



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

DETERMINACIÓN Y CORRELACIÓN DEL TIEMPO DE DATACIÓN DE
BRONCES ARQUEOLÓGICOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y
DE ARQUEOMETRÍA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. JESÚS RAFAEL GONZÁLEZ PARRA

DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

DR. ALEJANDRO IGNACIO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



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.

Agradecimientos

A mis padres, a mi hermana, a mi familia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales, al Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA).

Al Conacyt por la beca otorgada para dicha investigación.

A mis profesores al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, la Dra. Alba Covelo Villar, al Dr. Arturo Barba Pingarrón.

A mí comité tutor, al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas y al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez

A los profesores que también siempre han estado dispuestos a compartir su conocimiento y apoyo, la M. en C. Adriana Cruz Tejeda, el M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, al Dr. Omar Novelo y al Dr. Luis Barba Pingarrón.

Al PAEP por los recursos otorgados, a Isabel, Diana, Esther, María Luisa, quienes son parte del cuerpo administrativo del PCEIM.

Al grupo SECyR de la Universidad Autónoma de Madrid, en especial al Dr. Joaquín Barrio quien facilitó el estudio del material arqueológico empleado en este trabajo.

Al Dr. Antonio Domenéch Carbó de la Universidad de Valencia, quien me enseñó nuevas metodologías de trabajo y análisis de resultados, además de su siempre atenta ayuda y disposición.

A la Dra. Mónica Santamaría y a su equipo de la Università degli Studi di Palermo, quienes me aportaron otro punto de vista y forma de resolver los problemas, además de un enorme conocimiento técnico.

A todas las personas que conocí a lo largo de este trabajo, y las instituciones en las que me desarrollé, cada uno aportó lo necesario para mi formación y la culminación de esta investigación.

Se agradece al proyecto PAPIIT IN100920 *Investigación y caracterización morfológica de material metálico arqueológico - Desarrollo de una propuesta de datación por el apoyo brindando para realizar este trabajo de investigación doctoral.*

Dedicatoria

A mis padres, a mi hermana, a mi familia

A todos aquellos que deberían seguir perteneciendo, pertenecen, o pertenecieron a mi vida

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas.....	xi
Resumen.....	xii
Abstract	xiv
Objetivos	xvi
Objetivos particulares:	xvi
Hipótesis.....	xvii
Metodología.....	xvii
Capítulo 1	1
1. Introducción	1
1.1 Estado del arte del estudio electroquímico de las aleaciones base Cu	1
1.1.1 Estado del arte del proceso de formación de pátinas para aleaciones base Cu en condiciones de enterramiento	2
1.2 Corrosión.....	5
1.3 Tipos de Corrosión	7
1.4 Corrosión en aleaciones de Cu	8
1.4.1 Pátinas de bronce.....	8
1.4.2 Mecanismos de formación de las pátinas.....	11
1.4.3 Productos de corrosión	11
1.5 Técnicas de caracterización.....	14
1.5.1 Cronoamperometría (CA).....	14
1.5.2 Voltametría Cíclica (CV).....	15
1.5.3 Polarización potenciodinámica (CP).....	15
1.5.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	15
1.5.5 Ruido electroquímico (ENM).....	17
1.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	18
1.5.7 Difracción de Rayos X (XRD)	19
1.5.8 Fluorescencia de Rayos X	20
Capítulo 2	21
2. Metodología Experimental.....	21

2.1 Obtención de las probetas	21
2.1.1 Celda Electroquímica.....	21
2.2 Caracterización electroquímica y superficial de aleaciones modernas base Cu.....	22
2.2.1 Metalografía.....	22
2.2.2 Técnicas Electroquímicas	23
2.2.3 Potencial de Circuito Abierto (OCP)	23
2.2.4 Voltametría Cíclica (CV).....	23
2.2.5 Técnicas de superficie	23
2.3 Efecto del potencial anódico en la formación de la pátina.....	23
2.3.1 Técnicas Electroquímicas	24
2.3.2 Técnicas de Superficie	24
2.4 Efecto del tiempo en la respuesta de la pátina formada en una aleación cuaternaria base Cu.....	24
2.4.1 Técnicas electroquímicas	25
2.4.2 Técnicas de superficie	25
2.5 Caracterización de material arqueológico	25
2.5.1 Técnicas de superficie	25
2.5.2 Técnicas electroquímicas	25
2.6 Resumen del método experimental.....	26
Capítulo 3	31
3 Resultados	31
3.1 Caracterización general de la aleación cuaternaria base Cu.....	31
3.1.1 Caracterización Electroquímica de la aleación cuaternaria moderna base Cu	31
3.1.2 Voltametría Cíclica	35
3.1.3 Influencia de la velocidad de barrido.....	38
3.1.4 Influencia del número de ciclos a velocidad de barrido constante	42
3.1.5 Curva de Polarización	44
3.1.6 Caracterización metalográfica.....	46
3.1.7 Caracterización por EDS aleación base	47
3.1.8 Determinación de productos de corrosión por XRD	48
3.1.9 Caracterización de la pátina por SEM	49
3.1.10 Resumen de resultados.....	52

3.2	Efecto del potencial en las propiedades de la capa pasiva de la aleación cuaternaria base Cu	53
3.2.1	Cronoamperometría - CA	53
3.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	55
3.2.3	Análisis por circuitos equivalentes	58
3.2.4	Ruido electroquímico (ENM)	65
3.2.5	Efecto del potencial en la pátina formada (SEM-EDS)	71
3.2.6	Factor de decuprificación	79
3.2.7	Caracterización de los productos de corrosión formados por Difracción de rayos X (XRD)	80
3.2.8	Resumen de Resultados	83
3.3	Efecto del tiempo en la pasividad de las aleaciones base Cu	84
3.3.1	Efecto del tiempo de polarización en la aleación Cuaternaria de Cobre Cu Pb Sn Zn	84
3.3.2	Efecto del tiempo de polarización en la respuesta de ruido electroquímico	91
3.3.3	Difracción de Rayos X (XRD)	96
3.3.4	Efecto del tiempo en los productos de corrosión formados (OM)	98
3.3.5	Resumen de Resultados	100
3.4	Caso de Estudio Arqueológico	101
3.4.1	Probetas Arqueológicas	101
3.4.2	Apariencia superficial	101
3.4.3	Composición de las aleaciones arqueológicas	103
3.4.4	Caracterización de las pátinas arqueológicas por medio de SEM-EDS	104
3.4.5	Factor de decuprificación	108
3.4.6	Caracterización de los productos de corrosión en pátinas arqueológicas por medio de XRD	109
3.4.7	Voltametría Cíclica de materiales arqueológicos	111
3.4.8	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	114
3.4.9	Ruido electroquímico (ENM)	121
3.4.10	Resumen de resultados	125
3.5	Comparación de los materiales arqueológicos con aleaciones de bronce modernas	126
3.5.1	Composición superficial	126
3.5.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	126

3.5.3 Análisis por circuitos equivalentes	129
3.5.4 Recomendaciones	133
4. Conclusiones.....	136
5. Bibliografía	138

Índice de Figuras

Figura 1 Representación esquemática de un catión en agua, donde la molécula de agua se representa únicamente por su momento dipolar [25]	6
Figura 2 Formación de la doble capa eléctrica [25]	7
Figura 3 Estructura de corrosión Tipo 1, a) corte transversal de una pieza de bronce (campo oscuro), b) estructura esquemática de las capas formadas [28]	9
Figura 4 Estructura de corrosión Tipo II [42].....	10
Figura 5 . Representación de los datos obtenidos por EIS, a) Diagrama de Bode para $ Z $ y ángulo de fase ϕ , b) diagrama de Nyquist [60].....	16
Figura 6 Muestra la configuración empleada para la realización de ruido electroquímico.....	17
Figura 7 Muestra las series de tiempo obtenidas para voltaje y corriente de una muestra [61].....	18
Figura 8 Muestra el fenómeno de difracción de los rayos X, a) un par de rayos X inciden sobre el material siendo difractados por la estructura cristalina del material lo que lleva a b) rayos X difractados [69]	19
Figura 9 Esquema de la celda electroquímica empleada.....	22
Figura 10 Diagrama de Flujo del método experimental seguido durante la caracterización electroquímica y superficial de las probetas de la aleación cuaternaria base Cu	26
Figura 11 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para determinar la influencia del potencial anódico en la capa de productos de corrosión formada	28
Figura 12 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para determinar la influencia del tiempo a corto y mediano plazo en la corrosión de aleaciones base Cu	29
Figura 13 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para la caracterización electroquímica y superficial de probetas arqueológicas reales.....	30
Figura 14 Evolución del OCP de la aleación cuaternaria de Cu en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃	32
Figura 15 Diagrama E-pH superpuesto de (a) Cu y Zn, (b) Cu-Sn y (c) Pb inmerso en solución acuosa [75, 77, 79]	34
Figura 16 Voltamograma obtenido de la aleación cuaternaria de Cu Pb Sn Zn inmerso en una solución de 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ con pH 7, obtenido a 1 mVs ⁻¹	36
Figura 17 Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento electroquímico de la aleación CuZnPbSn, 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ , pH 7	39
Figura 18 Influencia de la velocidad de barrido respecto al potencial e intensidad de pico en la región anódica para la aleación Cu Pb Sn Zn.....	41
Figura 19 Corriente estacionaria (I _{ss}) de la aleación base Cu respecto a la velocidad de barrido, obtenida a 600 mV	42
Figura 20 Influencia de la polarización cíclica en la respuesta electroquímica de la aleación CuZnPbSn en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ , pH 7	43
Figura 21 Curva de polarización para la aleación Cu Zn Pb Sn inmersa en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ , pH 7	45
Figura 22 Microestructura obtenida de la aleación Cu Pb Sn Zn, obtenida a 50x	46

Figura 23 Patrón de difracción obtenido de la aleación base Cu, siendo P: paratacamita, A: atacamita y N: nantokita	48
Figura 24 Micrografías y espectro EDS de la aleación Cu Pb Sn Zn patinada electroquímicamente, 500x.....	51
Figura 25 Curvas j-t obtenidas para la aleación Cu Pb Sn Zn a diferentes potenciales anódicos	54
Figura 26 Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode obtenidos para la aleación Cu Pb Sn Zn a diferentes potenciales anódicos.....	57
Figura 27 Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste [123, 125]	58
Figura 28 Resultado del ajuste a los elementos del circuito equivalente a) R_{ox} , b) CPE_{ox} y c) n_1 asociados a la respuesta de la primer constante de tiempo adquirida por EIS de las aleaciones base Cu	59
Figura 29 Ajuste a los elementos del circuito equivalente a) R_{ct} , b) CPE_{dl} y c) n_2 de la respuesta de la segunda constante de tiempo determinada por EIS de las aleaciones base Cu	61
Figura 30 Ajuste a los elementos del circuito equivalente a) R_{diff} , b) CPE_{diff} y c) n_3 asociados a la respuesta de la tercera constante de tiempo determinada por EIS de las aleaciones base Cu	62
Figura 31 Espesor de la capa pasiva de las aleaciones base Cu formadas durante 30 minutos a diferentes potenciales de formación	64
Figura 32 Porosidad promedio de la capa de productos de corrosión formada	65
Figura 33 Serie de tiempo de potencial y corriente para la aleación cuaternaria con una pátina formada a a) 200 mV, b) 400 mV y c) 600 mV	68
Figura 34 Análisis estadístico de la Resistencia al ruido obtenida tras la formación de capa de óxidos a diferentes potenciales de formación	69
Figura 35 Índice de localización obtenido tras la formación de capa de óxidos a diferentes potenciales de anodizado	70
Figura 36 Desviación estándar de (a) potencial y (b) de corriente de las series de tiempo	70
Figura 37 Morfología de los productos de corrosión generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn tras polarizarse a 200 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados,(a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS.....	72
Figura 38 Morfología de los óxidos generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn a 400 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados (a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS	74
Figura 39 Morfología de los óxidos generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn a 600 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados (a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS	76
Figura 40 Comparación de la morfología de los productos de corrosión en función del potencial aplicado a la aleación Cu Pb Sn Zn, a) 200, b) 400 y c) 600 mV, x500.....	78
Figura 41 Patrón de difracción de los productos de corrosión formados polarizando durante 30 min a 200, 400 y 600 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M $NaHCO_3$, donde N: nantokita, L: Plomo, P: paratacamita y Z: Cu_5Zn_8	81
Figura 42 (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode y (c) Diagrama de Bode ángulo de fase para una aleación Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización constante en 0.01M $NaHCO_3$ + 0.1M NaCl	87

Figura 43 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de los resultados obtenidos, siendo el circuito (b) empleado en el ajuste de la impedancia obtenida a 480 horas. [116,123,125,138]	87
Figura 44 Ajuste a los elementos del circuito eléctrico equivalente de las probetas base Cu tras 480 horas de polarización constante a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl	89
Figura 45 Espesor de los productos de corrosión generados en las probetas Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃	90
Figura 46 Porosidad de los productos de corrosión generados en las probetas Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃	91
Figura 47 Series de tiempo de corriente y potencial obtenidas a OCP, para la aleación Cu Pb Sn Zn con una pátina formada durante (a) 0.5 h, (b) 10 h, (c) 120 h, (d) 240 h, (e) 360 h y (f) 480 h de polarización constante a 200 mV en 0.01 M NaHCO ₃ + 0.1M NaCl	94
Figura 48 Parámetros estadísticos de ruido electroquímico siendo a) R _n , b) LI y la desviación estándar de c) potencial y d) corriente de las aleaciones base Cu con diversos tiempos de patinado electroquímico	95
Figura 49 Patrón de difracción de los productos de corrosión, formados a 12 y 480h de polarización constante a 200 mV en 0.01 M NaHCO ₃ + 0.1 M NaCl. De donde: C: cuprita, A: atacamita, M: malaquita, PM: pseudo malaquita	97
Figura 50 Pátina de la aleación de bronce cuaternario formada tras a) 1 hora, b) 12 horas, c) 360 horas y d) 480 horas de polarización constante a 200 mV	99
Figura 51 Apariencia superficial y morfología de las probetas arqueológicas s824 (a-b), s820 (c-d) y s821 (e-f)	102
Figura 52 Morfología superficial de la aleación arqueológica cuaternaria, (b) espectro de EDS de la superficie.....	104
Figura 53 (a) Morfología de la pátina donde se muestran cristales de Pb-Cl (punto 2) y regiones compuestas por Sn y Pb (punto 3), (b) región asociada a productos de corrosión de S y Cu (punto 7)	105
Figura 54 Morfología de la pátina y zona de análisis composicional de la aleación s824 (puntos 8-11)	105
Figura 55 Morfología de la probeta s820	106
Figura 56 Detalle de la morfología de la probeta s820	106
Figura 57 Morfología de la probeta s821	107
Figura 58 Morfología de la pátina formada en la probeta s821	108
Figura 59 Patrón de difracción obtenido para la probeta (a-b) s824, (c-d) s820 y (e-f) s821	110
Figura 60 Voltametría Cíclica de la probeta s824, s820 y s821 expuesta una solución de 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ , obtenida a 5 mVs ⁻¹	114
Figura 61 Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode para las aleaciones arqueológicas inmersas en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃ tras 30 minutos de estabilización.....	117
Figura 62 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de EIS [116, 153]	117
Figura 63 Ajuste de los diferentes elementos del circuito eléctrico equivalente empleado en materiales arqueológicos	120

Figura 64 Espesor de la pátina de las aleaciones arqueológicas de acuerdo a su tiempo de enterramiento	121
Figura 65 Serie de tiempo de potencial y (b) serie de tiempo de corriente para las probetas arqueológicas inmersas en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO ₃	122
Figura 66 Parámetros estadísticos obtenidos siendo (a) resistencia al ruido, (b) desviación estándar de potencial (DS E) y de corriente (DS I), (c) Índice de localización	124
Figura 67 Diagramas de Bode de (a) Módulo de impedancia y (b) ángulo de fase de las probetas de bronce moderno y arqueológico.....	128
Figura 68 Comparación de la Rct y Rpore de las probetas arqueológicas y modernas patinadas electroquímicamente	129
Figura 69 Comparación de la resistencia de la capa de óxidos (Rpore) y la resistencia a la polarización (Rpol) de las aleaciones arqueológicas y modernas	130
Figura 70 Espesor de la capa de productos de corrosión respecto a la resistencia a la polarización de ambos grupos de probetas.....	131
Figura 71 Relación entre la frecuencia máxima, asociada a la constante de tiempo Rct-CPEdl, y la resistencia a la polarización de las probetas arqueológicas	132
Figura 72 Relación entre la frecuencia máxima, asociada a la constante de tiempo Rct-CPEdl, y la resistencia a la polarización de las probetas de bronce moderno.....	132

Índice de Tablas

Tabla 1 Resumen de técnicas aplicadas para la formación artificial de pátinas	3
Tabla 2 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.2	27
Tabla 3 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.3	28
Tabla 4 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.4	29
Tabla 5 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.5	30
Tabla 6 Influencia del potencial de formación en el $ Z $ a alta y baja frecuencia.....	55
Tabla 7 Composición de las probetas polarizadas a diferente potencial.....	89
Tabla 8 Parámetros de la tercera constante de tiempo obtenida a 480 horas de polarización	89
Tabla 9 Productos de corrosión identificados para las aleaciones base Cu en función del tiempo de polarización	97
Tabla 10 Composición de las probetas arqueológicas por XRF.....	103
Tabla 11 Factor de decuprificación de las probetas arqueológicas	109
Tabla 12 Composición de productos de corrosión formados en probetas arqueológicas y modernas	126

Resumen

Las aleaciones base Cu han sido empleadas a lo largo de la historia de la humanidad, siendo parte importante del Patrimonio Cultural. Debido a su amplio uso por diversas culturas en la antigüedad, es uno de los materiales ampliamente encontrados durante excavaciones arqueológicas. El estudio de estos materiales provee información acerca del grado tecnológico logrado por dicha cultura, además de permitir identificar rutas de comercio e interacción socio-cultural, por lo que la autenticación y datación de dichos objetos es relevante para su estudio. Actualmente, la datación de aleaciones base Cu se realiza de manera indirecta, por medio de materiales que pueden ser datados tales como residuos orgánicos o por la presencia de materiales cerámicos.

El objetivo de este trabajo consiste en realizar la caracterización electroquímica y superficial de una aleación cuaternaria moderna base Cu y de un grupo de materiales arqueológicos para proponer un modelo por medio del cual pueda ser realizada la datación directa de aleaciones arqueológicas base Cu. La aleación moderna empleada muestra una composición similar a las usadas durante la edad de Hierro, por otra parte, recientemente dicha composición es empleada también para la fabricación de esculturas de bronce, por lo que, este estudio provee información acerca de aleaciones arqueológicas y patrimonio monumental.

Para cumplir con el objetivo propuesto se estudió la influencia de los siguientes parámetros en el proceso de formación de la capa de productos de corrosión: *el comportamiento electroquímico de la aleación en el electrolito propuesto, el potencial anódico de formación de la pátina, el efecto del tiempo de polarización anódica en las propiedades de la pátina y el estado de deterioro de aleaciones arqueológicas reales con diverso tiempo de enterramiento.*

Los resultados obtenidos indican que la aleación cuaternaria base Cu forma una capa de productos de corrosión o pátina, la cual provee un efecto protector a la aleación base. La formación de esta pátina se genera por medio de difusión, además de que la capa de productos de corrosión crece hasta disminuir el tamaño de poro, también dicha capa se desarrolla siguiendo un modelo de crecimiento del tipo potencial a lo largo del tiempo de corrosión. La caracterización superficial demostró que la formación de la pátina se encuentra generada por la disolución selectiva de la aleación y su interacción con los iones presentes en el contexto.

El potencial anódico aplicado para la formación artificial de la pátina influyó el cambio en las propiedades protectoras de la pátina, además de haber variado el espesor y la morfología, alcanzando un mayor efecto protector conforme el potencial se volvió más anódico. Por otra parte, dicha respuesta pudo asociarse con el efecto de la resistencia proporcionada por la capa de óxidos, ya que el espesor de dicha capa también aumentó con el incremento del potencial en sentido anódico. La caracterización por medio de difracción de rayos X indicó un cambio en la cristalinidad de los productos de corrosión formados disminuyendo conforme el potencial anódico incrementaba.

El tiempo de formación anódica de la pátina mostró la tendencia del sistema a estabilizarse, evidenciando el incremento de los procesos resistivos de la probeta, además del aumento del espesor de la pátina y su modificación hacia productos de corrosión más estables.

La caracterización electroquímica y superficial de los materiales arqueológicos permitió determinar el estado de deterioro de dichas muestras, indicando que se encontraron cubiertas por una pátina estable que ofreció protección al sustrato metálico. Además de mostrar que la respuesta del sistema determinada por EIS se encuentra asociada a tres constantes de tiempo, similares a las obtenidas para la pátina artificial en función del tiempo, dichas constantes de tiempo se relacionan con los procesos llevados a cabo durante la corrosión del material. Por otra parte, la pátina se encontró formada por productos de corrosión de la aleación base además de iones presentes en el contexto arqueológico.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos, se propuso un modelo para la datación de materiales arqueológicos, además de las diversas recomendaciones que deben considerarse para su aplicación.

Abstract

Copper alloys have been employed along humankind history, being an important part of Cultural Heritage. Due to their wide use by several cultures in antiquity, these materials are the most frequently found devices in the archaeological excavations. The study of these materials brings information about the technological grade reached by the society of the time. Moreover, the study of these materials also allows identifying trading routes or cultural exchanges. For this reason, the authentication or dating this kind of materials is relevant from the historical and scientific point of view. Currently, dating copper based alloys is performed by using indirect methods employing sensitive techniques that are oriented to the determination of certain characteristics on materials such as organic residues or ceramics.

The aim of this work consisted in the characterization of a modern quaternary copper based alloy and an authentic archaeological material by means of electrochemical and surface techniques in order to propose a model that allows the direct dating of archaeological copper based materials. The modern quaternary copper alloy employed in this work, showed a similar composition to those metallic materials used during the Iron Age. Moreover, modern quaternary copper alloy has been employed on the sculptures casting. Thus, this study provides information about the archaeological copper alloys; in addition, the information of this research is useful to understand the patina formation of archaeological heritage.

In order to accomplish the main objective of this research, the influence of the following parameters on the process of formation and growth of the corrosion products layer or patina were studied: *electrochemical behaviour of the copper quaternary alloy in the proposed electrolyte, the anodic potential of the patina layer formation, the effect of time of anodic polarization on the properties of the patina and the deterioration state of archaeological copper alloys with several burial times.*

The results show that the quaternary copper alloy developed a corrosion product layer or patina that provided a protective effect to the base metal alloy. The growth of this layer was controlled by diffusion process in accordance with a potential-growth model. Moreover, the layer increased its thickness diminishing the pore size. The surface characterization showed that the formation of the layer was generated by the dissolution of the alloy due to the interaction with the dissolved ions within the context.

The anodic potential applied to the artificial formation of the patina layer influenced the change of the protective properties of the patina, as well as the thickness and the morphology of the film increasing the protective effect as the potential became more anodic. Therefore, the electrochemical response was directly attributed to the resistance properties of the corrosion products which varied as the anodic potential increased. The surface characterization by means of X-ray diffraction evidenced a modification of the crystallinity of the corrosion products; the crystallinity decreased as the anodic potential increased.

The anodic time formation of the patina layer showed a stability trend, evidencing the enhancement of the resistive features of the system as well as the change of the charge-transfer processes evidenced by the increment of time constants obtained by EIS. The electrochemical impedance showed a “semi-infinite porous electrode” model response.

The surface and the electrochemical characterization of the authentic archaeological materials allowed determining the deterioration state of these samples, showing that these devices were covered with a stable layer that provides high protection to the metallic substrate. Furthermore, the characterization by means of EIS evidenced the response of three time constants that are similar to those obtained for the artificial patina layer formed with constant polarization during several time. On the other hand, and as expected, the patina layer was composed by the elements of the base alloy in conjunction with the ions belonging to the archaeological burial context. Finally, based on the results obtained during this research, a dating model for archaeological copper alloys has been proposed.

Objetivos

El objetivo general del proyecto consiste en la caracterización, desarrollo y propuesta de una metodología de datación electroquímica para aleaciones base Cu por medio de la respuesta electroquímica de los productos de corrosión generados en la superficie de un grupo de probetas expuestas a condiciones salinas en medio neutro.

Objetivos particulares

- Caracterizar electroquímica y superficialmente la pátina desarrollada en aleaciones base Cu para determinar el mecanismo de formación de la capa de productos de corrosión generada en el electrolito propuesto.
- Determinar la influencia del potencial anódico de formación de la pátina para corroborar el cambio en las propiedades protectoras, composición y morfología de la pátina.
- Determinar el efecto del tiempo en la formación de la pátina artificial con el propósito de determinar la resistencia a la corrosión, composición y morfología de los óxidos generados.
- Determinar el modelo de crecimiento de la pátina en aleaciones modernas base Cu que permita explicar los mecanismos de generación de los distintos tipos de productos de corrosión generados sobre la superficie.
- Determinar el estado de conservación de un grupo de materiales arqueológicos reales con el propósito de contextualizar sus características electroquímicas y superficiales.
- Correlacionar los resultados obtenidos del efecto del tiempo en la formación de una pátina artificial con el comportamiento determinado para las aleaciones arqueológicas para encontrar diferencias y similitudes en los óxidos formados.
- Proponer un modelo de datación para aleaciones base Cu por medio de la respuesta electroquímica obtenida con la intención de contextualizar cronológicamente materiales arqueológicos reales.

Hipótesis

Si los productos de corrosión del bronce crecen de forma estable y sistemática en condiciones de corrosión acelerada, es posible datar objetos arqueológicos base cobre mediante la interpretación de técnicas electroquímicas, ya que la corriente asociada como respuesta a una polarización electroquímica, depende del espesor de los productos de corrosión que se forman en el tiempo.

Metodología

Para cumplir con los objetivos propuestos el trabajo fue dividido en dos partes siendo la primera de ellas la caracterización electroquímica, morfológica y superficial de una aleación cuaternaria moderna. La segunda sección consistió en la caracterización superficial, morfológica y electroquímica de aleaciones arqueológicas reales. Posteriormente, por medio de los resultados obtenidos se propuso un modelo para la datación de materiales arqueológicos base Cu. A continuación, se describirá de forma general cada una de las secciones estudiadas.

El estudio de la primera parte fue realizado de la siguiente manera:

Se realizó la caracterización electroquímica por medio de voltametría cíclica (CV) y curva de polarización (CP) de una aleación cuaternaria moderna en un electrolito con iones cloruro y carbonato, posteriormente se determinó la composición y morfología de la pátina generada empleando técnicas de caracterización como son microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

Una vez concluida esta parte del estudio, se procedió con la determinación del efecto del potencial anódico en la formación de una pátina artificial. Para tal efecto, se empleó la técnica de cronoamperometría (CA) seleccionando 3 potenciales (200, 400 y 600 mV vs SCE), los cuales fueron aplicados durante 30 minutos. Una vez que la pátina fue formada, se realizó la caracterización electroquímica por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (ENM), además de la caracterización morfológica y composicional de la capa de productos de corrosión obtenida empleando técnicas como (SEM-EDS y XRD)

La siguiente parte de esta sección, consistió en caracterizar el efecto ejercido por el tiempo de formación en la capa de productos de corrosión, para ello se generaron pátinas por medio de la polarización constante a 200 mV de las probetas a 0.5, 1, 10, 120, 240, 360 y 480 horas. Una vez que la pátina fue formada, se realizó la caracterización electroquímica (EIS, ENM), superficial (XRD) y morfológica de la capa de productos de corrosión. La morfología fue observada por medio de microscopía óptica (OM).

Para el estudio de la segunda parte, se llevó a cabo la caracterización electroquímica (CV, EIS, ENM) y superficial (SEM-EDS, XRD, OM) de un grupo de probetas arqueológicas pertenecientes a diversas regiones de la Península Ibérica. Las probetas empleadas presentan una composición heterogénea

Finalmente, por medio de los resultados obtenidos para ambos grupos de probetas, un modelo de datación para aleaciones base Cu fue propuesto.

Capítulo 1

1. Introducción

En esta sección se describirá el marco teórico del proyecto, el cual comenzará con la presentación del estado del arte acerca del estudio electroquímico de las pátinas generadas en aleaciones base Cu. Posteriormente se tratará el tema de la corrosión y como ésta afecta a dichas aleaciones, además del proceso de formación de pátinas y los productos comúnmente identificados. Finalmente, se describirán las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales arqueológicos y modernos empleados a lo largo de este trabajo.

1.1 Estado del arte del estudio electroquímico de las aleaciones base Cu

La metalurgia del cobre y sus aleaciones puede encontrarse desde el 9000 A.C., originándose durante el período neolítico. Desde entonces, el cobre ha sido parte de los materiales más comúnmente empleados por la humanidad [1,2]. Por otra parte, la importancia del estudio de los materiales arqueológicos yace en el hecho que además de ser restos de materiales de culturas pasadas, son al mismo tiempo muestras de metales expuestos a procesos de corrosión durante largo plazo [3]. El estudio de piezas arqueológicas de Cu y sus aleaciones ha sido registrado desde hace al menos 1 siglo [4], sin embargo, a pesar de la vasta cantidad de trabajos realizados, la mayoría de éstos se ha centrado en aleaciones de la edad de bronce, dejando de lado las composiciones de las aleaciones de la edad de Hierro [5].

Diversos autores han aportado información valiosa acerca del comportamiento electroquímico y de la superficie de las aleaciones base Cu. Robbiola et al. [6] ha realizado la caracterización de las capas anódicas formadas en una aleación Cu-10Sn determinando el efecto estabilizador de los compuestos de Sn en la pátina, además de caracterizar la morfología de las patinas formadas en bronce arqueológicos [7]. La influencia del Sn en la pátina en un medio con sulfatos fue reportada por Muller et al. [8], quién describe el incremento de la resistencia a la corrosión de forma proporcional con el incremento de Sn, además observó que la capa de productos de corrosión permite la migración de cationes de Cu. La influencia del pH en el proceso de formación de pátinas protectoras expuestas a medios de carbonatos, cloruros y sulfatos ha sido reportada por Brunoro et al. [9] quien indica que el pH modifica la capacidad de protección de las pátinas. Por otra parte, Souissi et al. [10] demostró que el comportamiento electroquímico de la aleación de bronce difiere del exhibido por sus componentes en estado puro, además de indicar

que la formación de las pátinas se realiza por medio de la difusión iónica [11]. Por otra parte, Chiavari et al. [12] ha reportado el comportamiento de las patinas formadas de manera natural en esculturas de bronce cuaternario expuestas a condiciones de corrosión atmosférica, indicando la desestabilización de la pátina debido a la lluvia ácida. Curkovic et al. [13] ha estudiado las propiedades protectoras de la pátina con la adición de un inhibidor, además en este trabajo indica que las pátinas formadas electroquímicamente son similares a las obtenidas de manera natural. La capacidad de protección ofrecida por las pátinas han sido estudiadas también por Corvo et al. [14] quién empleó métodos de análisis de teoría del caos para determinar el factor de protección de la capa de productos de corrosión formados sobre una aleación de Cu. Las campanas metálicas de aleaciones base Cu también han sido objeto de estudio, Rodriguez Acuña et al. [15] ha reportado las propiedades protectoras de las pátinas formadas en diferentes regiones de campanas históricas. El empleo de técnicas electroquímicas para la datación de aleaciones base Cu ha sido reportada por Domenech et al. [16–18] quien reporta la capacidad de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica como técnica de datación de bronce expuestos a condiciones atmosféricas. Por otra parte, Di Turo et al. [19] ha realizado el estudio arqueométrico en monedas romanas de aleaciones base Cu. Finalmente, la composición y formación de las pátinas en aleaciones cuaternarias de Cu han sido estudiadas por Di Carlo et al. [20]. Por otra parte, continuando con la caracterización de aleaciones cuaternarias, Zohdy et al. [21] ha reportado el comportamiento electroquímico de esta aleación bajo condiciones de corrosión marina. Como parte del estudio de las aleaciones de Cu generadas en la edad de Hierro, Barrena et al. [22] han reportado el estado de degradación de una pequeña pieza romana de latón.

A pesar del amplio estudio al que se han visto expuestas las aleaciones base Cu aún queda por clarificar el comportamiento electroquímico y superficial que presentan las aleaciones de Cu desarrolladas durante la edad de Hierro al ser sometidas a procesos de corrosión.

1.1.1 Estado del arte del proceso de formación de pátinas para aleaciones base Cu en condiciones de enterramiento

La formación de pátinas de bronce implica una serie de procesos para replicar la compleja formación de los óxidos que recubren las aleaciones base Cu, los cuales son llevados a cabo por artesanos, restauradores o científicos [23-24]. Debido a la aplicación del patinado, históricamente, estos métodos corresponden a procesos artesanales, sin embargo, se han desarrollado procedimientos para homogeneizar dichas técnicas.

Mayoritariamente, la formación de pátinas se encuentra orientada a la replicación de la capa de óxidos formada bajo de condiciones de corrosión atmosférica, sin embargo para materiales arqueológicos, los cuales se encuentran enterrados, se pueden emplear diversos métodos.

El proceso de corrosión en suelos es un proceso complejo el cual para poder replicarse de forma adecuada es requerido enterrar la pieza en el medio deseado [25]. Sin embargo, para poder replicar dichas condiciones en laboratorio, es necesaria de la generación de un suelo artificial, el cual consiste en bentonita y la aplicación de un electrolito deseado, el cual, puede ser una solución con el pH y los iones presentes en el suelo [26] ó la aplicación de un electrolito regulado el cual consiste en una solución de refrigerante automotriz [27].

Con base en la revisión de la literatura se observan diferentes métodos para la replicación de pátinas arqueológicas formadas en condiciones de enterramiento, los cuales se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1 Resumen de técnicas aplicadas para la formación artificial de pátinas

Método	Referencia	Especies agresivas
Enterramiento en el sitio	----	
Replica por suelo artificial	[28]	Cl, C, S
Toma de muestras del suelo	[29]	N, F, Na, P, Mg, Si,Ca, S, Al
	[30]	Ca, Mg, C, S, Na, K
	[31]	Cl, S, C, P
	[32]	P, Si, Cl
Inmersión total	[33]	Cl
	[34]	S, Cl, C, P
	[35]	Cl
	[13]	S, C, N
	[36]	S
	[37]	C, N
	[38]	Cl

	[39] [40]	S, C, N S
Electroquímico	[9] [6] [41] [42] [43] [44] [5]	Cl, C, S Cl S, C, N S S, C, Cl S, C S, C, Cl

La información mostrada en la tabla 1 indica que los métodos para la replicación de pátinas para condiciones de corrosión en suelos es llevada cabo mayoritariamente por medio de la inmersión total de la probeta en el electrolito deseado o por métodos electroquímicos en los cuales puede emplearse el control de potencial. De acuerdo a Brunoro et al. [9] los métodos electroquímicos permiten la generación de pruebas de corrosión aceleradas, las cuales pueden resultar útiles para replicar materiales arqueológicos ya que presentan largo tiempo de exposición a ambientes corrosivos. Por otra parte, diversos estudios han demostrado que las pátinas formadas electroquímicamente [5,43] presentan composiciones similares a las arqueológicas. Por lo tanto, para este trabajo, se decidió emplear el método electroquímico para la formación artificial de pátinas de bronce arqueológicas.

Por otra parte, de acuerdo a la norma ASTM G162-18 [26] indica que el electrolito empleado deberá representar las condiciones del suelo, diversos autores han empleado distintas composiciones (Tabla 1), sin embargo, de acuerdo a Quaranta et al. [31] los cloruros y los carbonatos son encontrados frecuentemente en las pátinas de bronce arqueológicas, por lo tanto, para este trabajo se decidió proponer un electrolito compuesto por cloruros y carbonatos.

Con base en la información adquirida respecto al estado del arte del proceso de formación de pátinas arqueológicas, se decidió proponer un método para la replicación artificial de dicha capa de óxidos, el cual consiste en la aplicación de técnicas electroquímicas empleando un electrolito compuesto por NaCl y NaHCO₃. Las técnicas empleadas,

parámetros electroquímicos y composiciones de los electrolitos serán discutidos posteriormente en la sección experimental de este trabajo de investigación.

1.2 Corrosión

La corrosión se define como una reacción de naturaleza química o electroquímica de un material (metal) con su entorno que conlleva al deterioro del material y la pérdida de sus propiedades, si se desea conocer el comportamiento a la corrosión de un material, éste siempre deberá estar relacionado con su entorno [45].

Cuando el metal se encuentra inmerso en un medio acuoso el proceso corrosivo se da por medio de reacciones electroquímicas, las cuales tienen lugar en la superficie del metal. Algunas de estas reacciones consisten en el cambio de un metal en su estado metálico a uno no metálico [46]. Debido a la naturaleza electroquímica de las reacciones, es necesario, el establecer los elementos fundamentales de una celda electroquímica, siendo estos [45]:

- **Ánodo:** Lugar de la superficie metálica donde se liberan los electrones.
- **Cátodo:** Lugar donde se lleva a cabo el consumo de electrones.
- **Flujo de electrones:** Movimiento de los electrones desde la región anódica a la catódica, a través de un conductor metálico.
- **Flujo de iones:** Movimiento de iones a través del electrolito.

Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo, pueden ser representadas en una celda electroquímica con reacciones de oxidación en uno de los electrodos y de reducción en otro de ellos, siendo denominadas usualmente como reacciones anódicas y catódicas. Las reacciones catódicas son aquellas que resultan en una reducción como:



Mientras que las anódicas son aquel tipo de reacciones que resultan en la oxidación de un elemento:



Ambas reacciones son complementarias, ya que los electrones producidos en el ánodo (oxidación) serán consumidos en el cátodo (reducción) [47].

Entonces, una celda electroquímica requiere de 4 elementos, dos electrodos en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción, un conductor que permita el flujo de

electrones y un electrolito donde los átomos metálicos convertidos en iones han de disolverse.

Los iones presentes en la disolución electrolítica poseen una carga debida a la pérdida o ganancia de electrones, donde se denominan cationes a los iones cargados positivamente (M^+) y aniones a los cargados negativamente (M^-), ambos tipos de iones poseen un campo eléctrico asociado a ellos. Por otra parte, las moléculas de agua son dipolares por lo que tenderán a alinearse en función de la carga del ion y se mantendrán unidas a él si el campo eléctrico es lo bastante fuerte, generando dos regiones de interacción, la primera en contacto directo con el ion y la segunda interactuando con la capa externa debido a que la fuerza de atracción del campo eléctrico disminuye, sin embargo, sigue perturbando a las moléculas con las que interactúa a su paso, Figura 1 [46-47].

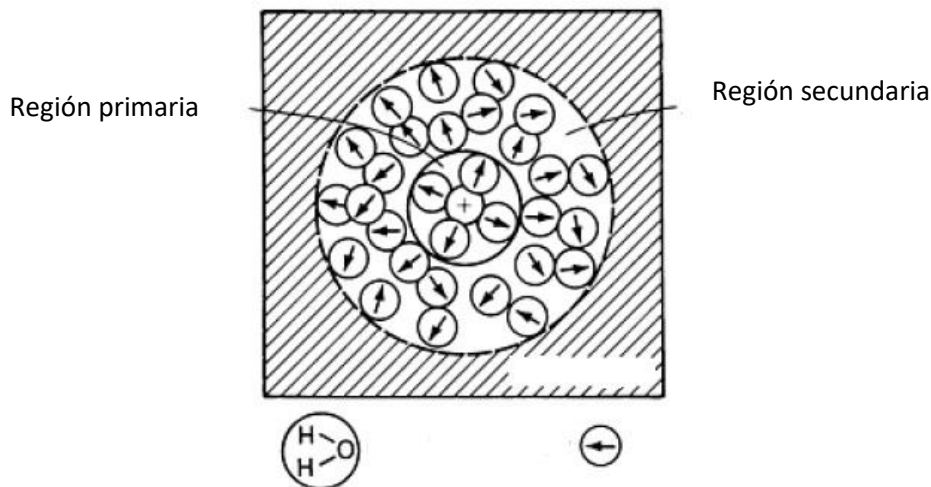


Figura 1 Representación esquemática de un catión en agua, donde la molécula de agua se representa únicamente por su momento dipolar [47]

De la Figura 1 se observa cómo las moléculas de agua en la región primaria se encuentran adecuadamente alineadas para interactuar con el catión, mientras que las moléculas pertenecientes a la segunda región únicamente comienzan a alinearse en función del campo, sin embargo, no poseen un orden completamente determinado para lograrlo.

Debido al potencial y a la carga de la intercara metal/electrolito, los iones y las moléculas de agua, se ven atraídas a la superficie generando un comportamiento similar al de un capacitor eléctrico, ya que las moléculas de agua limitan la distancia a la cual se pueden aproximar los iones a la superficie, Figura 2 [46-47].

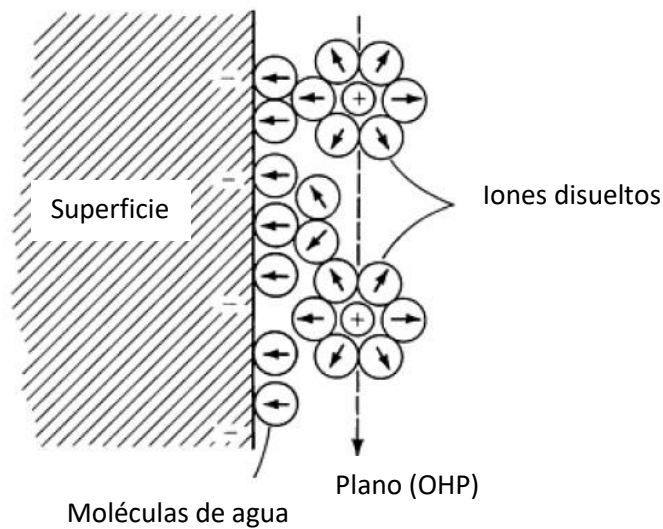


Figura 2 Formación de la doble capa eléctrica [47]

De la Figura 2 se observa la existencia de un plano OHP (*Outer Helmholtz Plane*) el cual se define como: *el plano de carga positiva, debido a los cationes, más cercano a una superficie negativamente cargada* [47]. Por otra parte, de la misma Figura 2, se determina la existencia de una denominada doble capa eléctrica, que provee una barrera para la transferencia de electrones, sin la existencia de esta doble capa, la única barrera sería la difusión de las especies acuosas de y hacia el electrodo [47].

La corrosión depende de variables importantes que pueden alterar en gran medida la respuesta del material en un medio ambiente dado, por ejemplo, el pH, la temperatura, la existencia de organismos biológicos, además de las características metalúrgicas como lo son: la estructura cristalina, composición, precipitados, tratamientos térmicos, procesos de manufactura, soldadura, potencial electromotriz o productos de corrosión [45].

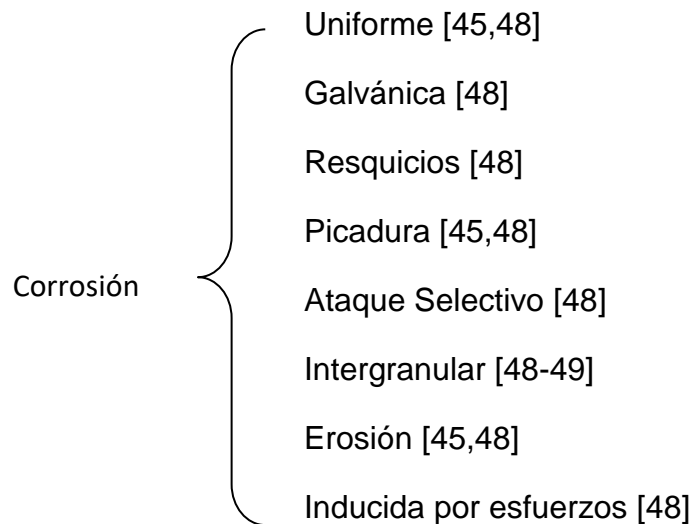
1.3 Tipos de Corrosión

La corrosión se puede clasificar en función de la apariencia superficial del material y de los mecanismos de ataque presentes, los cuales dependen de [48]:

- a) El diseño del objeto
- b) Interacción de metal con su medio ambiente
- c) Estado superficial (limpieza o rugosidad)
- d) Otros mecanismos de deterioro

La existencia de variaciones en estas condiciones, generará los ocho tipos de corrosión más frecuentes [48], sin embargo, estos mecanismos de ataque usualmente no se presentan de forma individual [45].

Los tipos de corrosión son [48]:



1.4 Corrosión en aleaciones de Cu

1.4.1 Pátinas de bronce

Se denomina “pátina” a los productos de corrosión existentes sobre la superficie de los materiales de bronce. El proceso de formación de ésta depende del entorno donde se encuentre inmerso, además de las técnicas metalúrgicas y la historia de la pieza [7]. Para objetos expuestos a corrosión submarina los productos de corrosión están principalmente formados por óxidos de cobre (Cu_2O , CuO), compuestos con cloruros (CuCl) y carbonatos de cobre ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), nombrados como *cuprita*, *tenorita*, *nantokita* y *malaquita* respectivamente; sin embargo, el crecimiento de productos de corrosión del bronce siempre comienza con la formación de una capa de *cuprita* y posteriormente compuestos formados con los elementos cercanos [7,50].

Debido al crecimiento estratigráfico de los productos de corrosión, se ha generado una clasificación de las principales alteraciones sufridas por el bronce, catalogándose como:

- Tipo I
- Tipo II

Pátina Tipo I

La superficie original del objeto se encuentra intacta, ya que se encuentra recubierta por productos de corrosión altamente protectores los cuales pueden denominarse como pátina noble. El crecimiento de los productos de corrosión genera una estructura caracterizada por la existencia de dos capas sobre la superficie de la aleación, Figura 11 [7].

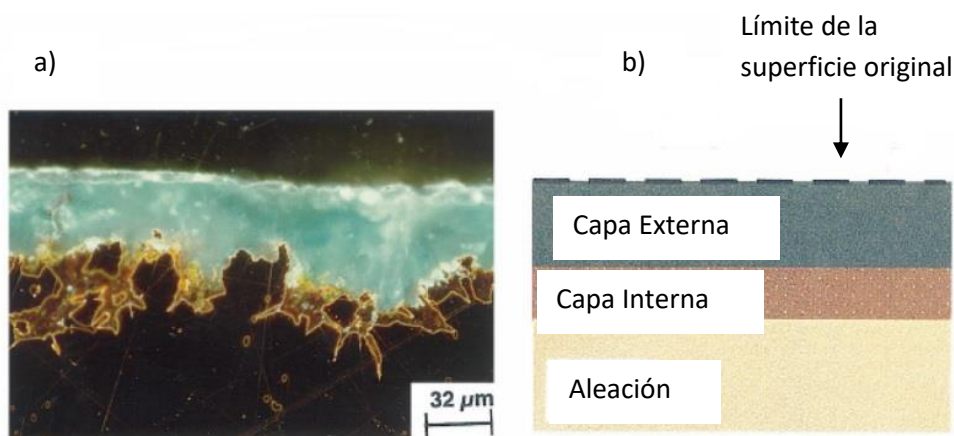


Figura 3 Estructura de corrosión Tipo 1, a) corte transversal de una pieza de bronce (campo oscuro), b) estructura esquemática de las capas formadas: Fuente de la Ref. [7]

En la Figura 11 (a) se muestra la estructura de corrosión del Tipo I presente en un objeto arqueológico de bronce, observada por microscopía óptica en campo oscuro, además se muestra en la Fig. 11 (b) un esquema con la formación de la estructura de doble capa. La capa externa se caracteriza por la existencia de un bajo contenido de Cu y un alto contenido de Sn, además de la presencia de elementos pertenecientes al medio corrosivo, mientras que en la capa interna se encuentra un bajo contenido de Cu y una relación de composición 4-1 entre O/Sn [7, 32, 50-51].

Por lo tanto, la corrosión Tipo I se caracteriza por la existencia de una doble capa con bajo contenido de Cu y un alto contenido de Sn, con elementos del medio corrosivo en la capa externa y óxidos o hidróxidos dentro de la capa interna, además parece que los productos de corrosión crecen desde la superficie original del objeto hacia el interior de la aleación [7].

Pátina Tipo II

La estructura observada en el segundo tipo de corrosión es bastante similar a la Tipo I, sin embargo, la principal característica es la existencia de un alto contenido de cloruros en la interfaz de la capa interna y la aleación, este tipo de corrosión se denomina como pátina vil. En la Figura 12 se muestra la estructura Tipo II [7].

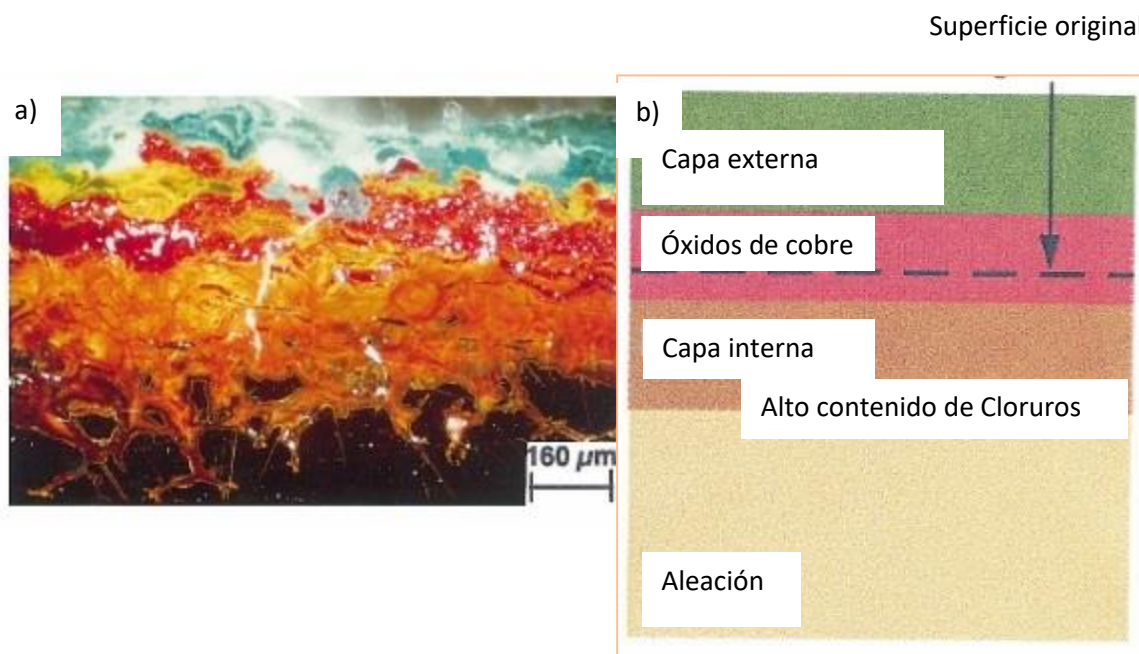


Figura 4 Estructura de corrosión Tipo II. Fuente de la Ref. [7]

De la imagen anterior, Figura 12, se observa el Tipo II de corrosión, en la que se presenta un crecimiento estratigráfico de los productos de corrosión (Fig. 12 (a)) en un objeto arqueológico de bronce observado en campo oscuro de microscopía óptica donde al comparar con el esquema de esa estructura (Fig. 12 (b)) se evidencia una clara concordancia entre el objeto real y el esquema. En la capa externa se presentan compuestos con Cu (II), como malaquita, atacamita o paratacamita. Por debajo de ésta se encuentra una capa de óxidos de cobre generalmente discontinúa o fragmentada que actúa como una membrana electrolítica permitiendo el flujo de aniones al interior y cationes de cobre a la capa externa. La capa interna posee una baja cantidad de cobre, y en esta región se encuentran principalmente tres elementos Cu, O y Cl haciendo énfasis en la existencia de una alta concentración de iones cloruro en la intercara de la aleación base y la capa interna [7,51].

Existen algunas desviaciones de las estructuras mostradas debido al ataque intergranular o por picaduras, sin embargo, la estructura general de los tipos de corrosión es el anteriormente descrito.

1.4.2 Mecanismos de formación de las pátinas

El mecanismo de formación de los productos de corrosión es un proceso complicado que está relacionado con el ataque corrosivo del material que genera los dos tipos de pátinas, anteriormente mencionados, siendo las pátinas tipo 1 (*noble*) y la tipo 2 (*vil*); sin embargo, se ha sugerido un modelo de tres fases para explicar la formación de ambas superficies [7].

- Fase 1

Se lleva a cabo la disolución superficial de la aleación que conlleva a la formación de productos de corrosión sobre la superficie, dependiendo de la homogeneidad del ataque y la tasa de disolución, éstos pueden ser protectores (capa pasiva) o permitir el ataque del material base.

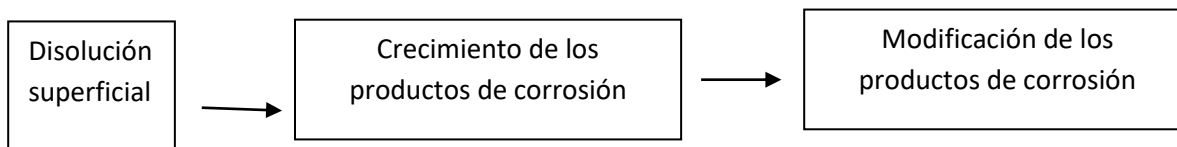
- Fase 2

Se genera la propagación de la capa superficial de productos de corrosión a través de la capa formada previamente, hasta alcanzar el estado estacionario.

- Fase 3

Se presenta la evolución de los productos de corrosión en función del tiempo, ya sea por modificaciones químicas en el interior de la capa o por la evolución del contexto arqueológico.

A manera de resumen, el proceso de formación de los productos de corrosión es el siguiente:



1.4.3 Productos de corrosión

El comportamiento de la corrosión que presenta las aleaciones de bronce difiere del mostrado por sus componentes mayoritarios puros (Cu, Sn), ya que la formación sistemática de compuestos estables de Sn en la pátina generan un efecto estabilizador de la corrosión [8,11,40,52-54], por lo tanto, la corrosión del bronce se ve influenciada por el contenido de estaño, ya que a mayor concentración de éste, la velocidad de corrosión disminuye. Sin embargo, el coeficiente de difusión del cobre no se ve alterado [8]. Por otra parte, una disminución en el contenido de cobre y su sustitución por otros elementos

aleantes como el plomo presentará efectos negativos en la capacidad de protección de la aleación, ya que la velocidad de corrosión se incrementará [21].

El principal mecanismo de formación de los productos de corrosión es la decuprificación de la aleación [8,54], seguido por la formación de compuestos relacionados con los aniones presentes, por lo tanto, la composición y las características físicas de la pátina dependen de la naturaleza de éstos [9].

El óxido de cobre (Cu_2O) o cuprita, es el primero en formarse y se presenta en todas las aleaciones base bronce [55-57], posteriormente, la interacción con el medio llevará a la formación de malaquita, brocantita, cloruros de cobre (nantokita, atacamita y paratacamita) [57]. Por otra parte, la agresividad del medio, también influye en la formación de los productos de corrosión ya que la naturaleza y las propiedades protectoras de éstos pueden verse seriamente modificadas debido al pH del contexto circundante [58].

- Cuprita - **Cu_2O**

Es un óxido con una tonalidad que va del rojo oscuro hasta un tono más naranja o amarillo, en función de las impurezas presentes, se forma en una gran variedad de condiciones y es insoluble en agua. En la antigüedad fue empleado como colorante de vidrios [59]. La reacción de formación es la siguiente [60]:



- Tenorita - **CuO**

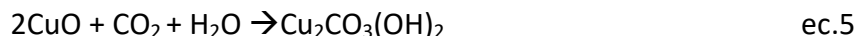
Es de color gris oscuro e insoluble en agua, su presencia en la pátina sugiere que el objeto pudo sufrir alteración por fuego [59], la reacción de formación es la siguiente [60]:



- Malaquita- **$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$**

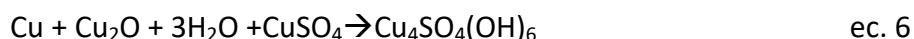
Es el producto de corrosión más frecuente durante el enterramiento y se forma por la reacción entre los artefactos y la presencia de CO_2 en el suelo, además de ser necesaria la existencia de oxígeno en pH cercanos al neutro, en su apariencia física se presenta con un color verde. Durante la antigüedad fue empleada como ornamentos, decoración e incluso cosméticos además de ser uno de los primeros minerales de cobre en ser explotados por la humanidad [9, 57, 61].

La reacción de formación es [62]:



- Brocantita - **$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$**

Es un producto de corrosión bastante estable que se presenta en objetos expuestos a la atmósfera, presenta una tonalidad verde vidriosa y crece sobre la superficie de la cuprita oxidándola y añadiendo los sulfatos al compuesto. La reacción de formación es la siguiente [56,59]:



Cloruros de Cobre

La presencia de cloruros llevan a la formación productos de corrosión solubles, además del posible desprendimiento de material debido a cambios volumétricos y la existencia de una pátina vil (corrosión Tipo II), sin embargo, los aniones cloruro también pueden presentarse sobre la superficie formando parte de una pátina pasiva o bajo la capa de cuprita (enfermedad del bronce) [7,9,11,63-64]. Algunos han sido empleados a lo largo de la historia como colorantes [32]. Los cloruros de cobre más usuales son, la nantokita, atacamita y paratacamita. La existencia de cada uno de estos productos depende de diversos factores por ejemplo, la paratacamita se forma en medios con un alto contenido en oxígeno, mientras que la nantokita crece en ausencia de éste [65]. Por otra parte, la formación de atacamita o paratacamita se ve determinada por la agresividad del medio, si se tiene una baja concentración de cloruros el crecimiento de paratacamita se verá favorecido, mientras que a una alta velocidad de disolución la atacamita se depositará de forma rápida y polvorienta. La diferencia existente entre la atacamita y la paratacamita es la estructura cristalina, siendo ortorrómbica y romboedral respectivamente [66].

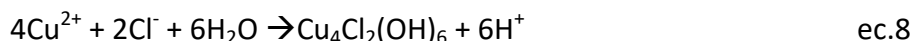
- Nantokita– **CuCl**

Se presenta como un sólido de apariencia cerosa traslucida y de tono verde-gris [66]. La reacción de formación es la siguiente [63]:



- Atacamita/paratacamita - **$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$**

Presenta tonos de verde esmeralda a un verde oscuro, su formación natural sobre la pátina es de forma localizada [59] y la reacción de formación es la siguiente [64]:



Por otra parte, bajo circunstancias normales, el estaño es insoluble en agua, sin embargo, existen algunos productos de corrosión de estaño que se presentan en material arqueológico los cuales son amorfos e inestables ($\text{Sn (II)} \rightarrow \text{Sn (IV)}$), lo que hace difícil su caracterización; sin embargo, permanecen en la pátina causando un efecto estabilizador de la superficie, además no existe la difusión de éstas a través de las capas de productos de corrosión, por otra parte presentan una coloración café oscura o blanca y son [11,51,53]:

- Óxido de Estaño (II) - **SnO**

Es un compuesto inestable a altas temperaturas que puede convertirse en una forma más estable como Sn (IV), presentan un color café oscuro [51]. La reacción de formación es la siguiente [67]:



- Óxido de Estaño (IV) - **SnO₂**

Es un compuesto más estable y tiene una apariencia cristalina de color blanco [45]. Su reacción de formación es la siguiente [68]:



1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Cronoamperometría (CA)

La cronoamperometría (Chronoamperometry por sus siglas en ingles CA) es una técnica que consiste en registrar la corriente en función del tiempo. Para esto se requiere el establecimiento del potencial del electrodo de trabajo para propiciar la reducción o formación de un compuesto dado, manteniendo el potencial estable en un valor donde un proceso simple de reducción u oxidación se lleve a cabo [69]. Dado que el transporte de masa se atribuye únicamente a procesos difusivos, las curvas corriente-tiempo muestran el cambio en el gradiente de concentración en la región cercana a la superficie. Debido a este comportamiento, la corriente decae con el tiempo siguiendo la ecuación de Cottrell [70]:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{ec. 11}$$

De donde: n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, A el área superficial del electrodo, C la concentración, D el coeficiente de difusión de las especies involucradas y t el tiempo. La cronoamperometría puede ser usada para determinar el coeficiente de difusión de especies electroactivas [70], o determinar la cantidad de productos de corrosión presentes sobre la superficie [69].

Para poder mantener el potencial estable es necesario el uso de un potencióstato el cual proporcionará la corriente necesaria al electrodo de trabajo para proporcionar el potencial deseado en cualquier momento [71].

1.5.2 Voltametría Cíclica (CV)

La voltametría cíclica (Cyclic Voltammetry por sus siglas en inglés CV) es una de las técnicas más usadas para obtener información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas [72]. La voltametría cíclica consiste en el barrido de potencial del electrodo de trabajo entre dos límites empleando una función triangular y registrando la corriente resultante de la perturbación aplicada [70]. Los picos característicos en el voltamograma se relacionan con la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo, por lo que, los picos de corriente mostrados se asocian con el cambio en el gradiente de concentración con el tiempo [70]. Por otra parte, al variar la velocidad de barrido se puede establecer la cinética de las reacciones o de los procesos de transferencia de masa [72].

Los voltamogramas son caracterizados por diversos parámetros como las corrientes y potenciales de pico [70]. Esta técnica permite determinar los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante la reducción o la oxidación de la superficie [70,72].

1.5.3 Polarización potenciodinámica (CP)

La técnica de polarización potenciodinámica puede proveer información acerca de la velocidad de corrosión, el potencial de corrosión, regiones de pasivación y la susceptibilidad a la corrosión por picaduras. La técnica consiste en el barrido del potencial de forma continua mientras que la respuesta logarítmica de la corriente es registrada [73].

1.5.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy con siglas en inglés EIS) es una técnica con una amplia variedad de aplicaciones, que se encuentra en crecimiento y consiste en la aplicación de una señal senoidal a un sistema electroquímico en equilibrio registrando su respuesta, se aplican

señales de baja amplitud (10mV) para garantizar la linealidad el sistema, por lo tanto, las propiedades de un sistema electroquímico son evaluados en función de la frecuencia de una señal de baja amplitud [74–76].

La impedancia se define como la relación que existe entre el voltaje y la corriente (ecuación 12) [75].

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z|e^{j\phi} \quad \text{ec.12}$$

Donde el voltaje se define como $U(t)=U_m\text{sen}(\omega t)$ y la corriente $I(t)=I_m\text{sen}(\omega t-\phi)$ siendo ϕ el ángulo de fase entre la onda senoidal y la de corriente por lo tanto, la impedancia (Z) puede describirse como una relación compleja con una parte real y una imaginaria, además las celdas electroquímicas pueden representarse como circuitos eléctricos equivalentes, lo que permite el estudio de cada uno de los componentes presentes [59]. Los datos obtenidos se representan en gráficos de Nyquist y de Bode. El diagrama de Nyquist es una representación de la componente imaginaria (Z'') respecto a la real (Z') mientras que en los de Bode se gráfica el módulo de impedancia o el ángulo de fase respecto al logaritmo de la frecuencia analizada. En la Figura 13 se muestran los gráficos mencionados.

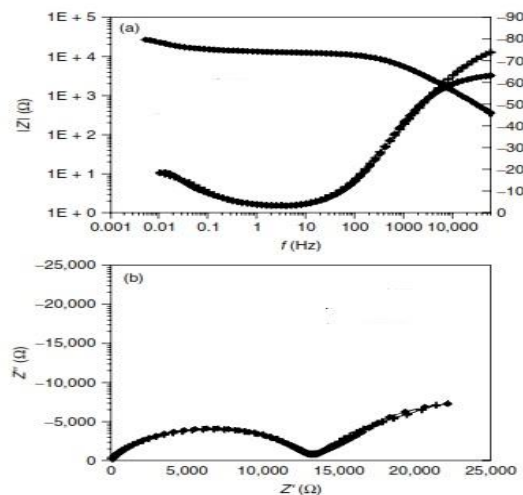


Figura 5 . Representación de los datos obtenidos por EIS, a) Diagrama de Bode para $|Z|$ y ángulo de fase ϕ , b) diagrama de Nyquist [75]

Los campos de aplicación más relevantes de ésta técnica son: corrosión, caracterización de capas poliméricas, electrolitos en estado sólido y celdas de combustible [75].

1.5.5 Ruido electroquímico (ENM)

Es una técnica no invasiva y no destructiva que consiste en el monitoreo de un sistema electroquímico, registrando las fluctuaciones de potencial y corriente relacionadas con las reacciones catódicas y anódicas del sistema en función del tiempo. Las fuentes de ruido electroquímico en corrosión pueden ser debidas a la fluctuación de la concentración de las especies reactivas en la interfaz metal/electrolito, a cambios en la topografía de la muestra, la actividad del electrodo o transporte de masa [76-77]. La técnica de ruido electroquímico puede aplicarse al estudio de la corrosión a largo y corto plazo y permite monitorear el deterioro del sistema a estudiar [78].

Configuración experimental

Las mediciones de ruido electroquímico se llevan a cabo en el potencial de corrosión sin la aplicación de ninguna señal externa; sin embargo, es posible el control potencioestático o galvanostático dependiendo el objetivo del experimento [78]. Se emplea una configuración de tres electrodos y consiste en la existencia de un sistema simétrico, donde se miden las fluctuaciones de corriente entre los electrodos de trabajo 1 y 2 (WE1, WE2) y al mismo tiempo su diferencia de potencial respecto a un electrodo de referencia (RE), Figura 14, sin embargo, el segundo electrodo de trabajo (WE2) puede sustituirse por uno de área similar a la del electrodo de trabajo (WE1) [78].

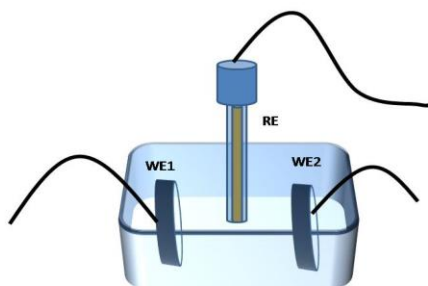


Figura 6 Muestra la configuración empleada para la realización de ruido electroquímico

Registro y Análisis de resultados

Las variaciones de corriente y potencial son registradas al mismo tiempo a lo largo de un lapso determinado con un tiempo de espera entre cada dato registrado. Estos parámetros son importantes, ya que la cantidad de datos adquiridos y el tiempo de adquisición entre cada uno de ellos determina los límites de la frecuencia máxima y mínima de la medición. En la Figura 15, se muestra el tipo de registro de datos que se realiza, el cual consiste en

una serie de tiempo donde se captan las variaciones de potencial y de corriente a lo largo del tiempo.

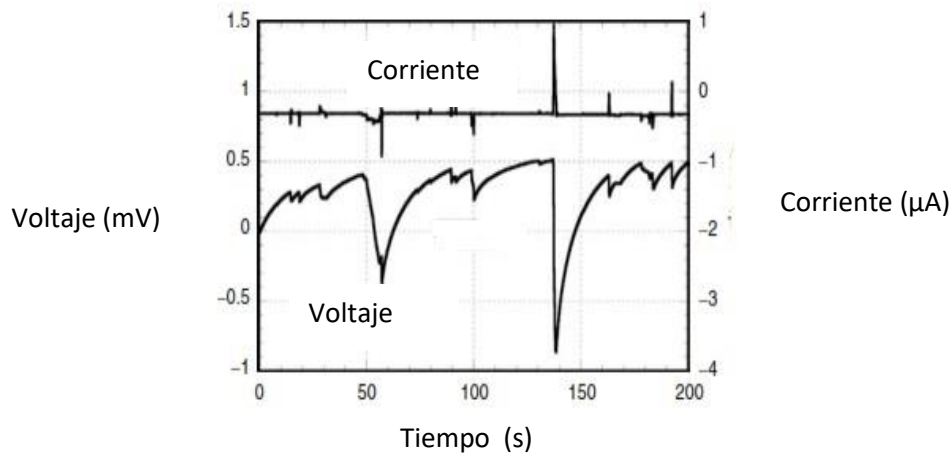


Figura 7 Muestra las series de tiempo obtenidas para voltaje y corriente de una muestra [61]

Existen diversas aproximaciones para realizar el análisis de los datos obtenidos y pueden ser de forma directa o indirecta. La forma directa se realiza en dominio del tiempo y consiste en investigar la forma, tamaño y frecuencia de aparición de los transitorios para determinar el tipo de mecanismo de corrosión presente o la evolución de burbujas en el electrolito, mientras que los análisis indirectos los cuales consisten en la aplicación por medio de herramientas matemáticas, permiten obtener la resistencia al ruido (R_n) o la resistencia espectral al ruido (R_{sn}) [76–81].

1.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido o *Scanning Electron Microscopy* con siglas en inglés (SEM) ha sido un técnica revolucionaria para la obtención de imágenes y es clave para la caracterización de materiales en diversos ámbitos [82]. La técnica consiste en la generación de un haz enfocado de electrones el cual impacta a una muestra en una cámara de vacío. El haz de electrones realiza un barrido sobre la superficie de la muestra y en cada punto, las señales emitidas por la muestra (electrones primarios retrodispersados, electrones secundarios y rayos X) son registradas por un detector [40]. Se consideran electrones primarios a los emitidos en el haz enfocado, mientras que los secundarios son aquellos, generados por la muestra. Se denominan electrones retrodispersados (BSE) a los electrones primarios que regresan de la superficie de la muestra y son difractados en ángulos entre 90° y 180° . Los rayos X son generados cuando un electrón golpea a otro y lo retira de su órbita, entonces, la transición subsecuente de un electrón con un estado de mayor energía a otro de menor generará un rayo X [82].

La información que se puede obtener a partir de esta técnica son: imágenes de alta resolución de la topografía superficial del objeto y la composición de la muestra [82].

1.5.7 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X o XRD por sus siglas en inglés (*X Ray Diffraction*) es una técnica que permite a identificación de la estructura cristalina, geometría y parámetros de red, orientaciones cristalinas, defectos, esfuerzos, además se considera una técnica no destructiva y que no requiere una gran cantidad de preparación de la muestra [83]. La técnica consiste en el fenómeno de difracción que presentan los Rayos X al verse difractados por la estructura cristalina de un material. La difracción ocurre cuando una onda se encuentra con obstáculos regulares, ubicados a una distancia comparable a la de la longitud de onda incidente. Los rayos X son altamente energéticos y poseen una longitud de onda corta la cual es similar al orden del espacio atómico entre sólidos. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y el espaciamiento interatómico. En la Figura 16 se muestra el comportamiento de los rayos X y el fundamento de la Ley de Bragg [84].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{ec. 13})$$

La Ecuación 13 se conoce como la Ley de Bragg, donde n es el orden de reflexión el cual debe ser un entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d_{hkl} es la distancia interplanar, mientras que θ es el ángulo para el cual se lleva a cabo la interferencia constructiva de las ondas [84].

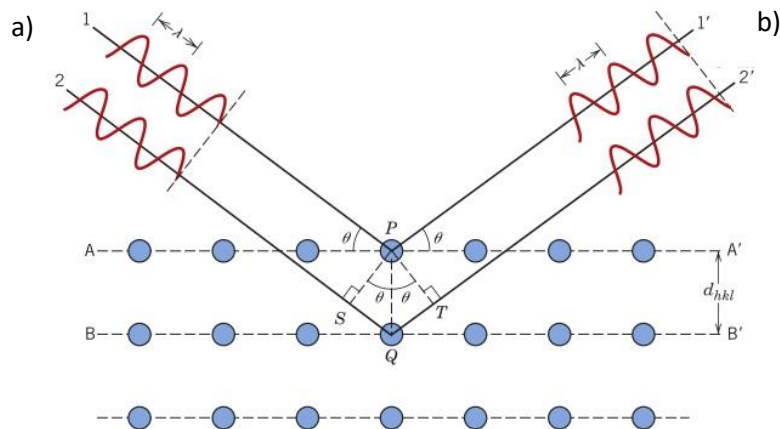


Figura 8 Muestra el fenómeno de difracción de los rayos X, a) un par de rayos X inciden sobre el material siendo difractados por la estructura cristalina del material lo que lleva a b) rayos X difractados [84]

De la Figura 16 se observa que la incidencia de rayos X (designados como 1-2) sobre el material conlleva la difracción de estos ($1'$ y $2'$) en cierto ángulo donde se lleva a cabo la interferencia constructiva de los rayos X, cumpliéndose de este modo la Ley de Bragg.

1.5.8 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La Fluorescencia de Rayos X o XRF por sus siglas en inglés (X-Ray Fluorescence) es una técnica de análisis no destructiva que permite la determinación de información elemental cuantitativa [85]. La técnica se basa en el hecho de que las transiciones electrónicas en las capas internas de los átomos que componen los materiales, pueden ser inducidas por medio de la aplicación de radiación electromagnética con la energía adecuada [85]. Esta ionización de los átomos permite la determinación de la radiación característica emitida, la cual contiene información acerca del tipo y cantidad de los elementos que forman el material [86]. La instrumentación necesaria se encuentra reportado en la referencia [86].

Capítulo 2

2. Metodología Experimental

En esta sección se describe el método experimental seguido para la realización del presente trabajo. Éste fue dividido en cuatro secciones, correspondiendo cada una de ellas con los resultados principales obtenidos a lo largo del documento. En la primera sección se describe el método experimental de la caracterización electroquímica y superficial de la aleación cuaternaria base Cu moderna. En la segunda sección se describe el procedimiento empleado para la obtención y caracterización de pátinas generadas por medio de la aplicación de diversos potenciales sobre la aleación moderna base Cu. En la tercera sección se describe el método empleado para el estudio de la influencia del tiempo de polarización en la composición y resistencia a la corrosión de la pátina generada. En la cuarta sección se describe el método experimental de la caracterización electroquímica y superficial de material arqueológico real.

2.1 Obtención de las probetas

Las probetas fueron obtenidas de una aleación comercial base cobre, siendo empleada la siguiente composición: Cu 82%, Zn 8.22%, Pb 5.45% Sn 3.16%. Posteriormente, se recortaron secciones cilíndricas de 1 cm de alto con un diámetro 1.25 cm. Para asegurar la conductividad eléctrica, se soldó un cable conductor sobre la superficie de las probetas, posteriormente fueron montadas en resina epóxica para aislar la superficie y mantener controlada la superficie expuesta. Las probetas fueron lijadas con papel abrasivo de grado 80 hasta 1200. Finalmente fueron enjuagadas con agua destilada y desengrasadas con etanol y acetona.

2.1.1 Celda Electroquímica

La celda empleada para la caracterización electroquímica consiste en una celda con configuración de tres electrodos en la cual se emplea un electrodo de referencia de calomel (SCE), un contraelectrodo de grafito (CE) y la pieza como electrodo de trabajo (WE). Este tipo de celda fue empleado para realizar todas las caracterizaciones electroquímicas a lo largo de este trabajo. En la Figura 17 se muestra un esquema de la celda empleada.

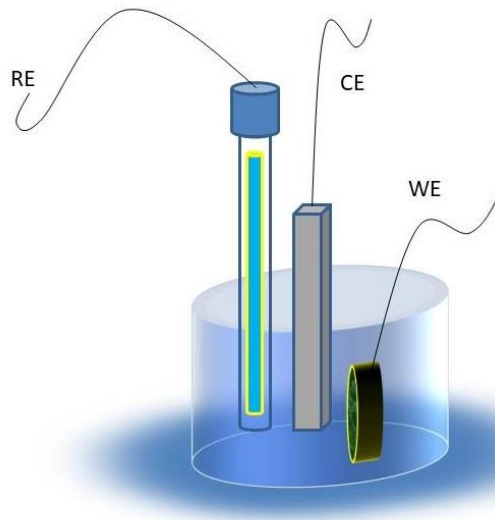


Figura 9 Esquema de la celda electroquímica empleada

El electrolito empleado para realizar la caracterización electroquímica y la formación de la pátina fue una disolución 0.1 M de NaCl y 0.01 M NaHCO₃, ya que como se ha mencionado con anterioridad (Tabla 1), los productos de corrosión determinados con mayor frecuencia en materiales arqueológicos son cloruros y carbonatos. El electrolito posee un pH neutro y se encuentra a temperatura ambiente.

Una vez obtenidas las probetas, la celda y seleccionado el electrolito se procedió con las diversas etapas de caracterización, las cuales se describen a continuación.

2.2 Caracterización electroquímica y superficial de aleaciones modernas base Cu.

2.2.1 Metalografía

Para el estudio de la microestructura se realizó la preparación metalográfica con papel lija de grado 80 hasta 1200, posteriormente fue pulido con pasta diamante de 3 μm hasta conseguir un acabado espejo. La superficie fue atacada con una disolución compuesta por 20 ml NH₄O₄, 20 ml H₂O y 20 ml H₂O₂ al 3% [87]. La microestructura fue observada por medio de un microscopio metalográfico Epivert Leitz acoplado a una cámara digital Olympus UC30.

2.2.2 Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas se realizaron en un equipo Autolab PGSTAT 205 empleando una configuración de celda de tres electrodos, y el electrolito descrito en la sección 2.1.1.

2.2.3 Potencial de Circuito Abierto (OCP)

Para la medición del OCP se monitoreo el cambio del potencial vs SCE en función del tiempo de inmersión en el electrolito durante 30 minutos (tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario) realizando mediciones de potencial cada 0.1s; en esta técnica no se aplicó ninguna perturbación externa.

2.2.4 Voltametría Cíclica (CV)

Posteriormente, con el objetivo de determinar el comportamiento electroquímico de las aleaciones y la pátina formada, se realizó la voltametría cíclica (CV) la cual comenzó en dirección anódico a partir de -1600 mV hasta 1600 mV, para posteriormente cambiar el sentido del barrido en dirección catódica hasta alcanzar nuevamente -1600 mV, la velocidad empleada fue de 1 mVs^{-1} . La velocidad de barrido se encuentra dentro del rango reportado por diversos autores [10,41]. Posteriormente para realizar el estudio de la pátina formada, fue necesaria la aplicación de dos condiciones diferentes siendo la primera de ellas, la variación de la velocidad de barrido en la adquisición de un ciclo, la cual se modificó a 1, 5, 7, 10 y 15 mVs^{-1} . Por otra parte, la segunda condición fue la variación del número de ciclos a velocidad constante, siendo 1, 3, 7, 10 y 15 los ciclos adquiridos a una velocidad constante de 10 mVs^{-1} .

Con el objetivo de evaluar siempre la respuesta electroquímica de una superficie limpia, entre cada uno de los experimentos, diferentes probetas fueron empleadas para cada condición experimental, las cuales fueron lijadas hasta grado 1200.

2.2.5 Técnicas de superficie

La superficie fue caracterizada por medio de un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM 5900 con un voltaje de aceleración de 20 kV, además de emplearse una sonda de Ni para la caracterización por EDS. Las micrografías fueron obtenidas por medio de electrones secundarios. El análisis de difracción de rayos X (XRD), se llevó a cabo en un equipo Rigaku Ultima IV empleando una radiación de Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) con un barrido de $2\theta=15^{\circ}$ hasta $2\theta=80^{\circ}$.

2.3 Efecto del potencial anódico en la formación de la pátina

Para la segunda sección se realizó la formación potencioestática de una capa de productos de corrosión sobre la aleación base Cu, la cual fue caracterizada por medio de técnicas electroquímicas y de superficie.

2.3.1 Técnicas Electroquímicas

La formación de la pátina se realizó por medio de un potenciostato Autolab PGSTAT 205, en una celda electroquímica de 3 electrodos, anteriormente descrita (sección 2.1.1), aplicando un potencial de 200, 400 y 600 mV durante 30 minutos cada uno, adquiriéndose datos de corriente cada 0.01 segundos.

El electrolito empleado para la formación de la pátina fue una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura ambiente.

La pátina fue caracterizada por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); esta técnica se llevó a cabo en un potenciostato Autolab PGSTAT 205, en una celda de tres electrodos, a potencial de circuito abierto. El barrido de frecuencia empleado fue desde 10⁵ Hz hasta 10⁻² Hz, con una perturbación sinusoidal de 10 mV/rms y una adquisición de 10 puntos por década. También para la caracterización electroquímica de la pátina, se aplicó la técnica de ruido electroquímico (ENM), la cual se llevó a cabo al OCP, en una celda electroquímica de 3 electrodos. Las series de tiempo de potencial y corriente fueron adquiridas con la ayuda de un potenciostato Autolab PGSTAT 205 adquiriéndose 1024 puntos cada 0.5 segundos. El electrolito empleado para la caracterización electroquímica consistió en aproximadamente 100 ml de una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura ambiente.

2.3.2 Técnicas de Superficie

La superficie fue caracterizada por microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La morfología superficial y caracterización elemental se realizó por medio de un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM 5900 empleando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las micrografías fueron obtenidas por medio de electrones secundarios. El análisis de difracción de rayos X, se llevó a cabo en un equipo Rigaku Ultima IV empleando una radiación de Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) con un barrido de $2\theta=25^{\circ}$ hasta $2\theta=80^{\circ}$.

2.4 Efecto del tiempo en la respuesta de la pátina formada en una aleación cuaternaria base Cu

En esta sección se estudió la influencia del tiempo de polarización a largo plazo en la aleación cuaternaria base Cu expuestas a un entorno arqueológico simulado. Las probetas fueron polarizadas de manera constante a 200 mV durante 0.5, 1, 10, 120, 240, 360 y 480 horas. Las pátinas formadas fueron caracterizadas por medio de EIS, ENM, XRD y microscopia óptica.

2.4.1 Técnicas electroquímicas

Una vez que las pátinas han sido formadas por medio de polarización constante se procede a la caracterización electroquímica por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la cual se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos (sección 2.1.1) con la ayuda de un potenciostato Autolab PGSTAT 205, aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV/rms, con un barrido de 10^5 Hz hasta 10^{-2} Hz y adquiriéndose 10 puntos/década. Para la técnica de ruido electroquímico se adquirieron series de tiempo de potencial y corriente, adquiriendo un total de 1024 puntos registrando los datos cada 0.5s. Ambas técnicas se realizaron al OCP en una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura ambiente.

2.4.2 Técnicas de superficie

La caracterización por medio de Difracción de Rayos X (XRD) se realizó en un equipo Rigaku Ultima IV empleando una radiación de Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) con un barrido de $2\theta=10^{\circ}$ hasta $2\theta=75^{\circ}$.

Una vez concluida con la caracterización de las probetas de la aleación base Cu moderna, se procedió con el estudio del material arqueológico. El método experimental empleado se describe a continuación.

2.5 Caracterización de material arqueológico

En esta sección se realizó la caracterización electroquímica y superficial de piezas de material arqueológico real pertenecientes a diferentes yacimientos de la península ibérica. Las piezas empleadas muestran diversa cronología ya que son piezas que pertenecen a contextos que se asocian a ocupamientos que van desde el siglo III a.c. hasta el siglo XIII d.c. Siendo estos ubicados en diferentes regiones de la península ibérica como Extremadura y Castilla-La Mancha.

2.5.1 Técnicas de superficie

Las probetas fueron caracterizadas por medio de microscopia óptica de barrido (SEM) además de determinarse su composición elemental por EDS. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900 con un voltaje de aceleración de 20 kV. La capa de productos de corrosión fue caracterizada por medio de difracción de rayos X (XRD) en un equipo Rigaku Ultima IV con una radiación de Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) y realizando un barrido desde $2\theta=10^{\circ}$ hasta $2\theta=80^{\circ}$.

2.5.2 Técnicas electroquímicas

El comportamiento electroquímico de las probetas fue determinado por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), ruido electroquímico (ENM) y voltametría cíclica (CV) empleando un potenciostato Autolab PGSTAT 205 y una

configuración de tres electrodos (sección 2.1.1). El electrolito empleado consistió en una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura ambiente.

Para espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizó a OCP con un barrido en frecuencia de 10⁵ Hz hasta 10⁻² Hz, aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV/rms, adquiriendo 10 puntos/década. Mientras que para ruido electroquímico (ENM) se adquirieron series de datos de 1024 puntos cada 0.5s. Para la técnica de voltametría cíclica (CV) se realizó el barrido de potencial de 1500 mV hasta -1500 mV comenzando en dirección anódica a partir del OCP, con una velocidad de 5 mVs⁻¹, la cual fue reportada por Souissi y Ben Channouf et al. [10,35]

2.6 Resumen del método experimental

A continuación se muestra un resumen del método experimental así como de las técnicas empleadas. Con el afán de una clara descripción y proporcionar la información de manera concreta, se ha realizado un diagrama de flujo junto a una tabla con las condiciones relevantes empleadas para cada sección experimental de este trabajo.

La Figura 17 muestra el diagrama de flujo de la experimentación realizada para la caracterización electroquímica y superficial de las aleaciones modernas base Cu. Mientras que en la Tabla 2 se muestran las técnicas empleadas con sus respectivos parámetros. El electrolito empleado para todas las técnicas electroquímicas fue una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ mientras que los potenciales fueron medidos respecto a un electrodo de calomel (SCE).

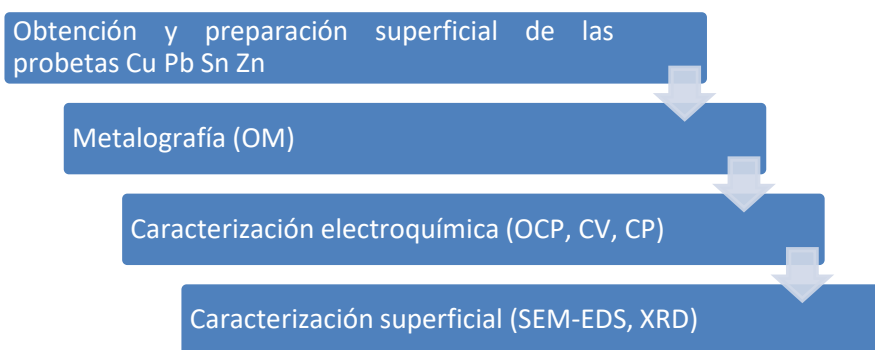


Figura 10 Diagrama de Flujo del método experimental seguido durante la caracterización electroquímica y superficial de las probetas de la aleación cuaternaria base Cu

Tabla 2 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.2

	Técnica		Equipo	Observaciones
Técnicas de superficie	Microscopía Óptica (OM)		Epivert Leitz + cámara Olympus	Lijado hasta grado 1200, pulido con pasta de diamante y ataque con 20 ml NH ₄ O ₄ , 20 ml H ₂ O y 20 ml H ₂ O ₂ al 3%.
	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)		JEOL JSM 5900	20 kV
	Difracción de Rayos X (XRD)		Rigaku Ultima IV	Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) 2 θ =15° hasta 2 θ =80°
Técnicas electroquímicas (0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃)	Potencial de circuito abierto (OCP)		Autolab 205 (Software Nova 2.1)	Se adquirieron datos de potencial cada 0.1 s durante 30 minutos.
	Voltametría (CV)	Cíclica	Autolab 205 (Software Nova 2.1)	Velocidad de barrido 1,5,7,10,y 15 mVs ⁻¹ Número de ciclos 1, 3, 7,10 y 15 ciclos obtenidos a 10 mVs ⁻¹ Barrido de -1600 mV a 1600 mV a partir de OCP en dirección anódica
	Curvas de polarización (CP)		Autolab 205 (Software Nova 2.1)	Barrido desde – 400 mV hasta 1600 mV, a una velocidad de 10 mVs ⁻¹ [35]

En la Figura 18 se muestra el diagrama de flujo empleado para el desarrollo y caracterización de la capa de productos de corrosión generada a diversos potenciales de formación, sección 2.2. La Tabla 2 muestra los parámetros empleados para dicha caracterización. Por otra parte, la Figura 19 resume el método experimental seguido para la sección 2.3 donde se estudió el efecto del tiempo en la corrosión de aleaciones base cobre sometidas a un contexto arqueológico simulado; los parámetros empleados de las técnicas de caracterización se muestran en la Tabla 3. El método experimental seguido para la caracterización del material arqueológico se resume en la Figura 20, mientras que los parámetros empleados se muestran en la Tabla 4.

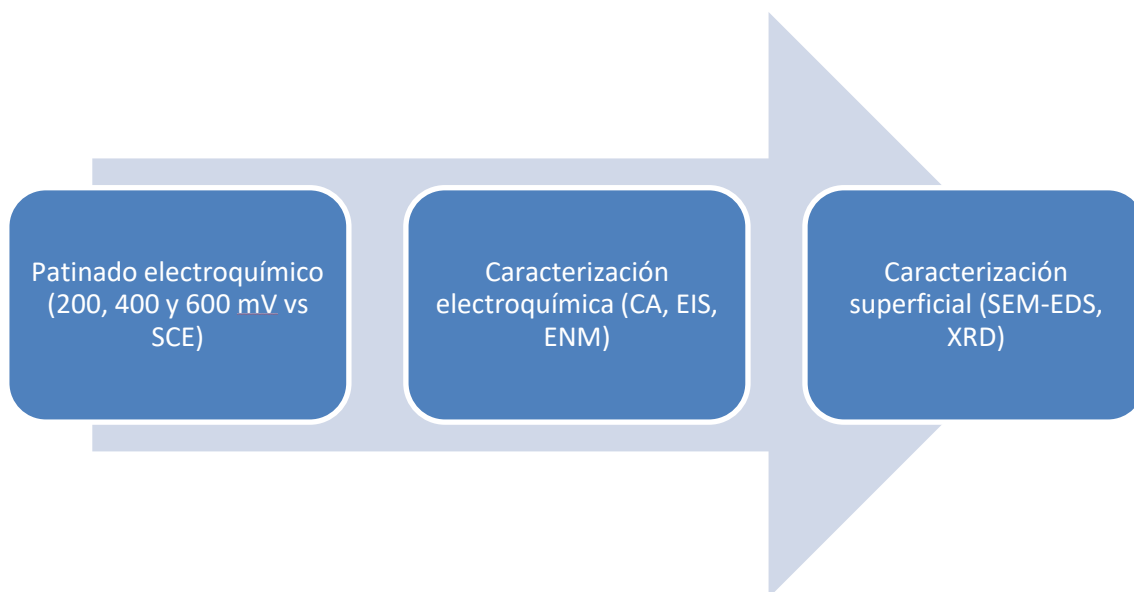


Figura 11 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para determinar la influencia del potencial anódico en la capa de productos de corrosión formada

Tabla 3 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.3

	Técnica	Equipo	Observaciones
Técnicas de superficie	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	JEOL JSM 5900	20 kV
	Difracción de Rayos X (XRD)	Rigaku Ultima IV	Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) $2\theta=25^{\circ}$ hasta $2\theta=80^{\circ}$
Técnicas electroquímicas (0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃)	Cronoamperometría (CA)	Autolab 205	PGSTAT Aplicación de 200, 400 y 600 mV durante 30 min. Datos adquiridos cada 0.1s Celda tres electrodos SCE
	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	Autolab 205	PGSTAT Barrido de $10^5 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$ 10 puntos /década OCP Celda tres electrodos SCE
	Ruido Electroquímico (ENM)	Autolab 205	PGSTAT Series de tiempo potencial y corriente 1024 puntos, adquiridos 0.5s Celda tres electrodos, SCE

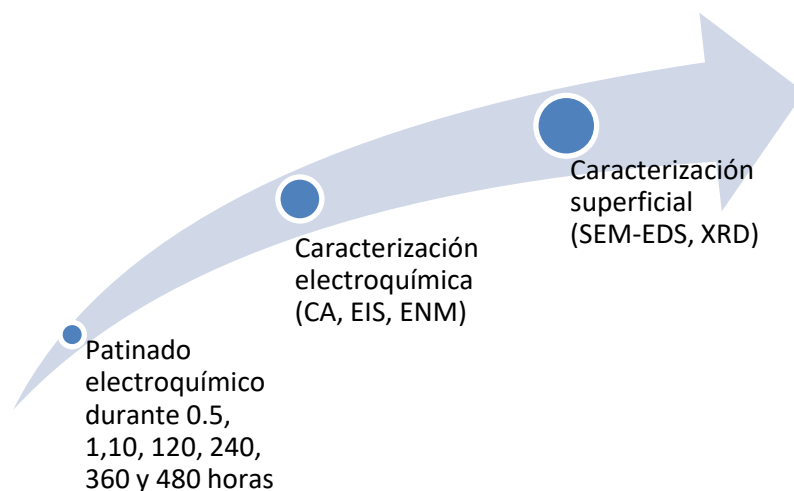


Figura 12 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para determinar la influencia del tiempo a corto y mediano plazo en la corrosión de aleaciones base Cu

Tabla 4 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección experimental 4.4

	Técnica	Equipo	Observaciones
Técnicas de superficie	Difracción de Rayos X (XRD)	Rigaku Ultima IV	Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) $2\theta=10^{\circ}$ hasta $2\theta=75^{\circ}$
Técnicas electroquímicas (0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃)	Patinado electroquímico	Fuente de corriente directa	Aplicación constante de 200 mV vs SCE durante 1 a 10 horas y durante 120, 240, 360 y 480 horas Celda tres electrodos SCE
	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	Autolab 205 PGSTAT	Barrido de $10^5 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$ 10 puntos/década OCP Celda tres electrodos, SCE
	Ruido Electroquímico (ENM)	Autolab 205 PGSTAT	Serie de tiempo potencial y corriente 1024 puntos, adquiridos 0.5s Celda tres electrodos SCE
Microscopia Óptica	Observación de la superficie	Microscopio estereoscópico	Observación de la pátina formada en superficie

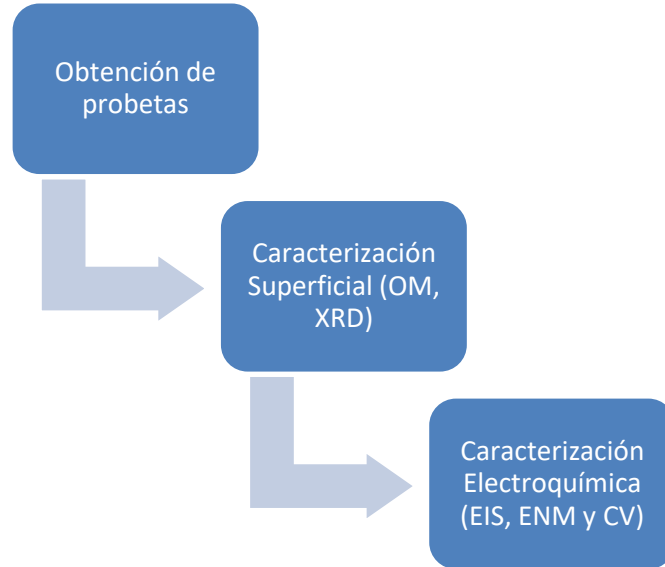


Figura 93 Diagrama de Flujo del método experimental seguido para la caracterización electroquímica y superficial de probetas arqueológicas reales

Tabla 5 Resumen de técnicas y parámetros aplicados para la sección 4.5

	Técnica	Equipo	Observaciones
Técnicas de superficie	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	JEOL JSM 5900	20 kV
	Difracción de Rayos X (XRD)	Rigaku Ultima IV	Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.596 \text{ \AA}$) $2\theta=10^{\circ}$ hasta $2\theta=80^{\circ}$
Técnicas electroquímicas (0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	Autolab PGSTAT 205	Barrido de $10^5 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$ 10 puntos /década OCP Celda tres electrodos SCE
	Ruido Electroquímico (ENM)	Autolab PGSTAT 205	Series de tiempo potencial y corriente 1024 puntos, adquiridos 0.5s Celda tres electrodos, SCE
	Voltametría Cíclica (CV)	Autolab PGSTAT 205	Velocidad de barrido 5 mVs^{-1} Número de ciclos 1 ciclo Barrido de -1500 mV a 1500 mV a partir de OCP en dirección anódica Celda tres electrodos, SCE

Capítulo 3

3. Resultados

3.1 Caracterización general de la aleación cuaternaria base Cu

Las probetas de la aleación cuaternaria base Cu fueron caracterizadas de forma electroquímica, morfológica y composicional, para determinar la respuesta que exhibían en el medio arqueológico artificial propuesto, siendo éste, la disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura ambiente.

3.1.1 Caracterización Electroquímica de la aleación cuaternaria moderna base Cu

En primera instancia, la respuesta electroquímica de la aleación cuaternaria base Cu expuesta a un medio arqueológico artificial, fue determinada por medio de la variación del potencial de circuito abierto y posteriormente por medio de voltametría cíclica. En la Figura 21 se muestra el efecto del tiempo en el potencial de circuito abierto (OCP) para la aleación base Cu inmersa en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 7.

La probeta de Cu-Pb-Sn-Zn muestra un OCP con una ligera tendencia anódica al inicio de la inmersión, la cual cambia hacia una pendiente catódica que se mantiene a lo largo del tiempo total de inmersión, alcanzando un potencial mínimo de -120 mV hacia el final de la prueba, además de exhibir la presencia de transitorios de baja amplitud. La respuesta del OCP se relaciona con los diversos procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la superficie de la probeta, Bastos et al. [88] observó un comportamiento similar para un latón expuesto a agua de mar en condiciones anaeróbicas, asociando el comportamiento de la primer parte del OCP con el proceso de disolución del Zn seguido de la redeposición de átomos de Cu y la formación de los diversos productos de corrosión. Por otra parte Souissi et al. [10] en el estudio de una aleación cuaternaria arqueológica expuesta a una disolución 0.1 M de NaCl ha reportado un OCP similar al determinado en la aleación cuaternaria moderna, además de que estos valores del potencial de circuito abierto (OCP) concuerdan también con los observados por De Oliveira et al. [63] quien reportó el OCP de una aleación cuaternaria de Cu durante las primeras fases de inmersión constante en una disolución 0.01 M NaCl.

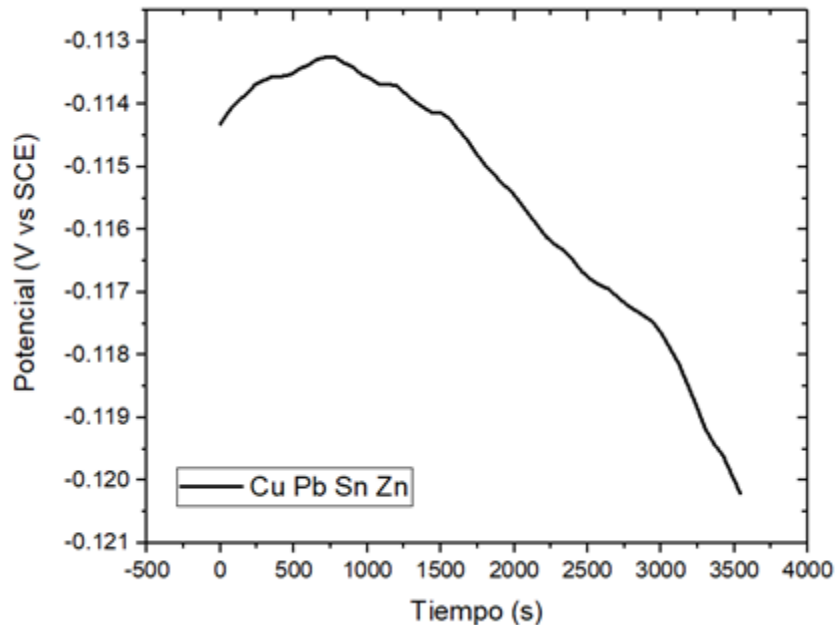
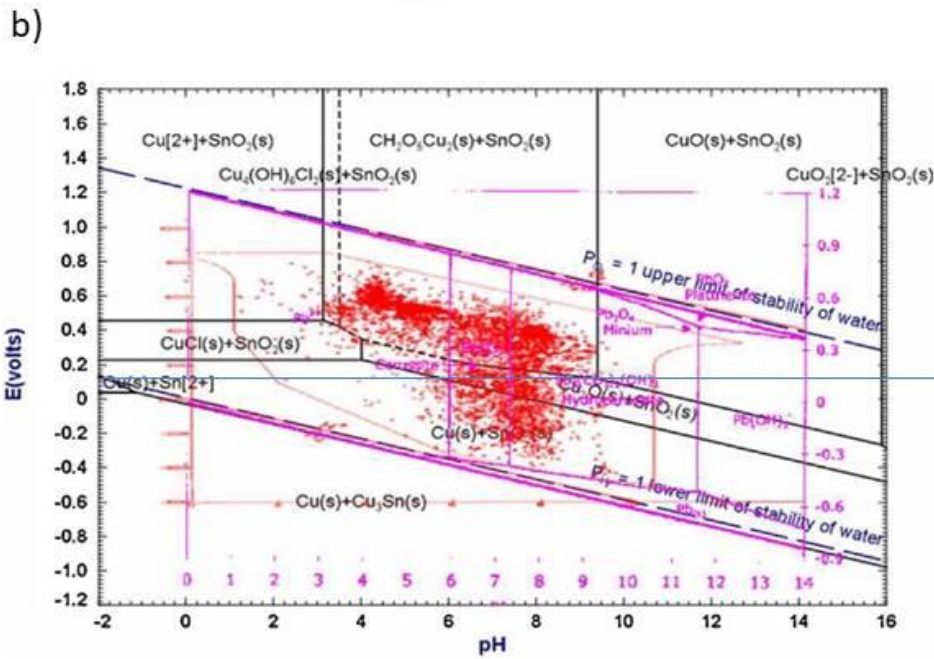
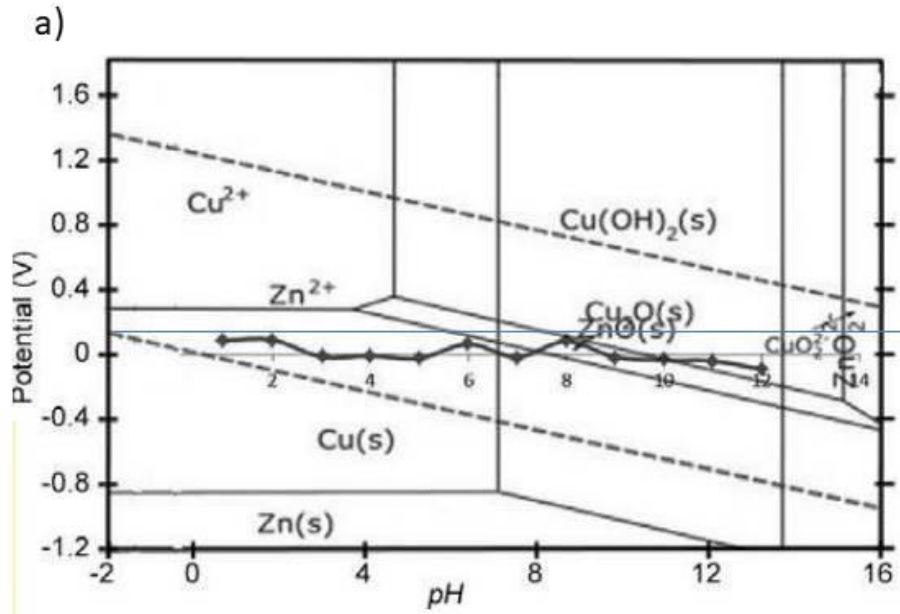


Figura 104 Evolución del OCP de la aleación cuaternaria de Cu en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃

Por medio de la información del potencial de circuito abierto medido y el pH de la disolución (pH=7) los resultados se pueden introducir con el diagrama de Pourbaix. En la Figura 22 a-c, se observan los diagramas asociados a la composición del Cu con los diversos elementos aleantes. Se ha indicado con líneas azules el potencial y el pH determinado. De forma general, en esta figura se observa que la estabilización del potencial se asocia con la formación de una capa pasiva compuesta por los productos de corrosión del Cu, así como los óxidos de los elementos aleantes tal como ha sido reportado por diversos autores [10,60,89] en el estudio de aleaciones base Cu arqueológicas y modernas. De acuerdo al diagrama, Figura 22 (a), a las condiciones determinadas por el potencial de equilibrio, se llevará a cabo la formación de: Cu₂O y ZnO, lo cual concuerda con lo propuesto por Nawaz et al. [90] quien determinó la formación de estos productos en un latón, sin embargo, Alfantazi et al. [60], en el estudio de aleaciones comerciales base Cu, propone para esa región la formación de ZnCl⁺ el cual es un producto inestable que permite la disolución del catión metálico de Zn. Por otra parte, el diagrama 22 (b) indica la formación de Cu₂O y SnO sobre la superficie, lo cual concuerda con lo reportado por Souissi et al. [34] quién indica la formación de dichos productos de corrosión sobre la superficie de bronce arqueológicos expuestos a diferentes iones agresivos. Por otra parte, del diagrama de equilibrio para el Pb, Figura 22 (c), se observa la formación de productos de corrosión del óxido de plomo [91], sin embargo, si el medio presenta NaCl se generará la formación de PbCl₂ [92].



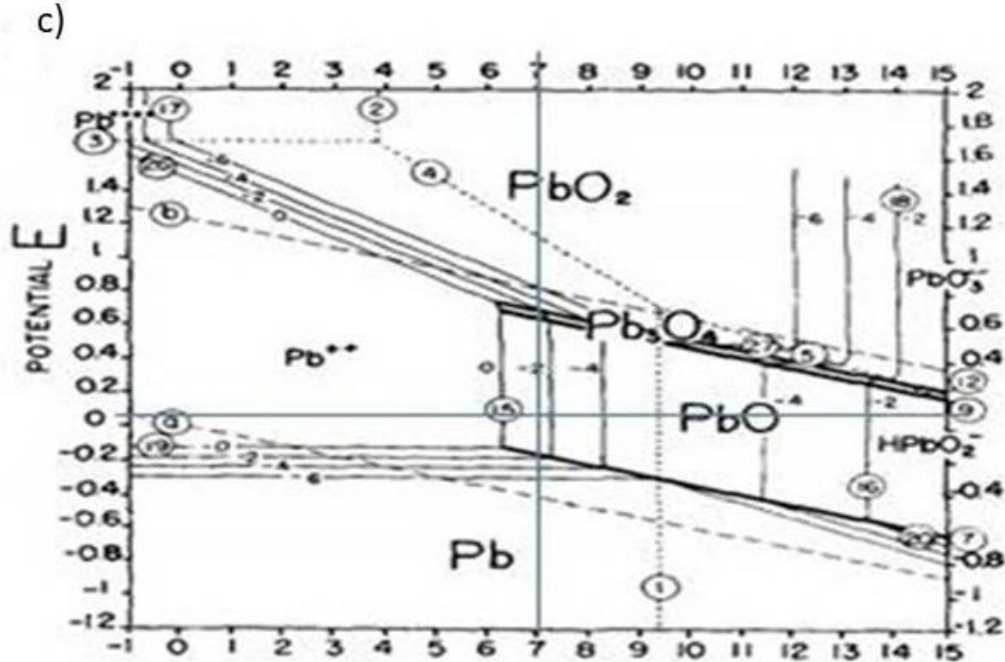
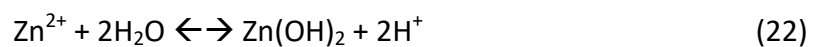
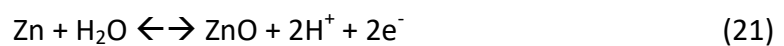
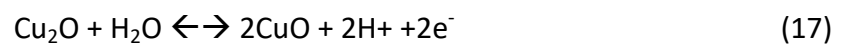
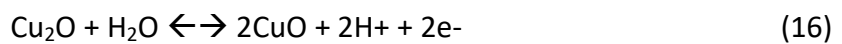
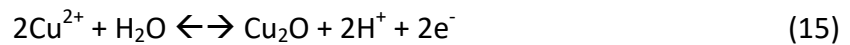
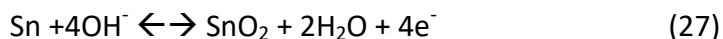
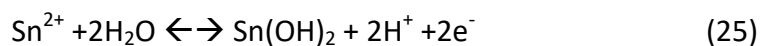


Figura 115 Diagrama E-pH superpuesto de (a) Cu y Zn, (b) Cu-Sn y (c) Pb inmerso en solución acuosa [90, 91, 93]

En cuanto al mecanismo de corrosión, los procesos seguidos para la formación de la capa de productos de corrosión son descritos por medio de las siguientes ecuaciones [10, 88, 60, 89-90,92,94]:





Los mecanismos de reacción anteriormente mostrados, son los asociados al proceso de formación de la capa de óxidos de acuerdo a los diagramas E-pH. Posteriormente, estos mecanismos serán validados por medio de la formación de la pátina en la aleación cuaternaria y la caracterización de los productos de corrosión por difracción de rayos X.

3.1.2 Voltametría Cíclica

La caracterización voltamétrica de la aleación cuaternaria se realizó por medio de voltametría cíclica, determinándose su voltamograma característico, la influencia del número de ciclos y de la velocidad de barrido en la respuesta electroquímica del sistema. Las probetas empleadas fueron sometidas a una preparación superficial por medio de abrasión mecánica hasta grado 1200, posteriormente se realizaron los procedimientos de limpieza habituales como son el enjuagar en agua destilada y desengrasar con alcohol etílico, secándose bajo un chorro de aire caliente. El tiempo entre la preparación superficial y la inmersión en el electrolito de trabajo fue menor a 3 minutos.

En la Figura 23, se muestra el voltamograma obtenido para la aleación cuaternaria de Cu-Pb-Sn-Zn empleando una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} . El voltamograma fue adquirido polarizando la muestra en dirección anódica a partir de -1600 hasta 1600 mV vs SCE y después cambiando la dirección de barrido en sentido catódico hasta finalizar el barrido en -1600 mV . Los resultados obtenidos muestran la existencia de 2 picos anódicos, presentándose para el pico 1a, un incremento de densidad de corriente el cual forma un hombro que conlleva a un pico 1a alrededor de -350 y -200 mV con una intensidad de 750 nAcm^{-2} . Por otra parte, el pico 2a se presenta en 200 mV , con una intensidad de 6 mAcm^{-2} , respectivamente. Posteriormente, el potencial alcanza su máximo determinado en 1600 mV y cambia de dirección hacia un sentido catódico mostrando una región de histéresis hasta obtener el primer pico catódico 1c a un potencial de -580 mV y una densidad de corriente de -13.34 mAcm^{-2} , conforme el barrido catódico continua se obtiene el pico 2c a un potencial de -1150 mV y una corriente de -2.54 mAcm^{-2} .

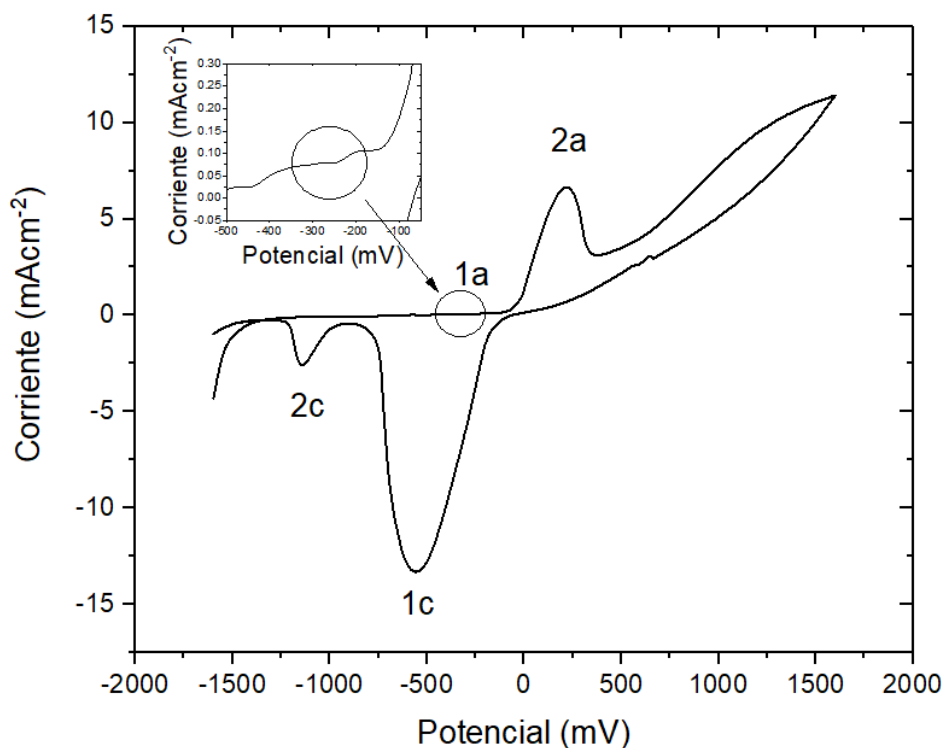


Figura 16 Voltamograma obtenido de la aleación cuaternaria de Cu Pb Sn Zn inmerso en una solución de 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con pH 7, obtenido a 1 mVs⁻¹

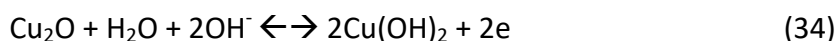
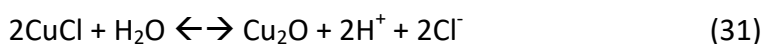
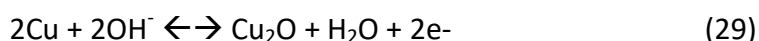
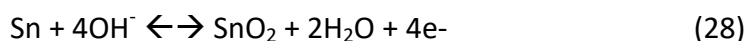
Los picos anódicos determinados durante el barrido de potencial realizado en la probeta Cu-Pb-Sn-Zn, Figura 23, pueden atribuirse a la formación de productos de corrosión de estaño y cobre, de acuerdo a Souissi et al. [11] quién reportó el comportamiento voltamétrico de una aleación moderna Cu-10Sn el pico “1a” puede ser asociado a la oxidación de plomo y estaño respectivamente, además de la formación del producto SnOHCl_xH₂O [11,95], dichos resultados concuerdan también con lo observado con Dos Santos et al. [95] quién reporta el comportamiento electroquímico de un bronce Cu-11Sn inmerso en agua de mar. Por otra parte, un comportamiento similar al del pico “2a” ha sido observado por diversos autores en el estudio de bronce comerciales expuestos a agua de mar [95], bronce arqueológicos con inhibidores [52], bronce cuaternarios [12] y bronce modernos expuestos a Na₂SO₄ [53] quienes atribuyen la presencia del pico 2a con el efecto sinérgico de la oxidación del Cu y Sn que conllevan a la formación de CuCl, CuCl², SnCl₂ y SnCl₄ [12,52-53,95].

Las curvas de reducción de capas de óxidos formados en aleaciones base Cu arqueológicas y modernas han sido obtenidas por diversos autores [10,11-12,53,95-96], estas curvas muestran características similares a los picos obtenidos “1c” y “2c” observados para la aleación cuaternaria, estos picos se relacionan con la reducción de los

productos de corrosión de cobre y estaño tal como lo son el Cu_2O , CuCl_2 y SnO_2 , mientras que el incremento de la densidad de corriente para potenciales negativos mayores a -1500 mV se relaciona con el proceso de evolución de hidrógeno.

El estudio del proceso anódico de aleaciones base Cu ha sido realizado por diversos autores siendo algunos de ellos el trabajo reportado por Souissi et al. [95] en un bronce moderno expuesto a NaCl, mientras que Sidot et al. [53] observó dicho proceso en una probeta expuesta a Na_2SO_4 . Por otra parte, el proceso de disolución en bronce históricos ha sido reportado por Robbiola et al. [97] quien realizó el estudio de pátinas naturales formadas sobre patrimonio escultórico. Mientras tanto, Bozzini et al. [98] empleó técnicas de análisis superficial en conjunto con técnicas electroquímicas para el estudio del proceso de disolución anódica en bronce arqueológicos. Finalmente, Muller et al. [99] ha estudiado el proceso de formación de la pátina en una aleación Cu-10Sn, dichos autores han observado un comportamiento similar durante el proceso de disolución atribuyendo el proceso anódico al fenómeno de disolución selectiva del cobre en el electrolito, siendo este fenómeno conocido como decuprificación. Por lo tanto, el mecanismo de degradación presente en las probetas de la aleación base Cu empleadas se encuentra asociado con la decuprificación.

Los mecanismos de corrosión identificados en la voltametría cíclica se representan por medio de las ecuaciones (28) a (34), las cuales han sido propuestas para diversos sistemas, por ejemplo para un latón expuesto a agua de mar por Bastos et al. [88], para un cobre en una disolución de NaCl cerca de un pH neutro por Bianchi et al. [89] y Otmacic et al. [100] y para un bronce arqueológico por Souissi et al. [10], estos mecanismos han sido empleados dado que la voltametría de la aleación cuaternaria muestra los procesos de oxidación de dichos elementos:



Con el objetivo de validar los mecanismos de corrosión descritos se realizará la caracterización de los productos de corrosión formados por medio de la técnica de difracción de rayos X, la cual se discutirá posteriormente en la sección 3.1.8.

La caracterización electroquímica realizada por medio de la adquisición del OCP y la voltametría cíclica muestra que la aleación cuaternaria genera productos de corrosión estables que disminuyen la tasa de las reacciones electroquímicas llevadas a cabo sobre la superficie. Por otra parte, el comportamiento exhibido por la probeta moderna es similar al reportado para materiales arqueológicos. El mecanismo de corrosión determinado muestra la formación de productos de corrosión que ofrecen protección al sustrato metálico, además de exhibir una composición similar a la presentada en materiales arqueológicos reales. Los resultados adquiridos por ambas técnicas concuerdan además de coincidir con lo reportado en la literatura.

3.1.3 Influencia de la velocidad de barrido

Las voltametrías fueron realizadas desde -1600 mV hasta 1600 mV vs SCE comenzando con el sentido anódico, para probetas de diferente composición inmersas en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con pH 7, la velocidad de barrido fue modificada siendo 1, 5, 7, 10, y 15 mVs⁻¹. La superficie fue preparada con papel abrasivo hasta grado 1200, con el objetivo de mantener expuesta una superficie nueva los óxidos se removieron por abrasión mecánica antes de la obtención de cada curva, sin embargo, se empleó una probeta diferente para cada velocidad de barrido. En la Figura 24 se muestran los resultados obtenidos en función de la velocidad de barrido.

De forma general, los voltamogramas obtenidos para la aleación base Cu, presentan cambios en los picos determinados, siendo evidente el incremento de la densidad de corriente obtenida, además del desplazamiento de los picos hacia potenciales anódicos o catódicos según sea la rama observada.

En el voltamograma de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, Figura 25, el pico 2a exhibe un incremento en la intensidad de pico partiendo de 3.76 mAcm⁻² hasta 9.90 mAcm⁻² y un desplazamiento del potencial del mismo en dirección anódica desde 190 mV hasta 720 mV, aunado a esto, el incremento de la velocidad de barrido genera un cambio en la respuesta electroquímica del óxido, ya que la región posterior a 400 mV vs SCE muestra un comportamiento lineal a velocidades posteriores a 5 mVs⁻¹. En el sentido catódico, se observa el desplazamiento de los picos catódicos hacia potenciales más negativos siendo evidente el cambio en el pico "1c", el cual parte de -570 mV hasta -1140 mV con una intensidad de -8.36 hasta -15.82 mAcm⁻². Además, a partir de la velocidad de barrido de 7 mVs⁻¹ el pico "2c" se traslapa con el "1c", manteniéndose este comportamiento a

velocidades superiores, por lo que la velocidad de barrido influye en la respuesta electroquímica, dicha influencia será discutida a continuación.

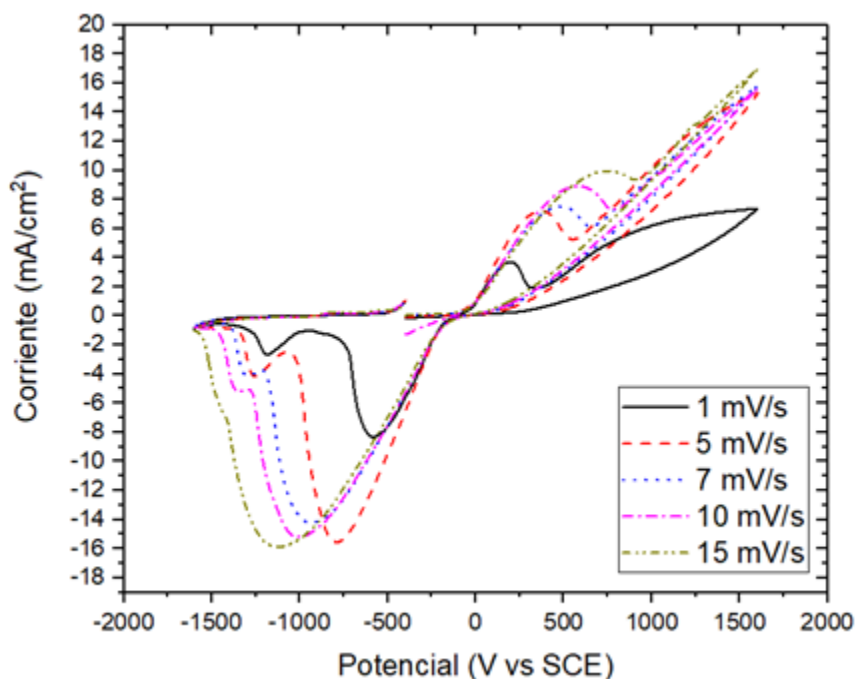


Figura 17 Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento electroquímico de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃, pH 7

Con base en los resultados obtenidos de la voltametría cíclica, Figura 25, se observa que la densidad de corriente de los picos anódicos y catódicos (I_{pa} e I_{pc}) además de los potenciales de pico (E_{pa} y E_{pc}) aumentan conforme se incrementa la velocidad de barrido desplazándose hacia valores más positivos para el caso anódico y negativos para los procesos de reducción. Si se grafica la intensidad de pico (I_p) y el potencial de pico (E_p) respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se observa un comportamiento lineal, el cual se muestra en la Figura 25 a-b.

La relación lineal exhibida por la intensidad de pico, mostrada en la Figura 25, es similar a la reportada por Zanello et al. [101] quién indica que este comportamiento evidencia que el proceso llevado a cabo en la superficie está controlado por difusión, la cual se encuentra relacionada con la adsorción de moléculas en la superficie del electrodo, sin embargo, dado que la pendiente de la recta adquirida no cruza por el origen, también se encuentra evidenciada una contribución por transferencia de carga. Además, de acuerdo a lo reportado por el mismo autor, la pendiente de la recta obtenida provee información acerca del coeficiente de difusión y de los procesos redox llevados a cabo sobre la superficie de la probeta [101].

Por otra parte, Souissi et al. [10] en el estudio voltamétrico de un bronce arqueológico binario también determinó la existencia de una relación lineal de la corriente de pico (i_p) respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, este comportamiento también fue observado por el mismo autor en un bronce moderno [11] además de ser verificado por Channouf et al. [35] para bronce arqueológicos. Finalmente esta relación lineal corresponde con el modelo teórico propuesto por Devilliers et al. [102], los resultados obtenidos de la variación de la velocidad de barrido en el bronce cuaternario son similares a los reportados por los autores anteriormente citados, los cuales asocian este comportamiento con el crecimiento de la capa de óxidos indicando que el crecimiento de la pátina sigue el modelo denominado como “pore resistance model” propuesto por Müller [103]. Este modelo se basa en que el crecimiento de la capa de productos de corrosión sobre la superficie continúa formando pequeñas porosidades, el modelo indica que la formación de la pátina presenta un control por difusión. Dicho mecanismo de control ha sido observado por diversos autores en el estudio de bronce [6, 10, 11, 35, 60], además de sistemas donde se encuentran presentes iones de Cu como es el caso de los trabajos reportados por Shaikh et al. [104] donde emplea un electrodo de carbono vítreo y por Zhang et al. [105], identificando este comportamiento en la electrodeposición de aleaciones Sn-Ag-Cu.

Por otra parte, el comportamiento lineal exhibido por el potencial y la corriente de pico en la rama catódica, se relacionan del mismo modo con un proceso de reducción controlado por difusión, lo cual concuerda con lo reportado por diversos autores tanto en bronce de composición binaria arqueológicos y modernos expuestos a medios con cloruros y contextos de enterramiento [10, 11, 60, 64, 102] así como sistemas que presentan Cu en su composición [104-105].

El desplazamiento del potencial hacia valores más anódicos o catódicos respectivamente, se asocia con un cambio en la tendencia del sistema el cual muestra un comportamiento irreversible [104]. Por otra parte, de acuerdo a Ammeloot et al. [96] quien reportó la caracterización de las capas de óxidos formadas en una aleación Cu-13Sn, y con Millet et al. [106], quien estudio la correlación entre la composición y el comportamiento electroquímico de capas de óxidos de cobre formadas naturalmente, el desplazamiento del potencial en sentido anódico o catódico, tal como ha sido evidenciado en la voltametría cíclica realizada para la aleación cuaternaria, está relacionado con la formación de una capa de óxido, además de evidenciar la presencia de modificaciones sucesivas de la capa de productos de corrosión formadas.

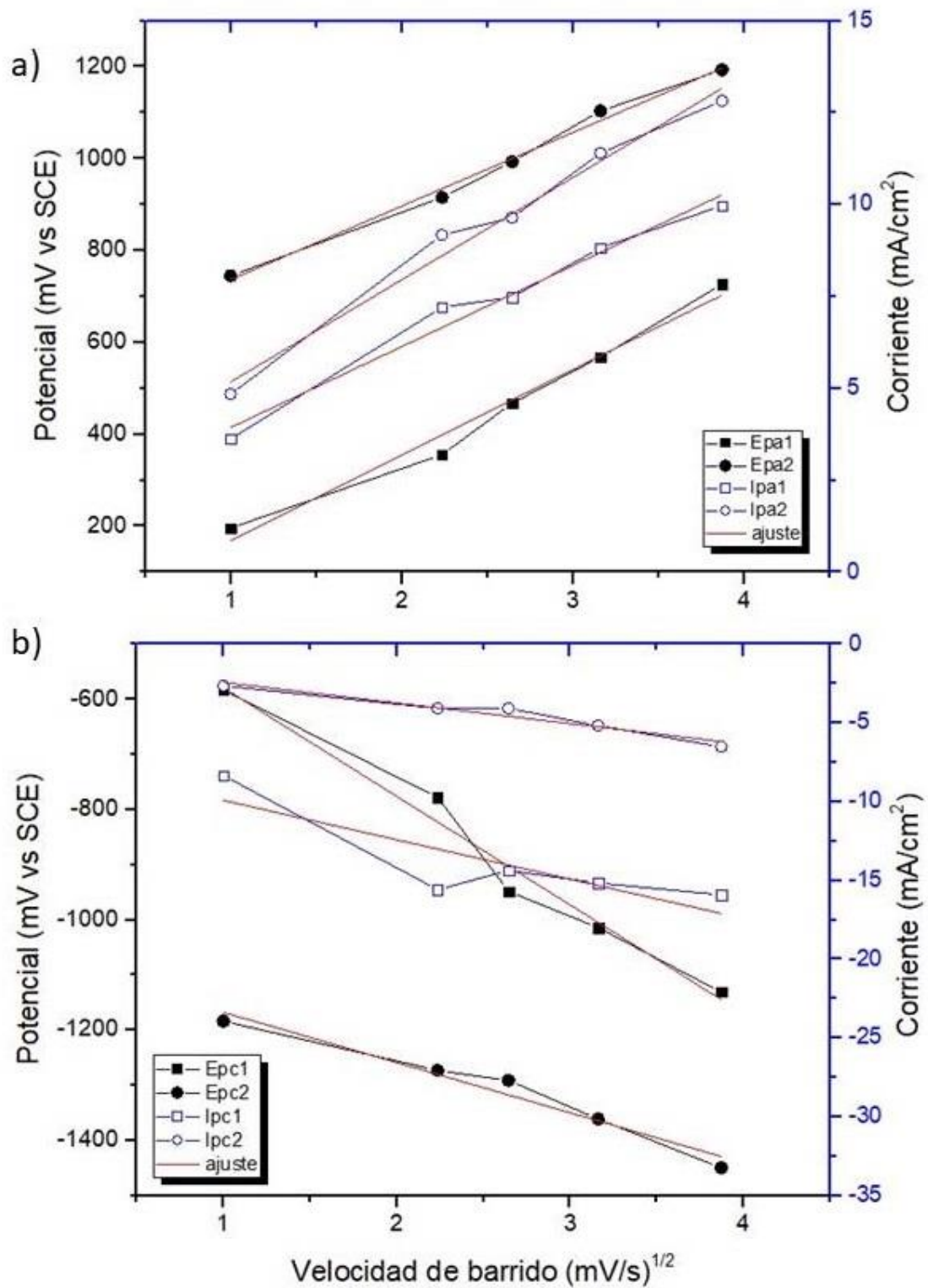


Figura 128 Influencia de la velocidad de barrido respecto al potencial e intensidad de pico en la región anódica para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn

Adicionalmente con el objetivo de determinar la cinética de reacción superficial, la corriente estacionaria (I_{ss}) fue obtenida a diferentes valores de potencial. De acuerdo a Souissi et al. [10] la corriente estacionaria es obtenida para valores de potencial que se encuentran en el rango pasivo de la superficie. Los resultados obtenidos, Figura 26, concuerdan con los obtenidos por Souissi et al. [10] quien determinó una tendencia de crecimiento de la I_{ss} del tipo exponencial para un bronce arqueológico, lo cual se asocia con una baja corrosión superficial ya que presentan un comportamiento lineal para bajas velocidades de barrido, este comportamiento se encuentra relacionado con la cinética de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la superficie [95].

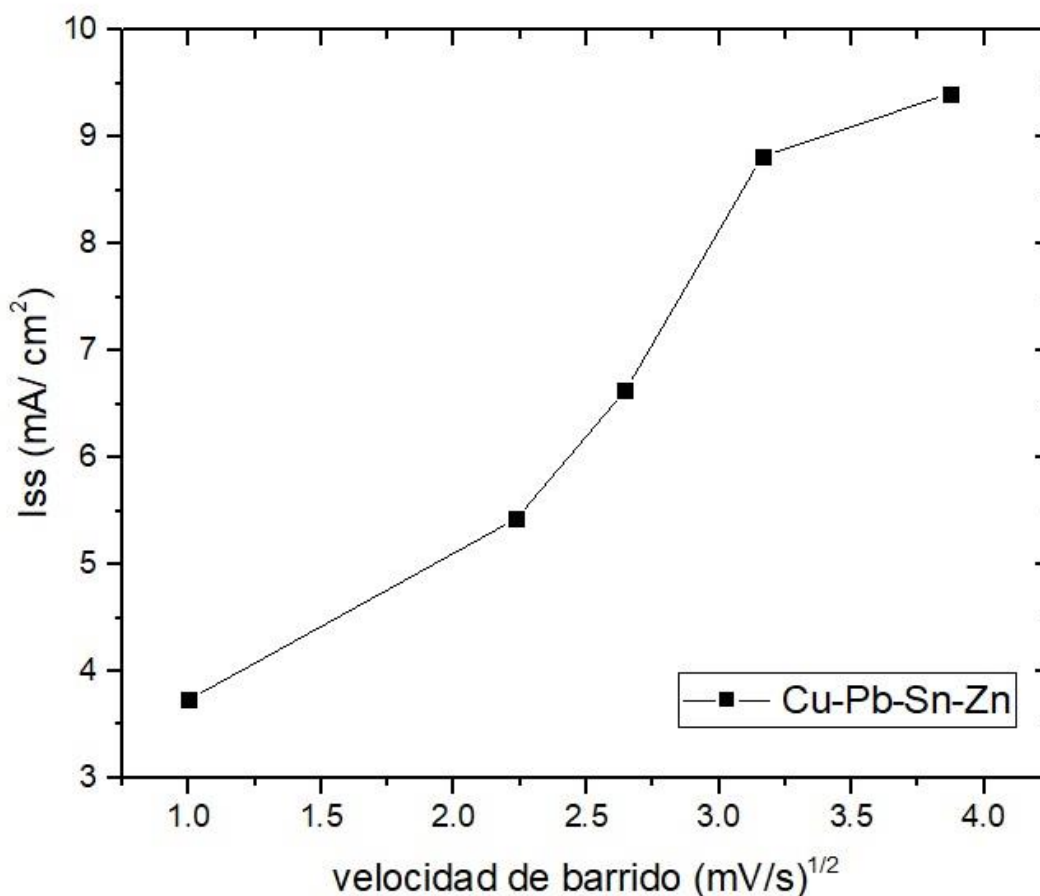


Figura 13 Corriente estacionaria (I_{ss}) de la aleación base Cu respecto a la velocidad de barrido, obtenida a 600 mV

3.1.4 Influencia del número de ciclos a velocidad de barrido constante

El crecimiento de la pátina puede ser investigado por medio de la obtención cíclica de picos anódicos y catódicos. El efecto del número de ciclos en la voltametría cíclica de la aleación cuaternaria base cobre se muestra en la Figura 27. Para este experimento, el voltamograma fue obtenido a una velocidad de 10 mVs^{-1} , dado que el estudio consistía en

determinar el efecto del número de ciclos, se eligió una velocidad de barrido que proporcionara de manera general las características del voltamograma. La Figura 27 muestra los resultados de la aleación cuaternaria de Cu exhibiendo la existencia clara de 2 picos anódicos a -350 mV y 200 mV vs SCE, en la región asociada al pico "2a" se observa que el incremento del número de ciclos genera una ampliación de la región capacitiva, incrementando la histéresis en el cambio de polarización en sentido catódico, mientras que para el pico "1a" se observa una disminución en la intensidad de éste. La región catódica muestra los 2 picos catódicos, anteriormente descritos, a partir del tercer ciclo de polarización el pico catódico "1c" y "2c" se encuentran totalmente traslapados dificultando de este modo su determinación, a partir del tercer ciclo se observa el incremento del potencial de pico catódico hacia valores más negativos.

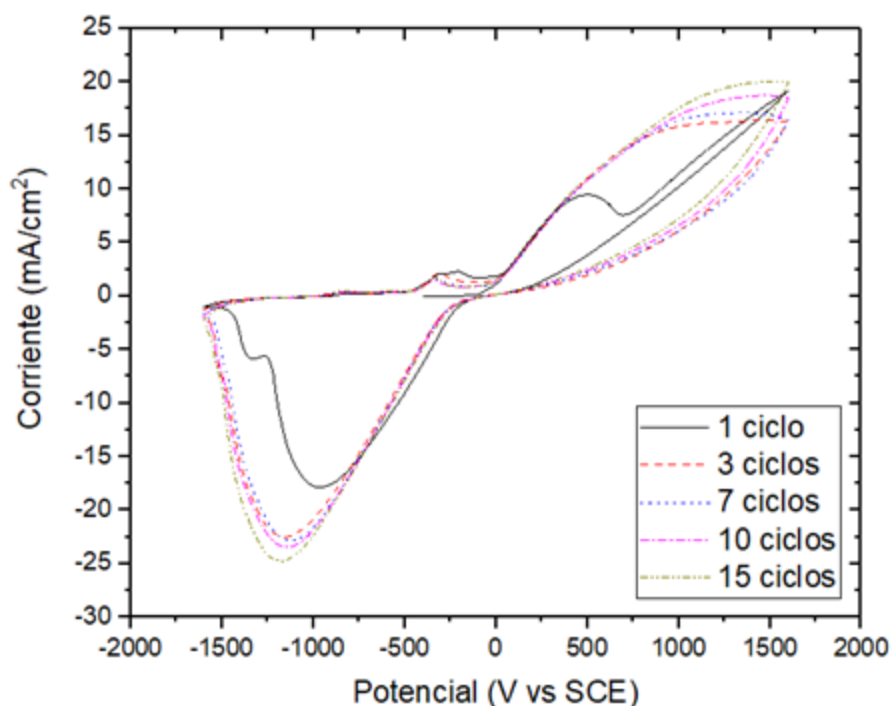


Figura 2014 Influencia de la polarización cíclica en la respuesta electroquímica de la aleación CuZnPbSn en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃, pH 7

La aleación cuaternaria base Cu muestra la disminución de la intensidad del pico 1a, el cual se encuentra asociado a los productos de corrosión del Sn. De acuerdo con los resultados obtenidos por Robbiola et al. [97], en el estudio de pátinas naturalmente formadas en esculturas, el Sn forma productos de corrosión estables para esas condiciones, sin embargo, diversos autores [6, 63, 95] han propuesto que los cationes de Cu pueden difundir a través de los productos de estaño recubriéndolos con una capa de Cu₂O, lo cual disminuirá la intensidad del pico de Sn detectado. Por otra parte, el pico 2a se asocia con la formación de CuCl y Cu₂O. Souissi et al. [10] en su estudio voltamétrico de

un bronce arqueológico, ha evidenciado un incremento de la región de histéresis en la corriente de retorno el cual es similar al observado en la Figura 27, este comportamiento se relaciona con la ineficacia en la reducción de los productos de corrosión formados, lo que conlleva a que el siguiente ciclo de polarización comience sobre una superficie con remanentes de óxidos y no completamente limpia. De acuerdo a lo reportado por el mismo autor [10], los resultados obtenidos indican que tras cada ciclo el proceso anódico se vuelve cada vez más difícil, revelando así la existencia de una pátina protectora sobre la superficie del material.

Los resultados obtenidos por medio de voltametría cíclica indican que el proceso de formación de la capa de productos de corrosión en una aleación cuaternaria base Cu es generado por medio de la disolución anódica de sus componentes, siendo identificadas la formación de productos de corrosión de Sn y Cu. Además se determinó que el sistema es del tipo irreversible. Por otra parte, a partir del comportamiento de los voltamogramas, se observó que la capa de productos de corrosión es estable y ofrece protección al material base. También se determinó que la formación de los productos de corrosión es un proceso controlado por difusión, el cual concuerda con el “pore resistance model”.

3.1.5 Curva de Polarización

Las aleaciones base Cu fueron polarizadas de -400 mV hasta 1600 mV en dirección anódica para determinar la curva de polarización del material, dicha curva fue obtenida en una superficie lijada hasta grado 1200. La curva de polarización indica diferentes parámetros electroquímicos de utilidad como lo son el potencial de corrosión (E_{corr}), la intensidad de corrosión (I_{corr}), el potencial de pasivación (E_{pas}) y la intensidad de pasivación (I_{pas}). La Figura 28 muestra la curva de polarización obtenida para la aleación base Cu. La aleación Cu-Pb-Sn-Zn, presenta una zona de reducción desde -400 mV hasta obtener el E_{corr} -150 mV con una I_{corr} $0.288 \mu Acm^{-2}$. Conforme avanza la polarización en sentido anódico se genera la disolución del material, hasta alcanzar la formación de una primera capa de productos de corrosión alrededor de 100 mV la cual genera una disminución en la intensidad de corriente conllevando a una zona de pasivación. A partir de los 200 mV se presenta una región pasiva la cual perdura hasta los 600 mV donde la evolución de oxígeno se presenta, llevándose a cabo hasta el final de la prueba. Por lo que al realizar la polarización de las probetas de bronce, por encima del potencial de corrosión, se presenta la disolución del material metálico seguido de la deposición y formación de la capa de productos de corrosión, la cual ofrece un nivel de protección evidenciada por la disminución de la densidad de corriente de corrosión.

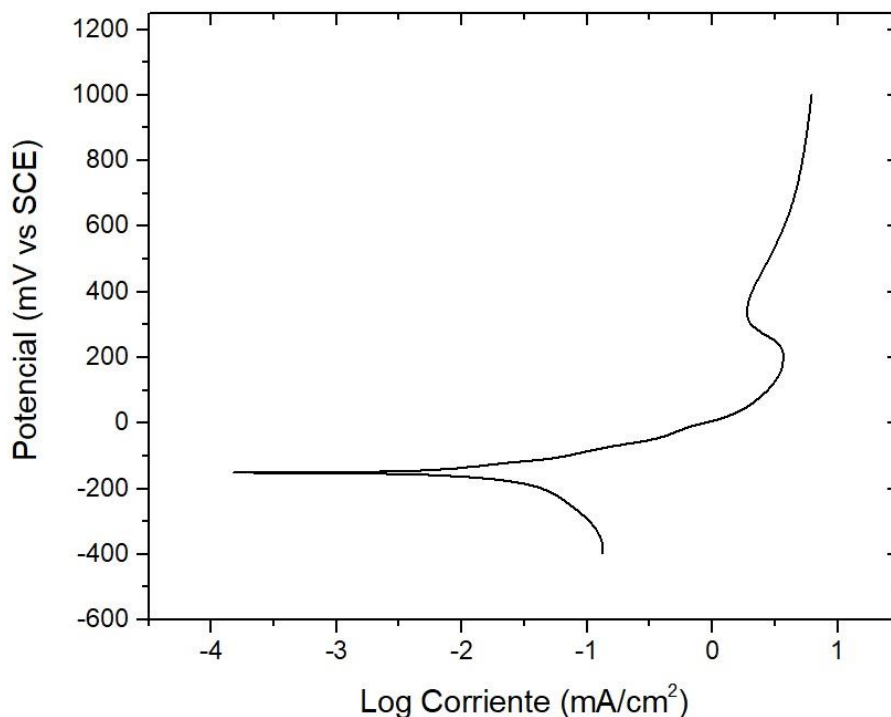


Figura 21 Curva de polarización para la aleación Cu Zn Pb Sn inmersa en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃, pH 7 a temperatura ambiente, 10mVs⁻¹

De forma general, la curva de polarización obtenida es similar a los resultados reportados por Robbiola et al. [6] en el estudio de una aleación Cu-10Sn quien atribuye este comportamiento a la formación de una capa de productos de corrosión con baja conducción. Además Alfantazi et al. [60] en su caracterización de aleaciones modernas base Cu, indica que la curva de polarización presenta un comportamiento del tipo Tafel caracterizado por la proporción lineal del potencial con el logaritmo de la corriente. Al analizar los resultados de la Figura 28, se observa que la aleación presenta la región anódica caracterizada por la disolución metálica por encima del potencial de corrosión, representada por el incremento de la densidad de corriente hasta alcanzar la zona de pasivación [99, 41, 107]. Además por debajo del E_{corr} se presenta la zona de reducción caracterizada por la reacción de reducción de oxígeno [108, 109]. La aleación cuaternaria base Cu muestra la región de reducción a partir de -400 mV hasta el E_{corr} (≈ -150 mV), el cual se encuentra asociado con una densidad de corriente de corrosión de $\log I_{\text{corr}}$ de -3.84 mAcm^{-2} . Por otra parte, al incrementar el potencial por encima del potencial de corrosión, se presenta la disolución metálica caracterizada por la reacción anódica que conlleva la oxidación del catión metálico, la cual perdura hasta un potencial de 100 mV donde se presenta el comienzo de la región de pasivación. Finalmente, a partir de los 350 mV se observa el incremento de la corriente similar al reportado por Alfantazi et al. [60] en el estudio de aleaciones base Cu expuestas a iones cloruro, en el cual asocia este

comportamiento con el rompimiento de la capa de productos de corrosión, que conlleva a una transpasivación y la posterior evolución de oxígeno, alrededor de 600 mV, la cual perdura hasta el final del rango de polarización.

3.1.6 Caracterización metalográfica

La microestructura de la aleación fue estudiada por medio de metalografía. La superficie se preparó por medio de abrasión mecánica empleando papel lija desde grado 80 hasta 1200, siendo posteriormente pulida con alúmina 3 μm , finalmente se atacó químicamente con una solución compuesta por 20 ml NH_4O_4 , 20 ml H_2O y 20 ml H_2O_2 al 3% [87]. La microestructura de las aleaciones es un factor determinante en la respuesta a la corrosión del sistema. En la Figura 29 se muestra la microestructura obtenida para la aleación base Cu, la cual muestra la existencia de una microestructura dendrítica obtenida por fundición de la pieza metálica, donde se observa la existencia de una fase alfa (oscura) y una fase delta (clara) así como la existencia de nódulos de plomo segregados de la matriz.

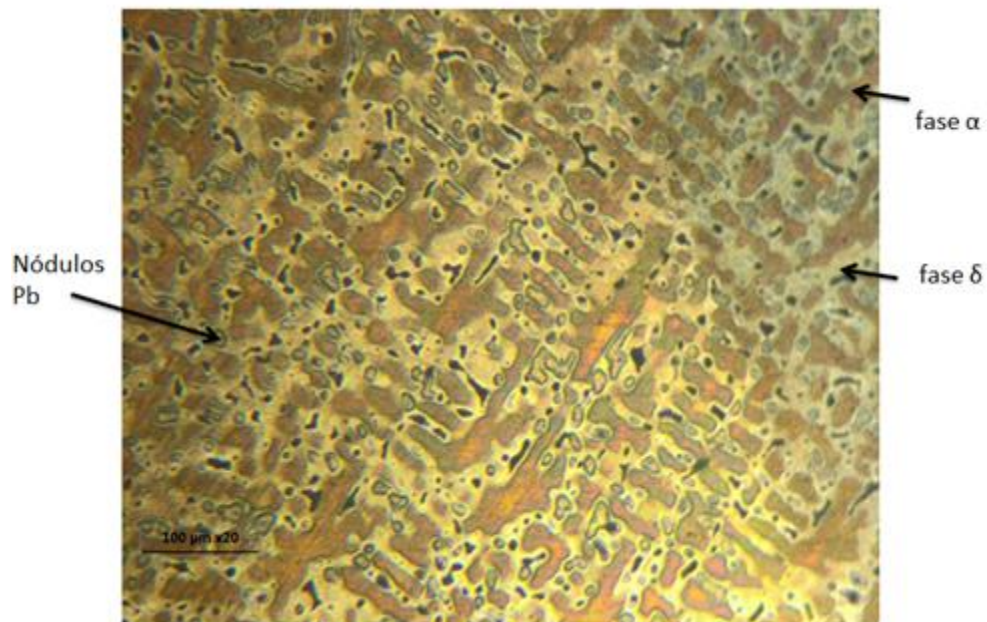


Figura 152 Microestructura obtenida de la aleación Cu Pb Sn Zn, obtenida a 50x

La microestructura determinada para la aleación cuaternaria concuerda con la reportada por diversos autores para broncees arqueológicos [110], púnicos [32], romanos [111] y modernos [29]. También, esta microestructura ha sido reportada por Robbiola et al. [112] y Figueiredo et al. [113] para retratos artísticos griegos y romanos fabricados por fundición.

Por lo tanto, es adecuado el empleo de la aleación moderna Cu-Pb-Sn-Zn ya que de acuerdo a las características metalúrgicas de la aleación empleada muestra una gran similitud con las aleaciones arqueológicas.

3.1.7 Caracterización por EDS aleación base

Con el objetivo de determinar la composición de la aleación, se realizó la caracterización elemental de esta por medio de EDS. La superficie fue preparada por abrasión mecánica hasta conseguir un acabado espejo, posteriormente se realizó el análisis por EDS en un microscopio JEOL FESEM JSM 7600 determinándose la composición de las probetas empleadas, siendo una aleación cuaternaria de Cu compuesta por 85.58% Cu 4.16 % Pb 4.47% Sn y 5.79% Zn.

De acuerdo con Schmidt et al. [87] la aleación Cu-Pb-Sn-Zn se cataloga en el grupo 3 para aleaciones de Cu. Esta clasificación se encuentra basada en el rango de temperatura de solidificación, siendo mayor a 110 °C para el grupo 3.

Por otra parte, Mathis et al. [114] en su estudio del proceso de patinado artificial en bronce arqueológicos pertenecientes a diferentes periodos, determinó composiciones similares a la composición de la aleación cuaternaria empleada en este trabajo para materiales arqueológicos romanos. Además Beldjoudi et al. [5] en un estudio general de las composiciones de diversos bronce arqueológicos indica que la composición de la aleación cuaternaria empleada es representativa de las piezas manufacturadas durante la edad de hierro, siendo esta composición asociada específicamente con las usadas durante el período romano helenístico, además de mostrar una composición similar a la de trabajos artísticos relativamente recientes, siendo estos el monumento de Luis XIV y a Apollon Opéra ambos pertenecientes al siglo XIX [98]. Actualmente, esta aleación suele emplearse con frecuencia en la fundición de piezas de arte exhibiendo una microestructura compuesta por las fases alfa, delta y nódulos de Pb inmersos en la matriz [115].

En resumen, la aleación cuaternaria base Cu empleada muestra una composición y microestructura similares a la de objetos arqueológicos pertenecientes a la edad de hierro. Además, este tipo de aleaciones siguen siendo empleadas actualmente en la fabricación de trabajos artísticos.

3.1.8 Determinación de productos de corrosión por XRD

Una vez determinada la composición y microestructura de la aleación se procedió con la caracterización de los productos de corrosión, para ello se realizó la formación electroquímica de una pátina sobre la superficie de las probetas, por medio de un barrido de potencial de -400 mV hasta 1600 mV con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} . La pátina fue obtenida por medio de un barrido de potencial ya que esto permitirá obtener los diversos productos de corrosión posibles sobre la superficie además de permitir la evolución de los diversos mecanismos de reacción. Por otra parte, la velocidad empleada, permite la formación de una capa de óxidos más protectores debido a su mayor espesor ($1.77 \mu\text{m}$ obtenido por EIS) lo cual facilitará su posterior caracterización morfológica.

Los productos de corrosión fueron caracterizados en un equipo Rigaku Thin films realizando un barrido de 10° a 75° . Los resultados obtenidos para la aleación base Cu se grafican en la Figura 30. El patrón de difracción obtenido muestra que los productos de corrosión presentes son en su mayoría óxidos base Cu, como lo son la paratacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), y nantokita CuCl .

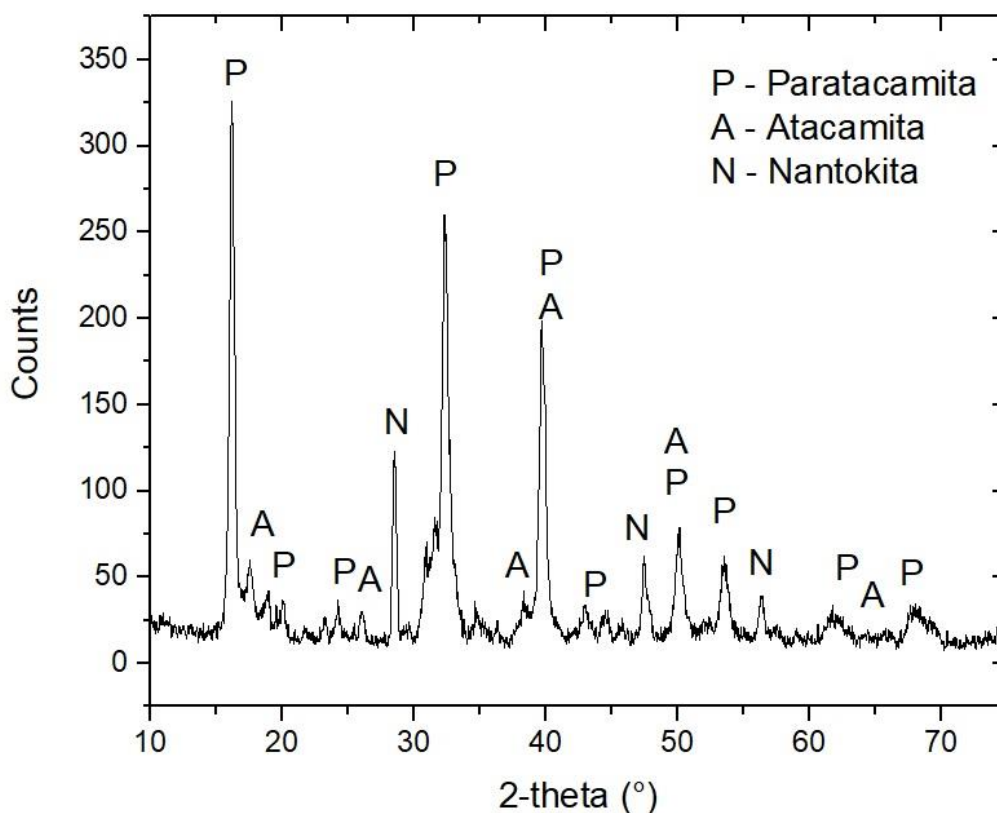
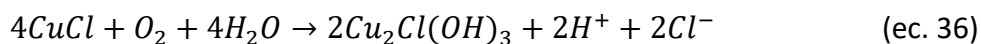


Figura 163 Patrón de difracción obtenido de la aleación base Cu, siendo P: paratacamita, A: atacamita y N: nantokita

Los productos de corrosión determinados concuerdan parcialmente con los mecanismos de reacción propuestos en la sección 3.1.2 página 40, ya que en dicha sección no había sido considerada la presencia de atacamita/paratacamita sobre la superficie de la probeta. Sin embargo, de acuerdo a Oliviera et al. [63] la formación de atacamita y paratacamita puede deberse a la descomposición de la nantokita, la cual es un producto inestable que puede actuar como precursor de sales, este proceso se lleva a cabo de acuerdo a la reacción descrita en la siguiente ecuación:



Robbiola et al. [7] en la caracterización de pátinas arqueológicas formadas naturalmente determinó que los productos de corrosión de las aleaciones base Cu crecen de manera estratigráfica sobre la superficie proporcionando una coloración rojiza en la primer capa de óxido la cual se asocia con la cuprita, posteriormente esta capa es cubierta por productos de corrosión de cloruros o carbonatos generando el color verde y azul asociados a la atacamita y a la malaquita respectivamente, lo cual concuerda con los productos de corrosión obtenidos en la aleación cuaternaria.

Los productos de corrosión obtenidos por XRD concuerdan con los resultados de voltametría cíclica (Figura 23) y los diagramas de Pourbaix (Figura 22) mostrados con anterioridad, además de ser reportados por diversos autores en la caracterización de bronce arqueológicos [114,116-117] y modernos en los cuales se han generado pátinas artificiales [118].

3.1.9 Caracterización de la pátina por SEM

La pátina de las muestras generadas tras la curva de polarización fue analizada por medio de SEM, además de realizarse la caracterización composicional por medio de EDS, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 36. Esta Figura muestra la superficie de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, se observa que la superficie se encuentra cubierta por cristales de diversa geometría, además de evidenciar la presencia de capas. En la Figura 36 (a) se observa una región con cristales de diversa morfología y apariencia porosa la cual muestra fracturas, recubierta por cristales de tipo placa, además de cristales alargados, distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. La Figura 36 (b) y Figura 36 (c), muestran con mayor detalle la morfología de estos cristales. La composición obtenida por EDS, Figura 36 (d-e), indica la presencia de Cu, Cl, Pb y Sn. De acuerdo con los resultados obtenidos por XRD, la composición determinada puede asociarse con la presencia de productos de corrosión Cu/Cl como nantokita y paratacamita. Además de los productos de corrosión de Pb/O y Cu/O respectivamente, estos resultados concuerdan con lo reportado por diversos autores acerca de la composición de las pátinas para las aleaciones arqueológicas base Cu

expuestas a medios con cloruros [63, 41, 51, 119]. Por otra parte dichos resultados concuerdan con los obtenidos por XRD y la composición de los productos de corrosión propuestos por los diagramas de Pourbaix y la voltametría cíclica, discutidos en la sección 3.1.1 y sección 3.1.2, respectivamente.

De forma global los resultados obtenidos de la caracterización realizada a la aleación cuaternaria base Cu muestran que la aleación presenta una microestructura dendrítica compuesta por fases alfa, delta y nódulos de plomo, dicha microestructura se encuentra asociada a la fundición. Por otra parte, a partir de los resultados del potencial de circuito abierto (OCP), voltametría cíclica (CV) y curva de polarización, se determinó la formación de una capa de productos de corrosión compuesta principalmente por óxidos de Cu, Sn y Pb, lo cual fue corroborado por medio del patrón de difracción de rayos X (XRD) y las micrografías obtenidas por la microscopia electrónica de barrido (SEM). Además de acuerdo al modelo de crecimiento de la pátina, asociado con la variación de la velocidad de barrido, indica que la pátina formada muestra una estructura porosa, lo cual fue corroborado por las micrografías de SEM, donde se muestra la existencia de una pátina porosa sobre la superficie metálica.

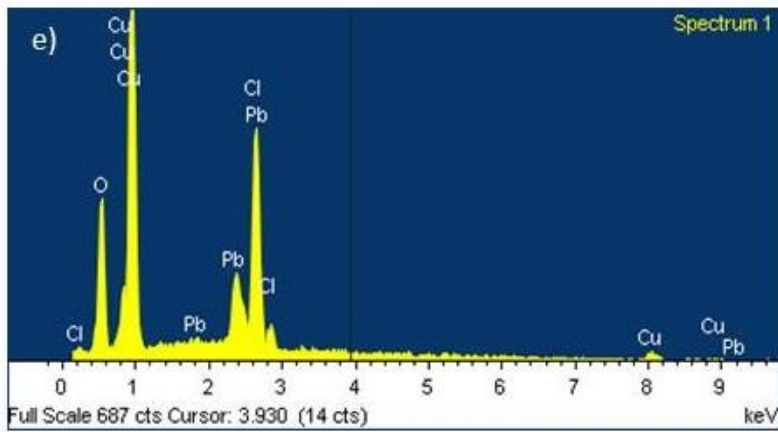
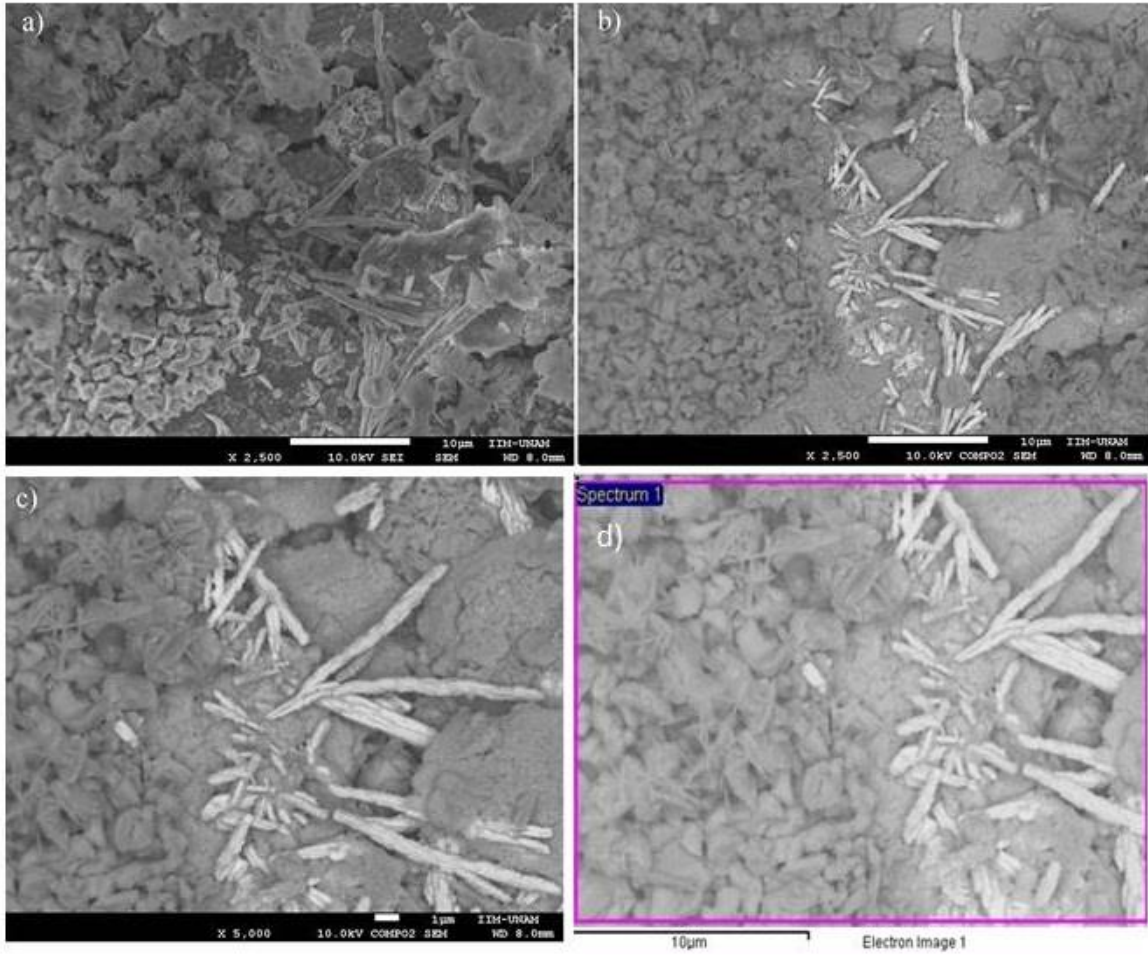


Figura 24 Micrografías y espectro EDS de la aleación Cu Pb Sn Zn patinada electroquímicamente, 500x.

3.1.10 Resumen de resultados

A lo largo de esta sección se realizó la caracterización de una aleación cuaternaria base Cu expuesta a un medio arqueológico artificial compuesto por iones cloruro y carbonato. Dicha caracterización puede ser dividida en tres fases, siendo la primera de ellas dedicada al estudio de la respuesta electroquímica de la probeta metálica, la segunda a la determinación de la microestructura y composición, mientras que en la tercera fase se llevó a cabo la caracterización de la pátina generada sobre su superficie.

Durante la primera fase se determinó la respuesta del potencial de circuito abierto (OCP) y la de voltametría cíclica, determinándose que dadas las condiciones de equilibrio, la aleación cuaternaria base Cu forma una capa de productos de corrosión que estabilizan las reacciones electroquímicas llevadas a cabo sobre la superficie. Dicha capa es formada debido a la disolución anódica de sus elementos aleantes, siendo identificada la presencia de picos asignados a la disolución de Sn y Cu, además de la formación de productos de corrosión formados por la interacción de estas especies con los iones presentes en la disolución. Del mismo modo se identificó que la capa de productos de corrosión generados juega un papel importante en la respuesta del sistema, ya que se evidencia un comportamiento del tipo irreversible así como la formación de productos de corrosión que muestran cambios a lo largo del barrido de potencial, además de que incrementan la histéresis del sistema, lo cual se asocia con cierta protección proporcionada por la capa de óxidos. La capa de productos de corrosión crece por medio de control difusivo asociándose con el “pore resistance model”, el cual indica que los productos de corrosión crecerán sobre la superficie formando pequeñas porosidades. La curva de polarización exhibe una corta región de pasivación generada tras la disolución anódica de los elementos aleantes. En la segunda parte de este capítulo se determinó que la aleación base Cu presenta una microestructura dendrítica compuesta por una fase alfa, delta y nódulos de Pb dispersos en la matriz, la cual se asocia con la microestructura determinada en materiales arqueológicos además de que la composición determinada por EDS, indica que la probeta empleada es similar a los materiales arqueológicos base Cu empleados durante la edad de hierro.

Finalmente, en la tercer parte de esta sección se observó que los productos de corrosión formados están compuestos mayoritariamente por atacamita/paratacamita y nantokita, la morfología determinada por SEM indica que la superficie se encuentra cubierta por cristales de diferente morfología y composición, las cuales se atribuyen a la interacción de los elementos aleantes con el electrolito. Los productos de corrosión determinados coinciden con los propuestos en los mecanismos de corrosión discutidos en la caracterización electroquímica realizada en este capítulo.

3.2 Efecto del potencial en las propiedades de la capa pasiva de la aleación cuaternaria base Cu

Con el objetivo de determinar la influencia del potencial en las propiedades protectoras de la capa pasiva de la aleación base Cu, se llevó a cabo su estudio por medio de técnicas electroquímicas como cronoamperometría (CA), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (ENM) además del empleo de técnicas de caracterización superficial como microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y difracción de rayos X (XRD). Para realizar los ensayos electroquímicos y de análisis de superficie, se preparó la superficie metálica por medio de abrasión mecánica hasta grado 1200. Posteriormente se realizó la polarización del material de manera constante a 200 mV, 400 mV y 600 mV vs SCE, registrándose el flujo de corriente durante 1800 s. El electrolito empleado fue una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 NaHCO₃ con un pH 7 a temperatura y presión ambientes con un volumen aproximado de 100 ml. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

3.2.1 Cronoamperometría (CA)

Los resultados obtenidos por cronoamperometría para la aleación cuaternaria base Cu se muestran en la gráfica corriente-tiempo ($j-t$) de la Figura 32. Las probetas de la aleación base Cu fueron polarizadas de 200 a 600 mV en intervalos de 200 mV durante 30 minutos en la disolución anteriormente descrita. De forma general, las curvas obtenidas muestran la disminución de la densidad de corriente en función del tiempo de polarización. Sin embargo, el potencial aplicado modifica la corriente máxima y mínima obtenidas, mostrando una relación lineal entre la corriente inicial y el potencial aplicado. Al observar la gráfica es posible agrupar las curvas corriente- tiempo en dos grupos, colocándose en el primero de ellos las curvas obtenidas a 200 mV y 400 mV, ya que estas curvas muestran una densidad de corriente mínima de 1 mAcm⁻² al cabo de 30 minutos de polarización, mientras que en el segundo grupo puede colocarse la curva obtenida para 600 mV la cual muestra una corriente máxima de 12 mAcm⁻² alcanzando un mínimo de 2 mAcm⁻² tras 30 minutos de polarización.

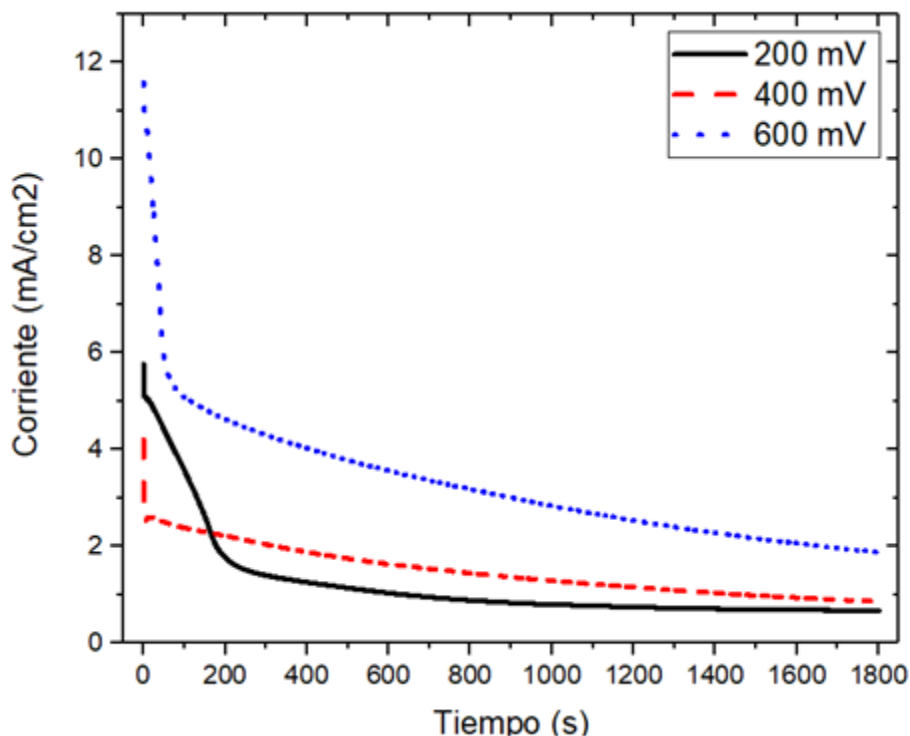


Figura 25 Curvas j-t obtenidas para la aleación Cu Pb Sn Zn a diferentes potenciales anódicos

Las curvas corriente-tiempo obtenidas por medio de cronoamperometría, Figura 32, muestran el incremento de la densidad de corriente al comienzo de la polarización, seguida de su posterior disminución y una tendencia a estabilizarse hacia el final de la prueba. Oyarzún et al. [120] observó un comportamiento similar en el proceso de anodizado de Cu en una disolución de etilenglicol, indicando que el incremento inicial de la densidad de corriente se asocia con la disolución activa del Cu. Mientras que la posterior disminución de la corriente, puede atribuirse a la formación de una capa pasiva estable la cual incrementa su espesor en función del tiempo de polarización tal como ha sido reportado por Sidot et al. [53] en el estudio anódico de capas de óxidos formados sobre bronce Cu-10Sn y por los resultados obtenidos por Grushevskaya et al. [121] en el estudio de corrientes parciales anódicas de un Cu puro.

A pesar de que las tres curvas muestren un comportamiento similar, se observa que el aumento del potencial aplicado genera un incremento en la densidad de corriente, por lo tanto, el incremento del potencial propicia la formación de una capa de productos de corrosión de mayor espesor, el cual fue medido posteriormente. Al final de la prueba, la densidad de corriente tiende a estabilizarse, sin embargo, la probeta polarizada a 600 mV muestra la mayor densidad de corriente durante el lapso de tiempo registrado.

3.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Con el objetivo de obtener información detallada acerca de las propiedades protectoras de la pátina formada a diferentes potenciales, ésta fue caracterizada por medio de EIS. La técnica fue aplicada en el OCP. Los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn se muestran en la Figura 33. Los resultados obtenidos por EIS fueron validados por medio del método Kramers-Kronig, obteniéndose un coeficiente χ^2 en el rango de 10^{-4} y 10^{-5} . De forma general, el diagrama de Nyquist de la aleación cuaternaria (Figura 33 (a)) exhibe la existencia de dos semicírculos de diferente amplitud, los cuales incrementan su diámetro conforme el potencial de polarización aplicado aumenta. Para el primer semicírculo, este comportamiento se observa con mayor claridad en la gráfica encuadrada en la cual se muestra, con mayor detalle, la región de alta frecuencia del diagrama de Nyquist. Por otra parte, se observa el aumento del comportamiento resistivo-capacitivo del segundo semicírculo para las probetas polarizadas a 400 y 600 mV.

Los diagramas de Bode (Figura 33 (b)) muestran el módulo de impedancia y el ángulo de fase respectivamente. El módulo de impedancia determinado para las diversas pátinas, exhibe un diferente comportamiento en la región de alta y baja frecuencia en función del potencial aplicado, sin embargo, de forma general tiende a incrementarse conforme la frecuencia disminuye. Los límites de alta y baja frecuencia se muestran en la Tabla 5. La pátina obtenida a 200 mV exhibe los valores más bajos para ambos límites, mientras que la pátina formada a 400 mV presenta un ligero aumento a alta frecuencia el cual es más evidente cuando la frecuencia tiende a cero. Finalmente, la probeta polarizada a 600 mV presenta un incremento considerable en la zona de alta frecuencia, sin embargo a bajas frecuencias la impedancia total es similar a la obtenida a 400 mV.

Tabla 6 Influencia del potencial de formación en el $|Z|$ a alta y baja frecuencia

Potencial mV vs SCE	$ Z @ \lim_{\omega \rightarrow 0} f$	$ Z @ \lim_{\omega \rightarrow \infty} f$
200	158	38
400	333	43
600	320	75

El diagrama de Bode de ángulo de fase muestra la presencia de al menos dos constantes de tiempo, encontrándose la primera de ellas alrededor de 10^5 Hz, mientras que la frecuencia disminuye se alcanza el máximo de la segunda constante de tiempo encontrándose entre $10^1 - 10^{-1}$ Hz. La respuesta del ángulo de fase se ve influenciada por el potencial de formación empleado, ya que la primera constante de tiempo muestra un incremento conforme el potencial aumenta, por otra parte, la segunda constante de

tiempo presenta una tendencia hacia frecuencias más bajas, además de un cambio en la amplitud del ángulo de fase. Por otra parte, del diagrama de Nyquist y el de ángulo de fase, se observa que la respuesta a baja frecuencia podría estar formada por dos constantes de tiempo traslapadas, las cuales generan el ensanchamiento en esa región de las respectivas curvas.

De Levie et al. [122] reporta un comportamiento del ángulo de fase similar al mostrado en la Figura 33, asociando la constante de tiempo determinada en la región de alta frecuencia con la formación de un electrodo poroso identificado como “*semi-infinite porous layer*”. De acuerdo al mismo autor, la impedancia está representada por la ecuación:

$$Z_{po} = (R_e Z_o)^{\frac{1}{2}} \coth\left(\frac{L_{po}}{\gamma}\right) \text{ De donde: } Z_{po} = (R_e Z_o)^{\frac{1}{2}} \coth\left(\frac{L_{po}}{\gamma}\right) \quad \text{ec. 37}$$

Los elementos de la ecuación corresponden a Z_{po} la impedancia de poro, R_e es la resistencia del electrolito dentro del poro, Z_o es la impedancia del electrodo plano en el fondo del poro, L_{po} es la profundidad del poro y que está relacionada con la profundidad de penetración de la señal de impedancia dentro del poro.

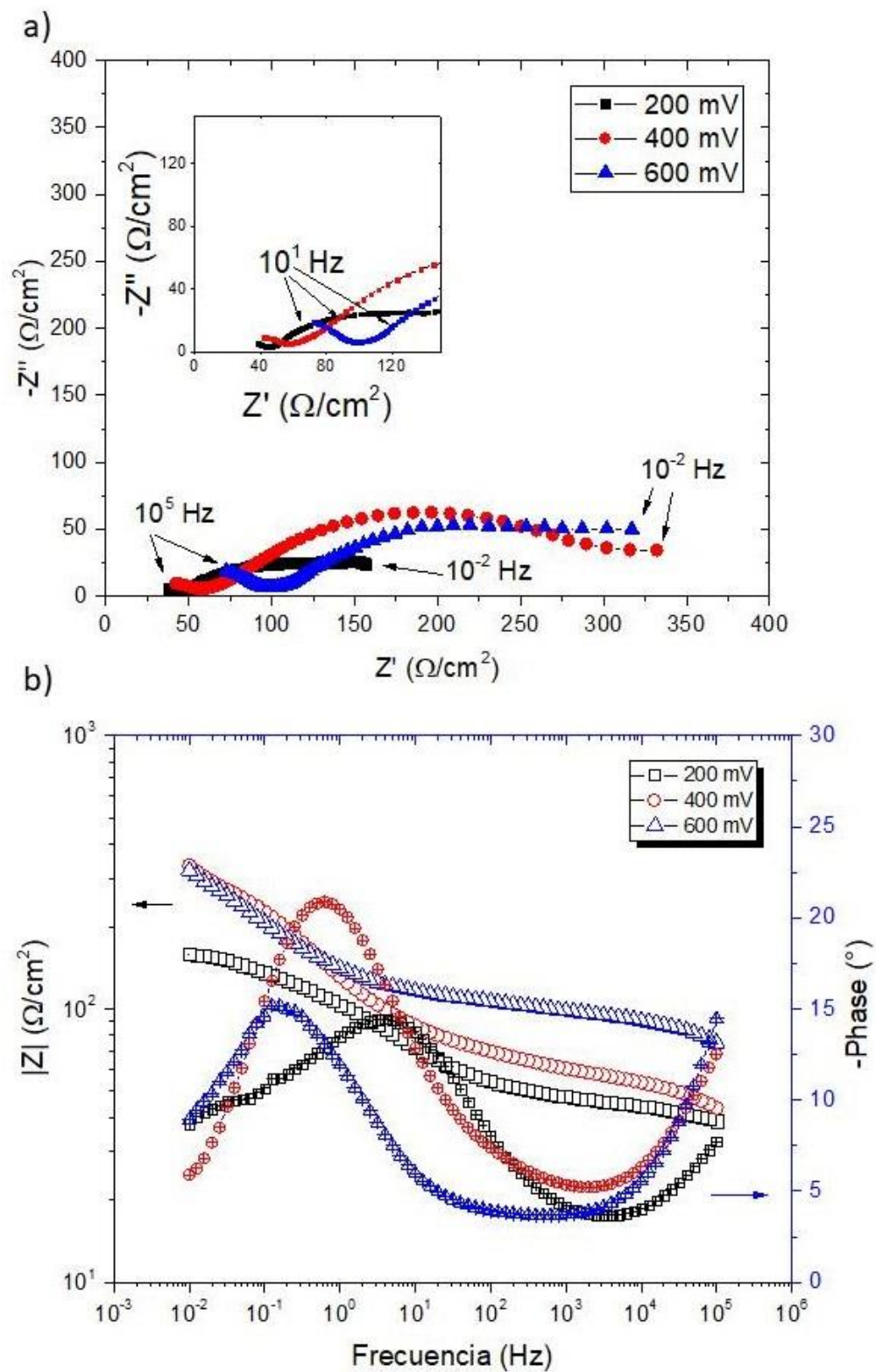


Figura 176 Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode obtenidos para la aleación Cu Pb Sn Zn a diferentes potenciales anódicos

3.2.3 Análisis por circuitos equivalentes

Los resultados mostrados en la Figura 33 fueron analizados por medio del ajuste de circuitos equivalentes obtenidos por EIS. El circuito eléctrico equivalente empleado se muestra en la Figura 34. El circuito equivalente se compone de la contribución de elementos de alta frecuencia CPEox y Rox, relacionados con las propiedades dieléctricas de los productos de corrosión y la resistencia a la conducción de iones a través de la capa porosa, respectivamente. En la zona de media y baja frecuencia el circuito equivalente se compone por un elemento CPEdl asociado con la capacitancia de la doble capa y Rct asociado con la resistencia a la transferencia de carga. Así mismo se ha añadido una tercera constante Rdiff y CPEdiff asociada a la resistencia de difusión y capacitancia de una capa de óxidos formados entre los poros los cuales bloquean la migración de iones y cationes metálicos. Para modelar la respuesta de las diversas capacitancias (CPEox, CPEdl y CPEdiff) se ha empleado un elemento de fase constante (CPE) el cual, a diferencia de un capacitor puro, se ve influenciado por la rugosidad de la superficie siendo necesaria la presencia del coeficiente de Cole-Cole (n). Este coeficiente se asocia con la disminución característica del arco capacitivo observado al emplear el diagrama de Nyquist y es susceptible a la morfología superficial de la probeta [12,40,63,119,123,124].

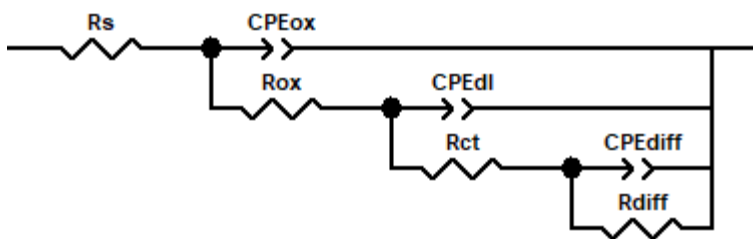


Figura 187 Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste [123, 125]

La impedancia del elemento CPE está determinada por medio de la siguiente ecuación [117, 125-126]:

$$Z_{CPE} = P^{-1}(i\omega)^{-n} \quad \text{ec. 38}$$

De donde P es la magnitud del CPE, ω la frecuencia angular y n es el parámetro de desviación relacionado con la morfología de la superficie, el cual puede tomar valores de 0.5 a 1 [117].

En la Figura 35 se muestran los resultados del ajuste realizado y la influencia del potencial en los elementos del circuito eléctrico equivalente. En la Figura 35 (a) se muestra la resistencia del óxido, R_{ox} , en función del potencial de formación. Esta gráfica exhibe que la resistencia de la capa de productos de corrosión se incrementa respecto al potencial aplicado. Esta observación es similar a lo reportado por diversos autores [95,99,111],

quienes han observado un comportamiento similar en bronce binarios arqueológicos y modernos, atribuyéndolo a la presencia de estaño en la aleación ya que genera una mejora de las propiedades protectoras de la pátina formada en aleaciones base Cu, debido a la insolubilidad de los productos de corrosión formados por éste.

En la Figura 35 (b) se muestra la respuesta del elemento de fase constante (CPEox), el cual se encuentra asociado con la capacitancia de los productos de corrosión, mostrando su disminución conforme el potencial aumenta. De acuerdo a Sandberg et al. [125] la CPEox se relaciona con el espesor de la capa de óxido, por lo tanto, el espesor de la capa formada en estas aleaciones depende del potencial aplicado lo cual concuerda con lo reportado por Robbiola et al. [95] quien determinó este comportamiento en capas de óxidos anódicas formadas en un bronce Cu-10Sn en una disolución de NaCl. El exponente n_1 , Figura 35c, muestra una disminución en función del potencial de formación, este comportamiento ha sido reportado por Satovic et al. [40] en un bronce Cu-6Sn expuesto a iones sulfato y por Hoseinieh et al. [123] quienes lo asocian con la formación de una capa porosa y rugosa sobre la superficie de las probetas.

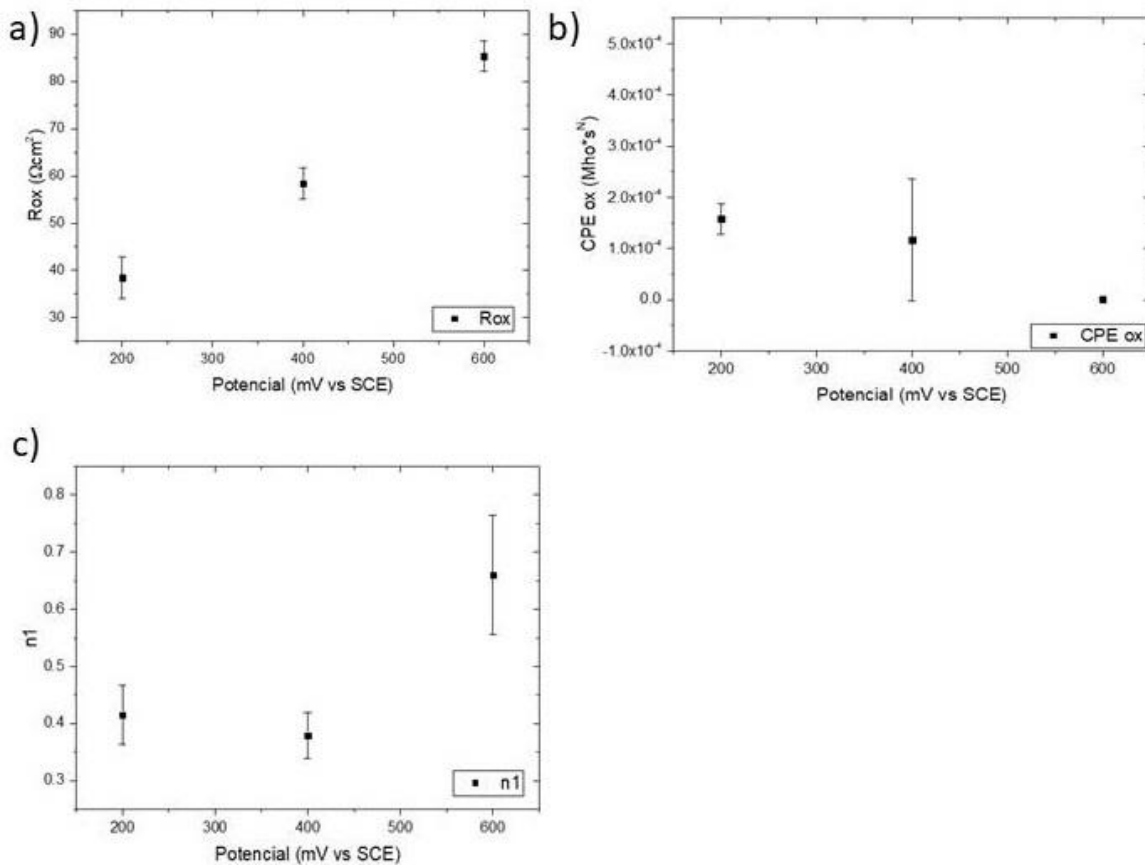


Figura 198 Resultado del ajuste a los elementos del circuito equivalente a) Rox, b) CPEox y c) n_1 asociados a la respuesta de la primer constante de tiempo adquirida por EIS de las aleaciones base Cu

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos que se llevan a cabo en la primera constante de tiempo se relacionan con la respuesta de la capa de óxido formada sobre la superficie. Para la aleación cuaternaria se observa el incremento de R_{ox} y la disminución de CPE_{ox} . Wang et al. [118] describe este tipo de comportamiento para una pátina de cloruro de cobre a la cual se le ha añadido L-cisteína como inhibidor. Del mismo modo Huttunen-Saarivirta et al. [127] han observado este comportamiento en el estudio de corrosión de cobre bajo condiciones abióticas, estos resultados, se relacionan con el aumento de las propiedades protectoras, lo cual sucede al incrementarse el potencial de formación. Por lo tanto, el potencial aplicado modifica las propiedades protectoras de la capa de óxido además del espesor generado, lo cual concuerda con lo reportado por diversos autores [6,40].

La respuesta de la segunda constante de tiempo se muestra con los elementos de la Figura 36 a-b, asociados a la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa. La resistencia a la transferencia de carga R_{ct} (Figura 36 (a)) aumenta conforme se incrementa el potencial de formación. Esto se asocia con el incremento de la resistencia a la corrosión de acuerdo con lo observado por Gianni et al. [128] respecto al comportamiento a la corrosión de bronce expuestos a lluvia ácida. El elemento asociado a la capacitancia de la doble capa (CPE_{dl}) (Figura 36 (b)) muestra una tendencia de incremento positiva en función del potencial, la variación de la doble capa se relaciona con el incremento de la superficie activa del material [118, 128]. El exponente n_2 (Figura 36 (c)) muestra un ligero aumento, lo cual de acuerdo a Hoseinieh et al. [123], se relaciona con la formación de caminos difusivos que permiten el ingreso del electrolito al sustrato indicando un menor control por transferencia de masa en función del potencial de formación de la pátina. Con base en la respuesta de los elementos de la segunda constante de tiempo, los cuales indican un incremento en la resistencia a la corrosión del sistema, además del incremento del área activa y la ligera disminución de caminos difusivos dentro de la pátina, se identifica que el incremento del potencial anódico empleado genera una mayor cantidad de óxidos sobre la superficie, lo cual proporciona un efecto protector a la aleación.

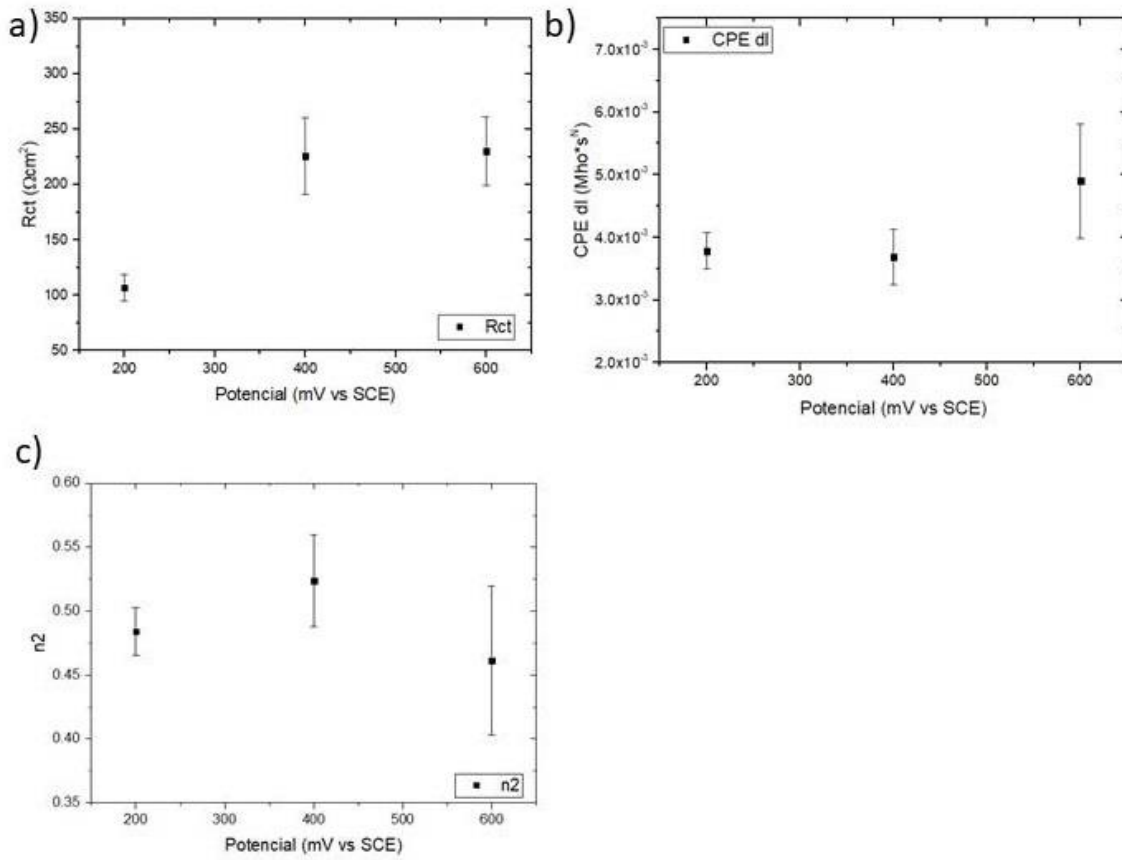


Figura 29 Ajuste a los elementos del circuito equivalente a) Rct, b) CPE dl y c) n2 de la respuesta de la segunda constante de tiempo determinada por EIS de las aleaciones base Cu

Finalmente la Figura 37 a-c muestra la respuesta de la tercera constante de tiempo, la cual se encuentra asociada a la formación de una capa de productos de corrosión que bloquea los poros, se observa un aumento de la resistencia a la difusión respecto al potencial aplicado, Figura 37 (a). Por otra parte, el elemento de fase constante disminuye, lo cual, tal como se ha mencionado con anterioridad, se asocia con el incremento del espesor de la capa de productos de corrosión, Figura 37 (b). De acuerdo, al exponente n3 se observa que dicho elemento muestra valores los cuales no indican un comportamiento de una capacitancia pura o de transferencia de masa [127], Figura 37 (c).

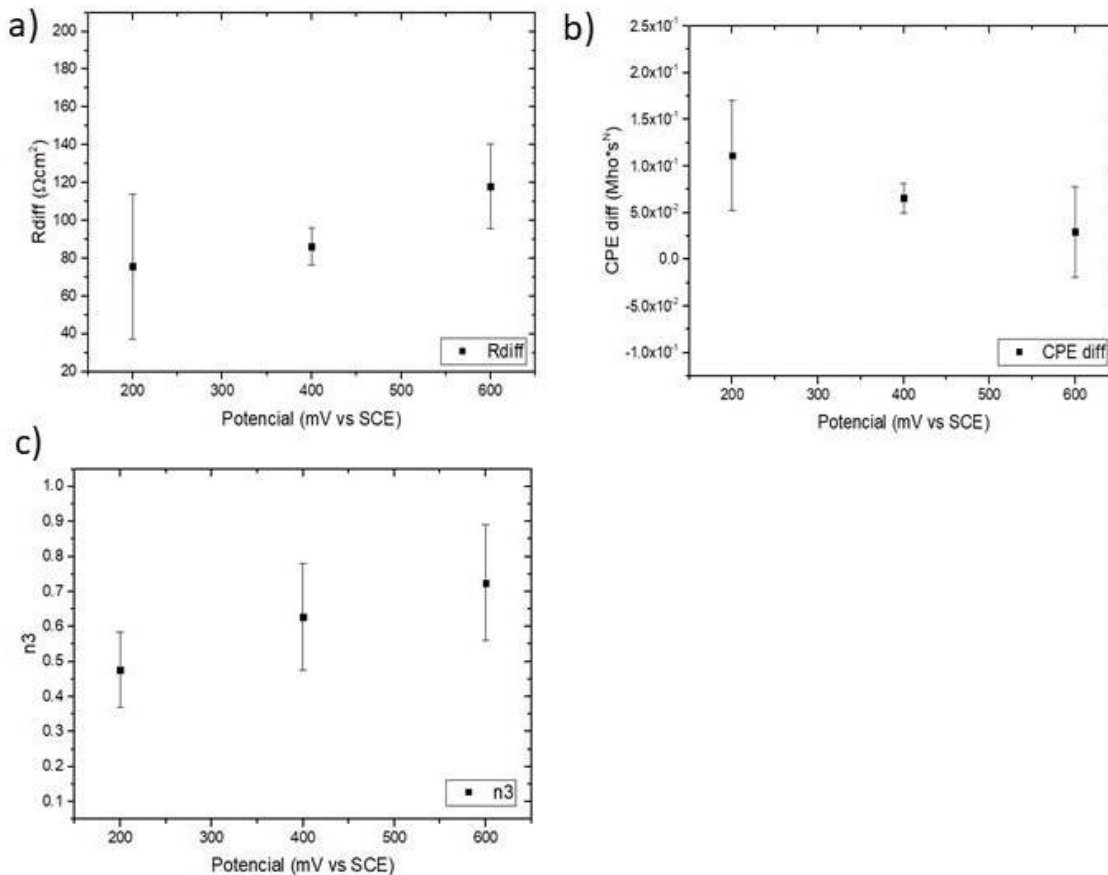


Figura 3020 Ajuste a los elementos del circuito equivalente a) Rdiff, b) CPEdiff y c) n3 asociados a la respuesta de la tercera constante de tiempo determinada por EIS de las aleaciones base Cu

Con base en los resultados obtenidos, se determina que el potencial aplicado para la formación de los productos de corrosión de la aleación base Cu influye en las propiedades protectoras de la pátina, debido a que modifica la superficie generada alterando la morfología y con ello la porosidad, lo cual de acuerdo a las observaciones realizadas por Zhang et al. [129] en el estudio de la capa de óxidos formada en aleaciones base Cu expuestas a condiciones marinas, conlleva con la variación de las propiedades protectoras de la pátina formada en la aleación.

Por otra parte, el potencial aplicado no es el único factor que influye en la respuesta electroquímica del sistema, diversos autores [7,8,40,53,99,130] han reportado que los elementos aleantes empleados, modifican la porosidad, espesor y estabilidad de la capa de óxidos.

Por medio de los datos obtenidos del ajuste realizado a los elementos del circuito equivalente fue posible determinar diversos parámetros, como lo son el espesor de la capa de productos de corrosión y el grado de porosidad. Los elementos del circuito Rox,

Qox y n1, fueron empleados para determinar el espesor de la pátina generada tras 30 minutos de polarización constante. Para tal propósito se empleó el valor promedio de los diferentes elementos del circuito equivalente pertenecientes a la primera constante de tiempo y las siguientes ecuaciones [74, 125]:

$$C = \frac{(CPE * R)^{(1/n)}}{R} \quad \text{ec. 39}$$

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad \text{ec. 40}$$

Para la ecuación 39, el elemento CPE corresponde con la magnitud del elemento de fase constante determinada en el ajuste, R es la resistencia en paralelo al CPE y n es el exponente del elemento CPE. Por otra parte, para la ecuación 40, ϵ se asocia con la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad del vacío, A es el área superficial y d el espesor de la capa de productos de corrosión.

La Figura 38 muestra el valor del espesor promedio de la pátina formada respecto al potencial aplicado de manera constante durante 30 minutos. De forma general, el espesor muestra un incremento conforme el potencial aplicado se modifica. La aleación Cu-Pb-Sn-Zn exhibe el crecimiento de una capa de óxido a lo largo del barrido de potencial, la cual aumenta desde 0.5 μm hasta 5 μm de espesor, estos valores se obtuvieron a partir de 5 repeticiones diferentes, por otra parte, en la gráfica se muestra la desviación estándar obtenida.

El espesor obtenido en las probetas durante 30 minutos de polarización constante muestra un valor inferior comparado con los espesores determinados en aleaciones arqueológicas base Cu procedentes de diversos contextos y composición, sin embargo, de acuerdo a Masi et al. [115] el espesor de la pátina concuerda con los espesores reportados para pátinas generadas de forma artificial, las cuales exhiben un valor promedio de 2 μm .

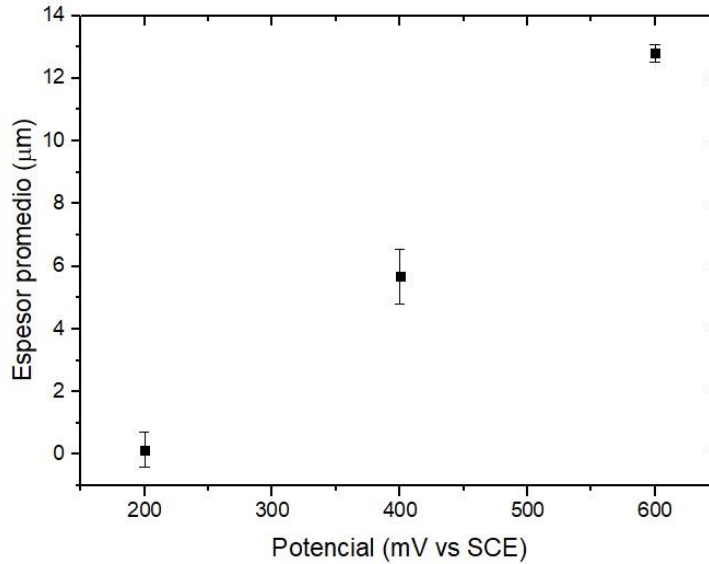


Figura 211 Espesor de la capa pasiva de las aleaciones base Cu formadas durante 30 minutos a diferentes potenciales de formación

Con el objetivo de determinar la porosidad de la capa de productos de corrosión se determinó el grado de porosidad de dicha capa, empleando los valores de capacitancia real de la capa de óxidos y la capacitancia de la superficie sin óxidos, determinados en el análisis de EEC de acuerdo al procedimiento reportado por Ramanauskas et al. [131]. La Figura 39 muestra el grado de porosidad de la superficie mostrando su disminución conforme el potencial aplicado aumenta, lo cual indica que el incremento en el potencial aplicado genera una mayor formación de la capa de productos de corrosión la cual ofrece un efecto protector a la superficie metálica, dicha respuesta concuerda con los resultados obtenidos por medio de cronoamperometría anteriormente expuestos.

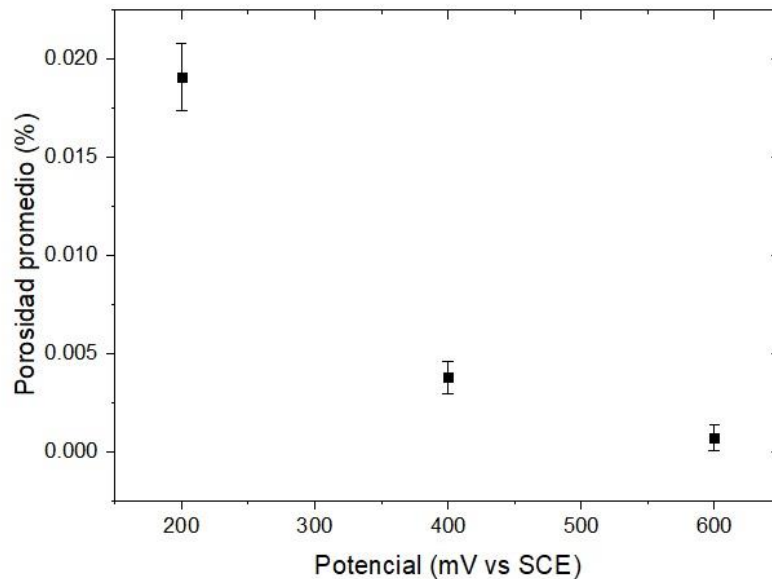


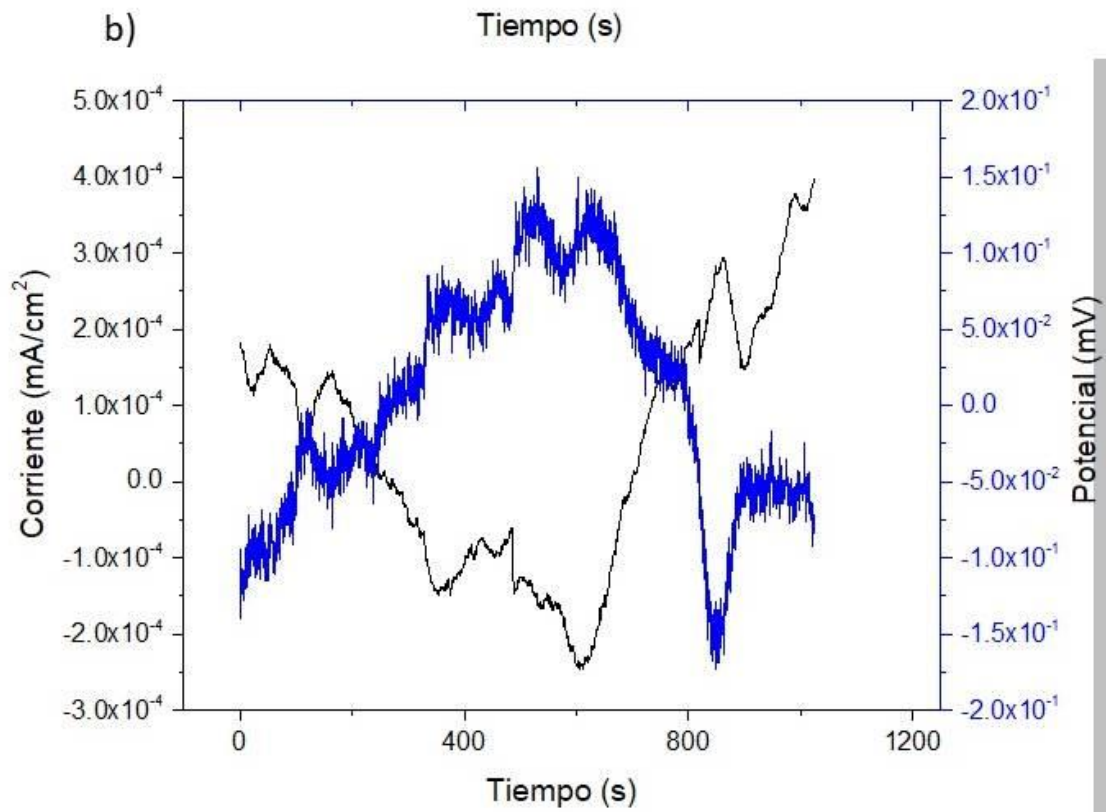
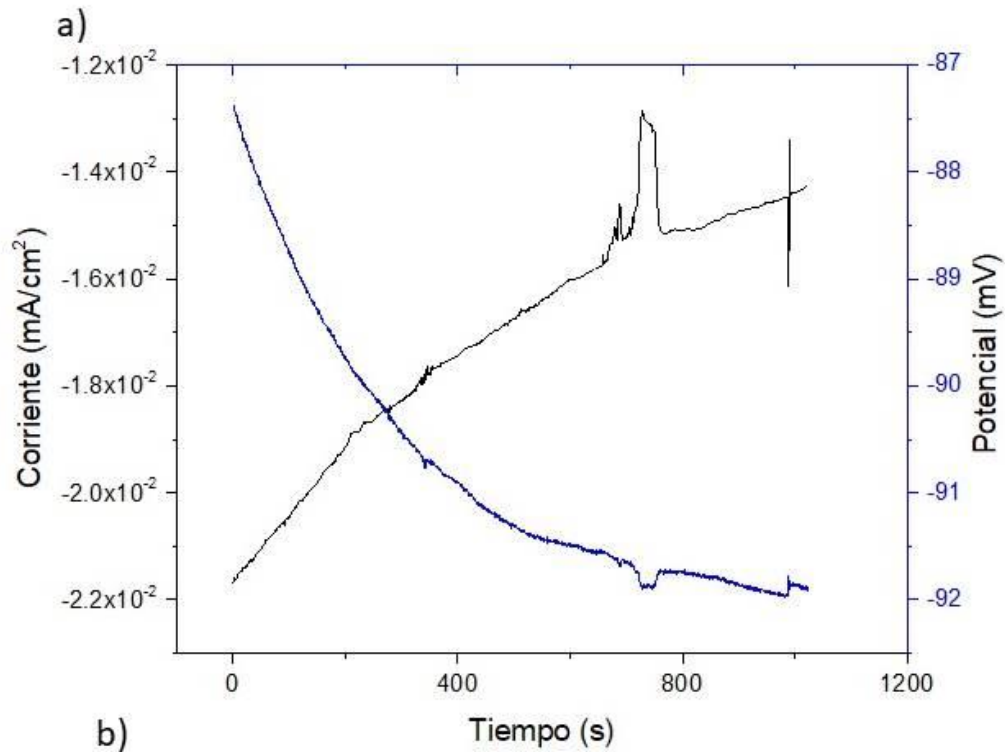
Figura 222 Porosidad promedio de la capa de productos de corrosión formada

En resumen, los resultados obtenidos por EIS muestran que la capa de productos de corrosión generada en la superficie de la aleación cuaternaria base Cu se ve modificada por el potencial aplicado, modificándose las propiedades de protección ofrecidas, así como la respuesta de un electrodo poroso semi-infinito. Por otra parte, con base en el ajuste a los circuitos equivalentes, se observó que el espesor de la capa de productos de corrosión tiende a incrementarse conforme el potencial aplicado aumenta, además de presentarse la disminución de la porosidad promedio en la capa de óxidos.

3.2.4 Ruido electroquímico (ENM)

Posteriormente se realizó la evaluación de la respuesta electroquímica de la aleación cuaternaria base Cu por medio de la técnica de ruido electroquímico (ENM). Estos análisis se llevaron a cabo a OCP. La Figura 40 a-c muestra las series de tiempo obtenidas de las probetas de aleación cuaternaria base Cu polarizadas a 200, 400 y 600 mV vs SCE. De forma general, la serie de tiempo para potencial muestra una tendencia mixta anódica/catódica en función del tiempo, con transitorios de amplitud media y alta repetitividad. Por otra parte, la serie de tiempo para corriente muestra una tendencia mixta con transitorios de alta repetitividad, cabe destacar, que la densidad de corriente observada en las series de tiempo disminuye al incrementar el potencial de formación.

La Figura 40 (a) muestra las series de tiempo obtenidas para la pátina formada a 200 mV. En esta se observa una tendencia catódica del potencial con transitorios de baja amplitud y alta repetividad. Por otra parte, la corriente exhibe una tendencia anódica con transitorios de baja amplitud y alta repetividad. Mientras que la pátina formada a 400 mV (Figura 40 (b)) muestra para la serie de tiempo de potencial una tendencia mixta siendo anódica durante la primer parte, seguida de un comportamiento catódico, sin embargo, esta serie de tiempo muestra transitorios de mayor amplitud y repetividad. La serie de tiempo de corriente exhibe una tendencia mixta, recíproca a la mostrada por la serie de potencial. La capa de productos de corrosión formada a 600 mV, Figura 40 (c), muestra un comportamiento similar al exhibido por las series de tiempo de la probeta formada a 400 mV, sin embargo, la amplitud de los transitorios es mayor.



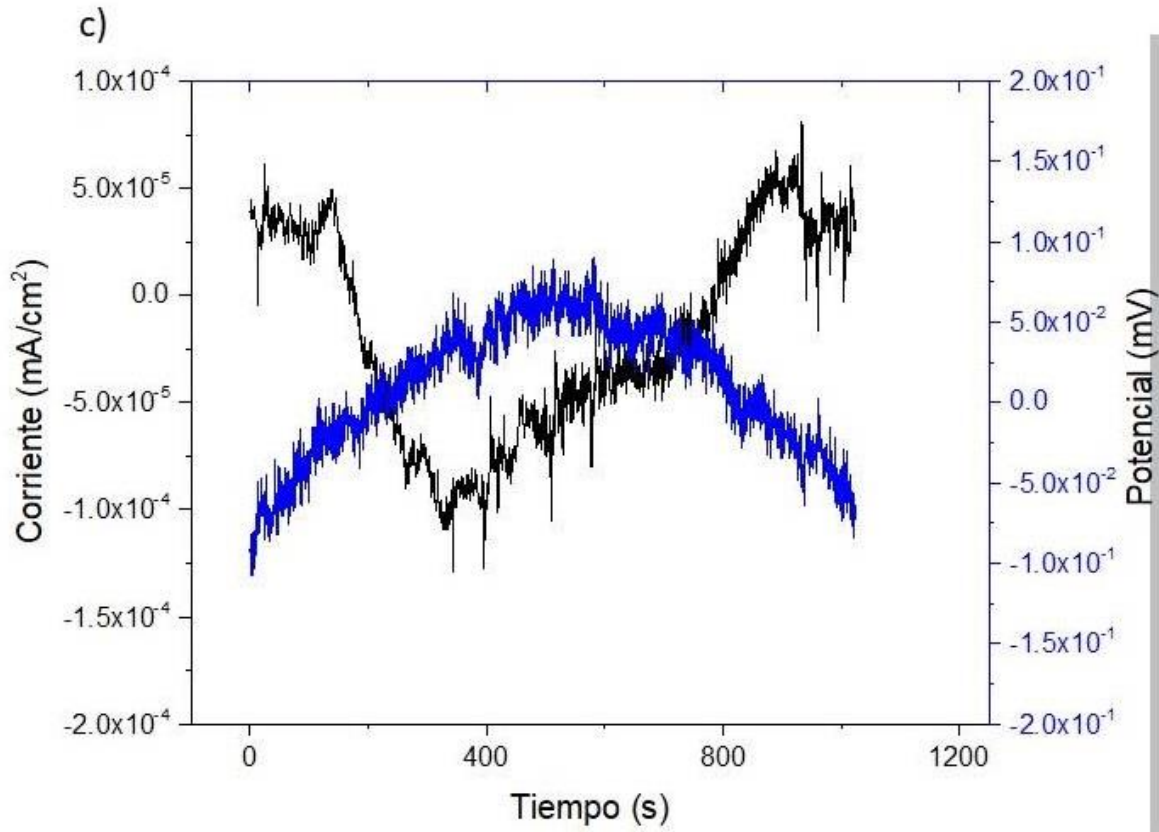


Figura 233 Serie de tiempo de potencial y corriente para la aleación cuaternaria con una pátina formada a a) 200 mV, b) 400 mV y c) 600 mV

Con el objetivo de determinar la influencia del potencial de formación en las propiedades protectoras de la pátina, se determinó la resistencia al ruido (R_n) y el índice de localización (LI). Los resultados obtenidos del análisis estadístico de ruido electroquímico se muestran en la Figura 41-43. La Resistencia al Ruido (R_n) (Figura 41) muestra el incremento de la resistencia en función del potencial de formación, siendo la mayor resistencia la obtenida para 600 mV. Estos resultados concuerdan con lo descrito anteriormente por EIS, además Satovic et al. [40] determinó en un bronce binario expuesto a un medio con sulfatos, que la variación de la resistencia obtenida puede relacionarse con la morfología exhibida en cada potencial de formación.

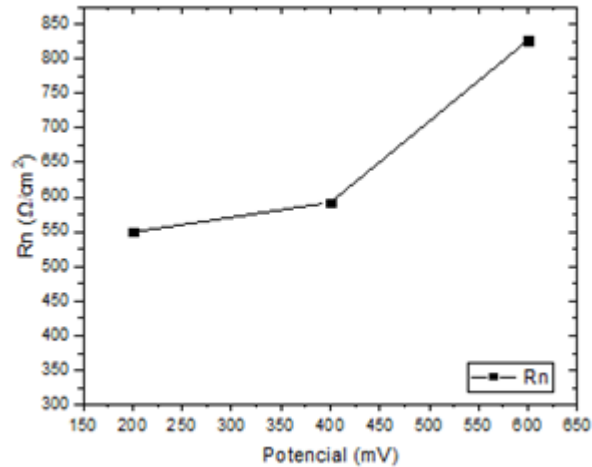


Figura 244 Análisis estadístico de la Resistencia al ruido obtenida tras la formación de capa de óxidos a diferentes potenciales de formación

En la Figura 42 se muestra el índice de localización (LI) obtenido para las aleaciones base Cu. El índice de localización es un parámetro que indica el mecanismo de corrosión presente, el cual dependiendo del valor obtenido puede mostrar que el proceso de corrosión se lleva a cabo por medio de fenómenos asociados a corrosión localizada ($1 < LI < 0.1$), corrosión mixta ($0.1 < LI < 0.01$) y corrosión general ($0.01 < LI < 0.001$). De forma general, se observa que el incremento del potencial modifica ligeramente el mecanismo de corrosión siendo un mecanismo de corrosión localizada el cual para la pátina formada a 600 mV muestra una ligera tendencia hacia un proceso de corrosión mixta [5]. Por otra parte, de acuerdo a Botana et al. [132] la disminución de la desviación estándar de potencial y corriente puede asociarse con la formación de una capa de productos de corrosión estable sobre la superficie, dichos parámetros se muestran en la Figura 43 a-b, ambos exhiben una disminución de la desviación estándar conforme el potencial anódico se incrementa.

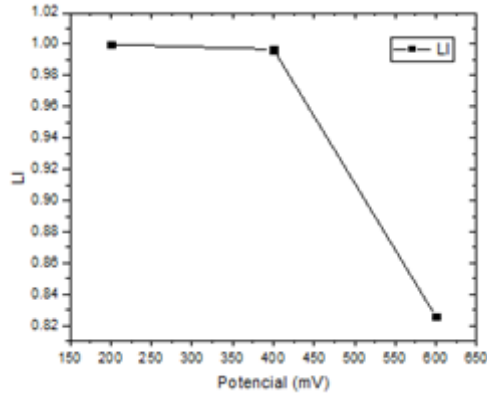


Figura 35 Índice de localización obtenido tras la formación de capa de óxidos a diferentes potenciales de anodizado

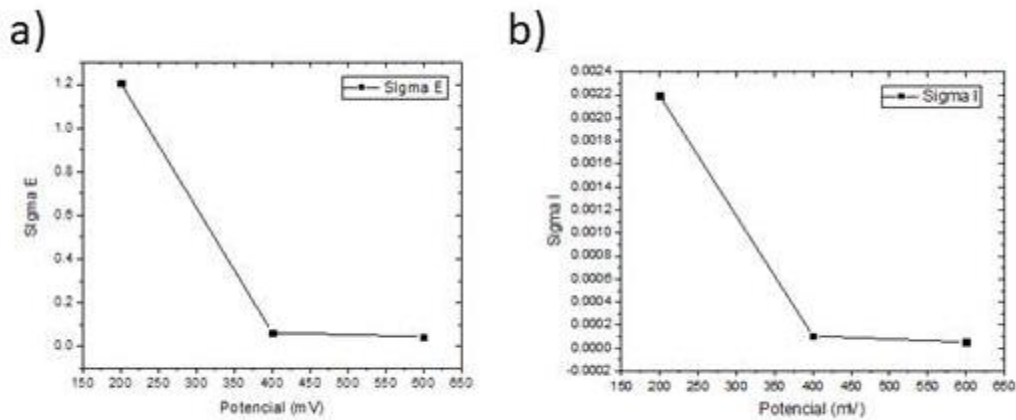


Figura 256 Desviación estándar de (a) potencial y (b) de corriente de las series de tiempo

Los resultados obtenidos de ruido electroquímico muestran una tendencia de potencial mixta, sin embargo, conforme el potencial de formación se incrementa, la desviación estándar y la densidad de corriente disminuyen, lo cual de acuerdo a Botana et al. [132] puede asociarse con la formación de una capa de óxidos protectora sobre la superficie. De acuerdo con el análisis estadístico de las series de tiempo, se observa que la R_n aumenta conforme el potencial de formación aplicado se incrementa, lo cual puede atribuirse a la formación de una capa protectora, además de concordar con lo determinado anteriormente por EIS. Por otra parte, el efecto al incrementar el potencial en la capa de productos de corrosión desarrollada genera una mayor resistencia a la corrosión y un ligero cambio en el mecanismo de corrosión localizada.

3.2.5 Efecto del potencial en la pátina formada (SEM-EDS)

El efecto del potencial en la morfología de los productos de corrosión formados en las diferentes aleaciones base Cu fue analizado por medio de SEM. La Figura 44-46 muestran las morfologías obtenidas en diferentes regiones de la superficie para la aleación cuaternaria Cu-Pb-Sn-Zn bajo los potenciales de formación 200, 400 y 600 mV respectivamente. La pátina para la aleación cuaternaria formada a un potencial constante de 200 mV (Figura 44) exhibe la presencia de regiones cubiertas por productos de corrosión porosos con una apariencia esponjosa (Figura 44 (a) y (c)). Por otra parte, también se muestra la existencia de regiones cubiertas por una pátina compacta sobre la cual se presentan otros cristales en forma de capas y apariencia triangular, además de pequeñas estructuras similares a hojas desarrollándose sobre la pátina compacta (Figura 44 (b), (d) y (e)). Por lo que la morfología superficial de los productos de corrosión se compone principalmente de una pátina compacta sobre la cual se generan estructuras del tipo esponja, además de capas de apariencia triangular y pequeños cristales similares a hojas. Respecto a la composición determinada por EDS, Figura 44 (f), se observa que los productos de corrosión están compuestos principalmente por productos Cu/Cl, además de detectarse la presencia de óxidos de estaño sobre la pátina y cristales pertenecientes a óxidos de Pb.

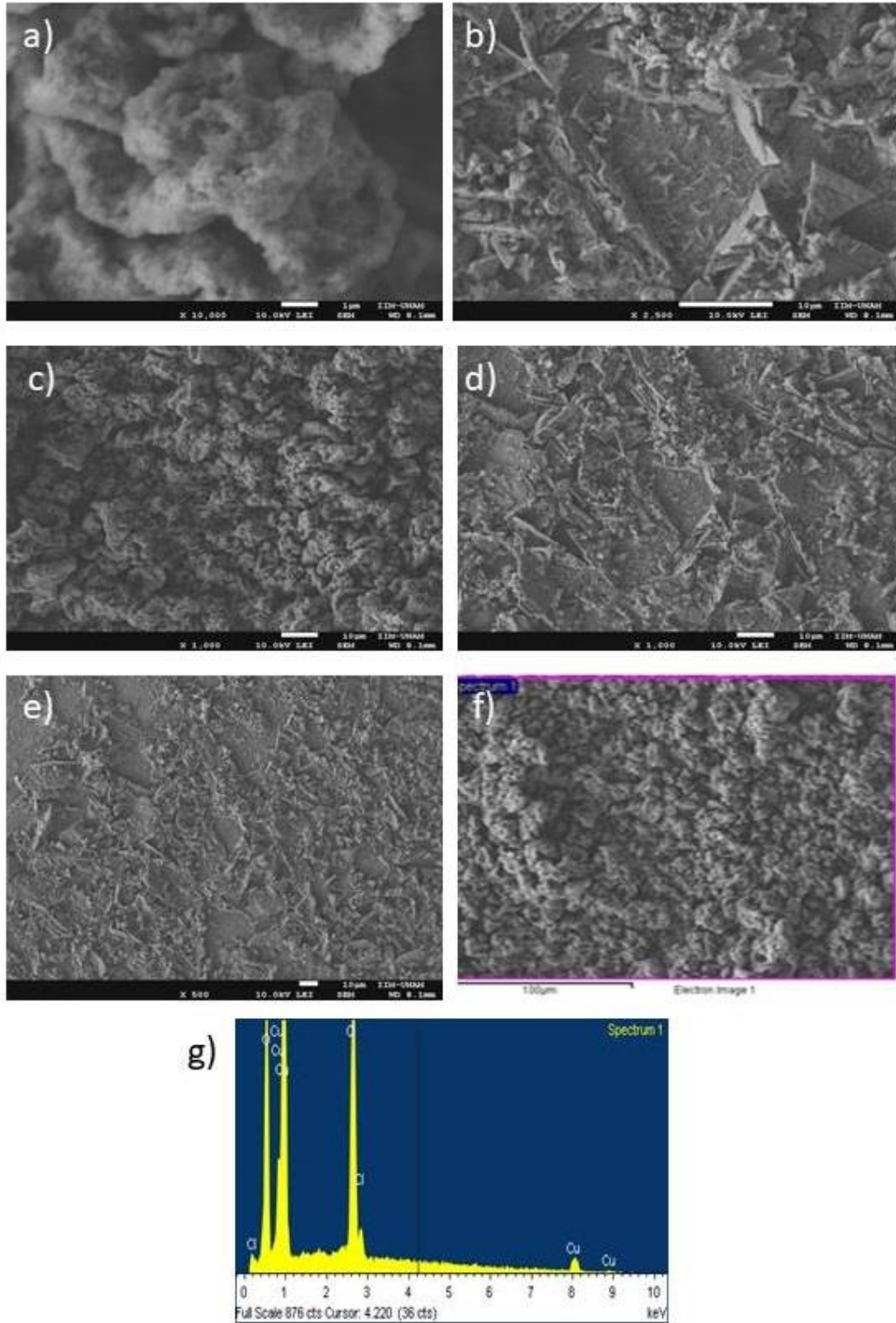


Figura 267 Morfología de los productos de corrosión generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn tras polarizarse a 200 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados,(a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS

La Figura 45 muestra la morfología obtenida para la probeta polarizada de manera constante a 400 mV durante 30 minutos. La Figura 45 (a) muestra una morfología de apariencia porosa, la cual se encuentra formada por aglomerados de cristales cúbicos de pequeño tamaño. La Figura 45 (c) exhibe nuevamente productos de corrosión con una apariencia porosa, caracterizada por la existencia de crestas y valles, además de la irregularidad en su crecimiento. Sin embargo, al observar la Figura 45 (b), se distingue la presencia de regiones cubiertas por una pátina compacta y homogénea, la cual en comparación con la descrita en la Figura 45 (c) muestra aparentemente una menor rugosidad; esta Figura 45 (b) exhibe una pátina compacta con la presencia de porosidades sobre la cual se desarrollan cristales del tipo acicular que se encuentran repartidos homogéneamente sobre la superficie. Por otra parte, también se observa la inclusión de cristales cúbicos inmersos en algunas regiones de la pátina compacta. Las Figura 45 (d) y (e) muestran la morfología superficial compuesta por un producto de corrosión compacto sobre el cual se desarrollan cristales aciculares y la existencia de cristales cúbicos inmersos entre la pátina. En resumen, los productos de corrosión formados exhiben en ciertas regiones una morfología porosa e irregular, mientras que en otras muestra una pátina compacta mezclada con pequeños cristales aciculares y cúbicos. La composición de la capa superficial formada a 400 mV (Figura 45 (f)) muestra que la superficie se encuentra cubierta por productos de corrosión de Cu y Cl, los cuales pueden relacionarse con especies como nantokita o paratacamita con sus respectivos productos polimórficos. Cabe destacar que la pátina formada a este potencial no exhibe la presencia de Sn, sin embargo, aún se detecta Pb sobre la superficie.

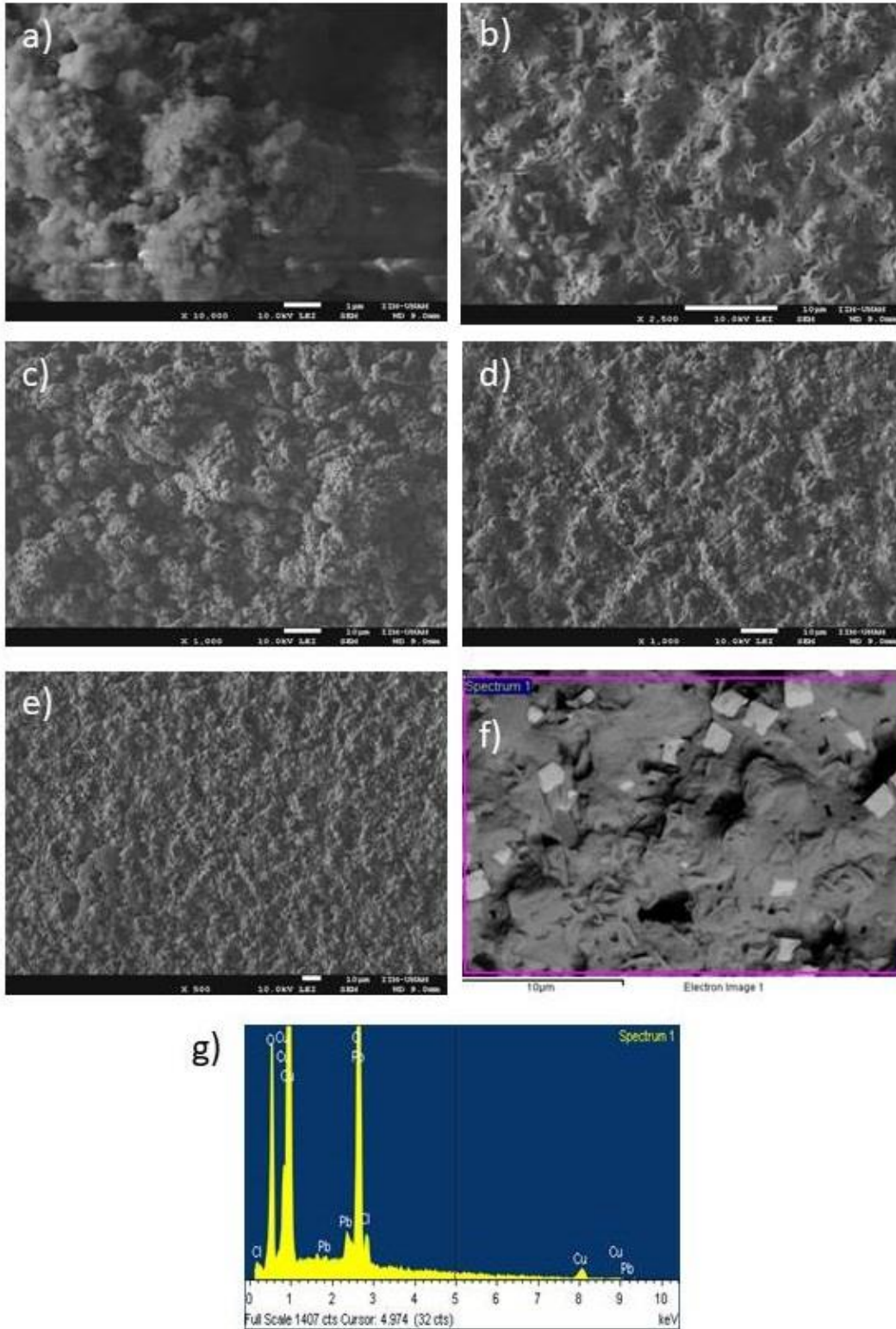


Figura 278 Morfología de los óxidos generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn a 400 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados (a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS

La morfología de los productos de corrosión formados por medio de polarización constante a 600 mV se muestra en la Figura 46. La Figura 46 (a) exhibe una morfología porosa con una estructura similar a esponjas, compuesta por cristales cúbicos de pequeño tamaño. Por otra parte, la Figura 46 (b) y (d) exhibe una pátina compacta de apariencia homogénea con la existencia de cristales aciculares que se desarrollan entrelazándose sobre los poros de esta pátina. La Figura 46 (c) y (e) muestran una capa compacta de productos de corrosión, sobre la cual se presentan cristales con apariencia de hojuela, generando de este modo una superficie rugosa. Finalmente, los productos de corrosión desarrollados sobre la probeta muestran una región porosa con una apariencia esponjosa además de zonas de apariencia compacta donde se presentan cristales aciculares entrelazados. La composición de la pátina a 600 mV (Figura 46 (f)) muestra que los productos existentes en la superficie se encuentran compuestos por Cl y Cu, lo cual puede relacionarse con la presencia nantokita o atacamita, además de productos de corrosión del Pb.

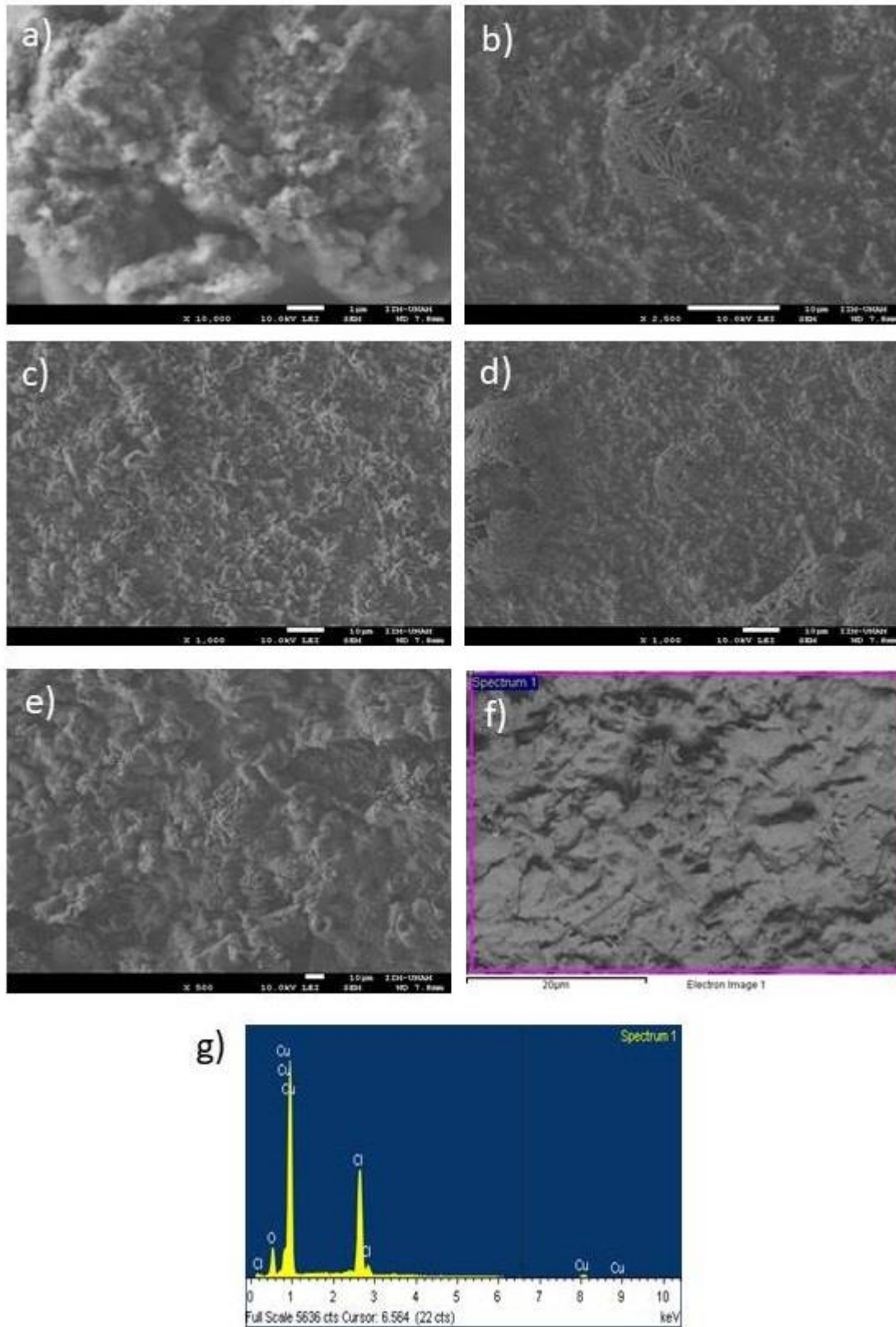


Figura 289 Morfología de los óxidos generados en la aleación cuaternaria Cu Pb Sn Zn a 600 mV durante 30 minutos, electrones retrodispersados (a) x10 000, (b) x2500, (c) x1000, (d) x1000, (e) x500 y (f) espectro obtenido por EDS

De forma general se observa que existe una variación en la morfología de los productos de corrosión generados respecto al potencial aplicado, este comportamiento concuerda con lo reportado por Robbiola et al. [6] quien menciona que la composición y la morfología obtenida en la capa se modifican con el potencial. Por otra parte, Satovic et al. [40] indica que la modificación de la morfología influye en la respuesta a la corrosión del sistema, tal como se ha evidenciado por medio de EIS y ENM en la sección anterior del presente trabajo, lo cual puede relacionarse con la mayor formación de los diferentes productos de corrosión presentes como la nantokita y la paratacamita [129].

Con el objetivo de hacer más clara la comparación de las micrografías obtenidas para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, en la Figura 47 se exhiben la evolución de los productos de corrosión conforme el potencial se incrementa, generándose un aumento en la rugosidad y un cambio en la morfología de los productos de corrosión. La Figura 47 (a) exhibe una superficie compacta con la presencia de placas delgadas de apariencia poligonal la cual se modifica con el aumento del potencial. Los productos de corrosión obtenidos a 400 mV (Figura 47 (b)) muestran una apariencia de esponja con mayor rugosidad, mientras que la capa formada a 600 mV (Figura 47 (c)) exhibe una morfología similar a una esponja de aparente mayor espesor que el generado a 400 mV; estos resultados concuerdan con lo reportado por Robbiola et al. [6] quien reportó para un bronce Cu-10Sn un cambio en la morfología de los productos de corrosión generado por la diferencia del potencial aplicado. Por otra parte, el cambio de la morfología genera la disminución de la porosidad de la capa externa, lo cual se refleja en los resultados de EIS y ENM, discutidos anteriormente. La morfología de la probeta Cu-Pb-Sn-Zn formada a 200 mV concuerda con la reportada por Wang et al. [118] para un bronce expuesto a iones cloruro, atribuyéndola a cristales de CuCl, además de los resultados reportados por Souissi et al. [10] quien observó una morfología similar durante el estudio de una pieza de bronce arqueológico expuesto a un medio con cloruros. Por otra parte, la probeta polarizada a 400 mV, Figura 47 (b), muestra una apariencia similar a la pátina reportada por Satovic et al. [40] la cual fue formada en una aleación de bronce moderna Cu-6Sn durante 120 horas de exposición a una solución 15 mM de Na₂SO₄. Con base en los resultados adquiridos se decidió emplear un potencial de 200 mV para la formación de la pátina artificial.

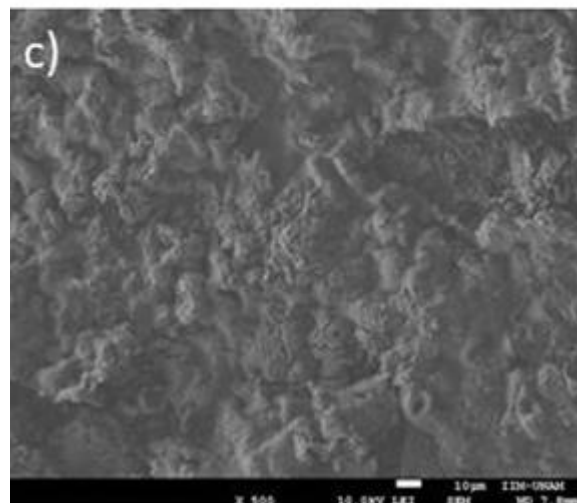
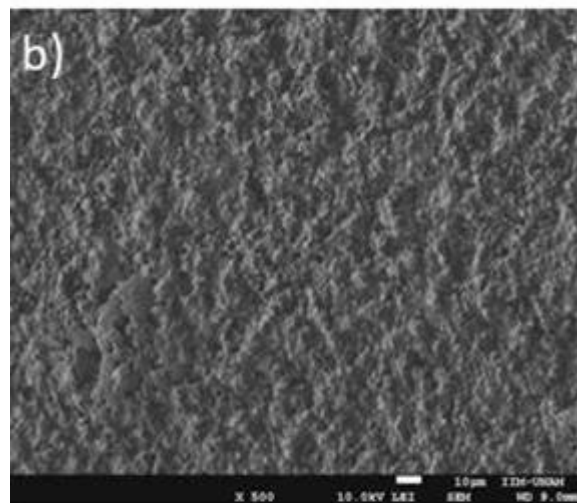
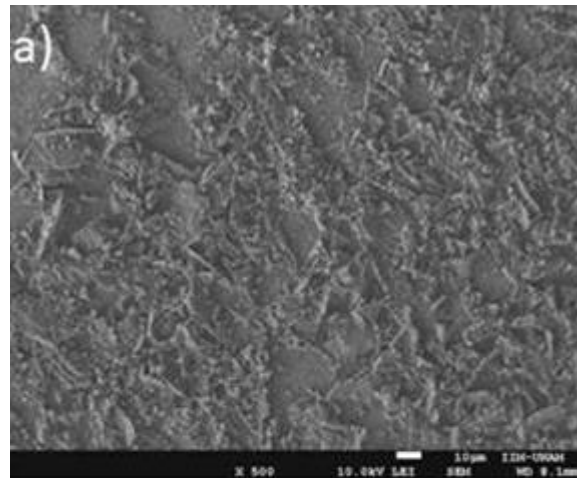


Figura 29 Comparación de la morfología de los productos de corrosión en función del potencial aplicado a la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, a) 200, b) 400 y c) 600 mV, x500

3.2.6 Factor de decuprificación

Por otra parte, se estudió el efecto del potencial con el factor de decuprificación de las probetas. El factor de decuprificación es un factor propuesto por Robbiola et al. [6,116] el cual consiste en determinar cuantitativamente la disolución selectiva del Cu de la aleación hacia el electrolito, este factor puede tomar valores entre 0 y 1, indicando mientras mayor sea la aproximación a 1 una mayor disolución de átomos de Cu de la aleación base hacia la pátina y si el valor es próximo a cero se asocia con una baja disolución de átomos en la capa de productos de corrosión [6,12,53].

$$f_{Cu} = 1 - \frac{\left(\frac{Cu_{layer}}{Sn_{layer}}\right)}{\left(\frac{Cu_{alloy}}{Sn_{alloy}}\right)} \quad (41)$$

De donde Cu_{layer} : se refiere a la composición de Cu detectada en la capa de productos de corrosión, Sn_{layer} : a la composición de Sn en la capa de óxidos, Cu_{alloy} : la composición de Cu contenida originalmente en la aleación, Sn_{alloy} : la composición de Sn contenida inicialmente en la aleación.

El factor de decuprificación fue obtenido para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn únicamente para la pátina formada a 200 mV, obteniéndose un valor de **0.94**, este resultado concuerda con los valores reportados por Robbiola et al. [6] y Chiavari et al. [12], siendo un rango de 0.86-0.92 y de 0.93, respectivamente; de acuerdo a dichos autores, el factor obtenido indica que 9 de cada 10 átomos de Cu presentes en la aleación se disuelven en la pátina. En las capas formadas a 400 mV y 600 mV no se determinó la presencia de Sn por EDS, por lo que el factor de decuprificación no pudo ser obtenido.

La caracterización morfológica realizada por medio de SEM muestra que la capa de productos de corrosión formada se encuentra influenciada por el potencial de formación. Sin embargo, las estructuras desarrolladas muestran características similares permitiendo así diferenciar al menos la formación de dos secciones o capas diferentes, siendo la primera una capa compacta y homogénea formada por cristales cúbicos, y la segunda una capa superficial que crece encima de ésta mostrando una diversa morfología, desde una apariencia esponjosa, acicular o de placas. Sin embargo, la formación de la segunda capa o capa externa, muestra la formación y presencia de diversos productos de corrosión. De acuerdo al análisis por EDS realizado, se observó que dichos cristales están compuestos por los elementos de la aleación y del medio donde se encuentra inmersa, generando mayoritariamente productos de corrosión de Cu, Sn y Pb con iones Cl^- .

Por otra parte, con base en el análisis composicional en superficie, fue posible determinar el factor de decuprificación, identificándose que casi el 90% de los átomos de Cu presentes en la superficie de la aleación se encuentran disueltos en la pátina.

Tabla 7 Composición de las probetas polarizadas a diferente potencial

Potencial mV	% Cu _{layer} (promedio)	% Sn _{layer} (promedio)	% Cu _{alloy}	% Sn _{alloy}
200	17.96	14.87	82	3.65
400		-	82	3.65
600		-	82	3.65

La morfología observada por medio de SEM concuerda con los resultados obtenidos por medio de EIS donde se identificó un comportamiento de impedancia de un electrodo poroso semi-infinito, además de que las micrografías evidencian una mayor formación de productos de corrosión debido al aparente aumento de volumen, los cuales incrementan la resistencia del sistema, lo cual concuerda con los resultados obtenidos con anterioridad por las técnicas de caracterización electroquímicas (CA, EIS, ENM) desarrolladas en este capítulo.

3.2.7 Caracterización de los productos de corrosión formados por Difracción de rayos X (XRD)

Con el objetivo de estudiar la influencia del potencial en los productos de corrosión generados, las probetas fueron analizadas por medio de difracción de rayos X. El patrón de difracción obtenido para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn (Figura 48) muestra la variación de la composición en función del potencial aplicado, para la pátina formada a 200 mV se identifica la presencia de productos de corrosión atribuidos a óxidos de cobre como CuCl, Cu₂Cl(OH)₃, además de Cu₅Zn₈ y Pb. La capa de productos de corrosión formada a 400 mV muestra los mismos productos identificados a 200 mV. Sin embargo, se observa una disminución de la intensidad de los picos determinados a 28°, 31°, 32°, 43°, 47°, 50°, 73°, asociados a los productos de corrosión. Nuevamente, la pátina formada a 600 mV muestra los mismos productos detectados solo con una ligera disminución de la intensidad de los picos asociados a los productos de corrosión. Los resultados obtenidos concuerdan con la composición identificada anteriormente por EDS.

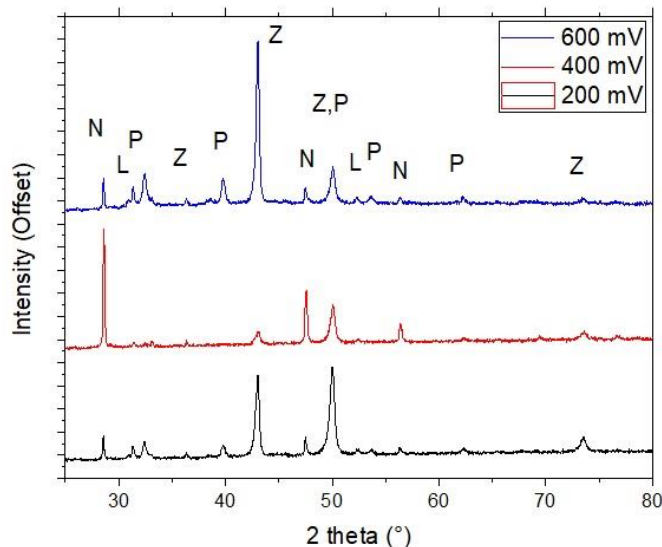


Figura 301 Patrón de difracción de los productos de corrosión formados polarizando durante 30 min a 200, 400 y 600 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃, donde N: nantokita, L: Plomo, P: paratacamita y Z: Cu₅Zn₈

El patrón de difracción obtenido para la aleación cuaternaria base Cu (Figura 48) presenta picos a 28°, 31°, 32°, 36°, 39°, 43°, 47°, 50°, 52°, 53°, 56°, 62°, 73°, los cuales pueden ser asignados a los productos de corrosión de Cu, Zn y Pb, identificándose productos tales como CuCl y Cu₂Cl(OH)₃, lo cual concuerda con los productos de corrosión reportados por Wang et al. [118] para bronce expuestos a medios con cloruros. Al incrementar el potencial a 400 mV de formación, los picos identificados muestran una menor intensidad y un ensanchamiento, excepto para la fase N. Para la probeta polarizada a 600 mV se observa el aumento en la intensidad los picos de Cu₂Cl(OH)₃, además de la disminución de la intensidad de los picos de nantokita identificados. La presencia de productos de corrosión de Sn no fue identificada lo cual de acuerdo a Bozzini et al. [99] puede atribuirse a que la estructura cristalina presente en el SnO y el SnO₂ es de carácter amorfo. Sin embargo, la ausencia de detección de picos de Sn también puede relacionarse con lo propuesto por diversos autores, quienes indican que en los bronce, los cationes de Cu pueden difundirse a través de la estructura cristalina de los óxidos de Sn disminuyendo la intensidad del pico asociado [8,63,95,118]. La disminución de la intensidad y el ensanchamiento de los picos observada al incrementar el potencial de polarización puede asociarse con: 1) la variación en la estructura cristalina presente del óxido, lo que indica que conforme el potencial aumenta, la corrosión de la superficie aumenta, disminuyendo el tiempo de nucleación del óxido y generando una nanoestructura cada vez más amorfa [118] y 2) la presencia de nantokita (CuCl) y su posterior disminución debido a la generación de paratacamita (Cu₂Cl(OH)₃), lo cual concuerda con lo reportado por diversos autores quienes indican que la nantokita es un precursor de la atacamita o sus formas polimórficas [97,98,118,129].

La composición superficial de la capa de óxidos formada en la aleación cuaternaria, la cual fue identificada por medio de XRD, concuerda con los productos de corrosión identificados en pátinas arqueológicas y en bronces expuestos a medios con cloruros, los cuales han sido reportados por diversos autores [129,133-135], consistiendo en la identificación de una capa de Cu_2O , seguida de la aparición de CuCl debida a la interacción de los iones de Cu con los aniones Cl , y la presencia de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, estos productos de corrosión concuerdan con los identificados para aleaciones base Cu arqueológicas [117, 136]. Por lo tanto, el patinado electroquímico llevado a cabo en el electrolito propuesto (sección 2.2.2, p. 25) permite la generación de pátinas con una composición similar a las determinadas en materiales arqueológicos reales.

La variación del potencial aplicado modifica mayoritariamente la estructura cristalina de los productos de corrosión formados disminuyendo ligeramente la cristalinidad, además de influir en la composición de la pátina generada sobre la superficie del material, estas características morfológicas influyen en la protección ofrecida por la pátina lo cual concuerda con lo reportado por diversos autores [6, 117].

Por lo tanto, la respuesta electroquímica del sistema se verá afectada por la composición de la aleación base y el potencial aplicado ya que ambos ejercen una gran influencia en las propiedades protectoras desarrolladas por la pátina, lo cual concuerda con lo reportado por Robbiola et al. [6] y Melchers et al. [133] quienes indican que el crecimiento de la pátina se ve influenciado por la composición de la aleación y el medio al que está expuesto el material.

De forma general se observa que el incremento del potencial aplicado genera en la superficie de la aleación cuaternaria base Cu , la formación de una capa protectora lo cual se encuentra evidenciado por el incremento del módulo de impedancia, el aumento de la resistencia al ruido (R_n) y la disminución de la densidad de corriente observada en la curva ($j-t$) obtenida por medio de cronoamperometría. También dicha capa presenta un incremento del espesor conforme el potencial aplicado se vuelve más anódico, este comportamiento se evidencia por medio del incremento de la resistencia del óxido y la disminución del elemento de fase constante asociado a la capa de productos de corrosión. Por otra parte, de acuerdo a la constante de tiempo asociada a la región de alta frecuencia en el diagrama de Bode, la pátina formada es de tipo poroso, lo cual se encuentra respaldado por las micrografías obtenidas por SEM. La composición de la pátina presenta productos de corrosión de Cu , Cl , Sn y Pb , lo cual ha sido evidenciado por EDS y XRD.

3.2.8 Resumen de Resultados

El efecto del potencial en la formación anódica de una capa de productos de corrosión fue estudiado a lo largo de esta sección del capítulo, identificándose diferentes puntos de interés que se mencionarán a continuación:

Las técnicas electroquímicas (CA, EIS, ENM) empleadas mostraron que el incremento del potencial genera una mayor formación de la capa de productos de corrosión identificándose un comportamiento de un electrodo poroso semi-infinito, el cual presenta mejores propiedades protectoras conforme se incrementa el carácter anódico del potencial aplicado, del mismo modo se observó el aumento del espesor de la capa de óxidos y la disminución de su porosidad. Por otra parte, las técnicas de caracterización superficial mostraron que la pátina se encuentra formada por una capa compacta cubierta por cristales de distinta morfología, los cuales presentan diferente composición, siendo estos productos de corrosión generados por la interacción de los elementos de la aleación base con los iones agresivos del medio. Posteriormente, por medio del análisis de XRD se determinó que la pátina se encontraba formada por nantokita, atacamita y productos de corrosión de Zn y Pb. También se observó que el incremento del potencial hacia valores más anódicos modifica la corrosión del sistema haciéndola más severa. Por lo tanto, el potencial de formación modificará las propiedades protectoras de la capa de productos, así como su morfología, velocidad de crecimiento y cristalinidad. Por otra parte, la composición muestra un comportamiento aproximadamente constante para la pátina generada por los diversos potenciales anódicos aplicados.

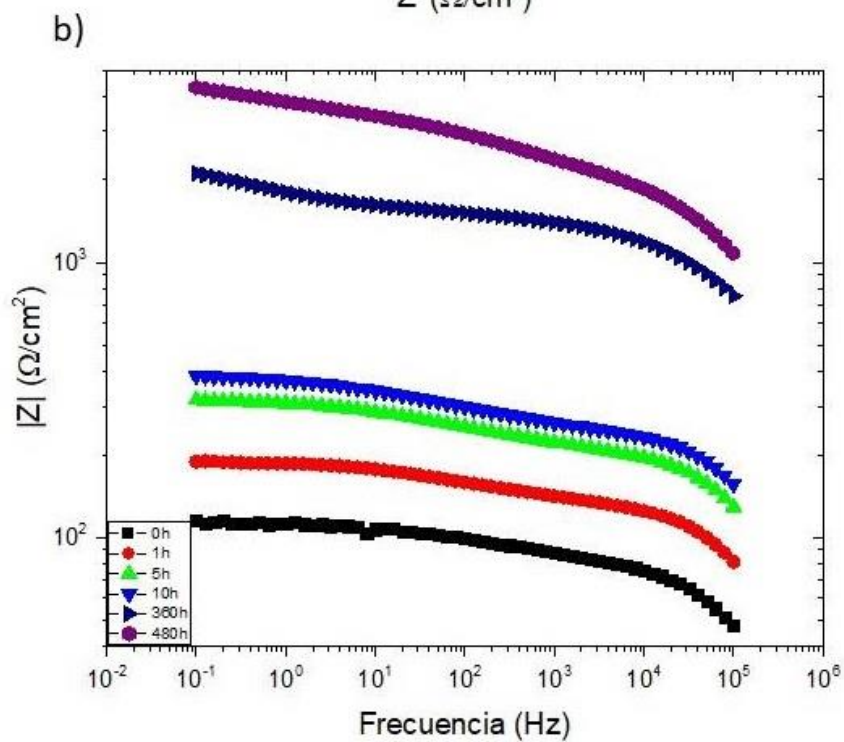
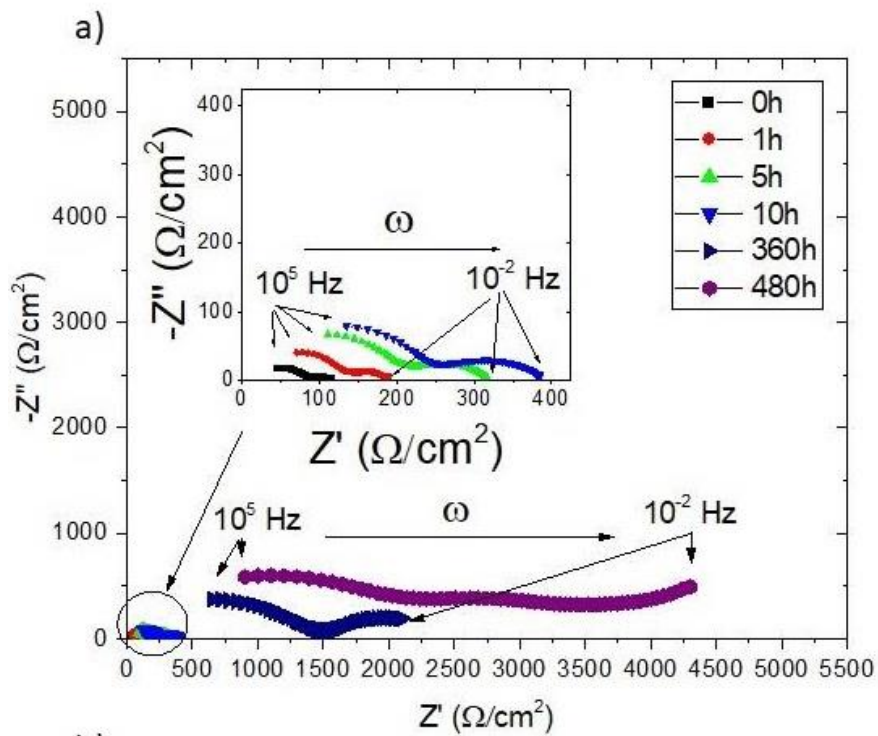
3.3 Efecto del tiempo en la pasividad de las aleaciones base Cu

En esta sección se determinó la influencia del tiempo en las propiedades protectoras de la capa pasiva formada sobre la aleación cuaternaria base cobre. Para llevar esto a cabo, las probetas fueron polarizadas de forma constante a 200 mV vs SCE en una disolución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ durante 0, 1, 5, 10, 120, 240, 360 y 480 horas. Posteriormente la pátina formada fue caracterizada por medio de EIS, ENM, XRD y SEM – EDS. El potencial de polarización fue seleccionado de acuerdo con la caracterización electroquímica realizada en la sección 3.1 del presente trabajo donde se muestra el diagrama de Pourbaix, Figura 22 sección 3.1.1, p. 36, evidenciando el rango de potencial de los productos de corrosión comúnmente identificados en las aleaciones arqueológicas. Así mismo, se seleccionó un potencial de 200 mV dado que de acuerdo con la voltametría cíclica (Figura 23 sección 3.1.2) la formación de la capa de productos de corrosión base Cu se realiza en ese potencial.

3.3.1 Efecto del tiempo de polarización en la aleación Cuaternaria de Cobre Cu Pb Sn Zn

Con el objetivo de determinar el comportamiento a largo plazo de la pátina formada en la aleación cuaternaria, se investigó el cambio en sus propiedades protectoras por medio de EIS. Los resultados obtenidos fueron evaluados empleando el método de Kramers-Kronig, obteniéndose un coeficiente χ^2 en el rango de 10^{-7} - 10^{-5} , lo cual indica un ajuste adecuado al circuito equivalente propuesto. La Figura 49 muestra los resultados obtenidos por EIS para la formación anódica a largo plazo de la pátina sobre una aleación cuaternaria de Cu. Del diagrama de Nyquist de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, Figura 49 (a), se observa la presencia de semiarcos resistivos capacitivos, los cuales incrementan su resistencia conforme el tiempo de corrosión aumenta. Durante las primeras 10 horas de polarización se muestran dos constantes de tiempo, las cuales evolucionan para tiempos de polarización superiores a las 360 horas, mostrando claramente la existencia de 3 procesos, evidenciados por las constantes de tiempo determinadas. En la Figura 49 (b) se muestra el diagrama de Bode de módulo de impedancia, en este, se exhibe que la impedancia del sistema se encuentra relacionada con el tiempo de polarización e inmersión, presentando un incremento conforme el tiempo de exposición al medio agresivo se mantiene. La Figura 49 (c) muestra el diagrama de Bode de ángulo de fase, de forma general se observa la presencia de diferentes constantes de tiempo, las cuales se modifican respecto al tiempo de polarización de la muestra. El ángulo de fase presenta una constante de tiempo definida en 10^5 Hz, conforme la frecuencia disminuye se presenta un ligero incremento del ángulo de fase en la región comprendida entre 10^3 – 10^0 Hz, finalmente para tiempos de polarización superiores a 360 horas se muestra otra constante de tiempo comprendida en el rango de 10^0 - 10^{-1} Hz. Para el caso de la primera

constante de tiempo definida en 10^5 Hz, se observa el aumento en función del tiempo partiendo de 20° hasta 35° para 1 y 480 horas de formación, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran el incremento de la impedancia total del sistema conforme el tiempo de polarización continua, lo cual puede relacionarse con el crecimiento de una capa de productos de corrosión estable que ralentiza los fenómenos de corrosión. El incremento de la impedancia total concuerda con los resultados obtenidos por Angelini et al. [32] quien observó este comportamiento en réplicas de bronce arqueológicos sometidas a enterramiento. Por otra parte, la presencia de una constante de tiempo a alta frecuencia se relaciona con un electrodo semi-infinito poroso [122], discutido anteriormente, sección 3.2.2 p. 56.



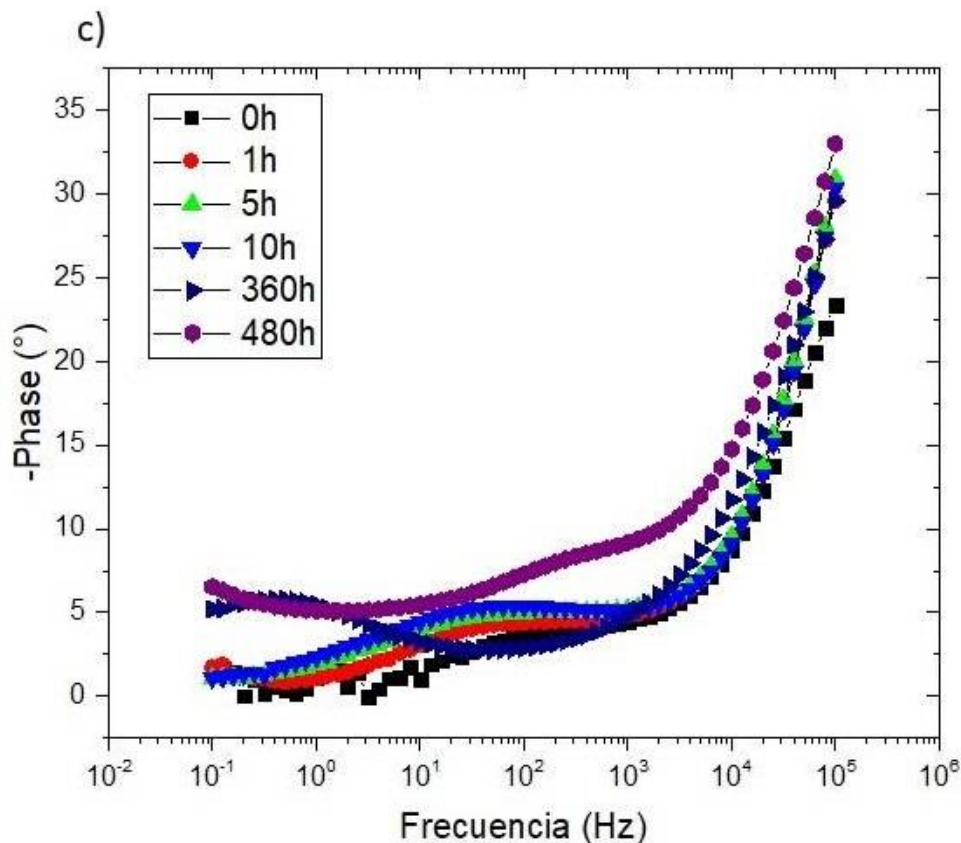


Figura 312 (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode y (c) Diagrama de Bode ángulo de fase para una aleación Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización constante en 0.01M NaHCO₃ + 0.1M NaCl

Por otra parte, los resultados de EIS, Figura 49, fueron ajustados a los circuitos equivalentes de la Figura 50, empleándose el circuito a) para las pátinas generadas hasta las 360 horas de polarización y el circuito b) para 480 horas de polarización. Los circuitos eléctricos equivalentes y el significado de los elementos han sido discutidos con anterioridad (sección 3.2.3, p. 58).

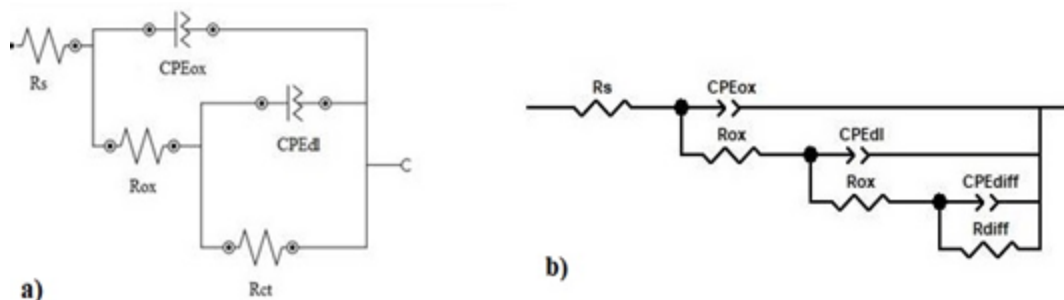


Figura 323 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de los resultados obtenidos, siendo el circuito (b) empleado en el ajuste de la impedancia obtenida a 480 horas. [118,123,125,137]

En la Figura 51 se muestra el resultado del ajuste de los resultados de impedancia al circuito eléctrico equivalente. De forma general, se observa un incremento de la resistencia R_{ox} y R_{ct} en función del tiempo de polarización, además de la disminución de CPE_{ox} y de la CPE_{dl} , manteniendo la misma tendencia a lo largo del tiempo de inmersión. El parámetro n_1 muestra una tendencia a incrementarse durante la primera etapa de formación, seguido de una tendencia decreciente que se mantiene hasta el final de la prueba. Por otra parte, el parámetro n_2 presenta una disminución constante durante el tiempo de polarización. La R_{ox} mostrada en la Figura 51 (a) se incrementa a lo largo del tiempo de experimentación, lo cual de acuerdo con lo observado por Satovic et al. [40] para un bronce Cu-6Sn, se relaciona con el aumento de las propiedades protectoras de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del material. El elemento de fase constante CPE_{ox} asociado con los productos de corrosión, Figura 51 (b), muestra la disminución en función del tiempo, este comportamiento ha sido relacionado por Zohdy et al. [21] con el aumento del espesor de los productos de corrosión además de generar el incremento de las propiedades protectoras de la capa formada. En la Figura 51 (c) se muestra el exponente n_1 asociado con el elemento CPE_{ox} ; este exponente exhibe un comportamiento variable, sin embargo, de forma general, muestra una tendencia a disminuir conforme se incrementa el tiempo de formación. Con base en lo reportado por Hoseinie et al. [123] este comportamiento puede atribuirse al incremento de productos de corrosión los cuales generan un aumento de la rugosidad superficial. Por otra parte, la variación entre cada uno de los valores del exponente puede ser atribuida a la alta solubilidad de los productos de corrosión, ya que durante la manipulación de la muestra en el proceso experimental parte de los óxidos pueden desprenderse, lo cual conlleva a la presencia de variaciones entre cada medición. La resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , se muestra en la Figura 51 (d), de esta se observa el incremento en función del tiempo de polarización, lo cual de acuerdo a las observaciones de Nord et al. [57], respecto a la corrosión de bronce arqueológicos en suelos, se relaciona con el aumento de la resistencia a la corrosión del sistema. Por otra parte, la Figura 51 (e) muestra el elemento CPE asociado a la doble capa CPE_{dl} , en esta se exhibe una disminución durante las primeras horas manteniéndose con una ligera tendencia decreciente que perdura hasta el final de la prueba. De acuerdo a lo reportado por Fateh et al. [138] la capacitancia de la doble capa se asocia con la superficie activa del material, lo cual indica que durante las primeras horas de polarización esta disminuye hasta estabilizarse durante este lapso de tiempo, por lo que la superficie disponible para continuar con las reacciones electroquímicas se mantiene constante. La Figura 51 (f) muestra el exponente n_2 , el cual disminuye a partir de las 48 horas de polarización, lo cual de acuerdo a lo reportado Hoseinie et al. [123] el decaimiento del exponente n_2 se asocia con el aumento de

caminos difusivos, por lo que para la aleación cuaternaria estudiada esto podría asociarse con el aumento del espesor de la capa de productos de corrosión.

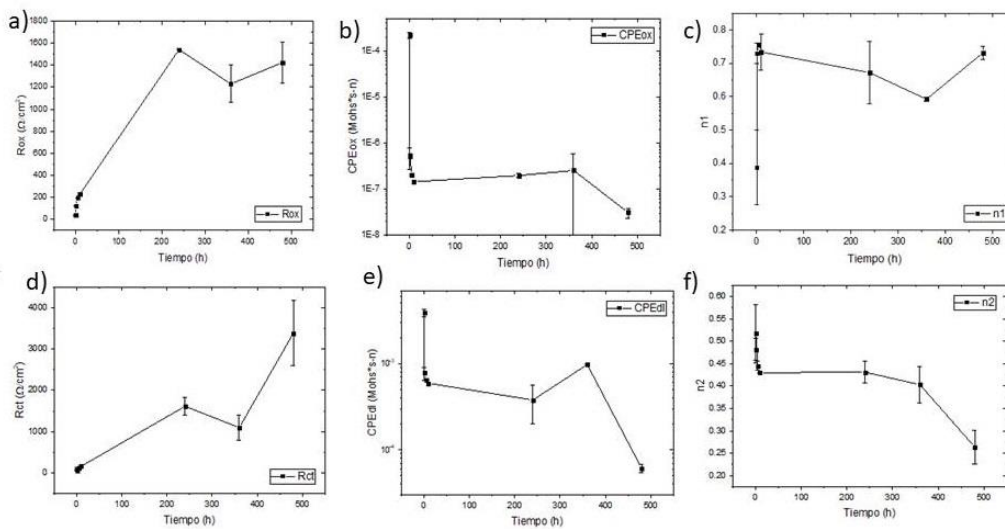


Figura 334 Ajuste a los elementos del circuito eléctrico equivalente de las probetas base Cu tras 480 horas de polarización constante a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl+0.01 M NaHCO₃

Para el caso de la probeta a 480 horas los resultados fueron ajustados al circuito equivalente de la Figura 50 (b), por lo que los resultados de la tercera constante de tiempo se muestran en la siguiente tabla 6.

Tabla 8 Parámetros de la tercera constante de tiempo obtenida a 480 horas de aplicación del potencial

Parámetro	Resultado del Ajuste	Desviación Estándar
Rdiff [Ωcm^2]	8426	29.83213
CPEdiff [Mohs ⁿ]	0.00262	$7.07107 \cdot 10^{-4}$
n3	0.48791	0.09438

El espesor de los productos de corrosión, Figura 52, fue determinado por medio de la ecuación 39 y 40 descritas con anterioridad. De forma general, los resultados obtenidos indican que el crecimiento de los productos de corrosión se ajusta a un modelo de crecimiento del tipo potencial, lo cual concuerda con lo reportado por Melchers et al. [133], alcanzando un valor máximo de 92 μm tras 480 horas de formación para la aleación Cu-Pb-Sn-Zn.

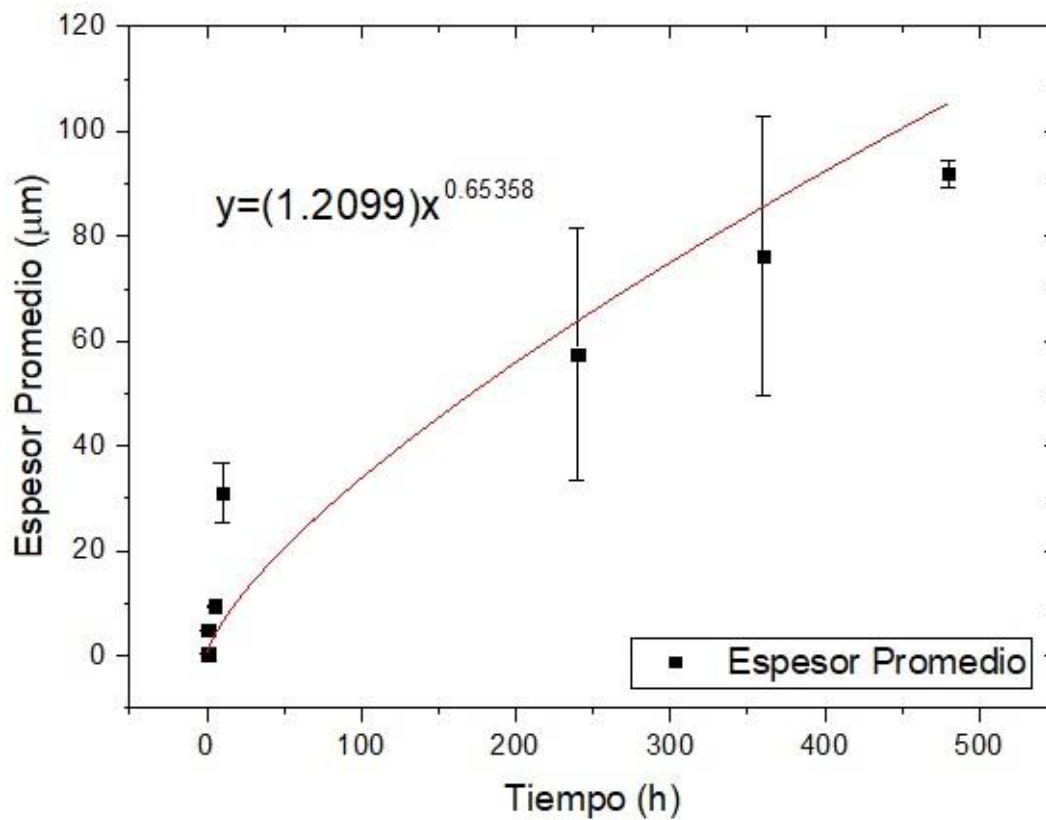


Figura 345 Espesor de los productos de corrosión generados en las probetas Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃

La porosidad de la capa de productos de corrosión, discutida anteriormente, fue determinada indicándose su disminución, lo cual puede asociarse con el aumento de la cantidad de productos de corrosión que bloquea la superficie metálica.

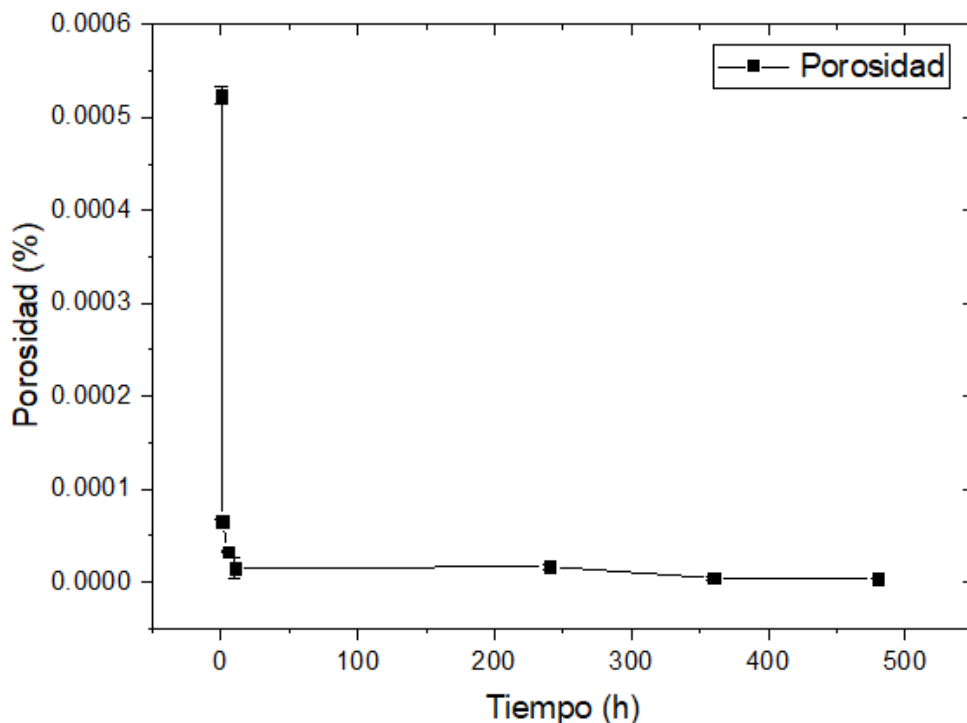


Figura 35 Porosidad de los productos de corrosión generados en las probetas Cu Pb Sn Zn tras 480 horas de polarización a 200 mV en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃

Los resultados obtenidos indican que la polarización anódica genera la formación de una capa de productos de corrosión la cual incrementa su resistencia y espesor conforme el tiempo de polarización aumenta. La capa formada proporciona un efecto protector ya que genera un aumento de la resistencia a la corrosión del sistema. Sin embargo, los productos de corrosión generados muestran una respuesta asociada con un electrodo del tipo semi-poroso. Por otra parte, se observa una evolución de los procesos involucrados en función del tiempo, mostrando la existencia de dos constantes de tiempo durante la mayor parte del tiempo de experimentación, las cuales evolucionan añadiendo un tercer proceso que es determinado para un tiempo de polarización superior a las 360 horas.

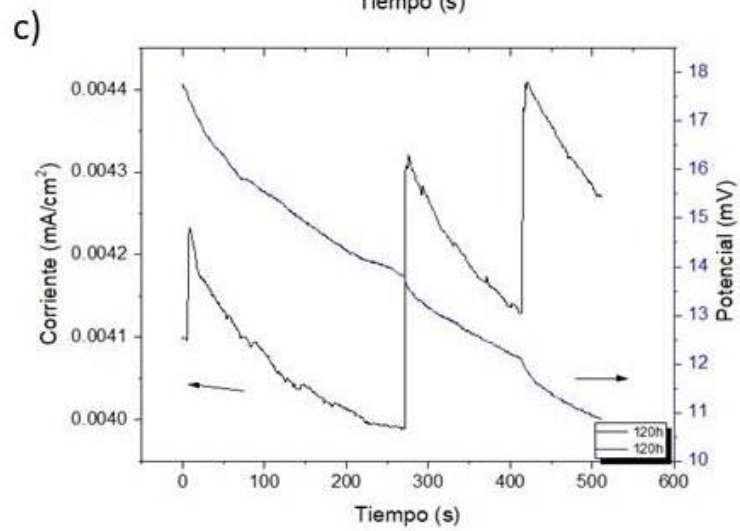
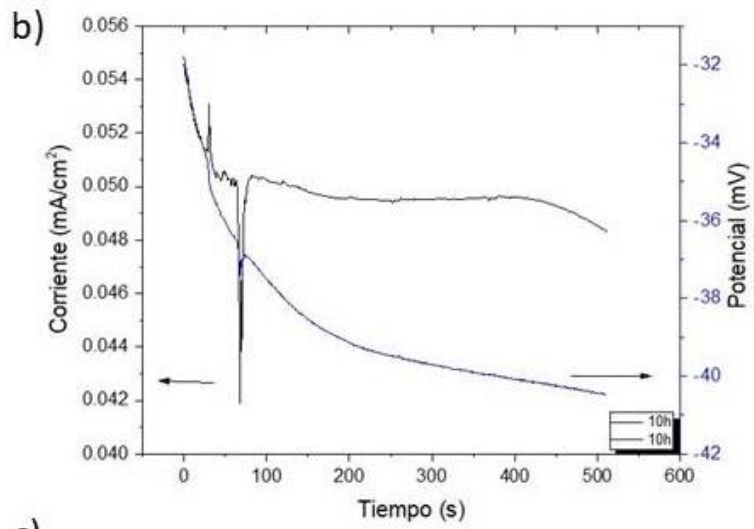
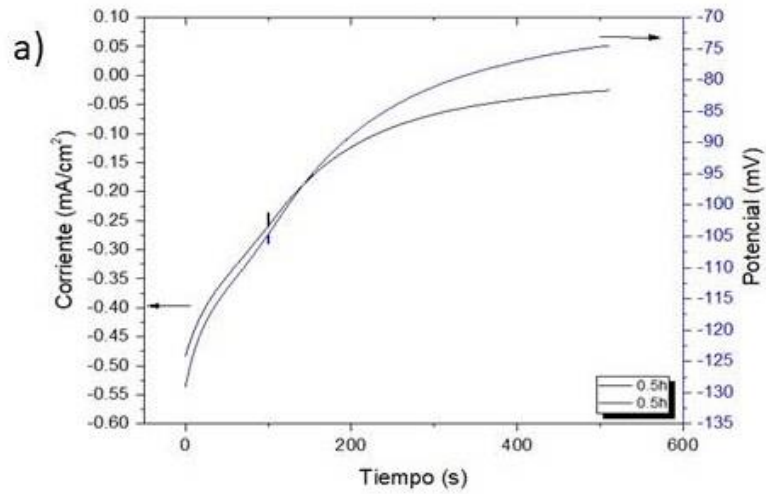
3.3.2 Efecto del tiempo de polarización en la respuesta de ruido electroquímico

Con el objetivo de profundizar en los resultados acerca de la influencia del tiempo en las propiedades protectoras de la pátina formada en las probetas, se empleó la técnica de ruido electroquímico (ENM). La Figura 54 muestra las series de tiempo de corriente y potencial obtenidas para la aleación cuaternaria con diferente tiempo de formación. La serie de tiempo obtenida a 0.5 h de polarización constante, Figura 54 (a) muestra una tendencia anódica tanto para potencial como para corriente, mostrando también la existencia de transitorios de baja amplitud y alta repetitividad, mientras la serie de tiempo

obtenida de la pátina con 10 h de polarización, Figura 54 (b), muestra una tendencia catódica para ambas series de tiempo, mostrando transitorios de mayor amplitud que los exhibidos para la pátina formada en 0.5 h de formación. La Figura 54 (c) muestra las series de tiempo para las pátinas con 120 h de polarización continua, esta figura muestra una tendencia catódica para el potencial y un comportamiento anódico con un mecanismo de picaduras para la serie de corriente, exhibiendo transitorios de baja amplitud y alta repetitividad, excepto por el comportamiento de diente de sierra de la serie de corriente. La patina obtenida a 240 h, Figura 54 (d) muestra una tendencia anódica para ambas series de tiempo, además de transitorios de baja amplitud. Conforme el tiempo de polarización aumenta las series de tiempo de potencial y corriente se modifican mostrando para 360 h, Figura 54 (e) una tendencia catódica con transitorios de baja amplitud y alta repetitividad, esta tendencia se mantiene para la pátina con 480 h de formación, Figura 54 (d).

De forma general, la tendencia de la densidad de corriente obtenida consiste en disminuir conforme el tiempo de corrosión aumenta partiendo de $50 \times 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ para 10 horas, hasta alcanzar un valor de $8 \times 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ para 480 horas. Por otra parte, las series de tiempo para potencial, muestran transitorios de muy baja amplitud y baja repetitividad en las cuales el potencial tiende hacia valores anódicos conforme el tiempo de polarización se incrementa. El potencial promedio obtenido para 12 horas de formación es de -40 mV, mientras que para 480 horas el potencial promedio obtenido es de -30 mV, sin embargo, a lo largo del tiempo de corrosión muestra valores positivos de hasta 30 mV.

Los resultados obtenidos de ENM muestran la disminución de la corriente y la tendencia del potencial hacia valores más positivos conforme el tiempo de formación se incrementa, lo cual se relaciona con un aumento de la estabilidad del sistema y un aumento de la capacidad protectora de la capa de productos de corrosión respecto al tiempo de polarización [132].



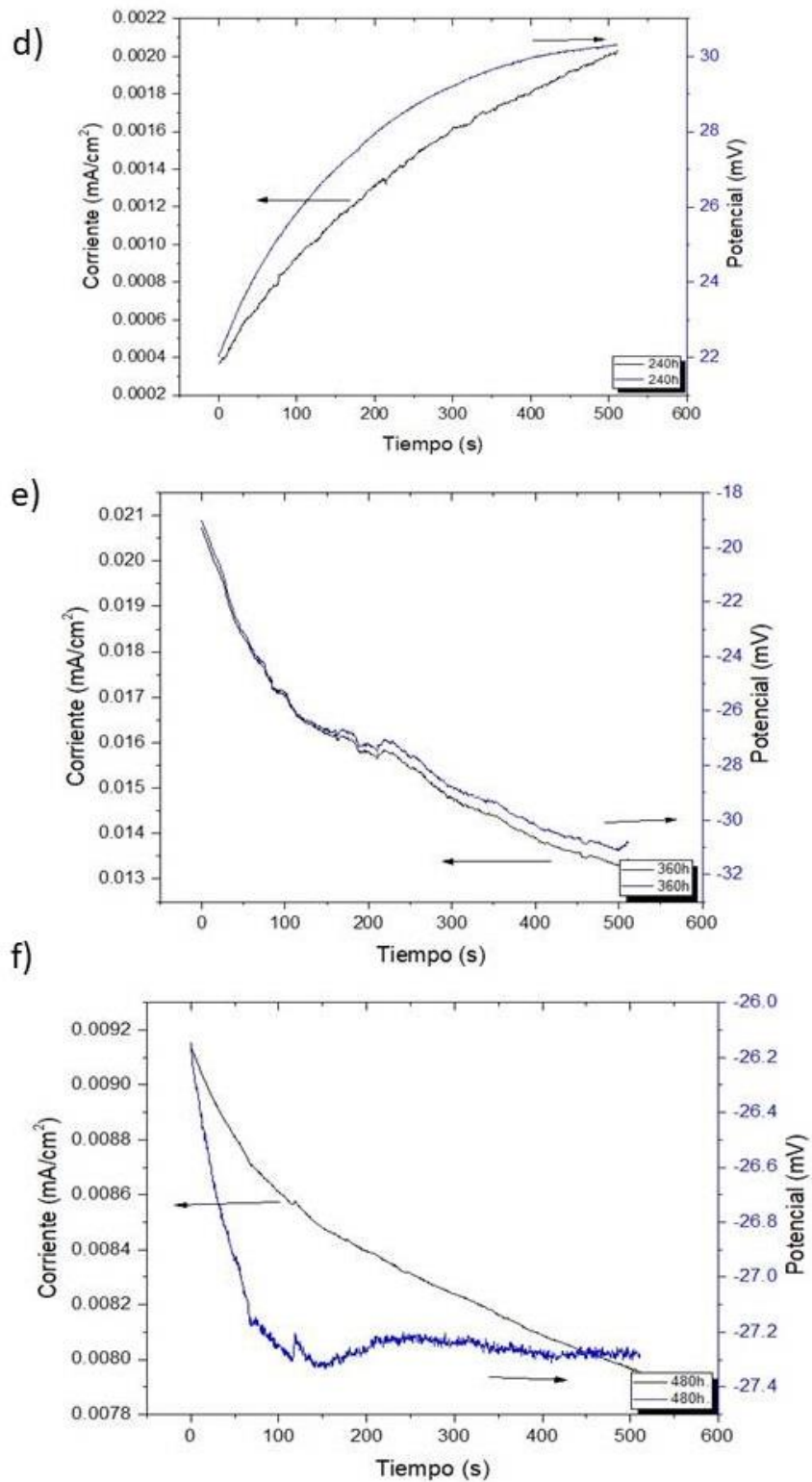


Figura 367 Series de tiempo de corriente y potencial obtenidas a OCP, para la aleación Cu Pb Sn Zn con una pátina formada durante (a) 0.5 h, (b) 10 h, (c) 120 h, (d) 240 h, (e) 360 h y (f) 480 h de polarización constante a 200 mV en 0.01 M NaHCO₃ + 0.1M NaCl

La Figura 55 muestra el análisis estadístico realizado a las series de tiempo obtenidas. La Figura 55 (a) muestra la resistencia al ruido (R_n) en función del tiempo de formación de la pátina. De manera general se observa un incremento de R_n conforme el tiempo de polarización aumenta, Nagiub et al. [139] observó un comportamiento similar para un Cu puro expuesto a cloruros, asociando el aumento de la resistencia con el incremento del efecto barrera de la pátina. La Figura 55 (b) muestra el índice de localización (LI) el cual de acuerdo al mismo trabajo [139] puede asociarse con el mecanismo de corrosión presente, tal como se mencionó anteriormente (sección 3.2.4, p.). La Figura 55 (c) y (d) exhiben la desviación estándar de potencial y corriente, las cuales muestran una disminución de la desviación conforme el tiempo de formación aumenta, asociándose con la formación de capas pasivas, tal como fue anteriormente discutido en la sección 3.2.4.

Los resultados obtenidos de la aleación cuaternaria base Cu, exhiben que los fenómenos de corrosión presentan corrosión localizada durante las primeras 250 horas de polarización, posteriormente, se muestra una tendencia hacia corrosión mixta. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por EIS en la sección anterior.

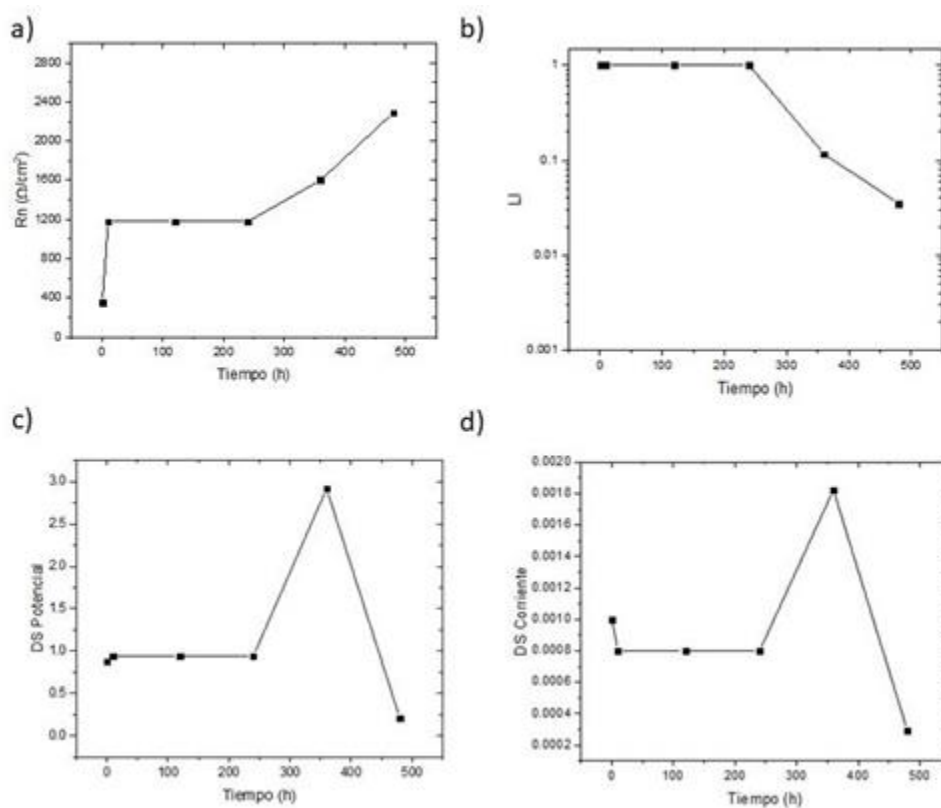


Figura 378 Parámetros estadísticos de ruido electroquímico siendo a) R_n , b) LI y la desviación estándar de c) potencial y d) corriente de las aleaciones base Cu con diversos tiempos de patinado electroquímico

El análisis realizado por medio de ruido electroquímico proporcionó información acerca del efecto del tiempo en la pátina formada en la aleación cuaternaria, evidenciando el incremento de la estabilidad y resistencia del sistema conforme el tiempo de polarización aumenta. Por otra parte, se determinó que el mecanismo de corrosión presente se ve modificado a lo largo del tiempo de experimentación, siendo determinado el mecanismo de corrosión por picaduras, sin embargo, para tiempos superiores a 240h se muestra un mecanismo de corrosión mixta.

3.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

El efecto del tiempo en la composición de la pátina formada en la aleación cuaternaria Cu-Pb-Sn-Zn fue estudiado por medio de XRD. La Figura 56 muestra los productos de corrosión obtenidos a 12 y a 480 horas de polarización constante. De forma general, se observa la presencia de cuprita, atacamita/paratacamita y malaquita. La pátina formada durante 12 h, muestra la presencia de picos bien definidos de mayor intensidad, mientras que el difractograma para 480 horas de formación muestra una señal con mayor ruido además de picos de menor intensidad. Los difractogramas obtenidos muestran la misma composición de la pátina, sin embargo, la intensidad de los picos disminuye además de ensancharse, Mathis et al. [114] obtuvo resultados similares en el estudio de pátinas de bronce, dicho autor atribuye esta variación al cambio de la estructura cristalina presente en el óxido. Por otra parte, la pátina formada a 12 h muestra la presencia de pseudo-malaquita, la cual disminuye para las 480 h de formación determinándose malaquita, un comportamiento similar ha sido descrito por otros autores [97, 98, 118, 129], pero con la evolución de nantokita en paratacamita. Estos resultados indican que conforme el tiempo de corrosión se incrementa, las fases presentes se transforman en fases más estables.

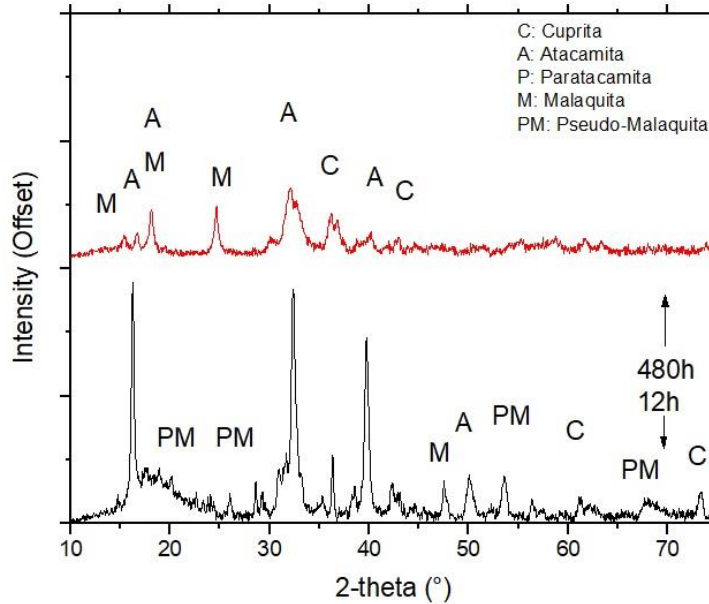


Figura 389 Patrón de difracción de los productos de corrosión, formados a 12 y 480h de polarización constante a 200 mV en 0.01 M NaHCO₃ + 0.1 M NaCl. De donde: C: cuprita, A: atacamita, M: malaquita, PM: pseudo malaquita

Los resultados obtenidos por XRD muestran un comportamiento relativamente constante, Shu et al. [140] reporta un comportamiento similar del patrón de difracción durante su estudio del proceso de anodizado de óxidos de cobre nanocristalinos, relacionando este comportamiento con el hecho de que la formación de productos de corrosión ya cesó. Sin embargo, es posible que existan transformaciones entre los productos determinados en la pátina. La Tabla 7 muestra de forma resumida la evolución de la composición de los productos de corrosión en función del tiempo de polarización.

Tabla 9 Productos de corrosión identificados para las aleaciones base Cu en función del tiempo de polarización

Probeta	Tiempo (h)	Productos de corrosión
Cu-Pb-Sn-Zn	12	C,A,PM,M
	120	C,A,PM
	480	C,A,M

Productos de corrosión identificados: **C**: cuprita, **A**: atacamita, **M**: malaquita, **PM**: pseudo malaquita

La probeta Cu-Pb-Sn-Zn muestra la formación de productos de corrosión de Cu como la cuprita, atacamita, paratacamita y pseudo-malaquita, posteriormente a 120 horas de polarización, exhibe una composición similar con la presencia de atacamita, la cual se considera como un producto generado por la interacción de los cationes de Cu con los aniones Cl [98]. Al término de la prueba a 480 horas de polarización, se detecta la presencia de malaquita, los productos de corrosión obtenidos concuerdan con lo

reportado por Oliviera et al. [63] para la formación de una pátina de bronce. Por otra parte, la composición identificada de la pátina detectada concuerda con lo reportado por diversos autores [136, 43, 141-143] quienes indican que los productos de corrosión formados en material arqueológico base Cu expuestos a condiciones de corrosión subterráneas, muestran la presencia de cloruros y carbonatos de Cu. Los resultados obtenidos de la caracterización por medio de XRD muestran que la composición de los productos de corrosión de la pátina se encuentra influenciada por el tiempo de polarización mostrando la evolución de ciertos productos de corrosión y su cambio a otros más estables.

Los productos de corrosión determinados se relacionan con los mecanismos de corrosión propuestos en la voltametría de la sección 3.1.2.

3.3.4 Efecto del tiempo en los productos de corrosión formados (OM)

Con el objetivo de determinar la influencia del tiempo en la morfología y composición de la pátina, se realizó la caracterización por medio de SEM-EDS, sin embargo, las probetas se cargaban eléctricamente y resultó imposible su caracterización por medio de esta técnica.

Sin embargo, con el objetivo de obtener información acerca de la evolución de la morfología superficial respecto al tiempo de polarización, las probetas fueron observadas por medio de un microscopio estereoscópico.

En la Figura 57 se muestra la pátina obtenida en la superficie de las probetas de bronce cuaternario después de la polarización. En la Figura 57 (a) se muestra la pátina obtenida tras 1 hora de polarización, en esta se observa que la superficie se encuentra cubierta por una pátina homogénea de color marrón, la cual crece sobre la superficie mostrando una estructura similar a granos poligonales. Al continuar con la polarización hasta 12 horas de formación, Figura 57 (b), la pátina exhibe dos fases formadas de manera estratigráfica, siendo la más externa una capa de color azul/verde de apariencia lisa, la cual se encuentra formada sobre la pátina de color marrón anteriormente mencionada. Conforme el tiempo de polarización continua, hasta alcanzar 360 horas de polarización constante, Figura 57 (c), la pátina exhibe una mayor formación de cristales en la superficie, generando una estructura tridimensional con una mayor rugosidad y la presencia de diversos productos de corrosión. Tras 480 horas de polarización, Figura 57 (d), la pátina muestra un mayor crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie, los cuales exhiben diversa tonalidad, tal como se ha mencionado para la pátina formada a 360 horas.

De acuerdo a Robbiola et al. [7] el crecimiento de la pátina se presenta de forma estratigráfica, generando una primer capa de productos de corrosión la cual se encuentra directamente en contacto con el metal, esta capa de color marrón rojizo se asocia con la presencia de cuprita. Posteriormente, la capa de productos de corrosión más externa, se encuentra compuesta por sales complejas como lo son la malaquita, formada en presencia de carbonatos y la atacamita, formada en medios con cloruros, dichos productos de corrosión presentan tonalidades azul y verde. El incremento de los productos de corrosión, así como la aparente rugosidad concuerdan con los resultados obtenidos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica. Para clarificar los productos de corrosión formados, se realizó la caracterización por medio de XRD, discutida anteriormente.

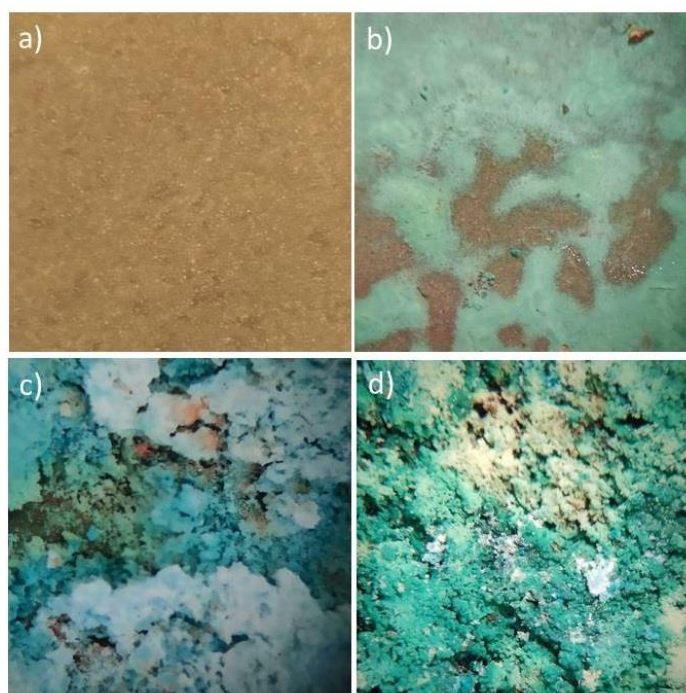


Figura 50 Pátina de la aleación de bronce cuaternario formada tras a) 1 hora, b) 12 horas, c) 360 horas y d) 480 horas de polarización constante a 200 mV

De forma general el efecto del tiempo de polarización en una aleación cuaternaria base Cu muestra que la capa de productos de corrosión formada, genera el incremento de la resistencia a la corrosión evidenciado por el aumento en la amplitud de los semiarcos resistivos-capacitivos en el diagrama de Nyquist. Además del aumento del elemento R_{ox} y R_{ct} en el ajuste del circuito equivalente, este comportamiento se encuentra respaldado por el incremento de la resistencia del ruido (R_n) y la disminución de la densidad de corriente, observado en las series de tiempo, conforme el tiempo de polarización se incrementa. Por otra parte, la capa de productos de corrosión es del tipo semi-poroso, de

acuerdo a la respuesta de la constante de tiempo a alta frecuencia observada en el diagrama de Bode. Dicha capa se encuentra formada mayoritariamente por productos de corrosión de Cu y su interacción con los iones del contexto, como lo son Cu, Cl, CO₃.

3.3.5 Resumen de Resultados

La influencia del tiempo de polarización en la corrosión del sistema fue evaluada a lo largo de este capítulo por medio de EIS, ENM y XRD. Los resultados obtenidos indican que conforme el tiempo de polarización transcurre, los productos de corrosión formados sobre la superficie se vuelven más resistivos, lo cual proporciona el incremento de la resistencia a la corrosión y una mayor estabilidad del sistema. Por otra parte, la capa de productos de corrosión muestra una respuesta asociada con la respuesta de un electrodo semi-poroso, además, se determinó que el modelo de crecimiento de dicha capa es del tipo potencial ($\gamma = \alpha^{\beta}$).

También, el tiempo de polarización modifica la cantidad de procesos que se llevan a cabo en la superficie, evidenciando un aumento de las constantes de tiempo asociadas al sistema. Del mismo modo, este cambio se encuentra evidenciado en la modificación del mecanismo de corrosión determinado, el cual indica la existencia de un proceso de corrosión localizada, seguido de uno de corrosión mixta para un tiempo de polarización superior a las 240 horas. Esto puede relacionarse con los procesos que se llevan a cabo en la superficie y no con la cantidad de capas formadas en la pátina. Finalmente, se determinaron los productos de corrosión formados siendo cuprita, atacamita, malaquita y pseudo malaquita. De acuerdo a los patrones de difracción se observa que el tiempo de polarización genera un cambio en los productos de corrosión generando su evolución hacia productos más estables tal como en el caso de la pseudo-malaquita y malaquita.

3.4 Caso de Estudio Arqueológico

Se realizó la caracterización de materiales arqueológicos reales pertenecientes a diferentes sitios arqueológicos de la Península Ibérica. Los materiales fueron proporcionados por el grupo SECyR (Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Las probetas analizadas pertenecen a diversos sitios y épocas por lo cual exhiben una diferencia en la composición de la aleación base así como de los productos de corrosión formados en superficie, debido a las condiciones de enterramiento particulares. A continuación se muestran los resultados obtenidos de esta caracterización.

3.4.1 Probetas Arqueológicas

Los materiales arqueológicos empleados se describirán a continuación. La probeta catalogada como s824 pertenece al sitio arqueológico el Turuñuelo, localizada en Badajoz, Extremadura, la cual de acuerdo con la información arqueológica se encuentra fechada alrededor del 500 a.C, esta muestra fue tomada de una sección desprendida de una parrilla de bronce. La siguiente muestra empleada se encuentra etiquetada como s820, esta pertenece al sitio arqueológico el Saucedo localizado en Ciudad Real, Castilla La Vieja, el cual se asocia a un asentamiento romano fechado alrededor del s. II-III y fue adquirida de una pequeña sección desprendida de un caldero. Por otra parte, la probeta s821 pertenece al sitio arqueológico de Calatrava la Vieja, la muestra obtenida se asocia con un ocupamiento árabe fechado alrededor del s. XIII y consiste en una sección de lámina delgada perteneciente a una parrilla.

3.4.2 Apariencia superficial

La apariencia de las probetas fue determinada por medio de observación directa y con la ayuda de un microscopio estereoscópico. La muestra s824, exhibe una superficie completamente cubierta por productos de corrosión compactos de color verde opaco y azul, además de concreciones del sustrato arqueológico con diversas tonalidades de gris. En la Figura 58 (a) se muestra la probeta analizada, mientras que la Figura 58 (b) exhibe la superficie con mayor detalle.

La muestra s820 se encuentra cubierta por una pátina homogénea de color verde oscuro, la cual se muestra en la Figura 58 (c). La superficie se observa a detalle en la Figura 58 (d), en esta se aprecia que la pátina está compuesta por productos de corrosión de diversas tonalidades, además de mantener el relieve de la superficie sin ninguna alteración; por otra parte, se observa la existencia de concreciones del sustrato arqueológico sobre algunas regiones de la superficie de la probeta.

La probeta s821 (Figura 58 (e)) se encuentra cubierta por una pátina homogénea y compacta de color verde y azul; cabe destacar la presencia de fisuras en la superficie. La Figura 58 (f) muestra en detalle la superficie de dicha probeta, la cual presenta una pátina compuesta principalmente por cristales de color verde, además de la existencia de productos de corrosión con tonalidades azules, en general la pátina muestra una apariencia de hojuelas; por otra parte, se observa la presencia de una capa de color gris encima de los productos de corrosión.

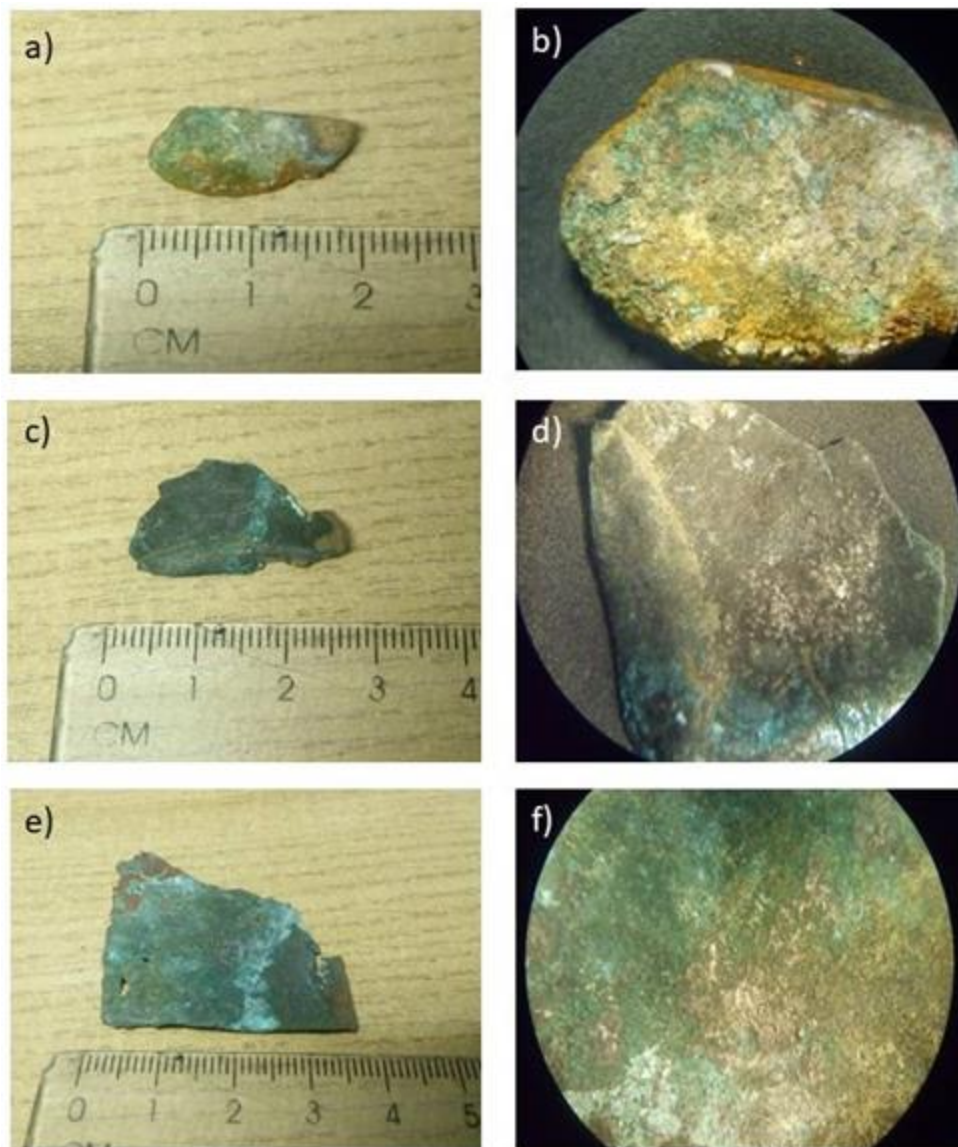


Figura 391 Apariencia superficial y morfología de las probetas arqueológicas s824 (a-b), s820 (c-d) y s821 (e-f)

Las características de la pátina observada permiten identificar que las probetas arqueológicas estudiadas presentan una pátina de tipo 1 o pátina noble de acuerdo a la clasificación propuesta por Robbiola et al. [7] en el estudio de la formación de capas de óxidos. Morfológicamente, la pátina tipo 1 se caracteriza por preservar los límites de la superficie original de la pieza, además de presentar el crecimiento de productos de corrosión de Cu en la capa externa de la pátina confiriendo además buena protección a la corrosión. Por otra parte, la composición de la pátina se caracteriza por una alta relación de los elementos Sn/Cu. Este tipo de pátinas han sido observadas en diferentes bronce arqueológicos sin importar el contenido de estaño. Los resultados de la composición de la pátina obtenidos para las aleaciones arqueológicas corresponden también con lo reportado por diversos autores para pátinas en bronce modernos [53] y arqueológicos [144].

3.4.3 Composición de las aleaciones arqueológicas

La composición de las aleaciones fue determinada por medio de fluorescencia de rayos X (XRF). La Tabla 8 muestra la composición determinada para cada una de las aleaciones. De forma general, los resultados obtenidos muestran que las aleaciones se encuentran compuestas principalmente por Cu, además de elementos aleantes como el Sn y el Pb, en diferente proporción, se ha determinado también la presencia de elementos pertenecientes al contexto de enterramiento tales como Al, Si, P, S, y Fe. La composición de las aleaciones s824 y s820 concuerda con las empleadas durante la edad de Hierro por los romanos [112]. Además, de acuerdo a Robbiola et al., la probeta s820 muestra una composición representativa de las aleaciones desarrolladas por los romanos durante el siglo I DC, además de corresponder con las composiciones típicas empleadas durante la edad de bronce [1, 145]. Finalmente, la probeta s821 muestra una composición similar a las empleadas por la cultura islámica en la Península Ibérica durante la edad media [6].

Tabla 10 Composición de las probetas arqueológicas por XRF

Probeta	Composición (%)
S824	Cu (67.1 máx. 82) Sn (9.578 máx. 11) Pb (20.175 máx. 11)
S820	Cu (67.79 máx. 82) Sn (9.236 máx. 11) Pb (12.941 máx. 11)
S821	Cu (93.249 máx. 99) Pb (0.16 máx. 0.05) Sb (0.201 máx. 0)

3.4.4 Caracterización de las pátinas arqueológicas por medio de SEM-EDS

Con el objetivo de determinar la morfología de los productos de corrosión, la superficie de las muestras fue analizada por medio de SEM. La superficie de la probeta s824 se muestra en la Figura 59 (a), en esta se exhibe la existencia de una superficie totalmente cubierta por productos de corrosión, los cuales presentan diferentes estructuras, sin embargo, no se observa la presencia de porosidades o grietas de gran tamaño. El análisis por EDS (Figura 59 (b)) revela que la superficie se encuentra cubierta por productos formados por Cl, Cu, Pb y Sn. Los elementos como Fe y Si se asocian a la presencia de residuos del estrato arqueológico de donde se obtuvo la muestra. Posteriormente, se profundizó en el análisis superficial de la probeta s824 (Figura 60 (a)) que muestra la presencia de una pátina homogénea atribuida a la presencia de Pb y Sn (punto 3), además de la existencia de cristales de forma alargada compuestos mayoritariamente por Cl y Pb (punto 2 y 4). En la Figura 60 (b), el análisis composicional también reveló la existencia de una fase Cu y S (punto 7). Por otra parte, en la Figura 61, (puntos 8-11) se observa que la composición superficial es homogénea, ya que se determinó la presencia de productos de corrosión compuestos por Pb, Sn, Cu y S, mientras que los cristales observados pertenecen a productos de corrosión de Pb y Cl mayoritariamente, tal como se determinó de forma puntual en la Figura 59 (a). De acuerdo con diversos autores [43, 112, 136], estos resultados concuerdan con la composición esperada para pátinas de bronce arqueológicos, siendo asociados con la migración catiónica a través de la pátina. Por otra parte, de forma similar a los resultados de EDS obtenidos para la aleación cuaternaria, Robbiola et al. han detectado la presencia de Fe y Si se asocia con la interacción entre el contexto y la aleación lo cual genera la presencia de elementos pertenecientes al medio en la pátina [97].

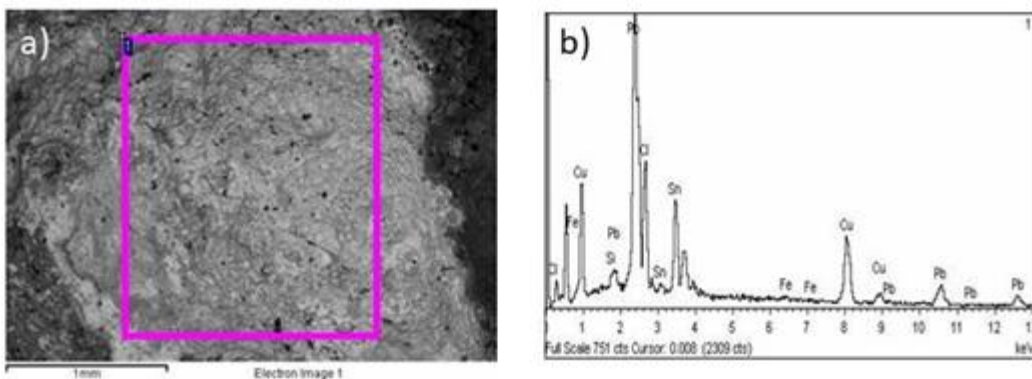


Figura 402 Morfología superficial de la aleación arqueológica cuaternaria, (b) espectro de EDS de la superficie

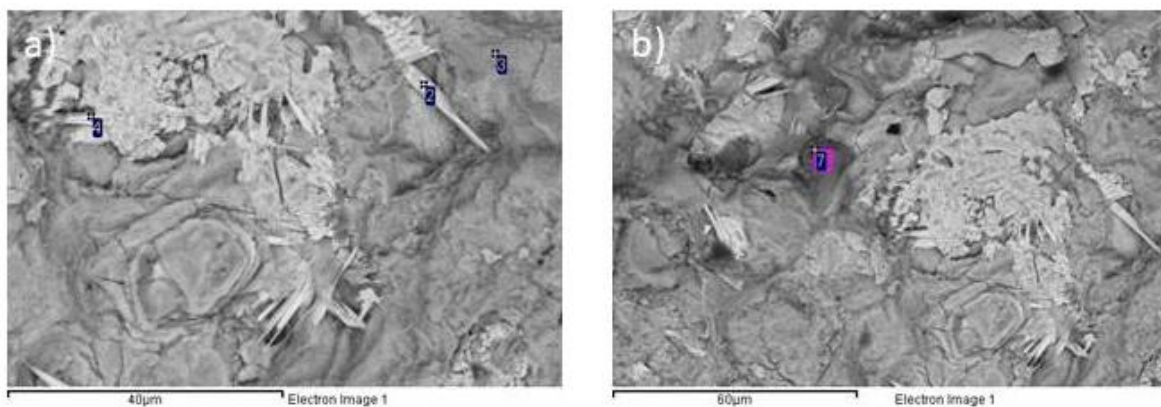


Figura 413 (a) Morfología de la pátina donde se muestran cristales de Pb-Cl (punto 2) y regiones compuestas por Sn y Pb (punto 3), (b) región asociada a productos de corrosión de S y Cu (punto 7)

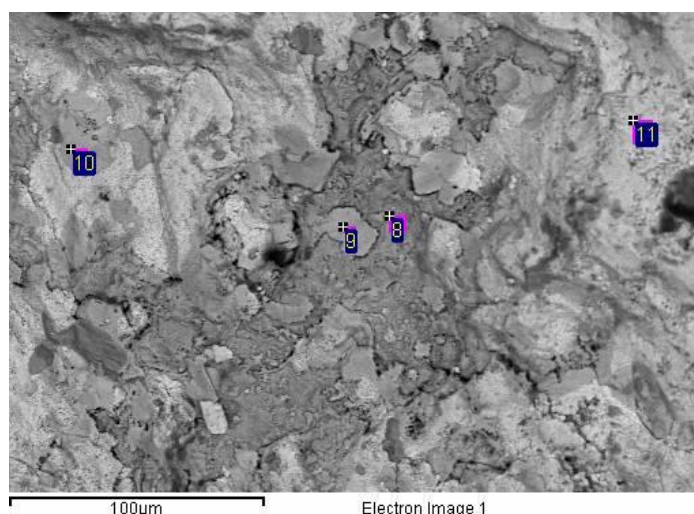


Figura 424 Morfología de la pátina y zona de análisis composicional de la aleación s824 (puntos 8-11)

La morfología de los productos de corrosión de la probeta s820 se muestra en la Figura 62. Se observa la presencia de una pátina compacta con la existencia de grietas a lo largo de ella, además de exhibir concreciones asociadas al contexto de enterramiento donde se encontraba (zona oscura), lo cual se evidenció por medio del análisis por EDS ya que la presencia de elementos como Cu, Sn, Pb y Cl se asocian con la pátina, mientras que la existencia de Ca, Fe, Al, P y Si, se relacionan con el contexto de enterramiento. La Figura 63 muestra la existencia de productos de corrosión compuestos por Cu y Cl, además de la presencia de Sn y Pb (punto 2). También se observa, que la concreción exhibe distintos espesores, ya que los puntos de análisis 3, 4 y 5 muestran la presencia de Cu, Sn y Pb además de que el incremento en el contenido de Si se evidencia por medio del oscurecimiento de la superficie. El análisis por EDS muestra que la composición de la aleación y de los productos de corrosión determinados concuerdan con lo reportado por Robbiola et al. [97, 112] para bronce arqueológicos.

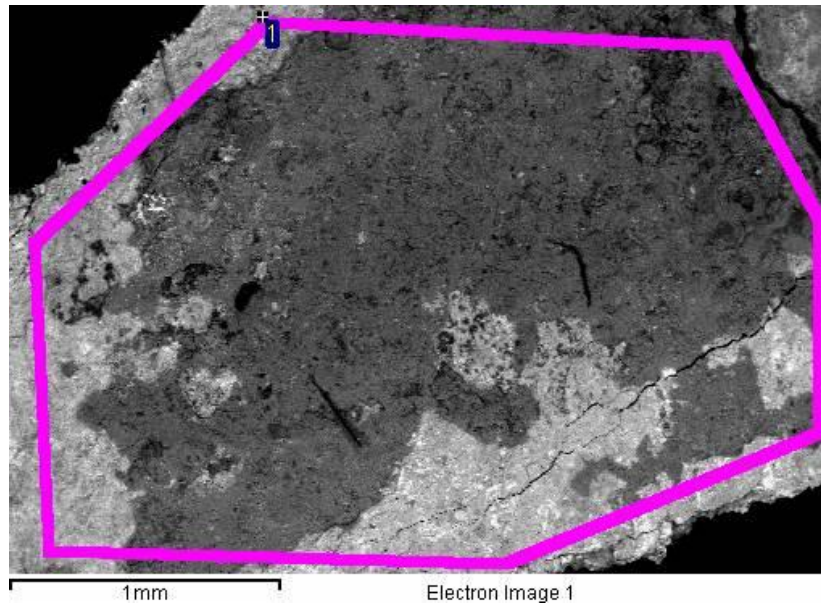


Figura 435 Morfología de la probeta s820

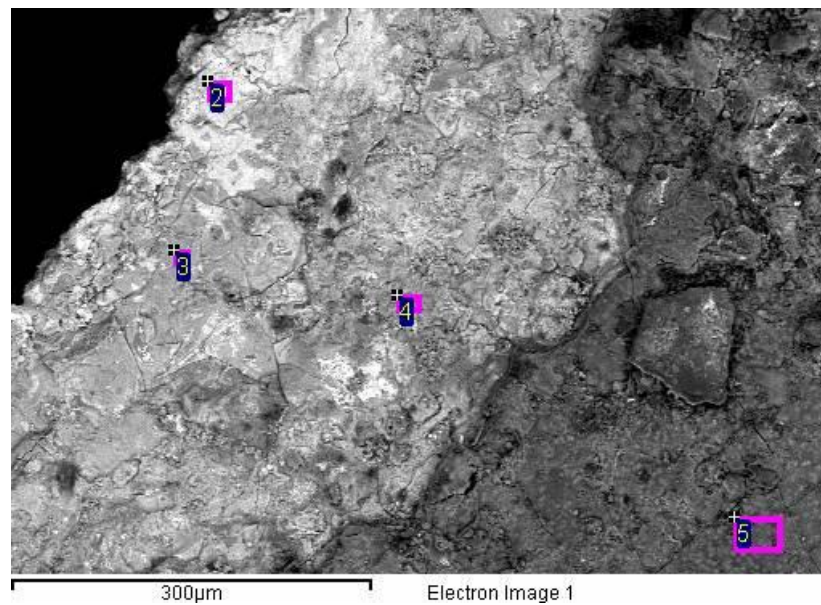


Figura 446 Detalle de la morfología de la probeta s820

Por otra parte, la morfología y composición de los productos de corrosión determinados en la aleación s821 se muestran en la Figura 64 la cual exhibe la presencia de concreciones del contexto sobre la superficie de la probeta, además de productos de corrosión; esta pátina exhibe la presencia de grietas a lo largo de toda la superficie. El análisis de composición por EDS realizado en los productos de corrosión indica la presencia de Cu y Cl, mientras que la región con concreciones muestra la existencia de Al, Ca, Fe, Cu, Si y P. La Figura 65 muestra la micrografía de la probeta la cual presenta una superficie fracturada con grietas a lo largo de toda la superficie, además de la existencia

de cristales con diversas morfologías, siendo cúbicos y pequeñas estructuras similares a esponjas. El análisis por EDS indica que el punto 3 muestra la presencia de un alto contenido de Pb segregado, mientras que el punto analizado 4 se relaciona con productos de corrosión compuestos por Cu y O. El punto de análisis 5 muestra la existencia de Cu, O y Cl, mientras el punto 6 exhibe la presencia de O, S y Cu. La composición de la pátina obtenida por EDS concuerda con lo reportado por diversos autores [34, 95, 107, 135] quienes indican la presencia de productos de corrosión formados por Cu y Cl para bronce en contextos arqueológicos. Por otra parte, la existencia de glóbulos aislados de Pb y As en la pátina se asocia con la baja disolución del Pb en la matriz de Cu, lo cual genera una segregación y la posterior localización preferencial del Pb en la pátina tal como se ha observado en diversos bronce arqueológicos [57, 143]. La presencia de As en la aleación se relaciona con el proceso de obtención del Cu, ya que si el tostado de los minerales no se realiza adecuadamente pueden existir trazas de As [146]. Por otra parte, también el análisis por EDS revela la presencia de elementos pertenecientes al contexto de enterramiento como lo son Ca, Fe, Al, P y Si, lo cual concuerda con lo reportado por diversos autores [97, 112, 143].

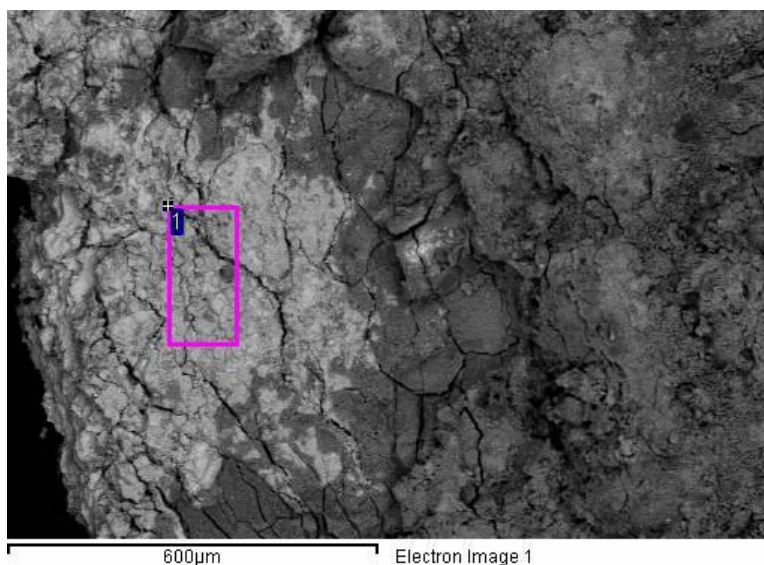


Figura 457 Morfología de la probeta s821

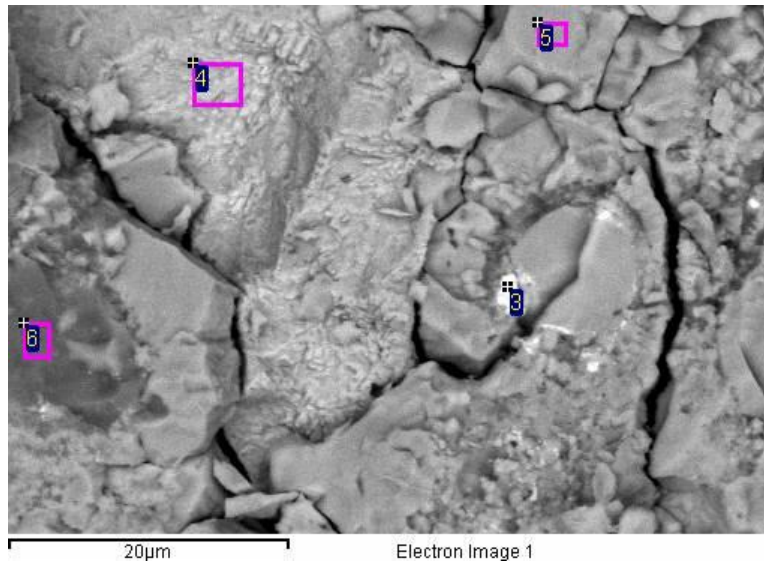


Figura 468 Morfología de la pátina formada en la probeta s821

De forma general, las aleaciones base Cu estudiadas muestran que la superficie se encuentra cubierta por productos de corrosión con una morfología de hojuelas mayoritariamente, además de evidenciar una capa compacta. Sin embargo, esta capa de productos de corrosión puede presentar fracturas a lo largo de la superficie. La composición de los productos de corrosión determinados indica la presencia de elementos pertenecientes a la aleación base los cuales interactúan con los diversos elementos que componen el medio de enterramiento, esto indica que el proceso de formación de la pátina es debido a fenómenos de migración catiónica relacionado directamente con el mecanismo de decuprificación; este fenómeno genera un mecanismo de corrosión del tipo mixto asociado a mecanismos de transferencia de masa y carga debido a la difusión de iones hacia fuera o dentro de la pátina, la composición de la pátina obtenida concuerdan con lo reportado por diversos autores para bronce arqueológicos [97, 98, 112, 147].

3.4.5 Factor de decuprificación

El factor de decuprificación (f_{Cu}), el cual ha sido definido con anterioridad en la sección 3.2.6, se muestra en la tabla 9. Las composiciones empleadas fueron determinadas por EDS. El f_{Cu} obtenido indica que más del 90% del Cu presente en la aleación es disuelto por la pátina, lo cual concuerda con lo reportado por Robbiola et al. [97] y con el factor obtenido para la aleación cuaternaria reportado a lo largo de este trabajo. Las probetas s824 y s820 muestran el enriquecimiento de Sn en la superficie del material de acuerdo a diversos autores [9–12]; este comportamiento se asocia con la estabilidad y la baja solubilidad de los productos de corrosión de estaño formados en la pátina. Por otra parte,

se observa que la decuprificación de las aleaciones no depende del tiempo de enterramiento de las probetas, ni tampoco del contenido de Sn o Pb en la aleación, lo cual concuerda con lo reportado por Robbiola et al. [97] quién indica que el proceso de formación de la pátina está basado principalmente en un fenómeno de disolución selectiva donde la cantidad de cobre disuelto en la pátina es proporcional al total de la composición de Cu en la aleación base. Debido a la composición de la probeta s821 (Cu-Pb) no es posible determinar el factor de decuprificación, ya que, el f_{Cu} obtenido a partir de la concentración de Pb no es confiable, debido a que el Pb es inmisible dentro de la matriz de Cu, por lo que la concentración obtenida variará de forma local [97].

Tabla 11 Factor de decuprificación de las probetas arqueológicas

Probeta	f_{Cu} (Cu/Sn)
S824	0.9932
S820	0.9023
S821	-

3.4.6 Caracterización de los productos de corrosión en pátinas arqueológicas por medio de XRD

Con el objetivo de determinar los productos de corrosión presentes sobre la superficie, las probetas fueron analizadas por medio de difracción de rayos X. El análisis fue realizado por duplicado, siendo obtenidos los difractogramas en las probetas previo al tratamiento de limpieza (b,d,f) y una vez realizada la limpieza (a,c,e). La Figura 66 (a-b) muestra el patrón de difracción obtenido para la probeta s824, en el cual se detecta la existencia de Cuprita (Cu_2O), Cerussita ($PbCO_3$) y de un producto complejo Pb-Cl ($Pb_4(OH)_4(3(CO_3)(ClO_4)(H_2O)_6)$), estos compuestos concuerdan con los elementos detectados por SEM-EDS. La Figura 66 (c-d) muestra el patrón de difracción determinado para la probeta s820, en la que se identifica la presencia de cuarzo (SiO_2) y calcita ($CaCO_3$), los cuales se atribuyen al contexto de enterramiento, tal como se evidenció por medio de EDS. Por otra parte, los productos de corrosión determinados fueron atacamita ($Cu_2(2Cl(OH)_3)$), hidroxicloruro hidratado de cobre ($Cu_7Cl_4(OH)_{10}H_2O$), sulfato de estaño (Sn_3S_4) y devillina ($CaCu_4 2(SO_4)2(OH)_6 3H_2O$), no fue detectada la presencia de productos de corrosión de Pb. Los productos de corrosión de la probeta s821 se determinaron por medio de XRD, el difractograma obtenido se muestra en la Figura 66 (e-f), en el cual se determina la presencia de brocantita ($Cu_4 2SO_4 (OH)_6$), cuprita (Cu_2O) y nantokita ($CuCl$), además de atacamita ($Cu_22Cl(OH)_3$), devillina ($CaCu_4 2(SO_4)2(OH)_6 3H_2O$) y hidroxicarbonato de clorato de Pb ($(Pb_4 (OH)_4) 3(CO_3)(ClO_4)10(H_2O)_6$), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por la caracterización por EDS.

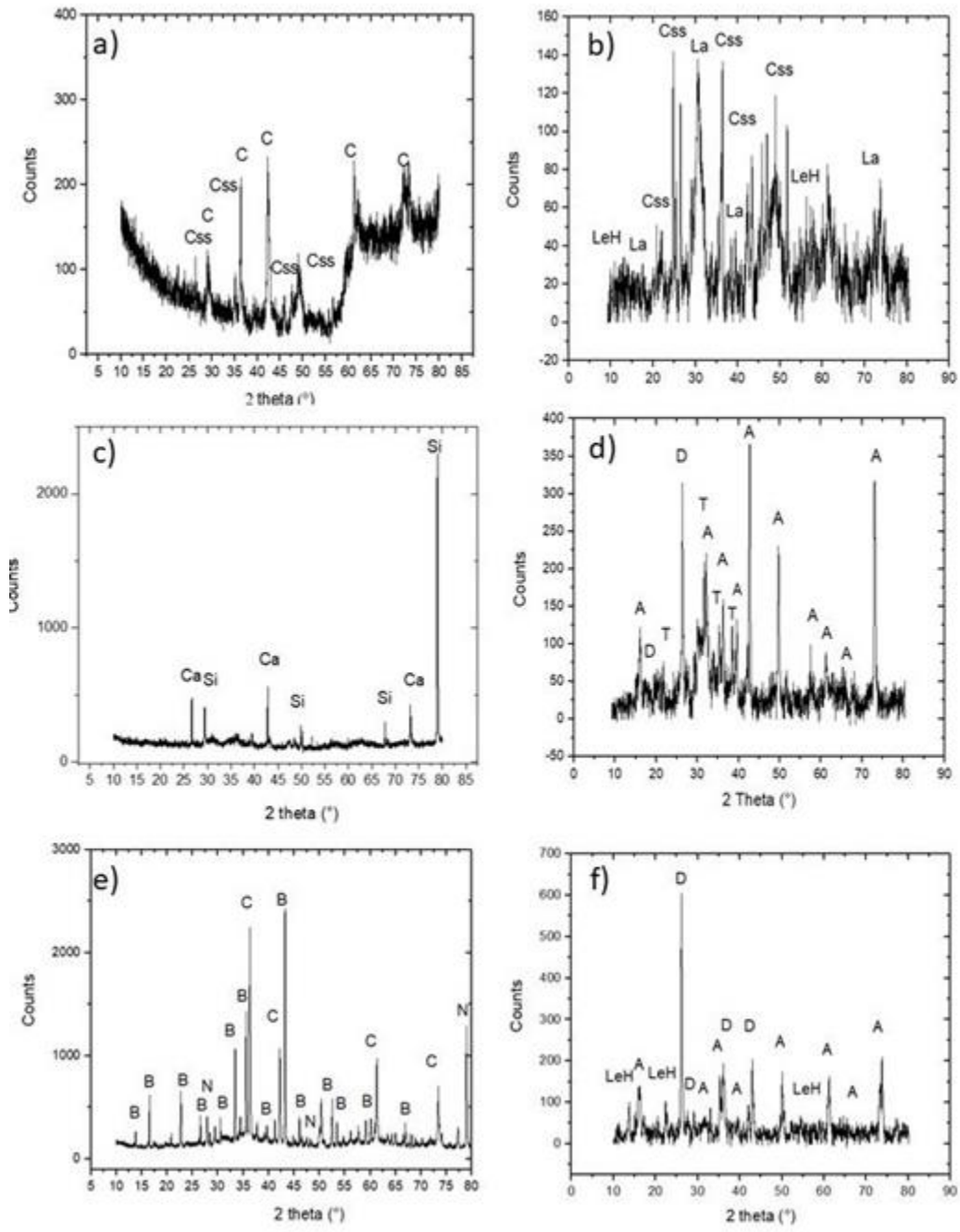


Figura 479 Patrón de difracción obtenido para la probeta (a-b) s824, (c-d) s820 y (e-f) s821

Los productos de corrosión identificados son **C**: cuprita, **C_{ss}**: cerussita **La**: Lanarkita, **LeH**: cloro carbonato de hidróxido de plomo, **Ca**: calcita, **Si**: cuarzo, **A**: atacamita, **D**: devilina, **T**: sulfato de estaño, **B**: brocantita, **N**: nantokita

De forma general, los productos de corrosión determinados en las diferentes probetas muestran que la pátina se encuentra compuesta por óxidos de Cu además de los formados por la interacción de los diversos elementos aleantes con los iones presentes en el medio circundante. Del mismo modo, se observa la deposición de concreciones pertenecientes al contexto arqueológico sobre la superficie de la probeta. Mayoritariamente, se observa que las probetas se encuentran cubiertas por productos de corrosión de Cl, Cu y Pb. Los productos de corrosión identificados por XRD concuerdan con lo obtenido por EDS, además de que concuerdan con lo reportado por diversos autores como parte de los productos de corrosión presentes en los materiales arqueológicos [43, 114, 148]. Nuevamente, los resultados adquiridos concuerdan con los mecanismos de corrosión observados para la aleación cuaternaria anteriormente propuestos y discutidos en la voltametría cíclica (sección 3.1.2), en los cuales se observa la formación de cuprita y especies de Cu/Cl. Además de coincidir con los productos de corrosión determinados a lo largo del trabajo, por lo que los productos de corrosión formados en la aleación cuaternaria moderna corresponden con los determinados en las aleaciones arqueológicas.

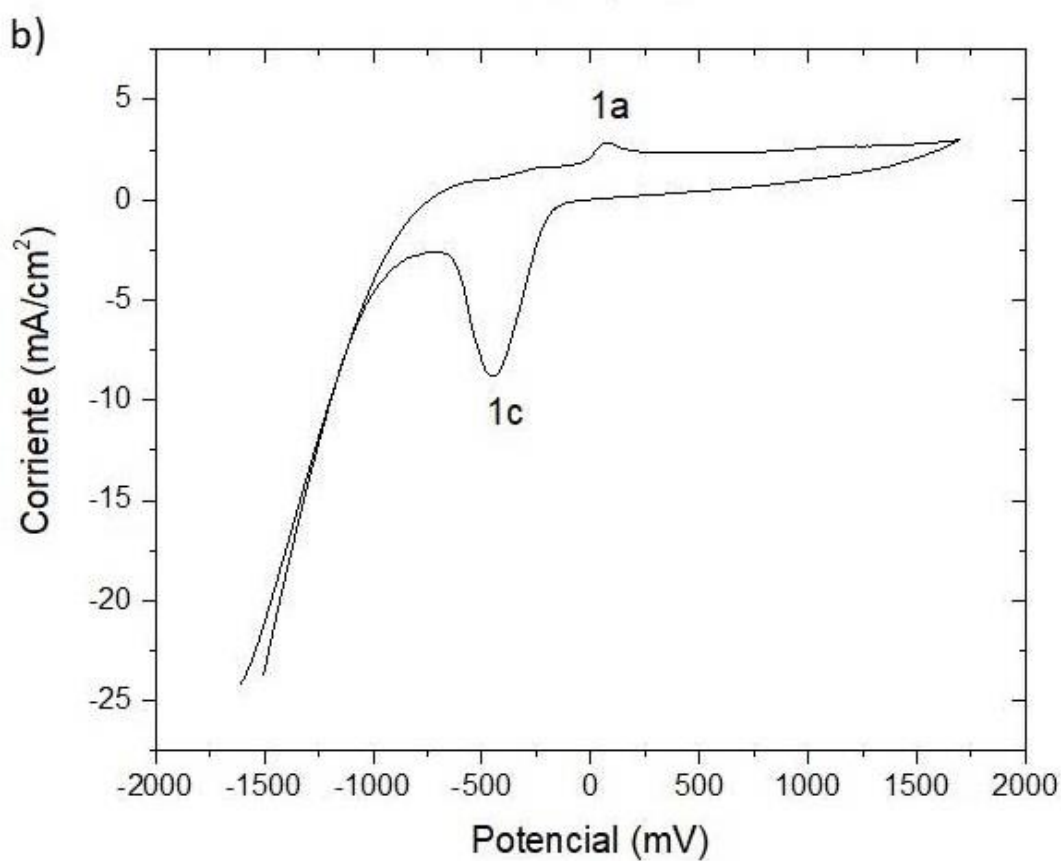
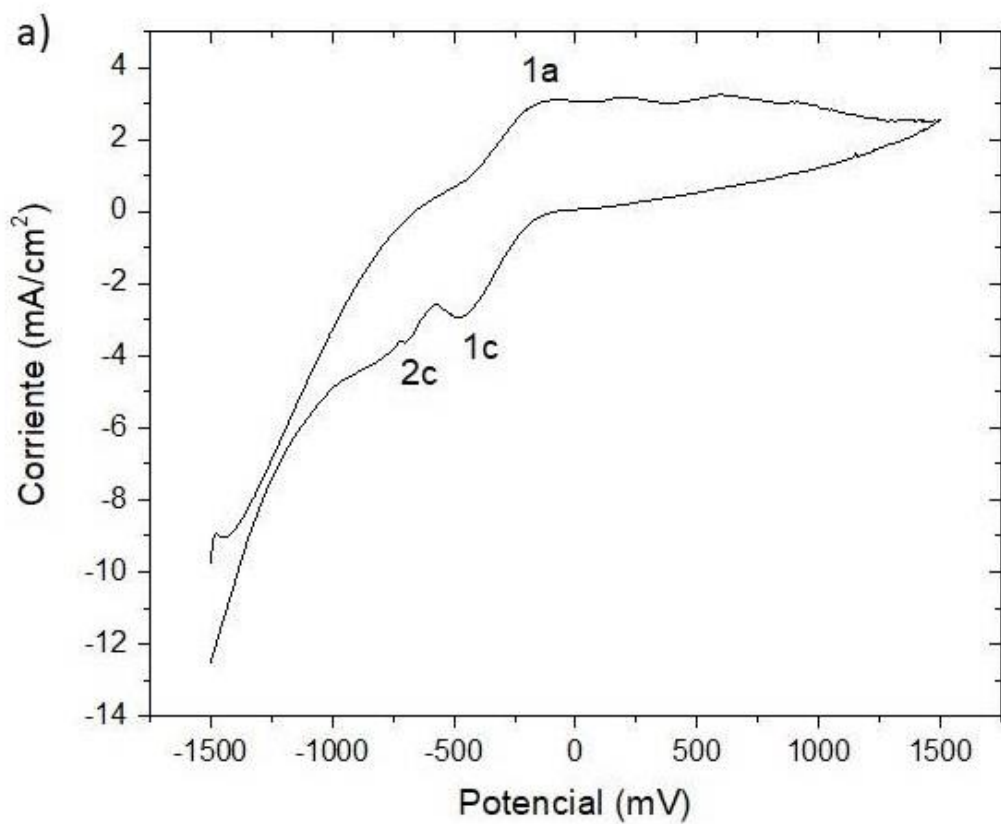
3.4.7 Voltametría Cíclica de materiales arqueológicos

El comportamiento de la intercara superficie – electrolito fue estudiado por voltametría cíclica. Los voltamogramas fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} en una disolución $0.1 \text{ M NaCl} + 0.01 \text{ M NaHCO}_3$ tras 30 minutos de estabilización y se muestran en la Figura 66. El voltamograma de la probeta s824, Figura 67 (a), indica la existencia de un pico anódico (1a) alrededor de -100 mV , el cual mantiene la densidad de corriente constante hasta alcanzar el potencial de barrido de 750 mV ; para potenciales superiores a este valor la densidad de corriente registrada desciende manteniendo esta tendencia hasta el final del barrido en sentido anódico. Posteriormente, se identifica la presencia de un primer pico catódico (1c) alrededor de -400 mV , además de un segundo pico catódico (2c) cercano a -600 mV , una vez alcanzado el potencial de -800 mV comienza el fenómeno de descomposición del agua. El voltamograma de la probeta s820 Figura 67 (b) presenta la existencia de un pico anódico alrededor de 200 mV el cual se asocia con la formación de una capa de productos de corrosión que genera la pasivación de la superficie, estabilizando la densidad de corriente alrededor de 2.5 mAcm^{-2} . Posteriormente el potencial se dirige hacia la región catódica, mostrando la formación de un pico catódico (1c) de mayor tamaño alrededor de -400 mV ; conforme el potencial se vuelve más negativo, alrededor de -900 mV se observa el fenómeno de formación de hidrógeno, que perdura hasta el término del barrido de potencial. La Figura 67 (c) muestra la voltametría obtenida para la aleación s821. Conforme el potencial se incrementa en dirección anódica se observa la presencia de un pico anódico (1a), alrededor de 200 mV ;

posteriormente, la corriente se incrementa indicando la formación de un segundo pico anódico (2a) alrededor de 750 mV. Una vez que el potencial alcanza el máximo determinado, comienza el barrido en sentido catódico presentando una región de histéresis, formándose un pico catódico (1c) alrededor de 100 mV, un segundo pico catódico (2c) de gran amplitud se presenta alrededor de -500 mV, a partir de -900 mV se observa el proceso de liberación de hidrógeno.

Los picos determinados en los diferentes voltamogramas son similares entre sí, mostrando un mecanismo de corrosión similar entre las diversas probetas. Los picos anódicos se asocian al proceso de disolución del Cu, siendo el 1a atribuido a la formación de $\text{SnOHCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que de acuerdo a los resultados reportados por diversos autores en el estudio de bronce arqueológicos [12, 95, 53], el pico 2a se relaciona con la aparición de productos de corrosión de Cu y Sn tales como CuCl , CuCl_2 , SnCl_2 and SnCl_4 . Por otra parte, los picos catódicos 1c y 2c corroboran la existencia de los productos de corrosión de Cu formados durante el barrido anódico, dado que estos picos se atribuyen a la reducción de óxidos de Cu [12, 96].

El análisis de voltametría y el mecanismo de corrosión de las aleaciones base Cu ha sido discutido con anterioridad en la sección 3.1.2, p. 37.



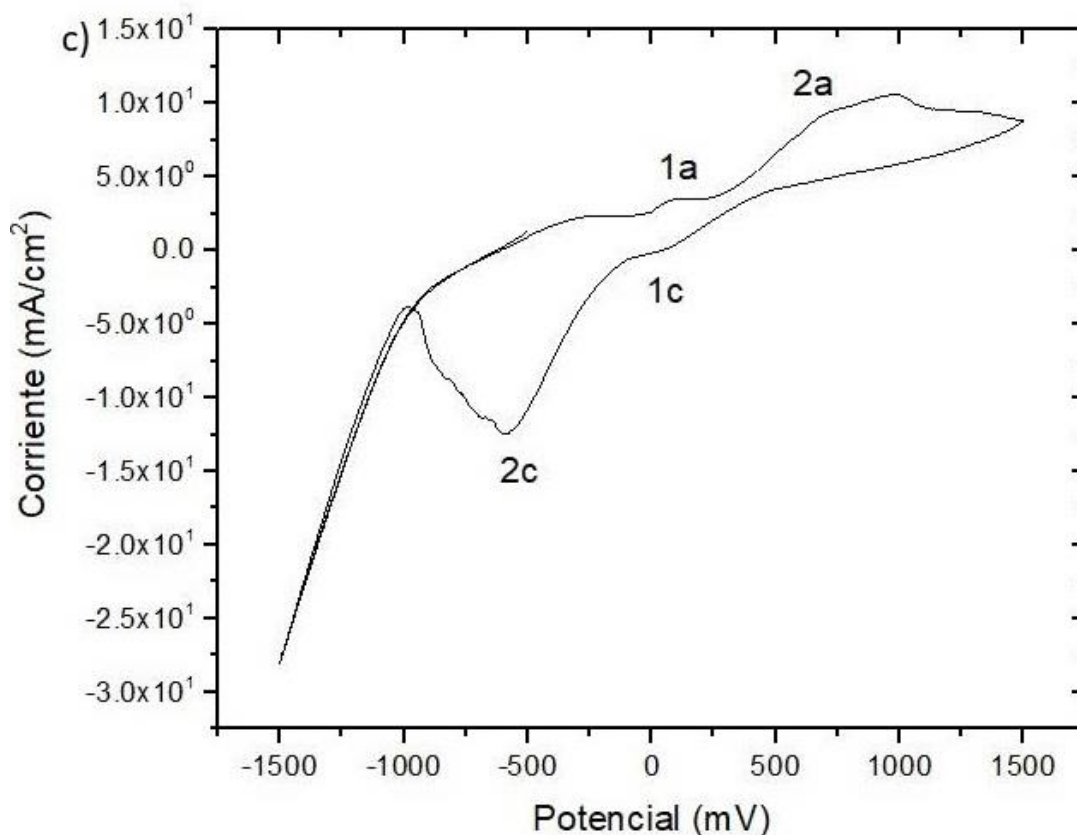
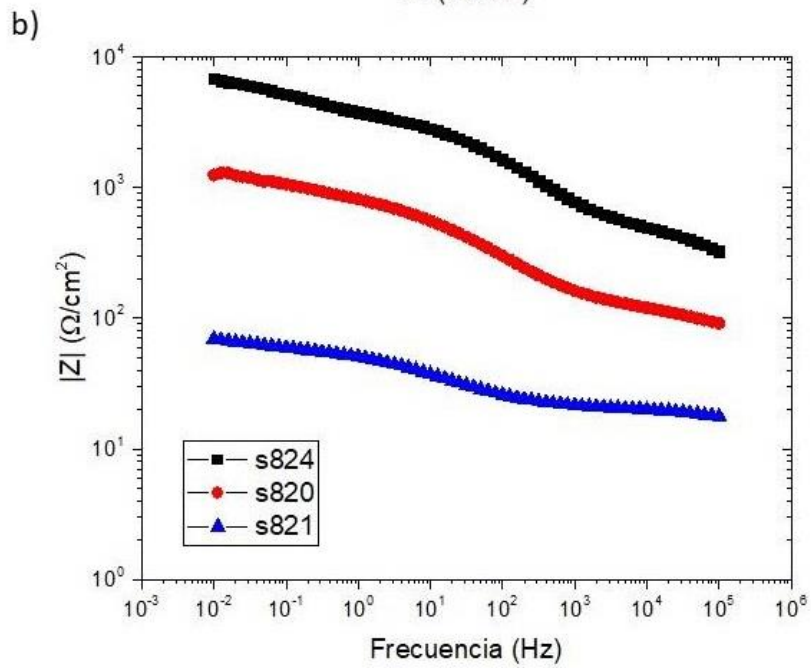
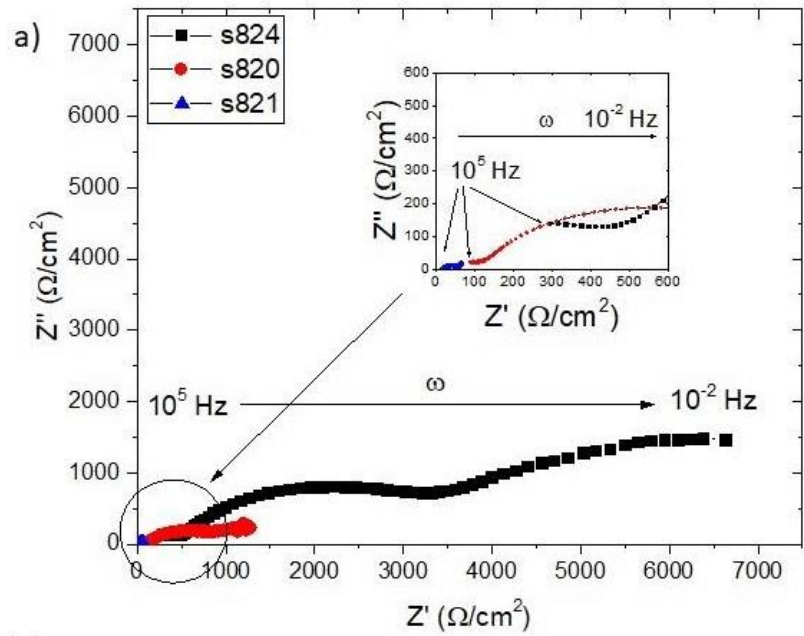


Figura 6048 Voltametría Cíclica de la probeta s824, s820 y s821 expuesta una solución de 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃, obtenida a 5 mVs⁻¹

3.4.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las propiedades de la pátina del material arqueológico fueron estudiadas por medio de EIS. La Figura 68 muestra (a) el diagrama de Nyquist y (b-c) el diagrama de Bode de las probetas arqueológicas. Los resultados obtenidos fueron validados por medio del método Kramers-Kronig obteniéndose un coeficiente χ^2 en el rango de $10^{-4} - 10^{-5}$. De forma general, el diagrama de Nyquist muestra la existencia de tres semiarcos capacitivos-resistivos a lo largo del barrido en frecuencia, mientras que el diagrama de Bode para módulo de impedancia exhibe tres regiones distribuyéndose a lo largo de la zona de alta, media y baja frecuencia, lo cual concuerda con las tres constantes de tiempo identificadas en el diagrama de ángulo de fase, este comportamiento se asocia a la existencia de tres procesos superficiales [12]. El diagrama de Nyquist (Figura 68 (a)) muestra una respuesta diferente para cada una de las probetas mostrando el mayor comportamiento resistivo-capacitivo para la probeta s824, seguido de la probeta s820. En la gráfica que se muestra en el recuadro se observa con mayor detalle la región de alta frecuencia, en la cual se exhibe la presencia de las primeras constantes de tiempo para las probetas mencionadas.

Por otra parte, la probeta s821 muestra la menor impedancia. Del diagrama de Bode (Figura 68 (b)) se observa el incremento de la impedancia conforme la frecuencia tiende a cero. Por otra parte, los resultados representados conservan la misma tendencia que la evidenciada en el diagrama de Nyquist donde se obtuvo la mayor impedancia para la probeta s824. El diagrama de Bode de ángulo de fase (Figura 68 (c)) evidencia la presencia de tres constantes de tiempo, las cuales se presentan en las regiones de alta, media y baja frecuencia.



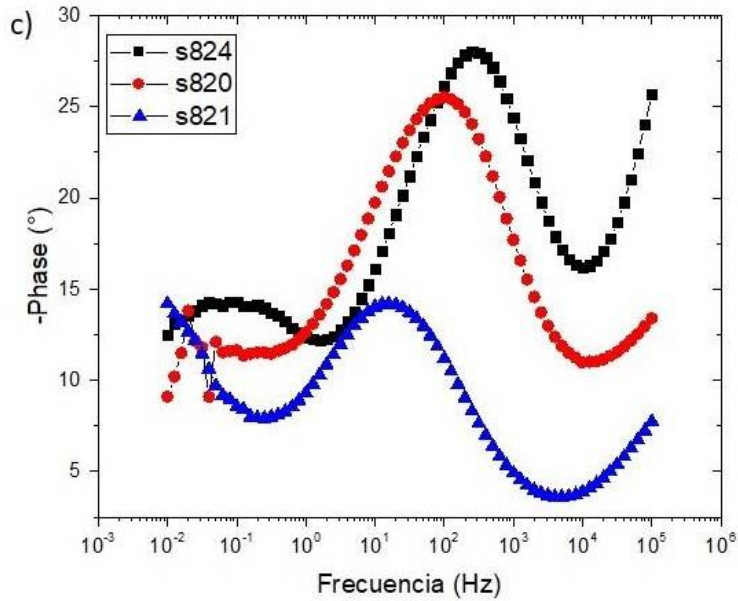


Figura 61 Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode para las aleaciones arqueológicas inmersas en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ tras 30 minutos de estabilización

Los resultados obtenidos de EIS (Figura 68) fueron ajustados a los circuitos eléctricos equivalentes mostrados en la Figura 69. De acuerdo a los procesos observados en el sistema, el circuito eléctrico empleado consiste en la respuesta de tres constantes de tiempo. Los diversos elementos del circuito equivalente han sido definidos con anterioridad en la sección 3.2.4.

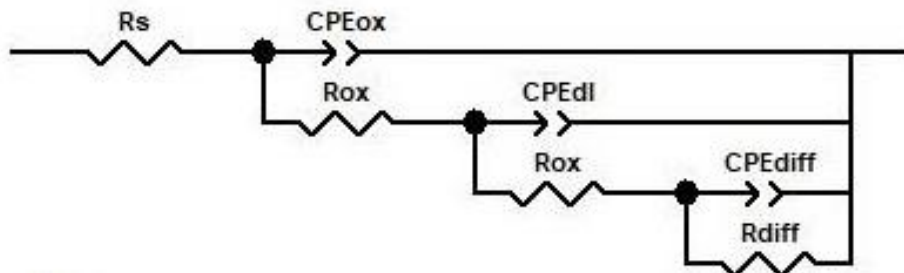


Figura 492 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de EIS [116, 153]

En la Figura 70 se muestran los parámetros obtenidos del circuito eléctrico equivalente para cada una de las aleaciones en función del tiempo de enterramiento asociado. La resistencia R_{ox} y R_{ct} , Figura 70 (a), muestran un incremento en función del tiempo de enterramiento, siendo mayor para la probeta s824 seguida de la s820, estas muestras se encuentran asociadas con tiempos de enterramiento de 2500 y 1800 años, de acuerdo a los registros del grupo SECyR. Finalmente la probeta con menor tiempo de

enterramiento (s821) muestra la resistencia a la corrosión más baja. Angelini et al. [32] indica que el tiempo de exposición al contexto influye en la impedancia, mostrando un incremento conforme este aumenta, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para las diversas aleaciones arqueológicas base Cu. De acuerdo a Satovic et al. [40] dicho aumento de la resistencia se asocia con una mayor protección a la corrosión del sistema, por lo que el tiempo de enterramiento en el contexto arqueológico promueve la formación de óxidos protectores que generan la pasivación de la superficie, ya que incrementan la distancia de difusión de los iones agresivos generando el aumento de la resistencia a la corrosión [127].

En la Figura 70 (b) se muestra el elemento de fase constante asociado a cada una de las probetas en función del tiempo de enterramiento, siendo los elementos CPEox y CPEdl el elemento de fase constante de la capa de óxidos y la de la doble capa respectivamente. De forma general, los elementos CPE mencionados exhiben su disminución en función del tiempo de enterramiento. La disminución del CPEox se asocia con un mayor espesor de la capa de óxido además de que en conjunto con el incremento de la resistencia este comportamiento se asocia con el aumento de la resistencia a la corrosión del material conforme incrementa el tiempo de enterramiento, resultados similares han sido reportados por Huttunen-Saarivirta et al. [127] y por Nord et al. [57] para el estudio de la corrosión de Cu y de bronce a largo plazo, respectivamente.

De acuerdo a lo propuesto con Antaño-Lopez et al. [149], la disminución de la capacitancia de la doble capa se asocia con la disminución de la superficie activa. Por lo que los resultados obtenidos indican que la probeta s824 se encuentra cubierta por una capa de productos de corrosión de mayor espesor lo cual conlleva a la disminución de la superficie activa, esto concuerda con lo evidenciado por el comportamiento resistivo de la Figura 70 (a).

Por otra parte, la Figura 70 (c) muestra el exponente de Cole- Cole n_1 y n_2 en función del tiempo de enterramiento de la probeta estudiada, estos exponentes se encuentran asociados al elemento CPE1 y CPE2 relacionados con la capacitancia del óxido y de la doble capa, respectivamente [57,123]. El exponente n_1 aumenta conforme el tiempo de enterramiento de la probeta se incrementa, alcanzando un valor máximo de 0.45 para la probeta s824 la cual posee el mayor tiempo de enterramiento, del mismo modo el exponente n_2 también aumenta con el tiempo de deposición de la probeta en el contexto. De acuerdo a Hoseinieh et al. [123] el decaimiento del exponente n_1 se asocia con el incremento de la rugosidad de la pátina, lo cual puede indicar la formación de una mayor cantidad de productos de corrosión conforme el tiempo de enterramiento continúa este comportamiento concuerda con lo reportado por Satovic et al. [40]. Mientras que de

acuerdo a diversos autores [123, 127] el exponente n_2 se asocia con la difusión y transferencia de masa que se lleva a cabo en la pátina, por lo tanto, su disminución indicaría que la transferencia de masa es menor en las probetas con mayor tiempo de enterramiento (s820 y s824).

En la Figura 70 (d-e) se muestran los elementos asociados a la tercera constante de tiempo, en estos se muestra un incremento de la R_{diff} acompañado de la disminución de la CPE_{diff} y n_3 , este comportamiento puede asociarse con una mayor presencia de óxidos que bloquean el movimiento de los iones sobre la superficie metálica expuesta en el fondo de los poros.

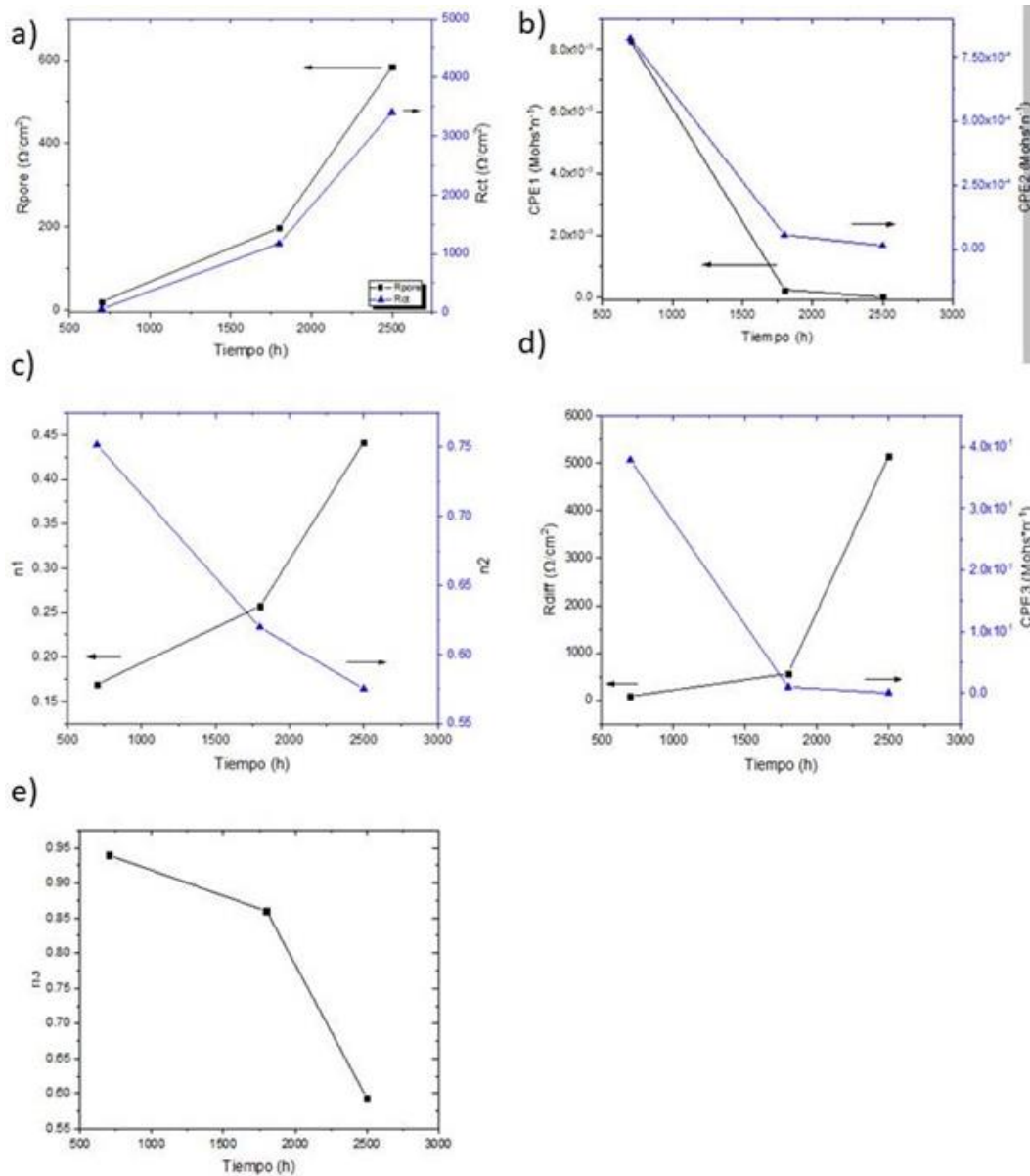


Figura 503 Ajuste de los diferentes elementos del circuito eléctrico equivalente empleado en materiales arqueológicos

Una vez realizado el ajuste a los parámetros del circuito eléctrico equivalente, se procedió a determinar el espesor por medio de las ecuaciones 39 y 40 mostradas en la sección 3.2 [21, 57, 125]. La Figura 71 muestra el espesor obtenido para las aleaciones arqueológicas, evidenciando que el espesor se incrementa con el tiempo de enterramiento, sin embargo, presenta un aumento diverso lo cual puede relacionarse con la heterogeneidad de las aleaciones empleada o del contextos, ya que debido a su composición y microestructura la cinética de formación de la pátina no puede compararse de forma directa lo que influye en el modelo de crecimiento evidenciado [7, 111].

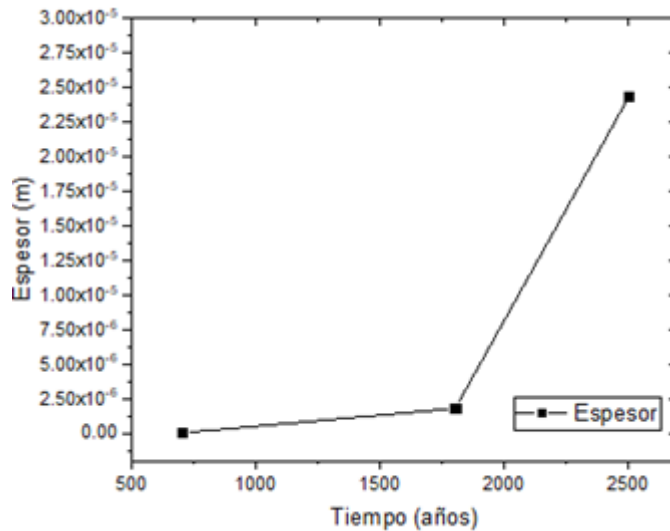


Figura 514 Espesor de la pátina de las aleaciones arqueológicas de acuerdo a su tiempo de enterramiento

La caracterización por EIS muestra que las probetas arqueológicas exhiben una respuesta similar al barrido en frecuencia caracterizada por la presencia de tres constantes de tiempo y un comportamiento del tipo de un electrodo poroso semi-infinito. Sin embargo, la impedancia del sistema es diferente entre ellas mostrando que el tiempo de enterramiento de cada una de las probetas modifica la resistencia a la corrosión del sistema. Este comportamiento se encuentra evidenciado al obtener el ajuste al circuito eléctrico equivalente, en el cual se muestra un aumento en la resistencia y espesor de la capa de óxidos promoviendo un aumento en la protección a la corrosión de las diferentes muestras arqueológicas.

3.4.9 Ruido electroquímico (ENM)

Con el objetivo de ampliar la información referente a la corrosión del material arqueológico, la muestra fue caracterizada por medio de ruido electroquímico. En la Figura 72 se presentan las series de tiempo obtenidas tras 1 hora de inmersión de las probetas arqueológicas en 0.1 M NaCl+ 0.01 M NaHCO₃. Las series de tiempo de potencial, Figura 72 (a), muestra series de tiempo relativamente estables, con transitorios de baja amplitud y alta repetitividad mostrados a detalle en el recuadro, la probeta s824 muestra el potencial más catódico, seguida de la s821 y la s820, este comportamiento es asociado con la composición de la probeta dado que el contenido variable de Cu, Pb y Sn en cada aleación, modifica la actividad de la probeta, sin embargo, el recuadro muestra la existencia de transitorios de baja amplitud y baja repetitividad. La serie de potencial

Las series de tiempo de corriente, Figura 72 (b) muestran una tendencia anódica, sin embargo, la intensidad y repetitividad de los transitorios se ve influenciada por el

tiempo de enterramiento de la probeta caracterizada, evidenciando una mayor presencia de transitorios de mayor amplitud, así como una mayor densidad de corriente conforme el tiempo de enterramiento disminuye. Este comportamiento puede asociarse con un sistema estable, el cual incrementa su estabilidad conforme el tiempo de enterramiento aumenta [132].

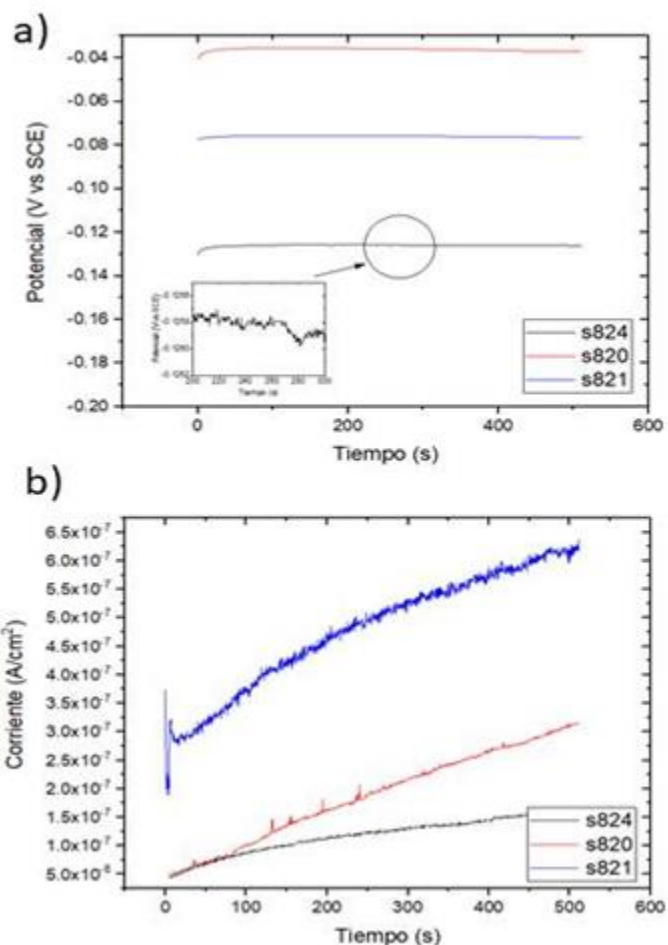


Figura 525 Serie de tiempo de potencial y (b) serie de tiempo de corriente para las probetas arqueológicas inmersas en una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃

Con el objetivo de ampliar la información obtenida se realizó el análisis estadístico de las series de tiempo. La Figura 73 muestra el análisis estadístico de las series de tiempo mostrando en la Figura 73 (a) resistencia al ruido, (b) desviación estándar de corriente y potencial y el (c) índice de localización. La resistencia al ruido en la Figura 73 (a) se incrementa en función del tiempo de enterramiento lo cual de acuerdo a lo observado por Jamali et al. [77] indica el aumento de la resistencia a la transferencia de carga lo cual se relaciona con mejoras en las propiedades protectoras del material, por lo tanto, el aumento del tiempo de enterramiento incrementa la cantidad de productos de corrosión

protectores que estabilizan y disminuyen la corrosión de la superficie. La Figura 73 (b) muestra que la desviación estándar de la corriente disminuye conforme el tiempo de enterramiento se incrementa, este comportamiento se ha discutido con anterioridad en la sección 3.2.4 y 3.3.2, mientras que el comportamiento mixto mostrado por la desviación estándar de potencial se asocia con la formación de capas de diverso nivel de protección. Finalmente, el índice de localización se muestra en la Figura 73 (c), dicho índice muestra que el mecanismo de corrosión del sistema es del tipo localizado [150].

De forma general las muestras arqueológicas presentan una capa de productos de corrosión, la cual de acuerdo a los resultados de voltametría cíclica, es una capa estable que proporciona protección. Dicha capa se encuentra formada por productos de corrosión de los elementos aleantes generados por la interacción del contexto de enterramiento circundante, tal como ha sido mostrado por XRD y EDS, indicándose la presencia de productos de Cu, Sn, Pb, Cl, As, S, Fe y Si. Por otra parte, la voltametría cíclica evidenció la formación de productos de corrosión de Cu, Sn y Cl. Además, de acuerdo a las micrografías de SEM y la presencia de una constante de tiempo en la región de alta frecuencia del diagrama de Bode, la pátina presenta una morfología semi-porosa. Sin embargo, el tiempo de enterramiento genera el aumento de la resistencia a la corrosión, tal como fue determinado por medio de EIS, por medio del incremento del módulo de impedancia y de los parámetros R_{ox} y R_{ct} además de la disminución de CPE_{ox} y CPE_{dl} , además del aumento de la resistencia al ruido (R_n).

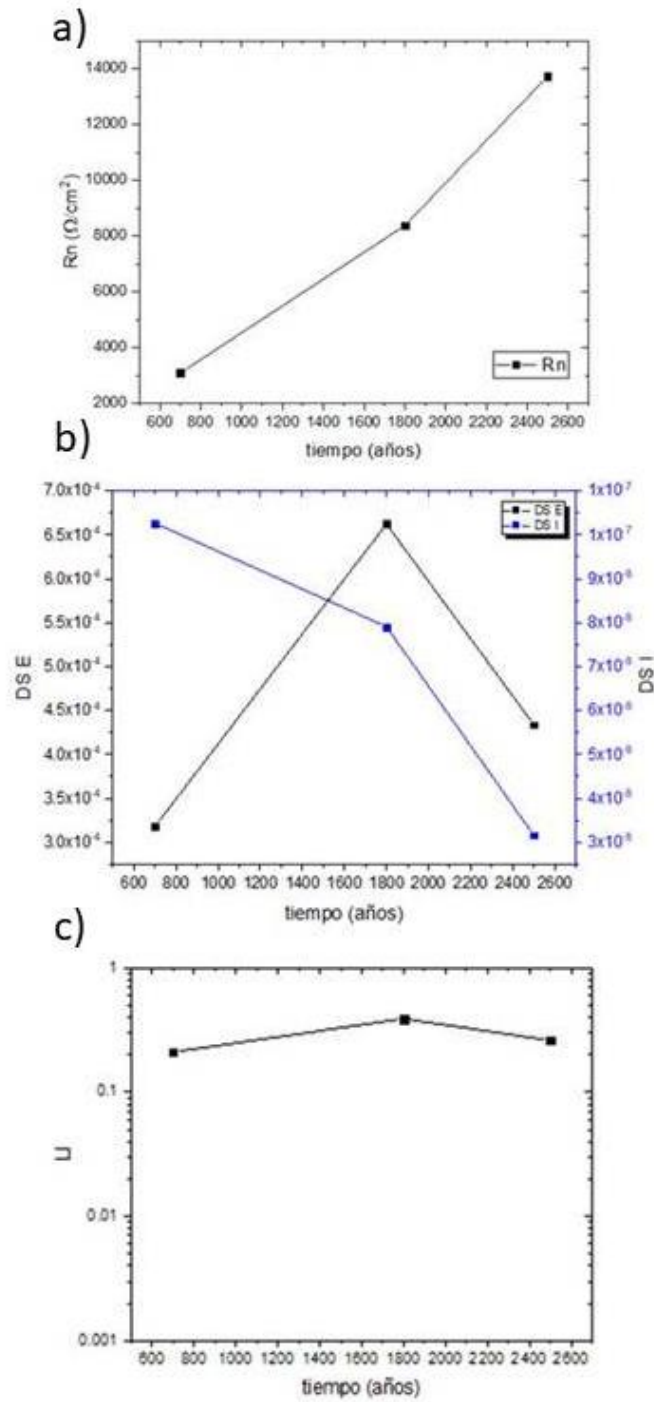


Figura 536 Parámetros estadísticos obtenidos siendo (a) resistencia al ruido, (b) desviación estándar de potencial (DSE) y de corriente (DSI), (c) índice de localización

3.4.10 Resumen de resultados

Los resultados obtenidos indican que las probetas arqueológicas muestran diferente densidad de corriente y potencial, lo cual se asocia con la estabilidad del sistema, esta estabilidad se modifica respecto al tiempo de enterramiento de las probetas arqueológicas, además de estar relacionadas con la composición de la aleación base, de la pátina y del efecto barrera proporcionado. El análisis estadístico mostró una mayor resistencia R_n además de un mecanismo de corrosión mixto, lo cual concuerda con las características de las series de tiempo observadas y los resultados determinados por medio de EIS a lo largo de este capítulo.

3.5 Comparación de los materiales arqueológicos con aleaciones de bronce modernas

En esta sección se llevará a cabo la comparación de los resultados de las probetas arqueológicas con los obtenidos en las probetas de aleación cuaternaria expuestas a diferente tiempo de polarización (sección 3.3, p.90).

3.5.1 Composición superficial

La composición de la pátina determinada por XRD se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 12 Composición de productos de corrosión formados en probetas arqueológicas y modernas

Probeta	cuaternaria	S824	S820	S821
XRD	M,A,C	C, Css, La, Leh	Ca, Si, A, T, D	C, B, D,A,N,LeH

Los productos de corrosión fueron identificados como **M**: malaquita **C**: cuprita, **Css**: cerussita **La**: Lanarkita, **LeH**: cloro carbonato de hidróxido de plomo, **Ca**: calcita, **Si**: cuarzo, **A**: atacamita, **D**: devilina, **T**: sulfato de estaño, **B**: brocantita, **N**: nantokita

De donde, la probeta cuaternaria se refiere a la aleación base Cu moderna, mientras que las probetas s824, s820 y s821 han sido definidas con anterioridad, en la sección 3.4.1.

De la tabla anterior se observa la comparación de los productos de corrosión determinados por XRD, entre la aleación cuaternaria y las probetas arqueológicas, mostrando una diferencia entre los productos de corrosión generados en la superficie de la aleación cuaternaria base cobre por medio de técnicas electroquímicas y los obtenidos naturalmente en las probetas arqueológicas (s824, s820, s821). Por otra parte, los productos de corrosión obtenidos evidencian la diferente composición de las diversas aleaciones, además de los iones presentes en el contexto de enterramiento lo cual lleva a la formación de diferentes productos de corrosión. De acuerdo a Kusmierik et al. [151], la respuesta electroquímica del sistema se verá influenciada por los productos de corrosión presentes en la superficie de la probeta.

3.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La respuesta determinada por EIS para las probetas arqueológicas y modernas se muestra en la Figura 74. El diagrama de módulo de impedancia (Figura 74 (a)) exhibe que la impedancia a lo largo del barrido en frecuencia muestra características diferentes entre ambos grupos de probetas, exhibiendo un comportamiento casi constante en las probetas modernas a lo largo del barrido en frecuencia. Sin embargo, se obtuvo una impedancia a bajas frecuencias similar entre la probeta s821 y la probeta polarizada durante 0.5 h a 200 mV y entre las probetas s824 y la de bronce moderno polarizada durante 480 h. Por lo

tanto con base en los resultados obtenidos ha sido posible replicar probetas de aleaciones arqueológicas base Cu por medio de técnicas electroquímicas, estas aleaciones réplica muestran una composición superficial y valores de impedancia similares a las arqueológicas.

Con el objetivo de determinar con mayor claridad las diferencias presentes en los sistemas réplica y arqueológicos, en la Figura 74 (b) se muestra el diagrama de ángulo de fase. El ángulo de fase muestra las constantes de tiempo determinadas para las probetas arqueológicas y modernas. De forma general, ambos grupos de probetas exhiben la presencia de 3 constantes de tiempo, los cuales se asocian a los procesos que se llevan a cabo en la superficie de la probeta. Sin embargo, la amplitud de las constantes de tiempo es diferente. En el caso de alta frecuencia, el ángulo de fase determinado para las probetas modernas es mayor que el de las arqueológicas, mostrando un incremento de 6° a 28° en un lapso de 30 minutos. Este incremento se relaciona con una mayor cantidad de óxidos sobre la superficie, lo cual indica que la capa de óxidos formada por el proceso de polarización anódico es mayor que los obtenidos en los materiales arqueológicos. Por otra parte, la segunda constante de tiempo la cual se encuentra reflejada entre las frecuencias de 10^3 a 10^0 Hz, muestra una disminución en su amplitud, además se observa que conforme el tiempo de polarización o de enterramiento se incrementa, la frecuencia característica tiende hacia altas frecuencias. Finalmente, la tercera constante de tiempo se encuentra claramente evidenciada en las probetas arqueológicas, mientras que en las probetas modernas, únicamente comienza a definirse en la región de baja frecuencia.

Por lo tanto, el patinado electroquímico por medio de disolución anódica permite la formación de capas de óxidos que incrementaran la resistencia a la corrosión del sistema, con una impedancia y una composición similar a la de materiales arqueológicos reales. Sin embargo, la respuesta electroquímica del sistema respecto a la intensidad de las constantes de tiempo presentes en el ángulo de fase, es diferente entre los materiales arqueológicos y las probetas modernas.

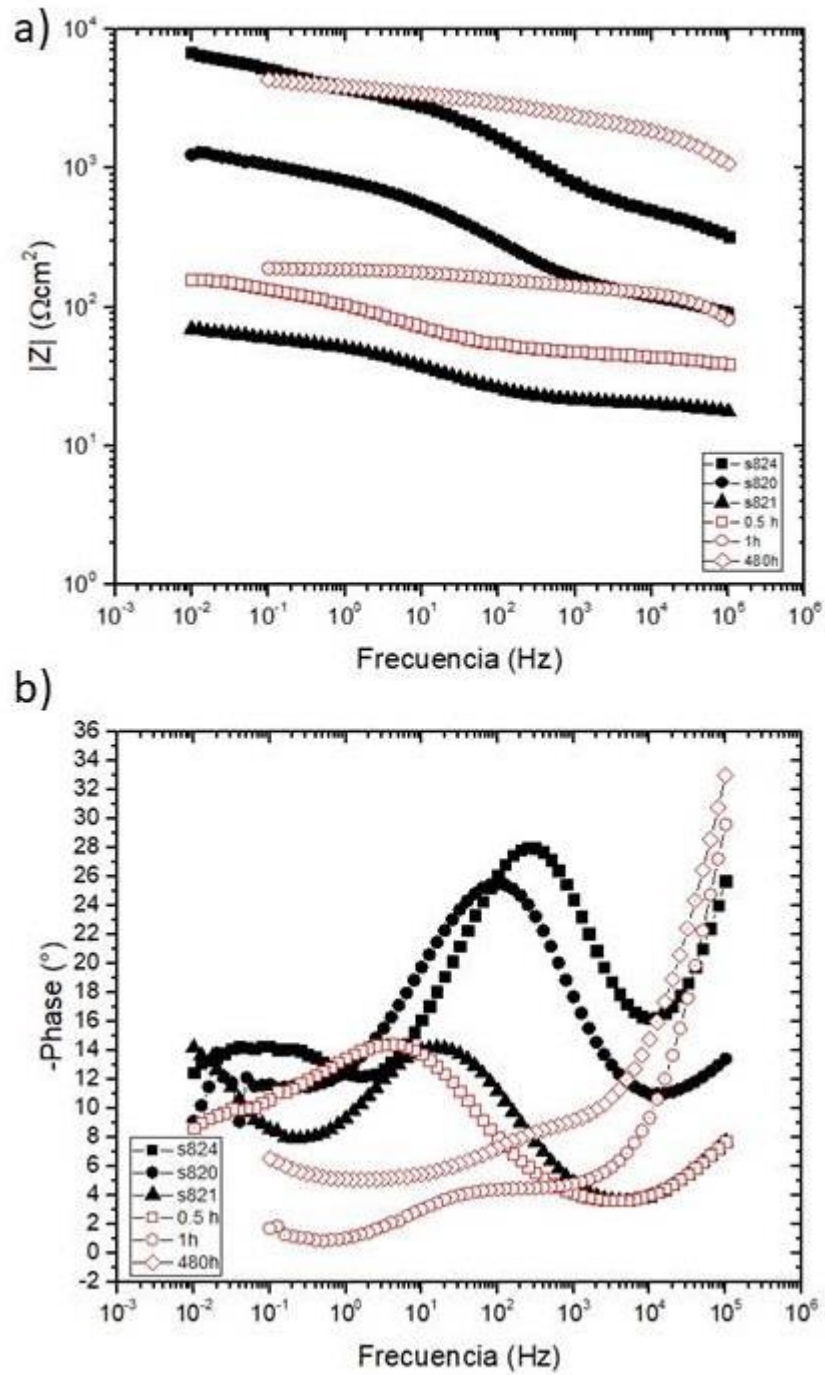


Figura 547 Diagramas de Bode de (a) Módulo de impedancia y (b) ángulo de fase de las probetas de bronce moderno y arqueológico

3.5.3 Análisis por circuitos equivalentes

Con el objetivo de profundizar en la diferencia de las capas de productos de corrosión formadas se emplearon los elementos del circuito eléctrico equivalente, discutidos con anterioridad. En la Figura 75, se muestra la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) respecto a la resistencia de la capa de óxidos (R_{pore}). Se observa un comportamiento diferente entre ambos grupos de probetas, mostrando un incremento de tipo potencial entre ambas resistencias para los materiales arqueológicos, mientras que las probetas polarizadas exhiben el aumento de la R_{pore} con un ligero cambio en R_{ct} . Este comportamiento puede relacionarse con la porosidad de la capa de productos de corrosión, indicando que los óxidos formados en las probetas de bronce modernos son más porosos y menos compactos. En la Figura 76, se muestra la relación entre la R_{pore} y la R_{pol} , la cual es la suma de las diferentes resistencias presentes en el sistema [152]. El comportamiento exhibido muestra que los materiales arqueológicos presentan altos valores de la resistencia a la polarización con menor resistencia de poro, evidenciando un comportamiento más protector en las pátinas de bronce arqueológicos que en las formadas por disolución anódica.

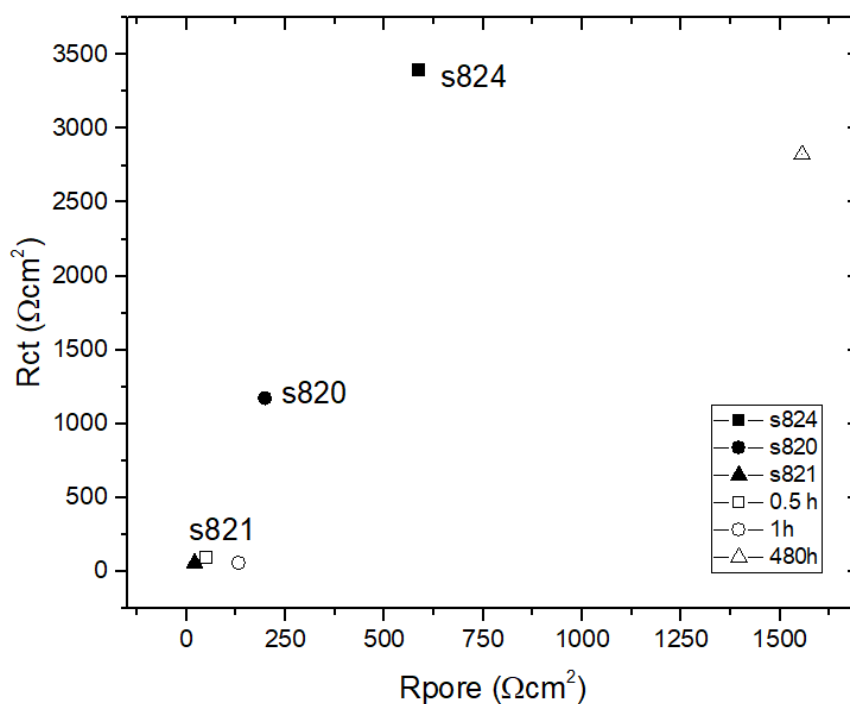


Figura 558 Comparación de la R_{ct} y R_{pore} de las probetas arqueológicas y modernas patinadas electroquímicamente

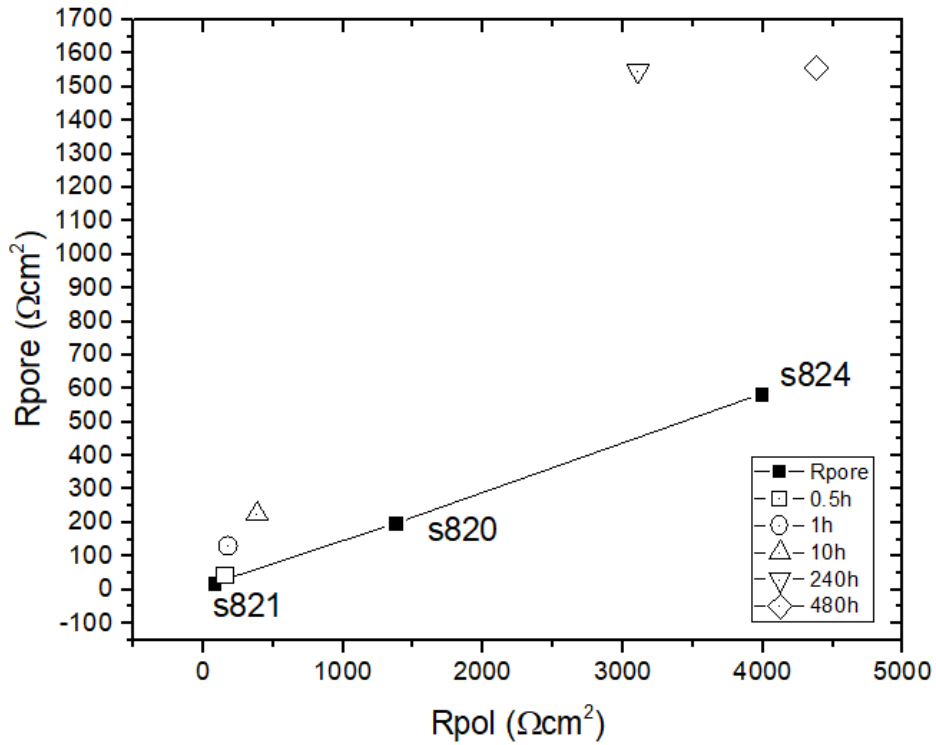


Figura 569 Comparación de la resistencia de la capa de óxidos (R_{pore}) y la resistencia a la polarización (R_{pol}) de las aleaciones arqueológicas y modernas

Por otra parte, en la Figura 77 se muestra el espesor de los productos de corrosión respecto a la resistencia a la polarización del sistema. En esta se observa que los espesores determinados son mayores para las probetas modernas que para los materiales arqueológicos. Sin embargo, tal como se ha mencionado con anterioridad, la R_{pol} es similar entre ambos grupos de probetas.

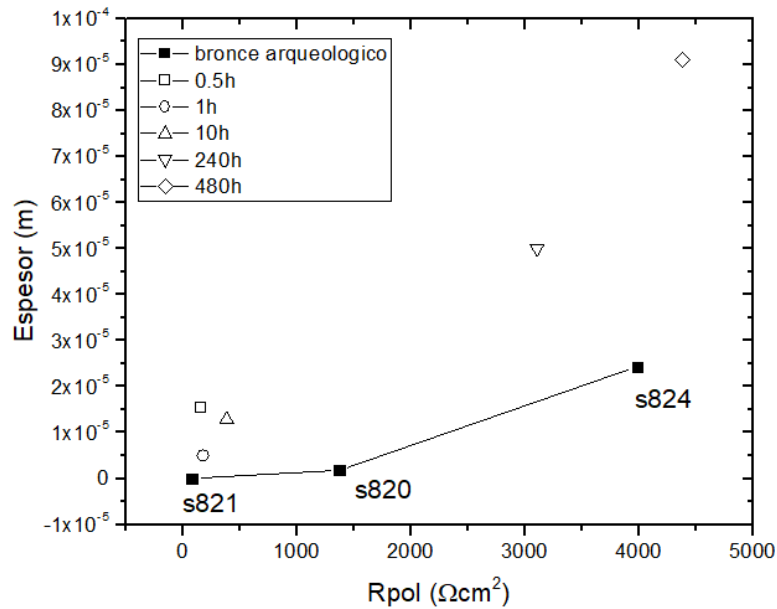


Figura 70 Espesor de la capa de productos de corrosión respecto a la resistencia a la polarización de ambos grupos de probetas

El comportamiento descrito por el diagrama de Bode muestra un incremento de la frecuencia máxima del ángulo de fase asociada a la segunda constante de tiempo. En la Figura 78 se muestra el comportamiento del ángulo de fase, respecto a la resistencia a la polarización. En esta se observa que la frecuencia máxima de la segunda constante de tiempo se comporta de forma lineal respecto a la resistencia a la polarización, mostrando un incremento hacia las piezas con mayor tiempo de enterramiento en las probetas arqueológicas.

Los resultados obtenidos permiten diferenciar las diversas piezas, las cuales se encuentran asociadas a distintos contextos históricos, mostrando un comportamiento lineal a pesar de la heterogeneidad de su composición. Este comportamiento podría emplearse como un reloj electroquímico para obtener una datación aproximada de un material arqueológico, sin embargo, este tema será discutido en la siguiente sección.

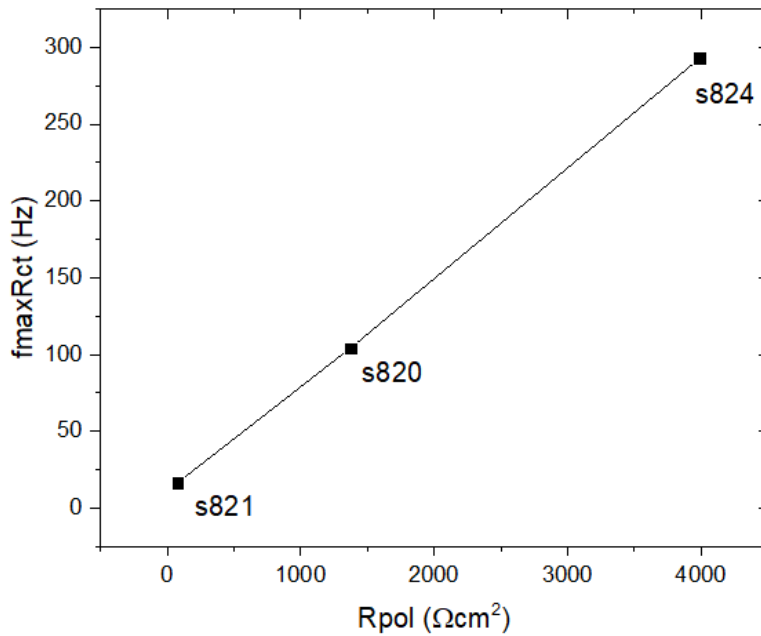


Figura 571 Relación entre la frecuencia máxima, asociada a la constante de tiempo Rct-CPeDI, y la resistencia a la polarización de las probetas arqueológicas

Por otra parte, el comportamiento de los bronce modernos fue analizado y mostrado en la Figura 79, sin embargo, debido a la baja resolución de la segunda constante de tiempo, es complicado identificar la frecuencia máxima de dicho proceso y de este modo determinar un comportamiento similar el mostrado en la Figura 78.

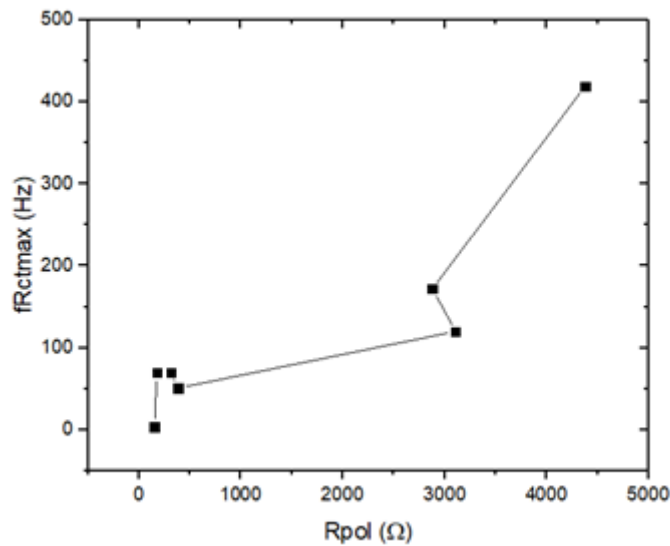


Figura 582 Relación entre la frecuencia máxima, asociada a la constante de tiempo Rct-CPeDI, y la resistencia a la polarización de las probetas de bronce moderno

Los resultados discutidos en esta sección, muestran que el patinado electroquímico por medio de disolución anódica de aleaciones modernas base Cu permite la formación de una capa de productos de corrosión de composición similar a la determinada en materiales arqueológicos reales. Sin embargo, los iones presentes en el medio de enterramiento, tales como Fe, Ca o Si, muestran un alto nivel de contribución en los productos de corrosión formados. Por otra parte, la respuesta determinada por EIS muestra un comportamiento diferente entre las probetas modernas y arqueológicas, lo cual se evidencia por las constantes de tiempo representadas en el diagrama de ángulo de fase y por el diagrama de módulo de impedancia, así como las respectivas regiones de contribución. En este caso, las probetas arqueológicas muestran tres constantes de tiempo y sus contribuciones bien definidas, mientras que las probetas de bronce moderno polarizadas exhiben un comportamiento homogéneo del módulo de impedancia y la presencia de constantes de tiempo, las cuales no se encuentran tan claramente definidas.

Por medio de los parámetros determinados por el análisis de circuitos equivalentes, se observa que las resistencias determinadas en ambos materiales muestran una tendencia a incrementarse conforme el tiempo de polarización o enterramiento transcurre. Sin embargo, los valores obtenidos son diferentes, evidenciando una mayor resistencia de la capa de productos de corrosión en las probetas de bronce moderno que en las arqueológicas. El espesor determinado para las aleaciones arqueológicas y modernas muestra diferencias, corroborando la existencia de un mayor espesor de la capa de óxidos formada en la aleación moderna que en las arqueológicas.

Finalmente, a partir de los diagramas de Bode, se determinó un comportamiento de crecimiento lineal de la frecuencia máxima de la constante de tiempo asociada al proceso Rct-CPEdl y la resistencia a la polarización del sistema (R_{pol}), lo cual permite discriminar entre las diversas probetas arqueológicas y sus distintos tiempos de enterramiento.

3.5.4 Recomendaciones

La hipótesis de este trabajo menciona que “el incremento de la resistencia de los óxidos puede ser empleado para obtener la datación de aleaciones arqueológicas base Cu”, sin embargo, con base en los resultados obtenidos a lo largo de este documento se determinó la influencia de diferentes factores involucrados en el desarrollo de la capa de óxidos, ya que, una aleación base Cu expuesta a condiciones de corrosión controladas, generará el incremento de la impedancia debido a la formación de la pátina y sus características protectoras, tal como se observó en la sección 3.3, evidenciado por medio de los resultados de EIS y ENM. Sin embargo, con este trabajo de investigación se ha encontrado que para poder realizar la datación de aleaciones arqueológicas base Cu, es necesario tomar en cuenta los siguientes factores:

- Composición de la aleación
- Características Metalúrgicas
- Contexto de enterramiento

A continuación se discutirá cada uno de estos puntos.

3.5.4.1 Composición de la aleación

La presencia de elementos aleantes modificará la respuesta a la corrosión del sistema, ya que de acuerdo a la experimentación realizada [153], la cual no se ha incluido en este trabajo debido a su extensión y con base en la literatura [6, 99, 129], se observa que la presencia de elementos aleantes modifica la respuesta electroquímica del sistema, debido a la formación de productos de corrosión con mayor estabilidad como es el caso de las aleaciones que presentan un contenido de Sn. En aleaciones arqueológicas base Cu, este punto es importante, ya que a lo largo de la historia se han producido diversas composiciones para las aleaciones base Cu. Por lo tanto, es necesario emplear probetas con la composición lo más cercana posible a la composición del material arqueológico que desea datarse.

3.5.4.2 Características Metalúrgicas

La composición de la probeta no será el único factor inherente al material que modificará la respuesta a la corrosión del sistema, ya que características como la microestructura y los procesos de manufactura, modificarán dicha respuesta. La literatura describe el efecto del tamaño de grano en la corrosión de un cobre puro, mostrando de igual forma, que la microestructura de la probeta modificará la respuesta a la corrosión del sistema [154]. Los materiales arqueológicos exhiben diferente microestructura ya que de acuerdo a Oudbashi et al. [155] se encontrará determinada por el proceso de manufactura del material, el cual pudo haber sido por fundición, estampado o forja, mayoritariamente. Por lo tanto, aunque no es posible replicar de forma exacta el proceso de manufactura, sí es necesario tomarlo en cuenta en los resultados obtenidos.

3.5.4.3 Contexto de Enterramiento

El contexto de enterramiento es el medio donde se encuentra inmerso el material arqueológico, por lo tanto, para replicar adecuadamente las condiciones de formación de la capa de productos de corrosión es necesario considerar ciertos parámetros del contexto como lo son: la presencia de iones agresivos, pH y la humedad del suelo.

Los iones que se encuentran dispersos en el estrato pueden resultar agresivos para la aleación base Cu. De acuerdo a Souissi et al. [34] los iones modifican la respuesta a la corrosión del sistema, además de conferir estabilidad a la capa de productos de corrosión, tal como ha sido reportado por Huttunen-Saarivirta et al. [127], quien indica la desestabilización de la pátina por medio de la existencia de iones cloruro. Por lo tanto, dado que el tipo de ion presente modificara el crecimiento y la protección de la capa de productos de corrosión, es necesario emplear los iones que se encuentren mayoritariamente disueltos en el contexto de enterramiento de la pieza arqueológica que se desea estudiar. Por otra parte, de acuerdo a la experimentación realizada [156] y a lo reportado por Souissi et al. [34] el pH modificara la velocidad de corrosión del sistema, promoviendo o ralentizando la formación de la pátina protectora sobre la superficie del material generando diferentes mecanismos de corrosión y morfología. Por lo tanto, es necesario tomar en cuenta el pH del contexto de enterramiento, para poder comparar de forma adecuada el crecimiento de la capa de óxidos. Otro de los factores que modificarán el crecimiento de la capa de productos de corrosión es la humedad contenida en el suelo, la cual cambiará la respuesta a la corrosión del sistema [155, 157].

Por lo tanto, con base en los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo y las observaciones realizadas, se recomienda que para poder aplicar una técnica de datación en aleaciones arqueológicas base Cu por medio del monitoreo de la impedancia o resistencia de la capa de óxidos formada, es necesario el estudio sistemático de los parámetros anteriormente mencionados para los diferentes composiciones de materiales metálicos arqueológicos. También deberá tomarse en cuenta la ubicación geográfica y distribución de las diferentes aleaciones arqueológicas para conseguir un compendio de información que permita la creación de una base de datos por medio de la cual se puedan generar de forma adecuada las curvas de calibración, basadas en la resistencia de la capa de óxidos o por medio de la f_{max} vs R_{pore} tal como la propuesta en la Figura 78. Dado que al estudiar materiales con características similares a las mostradas por las probetas arqueológicas, la propuesta de datación será más válida y acertada.

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos de este estudio permiten obtener las siguientes conclusiones:

El método propuesto en este trabajo para la formación de pátinas similares a las arqueológicas en aleaciones modernas Cu-Pb-Sn-Zn fue efectivo, ya que permitió generar pátinas con una composición y una respuesta electroquímica similar a las identificadas en materiales arqueológicos.

La caracterización de la aleación cuaternaria base Cu expuesta a un medio con cloruros y carbonatos, mostró la formación de una capa de productos de corrosión estable, formada por la interacción de los elementos de la aleación con los iones presentes en el electrolito, formando, además de óxidos de Cu y Sn, la presencia de productos complejos como cloruros y carbonatos de Cu. El crecimiento de la pátina muestra un control difusivo y sigue el denominado “pore resistance model”. Además, dicha capa proporciona un efecto protector sobre la superficie, evidenciado por la disminución de corriente y una tendencia a la pasivación.

El potencial de formación anódico aplicado modificó las propiedades de la capa de productos de corrosión formados. El aumento del potencial en sentido anódico incrementó la resistencia y el espesor de la pátina formada. Además de que la morfología mostró un aumento en el volumen de los productos de corrosión. Por otra parte, la composición de la pátina no se vio modificada pero sí la cristalinidad de los productos de corrosión, la cual disminuye con respecto al potencial aplicado.

Conforme transcurrió el tiempo durante la formación constante de la capa de productos de corrosión, los óxidos formados se volvieron cada vez más resistivos, lo cual confirió una mayor estabilidad al sistema. Estos óxidos aumentaron su espesor en función del tiempo siguiendo un modelo de tipo potencial. Además de mostrar la respuesta electroquímica de un electrodo poroso semi-infinito. También, el incremento del tiempo de polarización modificó las constantes de tiempo evidenciadas, indicando un cambio en los procesos que se llevaron a cabo en la superficie, siendo identificada la presencia de difusión conforme el tiempo de formación aumentó. Por otra parte, los productos de corrosión formados también cambiaron hacia fases más estables, conforme el tiempo de polarización aumentó.

Las técnicas electroquímicas permitieron determinar el comportamiento de la aleación en el medio empleado, proporcionando un gran abanico de información y permitiendo un estudio más profundo del desarrollo de la capa de óxidos. El empleo de las técnicas electroquímicas fue una herramienta que permitió identificar fenómenos desde

el mecanismo de corrosión, la protección ofrecida por la patina y la existencia de fenómenos difusivos.

Los resultados obtenidos permitieron entender de mejor manera el proceso de formación de la patina en una aleación cuaternaria de Cu, permitiendo identificar como el potencial y el tiempo de polarización modifican la formación, el crecimiento y las capacidades protectoras de la patina desarrollada. Dichas variables se encuentran presentes también durante el proceso de formación de la capa de productos de corrosión en un material arqueológico real, por lo tanto, con base en los datos aportados por este trabajo se podrá entender de mejor manera la influencia del contexto arqueológico en el desarrollo de la capa de productos de corrosión en aleaciones base Cu.

Los materiales arqueológicos caracterizados, mostraron que se encontraron cubiertos por una capa de productos de corrosión, la cual proveyó un efecto estabilizador a la superficie metálica. Esta capa estuvo compuesta por elementos de la aleación y su interacción con los iones que conformaron el contexto arqueológico. Sin embargo, a pesar del efecto protector proporcionado por la patina, se observó la respuesta de la impedancia asociada con la difusión de iones a través de la capa de productos de corrosión.

Finalmente, el estudio de los diversos parámetros anteriormente mencionados permitió estudiar de forma detallada la formación y el crecimiento de la capa de productos de corrosión. Con base en esta información fue posible proponer un modelo que pueda ser empleado para la datación de aleaciones base Cu arqueológicas. El modelo propuesto se basa en parámetros determinados por medio de EIS y consiste en la relación lineal identificada entre la frecuencia máxima del ángulo de fase de la segunda constante de tiempo y la resistencia a la polarización del sistema. Sin embargo, los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo permitieron determinar parámetros que deben ser estudiados posteriormente, ya que para que dicho modelo de datación sea lo suficientemente preciso, es necesario el estudio sistemático de otros factores, como lo son, la composición de la aleación, el método de manufactura y el contexto de enterramiento, ya que estos factores modificarán en gran medida la velocidad de crecimiento de la capa de productos de corrosión y su respuesta electroquímica. Por lo tanto, para lograr la correcta datación de aleaciones base Cu es necesario replicar, con lo mayor cantidad de detalle posible, las condiciones de los materiales arqueológicos, ya que estas desempeñan un papel importante en el desarrollo de la capa de productos de corrosión y consecuentemente en su respuesta electroquímica.

5 Bibliografía

- [1] Çukur A, Kuñç S. Development of bronze production technologies in Anatolia. *Journal of Archaeological Science*, 1989;16:225–231.
- [2] Núñez L, Reguera E, Corvo F, González E, Vazquez C. Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island. *Corrosion Science*, 2005;47:461–484.
- [3] Bertholon R. Archaeological metal artefacts and conservation issues: Long-term corrosion studies. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts Investigation Conservation Prediction of Long Term Behaviour*. 2007;31–40.
- [4] Dungworth D. Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain. *Journal of Archaeological Science*. 1997;24:901–910.
- [5] Beldjoudi T, Bardet F, Lacoudre N, Andrieu S, Adrians A, Constanides I, Brunella P. Surface modification processes on European Union bronze reference materials for analytical studies of cultural artefacts. *Surface Engineering*. 2001;17(3):231-235.
- [6] Robbiola L, Tran TTM, Dubot P, Majerus O, Rahmouni K. Characterisation of anodic layers on Cu-10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution. *Corrosion Science*. 2008;50(8):2205-2215.
- [7] Robbiola L, Blengino JM, Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*. 1998;40(12): 2083-2111.
- [8] Muller J, Laïk B, Guillot I. α -CuSn bronzes in sulphate medium: Influence of the tin content on corrosion processes. *Corrosion Science*. 2013;77:46–51.
- [9] G. Brunoro, G. Gilli RN. Characterization of surface layers on bronze in aqueous solutions. *Surface Technology*. 1984;21(2):125–135.
- [10] Souissi N, Bousselmi L, Khosrof S, Triki E. Voltammetric behaviour of an archaeological bronze alloy in aqueous chloride media. *Materials and Corrosion*. 2004;55(4):284–291.
- [11] Souissi N, Sidot E, Bousselmi L, Triki E, Robbiola L. Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media - Electrochemical investigation. *Corrosion Science*. 2007;49:3333–3347.
- [12] Chiavari C, Rahmouni K, Takenouti H, Joiret S, Vermaut P, Robbiola L. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica Acta*. 2007;52:7760–7769.
- [13] Otmacic Curkovic H, Kosec T, Marušić K, Legat A. An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*. 2012;83:28–39.
- [14] García-Ochoa E, Corvo F. Copper patina corrosion evaluation by means of fractal geometry using electrochemical noise (EN) and image analysis. *Electrochemistry Communications*. 2010;12:826–830.

- [15] Rodríguez-Acuña F, Genescá J, Uruchurtu J. Electrochemical evaluation of patinas formed on nineteenth century bronze bells. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010;40:311–320.
- [16] Doménech-Carbó A, Capelo S, Piquero J, Doménech-Carbó MT, Barrio J, Fuentes A, Al Sekhaneh W. Dating archaeological copper using electrochemical impedance spectroscopy. Comparison with voltammetry of microparticles dating. *Materials and Corrosion*. 2016;67:120–129.
- [17] Doménech-Carbó A. Dating: an analytical task. *ChemTexts*. 2015;1:5.
- [18] Domenech A. Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles. *Analytical Methods*. 2011;3:2181–2188.
- [19] Di Turo F, Montoya N, Piquero-Cilla J, De Vito C, Coletti F, Favero G, Doménech-Carbó A. Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 2017;955:36–47.
- [20] Di Carlo G, Giuliani C, Riccucci C. Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Applied Surface Science*. 2017;421:120–127.
- [21] Zohdy KM, Sadawy MM, Ghanem M. Corrosion behavior of leaded-bronze alloys in sea water. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;147(3):878–883.
- [22] Barrena MI, Gómez de Salazar JM, Soria A. Corrosion of brass archaeological blinker: Characterisation of natural degradation process. *Materials Letter*. 2008;62:3944–3946.
- [23] Runfola M, *Patina: 300 Coloration effects for jewelers & metalsmiths*, 2014, Interweave Press, ISBN: 978-1620331392
- [24] Runfola M, *Metal Patination Techniques for Jewelers and Metalsmiths*, 2014, Thames and Hudson Ltd, ASIN: B01MXKXTS3
- [25] Adler Flitton MK, Escalante E, *Simulated Service Testing in Soil en Corrosion: Fundamentals Testing and Protection*, 2003: 497-500
- [26] ASTM G162-18, *Standard Practice for conducting and evaluating laboratory corrosion tests in soils*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018
- [27] ASTM D2570-16 *Standard Test Method for simulated service corrosion testing of engine coolants*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016

- [28] Kosec T, Qin Z, Chen J, Legat A, Shoesmith DW, Copper corrosion in bentonite7saline groundwater solution: Effects of solution and bentonite chemistry, *Corrosion Science*. 2015;90:248-258
- [29] Papadopoulou O, Vassiliou P, Daskalaki Mountanou D, Electrochemical study of soil corrosion on an ancient-like ternary Cu-Pb-Sn alloy on 10th Greek Chemical Engineering Conference At Patras, 2015
- [30] Galai M, Benqlilou H, Ebn Touhami M, Belhaj T, BErrami K, El Kafssaoui H, Comparative analysis for the corrosion susceptibility of copper alloys in sandy soil, *Enviromental Engineering Research*. 2018; 23(2): 164-174
- [31] Quaranta M, On the degradation mechanisms under the influence of pedological factor through the study of archaeological bronze, Tesis Doctoral, Universidad de Boloña, 2009.
- [32] Angelini E, Rosalbino F, Grassini S, Ingo GM, De Caro T, Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, Investigation, Conservation and Prediction of Long Term Behaviour, European Federation of Corrosion (EFC) Series*. 2007:203-218
- [33] Aouadi S, Souissi N, Early stages of in bronze corrosion in neutral aqueous chloride media: Electrochemical and FTIR investigations, *Materials and Corrosion*. 2016;67(10):1105-1113
- [34] Souissi N, Bousselmi L, Khrosrof S, triki E, Electrochemical behaviour of an archaeological bronze alloy in various aqueous media: New methods for understanding artifacts preservation, *Materials and Corrosion*. 2203;54:318-325
- [35] Ben Channouf R, Souissi N, Bellakhal N, Bronze corrosion in aqueous chloride medium, *Journa of the Tunisian Chemical Society*. 2015;17:57-63
- [36] Mennucci MM, Sanchez-Moreno M, Aoki IV, Bernard MC, DE Melo H, Local electrochemical investigation of copper patina. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012; 16(1):109-116
- [37] Curkovic H, Kosec T, Legat A, Stupnisek-Lisac E, Improvement of corrosion stability of patinated bronze, *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2010;45(5):327-333
- [38] Hernández R del PB, Aoki IV, Tribollet B, de Melo HG, Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles, *Electrochimica Acta*. 2011;56(7):2801-2814
- [39] Tommesani L, Brunoro G, Garagnani GL, Montanari R, Volterri R, Corrosion behaviour of modern bronzes simulating historical alloys, *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie*. 1997;21:131-139
- [40] Satovic D, Valek Zulj L, Desnica V, Fasinic S, Martinez S, Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution, *Corrosion Science*. 2009, 51(8): 1596-1603

- [41] Kosec T, Ćurković HO, Legat A, Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochimica Acta*. 2010;56:722–731
- [42] Elia A, Application of electrochemical methods for the study and protection of heritage copper alloys, Tesis Doctoral, Universidad de Gante, 2013
- [43] Constantinides I, Adriaens A, Adams F, Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials, *Applied Surface Science*. 2002;189:90–101
- [44] Marusic K, Otmacic-Curkovic H, Horvath-Kurbegovic S, Takenoufi H, Stupnisek-Lisac E, Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor, *Electrochimica Acta*. 2009;54(7): 7106-7113
- [45] Davis JR, *Corrosion Understanding the Basics*, 2000, ASM International, ISBN: 978-0- 87170-641-6
- [46] Cramer SD, Covino BS. *ASM Handbook Volume 13^a: corrosion: Fundamentals Testing and Protection*, 2003, ASM International, ISBN: 978-0-87170-705-5
- [47] Cramer SD, Covino BS. *ASM Handbook Volume 13b: Corrosion: Materials*, 2005, ASM International, ISBN: 978-0-87170-707-9
- [48] Bardal E. *Corrosion and Protection*, 2004, Springer, ISBN 978-1-85233-845-9
- [49] DiCaprio D, Stafiej J, Luciano G, Aururault L. 3D celular automata simulations of intra and intergranular corrosion, *Corrosion Science*. 2016, In press
- [50] Memet JM, The corrosion of metallic artefacts in seawater: descriptive analysis, In P. Dillmann, G. Béranger, *Corrosion of metallic heritage artefacts (152-167)*, Florida, Woodhead Publishing
- [51] Piccardo P, tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes, , In P. Dillmann, G. Béranger, *Corrosion of metallic heritage artefacts (239-260)*, Florida, Woodhead Publishing
- [52] Hassairi H, Bouselmi L, Khosrof S, Characterization of archaeological bronze and evaluation of the benzotriazole efficiency in alkali medium, *Materials and Corrosion*. 2008; 59:32-40
- [53] Sidot E, Souissi N, Bouselmi L, Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution. *Corrosion Science*. 2006; 48(8): 2241-2257
- [54] Robbiola L, Tran T, Dubot P, Characterization of anodic layers on Cu-10Sn bronze RDE in aerated NaCl solutions, *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2205-2215
- [55] Zhang X, Odnevall-Wallinder I, Leygraf C, Mechanistics studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments, *Corrosion Science*. 2014; 85:15-25

- [56] Mao y, Chemical and electrochemical characterization of artificial sulphate patina on bronze, *Journal of Wuhan University of Technology*. 2014;29:585-589
- [57] Nord AG, Mattson E, Tronner K, Factors influencing the long-term corrosion of bronze artifacts in soil, *Protection of Metals*, 2005, 41:309-316
- [58] Feng Y, Siow K S, Teo W K, Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion*; 53(5): 10
- [59] Scott D, *Copper and Bronze in Art*, 2002, Los Angeles, Getty Conservation Institute
- [60] Alfantazi AM, Ahmed TM, Tromans D, Corrosion behaviour of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, 2009, 30(7): 2425-2430
- [61] Hallberg RO, Östlund P, Wädsten T. Inferences from a corrosion study of a bronze cannon applied to high level nuclear waste disposal, *Applied Geochemistry*. 1988; 3(3): 273-280
- [62] Brown IWM, Mackenzie KJD, Gainzford GJ, Thermal decomposition of the basic copper carbonates malachite and azurite, *Termochimica Acta*. 1984; 74: 23-32
- [63] Oliveira FJR, Lago DCB, Senna LF et al., Study of patina formation on bronze specimens, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2-3): 761-770
- [64] Veleva L, Quintana P, Ramanauskas et al. Mechanism of copper patina formation in marine environments, *Electrochimica Acta*. 1996; 41(10): 1641-1645
- [65] Tylecote RF, The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin bronzes and copper, *Journal of Archaeological Science*. 1979; 6(4): 345-368
- [66] Sharkey J B, Lewin S Z, Conditions governing the formation of atacamite and paratacamita, *The American Mineralogist*, 1971, 56:179-192
- [67] Tan A, *Tin and Solder Plating in the Semiconductor Industry*, 1993, Springer Netherlands, ISBN: 978-0-412-48240-3
- [68] Otsuka K, Murakoshi S, Morikawa A, Hydrogen production from water by reduced tin oxide, , *Fuel Processing Technology*, 1983, 7(3): 213-223
- [69] Leysens K. Monitoring the conservation treatment of corroded cupreous artefacts: The use of electrochemistry and synchrotron radiation based spectroelectrochemistry. 2006;205.
- [70] *Electrochemistry A. Analytical Second Edition-EBOOK*. Glass. 2000.
- [71] Faulkner AJBLR. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2001.
- [72] Girault HH. *Analytical and physical electrochemistry*. EPFL Press. EPFL Press; 2004.
- [73] Poursaee A. Corrosion sensing for assessing and monitoring civil infrastructures. *Sensor*

Technologies for Civil Infrastructures. Woodhead Publishing; 2014

- [74] Orazem ME, Bernard T. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Canada: Wiley; 2008.
- [75] Bond A, Compton RG, Fiedler DA, *Electroanalytical Methods*. 2nd Ed. Scholz F, editor. Springer; 2010.
- [76] Marcus P, Mansfeld F. *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. Marcus P, Mansfeld F, editors. CRC Taylor & Francis; 2006.
- [77] Jamali SS, Mills DJ. A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2016;95:26–37
- [78] Xia D-H, Song S-Z, Behnamian Y. Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms. *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2016;2782:1–18
- [79] Cottis RA. Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion*. 2001;57:265–284.
- [80] Sánchez-Amaya JM, Bethencourt M, González-Rovira L, et al. Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminium alloys with different heat treatments. *Electrochimica Acta*. 2007;52:6569–6583.
- [81] Aballe A, Bethencourt M, Botana FJ, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*. 1999;44:4805–4816
- [82] Inkson BJ. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation Methods*. Elsevier Ltd; 2016.
- [83] Ohring M. *The materials science of thin films*. 1st ed. Academic Press; 1992.
- [84] Callister WD, Rethwisch DG. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. 2012.
- [85] Creagh dC, Bradley DA, *Radiation in Art and Archaeometry*, 2000. ISBN: 978-0-444-50487-6
- [86] Janssens K, Van Grieken R, *Non-destructive micro analysis of Cultural Heritage Materials*, 1st Ed, 2004. ISBN: 9780080454429
- [87] Vander Voort G, *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures*, 2004, ASM International, ISBN: 978-0-87170-706-2
- [88] Bastos MC, Proença LFA, Neto MMM, et al. Electrochemical studies on the corrosion of brass in seawater under anaerobic conditions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2008;12:121–131.
- [89] Bianchi G, Longhi P. Copper in sea-water, potential-pH diagrams. *Corrosion Science*. 1973;13:853–864
- [90] Nawaz A, Deen KM, Farooq A, Predicting the corrosion tendency of a -brass in acidic and alkaline tap water. *Ambient. Água*. 2015;13(5):1–5.

- [91] Delahay P, Pourbaix M, Van Rysselberge P, Potential-pH Diagram of Lead and its Applications to the Study of Lead Corrosion and to the Lead Storage Battery, 1951, *Journal of the Electrochemical Society*, 98(2): 57-64
- [92] Abd El-Halim AM, Fawzy MH, Saty A, Cyclic voltammetric behaviour and some surface characteristics of the lead electrode in aqueous NaCl solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry And International Electrochemistry*. 1991, 316(1-2):275-292
- [93] Quaranta M, Catelli E, Prati S, Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behaviour of high-leaded bronzes. *Journal of Cultural Heritage*. 2014;15:283–291.
- [94] Li Q, Liu X, Lu S. Corrosion behavior assessment of tin-lead and lead free solders exposed to fire smoke generated by burning polyvinyl chloride. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;212:298–307.
- [95] Dos Santos LMM, Lemos Salta MM, Fonseca ITE. The electrochemical behaviour of bronze in synthetic seawater. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2007;11:259–266.
- [96] Ammeloot F, Fiaud C, Sutter EMM. Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. *Electrochemical and photoelectrochemical contributions*. *Electrochimica Acta*. 1999;44:2549–2558.
- [97] Robbiola L, Rahmouni K, Chiavari C, New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments. *Applied Physics*. 2008;92:161–169.
- [98] Bozzini B, Alemán B, Amati M, Novel insight into bronze disease gained by synchrotron-based photoelectron spectro-microscopy, in support of electrochemical treatment strategies, *Studies in Conservation*. 2017;62:465–473.
- [99] Muller J, Lorang G, Leroy E, Electrochemically synthesised bronze patina: characterisation and application to the cultural heritage. *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2010;45:322–326
- [100] Otmačić H, Telegdi J, Papp K, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004;34:545–550.
- [101] Zanello P, *Inorganic electrochemistry, Theory, Practice and Application*, 2003, RSC Publishing, ISBN: 978-0-85404-661-4
- [102] Devilliers D, Lantelme F, Chemla M, Surface Processes: Effect of Ohmic polarization on potentiodynamic V/I curves, *Electrochimica Acta*, 1986, 31(10): 1235-1245
- [103] Müller WJ, On passivity of Metals, *Transactions of the Faraday Society*, 1931, 27: 737-751
- [104] Shaikh AA, Badrunnessa M, Firdaws J, A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behaviour of Cu(II) in aqueous medium. *Journal of Bangladesh Chemical Society*. 2012;24:158–164
- [105] Zhang J, An M, Chang L. Study of the electrochemical deposition of Sn-Ag-Cu alloy by cyclic voltammetry and chronoamperometry. *Electrochimica Acta*. 2009;54:2883–2889.
- [106] Millet B, Fiaud C, Hinnen C, Sutter EMM, A correlation between electrochemical behaviour,

- composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper, *Corrosion Science*. 1995, 37(2): 1903-1918
- [107] Kear G, Barker BD, Walsh FC. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media- a critical review. *Corrosion Science*. 2004;46:109–135.
- [108] Gullman J, Factors influencing the corrosion rate of metal objects. *Archaeology and Academy*. 1991;189–193.
- [109] Zhang XL, Jiang ZH, Yao ZP, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. *Corrosion Science*. 2009;51:581–587
- [110] Meeks N. Patination phenomena on Roman and Chinese high tin bronze mirrors and other artefacts. *Metals Plating and patination*. Butterworth-Heinemann Ltd; 1993.
- [111] Bernard MC, Joiret S. Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta*. 2009;54:5199–5205.
- [112] Robbiola L, Hurtel L. Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze - The Example of Two Roman Half-length Portraits. *Metals 95 International Conference on Metals Conservation*. 1997;117:109–117.
- [113] Figueiredo EMS De. A study on metallurgy and corrosion of ancient copper-based artefacts from the portuguese territory. Tesis Doctoral, Universidad Nova de Lisboa, 2010;167.
- [114] Mathis F, Salomon J, Pagès-Camagna S, Corrosion patina or intentional patina: Contribution of non-destructive analyses to the surface study of copper-based archaeological objects. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts Investigation, Conservation and Prediction Long Term Behaviour*. 2007;219–238.
- [115] Masi G, Esvan J, Josse C, Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;200:308–321
- [116] Craddock PT. The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilisations. *Journal of Archaeological Science*. 1977;4:102–123.
- [117] Manso M, Schiavon N, Queralt I, Alloy characterization of a 7th Century BC archeological bronze vase - Overcoming patina constraints using Monte Carlo simulations. *Spectrochimica Acta - Part B*. 2015;107:93–96.
- [118] Wang T, Wang J, Wu Y. The inhibition effect and mechanism of l-cysteine on the corrosion of bronze covered with a CuCl patina. *Corrosion Science*. 2015;97:89–99
- [119] Fitzgerald KP, Nairn J, Atrens A. The chemistry of copper patination, *Corrosion Science*. 1998;40:2029–2050.
- [120] Oyarzún Jerez DP, López Teijelo M, Ramos Cervantes W, et al. Nanostructuring of anodic copper oxides in fluoride-containing ethylene glycol media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;807:181–186
- [121] Grushevskaya SN, Eliseev DS, Vvedenskii A V. Partial Currents of Anodic Oxidation of

Copper in Alkaline Media According to RRDE Data. II. Experiment. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017;53:224–230.

- [122] De Levie R, On porous electros in electrolyte solutions – IV, *Electrochim Acta*, 1964; 9: 1231-1245
- [123] Hoseinieh SM, Homborg AM, Shahrabi T, A Novel Approach for the Evaluation of Under Deposit Corrosion in Marine Environments Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise. *Electrochimica Acta*. 2016;217:226-241
- [124] Gianni L. Corrosion behavior of bronze alloys exposed to urban and marine environment : an innovative approach to corrosion process understanding and to graphical results presentation . Tesis Doctoral, Universidad de Gante, Sapienza Universidad de Roma, 2011
- [125] Sandberg J, Odnevall Wallinder I, Leygraf C, Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment. *Corrosion Science*. 2006;48:4316–4338.
- [126] Pons E, Lemaitre C, David D, Electrochemical study of steel artefacts from World War I: Contribution of A.C. impedance spectroscopy and chronoamperometry to describe the behaviour of the corrosion layers. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts Investigation, Conservation and Prediction Long Term Behaviour*. 2007;77–91.
- [127] Huttunen-Saarivirta E, Rajala P, Carpén L. Corrosion behaviour of copper under biotic and abiotic conditions in anoxic ground water: Electrochemical study. *Electrochimica Acta*. 2015;203:350–365
- [128] Gianni L, Gigante GE, Cavallini M, Adriens A, Corrosion of bronzes by extended wetting with single versus mixed acidic pollutants. *Materials (Basel)*. 2014;7:3353–3370.
- [129] Zhang X, Odnevall Wallinder I, Leygraf C. Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments. *Corrosion Science*. 2014;85:15–25
- [130] ZHANG L jun, ZHU X bei, ZHANG Z, Zhang J, Electrochemical noise characteristics in corrosion process of AZ91D magnesium alloy in neutral chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009;19:496–503.
- [131] Ramanauskas R, Gudaviciute L, A Kosenko, Characterisation of oxide films on Zn and Zn alloy coatings, *Transactions of the Institute of Metal finishing*, 2012;90 (3), 137-142
- [132] Botana J, Barcena M, Aballe A, *Ruido electroquímico, Métodos de análisis*, Septem Ediciones, 2002
- [133] Melchers RE. Bi-modal trends in the long-term corrosion of copper and high copper alloys. *Corrosion Science*. 2015;95:51–61
- [134] Craddock P, Giunlia-Mair a. Hsmn-km, Corinthian bronze, shakudo: black patinated bronze in the ancient world. *Metal Plating and patination*. Butterworth-Heinemann Ltd; 1993
- [135] Di Carlo G, Giuliani C, Riccucci C, Pascucci M, Messina E, Fierro G, Lavorgna M, Ingo GM,

- Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Applied Surface Science*. 2017;421:120–127
- [136] Ghoniem M. The characterization of a corroded Egyptian bronze statue and a study of the degradation phenomena. *International Journal of Conservation Science*. 2011;2:95–108
- [137] Parra R, Covelo A, Ramirez RJ, Tejada A, Ortega A, Hernández M, Characterization of superficial modification of ferrous rusted substrates subjected to dechlorination-electrochemical process, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, 32(12): 1341-1358
- [138] Fateh A, Aliofkhazraei M, Rezvanian AR. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017; 13(1):481-544
- [139] Nagiub AM, Electrochemical noise analysis and electrochemical impedance spectroscopy for pure copper in chloride media. *Chinese Journal of Chemistry*. 2006;24:247–252.
- [140] Shu X, Zheng H, Xu G, Zhao J, Cui L, Cui J, Qin Y, Wang Y, Zhang Y, Wu Y, The anodization synthesis of copper oxide nanosheet arrays and their photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*. 2017;412:505–516
- [141] Krättschmer A, Odnevall Wallinder I, Leygraf C. The evolution of outdoor copper patina. *Corrosion Science*. 2002;44:425–450.
- [142] Odnevall Wallinder I, Zhang X, Goidanich S, Le Bozec N, Herting G, Leugraff C, Corrosion and runoff rates of Cu and three Cu-alloys in marine environments with increasing chloride deposition rate. *Science of the Total Environment*. 2014;472:681–694
- [143] Barrio J, Campanella L, Ferretti M, Pardo AI, Retuerce M, Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain. *Metals*. 04 Proceedings of the International Conference in Metals Conservation, Canberra, Aust. 4-8 Oct. 2004. 2004;173–184.
- [144] Giumlia-Mair A. On surface analysis and archaeometallurgy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005;239(1-2):35–43
- [145] Serghini-Idrissi M, Bernard MC, Harrif FZ, Joiret S, Rahmouni K, Srhiri A, Takenouti H, Vivier V, Ziani M, Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4699–4709.
- [146] Pronti L, Felici AC, Alesiani M, Tarquini O, Bracciale MP, Santarelli ML, Pardini G, Piacentini M, Characterisation of corrosion layers formed under burial environment of copper-based Greek and Roman coins from Pompeii. *Applied Physics A*. 2015;121:59–68.
- [147] Kareem K, Sultan S, He L. Fabrication, microstructure and corrosive behavior of different metallographic tin-lead bronze alloys part II: Chemical corrosive behavior and patina of tin-lead bronze alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2016;169:158–172.
- [148] Gerwin W, Baumhauer R. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds. *Geoderma*. 2000;96:63–80.

- [149] Antaño-Lopez R, Keddam M, Turmine M, Vivier V, The impedane response of a passive film revisited by a double modulation technique, *ChemElectroChem*, 2019, 6:202-210
- [150] Ammeloot F, Millet B, Fiaud C, Robbiola L, Sutter E, Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotriazole by electrochemical and photoelectrochemical measurements TT - Metal 95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation. 1995:95–98
- [151] Kusmierek E, Electrochemical and Corrosion Characterization of $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ Electrodes Modified with WO_3 , *Electrocatalysis*, 2019;10: 499-515
- [152] Mansfeld F, Kendig M W, Determination of the polarization resistance form impedance measurements, *Werkstoffe und Corrosion*, 1983; 34:397-401
- [153] González Parra R, Barba A, Covelo A, Hernandez M, Efecto de los elementos aleantes en las pátinas de aleaciones base Cu, *Memorias del 34° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, 2019, 4(1):198-210
- [154] Mota Córdoba, Erick Samael. Caracterización de materiales metálicos sometidos a refinamiento de grano vía ECAP. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017
- [155] Oudbashi O, A methodological approach to estimate soil corrosivity for archaeological copper alloy artefacts, *Heritage Science*. 2018;6:2
- [156] González-Parra, Covelo A, Hernández M, Corrosion characterization of copper quaternary alloy immersed on artificial archaeological context, effect of pH, Poster, 18th European Conference of Surface and Interface Analysis, 2019
- [157] Qin F, Jiuang C, Cui X, Effect of soil moisture content on corrosion behaviour of X70 steel, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018;13:1603-1613