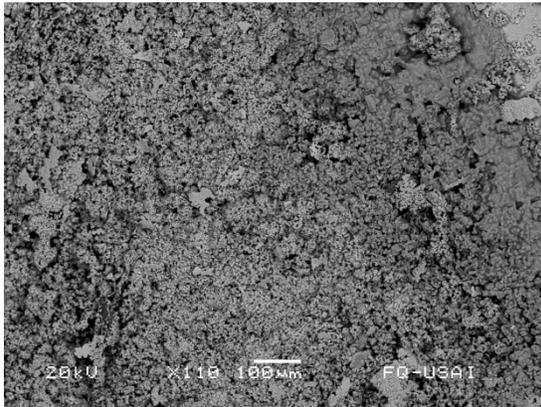
Todo lo anterior fue un respaldo de conocimientos y experimentación para poder emitir que el mecanismo por el cual el cloro se mueve en la película de óxido, su presentación, su distribución, y por lo tanto el mecanismo de corrosión no depende del cloruro, sino que es función del catión y las condiciones atmosféricas. Siendo que las condiciones que más se acercan a la realidad son la

de ciclos de humectado y secado, pues en la literatura solo se menciona que en condiciones naturales de exposición a medios marinos se forman colonias de cloruros, se decidió contaminar con agua de mar natural filtrada con ciclos de humectado y secado, hacer la misma experimentación para ver el supuesto de repetitividad entre estas placas y las de cloruros de sodio y posteriormente hacer pruebas donde se pretende extraer dichos cloruros de la película de óxido y comparar sus velocidades de corrosión en función de la cantidad extraída de estos que a su vez es función del tiempo en esta experimentación propuesta.

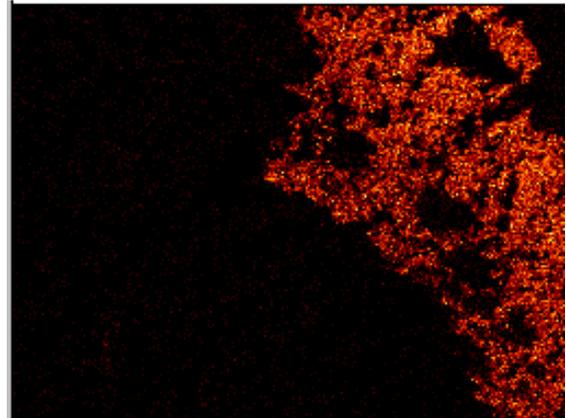
3.1.5 Piezas contaminadas con agua de mar natural y expuestas a ciclos de humectado y secado.

Lo primero que resalta al analizar la Figura 20 así como sus respectivos mapeos y sobre todo sus análisis semicuantitativos (Tabla 18), es la presencia de más elementos provenientes de un agua de mar natural como son el potasio, el magnesio y el azufre.

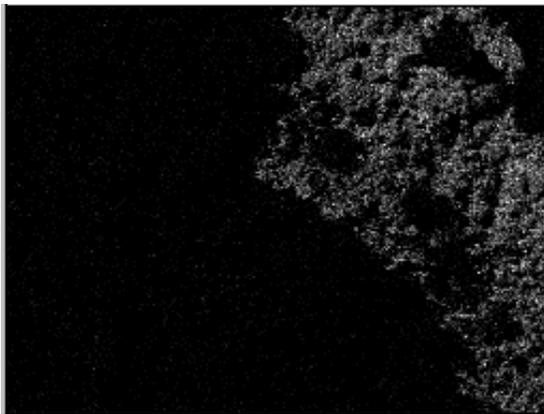
Figura 20.



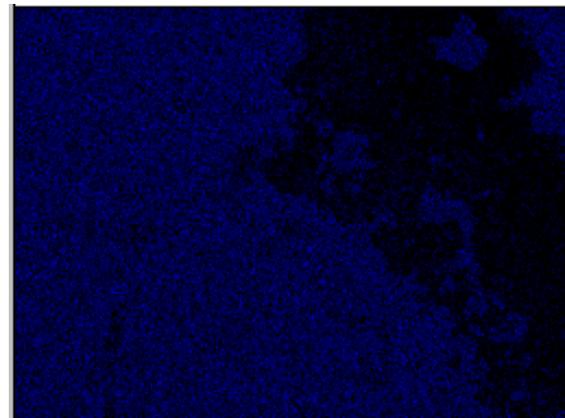
a) Óxido superficial de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



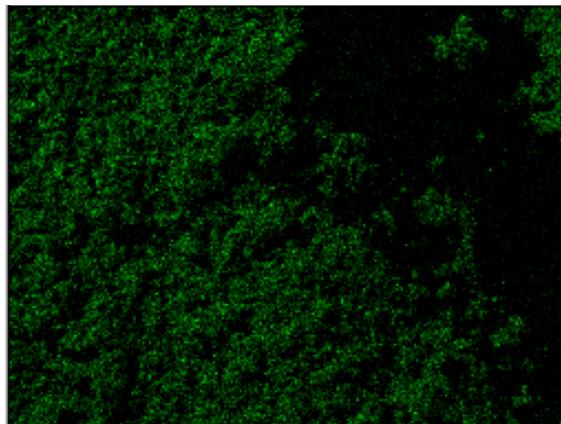
b) Mapeo de Cl de la Figura 20a.



c) Mapeo de Na de la Figura 20a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 20a.



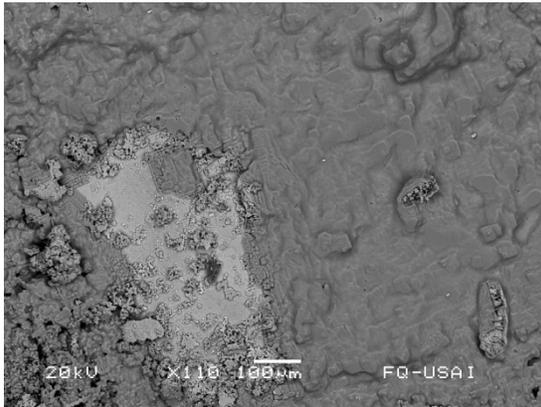
e) Mapeo de O de la Figura 20a.

Tabla 18. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 20a.

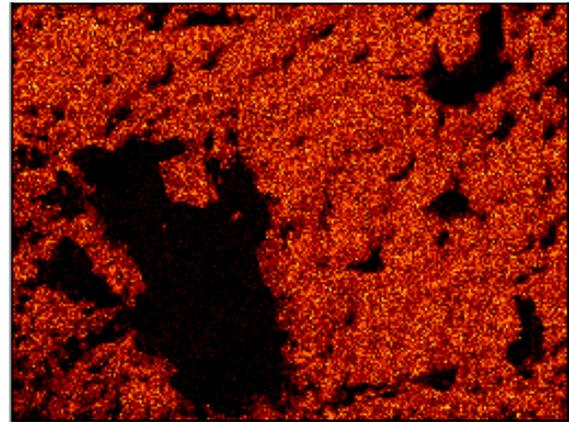
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	47.97
Cloro	11.51
Sodio	17.75
Hierro	22.02
Magnesio	0.18
Potasio	0.21
Azufre	0.36
Total	100

Al analizar la Figura 21, se hace alusión a la idea de que la halita trata de embeber al óxido superficial, como se ve claramente en la esquina inferior derecha, una partícula de forma oval que sobresale del plano está casi cubierta en su totalidad por cloruro de sodio, que se puede determinar por el análisis de la Tabla 1 auxiliándose con la Figura 21 o con la sobreposición de las Figuras 21b y 21c, además de tratar de formar figuras geométricas. Una diferencia notable con las placas contaminadas con NaCl al 3 % es que la heterogeneidad de la distribución de NaCl se hace presente desde el óxido superficial, como se muestra al comparar los mapeos de las figuras correspondientes a las Figuras 20 y 21.

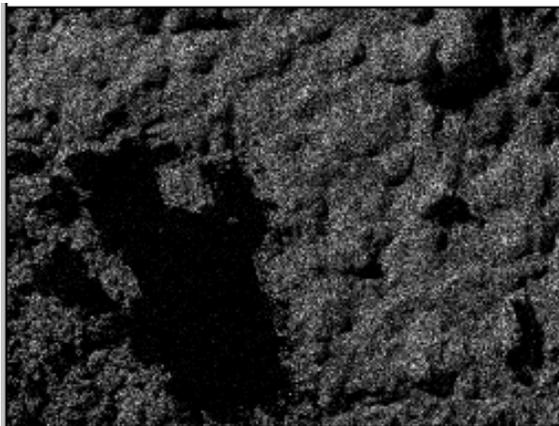
Figura 21.



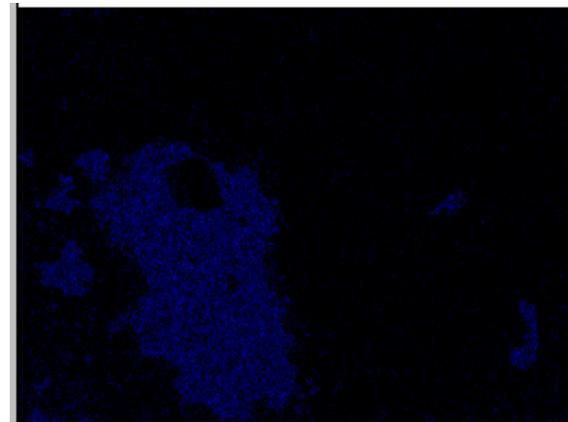
a) Óxido superficial de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



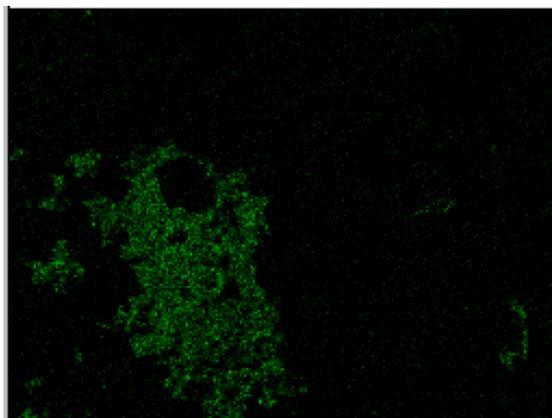
b) Mapeo de Cl de la Figura 21a.



c) Mapeo de Na de la Figura 21a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 21a.



e) Mapeo de O de la Figura 21a.

Tabla 19. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 21a.

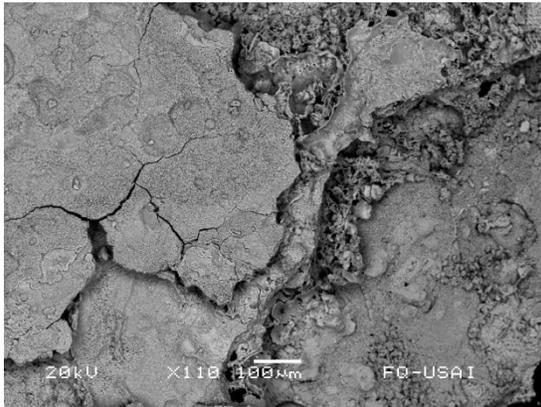
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	21.98
Cloro	34.53
Sodio	37.82
Hierro	5.67
Total	100

Basados en la tabla 1 se puede proponer una posible distribución de los compuestos formados. Retomando la diferencia entre los compuestos formados en las placas contaminadas con FeCl_3 respecto a la atmósfera, se recuerda que en presencia de una humedad relativa alta y constante las placas desarrollaron puros hidróxidos, por lo que se supone que el óxido férrico que se encuentra reportado en los resultados de difracción de rayos X de las placas contaminadas con agua de mar natural se encuentra en su mayoría cerca de la superficie, pues es lo primero que seca. En el caso de la Figura 21 se observa que las composiciones del cloro y del sodio son muy parecidas, por lo que se podría advertir solo una pequeña cantidad de Akaganeita y localizada en el 3^{er} cuadrante preferencialmente. Pero a diferencia, se puede percatar que en los mapeos de la Figura 20 y en la Tabla 18, hay una diferencia notable entre el sodio y el cloro siendo mayor en este caso el sodio, por lo que retomamos la hipótesis de un

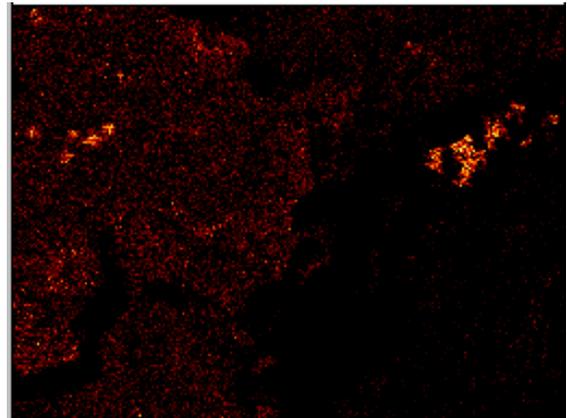
compuesto con sodio, pero se esperaría halita, óxido férrico, como ya se comentó, hidróxidos y una pequeña cantidad de Akaganeita.

Como óxido intermedio se decidió poner una parte de óxido que presentara varios planos, siendo la más alta la más cercana al metal base. En los mapeos de la Figura 22, se recalca el hecho de que los cloruros están preferentemente cerca de las partes más cercanas al metal base y de las más alejadas. En esta parte se puede distinguir colonias de NaCl y Akaganeita mayoritariamente como compuestos de cloro sin tener en cuenta los cloruros que podrían existir de potasio o magnesio, además se esperaría encontrar goethita y lepidocrocita y óxido férrico en muy pocas cantidades.

Figura 22.



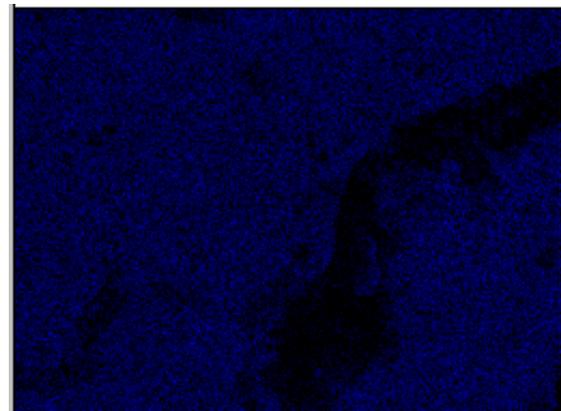
a) Óxido intermedio de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



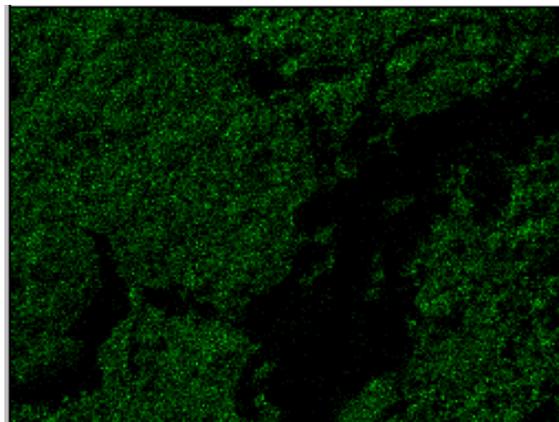
b) Mapeo de Cl de la Figura 22a.



c) Mapeo de Na de la Figura 22a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 22a.



e) Mapeo de O de la Figura 22a.

Tabla 20. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 22a.

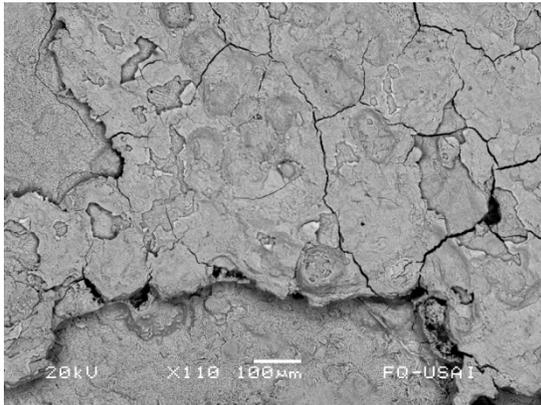
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	59.20
Cloro	6.14
Sodio	2.35
Hierro	30.58
Magnesio	0.54
Potasio	0.32
Azufre	0.88
Total	100

En las interfases se puede percatar una gran aleatoriedad en cuanto a la disposición de los productos de corrosión por lo que se tomaron dos muestras para analizarlas en el MEB de interfase (óxido) e interfase (metal).

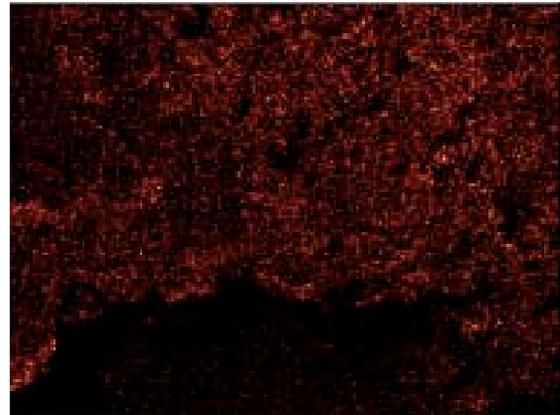
En la Figura 22a, al igual que en las Figuras 23a y 24a, se observa un óxido con grietas que pueden ser ameritadas al procedimiento de estratificación pero que también podrían explicar la presencia de cloruro de sodio que se presenta en los tres estratos. En la Figura 23, se puede ver que hay diferencia entre la concentración de cloro y de sodio, aunado a la información de las Tablas 1 y 21, se puede concluir que el cloruro se encuentra en su mayoría como akaganeita, y también existe como halita y quizá como cloruros de potasio y de magnesio, en esta parte se podría esperar que la mayoría se tratara de hidróxidos de hierro, y

que sería muy improbable encontrar óxido férrico. En la mitad inferior de esta figura se puede percibir un borde que delimita dos planos, en dicho límite se observa que tanto en las Figuras 23b, 23c, 23d, y 23e existen zonas oscuras que declaran la ausencia de los elementos del mapeo, en este caso no es por la existencia de un elemento que no se tomara en cuenta, sino se debe a la incidencia del haz de electrones.

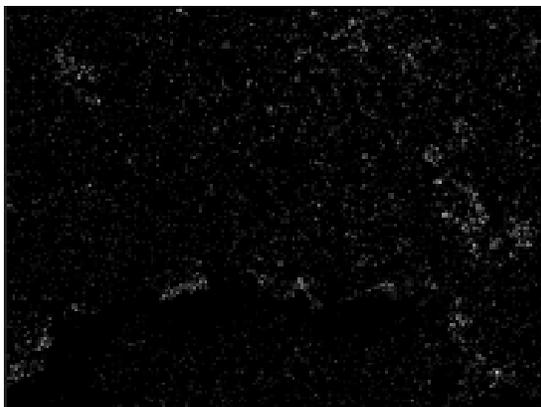
Figura 23.



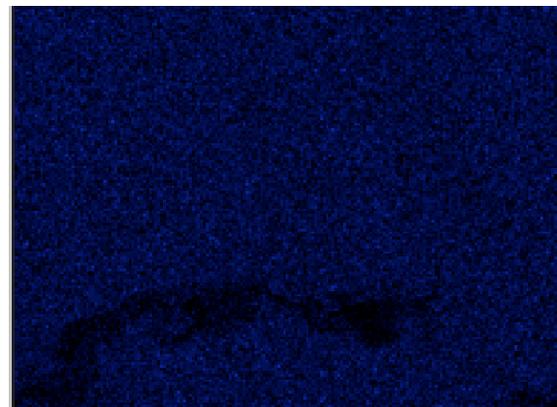
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



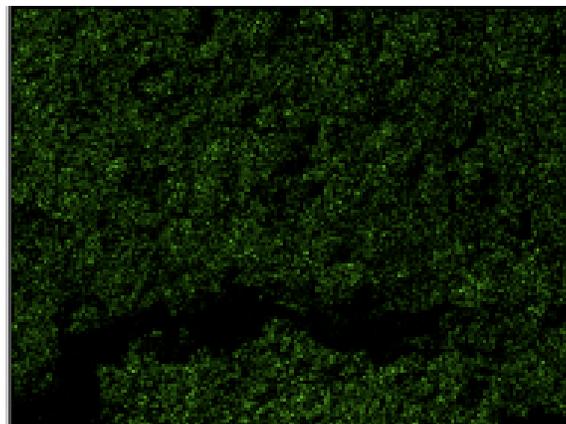
b) Mapeo de Cl de la Figura 23a.



c) Mapeo de Na de la Figura 23a.



d). Mapeo de Fe de la Figura 23a.



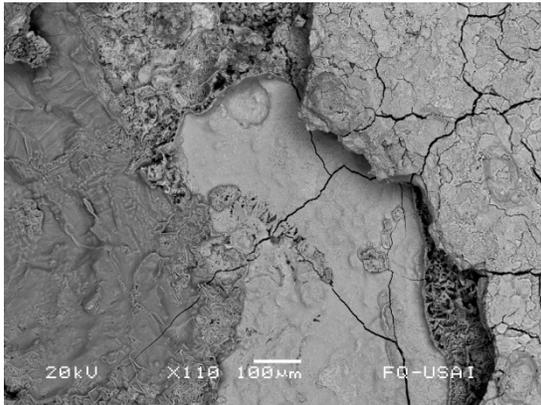
e) Mapeo de O de la Figura 23a.

Tabla 21. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 23a.

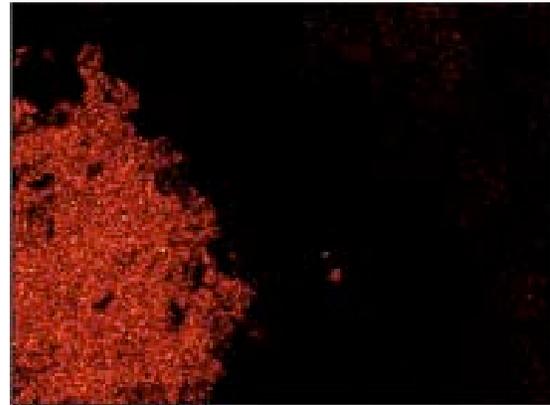
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	58.24
Cloro	9.08
Sodio	1.56
Hierro	30.70
Magnesio	0.42
Potasio	0.29
Azufre	0.34
Total	100

En la Figura 24 resalta una colonia de cloruro de sodio, por lo que se delata la existencia de halita, pero si se observa la Tabla 22 también se percata la existencia del compuesto con sodio que no se pudo identificar, sin mencionar los hidróxidos de hierro.

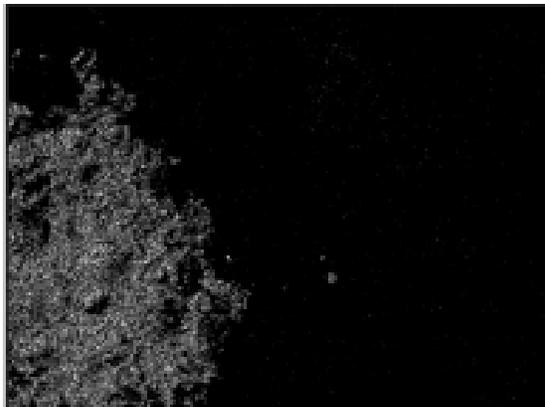
Figura 24.



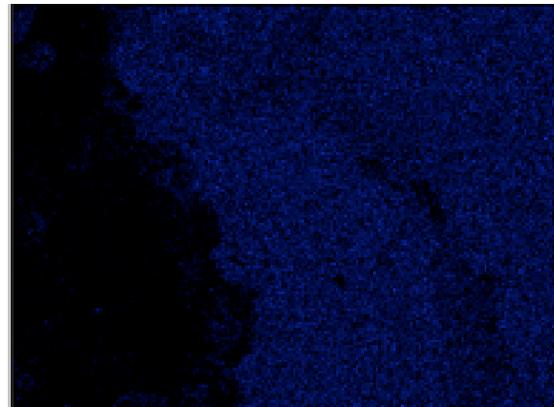
a) Interfase óxido-metal (óxido) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



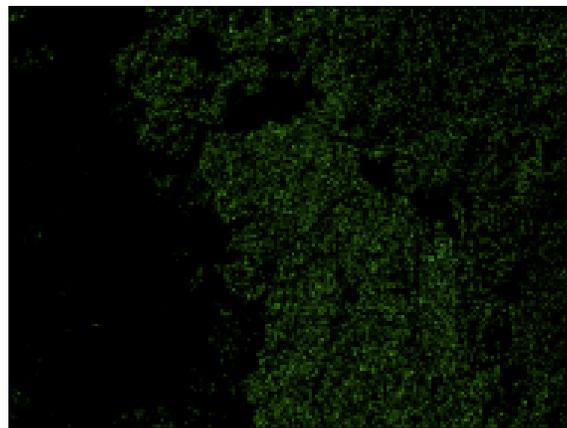
b) Mapeo de Cl de la Figura 24a.



c) Mapeo de Na de la Figura 24a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 24a.



e) Mapeo de O de la Figura 24a.

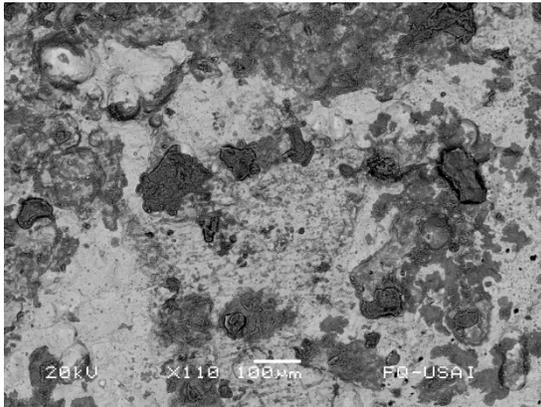
Tabla 22. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 24a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	50.16
Cloro	13.20
Sodio	18.54
Hierro	17.03
Magnesio	0.69
Potasio	0.23
Azufre	0.37
Total	100

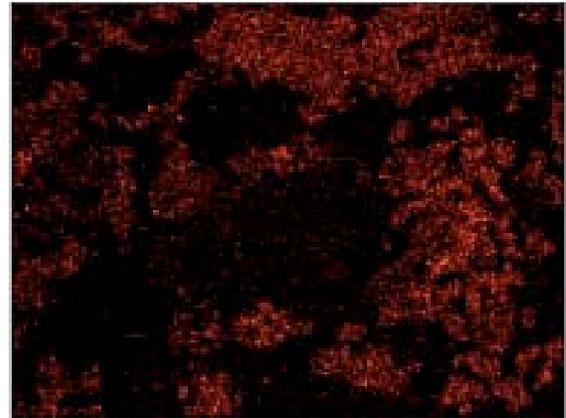
Tanto en la Tablas 21 como en la 22 y 23 se observa que el cloro se presenta en una mayor concentración que la reportada en la tabla correspondiente al óxido intermedio (Tabla 20), por lo que respalda la idea planteada de que el cloro se presenta preferencialmente cerca del metal base y cerca del óxido superficial. Sin embargo si se analiza la Tabla 24 se observa que la concentración de cloro es menor que en el óxido intermedio, pero hay que recordar que fueron partes tomadas con aleatoriedad y que en tres de las cuatro interfases se mantiene presente la idea respecto a la posibilidad de encontrar a los cloruros preferencialmente.

En la Figura 25 se observa que el cloruro se encuentra en su mayoría como Akageneita, predecible desde la sobreposición de las Figuras 25b y 25c.

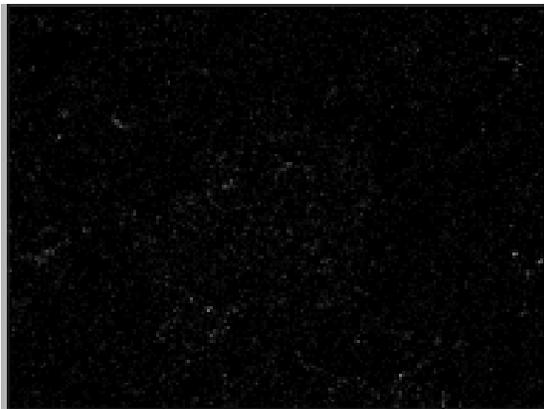
Figura 25.



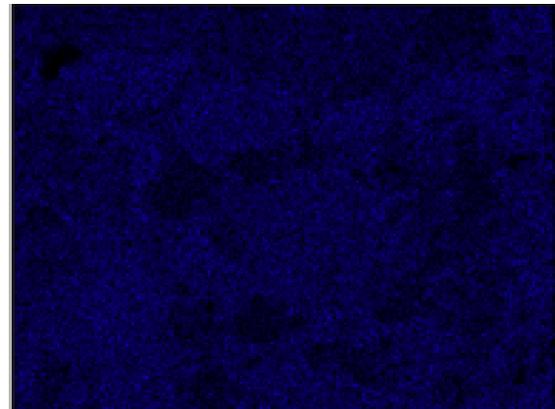
a) Interfase óxido-metal (metal limpio) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



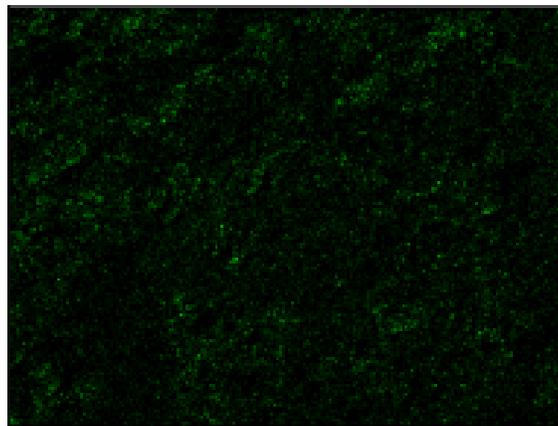
b) Mapeo de Cl de la Figura 25a.



c) Mapeo de Na de la Figura 25a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 25a.



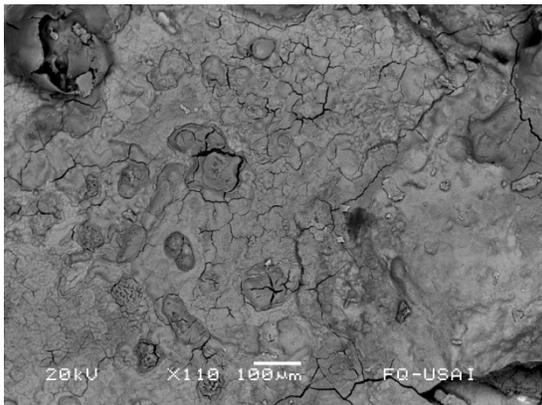
e) Mapeo de O de la Figura 25a.

Tabla 23. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 25a.

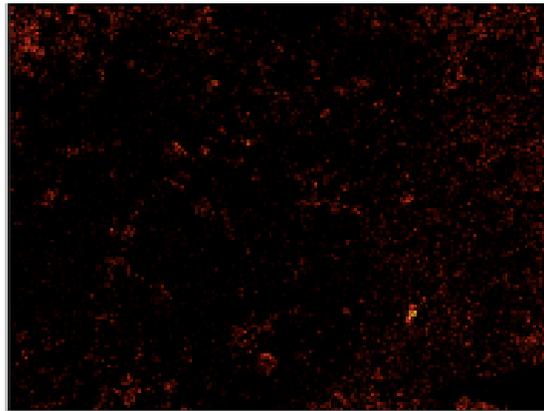
Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	33.16
Cloro	9.10
Sodio	2.01
Hierro	54.62
Magnesio	0.69
Potasio	0.20
Azufre	0.22
Total	100

La Figura 26 es la única figura en la que se considera un elemento adicional en los mapeos, como se observa en la Tabla 24, es la única parte donde aparece una concentración de magnesio que podría ser importante. Se puede suponer que el magnesio se encuentra como cloruro, en compañía de cloruro de sodio, el compuesto con sodio no identificado y de los hidróxidos reportados en la Tabla 1 correspondiente a estas placas.

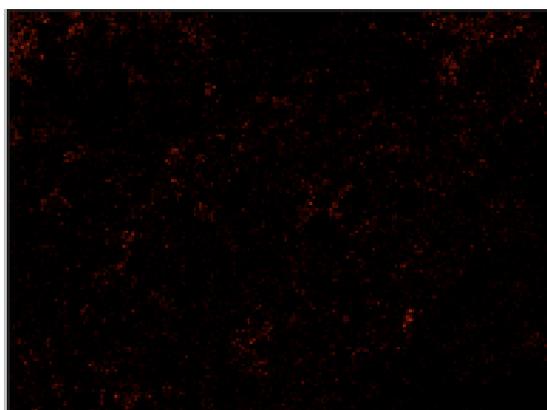
Figura 26.



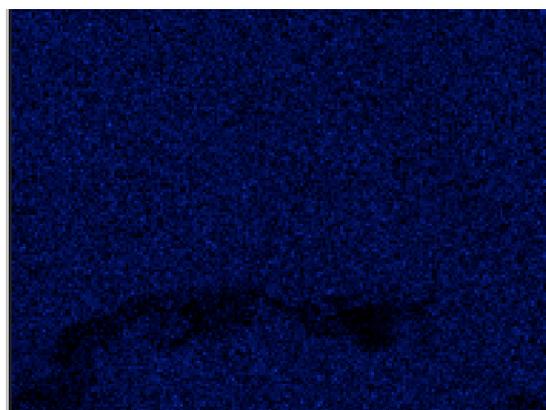
a) Interfase óxido-metal (metal) de la placa contaminada con agua de mar natural y sometida a ciclos de secado y humectado.



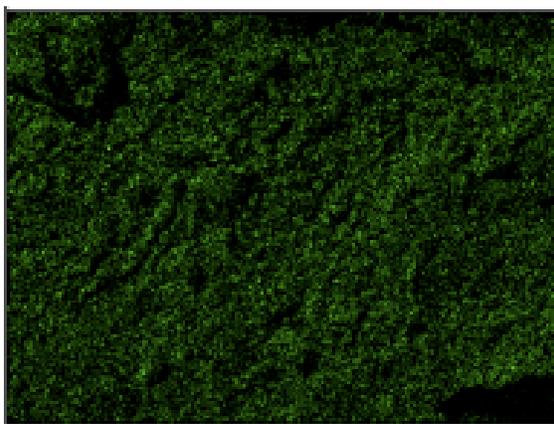
b) Mapeo de Cl de la Figura 26a.



c) Mapeo de Na de la Figura 26a.



d) Mapeo de Fe de la Figura 26a.



e) Mapeo de O de la Figura 26a.



f) Mapeo de Mg de la Figura 26a.

Tabla 24. Porcentajes de los elementos que aparecieron en el espectro de la Figura 26a.

Elemento	Porcentaje atómico superficial (%)
Oxígeno	59.72
Cloro	3.40
Sodio	5.78
Hierro	28.77
Magnesio	1.96
Potasio	0.37
Total	100

3.2 DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

Se convino que las velocidades de corrosión en condiciones de inmersión, fueran determinadas por el método de resistencia a la polarización con las condiciones establecidas en el desarrollo experimental, esto por la sencillez de la prueba y confiabilidad de la misma, además para ser consistentes con las resistencias a la polarización que se determinaron en la etapa de extracción.

Como primera estancia se determinó una velocidad de barrido de 1mV/s para proceder a la elaboración de las curvas de polarización al no haber una diferencia entre los datos obtenidos con la velocidad de barrido de 1mV/s y los provenientes de la velocidad de barrido de 0.1 mv/s. Estas curvas comparativas, solo se realizaron para las soluciones de FeCl₃ y NaCl, la razón por la que no se realizaron para el agua de mar natural fue la escases de ésta.

Las pruebas que se establecen en el punto 2.3 del desarrollo experimental fueron repetidas por duplicado para que se obtuvieran resultados confiables, excepto la curvas de polarización para el acero 1018 en agua de mar natural.

Como en la introducción se marca, nos apoyaremos en la ecuación de Stern y Geary:

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.303} \right) \left(\frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \right) \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)$$

3.2.1 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en una solución de FeCl₃ al 3 %.

En la Figura 27 se presentan las curvas de polarización por duplicado y sus respectivas pendientes de Tafel, así como en la Figura 28 se presentan los datos para sacar las pendientes de Rp, y en las Tablas 25 y 26 se concentran dichos datos y se da un promedio de éstos.

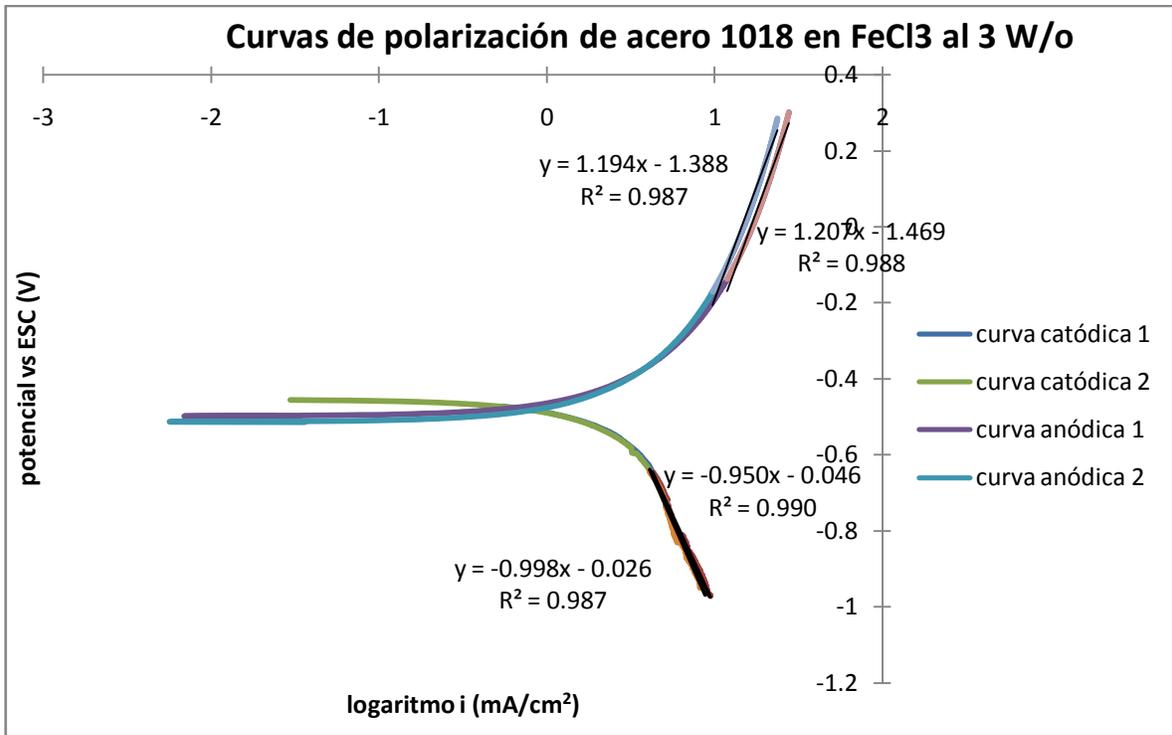


Figura 27. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de FeCl₃ al 3 %.

Tabla 25. Valores de las pendiente de Tafel que aparecen en la Figura 27 y su promedio.

Tipo de pendientes de Taffel	Anódicas		Catódicas	
	Valores de las pendientes (V/década)	1.194	1.207	- 0.950
Promedio (V/década)	1.2005		- 0.974	

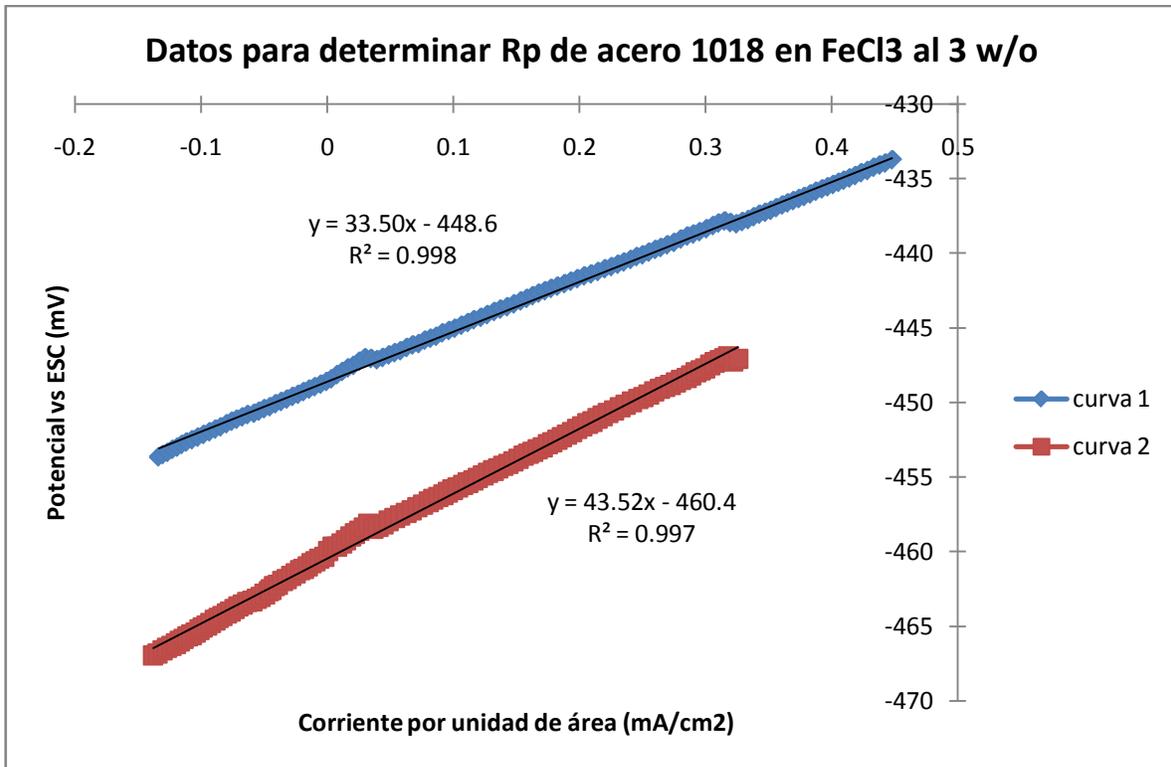


Figura 28. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de FeCl₃ al 3 %.

Tabla 26. Valores de las resistencias a la polarización que aparecen en la Figura 28 y su promedio.

Rp curva 1 (Ω*cm²)	33.50
Rp curva 2 (Ω*cm²)	43.52
Promedio (Ω*cm²)	38.51

Los promedios que se calcularon con anterioridad y se concentraron en las Tablas 25 y 26 son utilizados de la siguiente manera para poder determinar la velocidad de corrosión de una placa de un acero 1018 en una solución de FeCl₃ al 3 %.

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.303}\right) * \left(\frac{1.2005 * |-0.974|}{1.2005 + |-0.974|}\right) * \left(\frac{1}{38.51}\right) = 6.03E - 3 \frac{A}{cm^2}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{6.03E - 3 A}{cm^2}\right) \left(\frac{1C}{AS}\right) \left(\frac{1eq}{96500C}\right) \left(\frac{1mol}{2eq}\right) \left(\frac{55.6g}{1mol}\right) \left(\frac{1cm^3}{7.8g}\right) \left(\frac{10mm}{1cm}\right) \left(\frac{3600s}{1h}\right) \left(\frac{24h}{1d}\right) \left(\frac{365d}{1año}\right) \\ & = 70.92 \frac{mm}{año} \end{aligned}$$

3.2.2 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.

En la Figuras 29 y 30 se muestran los valores de pendientes menores que los que aparecen en las Figuras 27 y 28, y por consiguiente los promedios que aparecen en las respectivas tablas.

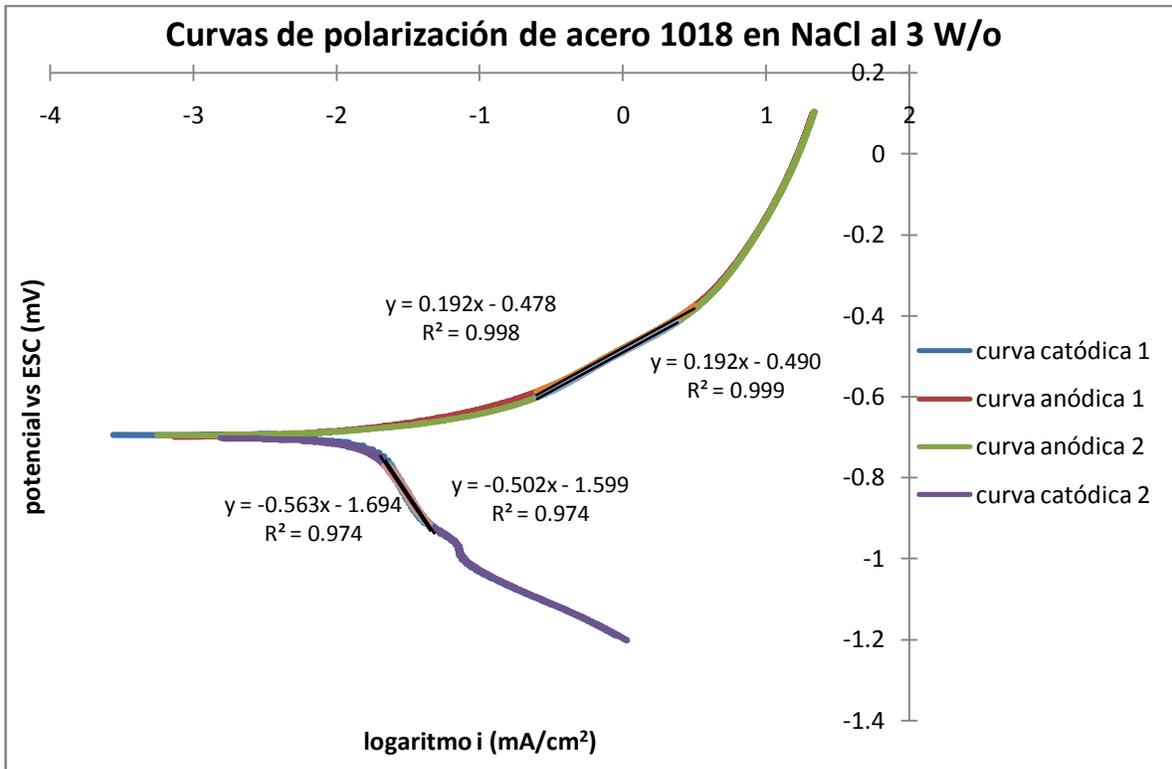


Figura 29. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.

Tabla 27. Valores de las pendiente de Tafel que aparecen en la Figura 29 y su promedio.

Tipo de pendientes de Taffel	Anódicas		Catódicas	
	Valores de las pendientes (V/década)	0.192	0.192	- 0.563
Promedio (V/década)	0.192		- 0.5325	

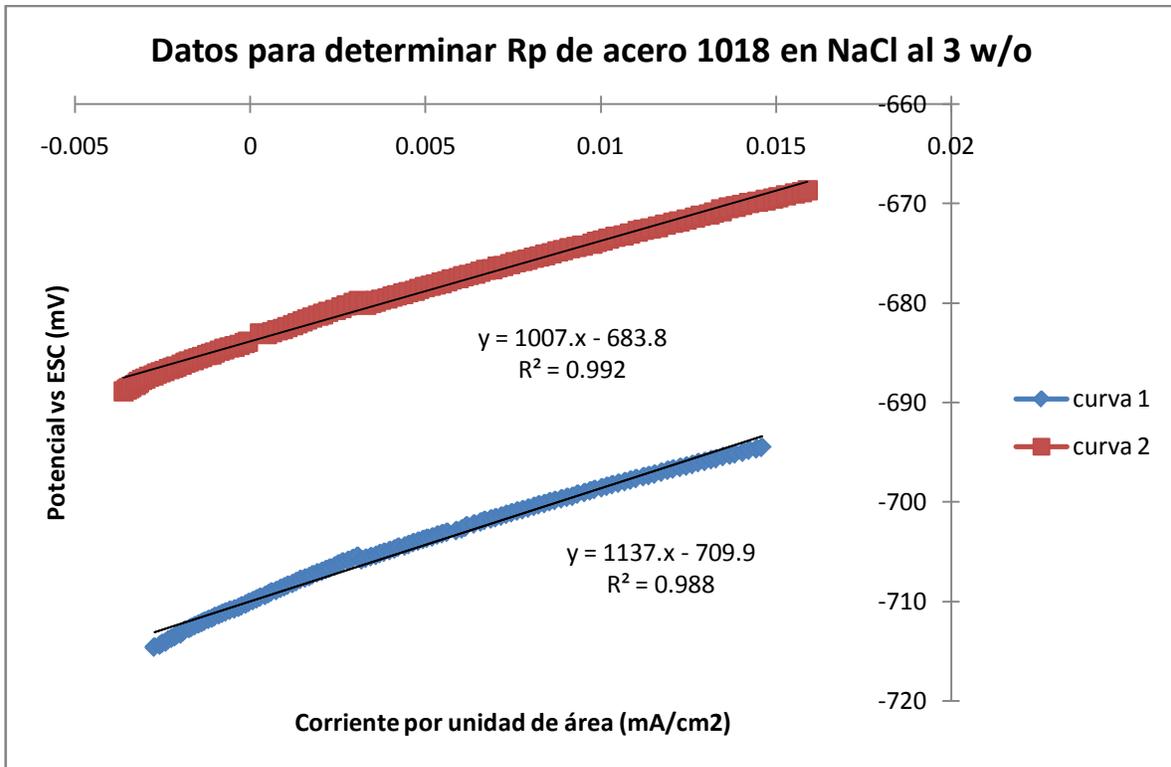


Figura 30. Curvas de polarización de un acero 1018 en una solución de NaCl al 3 %.

Tabla 28. Valores de las resistencias a la polarización que aparecen en la Figura 30 y su promedio.

Rp curva 1 (Ω*cm²)	1137
Rp curva 2 (Ω*cm²)	1007
Promedio (Ω*cm²)	1072

Los promedios de las Tablas 27 y 28 son manejados de la misma forma que en el medio de FeCl₃ al 3 %, sin embargo no es necesario para predecir que este medio (NaCl al 3 %) es menos agresivo que el anterior, puesto que los valores absolutos de las pendientes de Tafel son menores al igual que el valor de Rp.

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.303}\right) * \left(\frac{0.1920 * |-0.5325|}{0.192 + |-0.5325|}\right) * \left(\frac{1}{1072}\right) = 5.66E - 5 \frac{A}{cm^2}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{5.66E - 5A}{cm^2}\right) \left(\frac{1C}{AS}\right) \left(\frac{1eq}{96500C}\right) \left(\frac{1mol}{2eq}\right) \left(\frac{55.6g}{1mol}\right) \left(\frac{1cm^3}{7.8g}\right) \left(\frac{10mm}{1cm}\right) \left(\frac{3600s}{1h}\right) \left(\frac{24h}{1d}\right) \left(\frac{365d}{1año}\right) \\ & = 0.659 \frac{mm}{año} \end{aligned}$$

3.2.3 Determinación de la velocidad de corrosión de un acero 1018 en agua de mar natural.

Desde el análisis de las Figuras 31 y 32 se puede concluir que el agua de mar natural es el medio menos agresivo de los tres empleados en esta experimentación, pues presenta los valores absolutos más pequeños de pendientes de Tafel y de Rp, cuyos promedios se concentran en las Tablas 29 y 30.

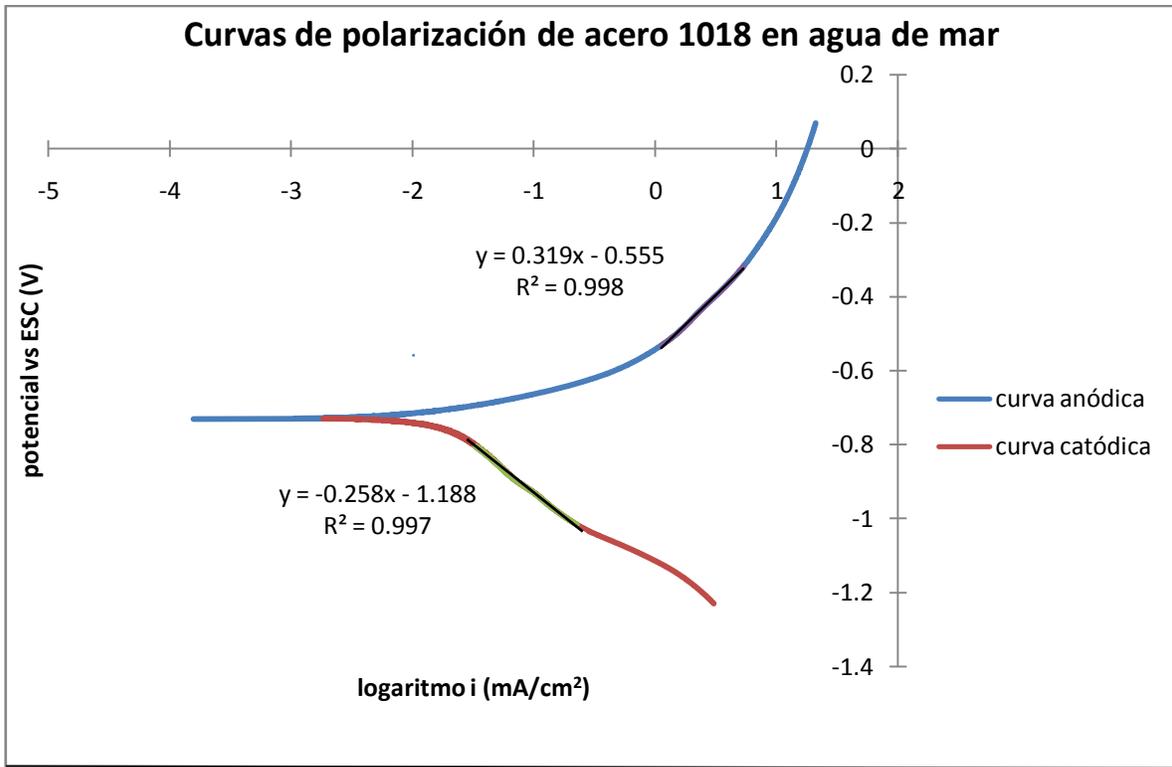


Figura 31 Curvas de polarización de un acero 1018 en agua de mar natural.

Tabla 29. Valores de las pendiente de Tafel que aparecen en la Figura 31 y su promedio.

Tipo de pendiente de Taffel	Anódica	Catódica
Valor de la pendiente (V/década)	0.319	-0.258

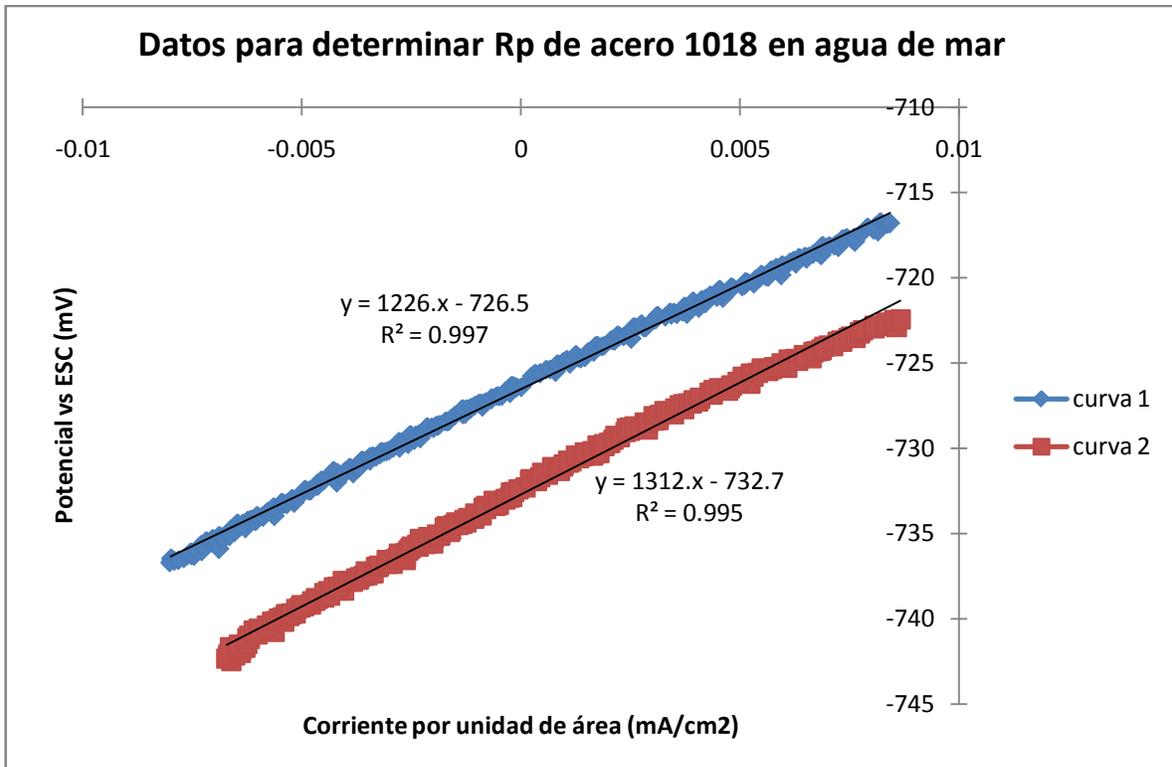


Figura 32. Curvas de polarización de un acero 1018 en agua de mar natural.

Tabla 30. Valores de las resistencias a la polarización que aparecen en la Figura 32 y su promedio.

Rp curva 1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1226
Rp curva 2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1312
Promedio ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1269

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.303}\right) * \left(\frac{0.319 * |-0.258|}{0.319 + |-0.258|}\right) * \left(\frac{1}{1269}\right) = 4.88E - 5 \frac{A}{cm^2}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4.88E - 5A}{cm^2}\right) \left(\frac{1C}{AS}\right) \left(\frac{1eq}{96500C}\right) \left(\frac{1mol}{2eq}\right) \left(\frac{55.6g}{1mol}\right) \left(\frac{1cm^3}{7.8g}\right) \left(\frac{10mm}{1cm}\right) \left(\frac{3600s}{1h}\right) \left(\frac{24h}{1d}\right) \left(\frac{365d}{1año}\right) \\ & = 0.568 \frac{mm}{año} \end{aligned}$$

Los valores que se calcularon de velocidades de corrosión muestran que el medio más agresivo es el FeCl₃ al 3 % y que el menos agresivo es el agua de mar natural, esto se puede predecir desde observar los valores de las pendientes de Tafel que se encuentran concentrados en las Tablas 25, 27 y 29 y los valores de resistencia a la polarización encontrados en las Tablas 26, 28 y 30. Esto se debe a la cantidad de cloruros, que más adelante se tratará más a fondo, que está ligado a la velocidad de corrosión además del pH de la soluciones pues el FeCl₃ tiene un carácter ácido de 2.53 mientras que la solución de NaCl es neutra y el agua de mar natural es de un carácter ligeramente básico con un pH de 7.64.

3.3 EXTRACCIÓN DE CLORUROS DE PLACAS DE ACERO 1018 CONTAMINADAS CON AGUA DE MAR NATURAL Y SOMETIDAS A CICLOS DE HUMECTADO Y SECADO.

Como se especifica en el apartado 2.5 del desarrollo experimental, para cada placa sometida a la extracción de cloruros se obtuvieron un total de seis polarizaciones y siete valores de R_p , los cuales aparecen en la Tabla 31 y posteriormente en las Figuras 33, 34 y 35 de manera gráfica. El primer valor de R_p después de determinar el potencial de reposo, se le denominó inicial, y a los subsiguientes, adoptaron el nombre de la polarización que les precedía.

Tabla 31. Valores de las resistencias a la polarización de tres placas contaminadas con agua de mar natural como función de la etapa del proceso de extracción de cloruros.

Etapa	Resistencias a la polarización de la Placa 1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Resistencias a la polarización de la Placa 2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Resistencias a la polarización de la Placa 3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Inicial	167.04	560.69	718.7
Después de la primer polarización	177.83	579.17	799.4
Después de la segunda polarización	185.92	610.84	862.5
Después de la tercer polarización	191.3	649.92	903
Después de la cuarta polarización	199.76	680.82	933.8
Después de la quinta polarización	205.35	726.5	970.4
Después de la sexta polarización	209.46	745.79	1003.31

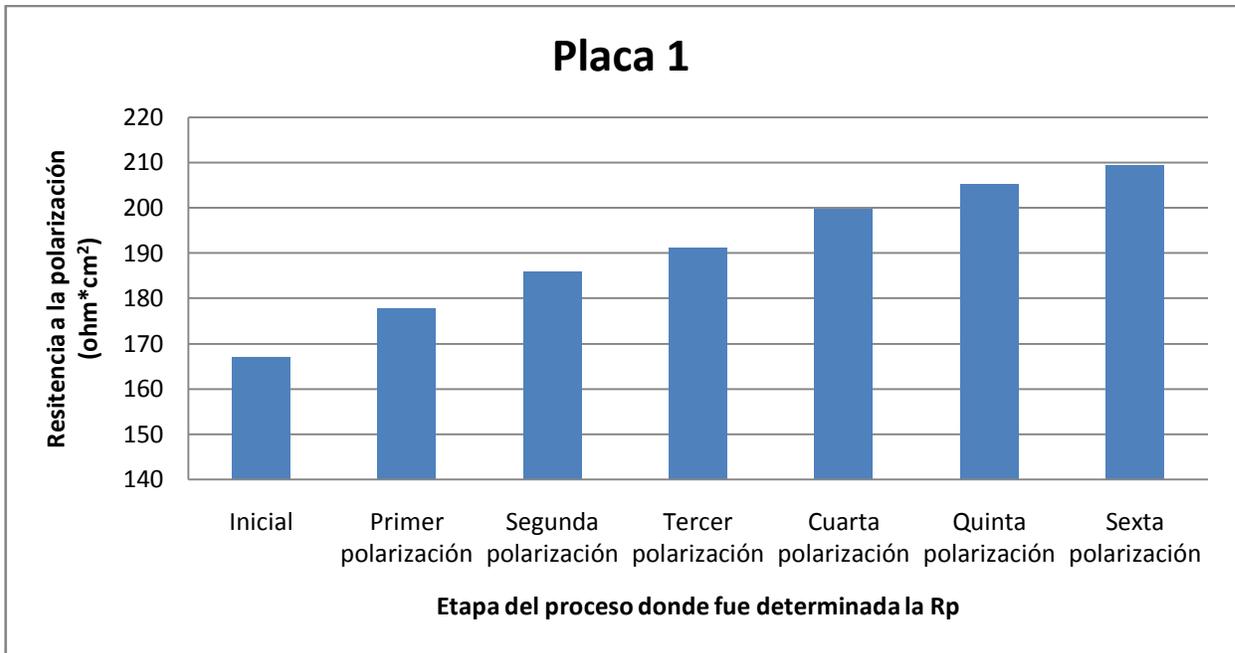


Figura 33. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 1.

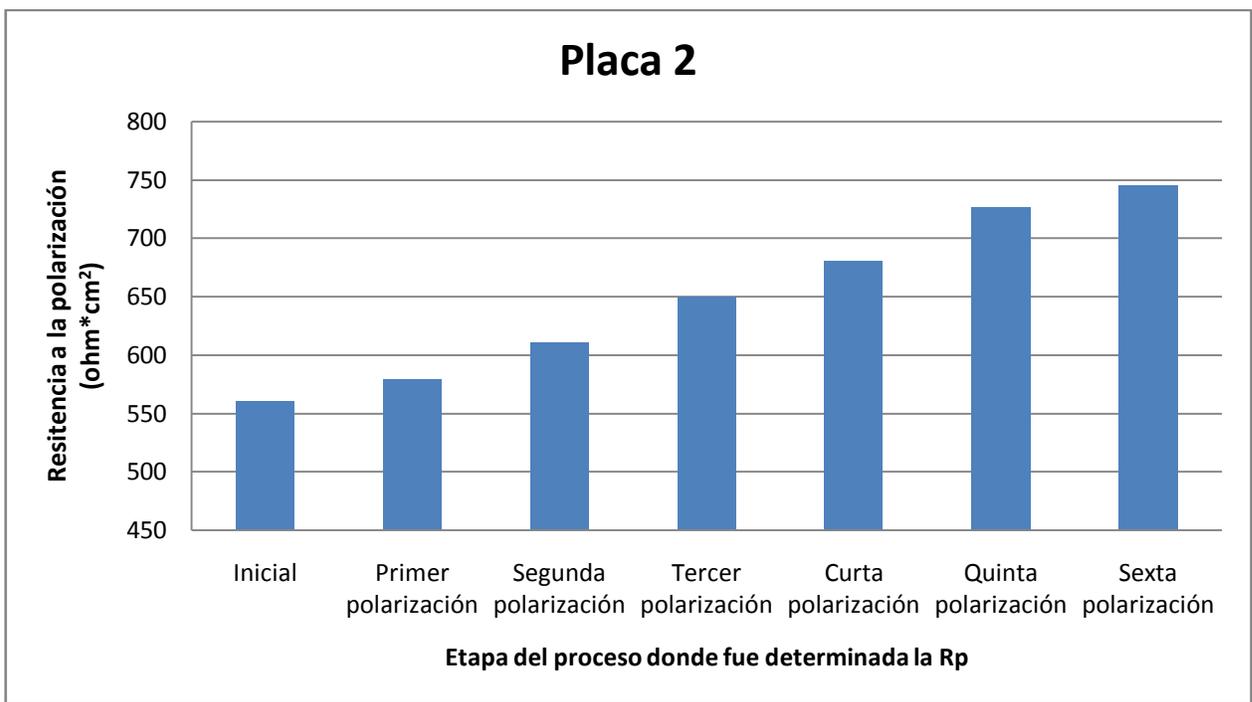


Figura 34. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 2.

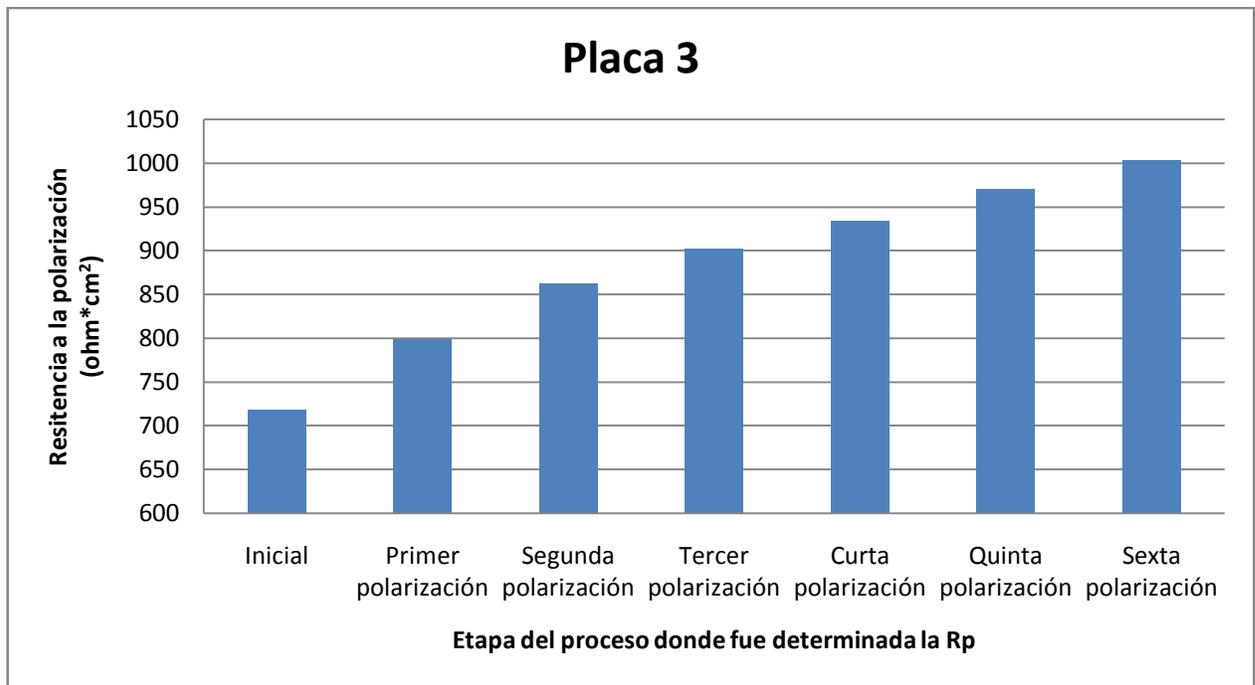


Figura 35. Representación gráfica de las resistencias a la polarización en función de la etapa de extracción de cloruros en que fueron determinadas en la Placa 3.

Al analizar la ecuación de Stern-Geary, se observa que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a al valor de Rp. En este punto se hará un análisis de manera horizontal de los valores que aparecen en la Tabla 31, que es la manera en que se manejaron para poder elaborara las Figuras 33, 34 y 35. Hasta el momento se dará por sentado que hubo extracción de cloruros, ya que en la determinación de salinidad se constata, y que se hizo de manera paulatina.

Se puede apreciar que realmente hay una disminución en la velocidad de corrosión conforme los cloruros se extraen en la etapa de polarización, que la Rp inicial en las tres placas es menor que la subsecuente y así subsiguientemente. Por lo que se comprueba la utilidad de la metodología propuesta para ser aplicada

a piezas en las que se requiera su preservación una vez que hayan sido expuestas a atmósferas marinas.

No se encontró más información respecto a la disposición de cloruros cuando una pieza base hierro es expuesta a estos en ciclos de humectado y secado, aparte de que forman colonias, las cuales como se demostró anteriormente son reproducibles en el laboratorio. Sin embargo, esta experimentación aunque converge con la información que se pudo recabar referente a dicha disposición, es una experimentación que se realizó en un tiempo neto de trabajo corto comparado con la exposición que sufrieron algunas piezas para las cuales podría ser útil este trabajo. Y dicha diferencia de tiempo podría generar que las colonias de cloruros adquieran nuevas morfologías, sin embargo la experimentación de extracción de cloruros puede ser aplicable de igual forma.

El tiempo del proceso de extracción no se llevó a cabo hasta que la R_p , siendo nuestro indicador de velocidad de corrosión, llegara a un valor constante, el cual se supondría, que sí se extraen todos los cloruros, posible. Sin embargo, son tiempos que se acordaron sólo como muestra de lo que se podría hacer, quizá, en experimentaciones futuras. No obstante aún con estos tiempos se alcanzó una disminución de la velocidad de corrosión considerable siendo más apreciable en la Placa 3, pues la diferencia entre su R_p inicial y su final es de $284.61 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que en la Placa 1 y 2 son de 42.42 y $185.10 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ respectivamente.

3.4 DETERMINACIÓN DE SALINIDAD.

Como se menciona en el procedimiento experimental cada papel se pesó tres veces, ya fuera antes o después de filtrar la solución con cloruro de plata, pero para cuestiones prácticas de manejo de datos solo se reportarán los promedios de dichas mediciones. Otro punto que cabe aclarar es que cada una de las determinaciones de salinidad para cada medio se hizo por triplicado, por lo cual aparecen en las siguientes tablas las denominaciones Prueba 1, Prueba 2 y Prueba 3.

3.4.1 Determinación de la salinidad del agua de mar natural.

Al hacer una valoración preliminar de la concentración de cloruros en el agua de mar natural se concluyó que era muy alta por lo que se optó por hacer una dilución de esta de 1 a 10, de esta última fueron los diez mililitros que se reportan en la Tabla 32 como volumen de muestra.

Tabla 32. Promedios de masa de los papeles antes y después de filtrar la solución con cloruro de plata así como la diferencia entre estos. Datos provenientes del análisis del agua de mar natural.

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Volumen de muestra (mL)	10	10	10
Masa inicial del papel (g)	0.9268	0.8927	0.9348
Masa final del papel (g)	0.9937	0.9655	1.0053
Diferencia de masa (g)	0.0669	0.0728	0.0705

$$[Cl^-]M = \left(\frac{\Delta m}{PM AgCl} \right) * \left(\frac{1}{10 ml v_m} \right) \left(\frac{10 ml v_m}{1 ml v_r} \right) * \left(\frac{1000 ml v_r}{1 l v_r} \right)$$

$[Cl^-]M$ = Concentración molar total de cloruro.

Δm = Diferencia de masa en gramos (Tabla 32)

PM AgCl = Peso molecular de cloruro de plata (143,32 g/mol)

V_m = Volumen de muestra (Tabla 32)

V_r = Volumen real.

Tabla 33. Valores de concentración del agua de mar natural, así como su respectivo promedio, determinados a partir de las diferencias de peso de la Tabla 32.

	Concentración de cloruro total (M)
Prueba 1	0.4669
Prueba 2	0.5082
Prueba 3	0.4919
Promedio	0.4890

Después de determinar la salinidad en el agua de mar natural se puede retomar las velocidades de corrosión, pues aunque hay una diferencia pequeña entre la acidez de la solución de NaCl y la del agua de mar natural, se puede considerar a la cantidad de cloruros presentes en estas soluciones como factor importante en las velocidades de corrosión. Lo anterior se basa en que velocidades de corrosión coinciden con la concentración de cloruros que tienen las diferentes soluciones que se utilizaron teniendo la idea de que a mayor concentración de cloruros es mayor la velocidad de corrosión. Como apoyo se mencionarán las diferentes concentraciones de cloruro neto de cada solución con su respectivo valor de pH y la velocidad de corrosión de cada medio en la Tabla 34.

Tabla 34. Velocidades de corrosión de un acero 1018 en 3 medios diferentes, así como el pH y la concentración neta de cloruros de cada solución.

Medio de contaminación	Velocidad de corrosión (mm/año)	Concentración de iones cloruro (M)	Acidez del medio
FeCl₃ al 3 %	70.9200	0.5545	2.53
NaCl al 3 %.	0.6590	0.5128	7.0
Agua de mar natural	0.5680	0.4890	7.64

Sin embargo, a pesar de que la diferencia en cantidad de cloruros no es muy significativa entre los tres medios, el FeCl₃ al 3 %, presenta una velocidad de corrosión con dos órdenes de magnitud respecto a las otras dos soluciones, por lo que el pH, es lo que determina en realidad la velocidad de corrosión a concentraciones de cloruros parecidas.

3.4.2 Determinación de la salinidad de las soluciones provenientes de la etapa de extracción.

La cantidad de cloruros contenidos en cada solución, comparativamente, puede ser predecible desde el volumen de muestra reportado en las Tablas, 35, 37 y 39. Pues es de 10 mL, 20 mL y 30 mL, respectivamente.

Como se comentó en el desarrollo experimental, para cada placa de la etapa de extracción se utilizó 100 mL de KNO₃ 0.01M como electrolito de

extracción, esto con el fin de poder calcular la cantidad de cloruros netos que se extrajeron de los 0.7854 cm^2 de óxido.

Tabla 35. Promedios de masa de los papeles antes y después de filtrar la solución con cloruro de plata así como la diferencia entre estos. Datos determinados de la solución proveniente de la etapa de extracción de la Placa 1

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Volumen de muestra (mL)	10	10	10
Masa inicial del papel (g)	0.9228	0.8900	0.9149
Masa final del papel (g)	0.9399	0.9044	0.9294
Diferencia de masa (g)	0.0171	0.0143	0.0145

$$\text{moles}_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{\Delta m}{PM \text{ AgCl}} \right) * \left(\frac{100 v_t}{10 \text{ ml } v_m} \right)$$

$\text{moles}_{\text{Cl}^-}$ = moles de cloruro.

Δm = Diferencia de masa en gramos (Tabla 32)

$PM \text{ AgCl}$ = Peso molecular de cloruro de plata (143,32 g/mol)

V_m = Volumen de muestra (Tabla 32)

V_t = Volumen total.

Tabla 36. Moles que se extrajeron de la Placa 1, así como su respectivo promedio, determinados a partir de las diferencias de peso de la Tabla 35.

	Moles de cloruro
Prueba 1	1.20E-03
Prueba 2	1.00E-03
Prueba 3	1.01E-03
Promedio	1.07E-03

Tabla 37. Promedios de masa de los papeles antes y después de filtrar la solución con cloruro de plata así como la diferencia entre estos. Datos determinados de la solución proveniente de la etapa de extracción de la Placa 2.

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Volumen de muestra (mL)	20	20	20
Masa inicial del papel (g)	0.9141	0.9150	0.9113
Masa final del papel (g)	0.9215	0.9214	0.9197
Diferencia de masa (g)	0.0074	0.0064	0.0084

$$\text{moles}_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{\Delta m}{PM \text{ AgCl}} \right) * \left(\frac{100 v_t}{20 \text{ ml } v_m} \right)$$

$\text{moles}_{\text{Cl}^-}$ = moles de cloruro.

Δm = Diferencia de masa en gramos (Tabla 32)

PM AgCl = Peso molecular de cloruro de plata (143,32 g/mol)

V_m = Volumen de muestra (Tabla 32)

V_t = Volumen total.

Tabla 38. Moles que se extrajeron de la Placa 2, así como su respectivo promedio, determinados a partir de las diferencias de peso de la Tabla 37.

	Moles de cloruro
Prueba 1	2.58E-04
Prueba 2	2.23E-04
Prueba 3	2.93E-04
Promedio	2.58E-04

Tabla 39. Promedios de masa de los papeles antes y después de filtrar la solución con cloruro de plata así como la diferencia entre estos. Datos determinados de la solución proveniente de la etapa de extracción de la Placa 3.

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Volumen de muestra (mL)	30	30	30
Masa inicial del papel (g)	0.9165	0.9164	0.8956
Masa final del papel (g)	0.9220	0.9234	0.9002
Diferencia de masa (g)	0.0055	0.0070	0.0046

$$\text{moles}_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{\Delta m}{PM_{\text{AgCl}}} \right) * \left(\frac{100 \text{ ml } v_t}{30 \text{ ml } v_m} \right)$$

$\text{moles}_{\text{Cl}^-}$ = moles de cloruro.

Δm = Diferencia de masa en gramos (Tabla 32)

PM_{AgCl} = Peso molecular de cloruro de plata (143,32 g/mol)

V_m = Volumen de muestra (Tabla 32)

V_t = Volumen total.

Tabla 40. Moles que se extrajeron de la Placa 3, así como su respectivo promedio, determinados a partir de las diferencias de peso de la Tabla 39.

	Moles de cloruro
Prueba 1	1.27E-04
Prueba 2	1.63E-04
Prueba 3	1.07E-04
Promedio	1.32E-04

Como se puede ver de las Figuras 33, 34 y 35, los resultados que se pueden tener en esta experimentación son muy diversos, cuestión que no es inesperada, gracias al análisis previo de las placas contaminadas con agua de mar natural y sometidas a ciclos de humectado y secado, en cuanto a la disposición de los productos de corrosión, pues como se demostró anteriormente, se encuentran de una manera muy aleatoria en un mismo estrato ya sea superficial, intermedio o establecido en la interfase. Teniendo en cuenta que los hidróxidos de hierro son muy poco solubles⁽¹⁹⁾, es permisible creer que todos los cloruros que pasaron de la película de óxido a la solución eran cloruros en su mayoría de sodio.

Ahora sí se puede hacer un análisis de manera vertical de la Tabla 31, pues las velocidades de corrosión coinciden nuevamente con la cantidad de cloruros, teniendo las mayores velocidades de corrosión la Placa 1, pues tiene los valores de R_p más bajos, mientras que la Placa 3 tiene las velocidades de corrosión más lentas, tendiendo la menor extracción de cloruros (Tabla 40)

Se pueden hacer hipótesis en cuanto a qué se deben estas diferencias en la cantidad de cloruros que se extrajeron, y dentro de éstas se debe recalcar la aleatoriedad, tan comentada en este trabajo, respecto a la disposición de los productos de corrosión, se puede creer que la extracción de la Placa 1 se llevó a cabo sobre una colonia grande de halita. Mientras que en la Placa 3 quizá el cloruro en su mayoría estaba concentrado en forma de akageneita, que como ya se comentó, es menos soluble que el cloruro de sodio. En todo caso el método que se utilizó para extraer cloruros solo es útil para los cloruros que pueden entrar en solución.

Al retomar un análisis horizontal de la Tabla 31, pero ahora de una forma comparativa entre las diferencias de los valores de R_p que tienen de su predecesor, observamos que hay una divergencia significativa, pues para la Placa 1 la diferencia promedio que tiene de un valor de R_p respecto al siguiente es de $7.07 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que para la Placa 2 y 3 es de 30.85 y $47.43 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ respectivamente. Estas diferencias se pueden explicar con la Figura 2 presentada en el fundamento teórico, pues es posible que la concentración de la Placa 1 esté cerca del máximo del gráfico, y como en ese punto la función que describe la velocidad de corrosión en función de la cantidad de cloruros no presenta pendientes tan pronunciadas como lo hace cuando la concentración de cloruros es menor, como ejemplo más notorio, en la Placa 3. Por lo que se podría predecir que las diferencias de valor de R_p de una respecto a su anterior, en el caso de la Placa 1 tengan un incremento si se siguiera polarizando de la misma forma, para después tener una R_p constante que delate la ausencia de cloruros.

CONCLUSIONES.

- Se pueden reproducir las condiciones de una atmósfera marina a las que se expone un material base hierro en el laboratorio mediante atmósferas controladas.
- La disposición en que se presenta el cloruro y por lo tanto el mecanismo de corrosión en materiales base hierro, después de contaminar en una atmósfera de humectado y secado, dependen del catión que acompaña al ion cloruro.
- El mecanismo de corrosión con NaCl depende de las condiciones en las que se contamina la pieza pues se observa una corrosión uniforme a altas humedades relativas mientras que se presenta una corrosión más localizada en aquellas placas que se sometieron a ciclos de mojado y secado. Además el mecanismo de corrosión no es controlado por el ión cloruro sino por el catión, pues no existe diferencia entre las placas contaminadas con FeCl_3 provenientes de las dos condiciones de contaminación especificadas con anterioridad. Sin embargo se observa que al permanecer más tiempo en una atmósfera con una humedad relativa alta, el gradiente de concentraciones de cloro entre la capa superficial y el metal base es menor que cuando se somete a ciclos de humectado y secado.
- El medio más corrosivo con el que se contaminó en esta experimentación es la solución de FeCl_3 al 3%, mientras que el menos agresivo fue el agua de mar natural, teniendo aproximadamente la misma

concentración de cloruros, por lo que el pH es la variable que determina la rapidez de corrosión a una misma cantidad de cloruros.

- La concentración de cloruros tiene un impacto importante sobre la rapidez de corrosión. A mayor concentración de cloruros, mayor rapidez de corrosión.

- La experimentación propuesta para la extracción de cloruros puede ser aplicada a piezas en las que se requiera su preservación una vez que hayan sido expuestas a atmósferas marinas.

BIBLIOGRAFÍA.

1. L. L. Shreir, "Corrosión Control" Volumen 2, Editorial Butterworth (publishers) Inc. Second edition, reprinted 1979.
2. U. R. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals. The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications", Editorial Edward Arnold (publishers) LTD, Reprinted 1977.
3. ASM Metals Handbook, volumen 13 "Corrosion", Editorial Metals Park. Ninth edition, reprinted 1992.
4. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Editorial Maxwell Macmillan International Publishing Group. 1992.
5. H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control: an Introduction to corrosion science and engineering", Editorial John Wiley and Sons, Inc. 1948.
6. J. Genescá. "Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente" Editorial Fondo de Cultura Económica. 1995.
7. <http://www.bibliociencias.cu/gsd/collect/libros/index/assoc/HASH2848.dir/doc.pdf>, consultado en 11 de diciembre de 2009.
8. M. Morcillo, "Effect of Marine Aerosol on Atmospheric Corrosion". Mat. Perform, volume 30, 1999, pp.72-77,
9. M. Echeverría "Determinación de Iones Cloruro y Sulfato en un Mismo Captador de investigaciones de corrosión atmosférica" Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 40, 2009.
10. J. Bockris "Modern Electrochemistry" volumen 1. Editorial Plenum Press, reprinted 1977.

11. C. Fernández "Monte Buciero 9. La Conservación del Material Arqueológico Subacuático" Edti Ayuntamiento de Santoña, Comisión de Cultura-Casa de cultura. 2003.
12. Y. Meas, "Técnicas Electroquímicas para el Control y estudio de la Corrosión", editorial Facultad de Química, UNAM. 2002.
13. Annual Book of ASTM standards, volume 3.02 "Atmospheric Analysis; Occupational Health and Safety; Protective Clothing", Editorial ASTM International. 2003.
14. Annual Book of ASTM standards, volume 11.03 "Wear Test Methods and Analytical Procedures", Editorial ASTM International. 2003
15. D. A. Reyes, Tesis, "Caracterización de óxidos de hierro y la influencia de los cloruros en la estabilidad de las películas protectoras".2009.
16. S. Turgoose, "Corrosion of Archaeological Iron During Burial and Treatment." Studies on Conservation, volumen 30, 1985, pp. 13-38
17. H. Tamura, "Acceleration of oxidation of Fe^{2+} by Fe(III)-oxyhydroxides", Corrosion Science, volumen 20, 1980, pp 963-971
18. P. Refait, "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β - $Fe_2(OH)_3Cl$ in aqueous solution: the formation of akaganeite and goethite", Corrosion Science, volume 39, 1997, pp. 539-553.
19. R. Perry "Chemical Engineers' Handbook" Editorial McGraw Hill, fifth edition, 1973.