



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
QUÍMICA – CORROSIÓN

ESTUDIO DEL EMPAÑAMIENTO DE LA PLATA EN PRESENCIA DE
SULFUROS, PARA LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PIEZAS
HISTÓRICAS Y ARQUEOLÓGICAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JANETTE ORTÍZ CORONA

TUTOR PRINCIPAL
DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ, UNAM- FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VAZQUEZ, UNAM-FACULTAD DE QUÍMICA
DR. JORGE ANTONIO GONZALEZ SANCHEZ, UAC-CICORR

Ciudad Universitaria, CD. MX.

enero 2021



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.

Resumen

Desde la antigüedad la plata y sus aleaciones, en particular Ag-Cu, han tenido una amplia variedad de usos, uno de ellos la elaboración de objetos para diversos fines. Pero tales objetos tienden a empañarse (o corroerse) en ambientes que contienen sulfuros, ocasionando cambios en su estética y a veces su pérdida. Lo cual representa un problema en la conservación y restauración de objetos históricos de plata; para realizar dichas acciones de intervención se requiere identificar los productos de corrosión y conocer el mecanismo de corrosión bajo el cual está o estuvo expuesto el objeto. Sin embargo, aun cuando el Cu es el segundo metal que constituye la aleación Ag-Cu, no hay estudios que planteen su papel en el proceso de corrosión y permitan entenderlo.

En el presente trabajo se estudió, se definieron y, en su caso, se propusieron los mecanismos de reacción que podrían gobernar el proceso de empañamiento de las aleaciones Ag-Cu expuestas en un medio acuoso y atmosférico en presencia de sulfuros. Para lo cual se empleó la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), Ruido Electroquímico (EN, por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Dispersión de Energía (SEM-EDS, por sus siglas en inglés) y la Espectroscopía Raman (RS, por sus siglas en inglés). Además, para estudiar el proceso de empañamiento se emplearon tres de las aleaciones más comunes en los objetos de plata 0.925, 0.800 y 0.720 bajo las siguientes condiciones: (a) inmersas en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y mediante EIS se analizó el proceso empleando circuitos equivalentes y se simuló una expresión teórica para el mecanismo de corrosión propuesto; (b) expuestas a diferentes humedades relativas (HR) empleando $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ como acelerador y mediante EN se monitoreó y analizó el proceso empleando el análisis estadístico y el análisis de recurrencia, que es otra contribución de este trabajo. Por otra parte, los productos de corrosión fueron caracterizados mediante SEM-EDS y RS.

Se presenta una propuesta de mecanismo de empañamiento para el medio acuoso, donde se encontró que el S y el Cu desempeñaron un papel central al incrementar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), y demorar la formación de una capa protectora. Así mismo, el mecanismo fue gobernado por un control mixto de transferencia de carga y adsorción, y mediante el modelo físico se validó e interpretó la adsorción de Cu_2S y Ag_2S . Más aún, el análisis de EN

corroboró el control anódico del Cu sobre la i_{corr} y el análisis de recurrencia mostró que el proceso al inicio fue caótico (corrosión localizada) y con el tiempo tendió a ser estocástico (pasivo).

En consonancia con el mecanismo de empañamiento atmosférico planteado a partir de los resultados de esta tesis, el incremento de la humedad favoreció la adsorción de H_2O y OH^- sobre la superficie de las aleaciones, lo que originó el crecimiento de la capa pseudopasiva. Así, por medio de los gráficos de recurrencia se dedujo que la dinámica del empañamiento fue estable, estocástica y pasiva. Cabe mencionar que independientemente del contenido del Cu en las aleaciones, el mecanismo fue gobernado por un control por activación (corrosión uniforme) y pasivación.

Por último, el análisis de SEM-EDS de las aleaciones Ag-Cu en medio acuoso confirmó que la fase rica en Cu se disolvió selectivamente debido a un ataque localizado del S sobre el Cu, y fue más evidente en aleaciones con menor contenido de Cu. Con respecto al análisis del medio atmosférico el crecimiento de los productos de corrosión (Ag_2S y Cu_2S) se incrementó con la humedad y en particular sobre las islas del Cu. Además, mediante la RS se comprobó que el Ag_2S , Cu_2S , Ag_3CuS_2 y $(Ag, Cu)_2S$ constituyeron la capa de corrosión.

Abstract

Silver and its alloys, particularly Ag-Cu, have been widely used since ancient times, one of them used was the manufacturing for various purposes. Although, these artefacts tend to tarnished -or corrode- in environments that contain sulfides, causing changes in their aesthetic appearance and sometimes their loss. Therefore, this represents a problem in the conservation and restoration of historical silver artefacts; to perform such interventions, it is required to identify the corrosion products and to know the corrosion mechanism under which the artefact is or was exposed. However, even though Cu is the second metal that constitutes the Ag-Cu alloy, there are not studies that establish its role in the corrosion process to allow us to understand it.

The purpose of this work is to study, define, and, when applicable, propose, the reaction mechanisms that could control the tarnishing process of the Ag-Cu alloys, exposed at an aqueous and atmospheric medium containing sulfide, by using electrochemical and microscopic techniques. For which, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Electrochemical Noise (EN), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersion Spectrometry (SEM-EDS) and Raman Spectroscopy (RS) were used. Also, to study the tarnishing process, three of the most common alloys in silver artefacts (0.925, 0.800 and 0.720) were used, the experiments were conducted: (a) immersed in a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution and by means of EIS, the process was analyzed using equivalent circuits and simulating a theoretical expression for the proposed corrosion mechanism; (b) exposed to different relative humidities (RH) using $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as an accelerator and by means of EN, the process was monitored and analyzed using statistical analysis and recurrence. Furthermore, corrosion products were characterized by SEM-EDS and RS.

It was found that S and Cu played a central role in according to the tarnishing mechanism proposed in aqueous medium when the corrosion density (i_{corr}) was increased and the formation of a protective layer was delayed. Thus, the mechanism was governed by a mixed charge transfer and adsorption control, and through the proposed physical model the adsorption of Cu_2S and Ag_2S was validated and interpreted. The analysis of EN corroborated the anodic control of Cu over the

i_{corr} , while the recurrence analysis showed that the process was chaotic at the beginning (localized corrosion) and with time tended to be stochastic (passive).

In line with to the atmospheric tarnishing mechanism that was proposed based on the results of this thesis, the increase in humidity favored the adsorption of H_2O and OH^- on the surface of the alloys, which resulted in the growth of the pseudo-passive layer. Moreover, through the recurrence plot, it was deduced that the tarnishing dynamics were stable, stochastic, and passive. It is important to mention that regardless of the Cu content in the alloys, the mechanism was governed by an activation control (uniform corrosion) and passivation.

Finally, the SEM-EDS analysis of Ag-Cu alloys in aqueous media confirmed that the Cu-rich phase was selectively dissolved due to a localized attack of S on Cu, which was more evident in alloys with lower Cu content. As for the analysis of the atmospheric environment, the growth of the corrosion products (Ag_2S and Cu_2S) increased with humidity, particularly on the Cu islands. Moreover, by RS it was found that Ag_2S , Cu_2S , Ag_3CuS_2 and $(Ag, Cu)_2S$ constituted the corrosion layer.

Contenido

Glosario de Abreviaturas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	xiv
Agradecimientos	xv
Dedicatorias	xvii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Propósito y Objetivos.....	4
Capítulo 2: Antecedentes	6
2.1 Historia de la Plata	6
2.2 Aleaciones y Usos de la Plata	7
2.3 Conservación-Restauración del Patrimonio Cultural Metálico	12
2.3.1 Conservación y Restauración de Objetos de Plata	16
2.4 Corrosión del Patrimonio Cultural Metálico	20
2.4.1 Corrosión -o Empañamiento- en Objetos de Plata	23
2.4.2 Clasificación de la Corrosión	29
2.5 Mecanismos de Corrosión de la Plata en Sulfuros.....	33
2.5.1 Corrosión Acuosa	34
2.5.2 Corrosión Atmosférica	36
2.5.3 El Papel del Azufre en la Corrosión de la Plata.....	38
2.6 Técnicas Analíticas Aplicadas en el Estudio de la Corrosión del Patrimonio Cultural Metálico	39
2.6.1 Técnicas Microscópicas	40
2.6.2 Técnicas Electroquímicas.....	42
Capítulo 3: Metodología	46
3.1 Metodología del Proyecto de Investigación.....	46
3.2 Electroodos.....	47
3.3 Soluciones.....	48
3.4 Celdas electroquímicas	49
3.5 Mediciones electroquímicas	51
3.6 Caracterización Morfológica y de Composición Química	56
Capítulo 4: Resultados y Discusión	57

4.1 Mecanismos de Corrosión -o Empañamiento- Propuestos para las Aleaciones de Plata en Sulfuros	57
4.1.1 Mecanismo de Corrosión Acuosa.....	57
4.1.2 Mecanismo de Corrosión Atmosférica.....	58
4.2 Caracterización de SEM-EDS	60
4.2.1 Aleaciones de Plata.....	60
4.2.2 Medio Acuoso.....	62
4.2.3 Medio Atmosférico.....	66
4.3 Caracterización de Espectroscopía Raman (RS).....	72
4.4 Investigación Electroquímica Acuosa.....	77
4.4.1 Potencial de Circuito Abierto	77
4.4.2 Curvas de Polarización.....	78
4.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	81
4.4.3.1 Análisis Gráfico.....	81
4.4.3.2 Análisis Mediante Circuitos Equivalentes.....	86
4.4.3.3 Estimación de la Velocidad de Corrosión.....	93
4.4.3.4 Modelo Físico	96
4.4.5 Ruido Electroquímico	104
4.4.5.1 Análisis gráfico	104
4.4.5.2 Análisis estadístico.....	108
4.4.5.3 Análisis estadístico: R_n e i_{corr}	109
4.4.5.4 Análisis estadístico: I_L	110
4.4.5.5 Análisis de recurrencia.....	111
4.4.5.6 Análisis de recurrencia: Gráficos de Recurrencia (RP's).....	113
4.4.5.7 Análisis de recurrencia: Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA)	114
4.5 Investigación Electroquímica Atmosférica: Ruido Electroquímico.....	117
4.5.1 Análisis Gráfico.....	117
4.5.1.1 Aleaciones de Plata sin Empañar.....	118
4.5.1.2 Aleaciones de Plata Empañadas.....	120
4.5.1.3 Aleaciones de Plata con PB72 y sin Empañar	123
4.5.1.4 Aleaciones de Plata con PB72 y Empañado	125
4.5.2 Análisis estadístico	127
4.5.2.1 R_n e i_{corr} de las Aleaciones de Plata sin Empañar y Empañadas.....	127
4.5.2.2 R_n e i_{corr} de las Aleaciones de Plata con PB72 y Empañado	129

4.5.2.3 Índice de Localización	130
4.5.3 Análisis de recurrencia	132
4.5.3.1 Gráficos de Recurrencia (RP's) de las Aleaciones de Plata Empañadas y sin Empañar a 40% HR y 90% HR.....	132
4.5.3.2 Gráficos de Recurrencia (RP's) de las Aleaciones de Plata con PB72 Empañado y sin Empañar a 40% HR y 90% HR.....	136
4.5.3.3 Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA) de las Aleaciones de Plata Empañadas y sin Empañar a 40% HR y 90% HR.....	139
4.5.3.4 Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA) de las Aleaciones de Plata con PB72 Empañado y sin Empañar a 40% HR y 90% HR	142
Capítulo 5: Conclusiones.....	146
5.1 Resumen y Conclusiones.....	146
5.2 Implicaciones.....	149
5.4 Estudios Futuros.....	151
5.3 Limitaciones.....	153
Referencias	154
Apéndice A: Termodinámica y Cinética de la Corrosión.....	163
Apéndice B: Técnicas Microscópicas	171
B.1 Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Dispersión de Energía (SEM-EDS).....	171
B.2 Espectroscopía Raman.....	174
Apéndice C: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	178
Apéndice D: SEM-EDS Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 expuestas durante 48 h en (NH₄)₂S	182
Apéndice E: Desarrollo de la Expresión de Impedancia para el Mecanismo de Corrosión Propuesto	183
E.1 Supuestos.....	183
E.2 Desarrollo Matemático de la Expresión de Impedancia	185
Productos Académicos.....	186
Artículo de investigación	189

Glosario de Abreviaturas

Å	Angstrom
$b_{1...4}$	Factores pre-exponenciales de las constantes cinéticas
β_n	Actividad superficial
ΔE	Variación de potencial
ΔI	Variación de corriente
E	Potencial
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
$K_{1...4}$	Constantes cinéticas
Γ	Exceso superficial
ppb	Partes por billón ($1 \cdot 10^{-9}$)
ppm	Partes por millón ($1 \cdot 10^{-6}$)
% v/v	Porcentaje en volumen (volumen de soluto por cada 100 unidades de volumen de solución)

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diagrama de fases de la aleación plata-cobre: microconstituyente eutéctico (a), configuración laminar de la fase beta y alfa; aleación rica en plata (b), combinación de la matriz beta y el microconstituyente eutéctico; aleación aún más rica en plata (c), predomina una matriz rica en fase beta con pequeños cristales de la fase alfa	9
Figura 2.2. Ejemplos de patrimonio cultural metálico	13
Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de corrosión.....	24
Figura 2.4. Clasificación del proceso de corrosión y formas de corrosión	32
Figura 3.1. Diagrama de flujo de las etapas del proyecto de investigación.....	46
Figura 3.2. Electrodo de trabajo empleados en las pruebas de EIS (a), y EN (b) y (c).....	47
Figura 3.3. Celda electroquímica para pruebas de EIS.....	49
Figura 3.4. Celda electroquímica para pruebas de EN.....	50
Figura 3.5. Medidor de corrosión atmosférica (MECA)	50
Figura 3.6. Sistema de monitoreo atmosférico controlado	51
Figura 3.7. Diagrama de flujo de las mediciones electroquímicas acuosas	52
Figura 3.8. Diagrama de flujo de las mediciones electroquímicas atmosféricas	53
Figura 3.9. Diagrama de flujo de la construcción del medidor de corrosión atmosférica (MECA)	54
Figura 3.10. Diagrama de flujo de la metodología de análisis de EN: estadístico y recurrencia	55
Figura 4.1. Imagen SEM de una placa de Ag9 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 10 puntos	61
Figura 4.2. Imagen SEM de una placa de Ag8 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 10 puntos	61
Figura 4.3. Imagen SEM de una placa de Ag7 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 11 puntos	62
Figura 4.4. Imágenes SEM sin empañar (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7	63
Figura 4.5. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 expuesta durante 120 min en una solución de (NH ₄) ₂ S	64
Figura 4.6. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 expuesta durante 120 min en una solución de (NH ₄) ₂ S	65
Figura 4.7. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 expuesta durante 120 min en una solución de (NH ₄) ₂ S	66

Figura 4.8. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 40% HR.....	67
Figura 4.9. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 40% HR.....	68
Figura 4.10. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 40% HR.....	69
Figura 4.11. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 90% HR.....	70
Figura 4.12. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 90% HR.....	71
Figura 4.13. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 empañada con (NH ₄) ₂ S y expuesta durante 48 h a 90% HR.....	72
Figura 4.14. Espectros Raman de Ag9 (a), Ag8 (b) y Ag7 (c) empañados con (NH ₄) ₂ S.....	74
Figura 4.15. Espectros Raman de Ag 98% (a) y Cu 99% (b) empañados con (NH ₄) ₂ S.....	74
Figura 4.16. Deconvolución Gaussiana de los espectros Raman de Ag9 (a), Ag8 (b) y Ag7 (c) empañados con (NH ₄) ₂ S.....	76
Figura 4.17. Deconvolución Gaussiana de los espectros Raman de Ag 98% (a) y Cu 99% (b) empañados con (NH ₄) ₂ S.....	76
Figura 4.18. Cambio del potencial a circuito abierto de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S	78
Figura 4.19. Curvas de polarización para la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S a una velocidad de barrido de: (a) 0.5 mV/s y (b) 10 mV/s.....	79
Figura 4.20. Diagramas de impedancia del proceso de corrosión de la (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S.....	82
Figura 4.21. Diagramas de Bode módulo del proceso de corrosión de (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S.....	84
Figura 4.22. Diagramas de Bode ángulo del proceso de corrosión de (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S.....	84
Figura 4.23. Parte imaginaria de la impedancia vs al logaritmo de la frecuencia.....	85
Figura 4.24. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia....	86
Figura 4.25. Ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S.....	88
Figura 4.26. Simulación de la expresión de impedancia para el mecanismo de corrosión propuesto para la (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en (NH ₄) ₂ S.....	101

Figura 4.27. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag98 (a) y Ag 9 (b) empañadas durante 0h, 24h y 48h	106
Figura 4.28. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 (a) y Ag 7 (b) empañadas durante 0h, 24h y 48h	107
Figura 4.29. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Cu99 empañado durante 0h, 24h y 48h	107
Figura 4.30. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8, Ag7, Ag 98 y Cu 99 en $(NH_4)_2S$ durante 48h	110
Figura 4.31. Gráficos de I_L para Ag9, Ag8, Ag7, Ag98 y Cu99 en $(NH_4)_2S$ durante 48h	111
Figura 4.32. RP's para Ag98 (a), Ag9 (b), Ag8 (c), Ag7 (d), Cu99 (e) en $(NH_4)_2S$ durante 0h, 24h y 48h	114
Figura 4.33. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8, Ag7, Ag 98 y Cu99 en $(NH_4)_2S$ durante 48h	115
Figura 4.34. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	119
Figura 4.35. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	120
Figura 4.36. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	120
Figura 4.37. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	122
Figura 4.38. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	122
Figura 4.39. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	123
Figura 4.40. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	124
Figura 4.41. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	124
Figura 4.42. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h	125

Figura 4.43. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h.....	126
Figura 4.44. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h.....	126
Figura 4.45. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para la Ag7, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h.....	127
Figura 4.46. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8 y Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas	128
Figura 4.47. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8 y Ag7 recubiertas con Paraloid y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas	130
Figura 4.48. Gráficos de I_L para Ag9, Ag8 y Ag7 y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h: (a) sin PB72 y (b) con PB72	131
Figura 4.49. RP's para Ag9 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d).....	134
Figura 4.50. RP's para Ag8 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d).....	135
Figura 4.51. RP's para Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d).....	136
Figura 4.52. RP's para Ag9 recubiertas con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)	137
Figura 4.53. RP's para Ag8 recubiertas con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)	138
Figura 4.54. RP's para Ag7 recubiertas con PB72 y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)	139
Figura 4.55. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8 y Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas	141
Figura 4.56. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8 y Ag7 con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas	143
Figura A.1. Serie electroquímica de los metales	163

Figura A.2. Ejemplos de diagramas de potencial-pH de Ag a 25 °C para (a) las condiciones de inmunidad, corrosión y pasivación; y para (b) el azufre (S_{ads}) e hidroxilo (OH_{ads}) adsorbidos, los dominios de estabilidad están limitados por las líneas: (...) sistema H_2O ; (- - -) sistema $S-H_2O$; (—) sistema $Ag-S-H_2O$; (-) Sistema $S_{ads}(Ag)-OH_{ads}$ (Ag)- H_2O_{ads}	165
Figura A.3. Doble capa electroquímica.....	167
Figura B.1. Clasificación de las señales de SEM y su respectiva información trasportada	171
Figura B.2. Tipos de interacciones de un haz de electrones sobre una muestra y profundidad a la que se presentan	172
Figura B.3. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido	173
Figura B.4. Fenómeno de dispersión de la luz en una molécula.....	175
Figura B.5. Diagrama de intercambio energético del proceso de dispersión de la luz.....	175
Figura B.6. Ejemplo de la representación gráfica de un espectro Raman	176
Figura B.7. Diagrama de la instrumentación de un microscopio Raman.....	177
Figura C.1. Ejemplos de un (a) circuito eléctrico equivalente, (b) diagrama de Bode modulo y (c) diagrama de Bode ángulo	181
Figura D.1. Imágenes SEM de (a) Ag98, (b) Ag9, (c) Ag8, (d) Ag7 y (e) Cu99 expuesta durante 48 h en una solución de $(NH_4)_2S$	182

Lista de Tablas

Tabla 2.1.	Productos de corrosión en aleaciones Ag-Cu	27
Tabla 2.2.	Concreciones que se presentan en los objetos de plata	28
Tabla 4.1.	Asignación de bandas de los espectros Raman de referencia de plata y cobre .	73
Tabla 4.2.	Asignación de las bandas en los espectros Raman deconvolucionados de Ag, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu.....	77
Tabla 4.3.	Densidad de corriente de corrosión y pendientes de Tafel para la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S	80
Tabla 4.4.	Valores del ajuste de los elementos del circuito equivalente y constantes de tiempo de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH ₄) ₂ S	89
Tabla 4.5.	Coeficiente de Stern-Geary (B) y factor de simetría (β) calculado mediante las pendientes de Tafel experimentales	95
Tabla 4.6.	Parámetros constantes empleados para simular la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH ₄) ₂ S	102
Tabla 4.7.	Parámetros variables empleados para simular la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH ₄) ₂ S	102
Tabla 4.8.	Valores calculados a partir de la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH ₄) ₂ S.....	102
Tabla A.1.	Electrodos de referencia más comunes y su potencial estándar (E ⁰).....	166
Tabla A.2.	Pasos de reacción en los procesos de electrodo y su sobrepotencial relacionado	168

Agradecimientos

Lao-Tse dijo, “El agradecimiento es la memoria del corazón” así que de todo corazón agradezco:

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, en particular a la *Facultad de Química* y al *Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería* por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca 45653 otorgada para realizar los estudios de doctorado, y a los contribuyentes que con sus impuestos hacen posible el financiamiento de los estudios de posgrado en México.

A mi asesor, el Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, una persona sui géneris, por aceptarme como su tesisista, por compartir sus conocimientos y su apoyo incondicional a lo largo del proyecto del doctorado, así como por las múltiples sesiones para revisar y mejorar la tesis durante la pandemia, gracias Franz; y al proyecto de ciencia básica 239938.

A los miembros de mi comité tutorial, al Dr. Jorge Antonio Gonzáles Sánchez por aceptar ayudarme por segunda ocasión ahora en esta etapa académica y al Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez.

A los miembros del jurado el Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, Dra. Erika Roxana Larios Durán y al Dr. Esteban Miguel García Ochoa, por su valioso apoyo, tiempo y disponibilidad para revisar la presente tesis durante la pandemia, así como por sus comentarios y aportaciones que contribuyeron a mejorarla.

Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, un gran ser humano, por brindarme su generosa ayuda y abrirme las puertas del LANCIC para realizar las pruebas de SEM-EDS y Microscopía Raman.

Al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) sede Instituto de Física UNAM, a través de los proyectos CONACyT LN 279740, LN293904, LN299076, LN314846 y CB239609; así como al proyecto PAPIIT UNAM ININ112018.

El apoyo técnico en los análisis SEM-EDS de la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega del IFUNAM, al Dr. Edgar Casanova González catedrático del CONACyT del LANCIC en el uso del espectrómetro Raman, así como al Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y al Ing. Francisco Jaimes Beristain.

Al Dr. Jorge Antonio Gonzáles Sánchez, un hombre singular, por el apoyo desinteresado para llevar a cabo la estancia de investigación en el Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), y al Dr. Orest Bilyy por hospedarme en su casa durante la estancia.

A la Dra. Erika Roxana Larios Durán, una persona sin igual y generosa que me enseñó “Yo soy tú y tú eres otro yo”, por su apoyo y guía en el desarrollo de la expresión de EIS, así como a sus atenciones durante la visita al CUCEI.

Al grupo de corrosión, †M.C. Carlos Rodríguez Rivera y la M.I Paola Roncagliolo por su ayuda brindada durante el desarrollo experimental; a Yoloxochitl, José Manuel y la Dra. Araceli Espinoza por su apoyo y amistad durante mi estancia en el laboratorio de corrosión.

A la Dra. Miriam F. Beristain Manterola, un ser humano único, por su guía y apoyo desinteresado durante el doctorado.

Al personal de la Jefatura del Departamento de Metalurgia, Miriam Rodríguez por su apoyo administrativo, M.C Sergio García por tomarse el tiempo de enseñarme a pulir y la Dra. Guillermina González por las mediciones realizadas de SEM.

Al Dr. Carlos González Rivera y Gloria García del SACC por su ayuda en los trámites durante el doctorado y la pandemia.

Al Dr. Esteban Miguel García Ochoa por apoyarme ante la Comisión especial del CA.

A Mariana Cabrera Paredes por ayudarme a encontrar al Dr. Ruvalcaba.

A Monserrat Martínez Corona por su revisión y comentarios del Abstract.

A Leonor Corona Acosta, mi madre, por su apoyo, sabiduría, guía, confianza, lecciones de vida, paciencia, amor y fe en mí.

A Jaime Corona Acosta por su preciado apoyo, guía y siempre estar ahí.

A Dios, al universo, a la vida, a mí padre y a todo lo invisible por el milagro de haber llegado hasta aquí.

¡Gracias totales!

Dedicatorias

A tod@s y cada uno de l@s integrantes de mi árbol genealógico en especial a: las mujeres; Leonor Martina mi Mamá; †Elodia y Augusto mis abuelos; Ofelia alias Bella mi hermana; Jaime mi tío; Scarlett y Scherer.

A mis sobrinos putativos, Quetzabane y George.

A la memoria del M.C. Carlos Rodríguez Rivera (Carlitos).

A mis amig@s, con los que he caminado y vivido diferentes etapas de mi vida, y que han estado, están y estarán: Margarita, Roció, Deyanira, Miriam B., Cesar, Ricardo, Guadalupe S., Elías, Miriam M., Magali, Amanda, Anel, Alejandro y a las Arañas (Mónica y Mariana).

El recuerdo es un poco de eternidad.
Antonio Porchia

*No sé lo que puedo recibir, pero sé agradecer lo que me han dado.
No sé qué es lo que busco, pero sé que lo que busco me busca.
No sé dónde estoy, pero sé que este lugar no tiene límites.
No sé dónde estoy, pero sé que estoy en mí.
No sé de dónde vengo, pero sé que siempre he estado aquí.
No sé qué es el mundo, pero sé que es mío.
No sé dónde voy, pero sé quién me acompaña.
No sé cuánto valgo, pero sé no compararme.
No sé quién soy, pero sé que lo que soy es más que yo.
No sé qué es el amor, pero sé que tu presencia me alegra la vida.
No sé evitar los golpes, pero sé cómo soportarlos.
No puedo negar la violencia, pero puedo negar la crueldad.
No puedo cambiar al mundo, pero puedo cambiarme a mí mismo.
No sé qué es lo que hago, pero sé que lo que hago me hace.
No sé qué es Dios, pero Dios sabe lo que soy.*

Alejandro Jodorowsky

Capítulo 1: Introducción

En general la plata se encuentra en aleación con otros metales¹, o en minerales². Se ha utilizado de manera amplia en la industria, así como por culturas y civilizaciones antiguas en la elaboración de diversos objetos³ [1-3]. La mayoría de dichos objetos fueron elaborados utilizando aleaciones de plata-cobre, con el transcurrir del tiempo han adquirido un valor histórico-cultural y suelen ser almacenados para su resguardo, o exhibidos en sitios históricos o museos a través de vitrinas [4]. Sin embargo, con el tiempo suelen desarrollar una capa negra en la superficie, conocida como empañamiento -o corrosión⁴-, debido a la presencia de sulfuros en el ambiente (H_2S y COS), de manera principal el H_2S [5]. En consecuencia, dicha capa de empañamiento -o productos de corrosión- puede ocasionar la pérdida de la apariencia original de los objetos (p. ej., textura, estética, color y forma), así como información sobre su historia. No importando la composición de la aleación plata-cobre, las capas de empañamiento tienen el mismo aspecto visual (negruzco y opaco). Además, desde la perspectiva del campo de la conservación y restauración, es importante identificar en los objetos históricos de plata dichas capas, así como su mecanismo⁵ de corrosión; con el fin de realizar acciones de intervención eficaces que permitan remover los productos de corrosión que promueven su deterioro, así como también prevenir su degradación y preservar su contexto histórico. Pero es esencial que los conservadores-restauradores entiendan la electroquímica del empañamiento de las aleaciones plata-cobre, a fin de que puedan desarrollar metodologías adecuadas para proteger y evitar o controlar el proceso⁶ de empañamiento en dichos objetos.

¹ Ag-Cu, Ag-Au, Ag-Fe y Ag-Pd.

² Ag_2S - Argentita, Ag_3SbS_3 - Pirargirita, Ag_3AsS_3 - Proustita, AgCl - Clorargirita y AgI - Yodargirita entre otros minerales.

³ Monedas, joyas, cubiertos, objetos y ornamentos religiosos, plateado de objetos (Pb, Fe y aleaciones de cobre) y fabricación de hilos metálicos para la decoración de vestimentas -en su mayoría- sagradas.

⁴ La corrosión es un proceso natural y espontáneo (Sección 2.4.1).

⁵ El mecanismo de reacción es un proceso que describe la secuencia de las reacciones -o etapas- químicas y electroquímicas (óxido-reducción) que deben ocurrir para que un metal se degrade en su entorno (medio ambiente).

⁶ Conjunto de fases sucesivas de un fenómeno natural.

Durante la última década, ha habido un gran interés sobre el estudio del proceso de corrosión de la plata pura en sulfuros y en diferentes medios [5-13], así como su análisis mediante diversas técnicas electroquímicas [8, 9, 14], y dichas investigaciones han sido consideradas como representativas en los estudios acerca de los objetos históricos de plata [2, 15-17]. En años recientes, los estudios sobre la corrosión en sulfuros de aleaciones de plata se han centrado de manera principal en la plata Sterling (Ag 92.5%) [18-20] y, en menor medida, en otras aleaciones [21], y en cuanto a los estudios de caso, éstos se han realizado sobre la capa de corrosión formada (p. ej., “whiskers”, conglomerados y dendritas) en los objetos expuestos en museos [22-25].

En cuanto a los estudios relacionados sobre el mecanismo de corrosión de la plata [5, 6, 8, 26] y el cobre [27-30] en presencia de sulfuros en medio acuoso, se sabe que el proceso de corrosión se debe a una reacción competitiva entre la difusión del sulfuro en la solución y las reacciones de adsorción y oxidación del ion HS^- . Es así que se propone que la corrosión de las aleaciones de plata se lleva a cabo mediante tres etapas: oxidación del cobre, adsorción del azufre que acelera la disolución del cobre (ataque localizado) y la formación de una capa pasiva (p. ej., Ag_2S , Cu_2S y Ag_3CuS_2) [19, 26, 27]. El ataque localizado (corrosión localizada) depende del espesor, la porosidad y migración de los iones (Ag y Cu) de la capa pasiva [19, 31]. La velocidad de corrosión se incrementa al aumentar el contenido de cobre en la aleación, la temperatura, el pH y la concentración del ion sulfuro [32].

El mecanismo de corrosión atmosférica de la plata en sulfuros, así como el del cobre, han sido de manera extensa más estudiados [12, 33-36] que el del medio acuoso, debido a los costos que representa su protección contra la corrosión en los diversos sectores de la industria. La corrosión atmosférica de la plata y el cobre dependen del oxígeno, la humedad (mono capas de agua) y los contaminantes presentes sobre la superficie metálica [5, 36]; donde el oxígeno actúa como un oxidante, y la humedad como un medio para la absorción y disociación de los gases atmosféricos (p. ej., COS , H_2S , O_3 , Cl_2 entre otros) así como para la

disolución subsecuente del metal. En general, el proceso de corrosión atmosférica es complejo, debido a los procesos químicos, electroquímicos y físicos involucrados en las interfases desde la fase gaseosa a la líquida a la sólida. Por consiguiente, se plantea que el proceso de empañamiento atmosférico de las aleaciones de plata se puede llevar a cabo mediante tres etapas: inicial, hidroxilación de la superficie metálica Ag-Cu y formación de las capas de agua y los hidróxidos metálicos (AgOH y CuOH); intermedia, depósito e hidrólisis de las especies (H_2S) y disolución de la aleación de plata; y final, nucleación, crecimiento y envejecimiento de la capa de los productos de corrosión (p. ej., Ag_2S , Cu_2S y Ag_3CuS_2) [36].

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y Ruido Electroquímico (EN, por sus siglas en inglés) han sido reconocidas como técnicas no destructivas y/o no invasivas, las cuales se han empleado para entender el comportamiento interfacial de los sistemas electroquímicos [37-40], así como, entre otras cosas, estudiar las áreas de superficie reales "*in situ*", los mecanismos de corrosión y determinar su cinética [39, 41]. Por ello, se considera que en conjunto con la Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Dispersión de Energía (SEM-EDS, por sus siglas en inglés) y la Espectroscopía Raman (RS, por sus siglas en inglés), son las técnicas adecuadas para poder estudiar y entender el proceso de empañamiento en las aleaciones plata-cobre en diferentes medios ambientes.

1.1 Justificación

El estudio del proceso de empañamiento -o corrosión- de los objetos históricos de plata expuestos en diferentes medios ambientes que contienen sulfuros ha sido discutido a partir de la consideración del mecanismo de corrosión de la plata pura. Hasta el momento, en la literatura, se ha establecido el rol que desempeña el azufre durante el empañamiento de la plata pura, así como las etapas del proceso, aunque sin la participación del cobre. Sin embargo, siendo el cobre el segundo metal que constituye la aleación de plata-cobre, aún no

hay estudios que establezcan cuál es el papel de éste durante el empañamiento en los objetos de plata, así como las etapas del mecanismo en las que participa y el efecto sobre su cinética. De ahí que se propone investigar el proceso de empañamiento en las aleaciones de plata-cobre mediante técnicas electroquímicas (EIS y EN) y microscópicas (SEM-EDS y RS). Con la finalidad de poder comprender y proponer los mecanismos de corrosión que puedan contribuir al conocimiento en la investigación del proceso de empañamiento de los objetos históricos de plata, y también a realizar acciones de restauración y conservación eficaces.

1.2 Hipótesis

El empleo en conjunto de las técnicas no destructivas y no invasivas de EIS, EN, SEM-EDS y RS permite plantear los mecanismos de empañamiento de las aleaciones de plata-cobre expuestas en diferentes medios que contienen sulfuros, y también hacen posible el conocimiento y comprensión de las etapas que integran dichos mecanismos, así como la evaluación de sus parámetros cinéticos.

1.3 Propósito y Objetivos

El propósito del presente trabajo es establecer los mecanismos que gobiernan el proceso de empañamiento de las aleaciones plata-cobre en condiciones acuosas y atmosféricas en presencia de sulfuros mediante técnicas electroquímicas y microscópicas, empleando tres de las aleaciones más comunes en los objetos de plata del patrimonio cultural metálico; y así aportar conocimiento que pueda apoyar la comprensión del empañamiento en los objetos históricos de plata.

En este trabajo, los objetivos son:

- i) Proponer el mecanismo del empañamiento de las aleaciones de plata 0.925, 0.800 y 0.720 en presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en condiciones acuosas mediante Curvas de Polarización y EIS.

- ii) Proponer el mecanismo del empañamiento de las aleaciones de plata 0.925, 0.800 y 0.720 en presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en condiciones atmosféricas controladas, humedad relativa de 40 % y 90 %, mediante EN.
- iii) Determinar el nivel de protección del recubrimiento (Paraloid) de las aleaciones de plata 0.925, 0.800 y 0.720 en presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en condiciones atmosféricas controladas, humedad relativa de 40 % y 90 %, mediante EN.
- iv) Caracterizar la capa de los productos de corrosión del empañamiento en condiciones acuosas y atmosféricas de la plata 0.925, 0.800 y 0.720 en presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mediante SEM-EDS y RS.

El presente trabajo está organizado de la siguiente forma. En el [capítulo 2](#), se presentan los antecedentes sobre la historia y propiedades de la plata, sus aleaciones y la conservación-restauración en los objetos de plata, así como los tipos, formas y mecanismos de corrosión -acuoso y atmosférico- de la plata y el cobre reportados en la literatura, y finalmente las técnicas empleadas para estudiar el proceso de empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros. En el [capítulo 3](#), se describe el desarrollo experimental y las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los estudios electroquímicos -acuoso y atmosférico- de las aleaciones de plata. En el [capítulo 4](#), se presentan los mecanismos de corrosión -acuoso y atmosférico- propuestos para explicar el empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros, la discusión y análisis de los resultados obtenidos de los estudios electroquímicos, así como la caracterización de los productos de corrosión. El [capítulo 5](#), describe las conclusiones del análisis y tratamientos de los datos obtenidos durante la experimentación, además de las limitaciones y estudios futuros sobre la corrosión en las aleaciones de plata en sulfuros.

Por último, algunos de los resultados del presente trabajo que se publicaron en diversas revistas internacionales y nacionales [42-46].

Capítulo 2: Antecedentes

2.1 Historia de la Plata

La plata desde tiempos antiguos ha sido motivo de una gran fascinación para diversas civilizaciones y culturas, las primeras en descubrirla y emplear fueron la Mesopotámica y la Egipcia [1, 2, 47]. Así, primeramente, en el año 3800 a.C, los antiguos egipcios conocieron una aleación natural de oro-plata (18% Au, 36% Ag) denominada “asem”, o “electron” por los griegos y “electrum” por los romanos; y luego para el año 2500 a.C la plata nativa⁷ y libre de oro. Cabe decir que, la plata pertenece a los siete metales de la antigüedad, los cuales fueron relacionados y nombrados con los cuerpos celestes⁸ conocidos en ese entonces. Mientras tanto, en Mesoamérica los incas y después los mixtecos y purépechas fueron los primero en trabajar la aleación oro-plata, y consideraban que había una dualidad cosmogónica⁹ entre dichos metales, los mixtecos nombraron a la plata “dai nuhu cui” que significa “resplandeciente blanco” y los incas “lágrimas de la luna” [48, 49]. Además, durante la antigüedad la plata se empleó primero con fines religiosos en la elaboración de objetos para templos (joyas y utensilios ceremoniales); y a medida que se fue apreciando, su uso se extendió al adorno personal y a los utensilios para comer y beber, lo que permitía demostrar un rango dentro de la élite de cada sociedad. Dichos objetos fueron elaborados de manera frecuente en aleación con el cobre, y plomo y oro como impurezas, lo que permitía así endurecer y economizar plata. Además, algunos fueron decorados con dorados¹⁰ o “niello”¹¹ para mejorar los detalles y contrastar las áreas claras y sombreadas. Así, las aleaciones que se utilizaron en la fabricación de dichos objetos fueron: “plata Sterling” (92.5% Ag, 7.5% Cu),

⁷ Término que se emplea para indicar que se encuentra ya sea aleada con el cobre y oro o en forma mineral como la argentita (Ag₂S).

⁸ Sol-Oro, Luna-Plata, Venus-Cobre, Marte-Hierro, Júpiter-Estaño, Mercurio-Mercurio y Plomo-Saturno.

⁹ Oro y plata, el día y la noche, el sol y la luna, y la vida y la muerte, de manera respectiva.

¹⁰ También conocida como plata dorada elaborada ya sea con oro o mercurio.

¹¹ Substancia de color negro azulado de uno o más sulfuros metálicos (plata, cobre y plomo), la cual se puede fundir o pulir. Se ha utilizado para enriquecer y realzar adornos e inscripciones en objetos de plata, bronce y oro.

“plata de moneda” (80% Ag, 20% Cu); y la aleación eutéctica o “soldadura de plata” (72% Ag, 28% Cu) [1, 50, 51]. También la plata se usó como recubrimiento en aleaciones de cobre y hierro para brindarles una mejor apariencia a un menor costo; para lo cual se emplearon varios métodos [52], algunos de ellos aún vigentes, como fueron el laminado de plata, plateado de mercurio, “chapado francés”, “chapado cerrado”, “Plateado Sheffield” y electroplateado (o galvanoplastia). Así mismo, la plata, el oro y el cobre fueron los tres principales metales del comercio en la antigüedad. De ahí que el mayor impacto de la plata en la historia de la humanidad fue en la acuñación de monedas pasando por los griegos, romanos y el imperio español, éste último contribuyó a la fundación en 1536 de la Casa de Moneda¹² del Nuevo Mundo en la Ciudad de México, estableciendo así un nuevo sistema monetario vigente hasta finales del siglo XIX debido al surgimiento y expansión del “dólar trade” [48, 53].

2.2 Aleaciones y Usos de la Plata

Por otra parte, los tres principales metales preciosos son el oro, el platino y la plata, éste último es el menos precioso de los tres pero el más abundante, y se le encuentra en la corteza terrestre en forma de yacimientos minerales (o menas) en aleaciones naturales con el oro, cobre y platino, así como en combinación con otros minerales (p. ej., pirita, galeana); es un elemento químico del grupo IB de los metales de transición, su símbolo Ag proviene del latín “argentum”, que significa “brillante” mientras que la palabra “plata” proviene del griego “platus”, la cual hacía referencia a los platos de metal que utilizaban. Además, cabe mencionar algunas de sus propiedades: número atómico de 47, peso atómico de 107.8683 u, punto de fusión de 1234.93 K, punto de ebullición de 2435 K, densidad de 10490 kg. m⁻³, y con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Así mismo, la plata pura es de color blanco plateado, es maleable, dúctil y el mejor conductor del calor y la electricidad. La plata 99.95%

¹² La Moneda de Carlos y Juana (1535-1572), la Macuquina (1572-1731) y las Monedas del Primer Imperio (1822-1823) fueron algunas de las monedas acuñadas.

es el grado de pureza más alto que se ha conocido y comercializado, pero debido a su suavidad y susceptibilidad a deteriorarse rara vez se ha empleado en forma pura. Por lo que para endurecerla se ha tenido que alejar con otros metales (p. ej., Cu, Ni, Zn, Pd, Au, etc.), en la actualidad se conocen una gran diversidad de aleaciones base plata [54, 55]. Es así que, la plata y sus aleaciones desde la antigüedad se utilizaron en la fabricación de objetos decorativos, ornamentos y monedas, en la actualidad, más de la mitad de la demanda mundial de plata es destinada a satisfacer el consumo y desarrollo industrial de la electrónica.

Ahora bien, cuando dos metales se mezclan hay tres posibilidades: primera, una aleación sólida que muestra una completa solubilidad sólida de los dos metales (p. ej., Au-Ag); segunda¹³, una aleación sólida que muestra solo una solubilidad parcial de los metales entre sí (p. ej., Ag-Cu); y tercera, los dos metales son del todo inmiscibles entre sí. Por consiguiente, la plata y el cobre forman un sistema binario eutéctico ([Fig. 2.1](#)) representado por la reacción de tres fases $L \rightarrow \alpha + \beta$, en donde α y β son las fases sólidas y L la fase líquida; y dichas fases son las regiones monofásicas en el diagrama de fases mientras que $L + \beta$, $L + \alpha$, y $\alpha + \beta$ son las regiones bifásicas [51]. Así, la solubilidad del cobre en la plata, y viceversa, disminuyen a medida que decrece la temperatura, el punto eutéctico está asociado a la temperatura eutéctica de ($T_E = 779 \text{ °C}^{14}$) y a una composición eutéctica (71.9% Ag, 28.1 % Cu) [54-56]. Además, el sistema binario de la plata-cobre ([Fig. 2.1](#)) a temperatura ambiente forma una aleación eutéctica en la que coexisten dos fases en estado sólido: fase β (en mayor cantidad), es la matriz de la plata; fase α (en menor proporción), es el cobre precipitado. Así la mezcla de ambas fases se denomina microconstituyente, y tales fases presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Sin embargo, con el paso del tiempo el Cu se difunde de manera aislada a los bordes de grano endureciendo y fragilizando la aleación, dicho fenómeno también es conocido como enriquecimiento de cobre en los objetos antiguos de plata [1, 50,

¹³ Hay tres tipos de diagramas de fases que pueden aparecer de esta situación: eutéctico, eutectoide y peritectoide.

¹⁴ Temperatura en la cual el metal líquido pasa directamente a sólido.

57]. También el cobre en un rango de 25-30% en peso aumenta la dureza, resistencia y reduce de manera moderada la ductilidad y la conductividad eléctrica de la plata, aunque suele disminuir la resistencia a la oxidación de la plata e incrementar el empañamiento con sulfuro de hidrógeno o dióxido de azufre [54, 55].

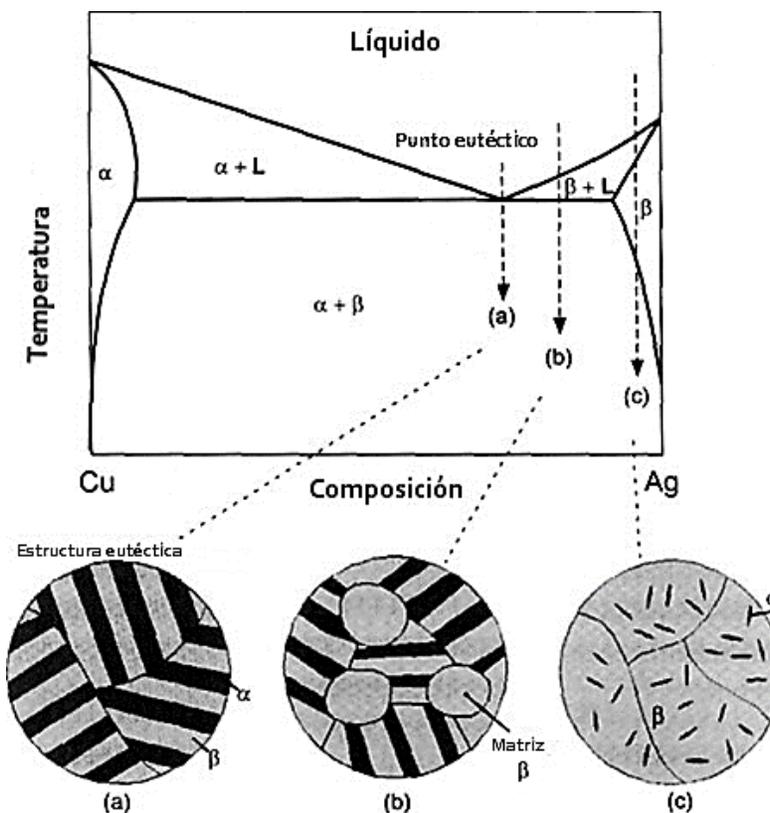


Figura 2.1. Diagrama de fases de la aleación plata-cobre: microconstituyente eutéctico (a), configuración laminar de la fase beta y alfa; aleación rica en plata (b), combinación de la matriz beta y el microconstituyente eutéctico; aleación aún más rica en plata (c), predomina una matriz rica en fase beta con pequeños cristales de la fase alfa

Fuente: Adaptada [1]

Cabe mencionar que los sistemas eutécticos poseen diferentes microestructuras, las cuales se pueden predecir mediante el diagrama de fases (Fig. 2.1), siempre y cuando el enfriamiento sea lento el cual determina si la fase alfa original estará como dendritas o granos hexagonales [51]. Por lo general, en los objetos de plata la fase alfa primaria es dendrítica y con núcleo, el tratamiento mecánico y térmico elimina la segregación dendrítica y hace que los

granos de la fase alfa sean más evidentes. Por lo tanto, las posibles estructuras típicas [58, 59] de las aleaciones de plata que corresponderían a objetos históricos de plata se muestran en la [Fig. 2.1](#) y son: (a) una composición eutéctica (71.9% Ag, 28.1 % Cu) presenta una estructura laminar fina del microconstituyente ($\alpha + \beta$) eutéctico; (b) una estructura donde el alfa original está presente como granos de alfa o dendritas del alfa primario y de manera probable tendrá núcleo, el relleno alrededor de los granos beta son láminas finamente alternadas del microconstituyente eutéctico; y (c) cuando la proporción de la fase beta es aún mayor se reduce la posibilidad de la formación del microconstituyente eutéctico y la fase alfa se limita a unas pocas dendritas en la matriz [1, 51]. Así pues, a medida que la composición de aleación Ag-Cu se acerque al punto eutéctico habrá menos fases iniciales de alfa o beta, y conforme se acerque a la fase beta está de manera progresiva es más rica en beta y menos en microconstituyente eutéctico y así en igual medida es para la fase alfa. Debido a que la mayoría de los metales antiguos son impuros o aleaciones de dos o más metales, suelen presentar de manera principal tres tipos de microestructura: dendrítica, las dendritas son una forma de segregación que se presenta en metales impuros o aleaciones debido a la diferencia en los punto de fusión y de manera general se les denomina núcleo; hexagonal, los granos o cristales son casi del mismo tamaño, orientados de forma aleatoria y de sección hexagonal que requiere una menor cantidad de energía de ahí que sea el modelo ideal y se presenta en metales libres de impurezas; y crecimiento columnar, son cristales largos y estrechos que crecen de manera selectiva a lo largo de una orientación específica, debido a un enfriamiento rápido [51]. De las estructuras antes mencionadas la más común es la dendrítica.

Con respecto al nombre de la plata "Sterling" (Ag 925), se remonta al siglo XII, cuando la Liga alemana "Hanseatic" empleó una moneda de plata llamada "Easterlings" para llevar a cabo las transacciones comerciales con los ingleses, y la cual durante el reinado de Enrique II se cree sirvió como base para estandarizar la moneda inglesa, así con el trascurso del tiempo en nombre derivó a "Sterling" [55]. Dicha palabra representa el marcado, o quintado, de calidad

más conocido para los artículos hecho de plata Sterling, lo cual debe contener al menos 92.5% de plata fina pura y el resto de la aleación puede ser de otros metales, pero de manera general se incluye un porcentaje sustancial de cobre. Así, el cobre tiende a aumentar la dureza y resistencia de la aleación y ha sido el metal de manera frecuente más utilizado por los joyeros y plateros.

En cuanto a las aplicaciones de la plata en la electrónica, las aleaciones se caracterizan por una alta conductividad eléctrica (como la plata pura) que limita el calentamiento interno de un contacto y su alta conductividad térmica disipa el calor generado por el arco de la superficie de contacto eléctrico y su resistencia a la oxidación controla la caída de voltaje a través de los contactos. También se usa para elaborar discos de ruptura delgados donde se necesite aliviar la presión. Con respecto a la plata muy fina ésta se utiliza como material de soldadura al vacío. Además, los polvos y escamas de plata se emplean en componentes microelectrónicos, en condensadores cerámicos multicapas, en elastómeros conductores y en recubrimientos epóxidos. En la industria química, la plata es un catalizador importante para llevar a cabo las reacciones de deshidrogenación de metanol, de formación del formaldehído y de la oxidación de etileno, así como un filtro para producir oxígeno atómico puro debido que es más permeable al oxígeno que otros metales. Por último, los cátodos en las baterías de Ag-Zn y Ag-Cd están hechos con polvos de óxido de plata, y éstas baterías recargables proporcionan altas corrientes a un voltaje casi constante durante gran parte de la descarga y se emplean en misiles, torpedos y satélites [54, 55].

2.3 Conservación-Restauración del Patrimonio Cultural Metálico

Las sociedades a través del tiempo han conservado el legado de diversas culturas y civilizaciones que han existido en el mundo, las cuales contribuyen a su desarrollo, crecimiento y aprendizaje; y así, poder ir construyendo un conjunto de bienes culturales¹⁵ [60] que integran su patrimonio cultural asociado a un valor económico, el cual puede ser de origen propio o ajeno y tangible o intangible. Además, los monumentos y objetos históricos de modo implícito pueden proporcionar información sobre personajes y eventos del pasado, razón por la cual su existencia ha sido de gran importancia y relevancia en el desarrollo de la humanidad [61].

Es conveniente destacar, que para salvaguardar el patrimonio cultural tanto a nivel internacional como nacional se han creado organismos, normatividades y lineamientos que permitan garantizar su protección, dentro del que cabe mencionar el Tratado Internacional denominado la “Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial, Cultural y Natural” de la “United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization” (UNESCO), las cartas de Atenas y Venecia entre otros instrumentos internacionales. En México el marco normativo y legal para salvaguardar y proteger el patrimonio cultural está considerado, por mencionar los más importantes, en la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, la Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticas e Históricas (emitida en 1972 y reformada en 2012) y la Ley Orgánica del Instituto Nacional de Antropología e Historia (emitida en 1939 y reformada en 2015); en las que se establecen las autoridades e instancias federales responsables de cumplir y llevar a cabo los lineamientos definidos.

Por otro lado, el patrimonio cultural tangible es el área de interés de la conservación-restauración, el cual se clasifica en bienes culturales inmuebles y bienes culturales muebles. Según la UNESCO, considera como bienes inmuebles a los monumentos arquitectónicos,

¹⁵ Toda obra de arte es un bien cultural, pero no todos los bienes culturales son obras de arte; Una obra de arte es una materia o un fragmento de una materia en el que se reconoce un valor artístico, histórico y cultural, aunque esta no siempre es única.

artísticos o históricos, lugares arqueológicos y edificios de interés histórico o artísticos; y como bienes muebles, a las obras de arte, libros, manuscritos u otros objetos de carácter artístico o arqueológico y en particular las colecciones científicas. Por consiguiente, el patrimonio cultural metálico¹⁶ (Fig. 2.2) es considerado un bien mueble, el cual debido al ambiente en que se encuentra expuesto con el tiempo se deteriora y tiende a corroerse presentando problemas de preservación.



Figura 2.2. Ejemplos de patrimonio cultural metálico

Fuente: Elaboración propia

Cabe establecer la diferencia entre “conservación” y “restauración” para evitar confusión y malinterpretación, tal distinción se realiza en función de las definiciones adoptadas por el “International Council of Museums-Committee for Conservation” (ICOM-CC). Según las cuales se entiende por “conservación” las decisiones encaminadas a salvaguardar el patrimonio cultural tangible que garanticen su accesibilidad a generaciones presentes y futuras; y por “restauración” las acciones aplicadas de manera directa a un bien individual y estable, que puedan facilitar su apreciación, comprensión y uso [62].

¹⁶ El patrimonio metálico se agrupa dentro de tres categorías “los monumentos, los objetos históricos y arqueológicos”.

Así mismo, la conservación es una ciencia multidisciplinaria, en la que confluyen diversas disciplinas científicas y artísticas que al identificar las causas y desarrollar metodologías establecen una sinergia, y así proporcionan información que permiten respaldar la toma de decisiones. Debido a los problemas de preservación que el patrimonio metálico presenta, hay una dependencia directa con la ciencia de la corrosión mediante la identificación de los materiales, la validación de procedimientos, procesos y tratamientos que detengan o controlen el proceso de corrosión. Por lo que hoy en día, la conservación-restauración del patrimonio cultural metálico representan una importante oportunidad científica y técnica en el campo de la corrosión, a través de la aplicación y combinación de diversas técnicas electroquímicas y microscópicas. En la actualidad, el control de la corrosión es una práctica de conservación reconocida debido a su influencia indirecta en la toma de decisiones [63].

Por otra parte, la ciencia de la corrosión influye de manera considerable sobre las estrategias de conservación-restauración debido a su naturaleza y alcance. De ahí que la corrosión permite identificar objetivos de conservación realistas y así poder comprender cómo los metales se corroen en ambientes específicos (p. ej., interiores de museos, cajas de almacenamiento entre otros), en donde la atmósfera desempeña un papel fundamental y es un factor importante a considerar para desarrollar las metodologías, tratamientos y mecanismos de corrosión. Por lo que en ocasiones puede ser necesario más de un modelo de corrosión para comprender la degradación y diseñar los tratamientos y metodologías de conservación-restauración; tal es el caso de los objetos arqueológicos que se corroen durante el tiempo que están enterrados [64] y por tanto presentan un mecanismo de corrosión específico, pero para poder conservarlos es necesario desarrollar un mecanismo para el medio ambiente al que estarán expuestos después de la excavación. Así mismo, la investigación acerca de los mecanismos de corrosión proporciona información relacionada con la estabilidad de los objetos en un ambiente específico y su velocidad de corrosión, así como las necesidades específicas de conservación y/o restauración; y de igual manera contribuyen a

comprender la estética de los objetos y a desarrollar la ética en la conservación-restauración [63].

Además, la conservación de los metales no solo se trata de agregar o quitar algo (restauración) de un objeto para preservarlo (p. ej., limpieza, remoción de productos de corrosión), sino también de prevenir (conservación preventiva) su degradación mediante diversos métodos de control¹⁷, y lo cual es considerado dentro de un contexto específico (histórico, almacén y museo), debido a lo cual la conservación de metales representa un importante desafío en el campo de la conservación-restauración.

Por otro lado, el patrimonio cultural de México es de una gran riqueza histórica que abarca desde la época precolombina hasta la contemporánea. En la última década, ha habido un mayor interés y conciencia por salvaguardar nuestro patrimonio cultural, dentro del que cabe destacar el patrimonio metálico y en particular los objetos de plata, la cual fue explotada debida a la tradición minera que data desde la época precolombina hasta la actualidad. La mayoría de dichos objetos corresponden al Virreinato, y fueron elaborados utilizando aleaciones de plata-cobre¹⁸, los cuales reflejan el modo de vida¹⁹, creencias²⁰, tradiciones y costumbres de aquella época. Sin embargo, durante la conquista los objetos correspondientes a la época prehispánica en su mayoría fueron fundidos y enviados en lingotes a la Corona Española. Motivo por el cual existen muy pocos testimonios relacionados con esta época; un ejemplo son las piezas de la "Tumba 7" de Monte Albán, en Oaxaca.

¹⁷ Tal como el control de la humedad, desoxigenación, recubrimientos e inhibidores.

¹⁸ Dentro de las aleaciones que de manera habitual fueron empleadas para elaborar los objetos de plata, se encuentra la plata Sterling (Ag 0.925) compuesta de 92.5% en peso de Ag y 7.5% en peso de Cu.

¹⁹ En las casas se llegaron a emplear vajillas, cubiertos, cafeteras, bandejas, ornamentos etc.; y en las actividades propias de la época, estribos, fustas, botonaduras y joyería.

²⁰ La evangelización trajo consigo la imposición de la religión católica, y con ello la creación de objetos religiosos, indumentarias litúrgicas y esculturas religiosas en las que se plasmaron los valores religiosos de la época.

2.3.1 Conservación y Restauración de Objetos de Plata

Dentro de las acciones de intervención²¹ que se llevan a cabo para conservar un bien cultural se encuentran consolidar, fijar, controlar, mantener y limpiar, mientras que, para restaurarlo se interviene ya sea al rehacer, repintar, reconstruir y reintegrar el bien. Así, la intervención [60, 65] se desarrolla siguiendo diferentes etapas consecutivas como son: (1) estabilización y traslado del bien, cuando la intervención no es “*in situ*”; (2) análisis y documentación del bien y de sus componentes; (3) diagnóstico y redacción del proyecto de intervención; (4) acciones de conservación; (5) acciones de restauración; (6) traslado del bien, después de su restauración, cuando la intervención no es “*in situ*”; (7) medidas de mantenimiento y conservación preventiva, verificar el efecto y efectividad de las estrategias definidas en el proyecto. Así también, dichas actividades son sustentadas y apoyadas mediante la investigación, y vinculadas con la ciencia y la educación.

Antes de llevar a cabo las acciones de limpieza y/o consolidación en los objetos de plata, se debe de: asegurar que los objetos están estables, como aquellos que son encontrados enterrados o sumergidos [15, 64, 66, 67]; documentar su apariencia, legibilidad y detalles sobre la técnica de fabricación; identificar los materiales que lo constituyen y sus productos de corrosión; y definir alcance, objetivos y estrategias del proyecto de intervención, considerando la estética y pátina del objeto. Así mismo, en los objetos históricos de plata hasta la intervención más mínima suele eliminar un poco de plata.

Un aspecto clave durante la intervención de objetos de plata es la eliminación del polvo, suciedad e intervenciones anteriores, que permitan hacer una evaluación correcta de su estado, así como un uso adecuado de los productos de limpieza. Con el fin de eliminar²² el polvo del objeto éste se debe de lavar con detergente neutro, enjuagar con agua y limpiar con

²¹ Son las operaciones necesarias a llevar a cabo para que los objetos perduren en el tiempo.

²² Para eliminar los recubrimientos (cera, laca, celulosa y acrílico) se deben de usar solventes orgánicos.

un paño suave; y para evitar las manchas -grasas, cloruros²³ y ácidos orgánicos- de las huellas dactilares en el objeto, éste se debe de manipular con guantes de algodón limpios o de nitrilo N-DEX [68]. Así mismo, para remover los productos de corrosión de los objetos de plata y que puedan recuperar su color y brillo original, se han empleado diversos métodos de limpieza [1, 69, 70] -los cuales no deben de alterar los materiales, estructura y forma original del objeto- como son:

- a. **Mecánicos:** los productos de corrosión se eliminan mediante el empleo de herramientas manuales²⁴ y mecánicas²⁵, así como frotar el objeto con un paño de microfibra impregnado ya sea de un abrasivo (p. ej., SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CaCO₃, etc.) de partículas pequeñas o de un aditivo libre de detergentes o perfumes. Pero debido a que dichos métodos ocasionan la pérdida descontrolada del metal y rayas sobre la superficie del objeto, son considerados método de limpieza muy agresivos [70] y por consiguiente los menos recomendados.
- b. **Químicos:** en éste tipo de limpieza²⁶ se han empleado soluciones²⁷ [1] que se consideraban efectivas y rápidas al disolver selectivamente los productos de corrosión sin afectar la plata metálica o las decoraciones del objeto, tal es el caso de las soluciones ácidas de tiourea [71], las más tradicionales entre los conservadores, donde la tiourea actúa como un agente quelante. Sin embargo, aun cuando los métodos químicos son rápidos, en su mayoría se ha demostrado que son ineficientes para remover la capa de empañamiento, que atacan y permanecen sobre la superficie metálica [70-72] ocasionando así daños irreversibles. En años recientes se ha

²³ El cloruro de sodio de las huellas reacciona con la plata, debido a que es una sal higroscópica.

²⁴ Como el escalpelo, cepillo, rasqueta, etc.

²⁵ Como la máquina multi rotatoria, máquina de ultrasonido, máquina de láser, etc.

²⁶ La limpieza se hace mediante inmersión cuando el objeto tiene formas simples, pero cuando este presenta grietas, decoraciones o es frágil se aplica de manera local con hisopos la solución gelificada.

²⁷ Ácidos: acético, cítrico, clorhídrico, fórmico, sulfúrico; citrato de sodio, nitrato de plata, tiourea en ácido, tartrato sódico potásico, tiocianato de amonio; tiosulfatos de amonio y de sodio, y soluciones comerciales.

popularizado el uso de inhibidores²⁸ [2] que protegen la superficie del metal expuesto mientras los productos de corrosión son disueltos, los cuales, sin embargo, no han demostrado ser del todo eficientes [46].

- c. Electroquímicos: los conservadores-restauradores suele ocupar muy poco este tipo de limpieza, debido a que se requiere de equipos complejos y de una competencia específica necesaria para poder operarlos. Dicho tipo de limpieza emplea métodos de reducción químicos, galvánicos y electrolíticos, los cuales utilizan corriente eléctrica para eliminar los materiales iónicos o polarizados sobre la superficie del objeto; se diferencian entre sí por el tipo de la fuente de electrones que emplean para reducir la plata, así como, el voltaje, corriente y tiempo de aplicación. El primer método, utiliza una solución sin aire que contiene un agente reductor que puede ser $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ditionito de sodio). En cuanto a la reducción galvánica [73], ésta emplea una solución conductora y un metal menos noble (p. ej., aluminio o zinc) que la plata y cobre, el cual al entrar en contacto con el objeto se oxida (celda galvánica). Y por último, durante la reducción electrolítica [74] se emplea una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos, un electrolito²⁹ [70, 75] y una fuente externa (batería o potencióstato/galvanostato) que suministre una intensidad de corriente o voltaje constante. Dichos métodos³⁰ han demostrado ser más eficientes que los antes mencionados, ya que no hay una pérdida significativa de plata durante la limpieza y se puede controlar lo que se va a reducir sobre la superficie, aunque dejan una superficie rugosa que estéticamente no es agradable para los conservadores-restauradores.

Además, existen otro tipo de técnicas más avanzadas [69], y por consiguiente menos empleadas, como plasma gaseoso, bioregeneración y nanogeles. En cuanto a la

²⁸ Inhibidores orgánicos del tipo triazol, tiol, carboxílicos y ésteres entre otros.

²⁹ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sesquicarbonato de sodio), NaNO_3 (nitrato de sodio), KCl (cloruro de potasio), etc.

³⁰ Para limpiar áreas pequeñas se emplea un lápiz electrolítico.

consolidación, ésta se ha usado de manera amplia en la conservación para reconstituir la cohesión -mecánica, física, química, estética, estructural y superficial- de un objeto que se ha deteriorado y está en riesgo de desintegrarse; y en ocasiones es necesaria como un paso previo a la limpieza. Así, la consolidación es una intervención que analiza el interior del objeto para adherir las zonas dañadas con las que están en buen estado, y protegerlo del medio y que se acerque a su forma original; y se debe realizar con productos que no alteren los materiales y la estética del objeto. Los objetos de plata fragmentados y mineralizados se consolida mediante el empleo de adhesivos a base de polímeros³¹.

Las resinas (nitrato de celulosa y acrílicas), ceras e inhibidores son recubrimientos, que se han empleado como métodos de prevención para proteger, después de ser limpiados y/o consolidados, los objetos de plata del medio en el que van a ser expuestos. Así, la resina más utilizada ha sido el Paraloid B72 [76], aunque dentro de las resinas acrílicas ha demostrado ser la menos efectiva [77] en prevenir el empañamiento. En cuanto a las ceras microcristalinas (p. ej., carnauba) son menos protectoras, debido a que hay menos cohesión entre la cera y el metal, se desprenden al rascar o frotarlas y acumulan polvo. Por lo que se refiere a los inhibidores de corrosión, son compuestos orgánicos de cadenas largas, que debido a su afinidad con la plata se adhieren a la superficie, y disminuyen la corrosión al decrecer la reacción anódica³², o catódica³³, o ambas³⁴; se aplican en pequeñas cantidades y mediante diferentes maneras ya sea por impregnación, inmersión o fase de vapor³⁵. Así, la morfolina, clorofila, piridina, cisteamina, polianilina y compuestos orgánicos del tipo triazol, tiol, e indazol [1, 78] son de los inhibidores que se han estudiado -ha sido un campo poco estudiado [79] en aleaciones Ag-Cu- y que se pueden emplear para proteger los objetos de plata. Por otra parte,

³¹ El Paraloid es el más empleado, tanto el B72 como el B44, son resinas incoloras y bastante estables.

³² Inhibidores anódicos el E_{corr} se desplaza hacia potenciales positivos.

³³ Inhibidores catódicos el E_{corr} se desplaza hacia potenciales negativos.

³⁴ Inhibidores mixtos, E_{corr} se mantiene sin modificarse.

³⁵ Se utilizan durante el embalaje de los objetos ya sea en bolsas, envoltorios o pastillas, y se ha usado el óxido de zinc y óxido de aluminio.

se ha encontrado que los compuestos tiol [75, 80-82] son eficientes contra el empañamiento debido a su capacidad de formar membranas protectoras autoensambladas (SAM, por sus siglas en inglés).

Por último, la forma más efectiva de controlar y disminuir el riesgo de empañamiento en los objetos de plata [68], es asegurar que el aire circundante que entra en contacto con ellos esté libre de contaminantes ($H_2S < 0.3$ ppb y $COS < 0.6$ ppb [5]) y de humedad ($35\% \pm 3\%$ HR, $21 \pm 2^\circ C$ [68]); ya sea mediante el empleo de contenedores herméticos (p. ej., vitrinas, cajas, gabinetes), bolsas de antióxido de cobre o de polietileno, paño de plata, papel de china blanco, deshumidificadores y microambientes con materiales absorbentes para eliminar contaminantes y humedad (p. ej., carbón activado³⁶, carbonato de zinc, gel de sílice, etc.).

2.4 Corrosión del Patrimonio Cultural Metálico

Los monumentos y objetos metálicos³⁷ [51] considerados como patrimonio cultural suelen estar expuestos o resguardados ya sea en exteriores y/o interiores. La mayoría de los monumentos y objetos que se encuentran en interiores pueden llegar a corroerse muy poco y conservar su superficie original³⁸ [83]. De modo que, dicha superficie [84] les otorga la forma y los define, es el límite entre ellos y el medio ambiente, y también describe las características y transformaciones que han sufrido. Una de las finalidades de la conservación es mantener tales superficies, lo cual puede ser mediante el monitoreo y control del medio ambiente, así como un mantenimiento preventivo dentro de los límites entre los cuales el metal se mantiene estable. El contexto histórico y la naturaleza de la pátina de los monumentos u objetos son factores esenciales que definen ya sea su valor estético o parte de su historia. Tales factores

³⁶ Para mejorar su absorción y eficiencia se puede impregnar con carbonato de potasio, hidróxido de potasio o bicarbonato de sodio.

³⁷ El cobre, hierro, oro, plata, plomo y estaño fueron los metales más usados en la antigüedad, y en conjunto con una diversidad de aleaciones (p. ej., bronce, latón, peltre, acero, etc.), para fabricar monumentos y objetos metálicos.

³⁸ Según Bertholon, es el límite entre los materiales del objeto y el entorno que lo rodea en el momento de la etapa de abandono.

no solo determinan si la pátina se elimina o se conserva, sino también influyen sobre la elección y eficacia de los tratamientos. Pero el determinar y definir la apariencia original de la superficie [84] es un problema complejo debido a múltiples causas, ya que las superficies, por naturaleza propia, son transitorias, propensas al desgaste, a los daños y, sobre todo, a la corrosión, así como las restauraciones, alteraciones e incluso mejoras recientes que hayan sufrido.

A propósito la palabra pátina, desde el punto de vista etimológico, se deriva del latín “patina o patena” es decir “plato”, pero las razones de la derivación aun hoy en día en la literatura no han sido del todo esclarecidas, y se encuentran dos raíces: la raíz eclesiástica, que la liga a los platos antiguos poco profundos de oro o plata usados durante el servicio eucarístico; y la raíz de la antigua palabra italiana “patena”, que la liga a un barniz oscuro y brillante que se aplicó sobre los zapatos, y según así se estableció su uso mediante la aplicación de una capa para mejorar de manera artificial la superficie de un objeto [85]. Así, las acepciones de la palabra pátina se adecuaron y cambiaron según la época, es el caso de “patena” que fue un vocablo empleado durante el siglo XVII por los pintores para referirse a la oscuridad que con el tiempo aparecía sobre las pinturas y que solía favorecerles. Después durante el Renacimiento el concepto de “pátina” se usó por primera vez con los metales para asociarlos al color marrón oscuro natural de los bronce (p. ej., Cu-Zn), así también durante el siglo XIX el término se usó para designar la coloración verde del cobre de las monedas y estatuas antiguas [86, 87]. Debido a lo cual la pátina fue adquiriendo un valor estético y natural. En la actualidad hay una distinción entre el aspecto artístico y científico, la primera se establece en la selección de un tipo ideal con base en ejemplos reales y otro que se ajuste a las preferencias estéticas prevalecientes de la época, mientras que la segunda define la aparición de la pátina³⁹ como el resultado del proceso natural de corrosión en el tiempo, el cual puede llegar a un estado estacionario con independencia del resultado estético. A diferencia de la

³⁹ Depende de la composición de la aleación, el estado de la superficie (p. ej., rugosidad, limpieza), la agresividad del ambiente (p. ej., concentración de contaminantes, pH, temperatura, humedad relativa) y el tiempo de exposición.

pátina natural, la pátina artificial es el resultado de un proceso químico aplicado de modo intencional para imitar lo natural, aunque lo "natural" también proporciona los criterios para determinar las cualidades asociadas con una buena pátina artificial. Por consiguiente, la pátina⁴⁰ [87] aparte de embellecer un objeto o monumento también es testigo de su recorrido histórico a través del tiempo, la cual ha de ser respetada según los conservadores-restauradores. Así, la superficie es la primera y más obvia característica estética de cualquier objeto o monumento histórico que se puede apreciar y observar, por eso durante la antigüedad la decoración superficial a menudo recibió mucha más atención que cualquier otra etapa de la fabricación.

En relación con la contaminación del medio ambiente, éste tiende a degradar los objetos y monumentos culturales con independencia del material con el cual fueron elaborados (p. ej., metales, piedras, vidrios, textiles, tintes y cuero), así dichos objetos y monumentos suelen estar expuestos tanto en exteriores como en interiores donde la humedad relativa, la temperatura y la concentración de los contaminantes varían de manera considerable. De ahí que, tales factores ambientales mediante los cuales se pueden minimizar su degradación difieren de un material a otro y, de hecho, se contradicen entre sí. Así pues, mientras que una baja humedad relativa es importante para evitar que los metales se corroan, ésta promueve la degradación de las fibras y la fragilidad en los materiales que contienen humedad, como tintes, madera, cuero, papel y textiles [88]. Por lo cual, al interior de los museos la calidad del aire, la humedad relativa, la temperatura, los materiales empleados para construir las cajas y vitrinas son factores importantes a considerar para mantener estables los metales y prevenir que se corroan durante los largos períodos de exposición; un ejemplo es el plomo y el cobre que son susceptibles a la corrosión por contaminantes de compuestos de carbonilo (p. ej.,

⁴⁰ Existen pátinas pasivas y activas, la primera, conocida también como "noble", se refiere a una capa de productos de corrosión estables, protectores y estéticamente agradables, mientras en la segunda, conocida también como "vil", es una capa formada por productos de corrosión que no protegen y que corroen de forma activa la superficie del metal.

formaldehído) y ácidos (p. ej., ácido fórmico), contaminantes comunes al interior de los museos. Sin embargo, la manipulación es otro factor que también influye en la corrosión de los metales, como suelen ser las huellas digitales que pueden actuar como un foco en el empañamiento de la plata en ambientes contaminados con sulfuros. En cuanto a un ambiente al aire libre, la corrosión en los metales se ve influenciada de manera principal por la composición de la aleación, el ambiente, el clima y la morfología del objeto. Así las aleaciones de cobre de los monumentos pueden desarrollar pátinas protectoras y estéticas al aire libre, pero el aire húmedo que contiene SO_2 las atacará y degradará promoviendo la corrosión electroquímica en la aleación convirtiéndose así en un problema [88].

Finalmente, el desarrollo en la era contemporánea de la humanidad ha sufrido transformaciones vertiginosas en el ámbito económico, industrial, tecnológico, cultural y social, en donde los metales han desempeñado un rol importante. Así dicho desarrollo ha ido a la par con la investigación y desarrollo en el campo de la corrosión sobre los metales, lo que ha permitido que los avances, mejoras e innovaciones permitan mitigar sus efectos e impacto económico, éste último es un factor relevante en el sector industrial opuesto al valor histórico del patrimonio cultural en el sector cultural.

2.4.1 Corrosión -o Empañamiento- en Objetos de Plata

La degradación, deterioro o destrucción del patrimonio metálico es un proceso natural, mejor conocido como corrosión, el cual inicia con la interacción entre el objeto y su medio ambiente⁴¹, y con el tiempo (p. ej., días, siglos o milenios), prosigue su deterioro⁴² debido a una reacción electroquímica (Ec. 2.1) o química, y como consecuencia se forma una capa de productos de corrosión o pátina⁴³, la cual puede ser protectora. En la mayoría de los casos el

⁴¹ Los entierros, museos o exteriores son los ambientes en los que son expuestos o estuvieron expuestos los objetos o monumentos.

⁴² El deterioro de un objeto o monumento se manifiesta en la pérdida de su composición, estructura, propiedades y apariencia física.

⁴³ Activa o vil.

proceso de corrosión requiere la presencia de agua (Ec. 2.2) o humedad (mono capas de agua) y oxígeno (Ec. 2.3 y 2.4)⁴⁴ [89], así como ciertas sustancias (p. ej., sales del entierro, contaminantes en el aire o de tratamientos previos) presentes en el medio ambiente que incrementen su conductividad y por consiguiente el proceso se acelera.



Además, durante la corrosión electroquímica los átomos del metal (p. ej., Fe, Ag, Cu) se oxidan (ceden e^{-}), reacción de oxidación (Ec. 2.1), y abandonan la red del metal como iones (M^{n+}), originando así un exceso de electrones sobre la superficie del metal; y dichos electrones (e^{-}) son aceptados por la especie (p. ej., O_2 , H_3O^{+} , Fe^{3+}) más activa en el electrolito originando así la reacción de reducción (Ec. 2.2, 2.3 y 2.4). Por lo tanto, en el proceso de corrosión se requiere de cuatro elementos: los sitios donde se lleven a cabo las semirreacciones de oxidación (ánodo) y reducción (cátodo), el conductor metálico (M) y un electrolito (Fig. 2.3). Así, el mecanismo de corrosión electroquímica consta de tres procesos (Fig. 2.3): 1 - proceso anódico (oxidación), ne^{-} (número de moles de electrones); 2 – flujo de electrones y iones (anión y catión) del ánodo (a) al cátodo (c); 3 - proceso catódico (reducción). De ahí que son mejor conocidos como procesos de electrodo.

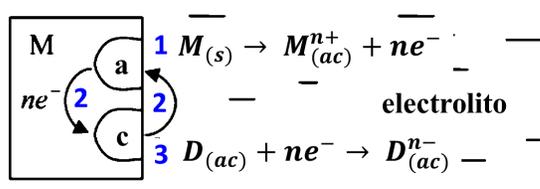


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de corrosión

Fuente: Adaptada[90]

⁴⁴ Reacciones catódicas de reducción del oxígeno en una solución ácida (Ec. 2.3) y en una solución neutra o alcalina (Ec. 2.4).

En relación con los objetos y monumentos⁴⁵ históricos, como antes se mencionó, fueron elaborados a base de una mezcla de dos o más metales (p. ej., una escultura de bronce), conocida de manera frecuente como aleación ([Sección 2.2](#)), así como de diferentes piezas de metal unidas (p. ej., broche de plata con aplicaciones de oro) o agregando materiales no metálicos para completar su uso (p. ej., el mango de madera a un azadón de hierro). De igual modo, los objetos y monumentos son más susceptibles a la corrosión, también conocida como “galvánica” o “electrolítica”, debido a la naturaleza electroquímica de las aleaciones de los metales con las que fueron elaborados. Es el caso particular de la aleación Ag-Cu que debido a la diferencia entre los potenciales (ΔE) que se presentan entre la Ag ($E^0 = +0.799$ V) y el Cu ($E^0 = +0.340$ V), en donde el cobre como metal menos noble es el que sufre el proceso de corrosión. Asimismo, la resistencia a la corrosión en los metales está determinada por el valor de su potencial (E^0 , potencial estándar de reducción) en la serie de fuerza electromotriz ([Apéndice A](#)). En cuanto al proceso de corrosión en los objetos de plata, éste se puede agrupar en dos tipos: el empañamiento [1, 2, 19, 24] y la mineralización [1, 15, 23, 67], los cuales en esencia dependen de la estructura de la aleación, del medio y los contaminantes presentes en éste último [5, 51, 69, 91, 92].

Acerca del empañamiento en los objetos de plata, también conocida como sulfuración, éste se debe de manera principal a los gases de azufre reducidos (H_2S), compuestos orgánicos de azufre (COS , CS_2 , CH_3SCH_2) y en menor medida al sulfuro de dimetilo (C_2H_6S) presentes en el medio ambiente, dicho empañamiento es más rápido en ambientes interiores que en ambientes exteriores [5]. Las fuentes de estas especies son, la mayoría de las veces, los efectos nocivos de las actividades humanas que afectan la calidad del aire. Aunque, al interior de los museos el H_2S es debido a los materiales⁴⁶ que emiten gases contaminantes, así como

⁴⁵ Los monumentos se clasifican en esculturas, estructuras y ornamentos.

⁴⁶ Cuero, cuernos, caucho, pintura, lana, ciertos tipos de madera, adhesivos, algunos textiles y objetos arqueológicos de hierro y cerámica.

a los procesos microbianos de la cavidad bucal y gastrointestinales de los visitantes (150 a 600 ppb) y donde el COS lo supera en concentración y tiempo de residencia, siendo éste el mayor causante del empañamiento [25], sin embargo el más estudiado ha sido el H₂S. Dentro de los factores que también contribuyen a que se inicie y acelere el proceso de empañamiento se encuentran: los oxidantes, el NO₂, Cl⁻, O₃, SO₂, el oxígeno “aerial”, radicales libres y peróxido (H₂O₂, O₃), cloro (Cl₂, HCl) y la radiación ultravioleta (UV) [8, 13] que participan ya sea como reactivos iniciales o catalizadores en la disociación del H₂S y COS [1, 5, 8-10, 24]; la humedad, dado que por encima de un 50%⁴⁷ [1, 13, 36] de humedad relativa se forma el electrolito (más de una monocapa de agua adsorbida) que puede disolver los gases y acelerar la movilidad iónica. Lo cual representa un mayor riesgo para las aleaciones de plata ricas en cobre a causa de la ΔE antes mencionada. Además, debido a que el H₂S y COS tienen velocidades de corrosión similares, su suma debería ser la velocidad total de empañamiento y según Hubertus A. Ankersmit et al. [25] el empañamiento es visible después de cinco años, pero debido a la combinación de dichos gases es visible a los dos. Así pues, para los conservadores-restauradores es antiestético y desagradable el color amarillo de la plata, siendo éste el primer signo de empañamiento y alteración de la legibilidad de los objetos, y con un espesor aproximado de 250 Å; el crecimiento de dicha película es en general rápido y con el tiempo disminuye formando productos relativamente estables, así conforme la película crece el reflejo de la superficie desaparece y la apariencia del color amarillo cambian a un color azul, luego a gris y por último a un gris oscuro [19, 92]. Por consiguiente, y de acuerdo con T.E Graedel [5], en aleaciones de Ag-Cu el componente principal de la capa de corrosión [43] es Cu₂S (calcocita) ([Tabla 2.1](#)) y en menor cantidad Ag₂S (acantita) ([Tabla 2.1](#)), lo que refleja

⁴⁷ Sin embargo, la acumulación de polvo y suciedad sobre las superficies ocasionan que se acelere la corrosión, debido a que tales elementos actúan como núcleos al capturar otras partículas y condensar la humedad, e incluso a humedades inferiores al 50%.

que la velocidad de corrosión del cobre es un orden de magnitud más grande que la de la plata.

Tabla 2.1. Productos de corrosión en aleaciones Ag-Cu

Nombre del compuesto	Formula química	Color
Acantita	Ag ₂ S	Gris-Negro
Clorargirita	AgCl	Blanco
Haluros de plata	AgCl _x Br _{1-x}	Gris, Negro, Purpura
Bromuro de plata	AgBr	Amarillo
Óxido de plata	Ag ₂ O	Café
Jalpaita	Ag ₃ CuS ₂	Gris-Negro
Cuprita	Cu ₂ O	Rojo
Nantoquita	CuCl	Blanco-Verde
Calcocita	Cu ₂ S	Negro
Hidroxicloruros de cobre (paratacamita y atacamita)	α y γ Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Verde-Negro

Fuente: Elaboración propia basada en [67]

En lo que se refiere a la mineralización⁴⁸, éste proceso ha sido menos investigado en comparación con el empañamiento, y se presenta en los objetos de plata que han estado enterrados [64, 66] o sumergidos [84] durante un largo periodo. Tales ambientes son ricos en cloruros y sulfuros, y debido a la gran movilidad iónica de la plata el proceso es continuo, pero lento. Durante la mineralización se dan dos tipos de migración: hacia el exterior, los elementos de la aleación se desplazan hacia afuera; por otra parte, los iones cloruro, sulfuro y las impurezas del ambiente difunden hacia adentro y reemplazan a los elementos de la aleación original; y así se lleva a cabo una redistribución de la plata y el cobre a su forma mineral que duplica el volumen del tamaño original del objeto. De ahí que parte del objeto de manera general permanece en su lugar, mientras que otra parte se extiende más allá de la superficie original formando una estructura estratificada [15, 84] de productos de corrosión, sedimentos

⁴⁸ La mineralización es la transformación del metal en los minerales naturales del que proviene y que se utilizaron en su elaboración, y suele ser otra forma de definir la corrosión. Tales minerales o productos de corrosión son termodinámicamente más estables que el metal. Dicho ciclo también es conocido como "metalurgia extractiva inversa".

o concreciones⁴⁹ (Tabla 2.2). Esta mezcla se separa en dos capas gruesas [15, 67]: (a) interna, de manera general son los productos de corrosión que se extienden desde el núcleo metálico hasta la superficie original; y (b) externa, que suele denominarse concreción y se expande desde la superficie original hacia el medio circundante. Así pues, AgCl (Clorargirita), Ag₂S y cloruro de plata mezclado con bromuro (AgCl/Br) (Tabla 2.1) son los principales productos de corrosión en los objetos que provienen del mar. En dicho ambiente en condiciones aeróbicas, las concreciones [67] tienden a proteger al objeto, aunque en condiciones anaeróbicas, el principal producto de corrosión es el sulfuro de plata. Con respecto a los objetos procedentes de entierros su degradación se debe a la presencia de oxígeno y agua, así en suelos ácidos la fase rica en cobre se disuelve y ocasiona grietas o fragilización (“embrittlement”) [23, 57], y en la presencia de sales se forma AgCl o plata córnea (“horn silver”) [15, 66]. Los suelos con deficiencia de aire y un pH neutro o básico favorecen la biodegradación de compuestos orgánicos (p. ej., amoníaco, nitratos, ácido acético, H₂S), mediante las bacterias sulfuro-reductoras, formando así el Ag₂S y en ocasiones AgBr. Por último, por medio de la mineralización se han conservado en los objetos las marcas de las herramientas, las deformaciones y sus decoraciones, ya sea mediante una mineralización parcial (p. ej., monedas [93], floreros [23] y platos [84]) o transformados del todo en AgCl (p. ej., broche y arracadas [15]).

Tabla 2.2. Concreciones que se presentan en los objetos de plata

Tipo	Composición	Color
Aeróbicas	Material calcáreo (calcita y aragonita), haluros de plata e hidroxicloruros de cobre.	Blanco, Verde
Anaeróbicas	Ag ₂ S y Cu ₂ S mezclados con sedimento calcáreo (calcita y aragonita), pero debido a la diferencia entre la resistencia de las capas de los productos de corrosión una parte de la concreción es estable y la otra favorece la formación de sulfuros.	Gris-Negro

Fuente: Elaboración propia basada en [67]

⁴⁹ Es una mezcla heterogénea de material calcáreo {calcita y aragonita (CaCO₃)}, de origen marino, la cual se une de manera débil a la capa de productos de corrosión.

Por último, las pátinas⁵⁰ de los objetos de plata pueden estar compuestas ya sea por óxidos, sulfuros y cloruros, y su combinación ([Tabla 2.1](#)), las cuales de manera general son estables y protectoras. Así, tales pátinas son una característica propia del medio ambiente -interior, exterior, entierros y sumergido- al cual estuvieron expuestos los objetos, y por consiguiente proporcionan información relevante sobre el proceso de corrosión.

2.4.2 Clasificación de la Corrosión

Por lo que se refiere a la superficie de los objetos, esta suele ser irregular, con defectos de acabado y en ocasiones presenta varios tipos de pátinas, y también puede estar decorada y con accesorios, elaborados en diferentes materiales, que la adornen y hagan funcional. Lo que puede contribuir a acelerar o detener el proceso de corrosión, aunque su microestructura también puede favorecer desde una corrosión por picadura hasta una corrosión uniforme, y es así como en los objetos se pueden presentar diferentes tipos de corrosión.

Ahora bien, para facilitar el estudio del proceso de corrosión éste ha sido clasificado bajo diversos criterios como: el mecanismo de corrosión, el medio ambiente, la morfología, los factores mecánicos, entre otros; por lo que, considerando el medio, el mecanismo y los factores mecánicos, en la [Fig. 2.4](#) se muestra una clasificación del proceso de corrosión.

De ahí que a continuación se describen con brevedad algunos de los tipos de corrosión indicados en la Fig. 2.4:

- La corrosión seca, o corrosión a altas temperaturas [27, 94], ocurre a causa de la acción de ciertas sustancias químicas a temperaturas elevadas (>300 °C) y en ausencia de un electrolito acuoso, donde el fenómeno de difusión en estado sólido predomina sobre el de transferencia de carga⁵¹. Dentro de los agentes oxidantes

⁵⁰ Activas o vil.

⁵¹ A temperatura ambiente la transferencia de carga limita (RDS) la velocidad de corrosión, debido a que su energía de activación es mayor que la de difusión, y por consiguiente a altas temperaturas la difusión tiende a ser la etapa limitante.

responsables de tal corrosión se encuentran el O₂ gaseoso, vapor de agua, CO₂ y los compuestos de azufre (S₂, SO₂, SO₄²⁻). Dicha corrosión se presenta en los metales al fabricar tuberías, turbinas, intercambiadores de calor, boilers, reactores, dispositivos electrónicos, etc.

- La corrosión húmeda, o corrosión a temperatura ambiente [94], es debida de manera principal a la influencia de los oxidante presentes en el ambiente (electrolito), como son los protones solvatados, el O₂ disuelto, los cationes metálicos (Cu²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺), los aniones (NO₂⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, OCl⁻) y los gases disueltos (O₃, Cl₂, SO₃). Tal es el caso de los siguientes tipos de corrosión que a continuación se mencionan.
- La corrosión uniforme [27, 94] ([Fig. 2.4](#)), también conocida como pasiva [58] en el campo de la conservación-restauración, es una de las formas de corrosión más comunes y se caracteriza porque el ataque corrosivo se extiende casi de modo homogéneo sobre toda la superficie expuesta o al menos cubre una área grande. Formando así sobre el objeto pátinas, las cuales pueden protegerlo (pasivas⁵² [90]) del medio ambiente o hacer que pierda espesor debido a un mayor volumen en la capa de productos de corrosión (p. ej., la mineralización de la plata). Son ejemplos de este tipo de corrosión, la oxidación de la plata y del hierro
- La corrosión galvánica [27, 94]⁵³ ([Fig. 2.4](#)), implica dos o más reacciones de electrodo la oxidación del metal y la reducción de un agente oxidante. Un ejemplo de este tipo de corrosión es el caso de las aleaciones de bronce ricas en zinc (Cu-

⁵² La pasividad ocurre, cuando algunos metales y aleaciones tienen una alta resistencia a la corrosión como resultado de la disminución del proceso anódico, en medios particulares durante largos periodos. La pasividad es considerada un estado metaestable debido a que las velocidades de corrosión son muy baja y estables en el tiempo, así como a la formación de óxidos e hidróxidos.

⁵³ La corrosión galvánica se presenta cuando hay una unión física o eléctrica entre dos o más metales (aleación) en un electrolito y forman así una celda electroquímica, donde el metal con menor E^0 ([Apéndice A](#)) es el que tiende a corroerse.

Sn-Zn) y de plata ricas en cobre (Ag-Cu), en donde, a nivel microscópico la fase α -metal menos noble- es más reactiva que la fase β -metal más noble-, la cual se comporta como cátodo mientras que α como ánodo y ésta última se corroe activamente en la aleación. De modo que la ΔE que se establece entre los metales, la relación de áreas entre el ánodo y el cátodo, así como la conductividad eléctrica del medio son los tres principales factores que influyen en la corrosión galvánica [90].

- La corrosión localizada [27, 94], también conocida como corrosión no uniforme, es debida a un ataque acelerado de aniones, como el Cl^- y S^{2-} , agresivos -aunque no siempre [27]- sobre una determinada zona de un metal pasivo que es muy pequeña con respecto a su superficie total donde la capa pasiva se ha roto⁵⁴ [11]. Dentro de los tipos⁵⁵ [90] más comunes de la corrosión localizada ([Fig. 2.4](#)) se encuentran: picaduras [69], resquicios, intergranular y exfoliación. Así, los objetos de plata pueden ser susceptibles de corrosión intergranular [57] debido a una región susceptible en el límite de grano y, en consecuencia, el objeto se vuelve frágil; sin embargo, el Ag_2S y Cu_2S presentan el mismo color ([Tabla 2.1](#)), por lo cual éste tipo de corrosión a simple vista aparenta ser una corrosión uniforme. En general, la corrosión localizada no es visible, de ahí que sea más difícil de detectar, tratar y prevenir en comparación con la corrosión uniforme.
- Corrosión por disolución selectiva [27, 94], de igual manera conocida como dealeación, se presenta cuando el metal menos noble se disuelve selectivamente de la aleación ([Fig. 2.4](#)), dejando detrás una capa porosa del metal noble (Ag) con

⁵⁴ Se puede deber a imperfecciones en la capa pasiva como resultado de una mala calidad de la película, así como a la acción de inclusiones metálicas y a la morfología de las aleaciones.

⁵⁵ Los otros tipos de corrosión no uniforme que se conocen son: galvánica, microbiológica, grietas, dealeación, filiforme, agrietamiento bajo tensión, daños por hidrógeno, fatiga, erosión, cavitación, ataque de impacto y por contacto. Aunque tales tipos de corrosión resultan en tres formas principales sobre la superficie metálica: hoyos, ampollas y grietas.

un depósito (enriquecimiento) del metal disuelto (Cu), tal es el caso del enriquecimiento [50] de cobre en las monedas antiguas de plata.

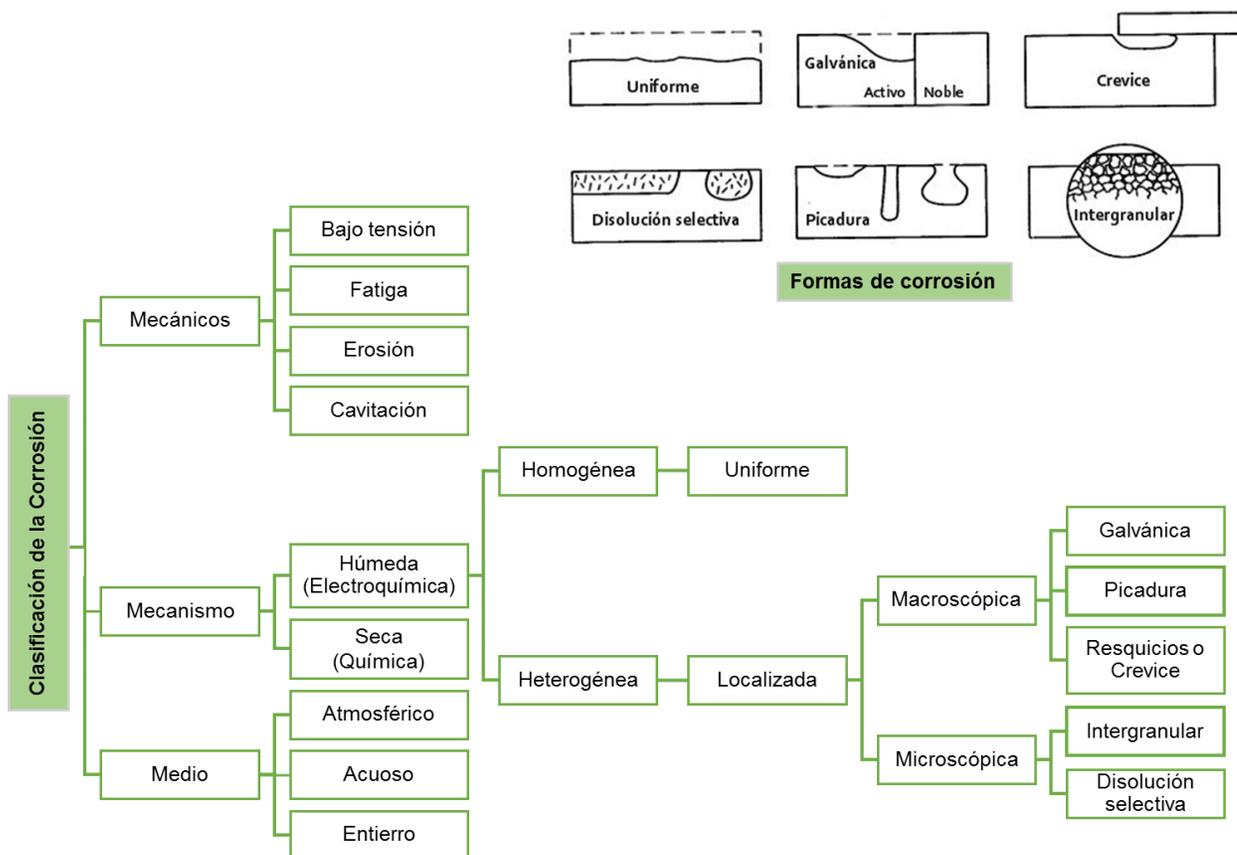


Figura 2.4. Clasificación del proceso de corrosión y formas de corrosión

Fuente: Elaboración propia

Por lo antes mencionado, se puede decir que el fenómeno de corrosión no solo ocurre sobre la superficie sino también -cuando el ataque penetra- al interior del metal, además de que los diferentes tipos de corrosión son el resultado de procesos complejos de corrosión; y, por consiguiente, se pueden suponer las formas o mecanismos de degradación que afectan a los objetos. Así pues, los mecanismos de corrosión que se pueden presentar en los objetos de plata son corrosión uniforme y las diversas formas de corrosión localizada como galvánica, crevice, disolución selectiva, picadura e intergranular [3].

Es conveniente destacar que los factores a considerar en el estudio de los objetos antiguos son múltiples y casi tan diversos como las diferentes clases de materiales con los que

fueron elaborados. Y de igual forma, existe una amplia posibilidad de interacción entre los metales y los diferentes tipos de medio ambiente, dando lugar así a combinaciones ilimitadas de formas de corrosión. Lo cual, y considerando la clasificación de la corrosión ([Fig. 2.4](#)), hacen que el estudio de la corrosión del patrimonio metálico sea ineficaz desde este enfoque.

De manera que para poder conservar-restaurar los objetos metálicos se requiere conocer el proceso de corrosión que predomina y la interacción con su entorno, en particular cuando se rompe el estado estacionario alcanzado por el metal y su capa de productos de corrosión a lo largo del tiempo. Así, la degradación del patrimonio metálico puede ser mejor entendido y conservado de acuerdo a su contexto, y se clasifica en tres grandes categorías [95]:

- 1.^a Los enterrados: la excavación expone el objeto a una variación en la presión del oxígeno, el cual en las capas geológicas profundas se considera ausente.
- 2.^a Al aire libre: por ejemplo, el objeto se expone a la lluvia en un entorno urbano y crea condiciones ácidas durante las primeras gotas o el secado.
- 3.^a En interiores: el objeto es expuesto de manera general en depósitos o vitrinas dentro de las salas de los museos, los cuales son considerados lugares seguros, pero en donde también se llegan a concentrar contaminantes orgánicos e inorgánicos.

2.5 Mecanismos de Corrosión de la Plata en Sulfuros

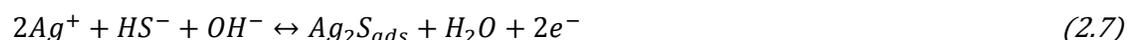
Debe recordarse que el proceso o mecanismo de corrosión es el conjunto de reacciones que tienen lugar entre el metal y su medio ambiente -ya sea húmedo o seco- el cual puede consistir de dos a más reacciones (pasos) ([Apéndice A](#)), dichas reacciones pueden ser tanto electroquímicas como químicas; y por consiguiente tal proceso puede resultar en una o varias formas de corrosión [3] ([Fig. 2.4](#)). Así pues, a continuación, se describen los mecanismos de reacción de la plata y el cobre en sulfuros que se han reportado en la literatura,

y que permitan apoyar la propuesta sobre los mecanismos de empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros.

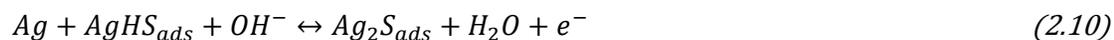
2.5.1 Corrosión Acuosa

Por lo que se refiere al mecanismo de corrosión de la plata en soluciones acuosas que contienen sulfuro, en la literatura [6] se han reconocido dos mecanismos de reacción:

- El primer mecanismo [6, 96, 97] sugiere que una capa adsorbida de Ag_2S se forma al reaccionar el HS^- (Ec. 2.5) con el ion Ag^+ (Ec. 2.6) -quizás disuelto en la superficie metálica- mediante la “transferencia simultánea de dos electrones” (Ec. 2.7), sin embargo, no es probable que dos electrones crucen al mismo tiempo la banda de valencia [97] ([Apéndice B.2](#)).



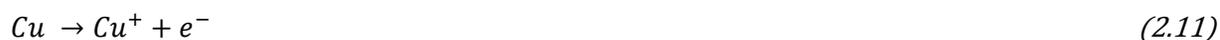
- El segundo mecanismo propone “dos pasos consecutivos de reacción con la transferencia de un electrón” [97]: (1.º) la adsorción rápida del HS^- (Ec. 2.8) en la superficie; (2.º) el paso lento de transferencia de carga (Ec. 2.9) o también paso determinante de la velocidad (RDS, por sus siglas en inglés) ([Apéndice A](#)) y que es controlado por activación, con la formación del $AgHS_{ads}$ adsorbido, el cual se difunde con rapidez a la superficie para reaccionar con el OH^- y formar el Ag_2S (Ec. 2.10) mientras libera agua.



En particular, los estudios acerca de la nucleación y crecimiento de nano partículas de Ag_2S [98], así como el depósito electroquímico de S en electrodos de Ag (111) en soluciones acuosas [6], han permitido sustentar que el mecanismo de corrosión de la plata ocurre mediante múltiples pasos. Así que, considerando los pasos de los dos mecanismos antes mencionados, las etapas son [6, 26, 27]: adsorción del azufre, el HS^- (Ec. 2.5) se combina con la Ag (Ec. 2.6) y forman el complejo $Ag(HS^-)_{ads}$ (Ec. 2.8); disolución anódica de la plata, el $Ag(HS^-)_{ads}$ se transforma en $Ag(HS)_{ads}$ (Ec. 2.9); y al final la formación del Ag_2S_{ads} sobre la superficie (Ec. 2.10).

En cuanto al mecanismo de corrosión del cobre en sulfuros, éste comprende los siguientes paso [28]:

Primero, la hidrólisis del H_2S (Ec. 2.5) donde el HS^- reacciona con el Cu (Ec. 2.11) para formar el complejo adsorbido (Ec. 2.12) sobre la superficie del cobre:



Segundo, la disolución del cobre:



Tercero, la disociación y recombinación de procesos:



Por último, la reacción general:



Cabe mencionar que en soluciones acuosas el sulfuro se puede absorber mediante la electrooxidación de sulfuros disueltos (HS^-) o por electroreducción de sulfatos, sulfitos o tiosulfatos, y producir una capa completa ya sea de Ag_2S_{ads} o Cu_2S_{ads} , según sea el caso. Además, dicha adsorción se puede conocer mediante los diagramas de adsorción de $E-pH$ (Pourbaix) [26, 29] ([Apéndice A](#)), que permiten predecir la probabilidad de adsorción del azufre

en el dominio de la disolución anódica, ya sea de la plata o el cobre, e incluso cuando el metal es termodinámicamente inestable éste se puede disolver y adsorber una monocapa de azufre e incrementar la velocidad de disolución de la Ag y Cu; así como también las regiones en las que se traslapan las especies de azufre (Ag_2S y Cu_2S) y óxidos (Ag_2O y Cu_2O).

2.5.2 Corrosión Atmosférica

El proceso de empañamiento -también conocido como sulfuración- atmosférico de la plata y el cobre se han investigado en conjunto [18, 33-35] -en esencia presentan mecanismos de reacción similares- debido a su amplio espectro de aplicación ([Sección 2.1](#)) en la industria, pero aún no se han podido dilucidar sus mecanismos de corrosión bajo la influencia de los gases atmosféricos (O_3 , H_2O_2 , NO_2 , HNO_3 , H_2S , COS , SO_2 , CO_2 , etc.) y la humedad; en la literatura se han reconocido dos tipos de mecanismo en ambientes que contienen sulfuros:

- El primero, en ambiente seco [99], sugiere que el H_2S a altas temperaturas se puede disociar (Ec. 2.17) de manera directa y así transformar la plata en Ag_2S (Ec. 2.19), aunque durante el proceso se requiere la participación del O_2 como reactivo (Ec. 2.18):



- El segundo, en ambiente húmedo [5], plantea dos mecanismos de reacción:
 - 1.º, en humedad relativa baja, propone como primer paso la hidrólisis -sobre la superficie del metal- del H_2S (Ec. 2.20) donde el HS^- reacciona con los iones metálicos (Ec. 2.6 y 2.11) -difundidos del interior del metal hacia la solución- y se absorbe (Ec. 2.9 y 2.12) de manera preferente en los sitios con defectos, tal absorción puede involucrar una etapa intermedia en la que el átomo de H adsorbido es liberado de

inmediato, y al final se forma el Ag_2S (Ec. 2.19). Así pues, se origina la nucleación⁵⁶ [100] y las islas de Ag_2S crecen (precipitación) de lado uniéndose en una capa continua.



En el caso del cobre, el proceso de corrosión inicia sobre una capa de óxido cuproso (Ec. 2.21) -la plata no forma óxidos a temperatura ambiente [5, 35]- donde el sulfuro se difunde a través de la capa y la rompe, y así el HS^- disociado (Ec. 2.20) se absorbe para formar el Cu_2S (Ec. 2.22) e iniciar la nucleación y el crecimiento de la capa parecido al que presenta la plata, el espesor del sulfuro formado es mayor que el de la plata [43].



2.º, en humedad relativa alta, se plantea como primer paso la adsorción del agua sobre la superficie del Cu_2O (Ec. 2.23) -se hidroliza de manera débil- y Ag (Ec. 2.19), al inicio del proceso el agua de manera probable forma grupos o gotas sobre los límites de grano del metal, lugar donde se favorece la difusión de los iones metálicos. Cuando la humedad es superior al 90% el agua forma monocapas gruesas y continuas, lo que significaría una fase de cuasisolución acuosa sobre el metal, así mismo la función del agua sería absorber e hidrolizar (paso 2) el H_2S o COS ⁵⁷ (Ec. 2.5) y disociar el H_2S (paso 3) para que el ion HS^- esté disponible para reaccionar con los iones metálicos y formar (nucleación) los intermediarios (paso 4) $\text{Ag}(\text{HS}^-)$ (Ec. 2.9) y $\text{Cu}(\text{HS}^-)$ (Ec. 2.12), después se forma una capa continua de sulfuro e inicia su crecimiento (precipitación). Cuando el agua adsorbida alcanza un espesor promedio de 3 monocapas, el proceso de corrosión se incrementa, aunque en el Cu se presenta con dos o más monocapas

⁵⁶ La nucleación es la formación de nuevos centros a partir de los cuales puede ocurrir un crecimiento espontáneo, y determina el tamaño y la distribución del tamaño de los cristales producidos.

⁵⁷ Su hidrólisis produce H_2S aunque en presencia de O_2 disuelto se reduce el rendimiento del H_2S por molécula de OCS .

de agua. Los pasos 3 y 4 de este mecanismo son parecidos a los pasos del mecanismo en medio acuoso ([Sección 2.5.1](#)).



Finalmente, se ha reportado que las velocidades de corrosión de la Ag y el Cu son similares y que la sulfuración depende de la humedad relativa.

2.5.3 *El Papel del Azufre en la Corrosión de la Plata*

No hay que olvidar que el azufre se encuentra presente en el ambiente ya sea en forma de moléculas (SO₂, H₂S) gaseosas o iones acuosos (HS⁻, HS₂O₃⁻, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻). Así pues, el azufre tiene un papel importante durante los procesos de corrosión puesto que disminuye la resistencia en los metales y aleaciones ocasionando así una corrosión localizada, parecida a la de los iones Cl⁻. Lo que es a causa de la existencia de un dipolo M^{δ+}-S^{δ+} asociado a la presencia del azufre que promueve la disolución anódica, así como a la adsorción (quimisorción) de una monocapa de azufre sobre la superficie metálica que permanece adsorbida durante la disolución del metal dado que en gran medida es estable; lo que demuestra la naturaleza catalítica del azufre adsorbido para promover la disolución anódica. Además, tal adsorción es fuertemente localizada -el azufre no se distribuye de forma homogénea sobre la superficie- pues se presenta en sitios específicos⁵⁸ de la interfase capa pasiva-metal, donde los enlaces son más fuertes y en consecuencia el azufre permanece en la interfase. Por otra parte, en el caso específico de la plata [26] y el cobre [29], éstos forman enlaces muy fuertes -característica del enlace metal-azufre- con los ligandos⁵⁹ del azufre en comparación con otros, y en consecuencia se corroen en ambientes que contienen sulfuros.

⁵⁸ En el metal menos noble en una aleación y en defectos superficiales.

⁵⁹ Es un anión o molécula -tienen un par de electrones de valencia no compartidos- que rodean y se une de diferentes formas a un átomo central metálico, por lo tanto, el ligando está coordinado al ión, y así varios ligandos unidos al metal forman un complejo de coordinación. Los ligandos más importantes son el O, N, C, P, S y F.

Otro de los efectos de la adsorción del azufre⁶⁰ es que obstaculiza y retrasa la formación de la capa pasiva ya que bloquea los sitios de adsorción de los iones OH⁻, que son los precursores para formar la capa pasiva. Es decir, que en presencia del azufre los iones OH⁻ en la superficie están más diluidos y por consiguiente no se lleva a cabo la reacción de desprotonación⁶¹ de los OH⁻. Por lo tanto, la adsorción de una monocapa de azufre y su subsecuente crecimiento disminuye el número de los sitios de nucleación y dificulta el crecimiento lateral de la capa de óxido, lo cual va debilitando la unión del óxido al metal y en consecuencia la capa pasiva se empieza a romper. Así mismo, el azufre modifica la estructura y propiedades de la capa de productos de corrosión formada, porque detiene el crecimiento epitaxial⁶² y se forma una capa policristalina más defectuosa, lo cual resultaría en un ataque localizado.

2.6 Técnicas Analíticas Aplicadas en el Estudio de la Corrosión del Patrimonio Cultural Metálico

Por lo que se refiere a las acciones de intervención -mencionadas en la [Sección 2.3.1-](#) sobre un bien cultural metálico, se requiere conocer -entre otros parámetros- su composición metálica, microestructura, composición química de la pátina y el grado de degradación que presenta, con el fin de que apoyen la toma de decisiones para conservarlo y restaurarlo con eficacia. Por ello es necesario emplear técnicas⁶³ físicas, electroquímicas, y/o analíticas que sean rápidas, sensibles, versátiles, universales y, lo más importante, que hayan demostrado su eficacia por mantener y salvaguardar durante las diferentes etapas de intervención las

⁶⁰ El átomo de azufre es demasiado grande -10Å² en su sección transversal- para permitir que los sitios adyacentes sean ocupados excepto por los pequeños átomos de hidrógeno.

⁶¹ Es la cesión de un catión hidrógeno (H⁺) por parte de una molécula para formar su respectiva base conjugada. Es el caso de la desprotonación (H⁺) del agua que da un anión hidróxido (OH⁻), y su reacción es H₂O ↔ H⁺ + OH⁻.

⁶² Crecimiento de la superficie de un cristal por capas de su misma materia y estructura.

⁶³ Las técnicas deben ser: no destructivas, permiten obtener información sin dañar los objetos; micro destructivas, el daño ocasionado durante el análisis es a nivel micro, evitando así daños visibles y por consiguiente los objetos permanecen intactos estéticamente.

propiedades, estética y superficie original del objeto [101]. Así mismo, existen diferentes técnicas no destructivas, microscópicas y electroquímicas que se han empleado durante las últimas décadas en el estudio del patrimonio cultural metálico, como la Microscopía Óptica (OM), Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Dispersión de Energía (SEM-EDS), la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), la Difracción de Rayos X (XRD), la Fluorescencia de Rayos X (XRF), la Espectroscopía Raman (RS), la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), el Ruido Electroquímico (EN) y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). A continuación, se abordan las técnicas que se emplearon para llevar a cabo el estudio del empañamiento en las aleaciones de plata.

2.6.1 Técnicas Microscópicas

La microscopía incluye diversas técnicas que permiten observar objetos, que el ojo humano no es capaz de distinguir, a una escala conveniente para su examen y análisis, ya sea mediante luz visible (imágenes directas) y/o radiación de electrones (procesamiento electrónico), tal como son la microscopía óptica (OM, por sus siglas en inglés), la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) [102]. Ésta última es una técnica que ha sido utilizada de manera extensa en el campo de la conservación-restauración para la caracterización ([Apéndice B.1](#)) física⁶⁴ y química⁶⁵ del patrimonio cultural [24, 50, 57, 103-105] como, por ejemplo, pinturas, cerámicas, vidrios, monedas, bronces, entre otros materiales empleados en la elaboración de objetos históricos o artísticos. De ahí que, dicha técnica en conjunto con otras no destructivas ha contribuido a proponer diversos procesos de degradación en metales antiguos y modernos.

⁶⁴ Imágenes estereográficas con una resolución de 10 nm – 100 nm ([Apéndice B.1](#)).

⁶⁵ Análisis químico mediante rayos X (dispersivos de energía, EDS) ([Apéndice B.1](#)).

La SEM en conjunto con otras técnicas microscópicas⁶⁶ se ha usado para estudiar la morfología, composición elemental y estructura de los productos de corrosión formados durante el empañamiento en los objetos de plata [66, 92, 106, 107]. Cabe mencionar, que la SEM permite analizar de dos formas diferentes la superficie: 1ª, análisis EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X) en el modo de electrones retrodispersados (BSE) y se usa para el estudio químico semicuantitativo elemental; 2ª, análisis en el modo de electrones secundarios (SE) se utiliza para observar a nivel microscópico la microestructura y la textura. En particular, la resolución de una imagen de BSE es considerablemente menor (1,0 μm) que la de una imagen de SE (10 nm). Por lo antes mencionado y la información que proporciona, se considera que la SEM es una técnica adecuada para estudiar la capa de empañamiento en las aleaciones de plata.

Por otra parte, los métodos espectroscópicos comprenden un amplio conjunto de técnicas que tienen su aplicación y bases en los fenómenos que se pueden medir en una determinada zona del espectro electromagnético, como resultado de una interacción de energía (absorción, emisión o dispersión) que tiene lugar ya sea a escala electrónica o atómica [102]. Es decir, bajo ciertas condiciones los materiales (líquidos, sólidos o gaseosos) son capaces de absorber, emitir o dispersar energía con una longitud de onda característica (λ). Dentro de estas técnicas se encuentran la espectroscopía Infrarroja, espectroscopía Raman y espectroscopía de masas, solo por mencionar algunas. Así mismo, la Espectroscopía Raman (RS, por sus siglas en inglés) ([Apéndice B.2](#)) revela información acerca de los movimientos vibracionales característicos de cada molécula y hace posible identificar sus componentes mediante la comparación de sus espectros Raman con respecto a espectros de referencia [108, 109]. Un aspecto clave es su empleo como técnica no destructiva y no invasiva en estudios relacionados con el patrimonio cultural [21, 108] que van desde el diagnóstico de

⁶⁶ Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), Fluorescencia de rayos X (XRF), Difracción de rayos X (XRD), entre otras.

diferentes materiales hasta la caracterización de diversos objetos como pinturas, textiles, cañones, esculturas, cerámicas, vidrios, etc. La información que brinda la RS ayuda a determinar los cambios físicos y/o químicos que han contribuido al deterioro de los objetos mediante la identificación de sus productos de corrosión, e incluso ha sido empleada como una herramienta de datación y autenticación de objetos históricos y artísticos [110, 111].

En la última década, la RS ha sido empleada para identificar los productos de corrosión de la plata [21, 112, 113], como óxidos y sulfuros, cuyas frecuencias vibratorias se encuentran dentro del rango del infrarrojo (IR) cercano, de ahí que los análisis no se ven afectados por especies que puedan interferir (p. ej., H₂O, CO₂, vidrio), como en el caso de la espectroscopia de infrarrojo. Cabe destacar, que la RS es una técnica analítica de análisis superficial que no requiere preparación de la muestra y proporciona una alta resolución espacial (hasta 1 μ). Además, tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva y de rápida adquisición. Por consiguiente, se considera que es una técnica adecuada para el análisis de superficies e identificación de especies de sulfuro mixto de Ag-Cu en la capa de empañamiento de las aleaciones de plata. Finalmente, en la actualidad hay espectrómetros portátiles de RS, y que cumplen con los requisitos fundamentales del diagnóstico del patrimonio cultural: mediciones “*in situ*” y portabilidad.

Por último, mediante la combinación de imágenes de microscopía electrónica y espectros de Raman, es posible correlacionar la composición de la superficie en las aleaciones de plata con su microestructura ([Sección 2.2](#)), y así poder analizar la información y obtener una visión integral del proceso de empañamiento.

2.6.2 Técnicas Electroquímicas

El uso de las técnicas electroquímicas en la conservación-restauración del patrimonio cultural metálico data desde finales del siglo XIX, éstas fueron empleadas de manera principal en los tratamientos de limpieza, pero su empleo fue inadecuado y excesivo de tal manera que

sus resultados fueron tan radicales que removían todos los productos de corrosión y dejaban la superficie del metal limpia [114]. Aunque no fue sino hasta principios los años 80's cuando se consideró la importancia de los productos de corrosión (o superficie original) como parte de la historia de los objetos [115], y por consiguiente se comenzaron a definir los criterios y metodologías de limpieza ([Sección 2.3.1](#)), protección y análisis, así como el estudio y seguimiento de su cinética y mecanismos de corrosión. Motivo por el cual el empleo y relevancia de las técnicas electroquímicas han sido reconocidas durante las últimas dos décadas [114, 115].

Las técnicas electroquímicas se dividen [116, 117] en no estacionarias ($i \neq 0$) y estacionarias ($i = 0$), ésta última clasificación contemplan la mayor parte de las diversas técnicas existentes, las cuales se llevan a cabo mediante la medición y el control de la corriente (galvanostática o galvanodinámica)⁶⁷ o del potencial (potenciostático o potenciodinámico)⁶⁸. Dentro de estas técnicas se encuentran: la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) ([Apéndice C](#)), -técnica en estado estacionario- emplea una pequeña perturbación al sistema; y el ruido electroquímico (EN, por sus siglas en inglés), -técnica en estado no estacionario- no utiliza ninguna perturbación. Así, por el tipo de señal que utilizan la EIS y el EN son conocidas como técnicas no destructivas, la EIS [37, 115, 118] ha sido más usada en el campo de la conservación-restauración mientras que el EN es considerada una de las técnicas más prometedoras para monitorear la corrosión localizada [119].

La EIS consiste en medir -en una celda convencional de tres electrodos- la respuesta de una superficie⁶⁹ (electrodo trabajo, WE) a una señal de voltaje de corriente alterna (CA) de

⁶⁷ Galvanostática, la corriente de un electrodo es controlada y la respuesta del potencial monitoreada; galvanodinámica, la corriente del electrodo varía a una velocidad constante y su respuesta en potencial es registrada de manera continua.

⁶⁸ Potenciostática, el potencial del electrodo es controlado y su respuesta en corriente monitoreada; potenciodinámica, el potencial del electrodo varía a una velocidad constante y su respuesta en corriente es de manera continua monitoreada.

⁶⁹ Metal, pátina, recubrimiento, piel, batería, semiconductor, sensor entre otros tipos de superficie.

pequeña amplitud⁷⁰. Al medir la respuesta de corriente del sistema la impedancia es calculada a diferentes frecuencias definidas⁷¹, y representada por medio de los diagramas de Nyquist, Bode módulo y Bode fase ([Apéndice C](#)). La EIS por lo general también es empleada como una herramienta mecanicista, que permite deducir los pasos de las reacciones elementales que comprenden un mecanismo de corrosión, así como los parámetros cinéticos que caracterizan dichos pasos de reacción. Un primer aspecto en el análisis mecanicista, es interpretar las gráficas y ajustarlas mediante circuitos equivalentes que permiten deducir el proceso de corrosión. Un segundo aspecto del análisis es que la impedancia correspondiente al mecanismo de reacción es derivada como una función de los parámetros cinéticos, y su expresión teórica predicha es empleada para simular los datos experimentales y compararlos con tal expresión, lo que permita entender las etapas claves del proceso de corrosión [120-123].

Primero vale la pena mencionar el significado de ruido⁷², cuando éste es de naturaleza electroquímica son las fluctuaciones de corriente y potencial espontáneas-aleatorias que se producen como consecuencia de los cambios en el tiempo durante el proceso natural de corrosión [39, 40, 124]. Por otra parte, y en contraste con la EIS donde se aplica una perturbación externa bien definida a frecuencias conocidas, en la técnica de medida del ruido electroquímico (ENM, por sus siglas en inglés) se registran⁷³ al mismo tiempo en un sistema⁷⁴ [40, 125] de tres electrodos las fluctuaciones⁷⁵, las cuales son representadas mediante los gráficos de las series de potencial y corriente. Después se analizan los datos que contienen

⁷⁰ De manera general de 5-20 mV de pico a pico.

⁷¹ 100 kHz – 10 mHz y adquiriendo de 5-10 puntos por década.

⁷² La evolución del hidrógeno, transporte de masa, reacciones de oxido-reducción, los sistemas pasivos, ciertas formas de corrosión ([Sección 2.4.2](#)), entre otros, son fenómenos que pueden ser la causa de ruido electroquímico.

⁷³ A una frecuencia ($1/f$) de 1-10 Hz el resultado de la suma de diferentes eventos asociados con la cinética anódica, catódica o ambas y que ocurren al mismo tiempo en la superficie.

⁷⁴ El método consiste en conectar dos electrodos de trabajo (WE) nominalmente idénticos y registrar al mismo tiempo las variaciones de corriente (ΔI) que fluye entre ellos en el tiempo, y del potencial (ΔV) con respecto a un electrodo de referencia (RE).

⁷⁵ Las fluctuaciones de potencial se conocen como ruido electroquímico de potencial (Electrochemical Potential Noise, EPN) y las de intensidad de corriente como ruido electroquímico de corriente (Electrochemical Current Noise, ECN).

los gráficos mediante diversos métodos⁷⁶ matemáticos de análisis, que permiten determinar las características de la señal y así conocer la morfología de corrosión -uniforme, mixta o localizada- que predomina en el proceso de corrosión [39, 40, 124].

Finalmente, mediante el empleo en conjunto de la EIS y el EN, es posible estudiar de una manera completa el proceso de empañamiento de las aleaciones de plata y proponer el o los mecanismo(s) de corrosión que permita(n) determinar y sustentar acciones de intervención eficaces en los objetos de plata; y un aspecto importante de tales técnicas es que resguardan la integridad del objeto durante el análisis, un criterio de intervención clave en la conservación-restauración de un objeto histórico.

⁷⁶ Inspección directa, análisis estadístico en el dominio del tiempo (Resistencia al ruido, R_n e Índice de localización, I_L), análisis en el dominio de la frecuencia (comprende la densidad de potencia espectral, transformada de Fourier y el método de la máxima entropía (MEM), Teoría del caos, Transforma de Wavelet, los gráficos recursivos (Recurrence Plots, RP) y el análisis de cuantificación de la recurrencia (Recurrence Quantification Analysis, RQA).

Capítulo 3: Metodología

3.1 Metodología del Proyecto de Investigación

A continuación, en la [Fig. 3.1](#) se presentan las etapas que llevadas a cabo durante la ejecución del proyecto de investigación.

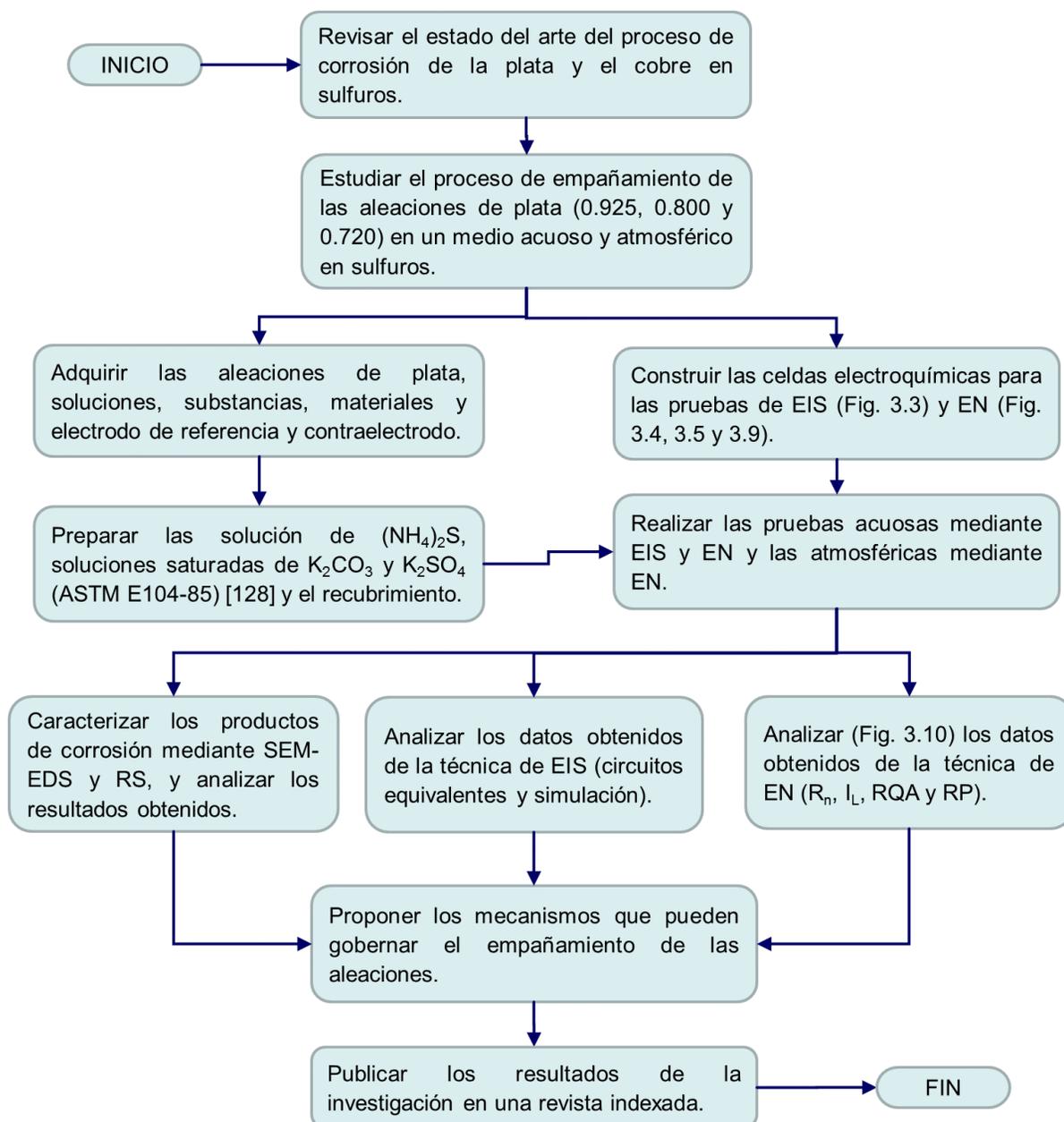


Figura 3.1. Diagrama de flujo de las etapas del proyecto de investigación

Fuente: Elaboración propia

3.2 Electrodo

Los electrodos de trabajo fueron placas⁷⁷ de plata 0.925 (92.5% Ag, 7.5% Cu) (Ag9), 0.800 (80% Ag, 20% Cu) (Ag8) y 0.720 (72% Ag, 28% Cu) (Ag7) suministradas por la Platería⁷⁸ del Recreo^{MR} (Ciudad de México). Las placas se resguardaron para prevenir su empañamiento en cajas de acrílico transparente (NMR) separadas por papel de china blanco (NMR), dichas cajas se conservaron almacenadas en recipientes herméticos (Good&Good) colocando al interior bolsas de gel sílice (Merck KGaA).

Los electrodos empleados durante las pruebas acuosas de EIS fueron: (a) trabajo ([Fig. 3.2a](#)), placas de 5x3 cm con un espesor de 0.1 cm y con un área de exposición de 1.327 cm²; (b) contraelectrodo, placa de platino; (c) referencia, Hg/Hg₂SO₄ (electrodo de sulfato de mercurio saturado, ESM) con una solución saturada de K₂SO₄.

Los electrodos empleados en el EN fueron: para las pruebas en solución acuosa, tres placas de plata nominalmente idénticas de 2.5x2.5 cm con un espesor de 0.1 cm ([Fig. 3.2b](#)) y un área de exposición de 1.327 cm²; para las atmosféricas, tres placas de plata nominalmente idénticas de 2.5x2.5 cm con un espesor de 0.1 cm ([Fig. 3.2c](#)) y un área de exposición de 0.25 cm².

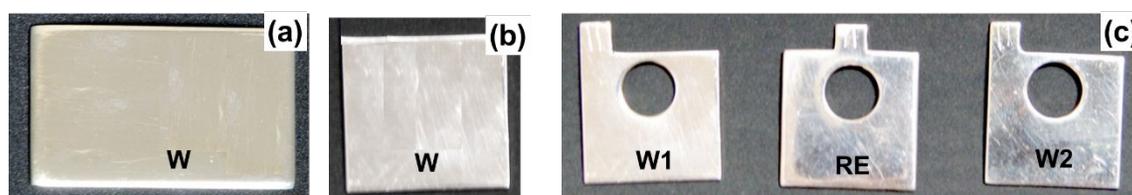


Figura 3.2. Electrodo de trabajo empleados en las pruebas de EIS (a), y EN (b) y (c)

Fuente: Elaboración propia

Los electrodos de trabajo ([Fig.3.2](#)) se pulieron mecánicamente con lija de grano 500, 600, 1500 y 2000 (SiC, Truper) después a espejo con alúmina de 1 μm (Al₂O₃, Buehler), luego

⁷⁷ Las placas se analizaron mediante SEM-EDS ([Sección 4.2](#)) para verificar que la composición y estructura fuera similar a la que presentan los objetos antiguos de plata.

⁷⁸ En los talleres plateros aún se acostumbra trabajar y fundir las piezas de plata como se hacían en la antigüedad.

se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire seco, y por último se limpiaron con un paño de microfibra (limpiar lentes, NMR) impregnado con acetona (J.T.Baker).

3.3 Soluciones

Las soluciones que se utilizaron en la presente investigación fueron:

1. Una solución al 0.07 % v/v de sulfuro de amonio ((NH₄)₂S) usando una solución A.C.S. de sulfuro de amonio al 20% v/v (Química Meyer) y agua destilada (2.6 MΩ cm; Theissier). El valor del pH de la solución empleada fue de 9 y la concentración de S²⁻ en la solución correspondió a 328.735 ppm [75], concentración mucho más alta a la reportada en ambientes contaminados con sulfuro de hidrógeno (H₂S, 0.0003 ppm) [5], tal concentración permitió desarrollar el proceso de empañamiento en poco tiempo. El (NH₄)₂S se eligió porque de manera general se usa como acelerador en el proceso de corrosión de la plata y el cobre [21, 126, 127], además se disocia con facilidad en el agua (Ec. 4.5, 4.6), y el HS⁻ es la especie predominante en valores de pH superiores a 7 [26]. Así pues, el sulfuro presente en la solución fue de manera principal HS⁻_(aq).
2. Soluciones saturadas de carbonato de potasio (K₂CO₃) (J.T.Baker) y sulfato de potasio (K₂SO₄) (J.T.Baker), para generar humedades relativas (RH) constantes de 40%⁷⁹ y 90%⁸⁰, respectivamente, conforme a la norma ASTM E 104-85⁸¹ [128]. Además, como recipiente hermético se empleó un desecador de 4 L (Fig. 3.6).
3. Una solución al 15 % m/v [77, 129] de Paraloid^{MR} B-72⁸² (Carl Roth) que se diluyó en xileno⁸³ [76] (COMEX) y para aplicarlo se utilizó un pincel P15 Plano del 18 (Pinto^{MR}). El

⁷⁹ Se observó que durante la temporada de otoño-inverno requirió de más tiempo para estabilizarse.

⁸⁰ Se observó que durante la temporada de primavera-verano requirió de más tiempo para estabilizarse.

⁸¹ Según esta norma, se puede simular una humedad relativa mediante el empleo de soluciones saturadas de sales que presentan valores constantes en un rango de temperatura y humedad dentro de un recipiente hermético; lo que es posible siempre que haya un exceso de sal en el fondo del recipiente, que la temperatura sea constante y la relación entre el volumen del aire del contenedor y la superficie de la solución sea pequeña.

⁸² Copolímero de etil metacrilato (70%) – metil acrilato (30%), con un PM de 90,000 g/mol, y también conocido como PB72 o (EMA/MA).

⁸³ Es la mejor opción para disolver el Paraloid.

espesor promedio del recubrimiento fue de $20.36 \mu\text{m}$ de acuerdo al análisis de SEM-EDS. Así mismo, el Paraloid es una resina acrílica empleada de manera común [76] como recubrimiento en la intervención de los objetos de plata, aun cuando se ha reportado [77] que presenta una baja efectividad de protección.

3.4 Celdas electroquímicas

En la (Fig. 3.3) se muestra la celda electroquímica que se empleó para llevar a cabo las pruebas de EIS.

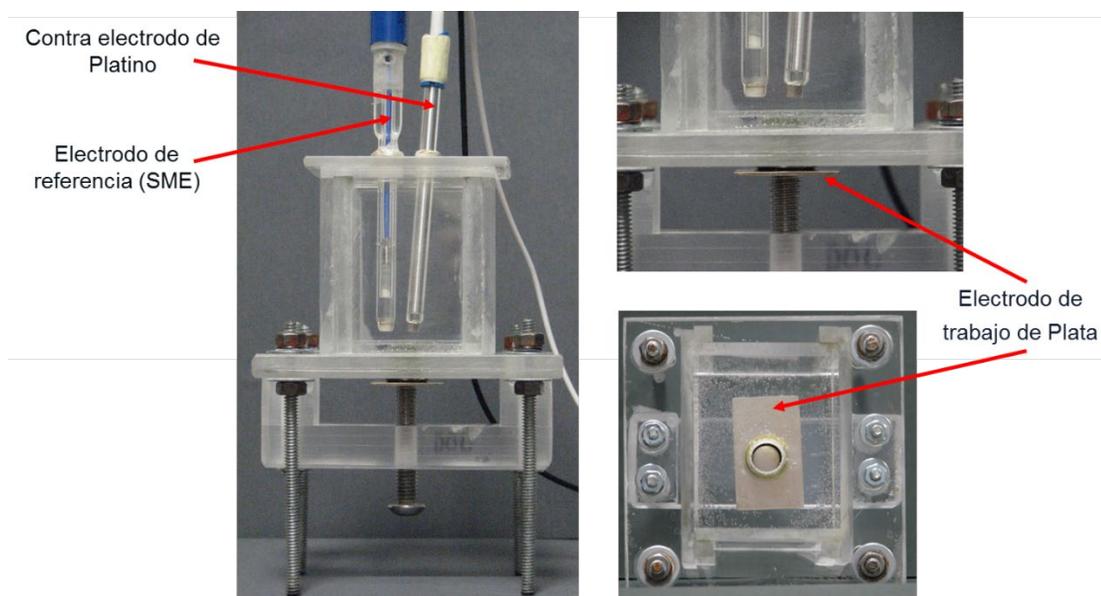


Figura 3.3. Celda electroquímica para pruebas de EIS

Fuente: Elaboración propia

En la (Fig. 3.4) se muestra la celda electroquímica que se empleó para llevar a cabo las pruebas de EN en medio acuoso.

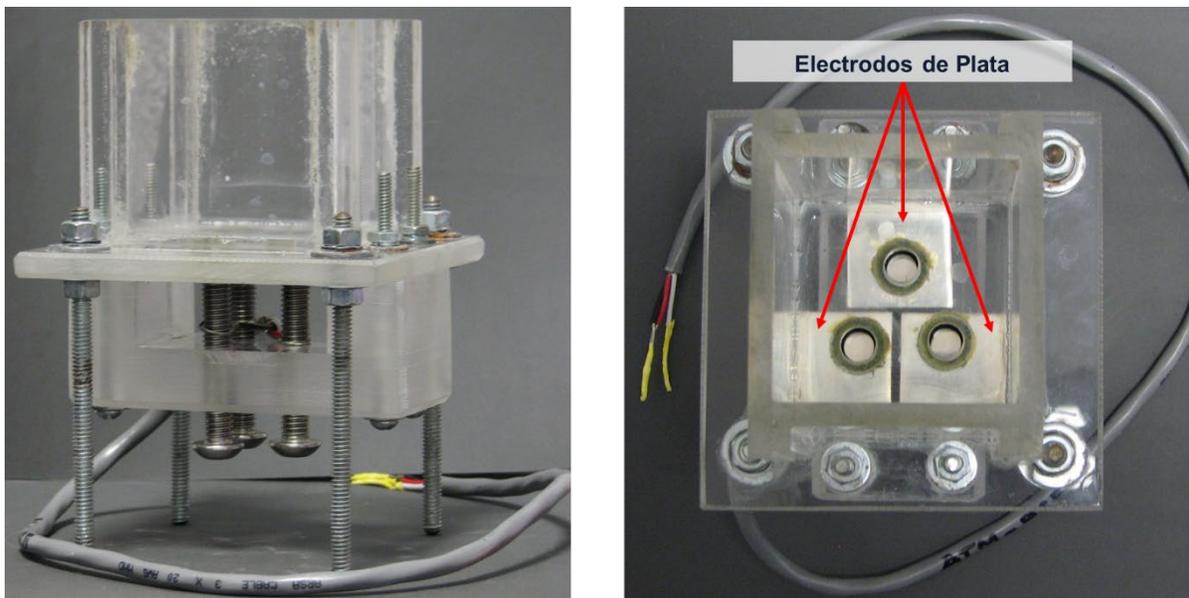


Figura 3.4. Celda electroquímica para pruebas de EN

Fuente: Elaboración propia

Para llevar a cabo los experimentos atmosféricos se empleó una celda electroquímica conocida como Medidor de Corrosión Atmosférica (MECA)⁸⁴ [130-132] (Fig. 3.5), la cual consiste en un arreglo de tres electrodos idénticos [125] (Fig. 3.2c). Así como también un desecador de 4 L para simular el sistema de monitoreo atmosférico controlado (Fig. 3.6) [87, 130] a una HR de $43 \pm 3\%$ y $95 \pm 4\%$.

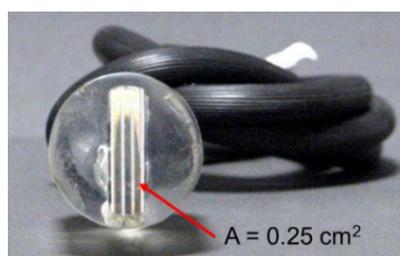


Figura 3.5. Medidor de corrosión atmosférica (MECA)

Fuente: Elaboración propia

⁸⁴ En la Fig. 3.9 se muestra la metodología que se llevó a cabo para construirlo. Con el fin de prevenir que se empañaran los MECA's se resguardaron en un desecador a una HR promedio de 20%.

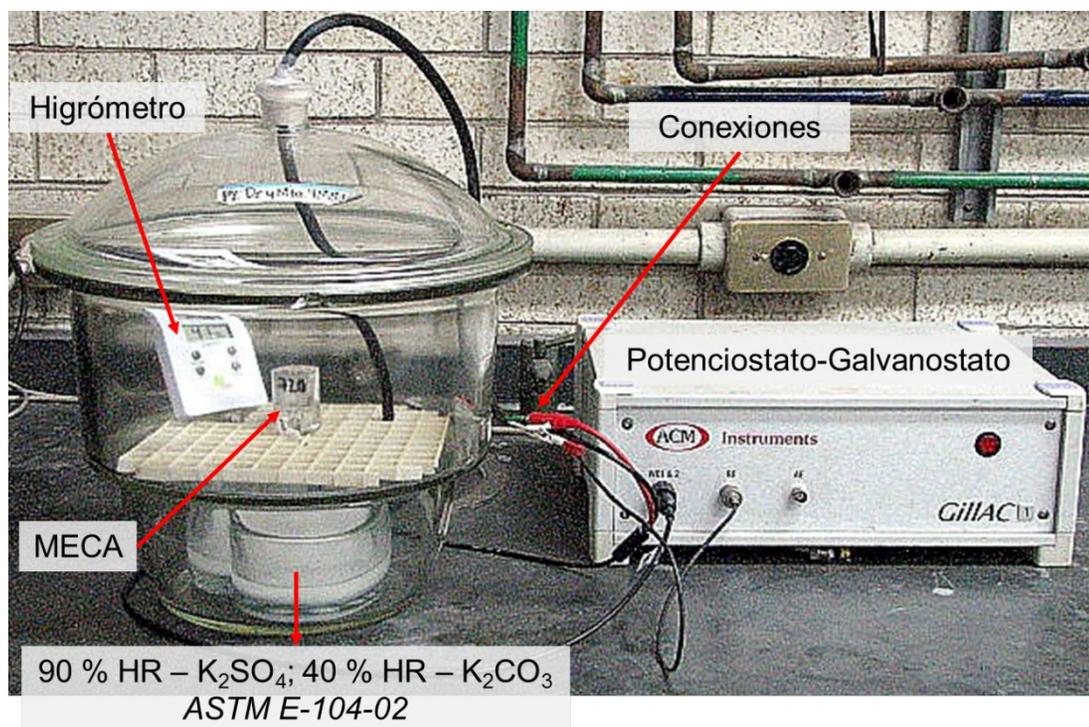


Figura 3.6. Sistema de monitoreo atmosférico controlado

Fuente: Elaboración propia

3.5 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo mediante un potenciostato múltiple VMP3-Bio-Logic con software EC-Lab V10.34 y un potenciostato-galvanostato Gill-AC ACM Instrument con software ACM, ambos conectados a una computadora. Además, los experimentos se realizaron a una temperatura ambiente de 295.15 ± 3 K y una presión atmosférica de 999.73 Pa.

A continuación, en los diagramas de flujo se muestran las actividades que se desarrollaron durante las mediciones de EIS ([Fig.3.7](#)) y EN ([Fig. 3.7](#) y [3.8](#)).

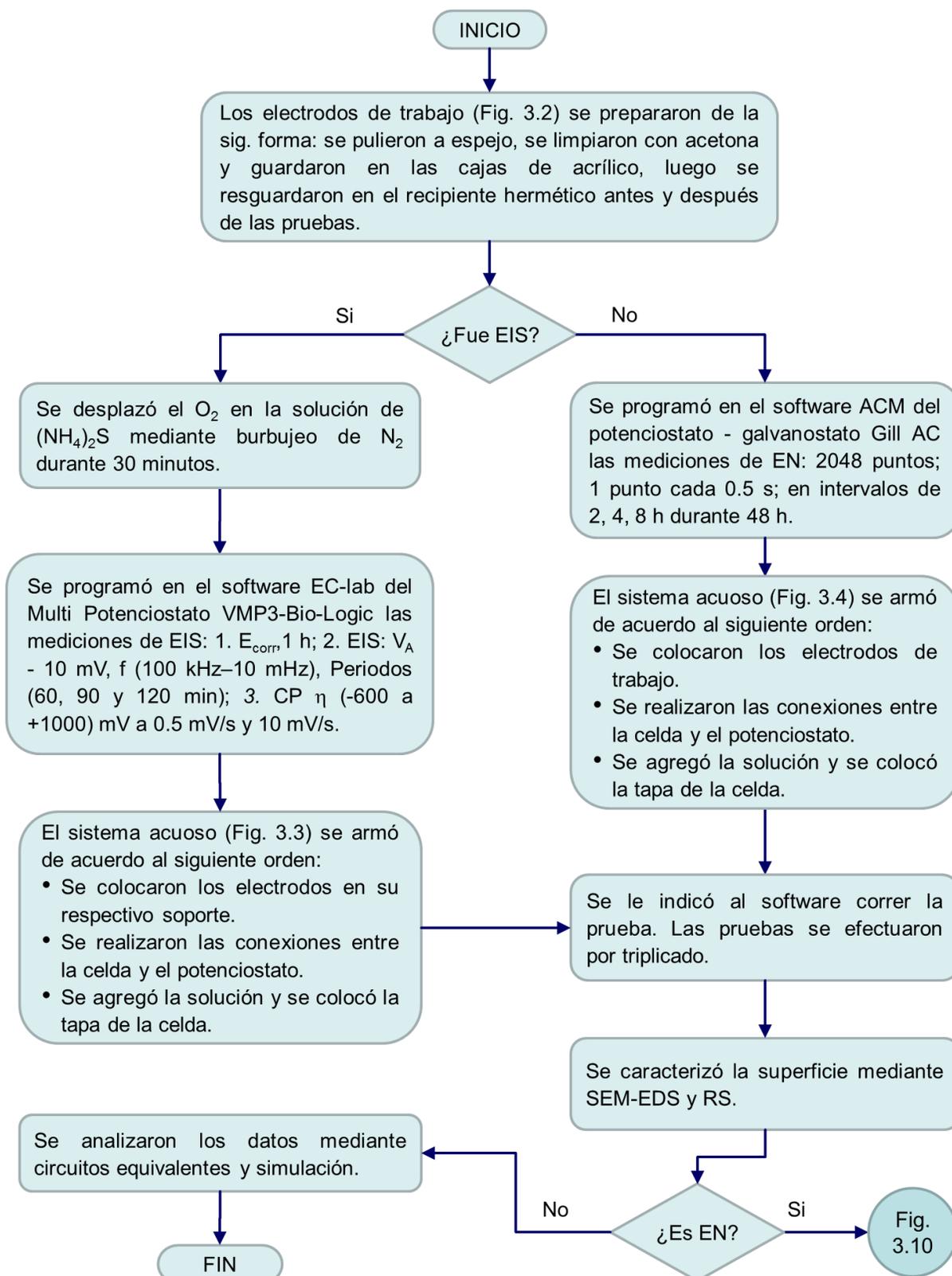


Figura 3.7. Diagrama de flujo de las mediciones electroquímicas acuosas

Fuente: Elaboración propia

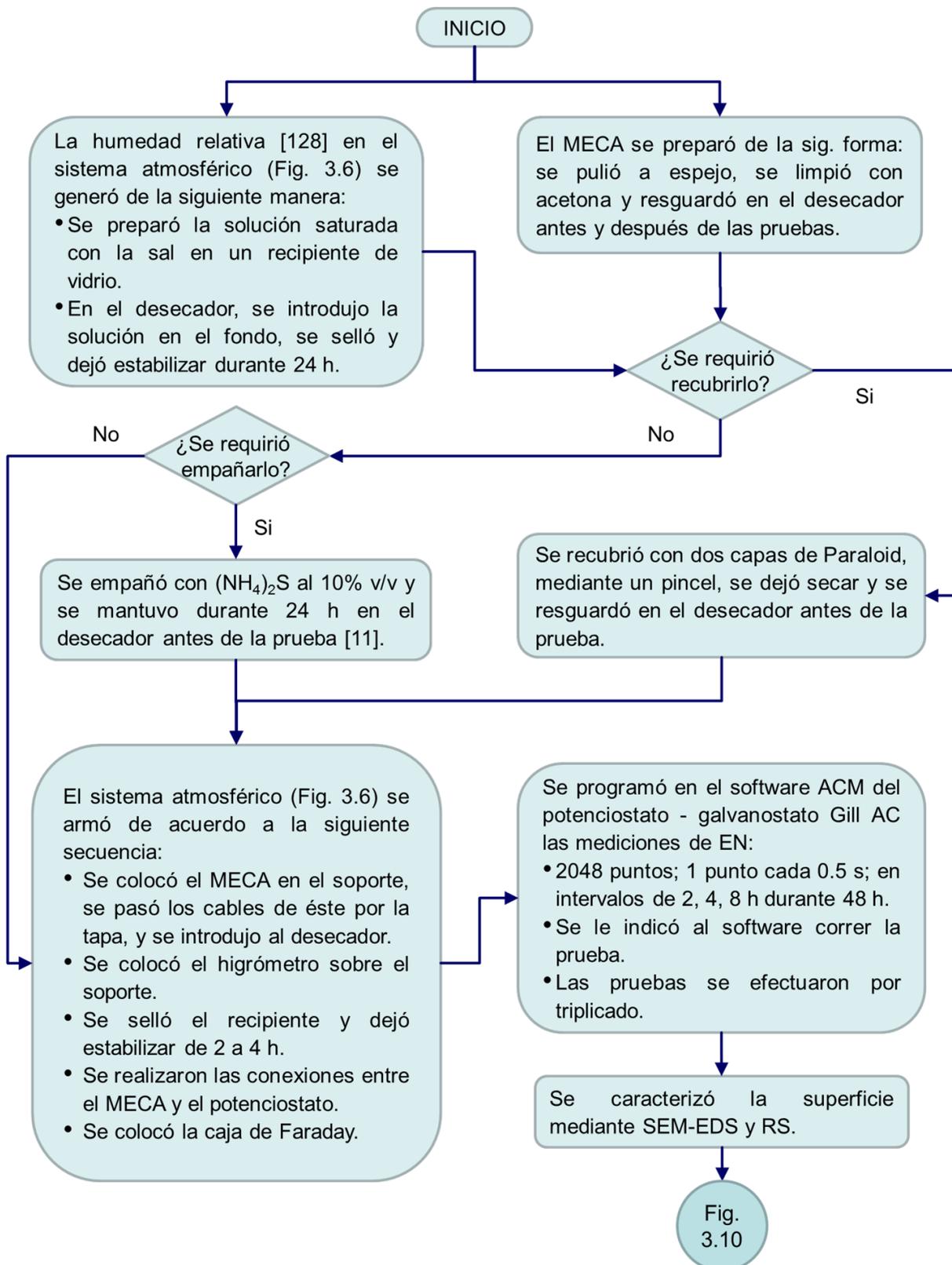


Figura 3.8. Diagrama de flujo de las mediciones electroquímicas atmosféricas

Fuente: Elaboración propia

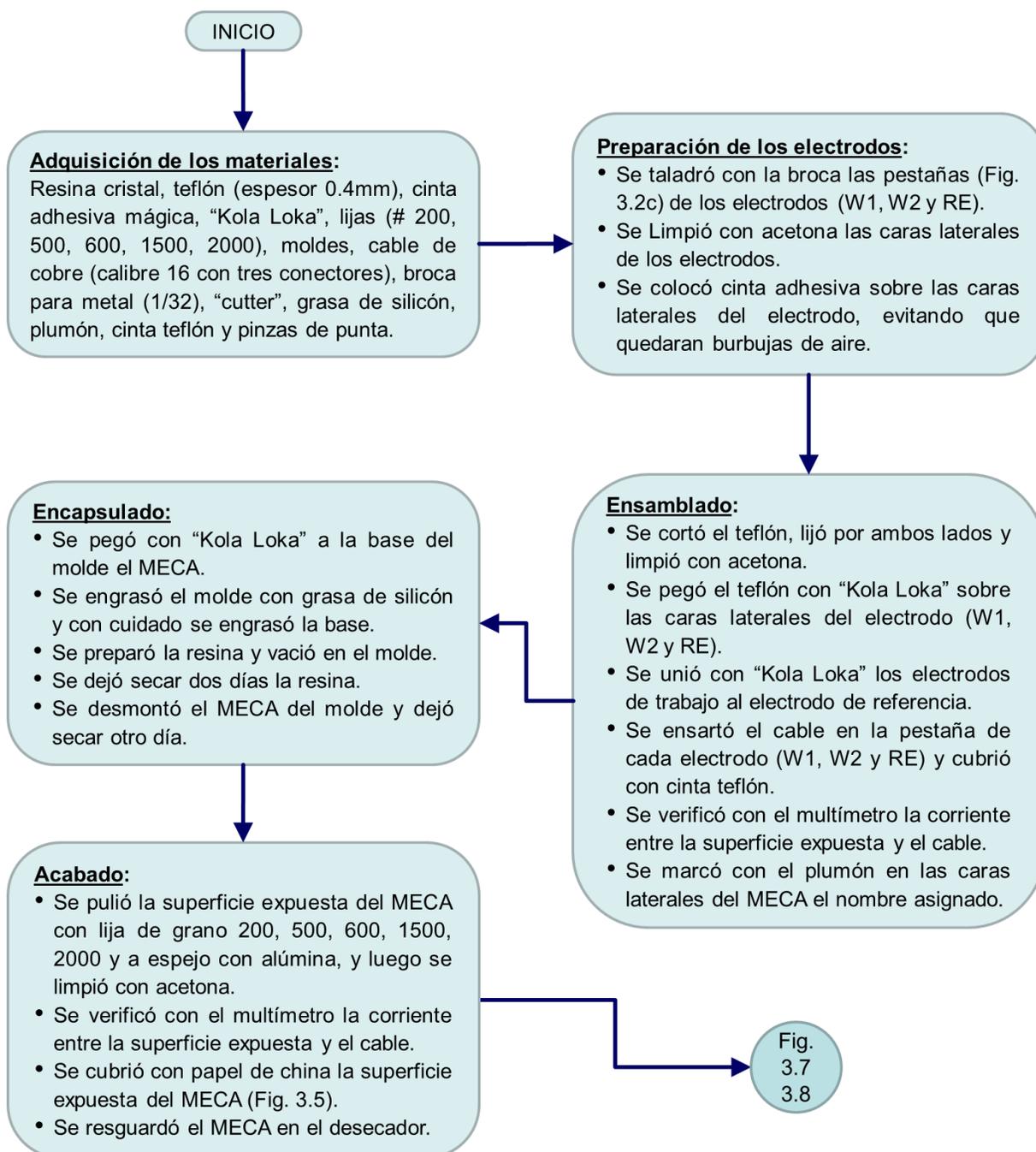


Figura 3.9. Diagrama de flujo de la construcción del medidor de corrosión atmosférica (MECA)

Fuente: Elaboración propia

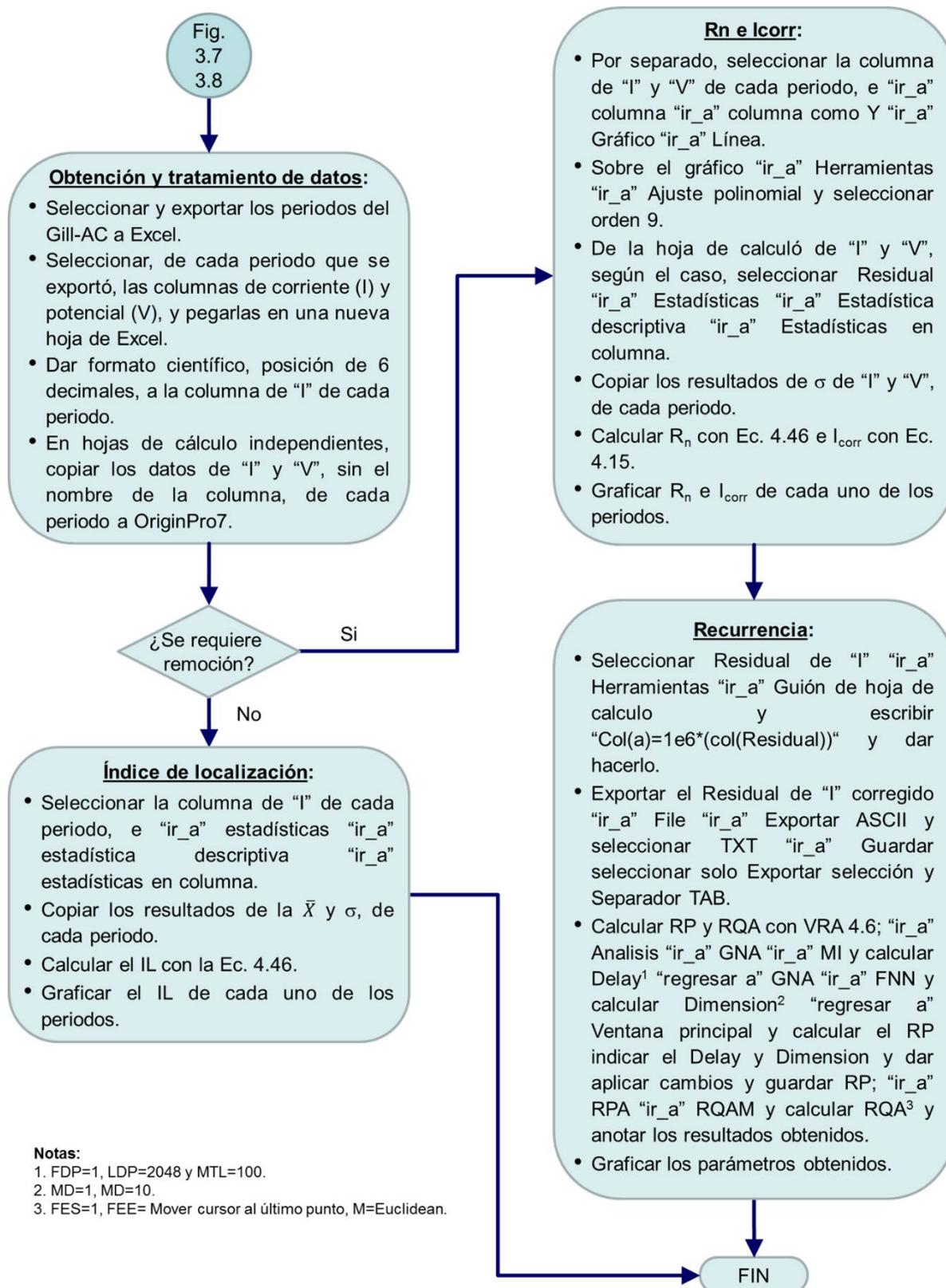


Figura 3.10. Diagrama de flujo de la metodología de análisis de EN: estadístico y recurrencia

Fuente: Elaboración propia

3.6 Caracterización Morfológica y de Composición Química

La morfología y composición química de las aleaciones Ag9, Ag8 y Ag7, así como la de los productos de corrosión formados en las placas fueron analizados mediante SEM-EDS y RS. Dicho lo anterior, SEM-EDS de las aleaciones se realizó con un equipo JEOL JSM-5900 (NeoScope™) a una magnificación de 90x, 250x y 750x y con una energía aproximada de 20 kV; mientras que la de los productos de corrosión fue con un TM3030⁸⁵ (Hitachi) a una magnificación de 500x – 2500x y con una energía aproximada de 15 kV. Se llevaron a cabo tres mediciones por muestra a temperatura ambiente.

Para la RS se usó un espectrómetro i-Raman® Ex (B&WTEK) con un láser de 1064 nm y una resolución de 9.5 cm⁻¹ en un rango de 175-2500 cm⁻¹, y acoplado a un microscopio óptico BAC151B⁸⁶ (B&WTEK) con objetivos de 20x, 50x, 80x y 100x. Las mediciones se realizaron usando el objetivo 20x con un tamaño de “spot” del láser de 105 μm. La potencia del láser se ajustó al 10% y el tiempo de adquisición de los datos fue de 1 a 3 segundos. Se llevaron a cabo entre cinco y ocho mediciones distribuidas por la superficie de cada muestra a temperatura ambiente.

En cuanto a la caracterización del recubrimiento, ésta se realizó por medio de un SEM-EDS JCM-6000 Plus (NeoScope™) a una magnificación de 1500x – 3000x y con una energía aproximada de 15 kV.

⁸⁵ Equipado con un detector de electrones secundarios (formación de imágenes), electrones retrodispersados (formación de imágenes) y rayos X (SDD-Bruker, análisis elemental). También incluye un aumento óptico en un rango de 5X a 60, 000X y un aumento digital de 2x y 4x adicional.

⁸⁶ Sistema de micro muestreo de video Raman.

Capítulo 4: Resultados y Discusión

4.1 Mecanismos de Corrosión -o Empañamiento- Propuestos para las Aleaciones de Plata en Sulfuros

Conforme a la revisión de la literatura ([Sección 2.5](#)), a continuación, se presentan los mecanismos propuestos con los cuales se busca explicar el proceso de empañamiento de las aleaciones de plata en presencia de sulfuros; y mediante el empleo en conjunto de EIS, EN, SEM-EDS y RS se pretende analizar y confirmar dichos mecanismos.

4.1.1 Mecanismo de Corrosión Acuosa

Con respecto al mecanismo de corrosión de las aleaciones de Ag-Cu en sulfuros, éste se puede explicar mediante los siguientes pasos [42]. El primer paso son las reacciones catódicas de reducción del agua en medio sin aire (Ec. 2.2) o del oxígeno (Ec. 2.4), y las anódicas de la plata (Ec. 2.6) y el cobre (Ec. 2.11), según [26, 28, 29]:

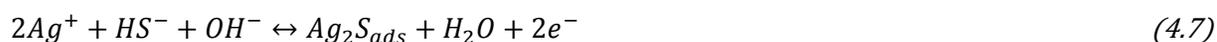
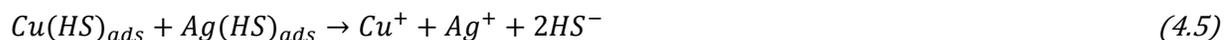
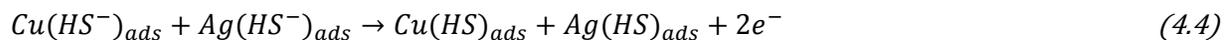


El ion sulfuro de hidrógeno es debido a la disociación en el agua del $(NH_4)_2S$ (Ec. 4.1 y 4.2) de acuerdo con [28, 98, 133]:

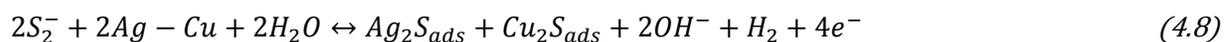


En el segundo paso, el HS^- (Ec. 4.2) reacciona con el cobre metálico (Ec. 2.11) y la plata (Ec. 2.6) con una transferencia de dos electrones para formar los precursores adsorbidos (Ec. 4.3 y 4.4), como son el $Cu(HS)_{ads}$ y $Ag(HS)_{ads}$, respectivamente. Durante el tercer paso se lleva a cabo la disociación de los precursores adsorbidos (Ec. 4.5). Finalmente, la disolución

sobre la superficie del sustrato metálico de la plata y el cobre se produce mediante una transferencia de dos electrones para formar Cu_2S (Ec. 4.6) [28, 29] y Ag_2S (Ec. 4.7) [6, 26] de la siguiente manera:



Por lo tanto, las reacciones generales en un medio sin aire (Ec. 4.8) o con aire (Ec. 4.9) son:



4.1.2 Mecanismo de Corrosión Atmosférica

En cuanto al proceso de empañamiento atmosférico de las aleaciones de plata, éste se puede expresar mediante tres etapas (inicial, intermedia y final), propuestas por Leygraf et al. [36].

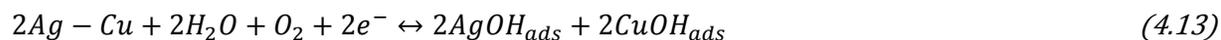
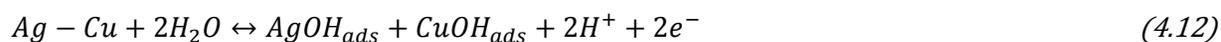
En la etapa inicial, como primer paso se puede llevar a cabo la hidroxilación de la superficie de la aleación Ag-Cu, con la unión del agua (Ec. 2.2)⁸⁷ a la superficie limpia (Ec. 4.10) [29] y (Ec. 4.11) [26], mediante las reacciones anódicas de la plata (Ec. 2.6) y el cobre (Ec. 2.11), y la reacción catódica del agua en presencia de O_2 (Ec. 2.4):



⁸⁷ El agua se puede unir a los metales de transición ya sea en su forma molecular o disociada. En el primer caso, la unión es mediante el átomo de oxígeno al metal u otro compuesto (p. ej., óxido o polvo) en la superficie con carga positiva, y la disociación del agua es mediante la formación de enlaces metal-oxígeno o metal-hidroxilo. Así, su adsorción se explica mediante el modelo ácido-base de Lewis en donde el agua actúa como una base y el metal como un ácido.



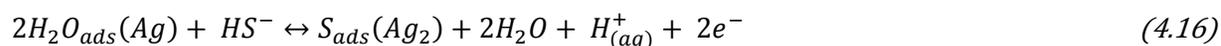
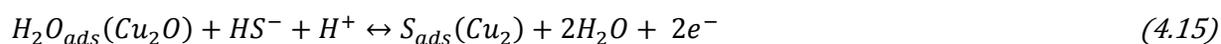
Así, las reacciones generales en un medio sin aire (Ec. 4.12) o con aire (Ec. 4.13) son:



Por consiguiente, se forman los grupos hidroxilos superficiales CuOH (Ec. 4.10) y AgOH (Ec. 4.11), los cuales actúan como sitios para una mayor absorción del agua mediante los enlaces de hidrógeno, dando origen así a la formación de las monocapas de agua sobre la superficie de la aleación. La formación de tales capas es favorecida en los límites de grano, pero también depende de la humedad relativa, el tiempo de exposición y la naturaleza del sustrato (porosidad, rugosidad), así a una HR del 40% hay de manera aproximada dos monocapas y a 90% hay diez monocapas -una fase de cuasisolución acuosa- sobre la superficie [36]. Es necesario resaltar que debido a que en condiciones estándar de presión y temperatura el cobre forma óxidos, la absorción del agua en el cobre (Ec. 4.14) se llevaría a cabo sobre una capa de Cu₂O (Ec. 2.23) en donde la adsorción de OH⁻ (Ec. 4.10) es la primera etapa en la formación del Cu₂O, sin embargo, la plata no forma óxidos (Ag₂O), debido a que el oxígeno molecular o atómico es quimisorbido en la superficie [13].



Durante la etapa intermedia, el H₂S y otros gases y partículas, se pueden depositar sobre la capa de agua formada, donde ésta los absorbe e hidroliza (Ec. 2.20) cambiando así su composición química, dicha capa también permite que el ión HS⁻ se difunda a la interfase metálica para que pueda reaccionar con los iones de la plata (Ec. 2.6) y el Cu₂O (Ec. 2.23) de la aleación. Por consiguiente, la disolución de las aleaciones de Ag-Cu se puede explicar mediante las siguientes reacciones [26]:



Así la interacción entre las moléculas de agua y los iones sobre la superficie (Ec. 4.15 y 4.16) pueden conducir a la precipitación y formación de conglomerados de Cu_2S y Ag_2S , y debido al transporte de cationes a través de éstos, así como de los aniones en la superficie del metal también se pueden formar nuevos conglomerados, y además nuevos núcleos⁸⁸ a partir de los cuales puede ocurrir la formación espontánea del Cu_2S y Ag_2S , entonces éstos se pueden precipitar y formar nuevos conglomerados.

Finalmente, debido a las condiciones de humedad, la porosidad y conductividad eléctrica del Cu_2S ($3.8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [134] y del Ag_2S ($6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [135], la precipitación y nucleación puede ser un proceso continuo que con el tiempo (días, meses o años) cubren toda la superficie expuesta e incrementan su espesor, formando así la capa de productos de corrosión o pátina⁸⁹ característica en los objetos de plata, color gris-negro, la cual puede ser adherente o no adherente y estar formada por varias capas (láminas) [136].

4.2 Caracterización de SEM-EDS

4.2.1 Aleaciones de Plata

Hay que resaltar que mediante un análisis de SEM se verificó la estructura y composición de las placas de plata que se utilizaron durante el proyecto de investigación. Por consiguiente, las imágenes y los resultados de la composición química del mapeo de 10 puntos en las placas, revelan que la estructura de las aleaciones de plata corresponde con la que presentan los objetos históricos de plata [51] (Fig. 2.1). Así mismo, en la Ag9 (Fig. 4.1a) se puede observar que la fase beta de Ag está presente en una mayor proporción (Fig. 4.1b) de ahí que no se formó el microconstituyente eutéctico, y la fase alfa de Cu se limita solo a pequeñas dendritas en la matriz; caso contrario se puede observar en la Ag8 (Fig. 4.2a) donde

⁸⁸ La nucleación se ve favorecida por la heterogeneidad de la superficie, y en particular por los defectos del estado sólido, los cuales que pueden actuar como sitios de nucleación.

⁸⁹ Activa o vil.

la estructura alfa de Ag está presente como dendritas y el relleno a su alrededor corresponde al microconstituyente eutéctico (Fig. 4.2b); por último, la Ag7 (Fig. 4.3a) presenta una estructura eutéctica con una mayor proporción de microconstituyente ($\alpha + \beta$) eutéctico (Fig. 4.3b) y la fase alfa está en menor proporción. Además, la microestructura dendrítica es debida a la diferencia en los puntos de fusión de la Ag (961.8 °C) y el Cu (1084.62 °C), lo que influye en la solubilidad del cobre en la plata, la cual es de 8 a 10% en peso a 780°C (temperatura eutéctica) y a temperatura ambiente.

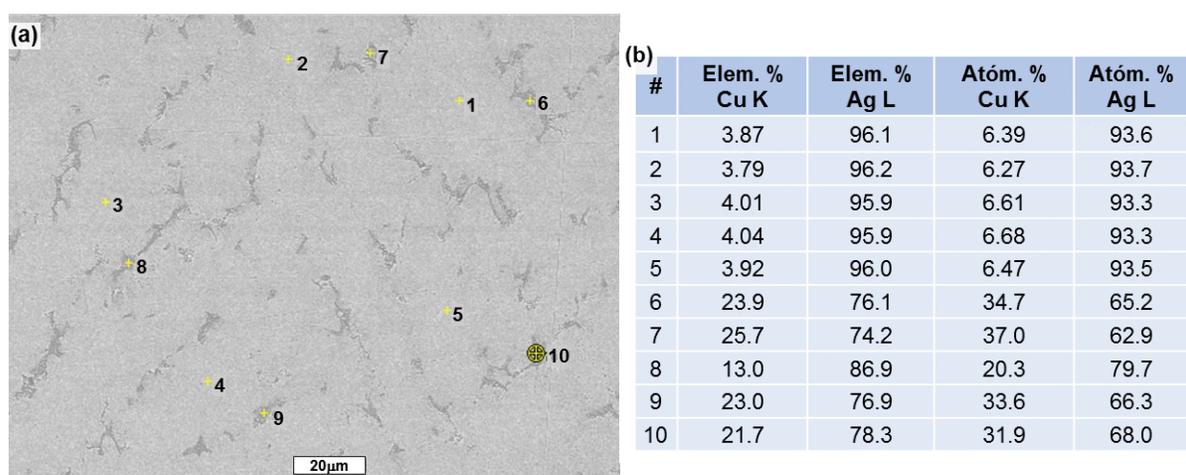


Figura 4.1. Imagen SEM de una placa de Ag9 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 10 puntos

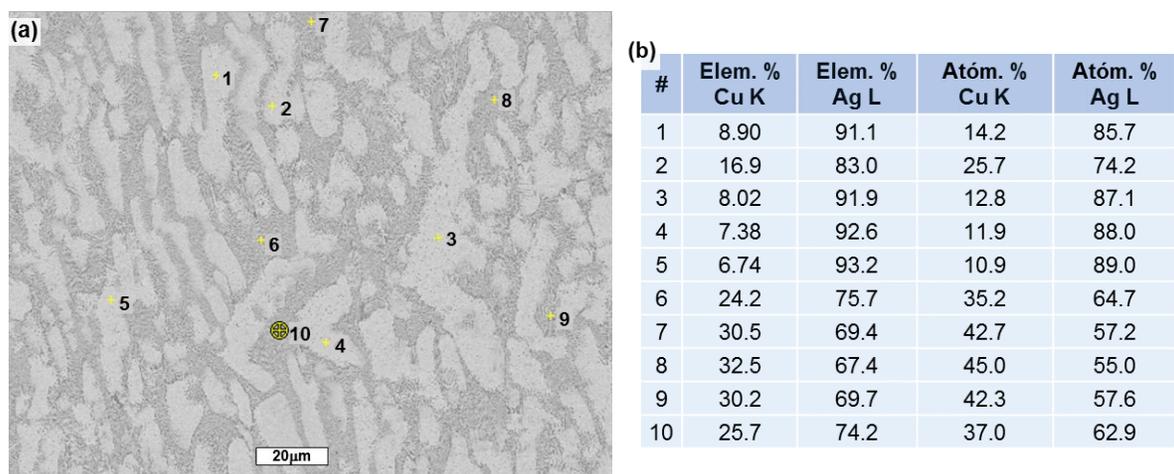


Figura 4.2. Imagen SEM de una placa de Ag8 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 10 puntos

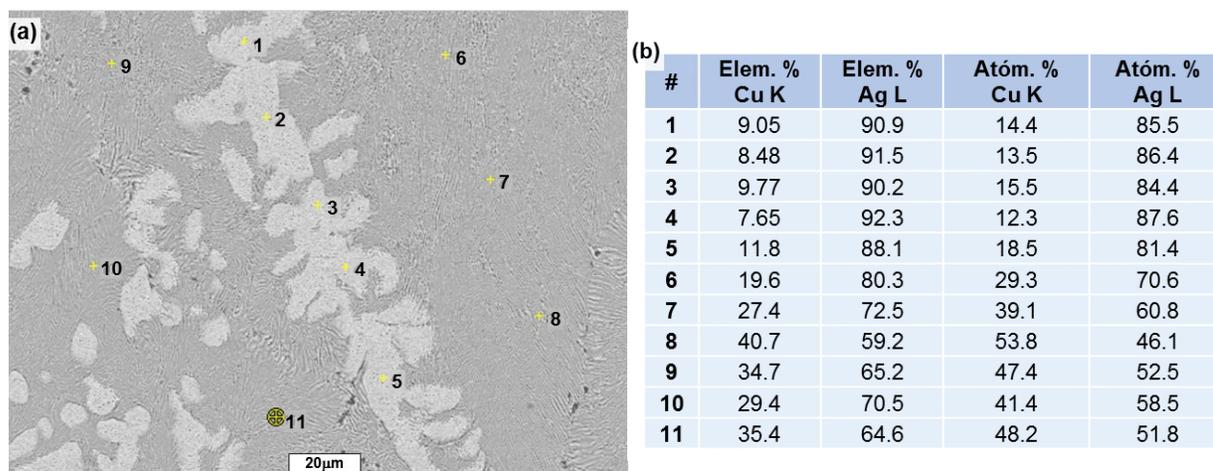


Figura 4.3. Imagen SEM de una placa de Ag7 (a) y (b) su análisis químico del mapeo de 11 puntos

4.2.2 Medio Acuoso

En cuanto a los resultados de SEM de las aleaciones de plata antes de ser expuestas al $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se muestran en las [Fig. 4.4a, 4.4b y 4.4c](#), y se confirma la estructura dendrítica -presencia de islas de cobre- de la Ag9, Ag8 y Ag7, y como antes se mencionó ([Sección 4.2.1](#)), que es una característica común de las aleaciones de Ag-Cu debido a la baja miscibilidad de la plata con el cobre. Por otra parte, en las Fig. [4.5a, 4.6a y 4.7a](#) de las aleaciones de plata expuestas durante 120 minutos, se muestra evidencia sobre la superficie del proceso de corrosión debido al S; también se puede observar un ataque localizado de manera particular en las aleaciones con un menor contenido de cobre (Fig. [4.5a](#) y [4.6a](#)), además con una superficie heterogénea y porosa. Así mismo, debido a que el S promueve la disolución anódica del Cu [27, 29], el empañamiento de las aleaciones de plata puede empezar como un ataque localizado al cobre (Ec. 4.6) en la interfase metal-electrolito, mientras la plata se desempeña como un cátodo. Como se muestra en las Fig. [4.5c, 4.5d, 4.6c, 4.6d, 4.7c y 4.7d](#), el crecimiento de la capa de empañamiento fue gobernado por la presencia del sulfuro, así como por el contenido de cobre en la aleación. Al principio del proceso, solo se puede formar Cu_2S (Ec. 4.6), mientras que el Ag_2S (Ec. 4.7) aparece más tarde, lo cual es porque según sus

potenciales redox ([Apéndice A](#)) el cobre es más susceptible a oxidarse que la plata y por su fuerte enlace con el S, además se encontró que el Cu_2S y Ag_2S [43] están en mayor proporción en la Ag8 y Ag7 en comparación con la Ag9.

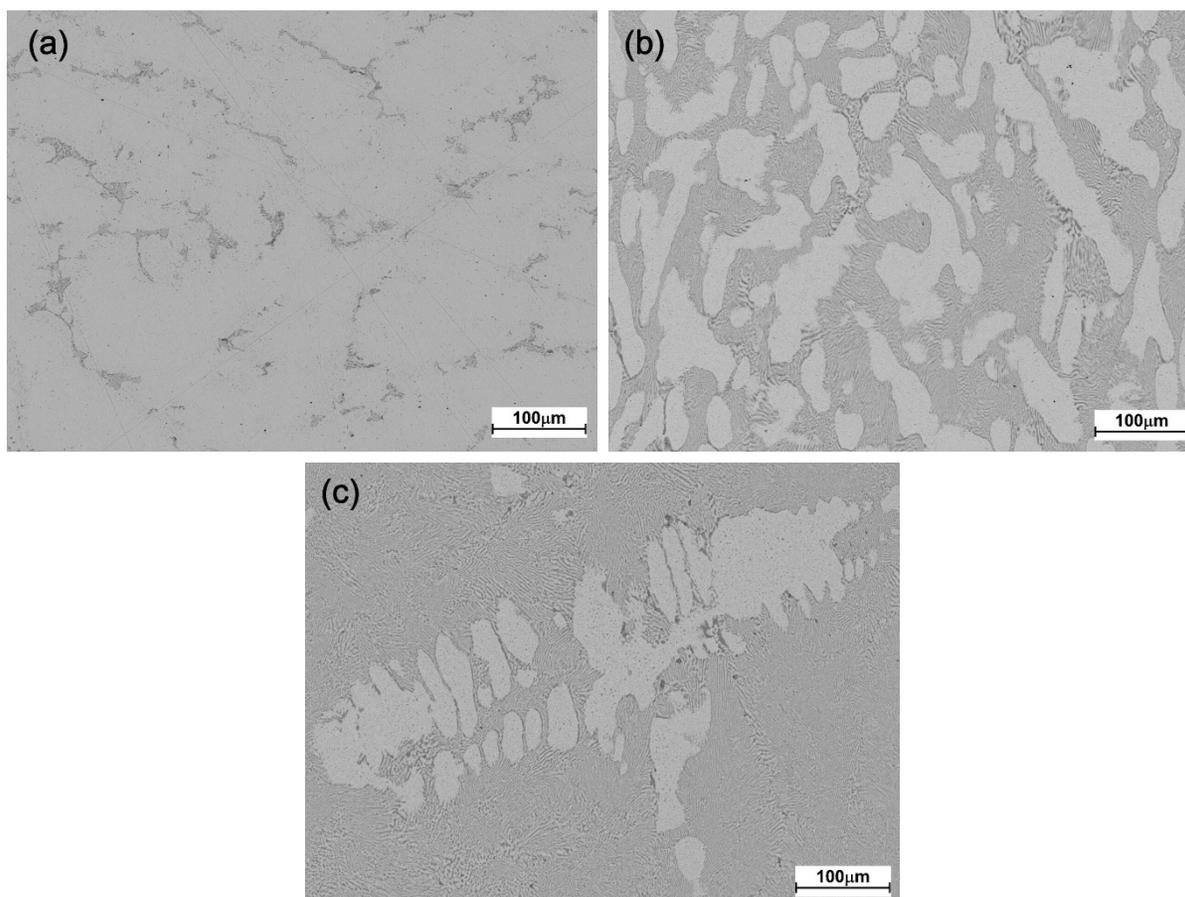


Figura 4.4. Imágenes SEM sin empañar (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7

En el análisis de la superficie en las aleaciones de plata se detectó Cu, Ag y S como componentes principales de la capa de empañamiento, y el contenido de plata y cobre correspondieron con la composición esperada para cada una de las aleaciones estudiadas. En las Fig. [4.5b-4.5d](#), [4.6b-4.6d](#) y [4.7b-4.7d](#) se muestran los resultados de EDS de la distribución elemental sobre la superficie de las aleaciones de plata expuestas durante 120 minutos, en las que se observa que el S se depositó de manera preferente sobre el Cu en la Ag9 ([Fig. 4.5d](#)) y la Ag8 ([Fig. 4.6d](#)) en comparación con la Ag7 ([Fig. 4.7d](#)), lo cual se puede

distinguir de manera clara en las islas del cobre. De ahí que, el enriquecimiento del cobre [19, 50, 51] en la superficie metálica se puede deber a la fuerte afinidad que existe entre el S y el Cu (Ec. 4.6) [27, 29]. La distribución del S sobre la superficie de las tres aleaciones fue más homogénea en la Ag7 (Fig. 4.7d) y lo que se puede asociar con una corrosión uniforme, tal distribución puede ser debida de manera principal al microconstituyente eutéctico que forman el cobre y la plata y la afinidad de ambos por el S [26, 27, 29]. Por lo tanto, se puede interpretar que tales resultados muestran un mecanismo de corrosión mixta en las aleaciones de plata, corrosión uniforme para la Ag7 y corrosión localizada para la Ag9 y la Ag8.

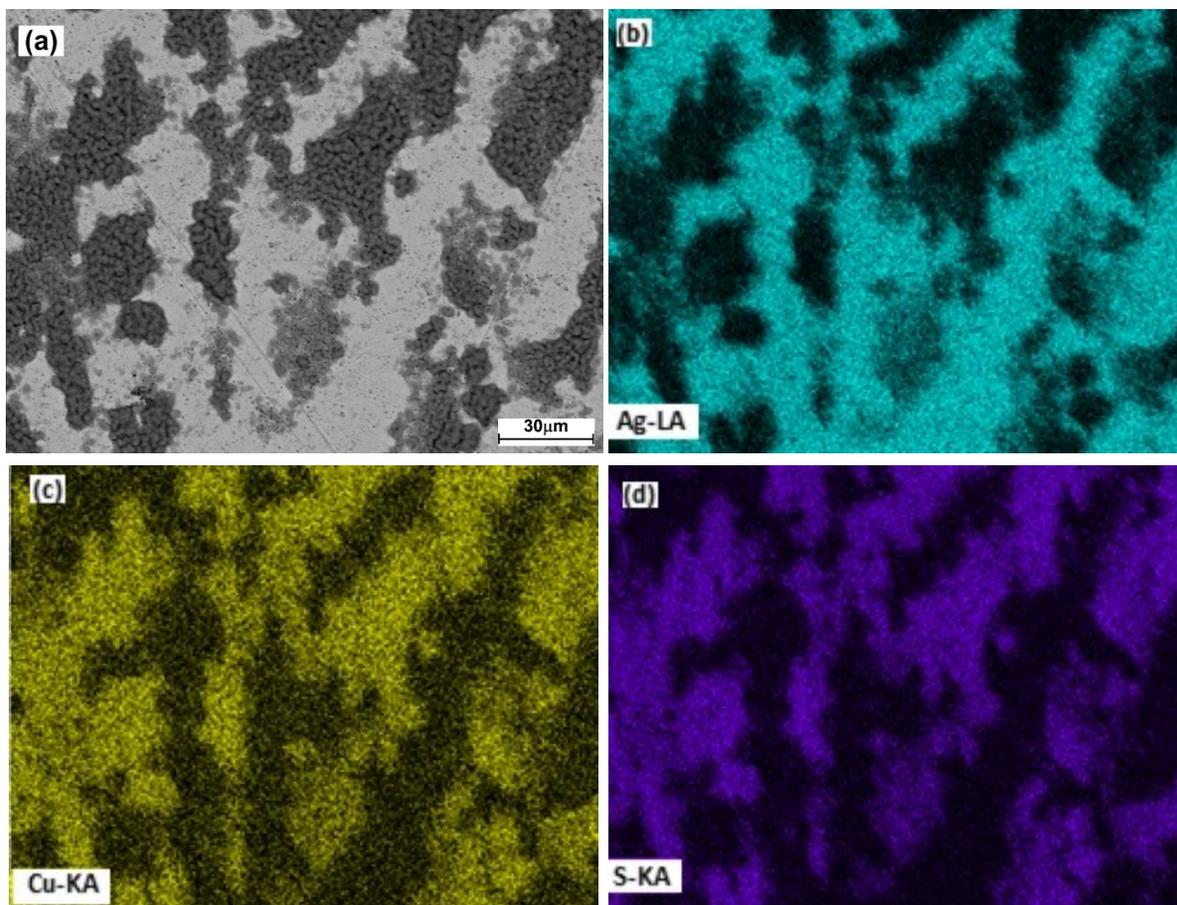


Figura 4.5. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 expuesta durante 120 min en una solución de (NH $_4$) $_2$ S

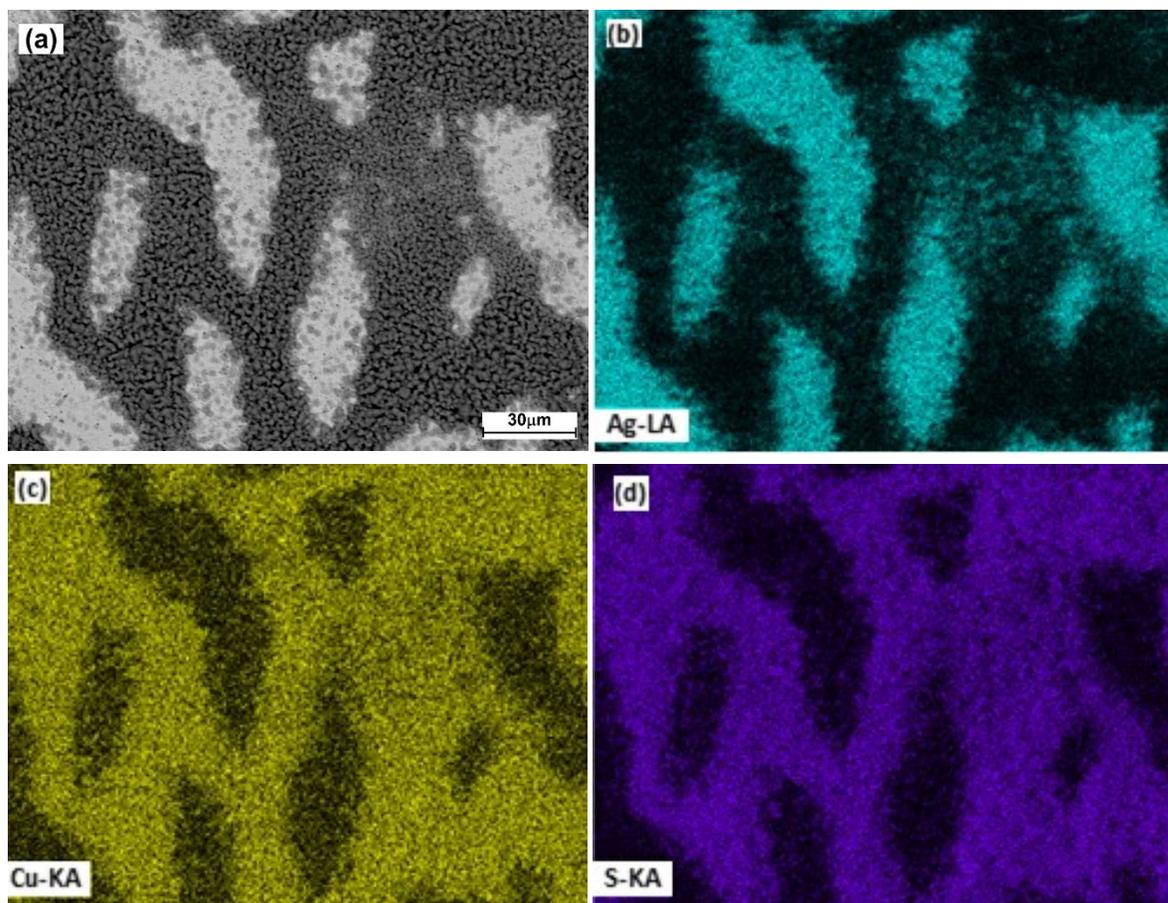


Figura 4.6. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 expuesta durante 120 min en una solución de (NH₄)₂S

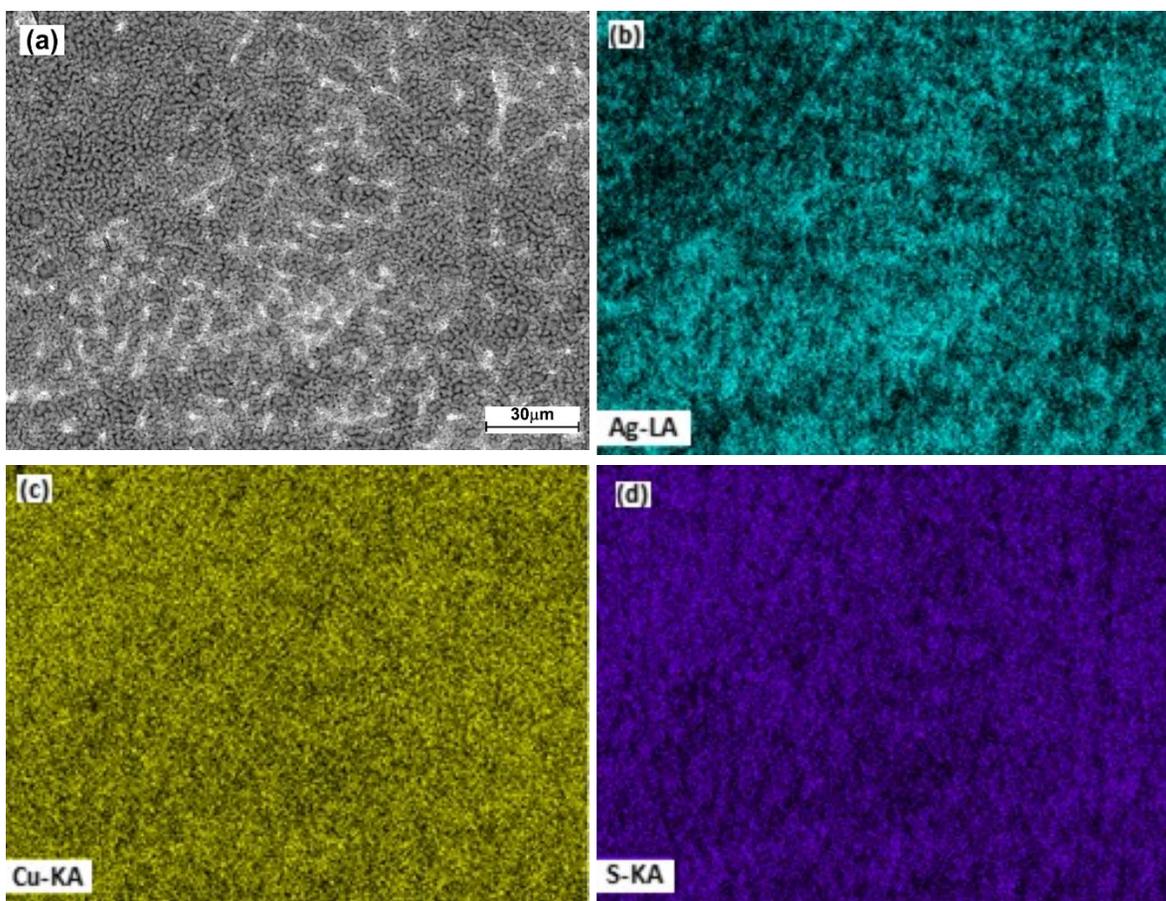


Figura 4.7. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 expuesta durante 120 min en una solución de (NH $_4$) $_2$ S

4.2.3 Medio Atmosférico

Con respecto a los resultados de SEM de las aleaciones de plata expuestas a diferentes humedades (40% y 90%) durante 48 h y empañadas con (NH $_4$) $_2$ S, se muestran en las Fig. [4.8](#), [4.9](#) y [4.10](#) que a 40% HR la nucleación y crecimiento del S que se originó de manera principal sobre las islas de Cu se detuvo, el caso contrario se observa en las Fig. [4.11](#), [4.12](#) y [4.13](#) donde a 90% HR, el agua promovió (Ec. 4.15 y 4.16) una distribución más homogénea del S tanto para la Ag como para el Cu. Además, también se puede apreciar de manera minuciosa que en los bordes de las islas de Cu se pudo iniciar la nucleación y formación del Ag $_2$ S, a veces acompañado de jalpatita (Ag $_3$ CuS $_2$) [19, 21], la cual se considera como un precursor para su formación, y su crecimiento es favorecido en las regiones donde el

Cu_2S se encuentra en una alta concentración [19]. De ahí que, en aleaciones con menor contenido de cobre (Ag9 y Ag8) el Cu_2S se puede formar primero -1^{er} capa-, mediante disolución selectiva, y luego en una etapa posterior en los bordes de grano del cobre precipitado el Ag_2S que inicia su nucleación y crecimiento -2^a capa-. Ahora bien, en aleaciones con mayor contenido de cobre (Ag7) y debido al microconstituyente eutéctico -que forman el cobre y la plata- el Cu_2S y Ag_2S se pueden formar de manera alternada. Por consiguiente, la capa de empañamiento de las aleaciones de plata puede estar formada por dos capas (o láminas) [92, 136] heterogéneas de Ag_2S y Cu_2S , las cuales con el tiempo se pueden desprender de la superficie y romper, y donde la cantidad de tales productos van a depender de la composición de la aleación [43].

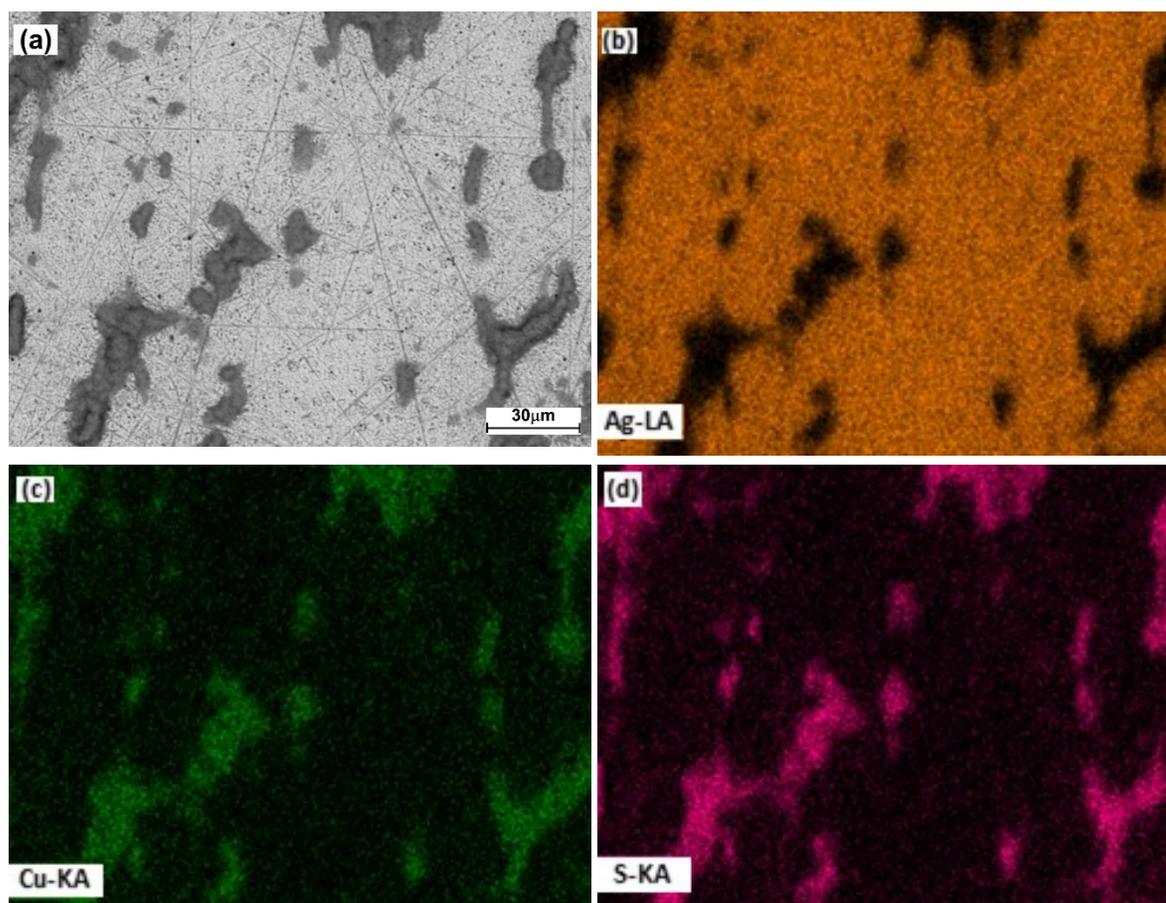


Figura 4.8. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 40% HR

Por último, en el análisis EDS se detectó que en las aleaciones de plata con un alto contenido de cobre la concentración superficial (% atómico) de la Ag disminuyó de manera notable mientras que la del Cu, O y S se incrementó de manera considerable; cabe mencionar que la presencia del O puede ser debida a la formación del óxido de cobre (Ec. 2.23).

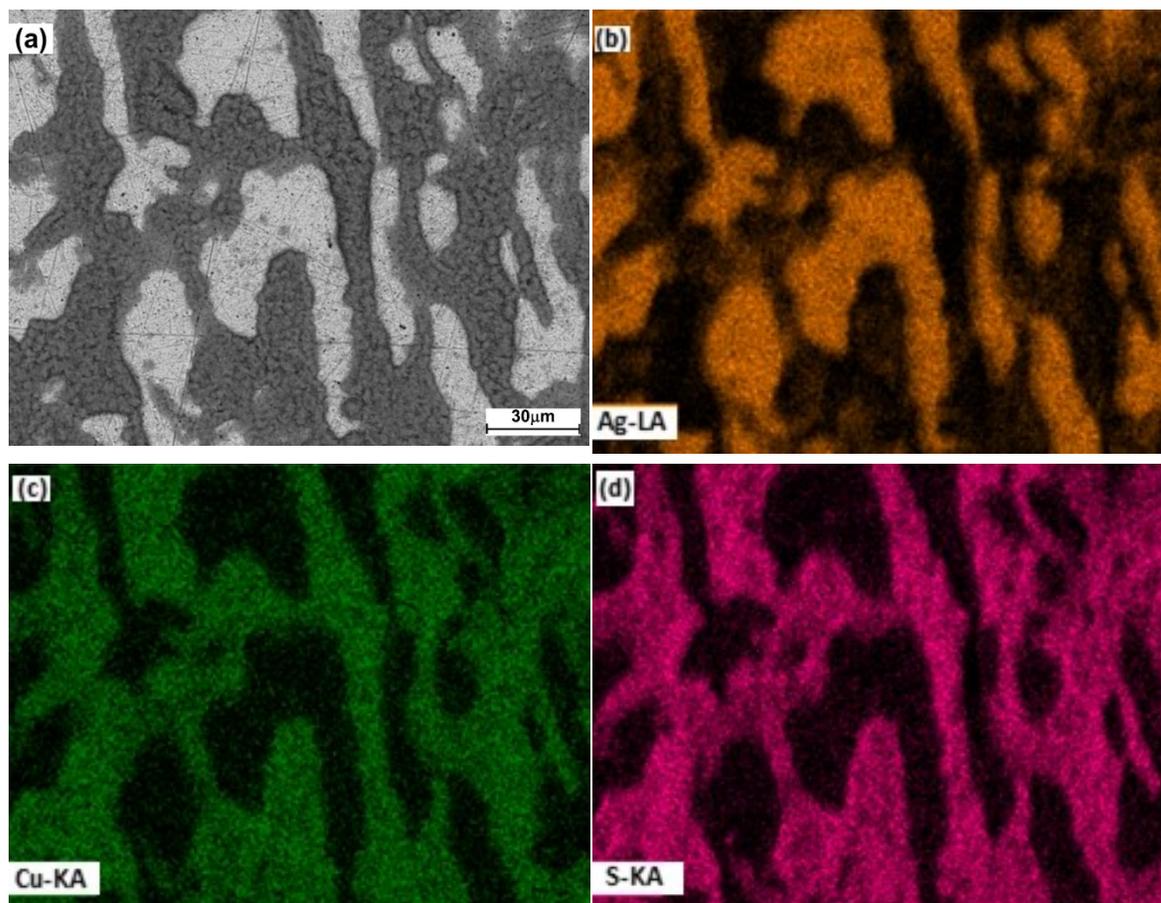


Figura 4.9. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 40% HR

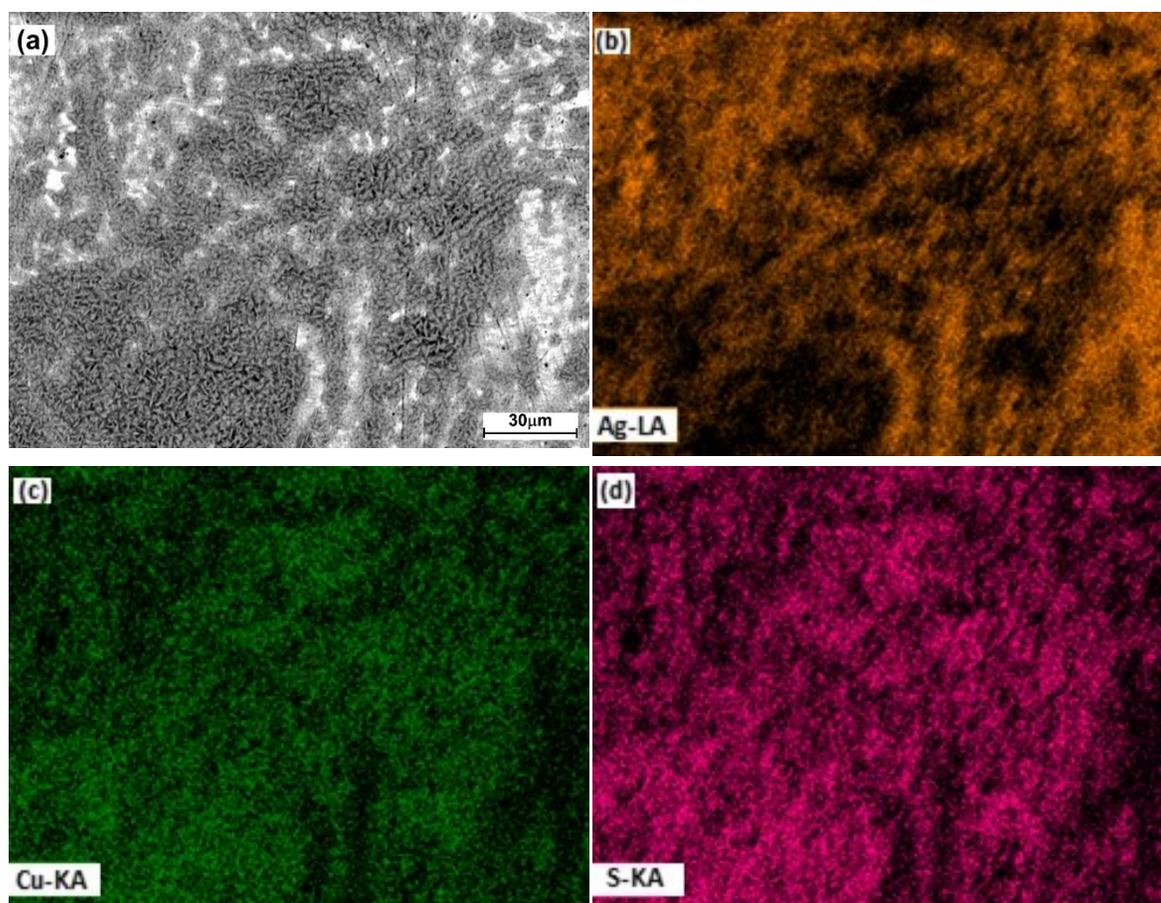


Figura 4.10. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 40% HR

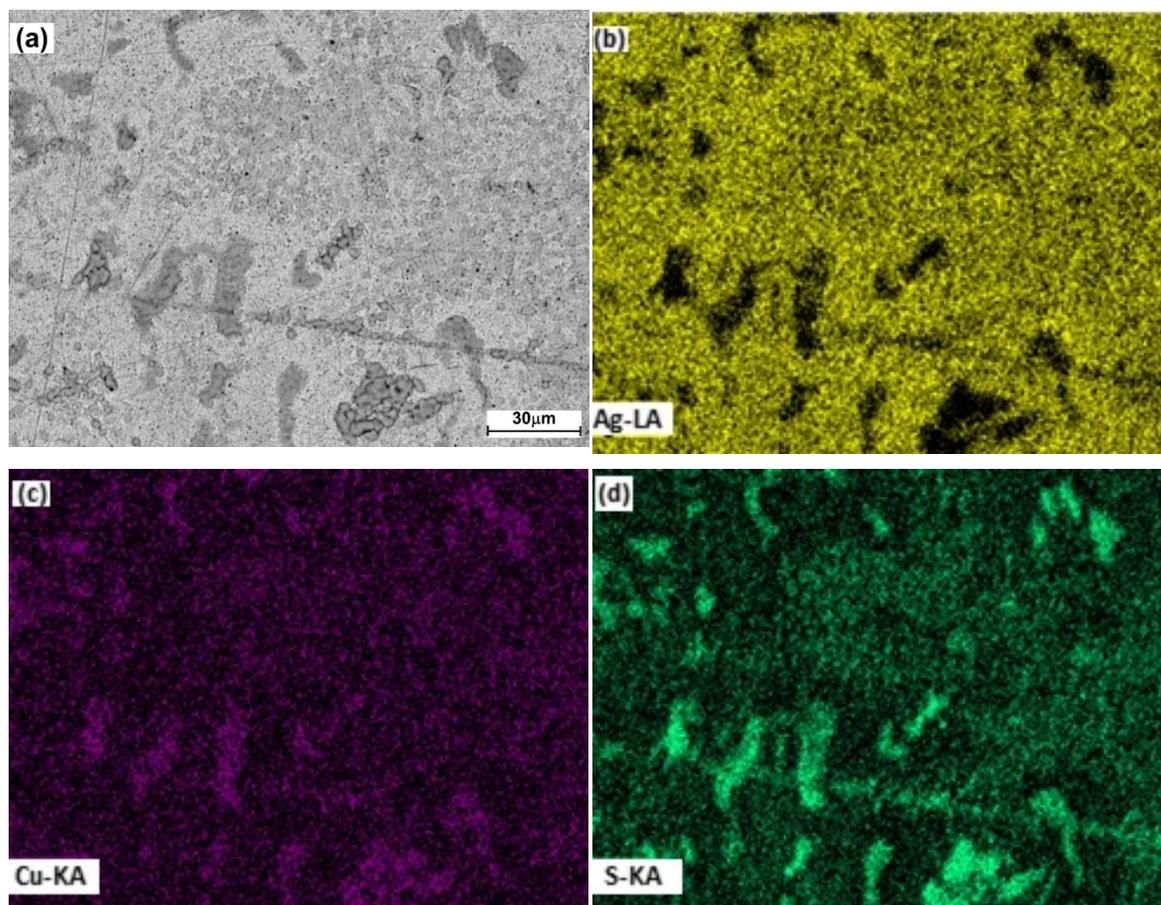


Figura 4.11. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag9 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 90% HR

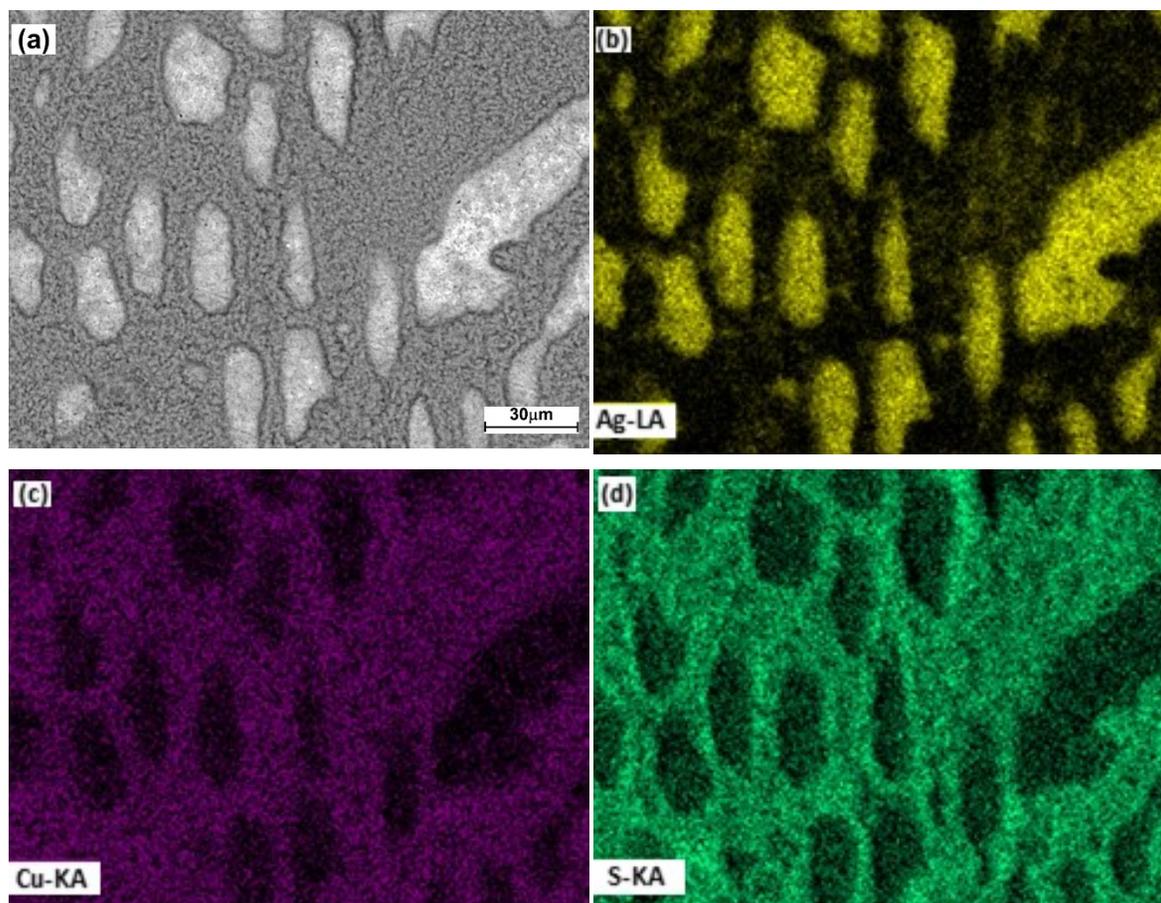


Figura 4.12. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag8 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 90% HR

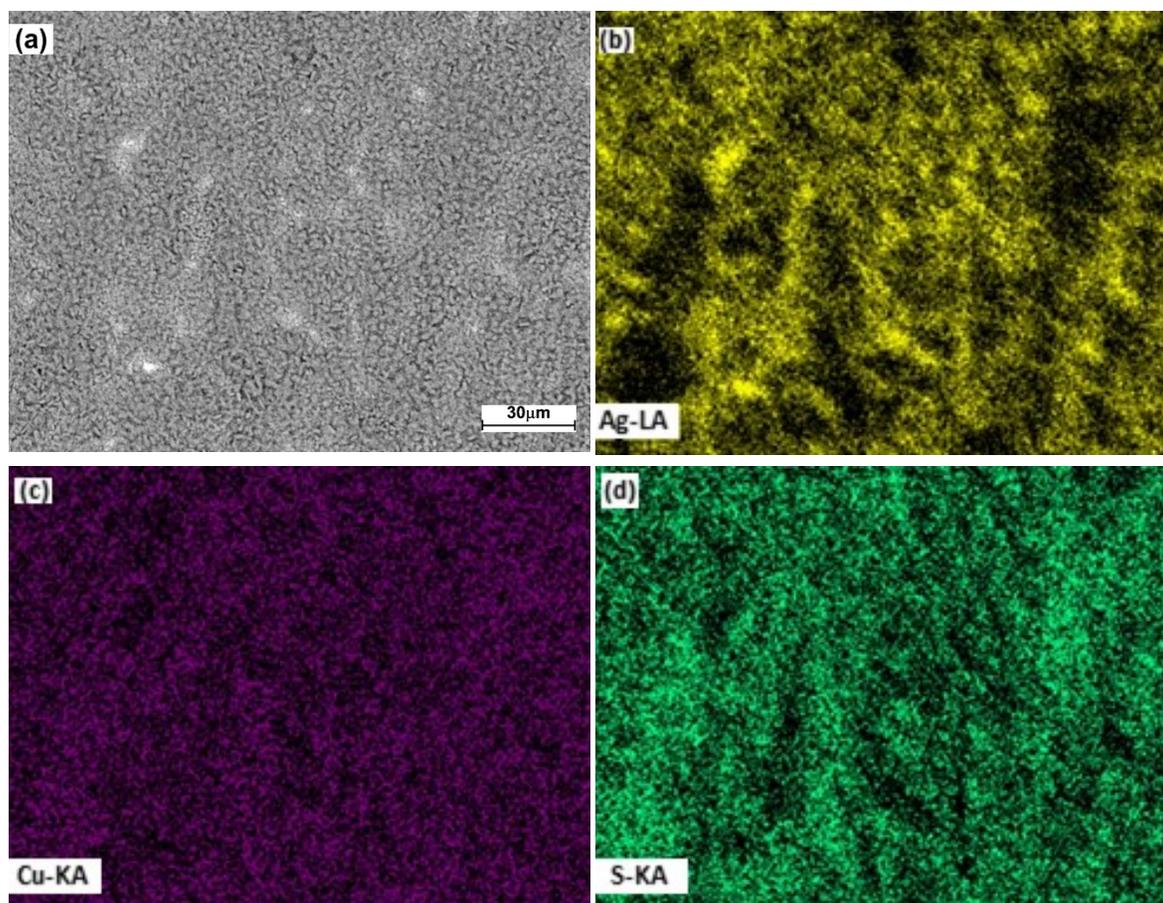


Figura 4.13. Imagen (a) SEM y mapeos EDS (b) Ag-L α , (c) Cu-K α y (d) S-K de Ag7 empañada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y expuesta durante 48 h a 90% HR

4.3 Caracterización de Espectroscopía Raman (RS)

En relación con los resultados de RS en la [Tabla 4.1](#) se muestran los valores de las bandas Raman de referencia relacionados con los posibles productos de corrosión de Ag y Cu, mientras que en las Fig. [4.14a](#), [4.14b](#) y [4.14c](#) se pueden observar los espectros Raman de Ag9, Ag8 y Ag7 después de ser expuestas al $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, respectivamente.

Hay que mencionar que una de las características que distinguen a los compuestos de sulfuros mixtos del sistema pseudo-binario $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$, es que los espectros Raman presentan bandas específicas por debajo de los 500 cm^{-1} ([Tabla 4.1](#)), debido a su enlace metal-azufre. Además, la molécula del metal-S-metal es no lineal, triatómica y tiene tres modos de vibración

de tensión el asimétrico, de flexión de tijera y el simétrico [21, 112], de los tres solo el último es activo en el espectro Raman ([Apéndice B.2](#)). También se observa ([Tabla 4.1](#)) que las bandas Raman de la Ag están en un rango de 100 cm^{-1} - 290 cm^{-1} mientras que las del Cu de 200 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , en otras palabras, las moléculas de los compuestos del cobre requieren de más energía para vibrar y dispersar el haz de luz ([Apéndice B.2](#)).

Tabla 4.1. Asignación de bandas de los espectros Raman de referencia de plata y cobre

Mineral	Compuesto de referencia	Desplazamiento Raman (número de onda/ cm^{-1})	Enlace molecular y modo de vibración
Plata	Ag ⁺	93, 147	Ag, tensión simétrica
Acantita	Ag ₂ S [112, 113]	93, 147 188, 243, 273	Ag-S-Ag, tensión simétrica
Jalpaíta	Ag ₃ CuS ₂ [21]	258	Ag-S-Cu, tensión simétrica
Calcocita	Cu ₂ S [21, 137]	217, 282, 300, 392	Cu-S-Cu, tensión simétrica
Covellina	CuS [21, 137]	265, 290, 471, 474	Cu-S, tensión simétrica
Mckinstryíta	(Ag,Cu) ₂ S [21]	260	Ag-S-Cu, tensión simétrica
Stromeyerita	CuAgS [21]	266, 276, 280, 285	Ag-S-Cu, tensión simétrica

Dicho lo anterior se puede observar que los productos de corrosión en los espectros Raman de Ag9 ([Fig. 4.14a](#)), Ag8 ([Fig. 4.14b](#)) y Ag7 ([Fig. 4.14c](#)) presentan dos bandas características, la primera asociada al modo de vibración de la estructura del catión Ag⁺ ($\sim 90\text{ cm}^{-1}$) [112, 113], tal desplazamiento hacia valores más bajos se debe a la presencia del Cu en las aleaciones [21], y la segunda al modo de vibración ($\sim 180\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1}) de los compuestos mixtos de sulfuro ([Tabla 4.1](#)). También se analizó Ag casi pura (98 %) ([Fig. 4.15a](#)) y Cu casi puro (99 %) ([Fig. 4.15b](#)). Con respecto a la Ag se observan ([Fig. 4.15a](#)) dos bandas, la primera (130 cm^{-1} a 380 cm^{-1})⁹⁰ [112] asociada al Ag₂S, si bien por ser una molécula triatómica⁹¹ se deberían de observar sus tres bandas características (175 cm^{-1} , 227 cm^{-1} y 274 cm^{-1}) pero debido al bajo grado de cristalización del Ag₂S se forma una sola banda ancha; la

⁹⁰ Bandas por encima de los 400 cm^{-1} son debidas a la foto descomposición del Ag₂S, p. ej., 490 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} y 1435 cm^{-1} .

⁹¹ Son moléculas compuestas por tres átomos del mismo o diferente compuesto químico, p. ej., H₂O, O₃, HCN, etc.

segunda banda corresponde a la formación de óxido de plata (Ag_2O) como resultado de la exposición al laser. Finalmente, en el Cu se observa (Fig. 4.15b) una sola banda ancha (190 cm^{-1} a 425 cm^{-1}) relacionada con la superposición del Cu_2S y CuS .

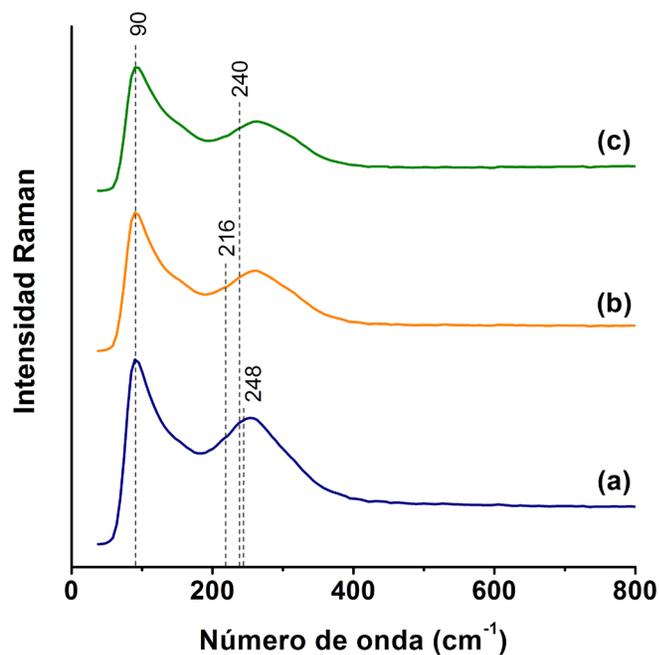


Figura 4.14. Espectros Raman de Ag9 (a), Ag8 (b) y Ag7 (c) empañados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

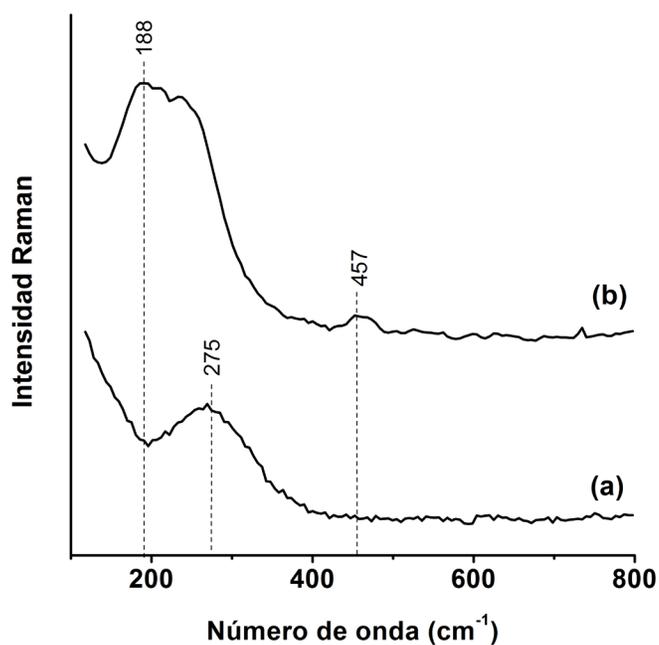


Figura 4.15. Espectros Raman de Ag 98% (a) y Cu 99% (b) empañados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Así mismo, mediante un ajuste multi-gaussiano⁹² -o deconvolución⁹³- se determinaron las posiciones de las bandas ajustándolas con un número adecuado de curvas gaussianas, según el caso, cada una representa un constituyente de los productos de corrosión de Ag9 ([Fig. 4.16a](#)), Ag8 ([Fig. 4.16b](#)), Ag7 ([Fig. 4.16c](#)), Ag 98 ([Fig. 4.17a](#)) y Cu 99 ([Fig. 4.17b](#)). Cabe mencionar, que al tratar de deconvolucionar y ajustar las bandas Raman de las aleaciones y Ag 98 con un solo componente no hubo un buen ajuste de la curva con la banda, aunque el Cu 99 ([Fig. 4.17b](#)) se ajustó con una sola curva. Por consiguiente, con la finalidad de minimizar los parámetros del ajuste durante la deconvolución se utilizaron dos curvas gaussianas y se fijó la posición de la banda Raman de la acantita o calcocita ([Tabla 4.2](#)) [21], así dichos resultados fueron coherentes con los reportados en la [Tabla 4.1](#).

A continuación, en los espectros Raman deconvolucionados de Ag9 ([Fig. 4.16a](#)), Ag8 ([Fig. 4.16b](#)) y Ag7 ([Fig. 4.16c](#)) se puede observar que cuando el contenido del Cu fue mayor en la aleación (Ag8 y Ag7) la acantita disminuyó [43] y la intensidad de la banda decreció; y debido a la superposición de los modos vibracionales de la calcocita, acantita, covellina y mckinstryíta ([Tabla 4.1](#)) la banda fue más amplia, es decir, una mayor cantidad de productos de corrosión sobre la superficie ([Fig. 4.5](#), [4.6](#) y [4.7](#)). En particular solo se pudo identificar mckinstryíta en Ag7. También se observa que la banda de la acantita se desplazó hacia valores más bajos ([Tabla 4.2](#)), lo que según De Caro et al [21] se debe a que el Cu sustituye a la Ag en la red cristalina de la acantita, aunque más bien puede ser debido a los huecos del Cu₂S -semiconductor tipo p- a través de los cuales la corriente circula, lo cual es discutido en la [Sección 4.4.3.2](#).

⁹² Toda combinación lineal sigue una distribución Gaussiana, en otras palabras, una distribución en forma de campana donde la desviación estándar con respecto a la media define el valor de referencia para estimar el porcentaje de los datos observados.

⁹³ Es una operación matemática que se emplea para restaurar señales y recuperar los datos que han sido degradados por un proceso físico. En este caso para obtener las posiciones de las bandas Raman.

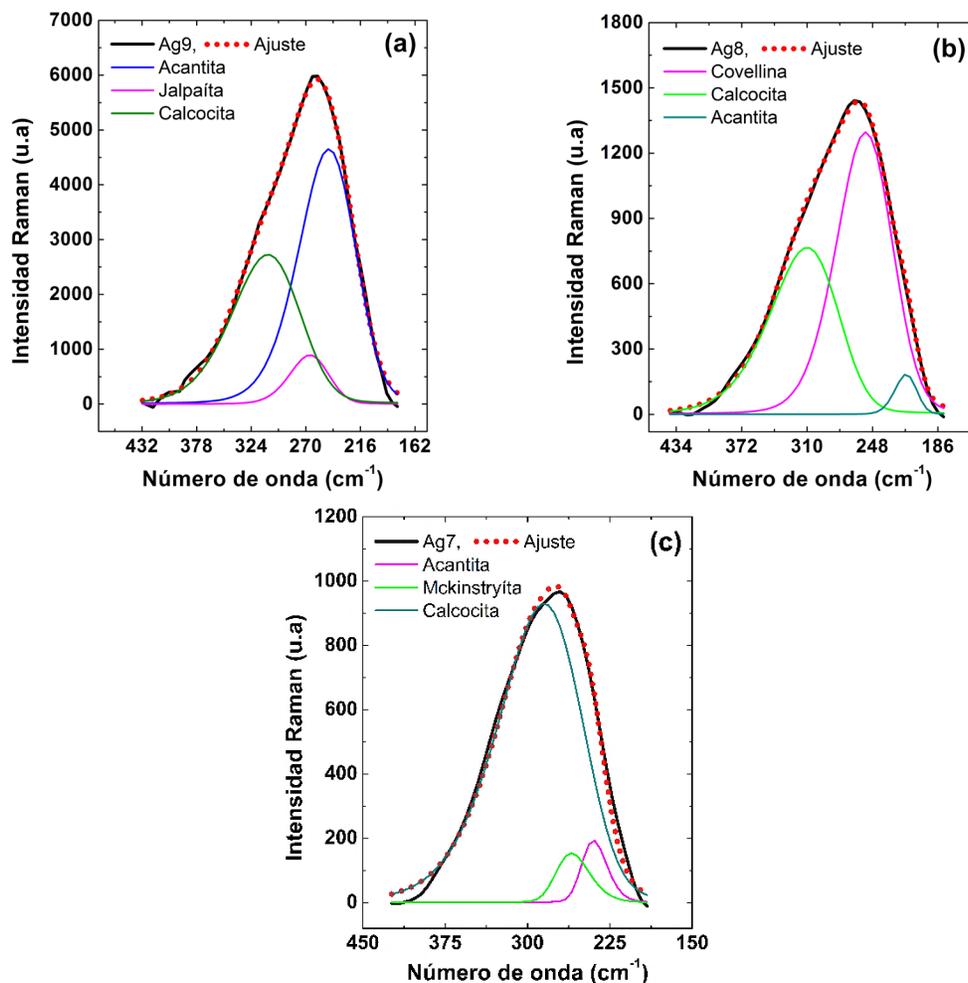


Figura 4.16. Deconvolución Gaussiana de los espectros Raman de Ag9 (a), Ag8 (b) y Ag7 (c) empañados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

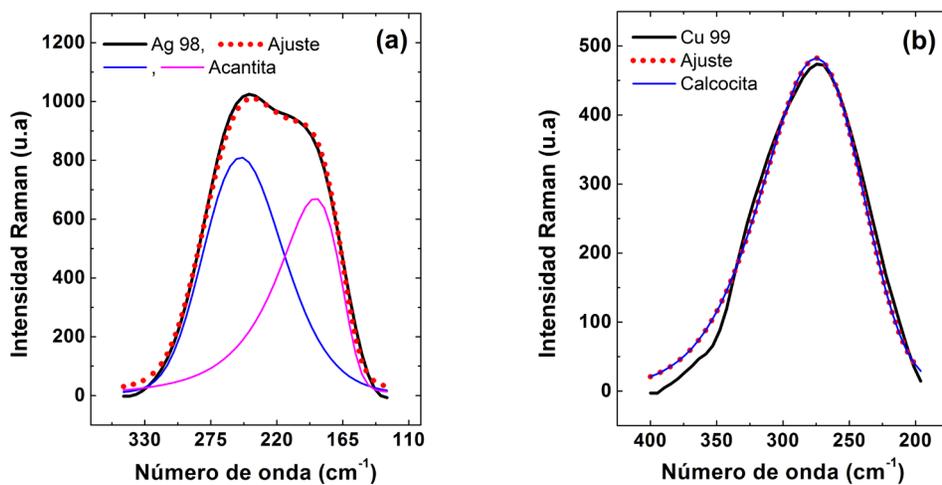


Figura 4.17. Deconvolución Gaussiana de los espectros Raman de Ag 98% (a) y Cu 99% (b) empañados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Por último, en la [Tabla 4.2](#) se resumen las bandas Raman, antes discutidas, de los posibles constituyentes de la capa de corrosión resultado del proceso de empañamiento de las aleaciones estudiadas.

Tabla 4.2. Asignación de las bandas en los espectros Raman deconvolucionados de Ag, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu

Aleación	Desplazamiento Raman (número de onda/cm ⁻¹)	Enlace molecular y modo vibratorio	Mineral
Ag 98	90 ± 3	Ag, tensión simétrica	Plata
	188, 250 ± 7	Ag-S-Ag, tensión simétrica	Acantita
Ag 925 (92.5% Ag, 7.5% Cu)	90 ± 3	Ag, tensión simétrica	Plata
	247 ± 4	Ag-S-Ag, tensión simétrica	Acantita
	265 ± 7	Ag-S-Cu, tensión simétrica	Jalpaíta
	307 ± 7	Cu-S-Cu, tensión simétrica	Calcocita
Ag 800 (80% Ag, 20% Cu)	90 ± 3	Ag, tensión simétrica	Plata
	216	Ag-S-Ag, tensión simétrica	Acantita
	255 ± 10	Cu-S, tensión simétrica	Covellina
	310 ± 10	Ag-S-Cu, tensión simétrica	Calcocita
Ag720 (72% Ag, 28% Cu)	90 ± 3	Ag, tensión simétrica	Plata
	240 ± 3	Ag-S-Ag, tensión simétrica	Acantita
	260	Ag-S-Cu, tensión simétrica	Mckinstryíta
	285 ± 5	Cu-S-Cu, tensión simétrica	Calcocita
Cu 99	275 ± 7	Cu-S-Cu, tensión simétrica	Calcocita

4.4 Investigación Electroquímica Acuosa

4.4.1 Potencial de Circuito Abierto

Por lo que se refiere al cambio en el potencial de circuito abierto (PCA o E_{corr}) durante una hora para la Ag9, Ag8 y Ag7 inmersas en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, se muestra en la [Fig. 4.18](#) que en las aleaciones (Ag8 y Ag7) con un alto contenido de cobre el E_{corr} fue más negativo en comparación con las de un bajo contenido de cobre (Ag9), lo que puede sugerir una superficie con un proceso de corrosión más activo. Dicho cambio se puede deber a la disminución de la reacción catódica (Ec. 2.2), así como al aumento de la disolución del Cu (Ec. 4.6) en las aleaciones a causa del sulfuro [26, 27, 29], mientras que la Ag permanece en un estado

catódico. Además, después de 1500 s, el E_{corr} de la Ag8 y Ag7 se estabilizó más rápido que el de la Ag9. Así los valores de E_{corr} para Ag9, Ag8 y Ag7 fueron -1.307 V, -1.308 V y -1.306 V, respectivamente, los cuales se encuentran entre los valores de los potenciales del Ag_2S (-1.29 V_{ESM}) [75] y el Cu_2S (-1.51 V_{ESM}) [138] reportados en la literatura. Tales valores de potencial de circuito abierto son más negativos que -1.29 V, esta diferencia se puede explicar debido a la influencia del Cu y el S en el aumento de la cinética de las reacciones anódicas (Ec. 2.6 y 2.11). También la evolución de estos valores hacia un estado estable se puede atribuir a la formación de capas protectoras sobre las superficies metálicas. Así pues, los resultados sugieren que el potencial del estado estable de las aleaciones de plata se alcanzó después de 2700 s, y se consideró que fue tiempo suficiente para formar una capa de corrosión heterogénea sobre la superficie metálica.

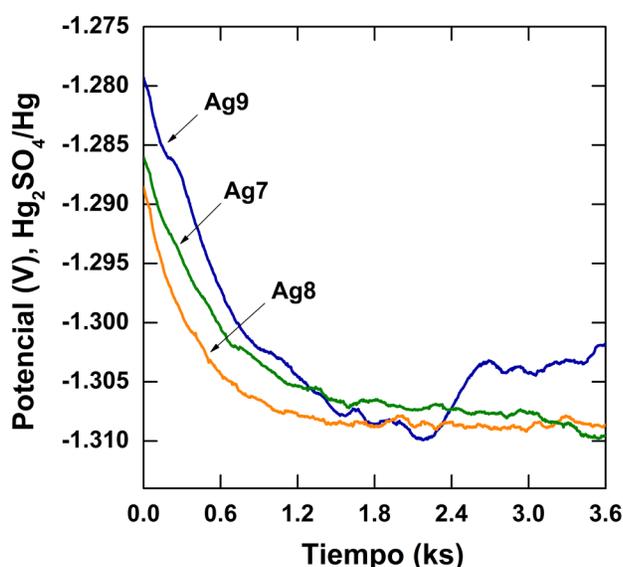


Figura 4.18. Cambio del potencial a circuito abierto de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(NH_4)_2S$

4.4.2 Curvas de Polarización

En cuanto a las curvas de polarización de las aleaciones de Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(NH_4)_2S$, éstas se muestran en la [Fig. 4.19](#) a 0.5 mV/s (Fig. [4.19a](#)) y a 10 mV/s ([Fig. 4.19b](#)) en las cuales los valores del E_{corr} obtenidos corresponden con los resultados del E_{corr} discutidos

con antelación en la sección 4.4.1. En dichas curvas se puede observar una disminución en la corriente anódica y una reducción en las densidades de corriente en las regiones pasivas de $-0.9 V_{ESM}$ a $-0.20 V_{ESM}$ (Fig. 4. 19a) y de $-1 V_{ESM}$ a $-0.27 V_{ESM}$ (Fig. 4.19b), las cuales son más distintivas a 0.5 mV/s (Fig. 4.19a). Ahora bien, el contenido de cobre en la aleación cambió las características de la polarización potenciodinámica y de una manera similar en la Ag8 y Ag7, lo que se puede atribuir a que la reacción anódica del cobre (Ec. 2.11) influyó en la densidad de corriente. Además, la característica más interesante de este comportamiento fueron las transiciones activo-pasivo de $-0.9 V_{ESM}$ a $-0.20 V_{ESM}$ (Fig. 4.19a) y de $-1.0 V_{ESM}$ a $-0.55 V_{ESM}$ (Fig. 4.19b).

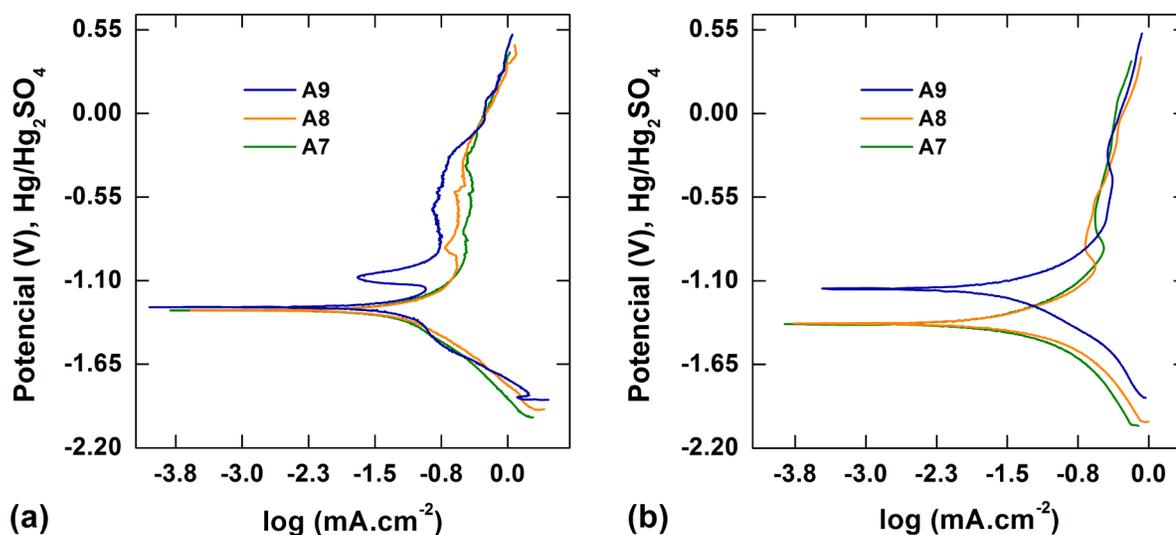


Figura 4.19. Curvas de polarización para la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a una velocidad de barrido de: (a) 0.5 mV/s y (b) 10 mV/s

Otras de las características que presentaron las curvas de polarización fueron: (a), en la región transpasiva cerca de $-0.09 V_{ESM}$ a $0.5 V_{ESM}$ (Fig. 4.19a) y $-0.27 V_{ESM}$ a $0.5 V_{ESM}$ (Fig. 4.19b) se muestra un aumento en la corriente e inflexión, lo cual se atribuye a la evolución del oxígeno o la oxidación del agua [26, 139]; (b), en Ag9, Ag8 y Ag7 se observan (Fig. 4.19a) transiciones ($-1.1 V_{ESM}$ a $-0.5 V_{ESM}$) activo-pasiva, y en particular en Ag9 es más grande, las cuales van decreciendo conforme al incremento del contenido de Cu en la aleación; (c), las

curvas no fueron simétricas, y sus ramas catódicas fueron mucho más pronunciadas que las ramas anódicas, lo que puede significar que el proceso anódico (Ec. 4.6 y 4.7) desempeña un papel importante durante el proceso de corrosión.

A continuación, en la [Tabla 4.3](#) se muestran los parámetros electroquímicos determinados mediante la extrapolación de Tafel a partir de las curvas ([Fig. 4.19b](#)). Hay que mencionar que las pendientes que se obtuvieron fueron superiores a 120 mV, en la literatura [140] se ha reportado que por lo general están relacionadas con la presencia de películas de óxido aislantes o de otro tipo, en este caso, se pueden atribuir a las películas que forman el Ag_2S y Cu_2S . Es así que los valores de densidad de corrosión (i_{corr}) (Tabla 4.3) sugieren una relación directa entre el contenido de cobre y la i_{corr} en las aleaciones de plata. De donde se infiere que el aumento de la i_{corr} se puede deber a la aceleración de las reacciones anódicas (Ec. 2.6 y 2.11) por el contenido de cobre en las aleaciones y una mayor afinidad del Cu por el azufre.

Tabla 4.3. Densidad de corriente de corrosión y pendientes de Tafel para la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Aleación de plata	E_{corr} (mV _{ESM})	$b_a^{(a)}$ (mV/decada)	$-b_c^{(b)}$ (mV/decada)	i_{corr} (mA/cm ²)
Ag9	-1150	249.40	303.20	2.80×10^{-2}
Ag8	-1380	290.20	232.20	2.94×10^{-2}
Ag7	-1370	333.40	308.50	3.13×10^{-2}

E_{corr} = Potencial de corrosión; b = Pendiente anódica ^(a) y catódica ^(b); i_{corr} = Densidad de corrosión

Sin embargo, en la literatura se ha demostrado [26-29] que el azufre en una superficie metálica tiene dos efectos: (i) el azufre adsorbido permanece sobre la superficie en la zona activa de los metales y aumenta la disolución anódica, y (ii) dificulta o retrasa la formación de la capa pasiva o protectora. Por consiguiente, los resultados sugieren el papel del contenido de cobre durante el proceso de empañamiento, así como que la presencia de azufre retrasa la pasivación y aumenta la disolución anódica del cobre (Ec.4.6) en las aleaciones de plata.

4.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

4.4.3.1 Análisis Gráfico

En relación con las mediciones de impedancia para las aleaciones de Ag9, Ag8 y Ag7 éstas se realizaron en diferentes períodos de inmersión en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, y el efecto del tiempo de inmersión se muestra en los gráficos de Nyquist ([Fig. 4.20](#)). Además, la impedancia se realizó a PCA ([sección 4.4.1](#)) después de 60 minutos de estabilizarse el sistema. Así, todos los espectros de impedancia se caracterizaron por presentar un semicírculo capacitivo y en apariencia deprimido con su centro debajo del eje real. Este comportamiento se puede atribuir a diversos factores, entre otros, a la heterogeneidad de la superficie, a los procesos de adsorción sobre la superficie, a la distribución continua de las constantes de tiempo debido a las reacciones de transferencia de carga [38, 120, 121], a la interacción de dos semicírculos juntos o idénticos (dos constantes de tiempo, τ) [121, 141], y a la distribución de cinéticas no ideales [38, 121].

Así mismo, el diámetro de los semicírculos capacitivos es equivalente a la resistencia a la polarización (R_p), la cual es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) ([sección 4.4.3.3](#)). De ahí que, la R_p fue mayor para la Ag9 y aumentó de manera proporcional con el tiempo de inmersión por arriba de los 60 minutos, mientras que la R_p de la Ag8 y Ag7 disminuyó en comparación con la Ag9, conforme al análisis cualitativo de los diagramas de Nyquist. De donde se deduce que la velocidad de corrosión (i_{corr}) aumentó en aleaciones con un mayor contenido de cobre.

Como se ha dicho ([Sección 2.5.3](#)) E. Protopopoff [26, 29] y P. Marcus [27] han investigado el papel del azufre durante el proceso de corrosión en diferentes metales, y de acuerdo con ellos, el azufre puede acelerar la disolución y dificultar la formación de una capa pasiva sobre una superficie metálica debido a que el azufre adsorbido debilita los enlaces metal-metal y forma enlaces muy fuertes con el Cu y la Ag.

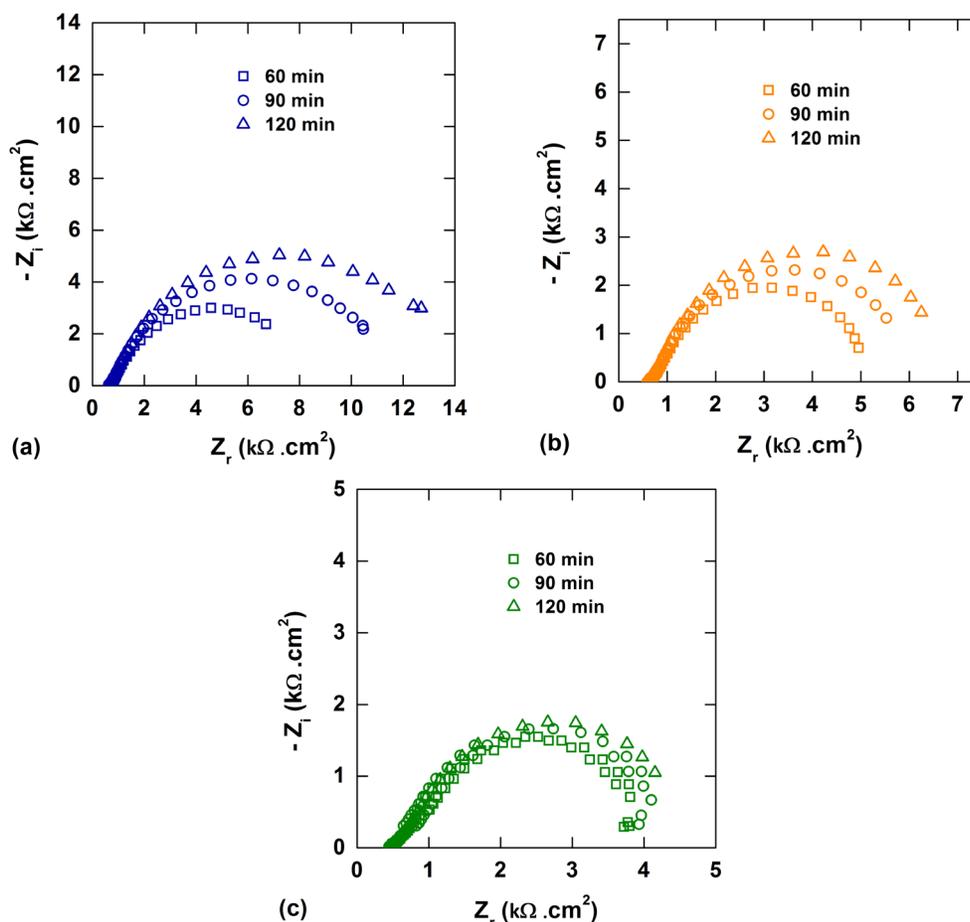


Figura 4.20. Diagramas de impedancia del proceso de corrosión de la (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

De ahí que el proceso de corrosión puede ser fuertemente localizado y de manera preferente en el metal menos noble (Cu). Además, el azufre bloquea y disminuye los sitios de adsorción de los iones hidroxilo (OH^-) (Ec. 4.6 y 4.7) necesarios para formar la capa pasiva (Fig. 4.19) [26, 27, 29]. Cuando esta capa crece, su estructura y propiedades se modifican, se forma una capa policristalina defectuosa que ocasiona un ataque localizado, donde la densidad de corriente puede ser varias veces mayor que en la interfase del metal-óxido [27]. Dicho lo anterior, en las aleaciones de Ag8 y Ag7 ricas en contenido de cobre la formación de sulfuro ocurre de manera preferente en la fase rica en cobre, lo que puede explicar un grado de corrosión mayor en tales aleaciones (Fig. 4.6a-4.6d y 4.7a-4.7d). Cabe mencionar, que la disolución de aleaciones monofásicas se ha clasificado en dos categorías: disolución

simultánea y disolución selectiva [27]. En el presente estudio -las aleaciones empleadas son bifásicas ([Sección 2.2](#))- se supone que la fase rica en cobre en las aleaciones de Ag9, Ag8 y Ag7 fue disuelta selectivamente por el azufre, y dejó una fase de metal poroso enriquecida en la fase rica en plata, lo que resultó en un ataque localizado o dealeación (Fig. [4.5a-4.5d](#), [4.6a-4.6d](#) y [4.7a-4.7d](#)).

Por lo que se refiere a los gráficos de Bode para las aleaciones de plata Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, en la [Fig. 4.21](#) se muestran los cambios del módulo de impedancia ($\log|Z|$) versus la frecuencia ($\log f$) en función del tiempo de inmersión. Así mismo, a bajas frecuencias, el módulo de Bode en las aleaciones con menor contenido de cobre (Ag9) fue mayor, lo que confirma que el contenido de cobre puede incrementar la velocidad de corrosión, y así, la formación de Cu_2S aumenta. Este compuesto de sulfuro es menos conductor que el Ag_2S -[Sección \(4.1.2\)](#)- y también se encuentra en menor cantidad [43], de donde se supone que la conducción a través de la capa en las aleaciones ricas en plata disminuyó.

Con respecto a los gráficos de Bode ángulo de fase ($^\circ$) versus la frecuencia ($\log f$) en función del tiempo de inmersión para las aleaciones de plata Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, en la [Fig. 4.22](#) se muestra que los ángulos de fase máximos para las aleaciones de plata Ag9, Ag8 y Ag7 ocurrieron cerca de los -50° , -45° y -40° , respectivamente. Lo cual se puede deber a que el azufre adsorbido en las aleaciones de plata retrasa la formación de una capa pasiva, la cual es menos protectora cuando el contenido de cobre aumenta en la aleación. En la literatura se ha reportado [139] que un ángulo de fase cercano a -90° es un comportamiento en gran manera capacitivo y una característica de los materiales pasivos, lo cual también sugiere la formación de una capa superficial muy estable y protectora.

Además, el único pico que se observa a bajas frecuencias podría sugerir que hubo dos procesos de corrosión superpuestos (Ec. 4.6 y 4.7), y también porque la campana comprende tres décadas; razón por la cual, solo una constante de tiempo se distingue de manera clara en los gráficos de ángulo de fase ([Fig. 4.22](#)).

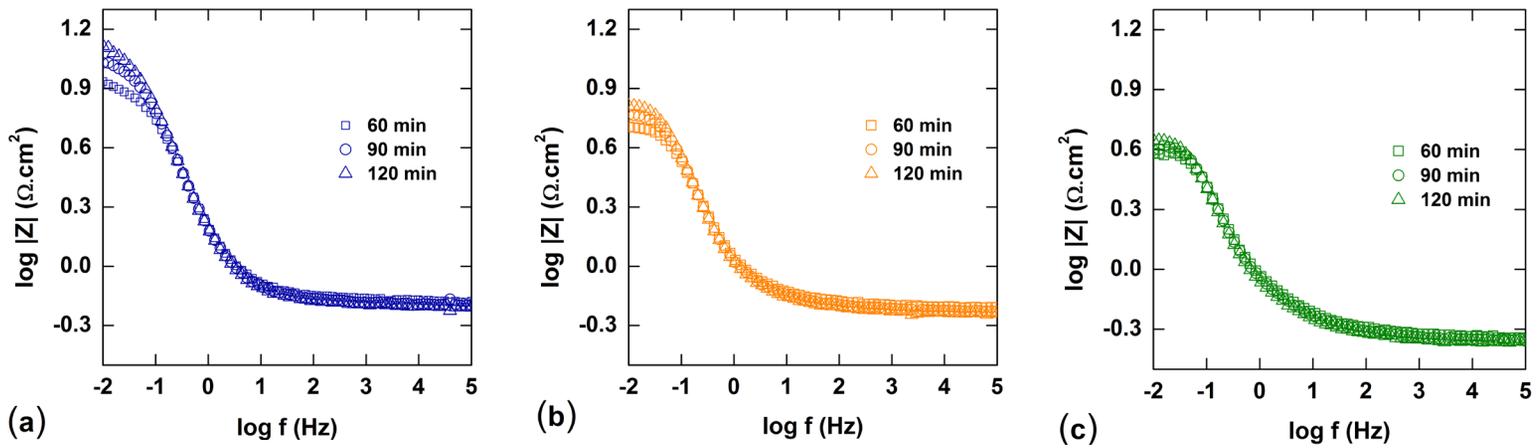


Figura 4.21. Diagramas de Bode módulo del proceso de corrosión de (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

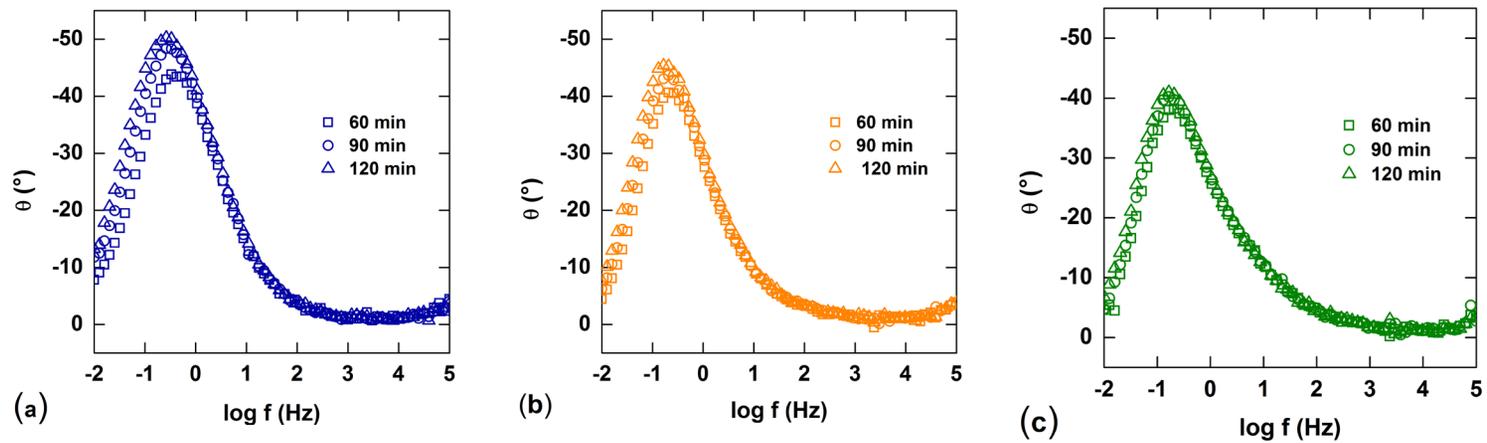


Figura 4.22. Diagramas de Bode ángulo del proceso de corrosión de (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en 0.07 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

A su vez, para confirmar la presencia de las dos constantes de tiempo, se graficó el logaritmo de la parte imaginaria de la impedancia (Z_i) contra el logaritmo de la frecuencia (f) (Fig. 4.23). En estas gráficas, se puede observar que las curvas casi se superponen para los diferentes períodos de inmersión [14] y que muestran un aparente comportamiento lineal en el intervalo de logaritmo de la frecuencia de 0.40 Hz a 0.90 Hz. También se observó un máximo en cada una de las aleaciones, lo que indica que los datos se deben de interpretar en términos de un solo proceso relacionado con el control por activación (transferencia de carga).

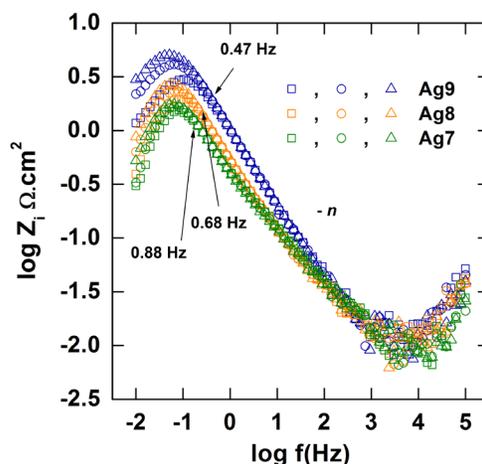


Figura 4.23. Parte imaginaria de la impedancia vs al logaritmo de la frecuencia

En el caso de la parte imaginaria de la impedancia como una función de la frecuencia es una representación gráfica que es independiente de la resistencia del electrolito, la cual permite ignorar su influencia en la región de altas frecuencias de los diagramas de Bode (Fig. 4.23). Dicha gráfica ha sido empleada para encontrar la existencia del comportamiento del elemento de fase constante (Constan Phase Element, CPE), así como un valor más confiable [120, 142]. Dicho lo anterior en la Fig. 4.23 se muestra la pendiente de la línea a altas frecuencias que corresponde al exponente de CPE ($-n$) [120, 142]. De acuerdo con la gráfica antes mencionada (Fig. 4.23) el valor de $-n$ para Ag9, Ag8 y Ag7 fue 0.69, 0.62 y 0.55, respectivamente. Cabe mencionar que el comportamiento de dispersión de las constantes de tiempo (τ) de manera general son modeladas mediante un CPE. Así, en las gráficas de la Fig.

4.23 se indican que las dos constantes de tiempo (τ) están acopladas, lo que representa los dos procesos de corrosión antes mencionados, y lo que puede ser a través de una doble capa capacitiva o un CPE. Es así que, el proceso de empañamiento de las aleaciones de Ag9, Ag8 y Ag7 en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % puede explicarse usando dos τ , que corresponden al proceso de la capa de los productos de corrosión/interfase de la solución (τ_1) y al del metal/interfase de la capa de corrosión (resistencia de transferencia de carga, τ_2).

4.4.3.2 Análisis Mediante Circuitos Equivalentes

En cuanto al comportamiento electroquímico que se obtuvo de las mediciones de impedancia, no fue posible representarlo mediante un solo circuito capacitivo, por lo cual fue necesario emplear dos constantes de tiempo para realizar el ajuste de los datos experimentales. Así, en la [Fig. 4.24](#) [30, 75] se muestra el circuito eléctrico equivalente que se empleó, para lo cual se asumió que hubo una contribución de la capa de los productos de corrosión ($\text{Cu}_2\text{S}_{\text{ads}}$ y $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ads}}$) y de la resistencia a la transferencia de carga (Ec. 4.6 y 4.7). Hay que mencionar además, que los elementos de dicho circuito (Fig. 4.24) fueron: R_{sol} , resistencia de la solución; R_{F} , Q_{F} y n_{F} , representaron la contribución de la impedancia involucrada en la capa de los productos de corrosión ($\text{Cu}_2\text{S}_{\text{ads}}$ y $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ads}}$) acumulada en la superficie debido al proceso redox, la acumulación de carga y a la depresión de los semicírculos debido a la formación de los diferentes sulfuros metálicos, respectivamente; R_{tc} y C_{dl} , correspondieron a la resistencia de transferencia de carga y a la capacitancia de la doble capa entre la superficie y la capa de productos, y están asociados con la formación del Cu_2S y Ag_2S (proceso de corrosión) en la interfase [38, 120, 121].

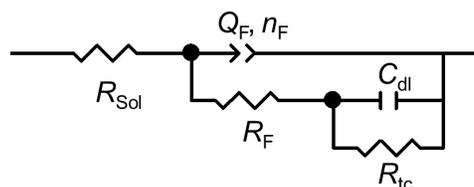


Figura 4.24. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia

Así pues, otra posible explicación para los semicírculos deprimidos ([Fig. 4.20](#)) es mediante el circuito eléctrico equivalente (Fig. 4.24), y se podrían deber al proceso de adsorción del $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{ads}}$ (Ec. 4.6) y $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ads}}$ (Ec. 4.7) o la formación de una capa de corrosión heterogénea y a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) [73, 120], lo que corresponde a dos semicírculos juntos o idénticos.

De manera que debido a la forma de los semicírculos deprimidos ([Fig. 4.20](#)) de los diagramas de Nyquist, la constante de tiempo de la capa de corrosión (τ_1) en el modelo del circuito (Fig. 4.24) fue reemplazada por un CPE como sustituto de un capacitor ideal [120, 121, 142]. Así, según la literatura [142] la impedancia de los elementos de fase constante se pueden expresar como:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (4.17)$$

donde Q es la magnitud del CPE ($\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n-1}$), ω es la frecuencia angular y n es un exponente empírico ($0 \leq n \leq 1$). El valor de este exponente empírico está inversamente correlacionado con la homogeneidad de la capa. Así, cuando $n=0$, el CPE es equivalente a una resistencia; cuando $n=1$, el CPE es equivalente a un condensador, y cuando $n=-1$, el CPE es equivalente a un inductor y por último, si $n=0.5$, el CPE es equivalente a la impedancia de Warburg [120, 121]. Sin embargo, Q no tiene unidades de capacitancia pero Hsu y Mansfeld [143] encontraron que se puede obtener un valor dimensional y exacto para Q mediante la siguiente expresión de capacitancia efectiva (C_{eff}):

$$C_{\text{eff}} = Q(\omega_m)^{n-1} \quad (4.18)$$

donde ω_m es la frecuencia en la que la parte imaginaria de la impedancia (Z_i) tiene un máximo.

En cuanto a los ajustes de los parámetros de impedancia electroquímica de las aleaciones de plata, se muestran en la [Fig. 4.25](#) así como también resumidos en la [Tabla 4.4](#). Conviene subrayar que la calidad de cada ajuste fue evaluada mediante el análisis de mínimos cuadrados no lineales, la cual es representada mediante la relación (Chi-cuadrado, χ^2)/número

de puntos. De ahí que para obtener un buen ajuste entre los valores medidos y los simulados el valor de χ^2 debe estar entre 10^{-4} y 10^{-5} . Es necesario reiterar que los valores de R_F y C_{eff} están relacionados con la formación de la capa de productos de corrosión (Cu_2S_{ads} y Ag_2S_{ads}) y con la interacción de los procesos redox (Ec. 2.2, 4.6 y 4.7). Además, la resistencia a la corrosión de las aleaciones también está relacionada con dicha capa y sus propiedades superficiales (heterogeneidad, conductividad, etc.) [135]. De modo que el Cu_2S_{ads} (Ec. 4.6) y Ag_2S_{ads} (Ec. 4.7) son reconocidos como semiconductores intrínsecos (tipo i) con espacios de banda de 1.8 eV (tipo p , conducción mediante huecos) [144] y 0.9 eV (tipo n , conducción mediante electrones) [145], respectivamente, y juntos pueden formar una unión tipo $p-n$. Tal unión es conocida como un diodo (unión $p-n$) donde la corriente fluye en una sola dirección. Por tanto, se asume que la capa de los productos de corrosión se puede comportar como un semiconductor [121, 135].

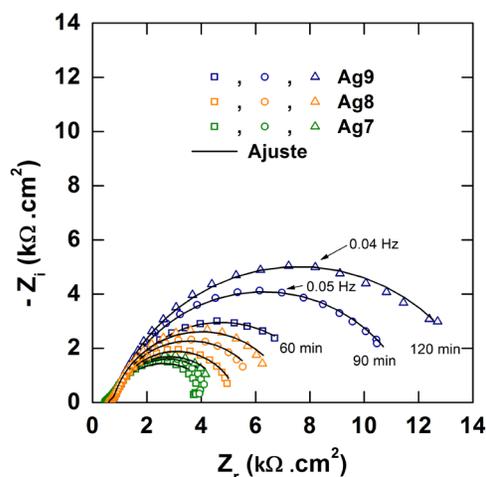


Figura 4.25. Ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % $(NH_4)_2S$

Tabla 4.4. Valores del ajuste de los elementos del circuito equivalente y constantes de tiempo de la Ag9, Ag8 y Ag7 en 0.07 % (NH₄)₂S

Aleación de plata	Tiempo de inmersión (min.)	C _{eff} (μF/cm ²)	R _F (Ω.cm ²)	n _F	C _{dl} (μF/cm ²)	R _{tc} (Ω.cm ²)	i _{corr} (mA/cm ²)	χ ² X 10 ⁻⁴	τ ₁ (s)	τ ₂ (s)
Ag9	60	269.57	1449.08	0.76	44.66	6762.39	8.79 x10 ⁻³	3.13	0.39	0.30
	90	300.59	1798.08	0.77	45.07	9496.01	6.26 x10 ⁻³	3.16	0.54	0.43
	120	326.84	1737.04	0.76	43.53	12183.19	4.88 x10 ⁻³	5.23	0.57	0.53
Ag8	60	350.73	620.37	0.78	186.51	4133.60	1.31 x10 ⁻²	7.43	0.22	0.77
	90	417.02	668.67	0.77	171.14	5195.21	1.04 x10 ⁻²	6.92	0.28	0.89
	120	441.14	697.47	0.77	174.07	6037.85	8.98 x10 ⁻³	8.04	0.31	1.05
Ag7	60	556.78	719.90	0.70	280.03	3322.81	2.09 x10 ⁻²	8.50	0.40	0.93
	90	689.32	704.37	0.65	248.60	4126.97	1.69 x10 ⁻²	8.74	0.49	1.03
	120	703.19	700.79	0.68	259.68	4145.55	1.68 x10 ⁻²	9.01	0.49	1.08

C_{eff} = Capacitancia efectiva; R_F = Resistencia faradaica; n_F = exponente empírico del CPE; C_{dl} = Capacitancia de la doble capa; R_{tc} = Resistencia a la transferencia de carga; i_{corr} = Velocidad de corrosión; χ² = Calidad del ajuste; τ = Constante de tiempo

Por lo que se refiere a la estructura porosa de la capa esta ha sido explicada en la literatura [19] mediante el mecanismo de disolución selectiva ([Sección 2.4.2](#)), también conocida como dealeación o enriquecimiento de cobre. Así, al corroerse la fase de Cu (Ec. 2.11 y 4.6) esta deja vacancias y un depósito de Cu_2S sobre la matriz de Ag ([Sección 4.2.2](#)), y luego esta comienza a corroerse (Ec. 2.6 y 4.7) y los huecos crecen de tal modo que la adhesión de la capa de corrosión al metal se debilita y forma láminas [136]. Dado que la disolución selectiva es un proceso local, se puede considerar una forma de corrosión localizada [146]. Por lo antes mencionado, se supone que el valor de R_F es mayor en las aleaciones con menor contenido de cobre (Ag9), lo que puede indicar que la capa de corrosión en la superficie metálica es menos porosa (menos huecos); y que está compuesta de manera principal por acantita (Ag_2S) [43, 45], la cual a veces es acompañada por jalpatita (Ag_3CuS_2), considerada como un precursor durante su formación ([Sección 4.3](#)).

A su vez, los valores de C_{eff} en las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7) decrecieron a medida que el contenido de cobre disminuyó en las aleaciones ([Tabla 4.4](#)), y fue la Ag9 la que presentó los valores más bajos y sin considerables variaciones en el tiempo. En cambio, la Ag7 fue la que presentó los mayores valores de capacitancia y un incremento de manera notable en el tiempo. Dicho incremento está relacionado con una mayor carga que se acumula y pasa por el capacitor, así como un aumento en la porosidad de la capa de corrosión. Por lo cual se puede confirmar que en aleaciones con un mayor contenido de Cu los productos de corrosión formados fueron más conductores y porosos. También, los valores de capacitancia ([Tabla 4.4](#)) se podrían atribuir a una cinética de formación más lenta de la capa de empañamiento, a la formación de las especies adsorbidas ($\text{Cu}_2\text{S}_{ads}$ y $\text{Ag}_2\text{S}_{ads}$) y a la rugosidad de la superficie (Fig. [4.5a](#), [4.6a](#) y [4.7a](#)). Tal rugosidad puede ser debida al aumento de $\text{Cu}_2\text{S}_{ads}$ (Ec. 4.6) –es decir más vacancias- y una disminución del $\text{Ag}_2\text{S}_{ads}$ (Ec. 4.7) acumulados sobre la superficie de las aleaciones de plata [19]. Además, el valor promedio de n_F de 0.67 ([Tabla 4.4](#)) sugiere que la superficie fue más rugosa para la Ag7 en comparación con el 0.76 de la

Ag9 y 0.77 de la Ag8. Así, con el tiempo la capa de corrosión crecerá y el mecanismo de las aleaciones de plata podría cambiar de transferencia de carga a control por difusión, lo cual se puede suponer por la tendencia de n_F a disminuir (Tabla 4.4).

Ahora bien, la R_{tc} y C_{dl} están asociados con el proceso redox del agua (Ec. 2.2), la formación de los precursores adsorbidos (Ec. 4.3 y 4.4) y la disolución del cobre (Ec. 4.6) y la Ag (Ec. 4.7). Lo cuales tienen lugar en la doble capa de la superficie metálica de la aleación de plata (Ag9, Ag8 y Ag7) y en paralelo con la formación de la capa de los productos de corrosión.

Así pues, los valores de la R_{tc} están relacionados con la corrosión para los diferentes períodos de inmersión de las aleaciones de plata, debido a la transferencia de electrones ($4e^-$, Ec. 4.8) a través de la interfase durante los procesos redox antes mencionados. Dicho lo anterior, en la Tabla 4.4 es posible ver que la R_{tc} aumenta de manera notable con el tiempo en las aleaciones con un menor contenido de cobre (Ag9) y como resultado disminuyó la i_{corr} (Tabla 4.4). Lo que quizás se debió a una disminución en la reactividad y reversibilidad de las reacciones redox (Ec. 2.2, 4.6 y 4.7) [75, 81]. Además, los valores más bajos de R_{tc} en la Ag7 podrían deberse a la acción del azufre adsorbido (Ec. 4.4), que aumentó la disolución de la fase rica en Cu (Ec. 4.6) y retrasó la formación de la capa pasiva [26, 27, 29]. Debido a la unión tipo $p-n$ antes mencionada, la capa del producto de corrosión podría participar en el proceso de transferencia de carga, donde los electrones liberados del Ag_2S_{ads} (Ec. 4.7) pueden moverse a través de la capa y transferirse a la solución, y las vacancias del Cu_2S_{ads} pueden migrar a través de la capa y transferir los electrones (Ec. 4.2) desde la solución [30, 121, 139]. En las aleaciones con un mayor contenido de cobre (Ag8 y Ag7) con dichas uniones $p-n$, los huecos del Cu_2S_{ads} pueden contribuir a aumentar el flujo de corriente y su conducción durante el proceso de corrosión.

Por otro lado, los valores de la C_{dl} están influenciados por la acumulación de carga de los procesos redox antes mencionados. Es por lo que la disminución en los valores de la C_{dl}

para las aleaciones de Ag9, Ag8 y Ag7 se pudieron atribuir a un decrecimiento en la reactividad y reversibilidad de los procesos redox; y también debido a que la capa de productos de corrosión (Fig. [4.5a](#), [4.6a](#) y [4.7a](#)) que cubren la superficie del electrodo pueden reducir el área de contacto entre la solución y la aleación de plata. Además, el valor promedio de la C_{dl} para las aleaciones de plata Ag9, Ag8 y Ag7 se estimó en casi $44.42 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $177.24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $262.77 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente. Puesto que los valores de la Ag8 y la Ag7 fueron elevados, en la literatura se han reportado valores de C_{dl} de $50\text{-}100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para superficies metálicas, y también que es posible encontrar valores mucho más altos para metales con capas conductoras porosas [147]. De ahí, se pudo inferir que las aleaciones de la Ag8 y la Ag7 más ricas en cobre pueden tener una capa superficial más porosa y conductora que la Ag9. En particular se sabe por la literatura [30] que el cobre con frecuencia forma productos de corrosión bicapa en soluciones de sulfuro, dicha bicapa está constituida por una capa de barrera interna de Cu_2S (tipo p) y una capa externa de CuS ; esta capa externa es porosa y un semiconductor de tipo n , así como resultado, la capa ($\text{Cu}_2\text{S-CuS}$) forma una unión tipo $p\text{-}n$.

Por último, el producto RC ($\tau = RC$) se denomina constante de tiempo del circuito ([Fig. 4.24](#)) y es denotada por la letra griega τ (tau). La τ refleja la velocidad de reacción del circuito ante una perturbación (debido a un escalón de tensión) para alcanzar el régimen estacionario, es decir, es el tiempo que se requiere para que el sistema alcance el estado estable. Así pues, cuanto menor sea la constante de tiempo, más rápida es la respuesta del sistema, y si la constante de tiempo es mayor, el sistema se mueve lentamente en su respuesta transitoria⁹⁴. Conforme a lo antes mencionado, y según los valores de τ_1 ⁹⁵ ([Tabla 4.4](#)) se puede suponer que el estado estacionario lo alcanzó más rápido la Ag8 en comparación con la Ag7 y Ag9, siendo en esta última el más lento. Por el contrario, y de acuerdo con los valores de τ_2 ⁹⁶ (Tabla

⁹⁴ Que varía entre dos regímenes estacionarios consecutivos durante un corto intervalo de tiempo.

⁹⁵ Capa de los productos de corrosión/interfase de la solución.

⁹⁶ Metal/interfase de la capa de corrosión.

4.4) la Ag9 alcanzó más pronto el estado estacionario en comparación con la Ag8 y Ag7. A su vez, comparando entre sí los valores de τ_1 y τ_2 , se puede deducir que el proceso de transferencia de carga de la doble capa (τ_2) (Ec. 4.6 y 4.7) en comparación con el proceso de adsorción (τ_1) (Ec. 4.3 y 4.4) fue el que desempeñó un papel más significativo en el control del proceso de empañamiento, además dicho control fue más evidente en las aleaciones con un mayor contenido de Cu (Ag8 y Ag7). Dado que en general los valores de τ_1 y τ_2 varían dentro del mismo intervalo de magnitud (Tabla 4.4) se puede deducir la superposición de dos semicírculos asociados a las constantes de tiempo.

4.4.3.3 Estimación de la Velocidad de Corrosión

En cuanto a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) esta se encuentra relacionada con la resistencia a la polarización lineal (R_p), mediante la aproximación lineal de Stern-Geary a la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 4.19). En particular, la EIS ha sido reconocida como una técnica que proporciona datos que están de un modo directo más relacionados con el proceso de corrosión. De ahí que, la R_{tc} es equivalente a la resistencia a la polarización lineal (R_p) en los procesos que son controlados por activación ([Apéndice A](#)), de esta manera, mediante la siguiente ecuación se ha relacionado con la densidad de corriente de corrosión [147]:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_{tc}} = \frac{B}{R_{tc}} \quad (4.19)$$

Donde b_a es la pendiente de Tafel anódica, b_c la pendiente de Tafel catódica y B el coeficiente de Stern-Geary, por lo que dicho coeficiente fue calculado mediante la ecuación (4.19), y para lo cual se emplearon los valores de las pendientes experimentales de Tafel ([Tabla 4.3](#)). Así que, los valores estimados de B se muestran en la [Tabla 4.5](#), donde se puede observar que fueron influenciados por el contenido de cobre de cada aleación, y en particular para la Ag7. También para calcular los valores de la i_{corr} , se empleó la ecuación (4.19), así como los valores de la R_{tc} que se obtuvieron del ajuste de los datos experimentales de EIS ([Tabla 4.4](#)). De

manera que la influencia del contenido de cobre de las aleaciones de plata estudiadas se ve reflejada en la tendencia de los valores de la i_{corr} , como se muestra en la Tabla 4.4. De donde resulta que la i_{corr} fue más alta en las aleaciones con un mayor contenido de cobre (Ag8 y Ag7). Como ya se ha dicho, que dicho incremento es el resultado de la aceleración de la reacción anódica (Ec. 4.6) debido a la adsorción de azufre que incrementa la disolución anódica del cobre. Por consiguiente, el mecanismo de empañamiento propuesto de las aleaciones de plata ([Sección 4.1.1](#)) depende de manera significativa de la naturaleza de la aleación y de que el cobre es más afín al azufre que a la plata. Es así que se propuso que el paso determinante de la velocidad (RDS, Rate Determining Step) fue la disolución de la plata y del cobre para formar Cu_2S (Ec. 4.6) y Ag_2S (Ec. 4.7).

Por otra parte, el factor de simetría (β) es un parámetro cinético adimensional que refleja la fracción del total de la energía eléctrica que se necesita suministrar para superar la barrera de una reacción simple (un electrón) de transferencia de carga, y que ésta asociado a la curva de energía del RDS (por sus siglas en inglés) de la reacción [140]. Además, también está relacionado con otro parámetro experimental, conocido como coeficiente de transferencia (α), el cual es de manera proporcional inverso a las pendientes de Tafel; dicho coeficiente describe un proceso de varios pasos y mide la cantidad de energía eléctrica usada para acelerar la velocidad de reacción a medida que los reactivos se transforman en productos [148]. Acerca de las interpretaciones físicas del factor de simetría, en la literatura se han planteado diferentes enfoques, pero que en esencia son similares, la más aceptada es la que se ha relacionado con la energía libre y energía de activación de reacción como respuesta al cambio de potencial en la doble capa [149]. Por lo general, para realizar los cálculos cinéticos se supone que β es 0.5, debido a que se ha comprobado experimentalmente que es ~ 0.5 e independiente del potencial en la mayoría de las reacciones de transferencia de carga, y su valor debe estar de 0 a 1 [148, 149]. De ahí que, en reacciones de un solo paso, el coeficiente de transferencia y el factor de simetría suelen coincidir. Así mismo, el factor se calculó a partir

de las pendientes experimentales de Tafel ([Tabla 4.3](#)) y se determinó utilizando la siguiente ecuación [27]:

$$b_a = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \quad (4.20)$$

$$b_c = -\frac{2.3RT}{n\beta F} \quad (4.21)$$

donde n ($1e^-$) es el número de electrones transferidos en el RDS, R ($8.314 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$) es la constante de gas ideal, T ($298 \text{ }^\circ\text{K}$) es la temperatura absoluta, F ($96,485 \text{ C/moles equivalentes}$) es la constante de Faraday y b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Por consiguiente, en la [Tabla 4.5](#) se muestran los valores del factor de simetría que fueron calculados y que estuvieron dentro del rango de 0 a 1; y en donde los valores correspondientes a la reacción anódica para la Ag8 y Ag7 estuvieron más cercanos a 1 en comparación con la Ag9, y podría ser debido a que el estado de energía de los reactivos fue mucho más bajo que el de los productos, en otras palabras no hubo una barrera entre las reacciones anódicas (Ec. 4.6 y 4.7) y catódica (Ec. 2.2) [140], lo que también puede explicar el incremento en la i_{corr} . Con respecto a los valores de β para la reacción catódica de las tres aleaciones fueron tan bajos que el estado de energía de los reactivos fue mucho más alto que el de los productos, lo que significa que hubo menos energía de activación en la reacción catódica (Ec. 2.2) [140].

Tabla 4.5. Coeficiente de Stern-Geary (B) y factor de simetría (β) calculado mediante las pendientes de Tafel experimentales

Aleación de plata	B (mV)	β ^(a)	$-\beta$ ^(b)
Ag9	59.42	0.76	0.19
Ag8	54.22	0.80	0.27
Ag7	69.58	0.82	0.19

β calculado de las pendientes de Tafel, anódica ^(a) y catódica ^(b)

En resumen, mediante el empleo de la técnica de EIS basado en el enfoque de circuitos equivalente se pudo establecer una interrelación entre los pasos -de transferencia de carga y adsorción- propuestos en el mecanismo ([Sección 4.1.1](#)) y el análisis de los espectros y resultados. Además, se identificó que el mecanismo del empañamiento de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7) estudiadas fue gobernado por un control mixto de adsorción (Ec. 4.3 y 4.4) y transferencia de carga (Ec. 4.6 y 4.7), siendo esta última la más relevante en el control del proceso de empañamiento. Así como, que durante el proceso el contenido del cobre y el azufre desempeñaron un papel fundamental en el retraso de la formación de una capa protectora, incrementaron la i_{corr} y disminuyeron la barrera de energía de las reacciones. Habría que decir también que se pudo inferir que dicha capa no fue una capa pasiva sino una capa semiconductor (pseudo pasivación), y que también contribuyó al proceso de empañamiento.

4.4.3.4 Modelo Físico

A continuación, abordaremos el segundo enfoque de la EIS que se empleó para analizar el proceso de empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros, con la finalidad de poder comprender el fenómeno de adsorción⁹⁷ [123] de los productos de corrosión (Ag_2S y Cu_2S) sobre la superficie metálica de las aleaciones estudiadas. De ahí que a partir de un balance de carga y de masa de un mecanismo de reacción dado ([Sección 4.1.1](#)), que involucra la adsorción de especies en un sistema electroquímico, se puede desarrollar una expresión de impedancia o función de transferencia⁹⁸, y luego conforme a la teoría de circuitos equivalentes se une con elementos pasivos que simulan la R_s y la C_{dl} . Por último, con la simulación de los espectros predichos por la función obtenida se comparan con los espectros experimentales y así se comprueba o valida el mecanismo propuesto. Es así que este enfoque [121, 123] ha

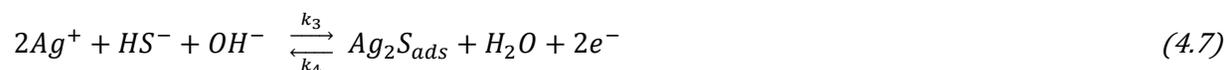
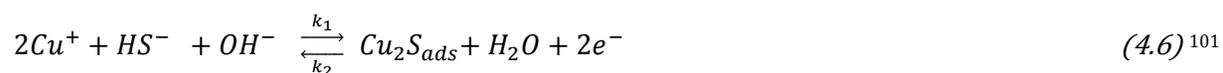
⁹⁷ Acumulación o disminución de la concentración de una especie gaseosa o líquida (adsorbato) en la interfase, y hay adsorción física (fisorción) o química (quimisorción) dentro las cuales se distinguen entre adsorción específica y no específica.

⁹⁸ Es la combinación de la ecuación de evolución con un balance de carga.

sido empleado para verificar⁹⁹ o validar¹⁰⁰ -según el caso- diversos mecanismos de reacción propuestos en la literatura.

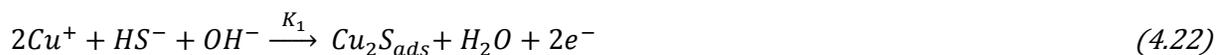
En cuanto a los supuestos que se consideraron para el desarrollo de la función de transferencia del mecanismo propuesto ([Sección 4.1.1](#)) para el empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros, se muestran en el [Apéndice E](#), así como también el desarrollo matemático sobre dicha expresión.

Como ya se ha mencionado el mecanismo de corrosión de la Ag-Cu tiene dos pasos que involucran la adsorción del Cu₂S y Ag₂S, los cuales son:

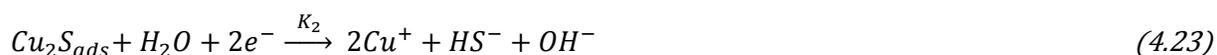


Dicho lo anterior, la dependencia del grado de recubrimiento (θ) con el tiempo del Cu₂S y Ag₂S adsorbidos en la superficie metálica se representa mediante un balance de masa, para lo cual se requiere conocer sus velocidades de formación y desaparición (v), así como sus respectivas constantes de tiempo (τ).

Es así que, las constantes de la velocidad de formación -o adsorción- y desaparición -o desorción- para las Ec. 4.6 y 4.7, según el supuesto 3 ([Apéndice E.1](#)), son:



$$K_1 = k_1 e^{b_1 E} \quad K'_1 = b_1 k_1 e^{b_1 E} \quad K_1 = b_1 k_1$$

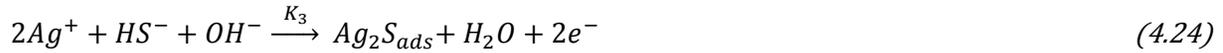


$$K_2 = k_2 e^{-b_2 E} \quad K'_2 = -b_2 k_2 e^{-b_2 E} \quad K_2 = -b_2 k_2$$

⁹⁹ Comprobar o examinar la verdad de algo.

¹⁰⁰ Dar fuerza o firmeza a algo, hacerlo válido.

¹⁰¹ El ion HS⁻ presenta una adsorción específica, debido a una transferencia de carga parcial y a su geometría que se adsorbe a una distancia dada.



$$K_3 = k_3 e^{b_3 E} \quad K'_3 = b_3 k_3 e^{b_3 E} \quad K_3 = b_3 k_3$$



$$K_4 = k_4 e^{-b_4 E} \quad K'_4 = -b_4 k_4 e^{-b_4 E} \quad K_4 = -b_4 k_4$$

Luego las concentraciones del adsorbato e intermediario adsorbido son:

$$[HS^-_{sol}]$$

$$[Cu_2S_{ads}] = \beta_1 \theta_1 = \Gamma_1; \quad \therefore \quad \theta_1 = \Gamma_1 / \beta_1 \quad (4.26)$$

$$[Ag_2S_{ads}] = \beta_2 \theta_2 = \Gamma_2; \quad \therefore \quad \theta_2 = \Gamma_2 / \beta_2 \quad (4.27)$$

Además, la actividad superficial de las especies adsorbidas (Cu₂S y Ag₂S) es igual a:

$$\beta_1 = K_1 / K_2 \quad y \quad \beta_2 = K_3 / K_4$$

Así pues, las velocidades de adsorción y desorción para la Ec. 4.6 y 4.7 son:

$$v_1 = K_1 [HS^-] (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad y \quad v_2 = K_2 \beta_1 \theta_1 \quad (4.28)$$

$$v_3 = K_3 [HS^-] (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad y \quad v_4 = K_4 \beta_2 \theta_2 \quad (4.29)$$

Ahora bien, la ecuación diferencial que representa el balance de masa se conoce como ecuación de evolución [123, 150] y ,como su nombre lo dice, describe la evolución de la fracción recubierta (θ) con el tiempo del Cu₂S y Ag₂S, y son:

$$\frac{d(Cu_2S_{ads})}{dt} = \beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = v_{formación} - v_{desaparición} = K_1 [HS^-] (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_2 \beta_1 \theta_1 \quad (4.30)$$

$$\frac{d(Ag_2S_{ads})}{dt} = \beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = v_{formación} - v_{desaparición} = K_3 [HS^-] (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_4 \beta_2 \theta_2 \quad (4.31)$$

Cuyas soluciones en estado estacionario ($\frac{d\theta_i(t)}{dt} = 0$), donde el subíndice "s" representa el estado estacionario, son:

$$\theta_{1s} := \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot (b_3 + b_4)}}{HS \cdot k_3} \right] \quad (4.32)$$

$$\theta_{2s} := \frac{\left[\frac{HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} \cdot \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot (b_3 + b_4)}}{HS \cdot k_3} \right]^{-1}}{HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4}} \right]}{\quad} \quad (4.33)$$

Cabe mencionar que una constante de tiempo (τ) es una medida del tiempo que θ requiere para que se adapte al cambio de la perturbación aplicada, este tiempo se relaciona con la velocidad de la respuesta del proceso, además dependen de las constantes cinéticas. Así que, τ_1 es generada por θ_1 y se relaciona con la formación del Cu_2S , y de igual modo τ_2 es generada por θ_2 y se relaciona con la formación del Ag_2S , por lo tanto τ_1 y τ_2 representan la contribución por activación (τ_1). Es así que las expresiones de las constantes de tiempo obtenidas del desarrollo de las ecuaciones de evolución (Ec. 4.6 y 4.7) son:

$$\tau_1 := \left[\frac{\beta_1}{HS \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2}} \right] \quad \tau_2 := \left[\frac{\beta_2}{k_3 \cdot e^{-b_3 \cdot E} \cdot HS + k_4 \cdot e^{-b_4 \cdot E} \cdot \beta_2} \right] \quad (4.34)$$

Por otro lado, la resolución mediante el método de transformada de Laplace en el estado no estacionario ($\frac{\Delta\theta}{\Delta E}$) de las ecuaciones de evolución (Ec. 4.30 y 4.31) son:

$$\Delta\theta_1 := \frac{\left(\frac{b_3 \cdot k_4^3 \cdot \beta_2^3 \cdot e^{-4 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-3 \cdot E \cdot b_4} + b_4 \cdot k_4^3 \cdot \beta_2^3 \cdot e^{-4 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-3 \cdot E \cdot b_4} + HS^2 \cdot b_3 \cdot k_3^2 \cdot k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4}}{e^{-E \cdot b_3} \cdot HS^3 \cdot k_3^3 + 2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4}} \right)}{\left(\frac{HS^2 \cdot b_4 \cdot k_3^2 \cdot k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4} + 2 \cdot HS \cdot b_3 \cdot k_3 \cdot k_4^2 \cdot \beta_2^2 \cdot e^{-3 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_4} + 2 \cdot HS \cdot b_4 \cdot k_3 \cdot k_4^2 \cdot \beta_2^2 \cdot e^{-3 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_4}}{HS^2 \cdot k_3^2 \cdot k_4 \cdot \beta_2 + e^{-3 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_4}} \cdot HS \cdot k_3 \cdot k_4^2 \cdot \beta_2^2 \right)} \quad (4.35)$$

$$\Delta\theta_2 := \frac{\left[\frac{i \cdot k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_1} \cdot e^{-E \cdot b_3} \cdot (\omega \cdot b_3 \cdot k_2 \cdot \tau_1 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} - b_4 \cdot k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} \cdot i - HS \cdot b_3 \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} \cdot i + \omega \cdot b_4 \cdot k_2 \cdot \tau_1 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} + HS \cdot \omega \cdot b_3 \cdot k_1 \cdot \tau_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + HS \cdot \omega \cdot b_4 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot HS^2 \cdot (HS \cdot k_3 \cdot e^{-E \cdot b_3} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4}))}{k_1 \cdot \tau_1 \cdot e^{E \cdot b_1} - HS \cdot b_4 \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} \cdot i - HS \cdot b_1 \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} \cdot i - b_3 \cdot k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} \cdot i + b_2 \cdot k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} \cdot i} \cdot (HS \cdot k_3 \cdot e^{-E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4})}{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-2 \cdot E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4}} \right]}{\quad} \quad (4.36)$$

En cuanto a la segunda parte de la función de transferencia, se tiene que al sustituir las velocidades (Ec. 4.28 y 4.29) en la Ec. 4.37 se obtiene el balance de carga (Ec.4.38):

$$I = -nFv_{formación} - nFv_{desaparición} \quad (4.37)$$

$$I = 2FK_1[HS^-](1 - \theta_1 - \theta_2) - 2FK_2\beta_1\theta_1 \quad (4.38)$$

Luego al sustituir θ_1 (Ec. 4.32) y θ_2 (Ec. 4.33) en Ec. 4.38 se tiene:

$$I = 2 \cdot F \cdot \left[k_1 \cdot e^{b_1 \cdot E} \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot HS - k_2 \cdot e^{-b_2 \cdot E} \cdot \beta_1 \cdot \theta_1 + k_3 \cdot e^{b_3 \cdot E} \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot HS - k_4 \cdot e^{-b_4 \cdot E} \cdot \beta_2 \cdot \theta_2 \right] \quad (4.39)$$

Al diferenciar la Ec. 4.39 en el estado estacionario se obtiene la admitancia faradaica ($1/Z_f$) (Ec. 4.40), que es la suma de la $Y_r + Y_i$, en donde la resistencia a la transferencia de carga (Ec. 4.41) corresponde a la parte real de la Y .

$$\frac{1}{Z_f} = \Delta Y_{Rtc} + 2 \cdot F \cdot \frac{(HS \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2}) \cdot \Delta \theta_1}{-(HS \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4}) \cdot \Delta \theta_2} \quad (4.40)$$

$$R_{tc} := \frac{-2 \cdot F \cdot HS \cdot b_1 \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4} (HS \cdot k_3 + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4})}{e^{E \cdot b_3} \cdot HS^2 \cdot k_3^2 + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4} \cdot HS \cdot k_3} \right] + HS \cdot b_3 \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4} (HS \cdot k_3 + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_3} \cdot e^{-E \cdot b_4})}{e^{E \cdot b_3} \cdot HS^2 \cdot k_3^2 + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4} \cdot HS \cdot k_3} \right]}{-b_2 \cdot k_2 \cdot \beta_1 \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot (b_3 + b_4)}}{HS \cdot k_3} \cdot e^{-E \cdot b_2} \right] - b_4 \cdot k_4 \cdot \beta_2 \cdot \left[\frac{HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} \left[\frac{k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot (b_3 + b_4)}}{HS \cdot k_3} \right] - 1}{HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4}} \right] \cdot e^{-E \cdot b_4}} \quad (4.41)$$

Así la impedancia faradaica (Z_f) es igual a:

$$Z_f = \frac{1}{R_{tc} + 2 \cdot F \cdot \left[(HS \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_2 \cdot \beta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2}) \cdot \Delta \theta_1 \right] - (HS \cdot k_1 \cdot e^{E \cdot b_1} + HS \cdot k_3 \cdot e^{E \cdot b_3} + k_4 \cdot \beta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4}) \cdot \Delta \theta_2} \quad (4.42)$$

Con el fin de obtener la impedancia total (Z) se emplea el enfoque de circuitos equivalentes, así la Z es representada mediante la siguiente expresión [150]:

$$Z = R_s + \frac{1}{(j \cdot \omega \cdot C_{dl} + \frac{1}{Z_f})} \quad (4.43)$$

Finalmente sustituyendo la impedancia faradaica (Ec. 4.42) en la Ec. 4.43 se obtiene la impedancia total (Ec. 4.44) o la expresión que define la función de transferencia del mecanismo de corrosión propuesto para las aleaciones de plata en sulfuros ([Sección 4.1.1](#)).

$$Z := \frac{1}{\left[R_{tc} + (j \cdot \omega)^n \cdot C_{dl} + 2 \cdot F \cdot HS \cdot k_1 \cdot \Delta \theta_1 \cdot e^{E \cdot b_1} - 2 \cdot F \cdot HS \cdot k_1 \cdot \Delta \theta_2 \cdot e^{E \cdot b_1} + 2 \cdot F \cdot HS \cdot k_3 \cdot \Delta \theta_1 \cdot e^{E \cdot b_3} \right] + R_s} \frac{1}{-2 \cdot F \cdot HS \cdot k_3 \cdot \Delta \theta_2 \cdot e^{E \cdot b_3} + 2 \cdot F \cdot k_2 \cdot \beta_1 \cdot \Delta \theta_1 \cdot e^{-E \cdot b_2} - 2 \cdot F \cdot k_4 \cdot \beta_2 \cdot \Delta \theta_2 \cdot e^{-E \cdot b_4}} \quad (4.44)$$

En relación con la comparación de los espectros predichos por la función de transferencia (Ec. 4.44) con los espectros experimentales ([Sección 4.4.3](#)), se empleó el

software Mathcad 14.0 y el algoritmo de Levenberg -Maquardt que incluye el software, así como los datos experimentales del primer periodo (60 minutos).

Así mismo, sobre la respuesta teórica de la función de transferencia (Ec. 4.44) predicha por el modelo obtenido para el mecanismo de empañamiento ([Sección 4.1.1](#))¹⁰², se puede observar en la [Fig. 4.26](#) que predijo para la Ag9, Ag8 y Ag7 una respuesta similar a la respuesta experimental. Por consiguiente, se consideró llevar a cabo con base en dicho modelo teórico (Ec. 4.44) la interpretación cuantitativa de los diagramas experimentales de Nyquist del proceso de empañamiento de las aleaciones de plata en sulfuros.

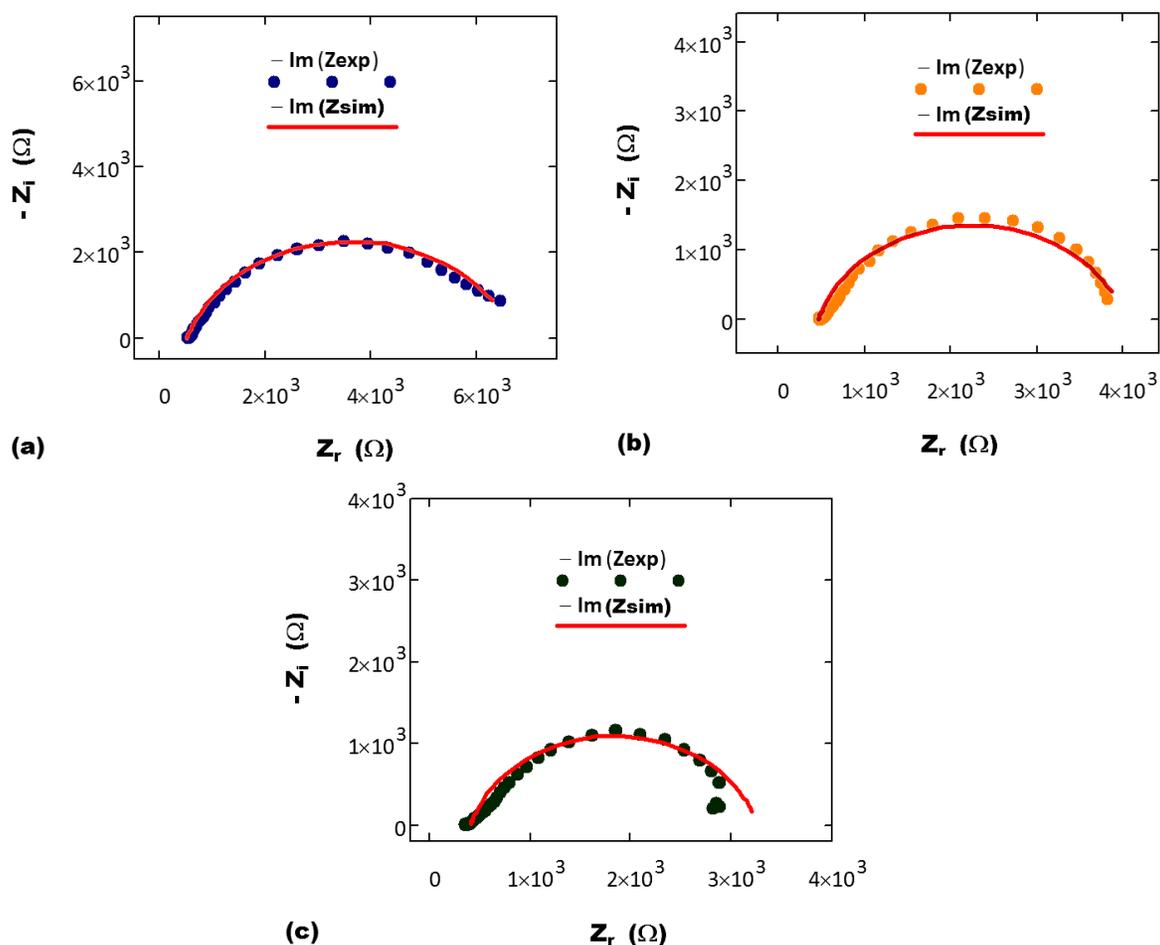


Figura 4.26. Simulación de la expresión de impedancia para el mecanismo de corrosión propuesto para la (a) Ag9, (b) Ag8 y (c) Ag7 en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

¹⁰² Donde se consideró la adsorción en dos etapas reversibles y con dos intermediarios adsorbidos.

Tabla 4.6. Parámetros constantes empleados para simular la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH₄)₂S

Aleación de plata	[HS ⁻] (mol/L)	R _s (Ω)	C _{dl} (F)	n	E (V)	β ₁ (mol/cm ²)	β ₂ (mol/cm ²)
Ag9	1 x10 ⁻²	500	800.0 x10 ⁻⁶	0.83	0.1	10.00 x10 ⁻⁶	9.90 x10 ⁻⁹
Ag8	1 x10 ⁻²	460	900.0 x10 ⁻⁶	0.83	0.1	17.50 x10 ⁻⁶	9.30 x10 ⁻⁹
Ag7	1 x10 ⁻²	400	1100.0 x10 ⁻⁶	0.80	0.1	18.51 x10 ⁻⁶	10.98 x10 ⁻⁹

[HS⁻] = Concentración del adsorbato; R_s = Resistencia de la solución; C_{dl} = Capacitancia de la doble capa; n = exponente empírico del CPE; E = Potencial; β = Concentración superficial

Tabla 4.7. Parámetros variables empleados para simular la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH₄)₂S

Aleación de plata	Constantes cinéticas							
	k ₁ (mol/cm ² s)	b ₁ (1/V)	k ₂ (mol/cm ² s)	b ₂ (1/V)	k ₃ (mol/cm ² s)	b ₃ (1/V)	k ₄ (mol/cm ² s)	b ₄ (1/V)
Ag9	9.05 x10 ¹	9	1.00 x10 ¹	15	5.50 x10 ⁻³	13	1.55 x10 ⁻⁶	13
Ag8	9.05 x10 ¹	12	1.00 x10 ¹	13	5.60 x10 ⁻³	12	1.53 x10 ⁻⁶	13
Ag7	9.05 x10 ¹	12	1.00 x10 ¹	13	5.60 x10 ⁻³	12	1.56 x10 ⁻⁶	13

K = Constante de velocidad; b = Pendiente de Tafel

Tabla 4.8. Valores calculados a partir de la expresión de impedancia del mecanismo de empañamiento propuesto para la Ag9, Ag8 y Ag7 en (NH₄)₂S

Aleación de plata	θ ₁	θ ₂	τ ₁ (s)	τ ₂ (s)
Ag9	0.909	0.091	4.49 x10 ⁻⁶	6.60 x10 ⁻⁴
Ag8	0.918	0.082	5.82 x10 ⁻⁶	5.52 x10 ⁻⁴
Ag7	0.926	0.074	6.16 x10 ⁻⁶	6.51 x10 ⁻⁴

θ = Grado de recubrimiento del electrodo; τ = Constante de tiempo

Así mismo, se puede observar que los diagramas de Nyquist simulados (Fig. 4.26) reproducen de manera adecuada los diagramas experimentales, considerando los parámetros constantes de la [Tabla 4.6](#), en particular para la Ag9. Cabe mencionar que en ocasiones el efecto de adsorción puede resultar en un segundo semicírculo que interactúa con la transferencia de carga para producir un solo semicírculo distorsionado o achatado, es decir, el

proceso de adsorción y de transferencia de carga están acoplados, lo que resulta en proceso bajo control mixto [121]. Por lo cual, se pudo verificar que la presencia de un solo semicírculo justificó que la adsorción del Cu_2S y el Ag_2S está acoplada con la transferencia de carga, y además que el mecanismo estuvo bajo control mixto y que involucró dos procesos, el de transferencia de carga (τ_2) y el de adsorción (τ_1). Debido a que los valores de las τ varían dentro de un intervalo de dos órdenes de magnitud ([Tabla 4.8](#)) se puede inferir que el proceso de adsorción del Cu_2S y el Ag_2S están fusionados, además de que la respuesta τ_1 del Cu_2S en comparación con la τ_2 del Ag_2S fue más rápida; así, en conjunto ambas representan la contribución por activación (τ_2) al mecanismo de corrosión. En cuanto a las constantes de velocidades ([Tabla 4.7](#)), las tres aleaciones estudiadas presentaron valores dentro del mismo orden de magnitud, de ahí que tanto para el Cu_2S como el Ag_2S las constantes de adsorción (k_1 y k_3) fueron mayor en comparación con las de desorción (k_2 y k_4), mientras que las constantes (k_3 y k_4) del Ag_2S decrecieron de manera considerable en comparación con las (k_1 y k_2) del Cu_2S , de donde se confirma que la formación del Ag_2S (Ec. 4.7) es la etapa limitante (RDS) en el mecanismo de reacción propuesto ([Sección 4.1.1](#)).

Conforme a la semejanza que se presentó entre los diagramas simulados y los experimentales, fue posible interpretar la adsorción específica del Cu_2S y Ag_2S sobre las superficies de las aleaciones de plata, así como validar el mecanismo de empañamiento propuesto ([Sección 4.1.1](#)). Además, a partir del modelo desarrollado (Ec. 4.44) fue posible explicar en términos cinéticos la adsorción del Cu_2S y Ag_2S , como resultado de la cinética de adsorción del HS^- en el Cu precipitado y en la matriz de Ag de las aleaciones estudiadas, y también las constantes de velocidad. Finalmente, constituye una aportación importante al entendimiento del mecanismo de empañamiento de las aleaciones Ag-Cu en sulfuros, y por consiguiente al de los objetos de plata.

4.4.5 Ruido Electroquímico

Las mediciones de ruido electroquímico¹⁰³ se realizan a través del registro de variaciones de las señales temporales de intensidad de corriente $-I(t)$ - y de voltaje $-V(t)$ -, dando así lugar a una gran cantidad de datos; y de acuerdo con la técnica son organizados en series de datos (o de tiempo) de ruido electroquímico en corriente¹⁰⁴ y ruido electroquímico en voltaje¹⁰⁵, los cuales permiten disponer de información útil y condensada para su análisis posterior. De ahí que, para llevar a cabo el análisis de los datos, ya sea gráfico, estadístico, en el dominio de frecuencias, Teoría del Caos o con la Transformada de Wavelets, debe de ser con base en las series de tiempo obtenidas de los experimentos [131].

Con respecto al análisis de las series de tiempo de ECN y EPN originadas por los electrodos de Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu 99 ([Sección 3.2](#)) inmersos en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % durante diferentes periodos¹⁰⁶, se les realizó una remoción¹⁰⁷ [151-153] de la tendencia por partes con un polinomio de orden 9 mediante el software OriginPro 7. Luego, para interpretar tales series de tiempo, de los métodos antes mencionados, se empleó la examinación directa, el análisis estadístico (R_n , Resistencia al ruido e Índice de localización, I_L) y el análisis de recurrencia (Recurrence Plot, RP; Recurrence Quantification Analysis, RQA).

4.4.5.1 Análisis gráfico

Ahora bien, para llevar a cabo la examinación directa de las series de tiempo de ECN y EPN, se seleccionaron arbitrariamente los periodos de 0 h, 24 h y 48 h, y se agruparon por tipo de aleación desde la Fig. 4.27 a la 4.29.

¹⁰³ Electrochemical Noise Measurements, ENM

¹⁰⁴ Electrochemical Current Noise, ECN

¹⁰⁵ Electrochemical Potential Noise, EPN

¹⁰⁶ 0 h, 8 h, 16 h, 24 h, 32 h, 40 h y 48 h.

¹⁰⁷ Método usado para remover la tendencia y que la señal sea estacionaria.

En el caso de las señales de ECN la mayoría presentaron transitorios bidireccionales finos (Fig. 4.27 a 4.29) con oscilaciones de alta frecuencia, irregulares y de baja amplitud, lo que se debió a que el par de electrodos de trabajo de Ag 98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu 99 se corroyeron al mismo tiempo [39]. Además, según Botana y Cottis [131, 147] tales transitorios corresponden a un sistema en estado pasivo, a causa de la difusión electrónica e iónica en la película pasiva. Por otro lado, la mayoría de las señales de EPN presentaron transitorios pequeños con tiempos de duración cortos, así como un voltaje estable. De acuerdo con Botana y Cottis [131, 147], las variaciones de potencial fueron resultado de eventos anódicos que de manera rápida son compensados por otros catódicos y viceversa, lo que significa que hubo una multitud de eventos anódicos y catódicos. Así mismo, como se mencionó en la [Sección 3.2](#), se empleó una celda con un arreglo de tres electrodos nominalmente idénticos¹⁰⁸ [125], y las señales de ECN y EPN que se obtienen con dicho arreglo suelen presentar amplitudes del orden de 10^{-6} A y 10^{-3} V [125]. Por tanto, las amplitudes de las señales que se observan en las Fig. 4.27 a la Fig. 4.29 fueron del orden de: ECN, desde $\pm 10^{-11}$ A hasta $\pm 10^{-6}$ A¹⁰⁹; EPN, desde $\pm 10^{-6}$ V hasta $\pm 10^{-4}$ V. Además, según Sánchez- Amaya [125], el EPN medio será próximo a cero ya que se mide la diferencia de potencial entre el par de electrodos nominalmente idénticos.

A continuación, en las Fig. [4.27](#), [4.28](#) y [4.29](#) se observa que el ECN y EPN a la “0 h” se debió a la interacción de la superficie de Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 con el ion HS⁻ (Ec. 4.2) para iniciar la formación de la capa de empañamiento de Cu₂S (Ec. 2.11 y 4.6) y Ag₂S (Ec. 2.6 y 4.7). Después a las “24 h y 48 h” el ECN y EPN fueron debidos al efecto de adsorción del S (Ec. 4.3 y 4.4) y al control anódico del Cu¹¹⁰ (Ec. 4.6), así como a la interacción de dicha capa con el H₂O y los iones HS⁻ y OH⁻ (Ec. 4.6 y 4.7). Además, se puede observar que los

¹⁰⁸ La ECN que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el EPN es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia.

¹⁰⁹ Valores que se aproximan al ruido blanco, y que corresponde a un sistema pasivo.

¹¹⁰ Previamente discutidos en las Secciones [4.4.2](#) y [4.4.3](#).

transitorios de ECN a “24 h y 48 h” en comparación a los de “0 h”, fueron menos periódicos, más frecuentes y con una mayor amplitud; y también que sus comportamientos correspondieron con un sistema pasivo [131] mientras que a “0 h” con una corrosión localizada [131, 147]. En el caso de los transitorios de EPN a “0 h”, se asociaron a una corrosión localizada, ya que hubo EPN con una lenta recuperación y en una misma dirección que coincidieron con un ECN, lo cual se puede relacionar a la rotura de la capa pasiva; mientras que a “24 h y 48 h” se relacionaron con una corrosión uniforme. De ahí que se deduce que a “0 h” se formó una capa heterogénea y defectuosa que al interactuar con el ión HS^- se rompió, así mismo a “24 h y 48 h” el H_2O y los iones HS^- y OH^- interactuaron con el Cu_2S (Ec. 4.6) y el Ag_2S (Ec. 4.7), lo que dio origen a la dealeación o enriquecimiento de cobre ([Sección 4.4.3](#)) y también a que los transitorios de ECN y EPN presentaran una mayor frecuencia y mayor amplitud. Por consiguiente, la Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 fueron corroídas por el ion HS^- , Cu_2S y Ag_2S lo que pudo haber ocasionado una corrosión localizada a “0 h” y un sistema pasivo a “24 h y 48 h ([Fig. D.1](#))”; dicho sistema corresponde a una capa semiconductor o pseudopasiva conforme a lo ya discutido en la [Sección 4.4.3](#).

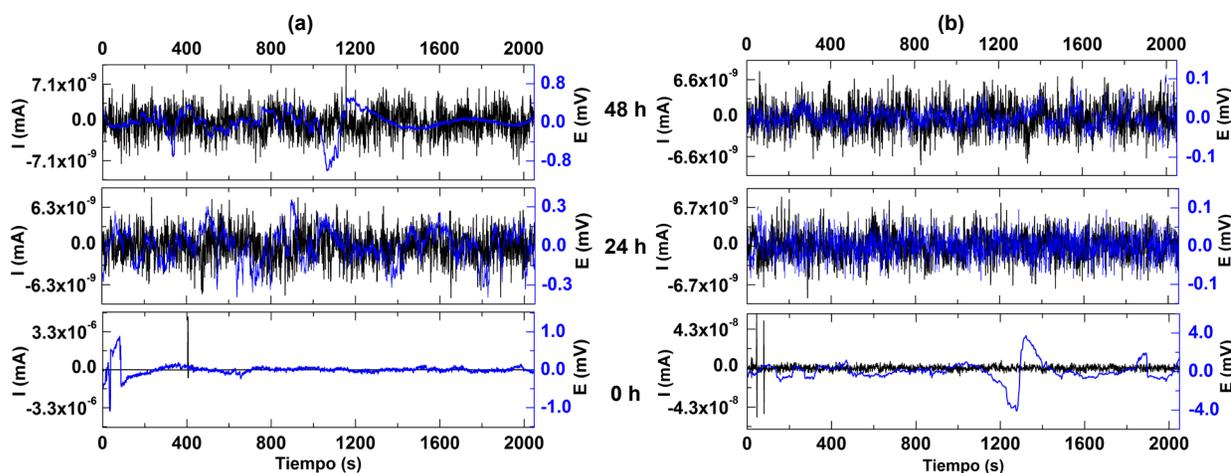


Figura 4.27. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag98 (a) y Ag 9 (b) empañadas durante 0h, 24h y 48h

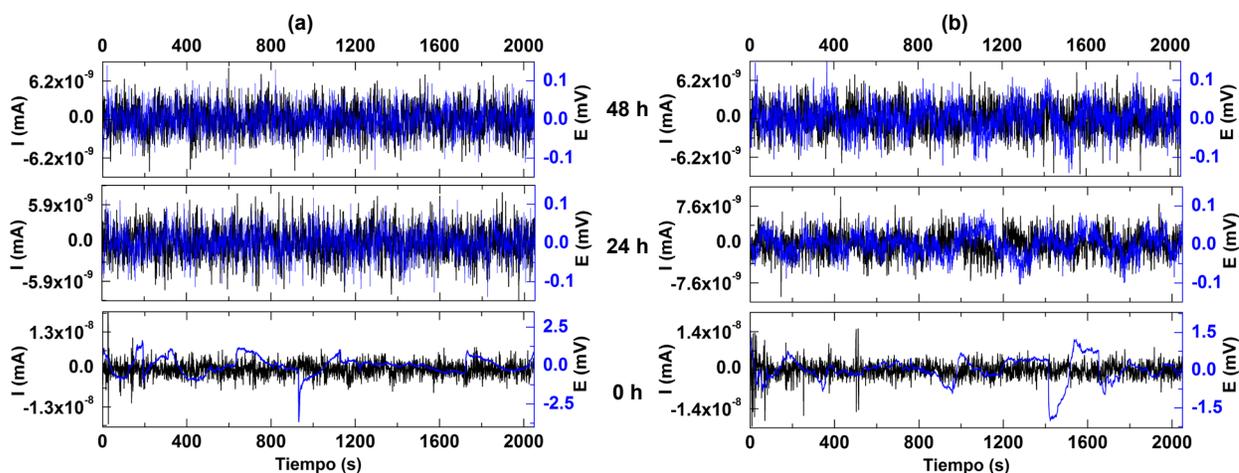


Figura 4.28. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 (a) y Ag 7 (b) empañadas durante 0h, 24h y 48h

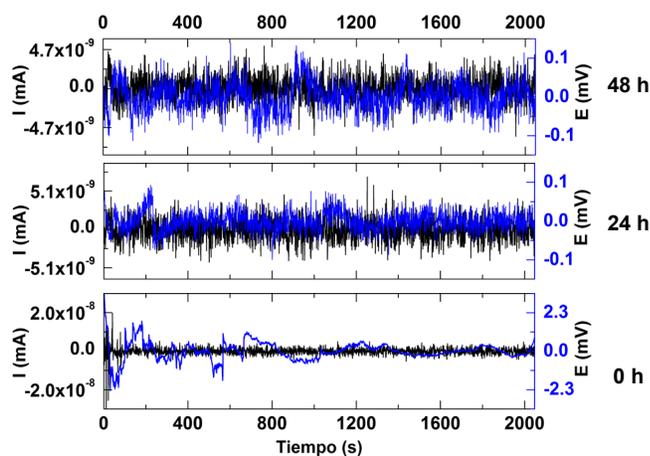


Figura 4.29. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Cu99 empañado durante 0h, 24h y 48h

En cuanto al efecto de la concentración de Cu se observa que, al incrementarse en la aleación, los transitorios de ECN y EPN fueron más frecuente y con una mayor amplitud; en particular en Ag8 los transitorios de ECN y EPN estuvieron sincronizados, mientras que en Ag7 el EPN a bajas frecuencias tendió a formar patrones periódicos, los cuales fueron menos notorios en Ag9 y Ag8.

4.4.5.2 Análisis estadístico

De los diversos métodos que se han empleado en la técnica de EN para interpretar los datos, y así poder identificar las características y los parámetros de un proceso de corrosión, el análisis estadístico de las series de tiempo de ECN y EPN es el método más común, simple y -en apariencia- rápido para obtener e interpretar dos de los parámetros más comunes del EN, la resistencia al ruido (R_n) e índice de localización (I_L) [131, 152].

Por lo cual, de los criterios que se conocen en el análisis estadístico se empleó la desviación estándar (σ); así al dividir la desviación estándar del EPN (σ_V) entre la desviación estándar del ECN (σ_I) se puede obtener la resistencia al ruido (R_n) (Ec. 4.45). Cabe mencionar, que en las bases teóricas del EN se ha argumentado [131, 152, 153] y aceptado que R_n y R_p son equivalentes, en otras palabras y según la analogía, la R_n relaciona el EPN y ECN con la impedancia de la intercara metal-solución. Sin embargo, existen opiniones encontradas al respecto, por tanto, sería una aproximación a la resistencia a la transferencia de carga en las fluctuaciones que se observan como resultado de los múltiples procesos anódicos y catódicos sobre la superficie¹¹¹. Además, también la R_n es una medición directa para el cambio en la i_{corr} , mediante la ecuación de Stern-Geary (Ec. 4.19), según la analogía antes mencionada, en particular para la corrosión uniforme.

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (4.45)$$

Así mismo, cuando se inicia un ataque localizado en un electrodo pasivo -que presenta valores de corriente bajos-, se puede detectar por los transitorios de corriente relativamente grandes, lo que conduce a un incremento considerable en la desviación estándar en la corriente. De ahí que al comparar el valor de la corriente media (rms¹¹²) con relación a la magnitud de las fluctuaciones, se obtiene el índice de localización (I_L) (Ec. 4.46), el cual está

¹¹¹ La información es más útil para los procesos que están bajo el control de activación, o sea corrosión uniforme.

¹¹² El cuadrado medio de la raíz se usa para considerar toda la corriente independientemente de su dirección.

delimitado entre los valores de 0 a 1, dentro de los cuales se clasifica el tipo de corrosión que se presenta en algunos sistemas. Así, cuando el valor del I_L [131] se encuentra en el rango de: 0.001 a 0.01, se tiene corrosión uniforme; 0.01 a 0.10, es indicativo de corrosión mixta (uniforme y localizada); y 0.1 a 1.0, corrosión localizada. Además, según Mansfeld [154] y Botana [131], el I_L es de manera esencial un índice para medir el grado de asimetría¹¹³ de los dos electrodos de trabajo empleados durante las mediciones del ECN, más que un indicador del mecanismo de corrosión.

$$I_L = \frac{\sigma_I}{I_{rms}} = \frac{\sigma_I}{\sqrt{\sigma_I^2 + \langle I \rangle^2}} \quad (4.46)$$

4.4.5.3 Análisis estadístico: R_n e i_{corr}

En cuanto al cálculo de la R_n de Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99, se hizo conforme a la Ec. 4.45 y se utilizaron las series de ECN y EPN con remoción y los mismos periodos antes mencionados.

A continuación, en la [Fig. 4.30](#) se muestra el comportamiento de la (a) R_n e (b) i_{corr} . Así, a la “0 h” la R_n se incrementó en Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 y decreció en Ag98. Sin embargo, a las “24 h y 48 h” las tendencias de R_n , antes mencionadas, se invirtieron. Lo cual se debió a que “0 h” el Ag_2S (Ec. 2.9 y 2.10) en Ag98 se formó más rápido, en comparación con las aleaciones y el cobre, es decir, presentó un i_{corr} del orden de 10^{-6} A/cm^2 y con el tiempo tendió a disminuir, y así la capa de empañamiento no continuó creciendo. Así mismo, para Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 a “0 h” el Cu (Ec. 2.11) en la aleación protegió de manera catódica a la Ag, pero después de las “0 h” y hasta las “8 h” el control anódico del Cu (Ec. 4.6) contribuyó al crecimiento de las capas de empañamiento. De ahí que debido al predominio de dicho control después de las “8 h”, tales capas pseudopasivas presentaron las mismas i_{corr} del Cu99 que fue

¹¹³ Que los dos electrodos nominalmente idénticos tengan cinéticas de corrosión idénticas, o sea $\bar{x} = 0$.

de un orden de 10^{-7} A/cm², un valor pequeño que indica que hasta cierta medida las capas fueron protectoras ([Fig. D.1](#)).

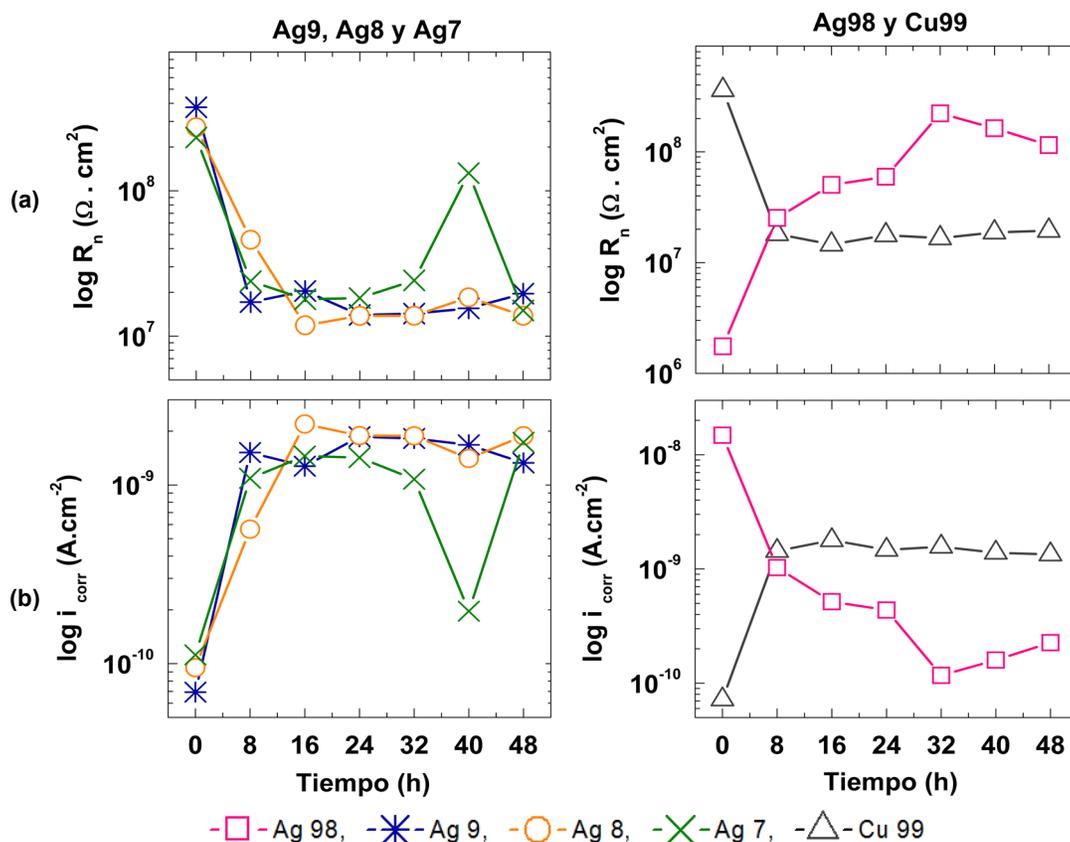


Figura 4.30. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8, Ag7, Ag 98 y Cu 99 en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ durante 48h

4.4.5.4 Análisis estadístico: I_L

Con respecto al I_L de Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99, se calculó conforme a la Ec. 4.46 y se emplearon las series de ECN sin remoción y los mismos periodos antes mencionados.

A continuación, en la [Fig. 4.31](#), se muestra el comportamiento del I_L . Así, a “0 h” el proceso de corrosión localizada predominó en Ag98, Ag9 y Ag7 y Cu99, la cual después de dicho periodo continuó gobernando el proceso de corrosión del Cu99, por el contrario, en Ag98, Ag9, Ag8 y Ag7 fue la corrosión uniforme la que guio el empañamiento. Así pues, con el I_L se confirmaron los procesos de corrosión que se infirieron a “0 h” para las aleaciones, la plata y

el cobre, aunque después de dicho periodo el análisis gráfico del Cu no coincide con los resultados del I_L , lo que se puede ser debido a picaduras metaestables.

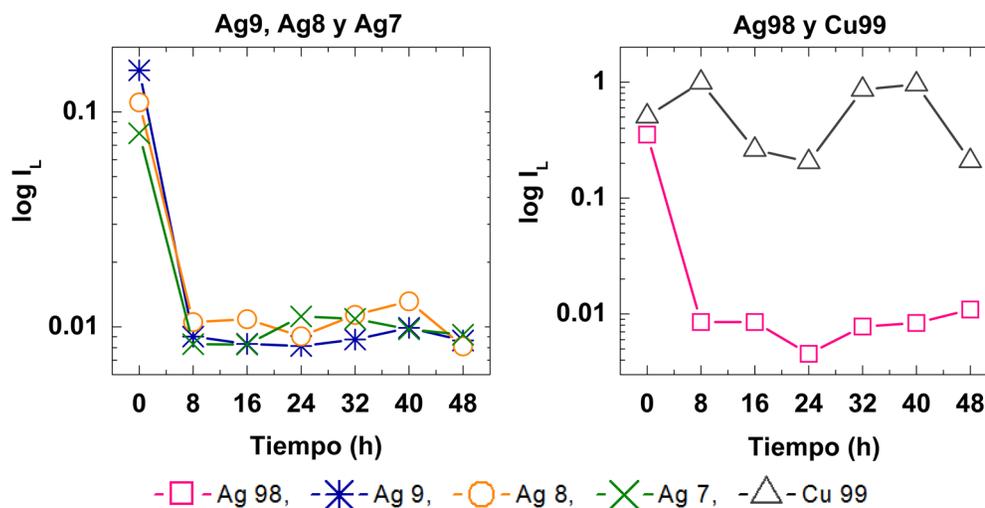


Figura 4.31. Gráficos de I_L para Ag9, Ag8, Ag7, Ag98 y Cu99 en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ durante 48h

4.4.5.5 Análisis de recurrencia

A continuación, se abordan los últimos métodos, RP y RQA antes mencionados, que se emplearon para analizar la información que pueden contener los transitorios de ECN, y así conocer más sobre la dinámica del proceso de corrosión de las aleaciones de plata en sulfuros.

En particular, la Teoría del Caos¹¹⁴ es un enfoque matemático que permite examinar los sistemas dinámicos, es decir, que evolucionan con el tiempo, a partir de conocer su estado¹¹⁵ y dinámica¹¹⁶, características de los sistemas deterministas¹¹⁷ [131]. De ahí que la naturaleza no lineal de la corrosión representa un sistema determinista y en gran medida dinámico. Así mismo, mediante el análisis del caos los transitorios de ECN se transforman en un atractor¹¹⁸ con una forma relativamente simple, mucho más fácil de visualizar que la serie

¹¹⁴ Situación pseudo aleatoria generada por reglas fijas que no encierran en si misma ningún elemento al azar.

¹¹⁵ Conjunto de variables y/o parámetros que lo definen en un momento dado.

¹¹⁶ Conjunto de relaciones paramétricas que describen su evolución en el tiempo.

¹¹⁷ No hay control de ningún de los parámetros que lo rige.

¹¹⁸ Puntos del estado final o de equilibrio del sistema. Los atractores responden a formas geométricas definidas en el espacio. Matemáticamente es una matriz $R_{i,j}^u$ que representa las distancias de los vectores \vec{x}_i y \vec{x}_j .

de tiempo, en otras palabras, un gráfico de recurrencia (Recurrence Plot, RP)¹¹⁹ [155, 156]. Por lo tanto, mediante el análisis de cuantificación de la recurrencia¹²⁰ (Recurrence Quantification Analysis, RQA), metodología desarrollada por Eckmann et al, se puede cuantificar la apariencia de los RP y establecer la diferencia entre las variables estocásticas¹²¹ y caóticas. Tal cuantificación permite describir los RP de manera cuantitativa y estudiar las transiciones o parámetros no lineales del sistema, mediante el porcentaje de determinismo (PD)¹²², porcentaje de recurrencia (PR)¹²³, línea máxima (ML)¹²⁴ y la entropía de recurrencia (ER).

Cabe mencionar que los colores que se observan en los RP's representan los estados del sistema en el espacio de fase reconstruido, en otras palabras, la magnitud relativa entre los vectores. Dicha distancia se puede clasificar en: muy pequeña, blanco y amarillo claro; pequeña, amarillo y rojo; mediana, verde y azul claro; grandes, azul rey y negro. Al mismo tiempo, la recurrencia decrece -en sentido inverso- de negro a blanco, así el azul muestra un sistema más recurrente que el amarillo. Además, hay dos tipos de RP's los gráficos sin umbral (unthresholded recurrence plots, UTRP) y los gráficos con umbral (thresholded recurrence plots, TRP), este último es un gráfico binario de dos dimensiones, donde cada eje representa la serie de ECN, que se utilizó para el RQA.

En cuanto a la construcción de los RP's se utilizó la metodología desarrollada por E. García-Ochoa [157, 158], así como las series de tiempo de ECN con remoción y el software

¹¹⁹ La apariencia visual a nivel macro y micro de un RP da pistas sobre el mecanismo de corrosión; la micro estructura se caracteriza por puntos individuales, líneas diagonales y líneas horizontales y verticales; mientras que la macro estructura, o textura, es visualmente homogénea, periódica, deriva o cambiante.

¹²⁰ Método de análisis de datos no lineal para el estudio de sistemas dinámicos, que mediante diferentes cálculos en el RP se obtienen parámetros que ofrecen una idea de la señal analizada.

¹²¹ Perteneciente o relativo al azar.

¹²² Cuantifica el porcentaje entre los puntos recurrentes que forman los segmentos de línea diagonal ascendente y todo el conjunto de puntos recurrentes. Es una medida de que tan previsible es un sistema e incluye información de la duración de una interacción estable, así en interacciones alargadas el % D se incrementa.

¹²³ Cuantifica el porcentaje del gráfico que es ocupado por los puntos recurrentes, o el número de instantes del tiempo identificados por una recurrencia durante la interacción de las señales, así cuanto más periódica es la dinámica de la señal, mayor será el valor del %R.

¹²⁴ Es el segmento de línea diagonal recurrente más largo encontrado durante el cálculo de % Determinismo, es decir, la línea diagonal más larga en un RP. Y es una medida de la estabilidad de las condiciones iniciales de la serie de tiempo.

Visual Recurrence Analysis (VRA) 4.6, desarrollado por Kononov en 1996, donde se consideró el método euclidiano para el cálculo de las distancias. Luego, los RP's se agruparon por tipo de aleación.

4.4.5.6 Análisis de recurrencia: Gráficos de Recurrencia (RP's)

En relación a los RP's a "0 h" (Fig. 4.32a, Fig. 4.32b y Fig. 4.32e) para Ag98, Ag9 y Cu99 empañadas se observan estructuras casi periódicas durante los primeros 500 s, las cuales presentan líneas verticales y horizontales que divergen y convergen con respecto a la diagonal (LOI, Line of identity), y forman regiones rectangulares (estado laminar). Además, se aprecia que en tales estructuras predominan los colores blanco, amarillo y verde, y en particular el área blanca en Ag98 ([Fig. 4.32a](#)), que indica que la dinámica de formación del Ag_2S (Ec. 2.9 y 2.10) fue rápida y extrema. Así pues, se confirmó que las señales fueron casi periódicas y además de una alta frecuencia y baja amplitud (Sección 4.4.5.1), lo que se relaciona con un comportamiento caótico de baja recurrencia y también debido a lo discutido en la Sección 4.4.5.1 y 4.4.5.3.

Ahora, por lo que se refiere a la Ag8 ([Fig. 4.32c](#)) y Ag7 (Fig. 4.32d) a "0 h" presentan estructuras similares a las que se observan a "24 h y 48 h" para Ag98 (Fig. 4.32a), Ag9 (Fig. 4.32b) y Cu99 (Fig. 4.32e). Dichas estructuras a nivel macro presentan una textura de tablero de ajedrez no muy bien definida, la cual forma grupos paralelos a la diagonal LOI. También, tales grupos a nivel micro están compuestos por trazos difuminados, en los que se distinguen que destacan los colores rojo y verde. Por consiguiente, las señales fueron nada periódicas, y además de una alta frecuencia y baja amplitud (Sección 4.4.5.1), lo que se relaciona con un comportamiento estocástico de nada o poca recurrencia; y además los mecanismos de corrosión casi no cambiaron. Dicho lo anterior, dichas estructuras corresponden a la formación y crecimiento de las capas pseudopasiva (Cu_2S y Ag_2S) ([Fig. D.1](#)) discutidas en la Sección 4.4.5.1.

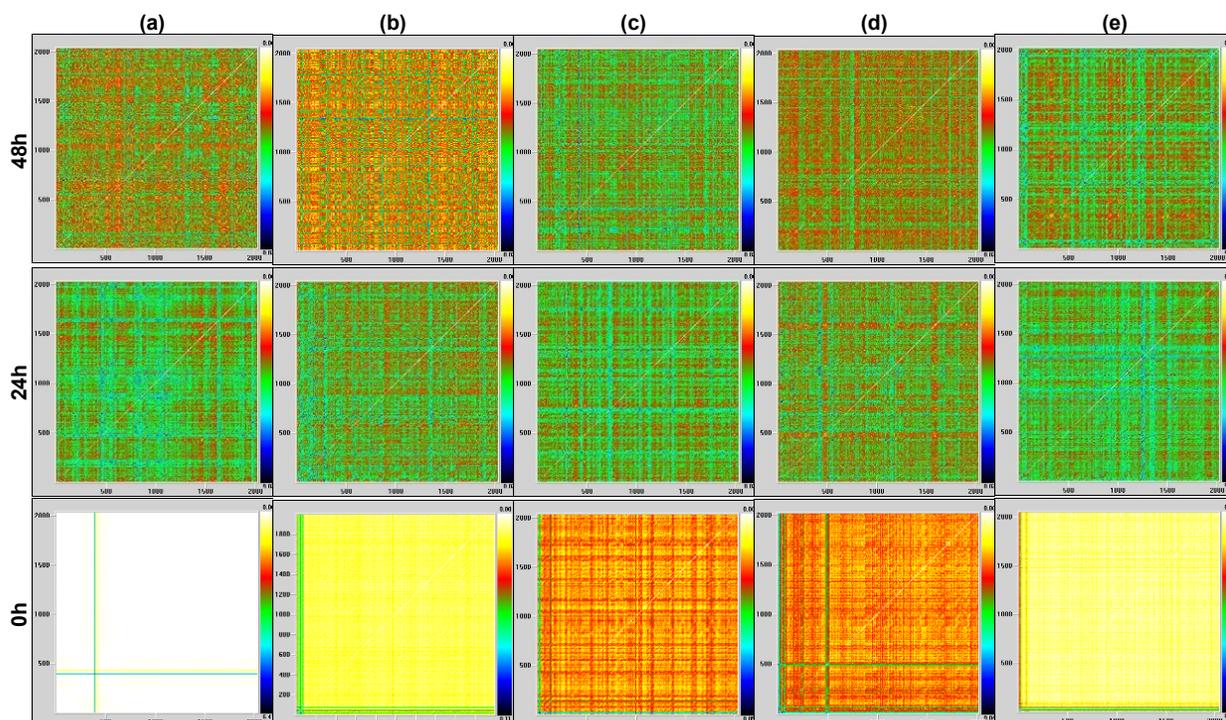


Figura 4.32. RP's para Ag98 (a), Ag9 (b), Ag8 (c), Ag7 (d), Cu99 (e) en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ durante 0h, 24h y 48h

4.4.5.7 Análisis de recurrencia: Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA)

Por otra parte, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de RQA de las micro estructuras que presentaron los RP's, antes mencionados y examinados, con el propósito de obtener más información para entender el proceso de empañamiento estudiado. Es así que, de dicho análisis se obtuvieron parámetros como el porcentaje de recurrencia (PR), porcentaje de determinismo (PD)¹²⁵ y Línea Máxima (ML); que permitieron comprender las estructuras y patrones abstractos de los RP's, y también apoyar el análisis cualitativo de la Sección 4.4.5.1 y 4.4.5.6. Además, en la [Fig. 4.33](#) se muestran los resultados de la cuantificación de los RP's ([Fig. 4.32](#)) de la plata, cobre y las aleaciones de plata. De este modo los parámetros de PR,

¹²⁵ Es el más sensible a los cambios en ECN.

PD y ML se muestran en las filas (a), (b) y (c) de dicha figura; mientras que en la primera columna se presenta Ag9, Ag8 y Ag7, y en la segunda Ag98 y Cu99.

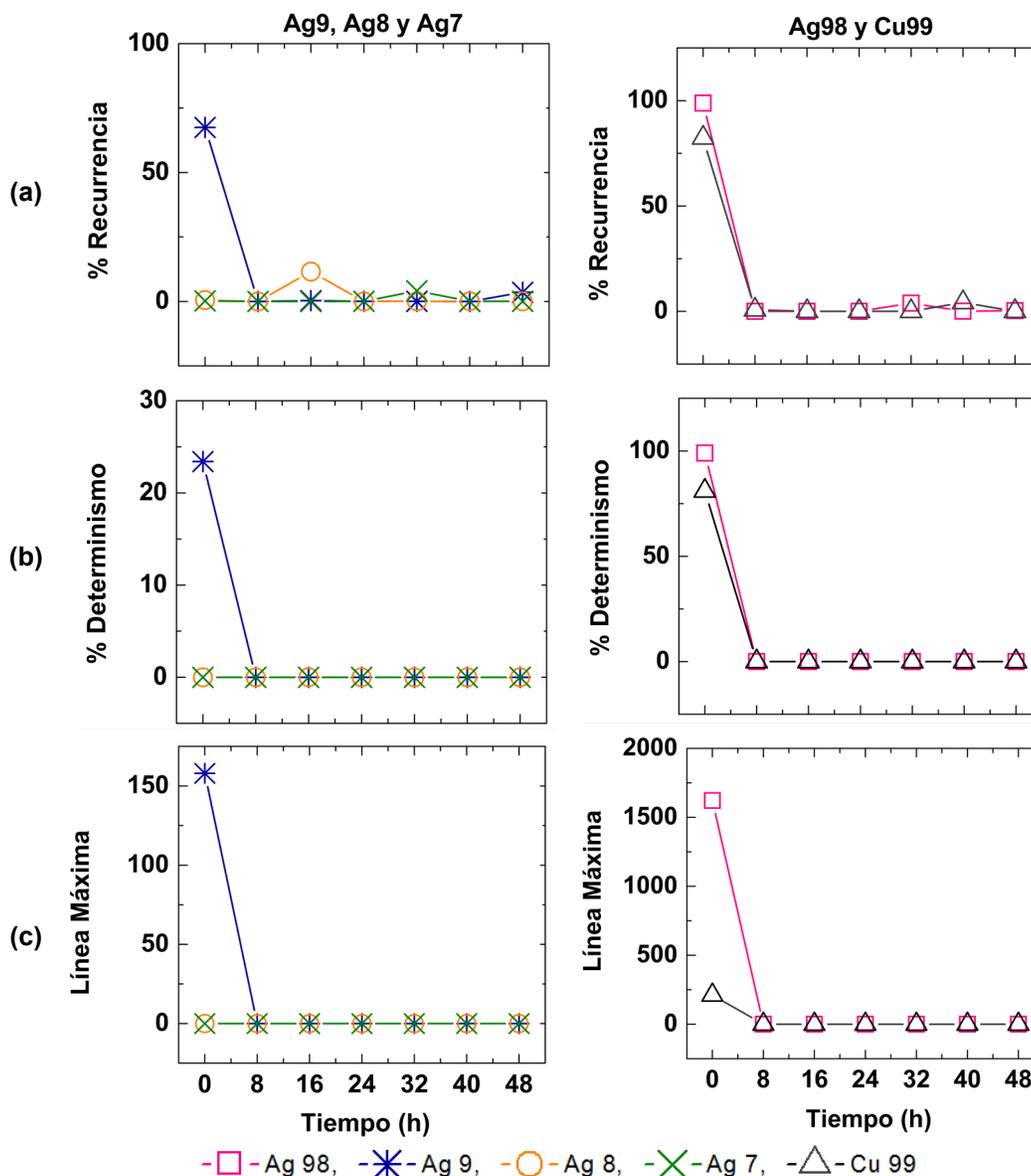


Figura 4.33. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8, Ag7, Ag 98 y Cu99 en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ durante 48h

Ahora bien, mediante el PR se puede conocer el porcentaje del gráfico ocupado por los puntos recurrentes¹²⁶, por tanto cuando la dinámica de un sistema caótico es más periódica

¹²⁶ Momentos de tiempo identificados por una recurrencia durante la interacción de la señal.

el valor de PR es mayor [158] y entonces es un sistema más recurrente. Así pues, en la Fig. 4.33a en particular se observa un alto PR para Ag9, Ag98 y Cu99 a “0 h”, mientras que para los demás periodos Ag9, Ag8, Ag7, Ag98 y Cu99 presentaron una baja y nula recurrencia. Es así que, se puede afirmar que la mayoría de las ECN analizadas fueron poco periódicas y recurrentes, lo que dio origen a una corrosión generalizada con una dinámica similar básicamente aleatoria.

En cuanto al PD, proporciona información sobre la duración de las interacciones estables -u oscilaciones-, así cuando más largas y correlacionadas son las interacciones, el valor del PD es mayor y por consiguiente hay una mayor posibilidad de corrosión localizada [157, 159]. Dicho lo anterior, se observa en la Fig. 4.33b que el PD de Ag9, Ag98 y Cu99 a “0 h” fue alto y en particular para Ag98, por lo cual, el comportamiento dinámico del proceso empañamiento fue caótico y con corrosión localizada. Así mismo, hubo periodos en los cuales el PD = 0 y en consecuencia las capas pseudopasivas presentaron un comportamiento estocástico y sin corrosión localizada ([Fig. D.1](#)).

Ahora bien, mediante la ML se obtiene la secuencia más larga de cada uno de los estados recurrentes, en otras palabras, la línea diagonal más larga del RP, y de esta forma se puede conocer la estabilidad de las condiciones iniciales de un sistema. De ahí que un sistema dinámico no estable o caótico se presenta cuando la ML es grande, es decir, sus condiciones iniciales cambiaron [157]. A continuación, se observa en la Fig. 4.33c que la ML presentó el mismo comportamiento que el PD, valores altos a “0 h” y también iguales a cero. Así en valores de ML=0 el comportamiento del proceso de empañamiento de las aleaciones fue estable y sus condiciones iniciales casi no cambiaron, en tanto que valores altos de ML fue caótico e inestable. Además, la ML=0 se presentó a “24 h” y “48 h”, por tanto, las capas pseudopasivas ([Fig. D.1](#)) de Ag9, Ag8 y Ag7 fueron más estables que a “0 h”. Además, los periodos donde la ML = 0, coincidieron con los valores de DP = 0 que se observan en el inciso (b).

En síntesis, mediante el análisis de EN fue posible corroborar el rol del cobre durante el proceso de empañamiento de las aleaciones, discutido en la Sección 4.4.3.2, así el control anódico del Cu (Ec. 4.6) gobernó la i_{corr} y contribuyó al crecimiento de las capas pseudopasivas (Cu_2S y Ag_2S). Además, mediante la morfología y recurrencia de los RP's, se identificó que el inicio de los procesos de corrosión fueron caóticos y con el transcurrir del tiempo sus dinámicas llegaron a ser estocásticas y pasivas. Así mismo, mediante la ML y PD se pudo corroborar lo que se infirió durante el análisis gráfico de las ECN: que la corrosión localizada y pasivación ([Fig. D.1](#)) gobernaron el mecanismo de corrosión acuosa de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7).

4.5 Investigación Electroquímica Atmosférica: Ruido Electroquímico

Sobre el análisis de las series de tiempo de ECN y EPN originadas por los MECA's de Ag9, Ag8 y Ag7 expuestos a 40% HR y 90% HR, a diferentes condiciones de empañamiento¹²⁷ y recubrimiento¹²⁸, durante distintos periodos¹²⁹, y mediante el software OriginPro 7 se les realizó una remoción por partes (Sección 4.4.5). Luego, para interpretar tales series de tiempo, se emplearon los mismos métodos de análisis de la [Sección 4.4.5](#).

4.5.1 Análisis Gráfico

Por lo que se refiere a la examinación directa de las series de tiempo de ECN y EPN, se seleccionaron arbitrariamente los periodos de 0 h, 24 h y 48 h, y se agruparon por tipo de aleación, porcentaje de humedad y condiciones de empañamiento y/o recubrimiento.

Dicho lo anterior, en general se observa que el ruido electroquímico (EN) en ECN y EPN fue producido por los MECA's de Ag9, Ag8 y Ag7 sin empañar (Fig. [4.34](#), [4.35](#) y [4.36](#)) y

¹²⁷ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 10 % v/v.

¹²⁸ PB72 al 15 % m/v.

¹²⁹ 0 h, 8 h, 16 h, 24 h, 32 h, 40 h y 48 h.

empañados (Fig. [4.37](#), [4.38](#) y [4.39](#)), y expuestos a 40% HR y 90% HR. Los resultados de EN para los MECA's en las mismas condiciones experimentales, pero empleando el Paraloid se reportan desde la Fig. 4.40 a la Fig. 4.45.

Es así que la mayoría de las señales de ECN presentaron transitorios bidireccionales finos (Fig. 4.34 a 4.39) con oscilaciones de alta frecuencia, irregulares y de baja amplitud, lo cual se debió a que el par de electrodos de trabajo de los MECA's de Ag9, Ag8 y Ag7 se corroyeron al mismo tiempo [39]. Además, como se mencionó con anterioridad ([Sección 4.4.5](#)), dichos transitorios corresponden a un sistema en estado pasivo. Por otro lado, todas las señales de EPN presentaron transitorios de baja amplitud con tiempos de duración cortos, así como un voltaje estable. Hay que mencionar, además que se empleó un MECA ([Sección 3.4](#)) con un arreglo de tres electrodos nominalmente idénticos¹³⁰ [125], y las señales de ECN y EPN para dicho arreglo, al igual que en la Sección 4.4.5, suelen presentar amplitudes del orden de 10^{-6} A y 10^{-3} V [125]. Por consiguiente, las amplitudes de las señales que se muestran en las Fig. 4.34 a la Fig. 4.45 fueron del orden de: ECN, desde $\pm 10^{-12}$ A hasta $\pm 10^{-8}$ A¹³¹; EPN, desde $\pm 10^{-4}$ V hasta $\pm 10^{-6}$ V.

4.5.1.1 Aleaciones de Plata sin Empañar

Ahora bien, en las Fig. [4.34](#), [4.35](#) y [4.36](#) para Ag9, Ag8 y Ag7 en la condición sin empañar se observan las señales en ECN y EPN, quizás debidas ([Sección 4.1.2](#)) a la formación de los grupos hidroxilos del CuOH (Ec. 4.10) y AgOH (Ec. 4.11) sobre la superficie metálica, los cuales actuaron como sitios de absorción del agua para formar las dos monocapas de H₂O a 40% HR y las diez monocapas (capa continua) de H₂O a 90% HR. Cabe mencionar, que el oxígeno es necesario para la adsorción del agua¹³², favorece su co-

¹³⁰ La ECN que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el EPN es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia.

¹³¹ Valores que se aproximan al ruido blanco, y que corresponde a un sistema pasivo.

¹³² El agua es fisisorbida en una superficie limpia de plata con una energía de enlace muy baja (0.4 eV).

adsorción mediante fracciones predosificadas de mono capas de oxígeno sobre la superficie (0.1, 0.2 mono capas) generando así una hidrofilia mucho más fuerte con una adsorción disociativa y la formación de OH^- [160]. Además, se puede observar que los transitorios de ECN y EPN a 40% HR correspondieron [131, 147] a una corrosión uniforme (Fig. 4.34a, 4.35a y 4.36a) y a 90% HR a un sistema pasivo (Fig. 4.34b, 4.35b y 4.36b). También que fueron casi más periódicos y frecuentes a 90% HR que a 40% HR. Por consiguiente, se infiere que a 90% HR hubo una mayor cantidad de grupos hidroxilos que interactuaron sobre la superficie, lo que originó que los transitorios de ECN y EPN mantuvieran su periodicidad, pero con una mayor frecuencia y menor amplitud. Es así que, Ag9, Ag8 y Ag7 fueron corroídas por el ion OH^- ; así como el H_2O que permaneció sin reaccionar con el oxígeno molecular [8, 11], lo que causó una corrosión uniforme a 40% HR y un sistema pasivo a 90% HR.

Adicionalmente, en esas mismas figuras puede notarse el efecto del contenido de cobre, ya que la Ag8 y Ag7 presentan corrosión uniforme desde el tiempo 0 y conservan este comportamiento al paso del tiempo; mientras que la Ag9 parte de un estado pasivo y pasa a corrosión uniforme en 40% HR. Por otra parte, a 90% HR, no se aprecia el efecto del contenido de cobre.

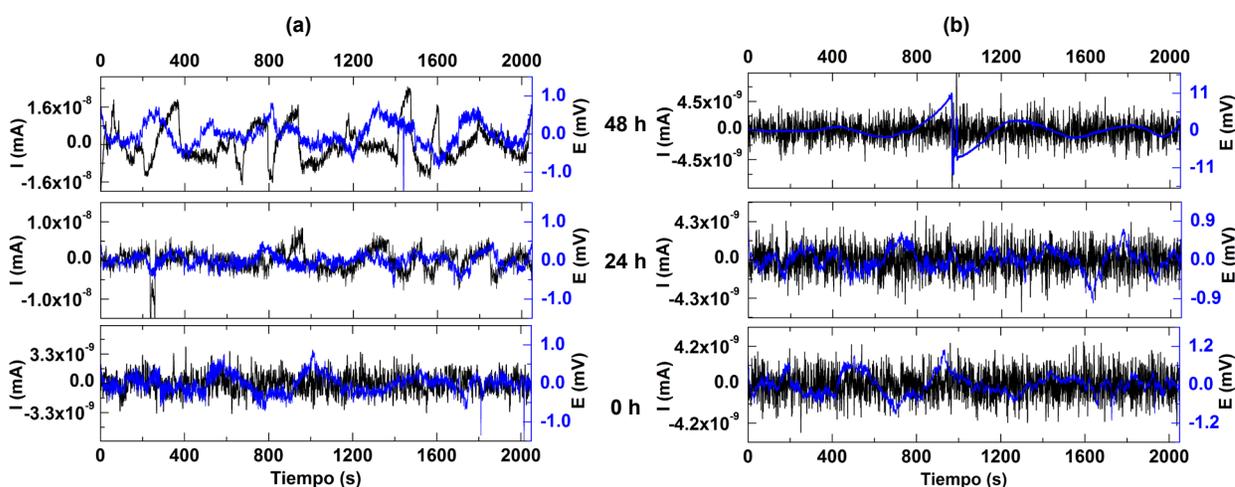


Figura 4.34. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

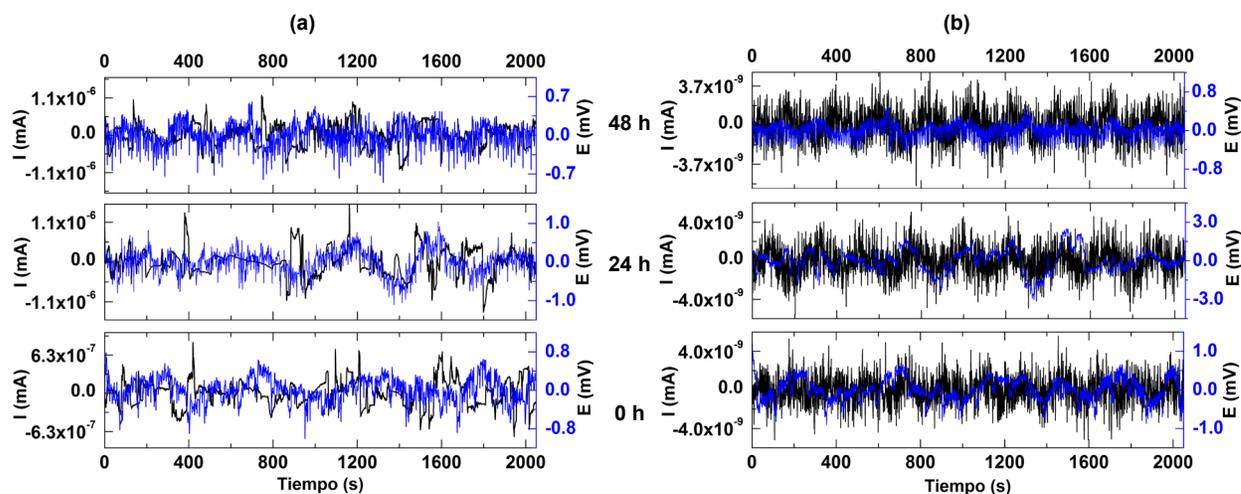


Figura 4.35. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

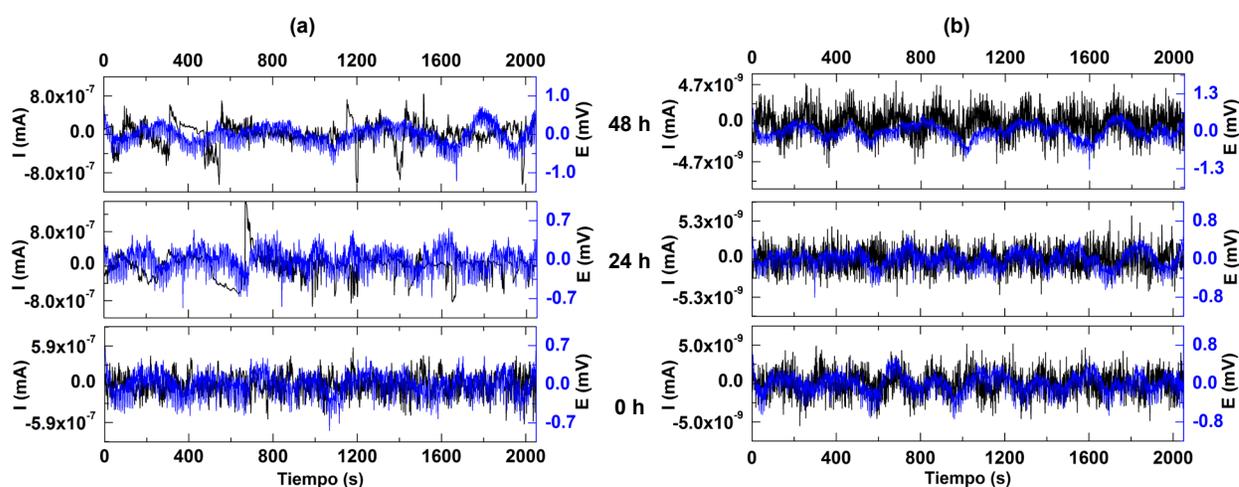


Figura 4.36. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

4.5.1.2 Aleaciones de Plata Empañadas

A continuación, en las Fig. [4.37](#), [4.38](#) y [4.39](#) para Ag9, Ag8 y Ag7 se observa que el ECN y EPN se debió a la interacción de la capa de empañamiento $-\text{Cu}_2\text{S}$ (Ec. 4.15) y Ag_2S (Ec. 4.16)- y las moléculas de agua ([Sección 4.1.2](#)), así como al efecto de adsorción del S y al

control anódico del Cu^{133} . Además, se puede observar que los transitorios de ECN en comparación con los antes discutidos, fueron más frecuentes y menos periódicos; y también que sus comportamientos correspondieron con una corrosión uniforme [131, 147] a 40% HR (Fig. 4.37a, 4.38a y 4.39a), y a 90% HR con un sistema pasivo (Fig. 4.37b, 4.38b y 4.39b). En el caso de los transitorios de EPN, se asociaron a una corrosión uniforme, ya que no hubo un EPN en una misma dirección que coincidiera con un ECN y así estuvieran relacionados a una rotura de la capa pasiva. Por consiguiente, se deduce que a 90% HR hubo una mayor cantidad de moléculas de H_2O y de oxígeno que interactuaron con el Cu_2S (Ec. 4.15) y el Ag_2S (Ec. 4.16), lo que dio origen a la precipitación y formación de nuevos conglomerados ([Sección 4.2.3](#)), y también a que los transitorios de ECN y EPN presentaran una mayor frecuencia y menor amplitud. Por consiguiente, la Ag9, Ag8 y Ag7 fueron corroídas por el ion HS^- , Cu_2S , $\text{Ag}_2\text{S}^{134}$ y el oxígeno molecular en presencia de agua de acuerdo a la humedad relativa, donde el oxígeno actúa como un precursor en la formación de los sulfuros [9], lo que ocasionó una corrosión uniforme a 40% HR y un sistema pasivo a 90% HR; de acuerdo a lo ya discutido en la [Sección 4.4.3](#), se establece una capa semiconductor o pseudopasiva.

En cuanto al efecto de la concentración de Cu en esta evaluación a simple vista de las series de tiempo, parece estar enmascarado por la presencia de azufre pese a lo discutido en EIS. Este efecto se manifestará en otros análisis posteriores en esta misma tesis.

¹³³ Previamente discutidos en las Secciones 4.4.2 y 4.4.3.

¹³⁴ Según lo discutido en la Sección 4.4.2 y 4.4.3.

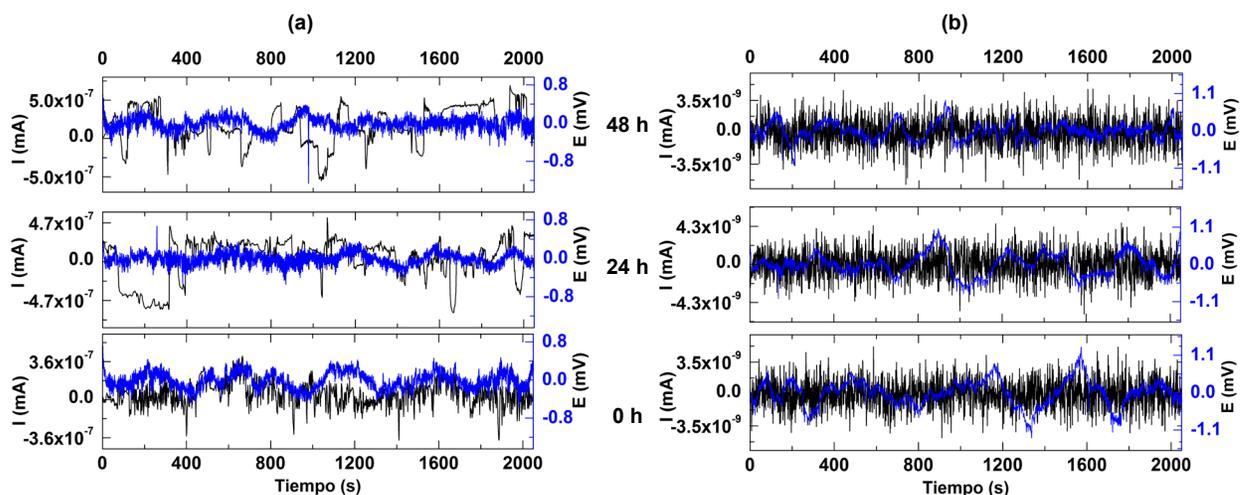


Figura 4.37. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

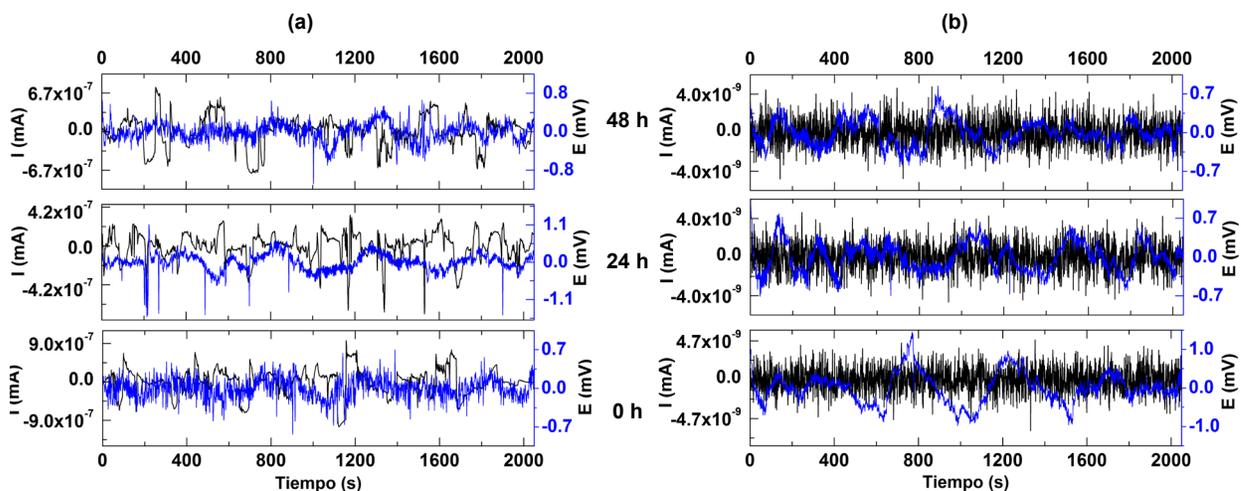


Figura 4.38. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

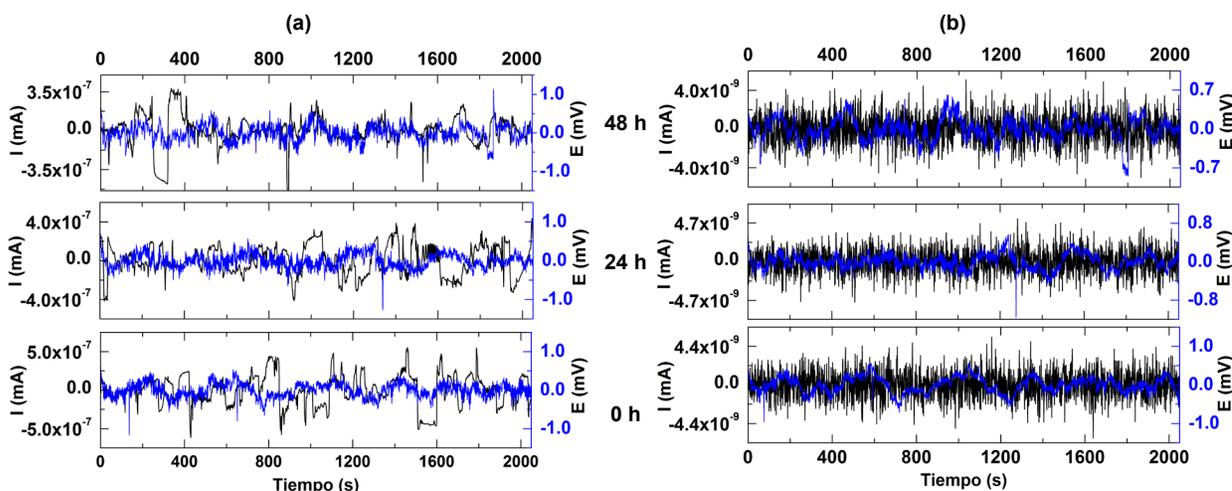


Figura 4.39. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 empañada expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

4.5.1.3 Aleaciones de Plata con PB72 y sin Empañar

Con respecto al ECN y EPN en las Fig. [4.40](#), [4.41](#) y [4.42](#), para el PB72 sin empañar, se observa que los transitorios de ECN a 90% HR fueron más periódicos, frecuentes y con una menor amplitud en comparación a 40% HR, y correspondieron [131, 147] con un sistema pasivo y una corrosión uniforme, respectivamente. Mientras tanto los transitorios de EPN se relacionaron a una corrosión uniforme y puede ser que el PB72 no se rompiera, ya que no hubo un EPN en una misma dirección que coincidiera con un ECN y así estuvieran relacionados a una rotura de la capa del PB72. Hay que mencionar que se ha demostrado que el PB72 presenta un bajo grado de adsorción y difusión del H₂O [161, 162], es decir, no es completamente hidrofóbico. Por consiguiente, a 40% HR (Fig. [4.40a](#), [4.41a](#) y [4.42a](#)) los transitorios de ECN y EPN mostraron un comportamiento inhabitual, lo que ocasionó una corrosión uniforme, y que quizás se debió a que las pocas moléculas de agua no se pudieron hidrolizar y adsorber por completo sobre el PB72. Además, se infiere que a 90% HR (Fig. [4.40b](#), [4.41b](#) y [4.42b](#)) hubo una mayor cantidad de moléculas de H₂O que al hidrolizarse¹³⁵

¹³⁵ H₂O ↔ H⁺ + OH⁻.

formaron los grupos hidroxilos (OH^-) que fueron adsorbidos al recubrimiento y quizás también se difundieron a través de este a la superficie de la aleación, lo que pudo haber originado que el PB72 se comportara como un sistema pasivo.

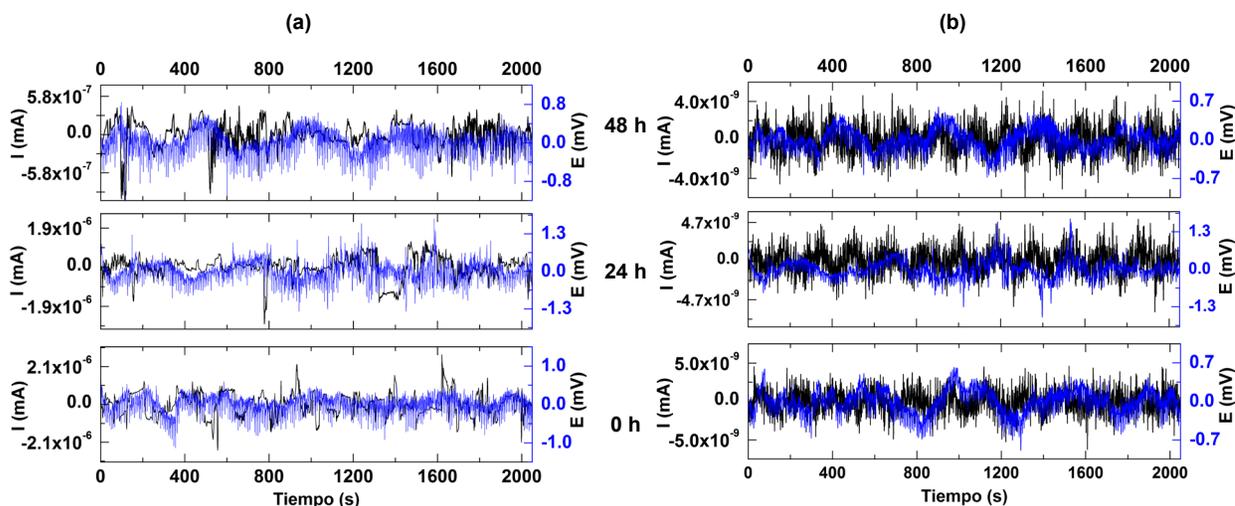


Figura 4.40. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

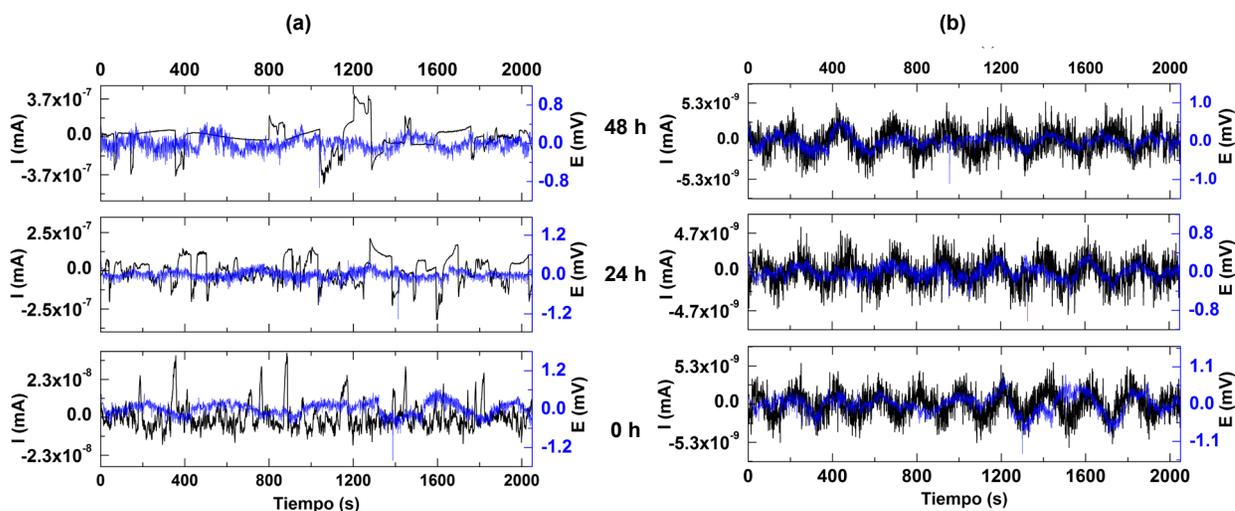


Figura 4.41. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

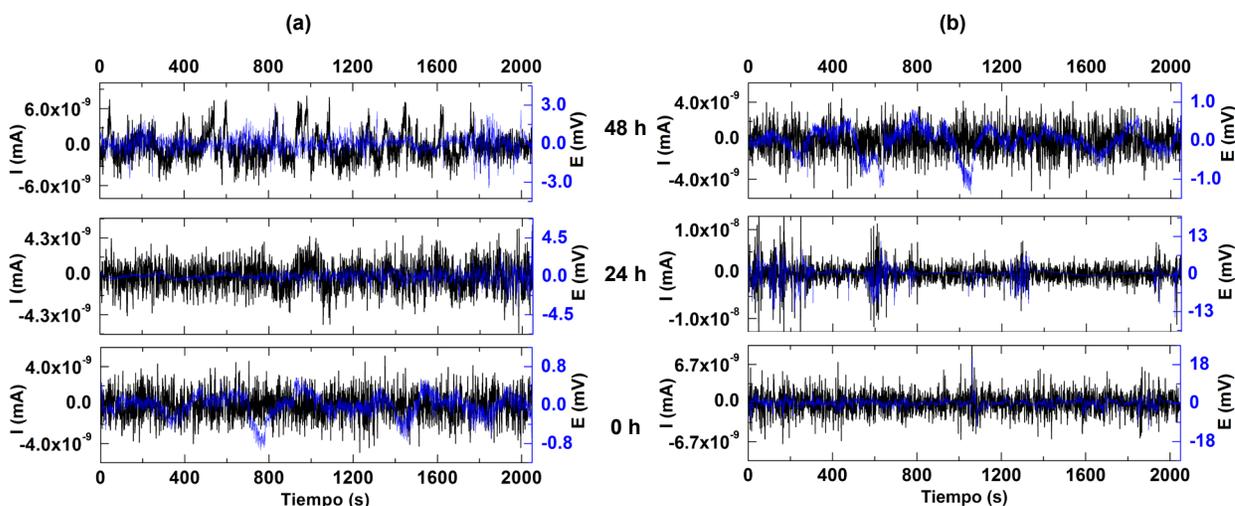


Figura 4.42. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag7 recubierta con Paraloid y sin empañar expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

4.5.1.4 Aleaciones de Plata con PB72 y Empañado

Por último, conviene mencionar que según estudios realizados [77] el PB72 no es tan eficiente en la protección de la plata en atmósferas que contienen sulfuros, quizás a causa de la oxidación de su estructura básica por parte del ion HS^- , lo que ocasiona el rompimiento de su cadena funcional y así su posterior deterioro. En relación con el ECN y EPN en las Fig. 4.43, 4.44 y 4.45, se muestra que tanto a 40% HR como a 90% HR no hubo transitorios de EPN en una misma dirección que coincidieran con ECN, y que estuvieran relacionados a una rotura de la capa del PB72. De ahí se deduce que el comportamiento de los transitorios ECN y EPN correspondieron a una corrosión uniforme. Los cuales a 40% HR (Fig. 4.43a, 4.44a y 4.45a) fueron más periódicos, frecuentes y con una mayor amplitud a causa del ion HS^- oxidando de manera débil el recubrimiento, mientras que a 90% HR (Fig. 4.43b, 4.44b y 4.45b) estuvieron relacionados al deterioro del PB72 y presentaron una menor frecuencia y amplitud.

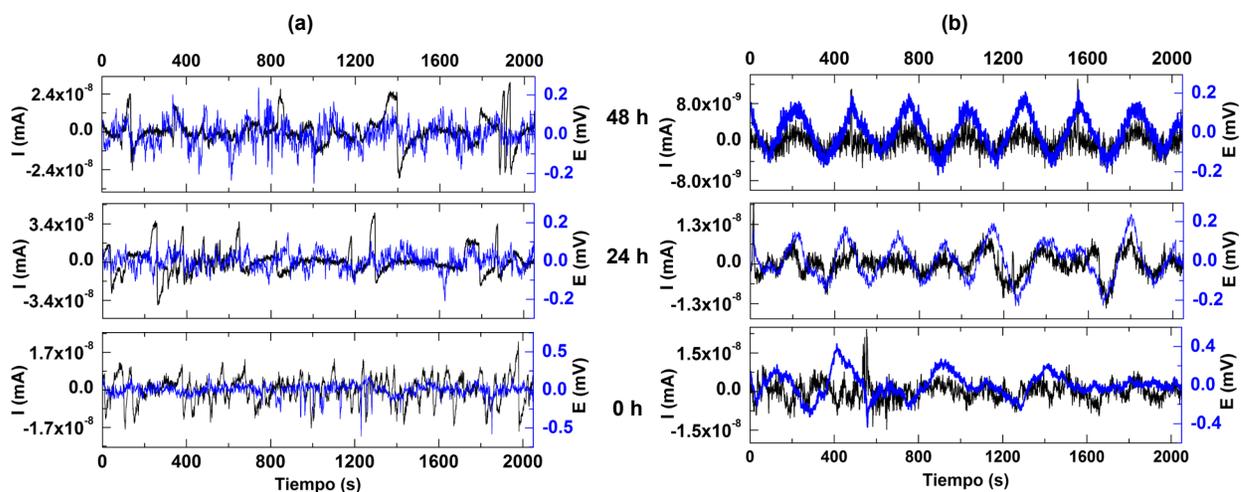


Figura 4.43. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag9, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

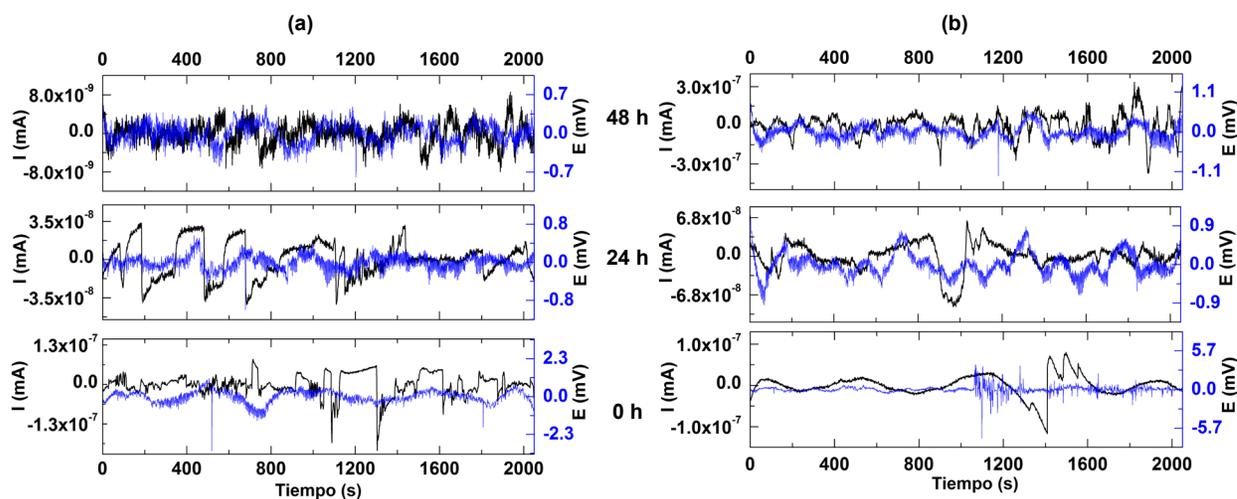


Figura 4.44. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para Ag8, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

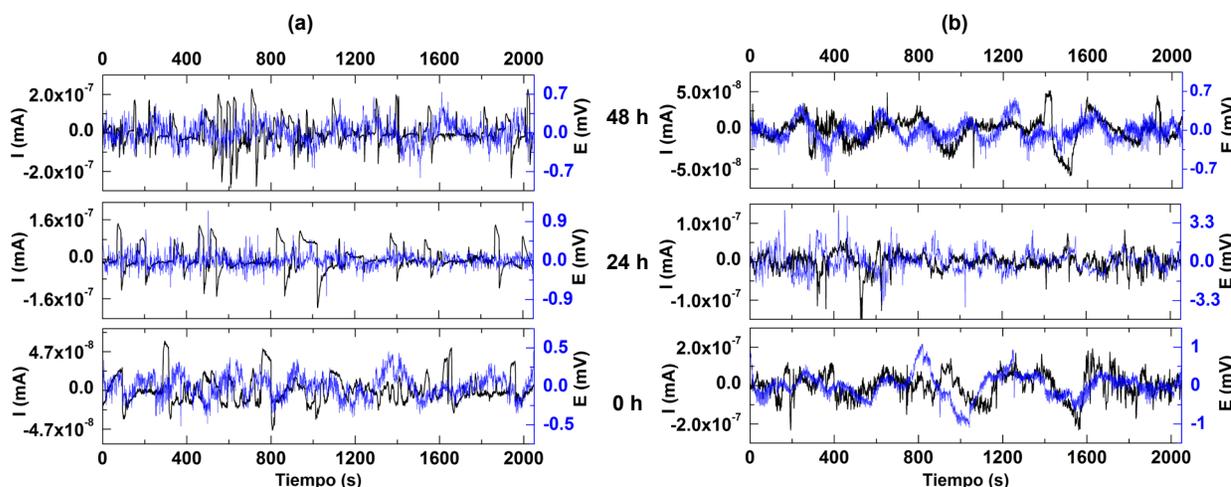


Figura 4.45. Series de tiempo en corriente y en potencial removidas para la Ag7, recubierta con Paraloid y empañado, expuesta a 40% HR (a) y a 90% HR (b) durante 0h, 24h y 48h

4.5.2 Análisis estadístico

Así pues, para calcular la R_n , conforme a la Ec. 4.45, durante el monitoreo de los MECA's expuestos a 40% HR y 90% HR se utilizaron las series de ECN y EPN con remoción. Mientras que para el I_L se calculó a partir de la Ec. 4.46, para lo cual se emplearon las series de tiempo de ECN sin remoción de la tendencia, y para ambos parámetros se usaron los mismos periodos de la Sección 4.5.1.1.

4.5.2.1 R_n e i_{corr} de las Aleaciones de Plata sin Empañar y Empañadas

A continuación, en la [Fig. 4.46](#) se muestra el comportamiento de la (a) R_n e (b) i_{corr} . Así, la mayor R_n se presentó a 90% HR, en la Ag9, Ag8 y Ag7, tanto para las condiciones sin empañar como para las empañadas. En cuanto a esta última quizás se debió a que la humedad favoreció el crecimiento de las capas de empañamiento (Fig. [4.11](#), [4.12](#) y [4.13](#)) hasta formar las capas pseudopasivas, las cuales impidieron el paso del agua a la superficie de la aleación. Con respecto a la condición sin empañar, el comportamiento en R_n se pudo deber a que la adsorción del ion OH^- y las moléculas de H_2O , así como al H_2O que permaneció sin reaccionar con el oxígeno molecular, y formaron una capa pasiva que en apariencia protegió la superficie

expuesta. De ahí que tales capas pseudopasivas presentaron una pequeña i_{corr} , del orden de 10^{-9} A/cm², y hasta cierta medida fueron protectoras.

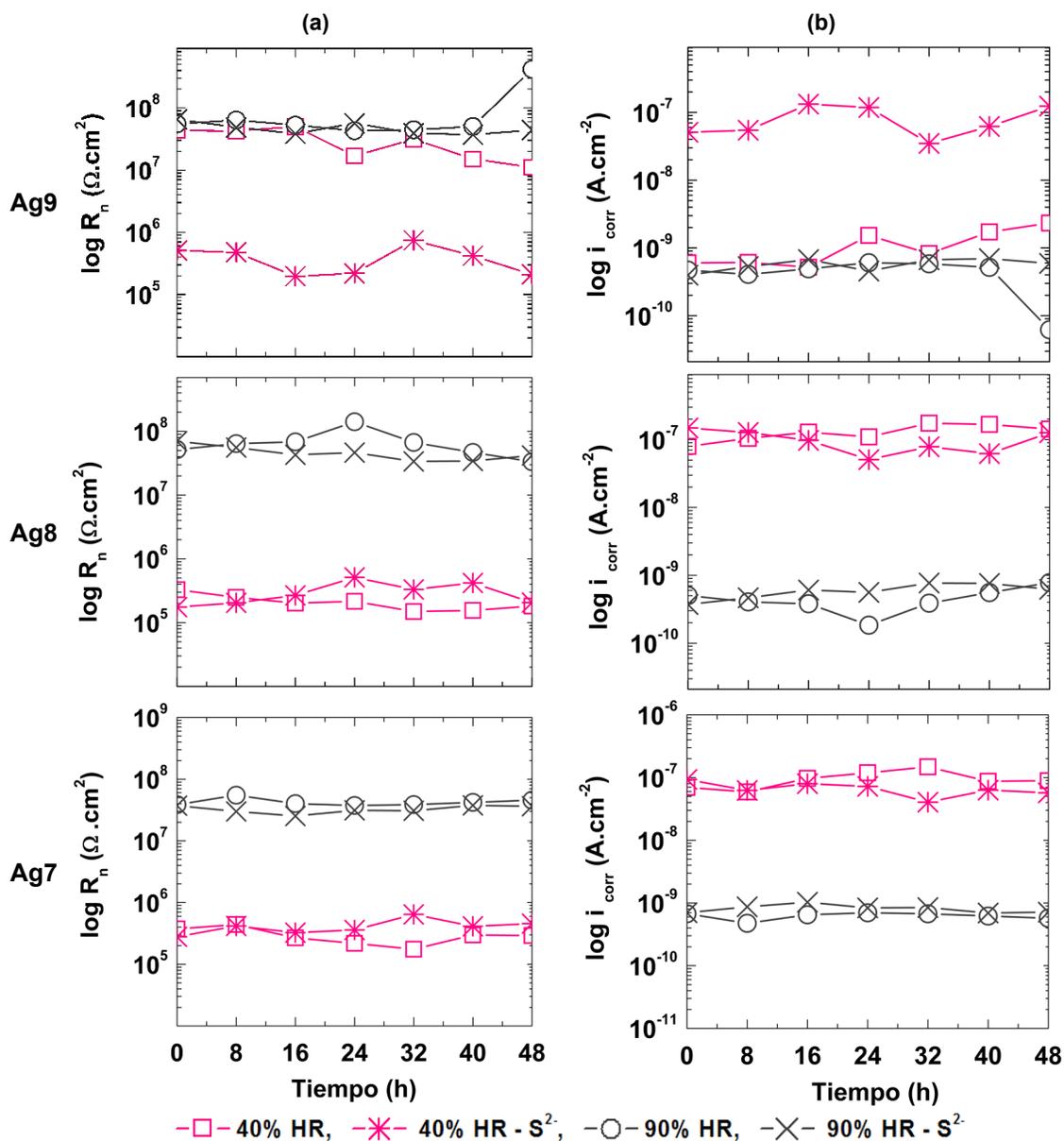


Figura 4.46. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8 y Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas

Ahora bien, la menor R_n fue a 40% HR, para la Ag9, Ag8 y Ag7, tanto para las condiciones sin empañar como empañadas, lo que se pudo deber a que en tales condiciones de humedad las monocapas de H₂O forman grupos de moléculas en lugar de una capa

continua, lo que impidió el crecimiento de la capa de empañamiento debido a la adsorción del H_2O y la formación de los iones OH^- [11]. Además, se conoce que la plata incrementa la actividad del oxígeno [9], por lo que también el oxígeno molecular pudo haber interactuado más en aquellas zonas donde no había H_2O [8, 11]. Por consiguiente, las capas pseudopasivas antes mencionadas no se pudieron formar y la superficie se corroyó a una i_{corr} del orden de $10^{-7} A/cm^2$.

4.5.2.2 R_n e i_{corr} de las Aleaciones de Plata con PB72 y Empañado

Por lo que se refiere, al comportamiento de la (a) R_n e (b) i_{corr} recubiertos con PB72. En la [Fig. 4.47](#) se muestra que la mayor R_n del PB72 sin empañar se presentó a 40% HR y 90% HR para Ag7, mientras que para Ag9 y Ag8 fue solo a 90% HR. En cuanto a la disminución de R_n a 40% HR para Ag9 y Ag8, se pudo deber a que el recubrimiento fue mal aplicado. Cabe recordar que el PB72 no es completamente hidrofóbico, de ahí que el H_2O adsorbida a 90% HR pudo haber formado una barrera protectora sobre el PB72. Lo cual quizás contribuyó a que en el PB72 la i_{corr} decreciera en un orden de $10^{-8} A/cm^2$ similar a la de 40% HR.

Con respecto al PB72 empañado (Fig. 4.47) se observa que presentó un comportamiento similar en la R_n tanto a 90% HR como a 40% HR, para la Ag9, Ag8 y Ag7. Lo cual se pudo deber a la adsorción de H_2O a 90% HR y a la formación de una barrera protectora entre el azufre y el PB72, y así coadyuvar a que el PB72 se degradara a una menor rapidez, con i_{corr} de la aleación del orden de $10^{-9} A/cm^2$ similar a la de 40% HR.

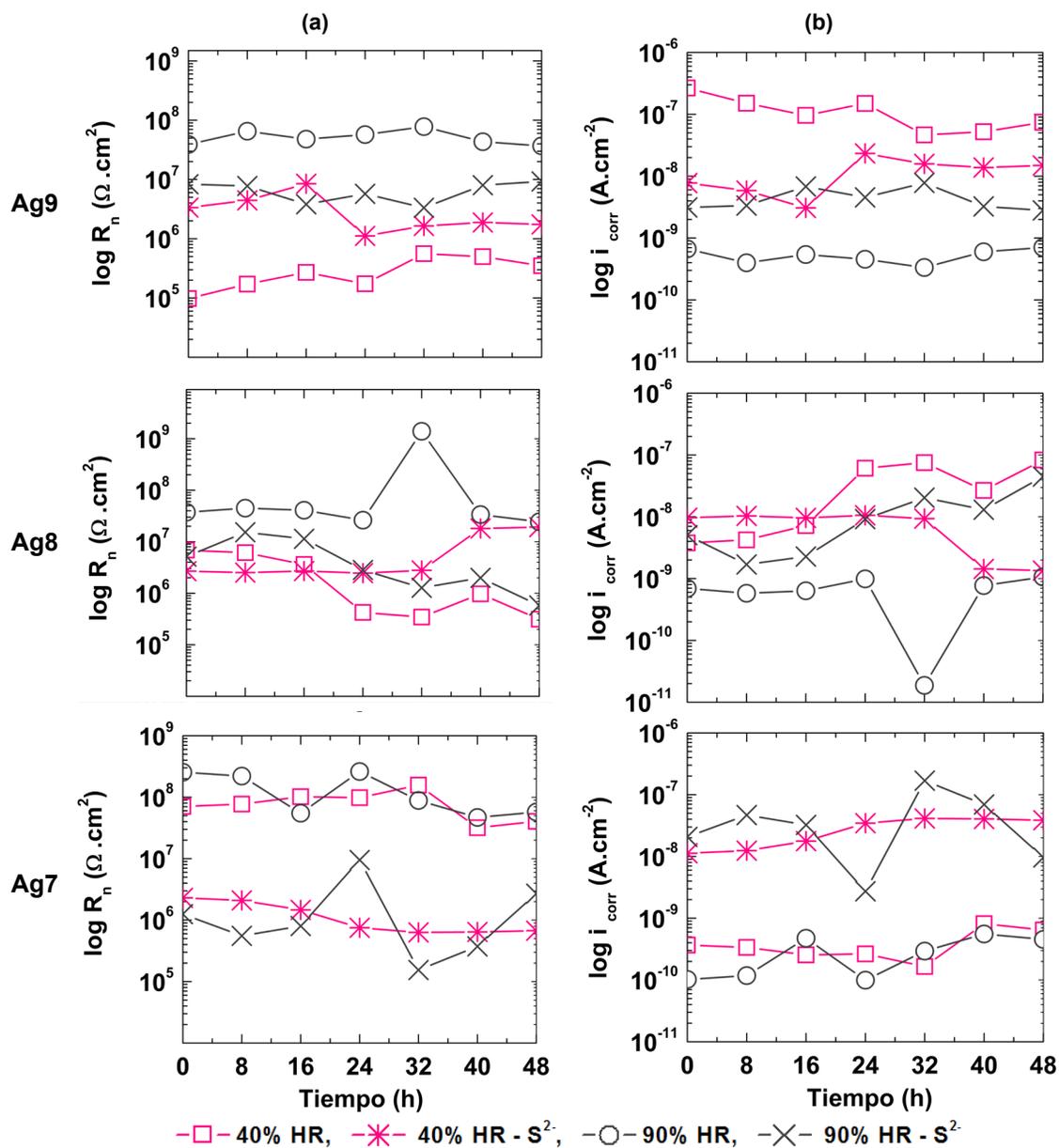


Figura 4.47. Gráficos de R_n (a) e i_{corr} (b) para Ag9, Ag8 y Ag7 recubiertas con Paraloid y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas

4.5.2.3 Índice de Localización

A continuación, en la [Fig. 4.48](#), se muestra el comportamiento del I_L para la Ag9, Ag8 y Ag7 (a) sin PB72 y (b) con PB72.

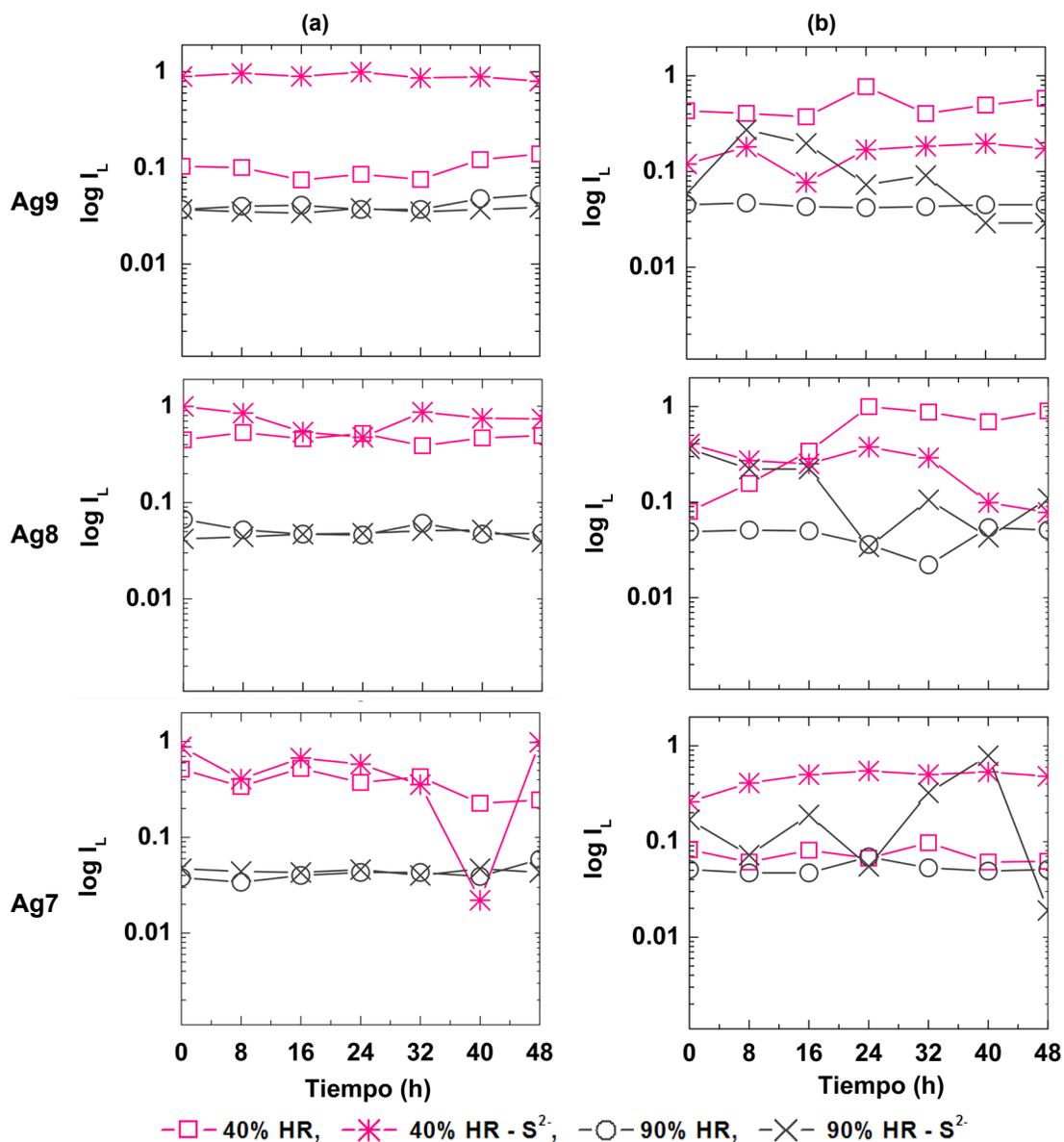


Figura 4.48. Gráficos de I_L para Ag9, Ag8 y Ag7 y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h: (a) sin PB72 y (b) con PB72

Así, a 90% HR el proceso de corrosión mixta predominó en Ag9, Ag8 y Ag7, tanto para las condiciones sin empañar como empañadas, con valores similares dentro de un rango de 0.04 - 0.08. En contraste con lo anterior, a 40% HR predominó el proceso de corrosión localizada, excepto para la Ag9 sin empañar que se encontró entre el límite de la corrosión mixta. Con respecto al comportamiento del PB72 a 90% HR y 40% HR, sin empañar y empañado, presentó variaciones entre la frontera de la corrosión mixta y localizada. Así pues,

con el I_L se confirmaron los procesos de corrosión que se infirieron a través del análisis gráfico, y mediante los cuales se llevó a cabo la formación y crecimiento de las capas pseudopasivas, antes mencionadas.

4.5.3 Análisis de recurrencia

En cuanto a la construcción de los RP's para el análisis de los datos de EN atmosférico se empleó la misma metodología desarrollada por E. García-Ochoa [157, 158], así como las series de tiempo de ECN con remoción y el software Visual Recurrence Analysis (VRA) 4.6. Luego, los RP's se agruparon por tipo de aleación, porcentaje de humedad y condiciones de empañamiento y/o recubrimiento.

Dicho lo anterior, los RP's generados por las series de ECN para Ag9 se muestran en la [Fig. 4.49](#), para Ag8 en la [Fig. 4.50](#) y para Ag7 en la [Fig. 4.51](#). Así, los RP's a 40% HR se observan en las columnas (a) y (b) de dichas figuras; y a 90% HR en las columnas (c) y (d); siempre se presenta primeramente el metal sin empañar y luego empañado. Luego, los RP's de las series de ECN para las aleaciones de plata en las mismas condiciones experimentales, pero empleando el Paraloid se reportan en la [Fig. 4.52](#), [Fig. 4.53](#) y la [Fig. 4.54](#), y se reportan organizados de la misma forma antes mencionada.

4.5.3.1 Gráficos de Recurrencia (RP's) de las Aleaciones de Plata Empañadas y sin Empañar a 40% HR y 90% HR

Acerca de los RP's a 40%HR (Fig. [4.49\(a y b\)](#), [4.50\(a y b\)](#) y [4.51 \(a y b\)](#)), para Ag9, Ag8 y Ag7 empañadas y sin empañar, a nivel macro se puede observar una textura de tablero de ajedrez no muy bien definida, la cual forma grupos paralelos a la diagonal (LOI, Line of identity). También, tales grupos a nivel micro están integrados por trazos difuminados, en los que se aprecia que predominan los colores amarillo, rojo y verde. Por consiguiente, las señales

fueron poco periódicas¹³⁶, o nada, y además de una alta frecuencia y baja amplitud (Secciones [4.5.1.1](#) y [4.5.1.2](#)), lo que se relaciona con un comportamiento estocástico de baja recurrencia. Dicho lo anterior, tales texturas corresponden a la disminución en la i_{corr} durante una escasa formación de las monocapas de H₂O (Fig. 4.49a, 4.50a y 4.51a) y al bajo crecimiento de las capas pseudopasiva (Cu₂S y Ag₂S) (Fig. 4.49b, 4.50b y 4.51b). Factores que generaron oscilaciones muy poco periódicas en las series de ECN y con una baja recurrencia, lo que refleja que los mecanismos de corrosión casi no cambiaron, como es la corrosión uniforme que se puede observar en las Fig. [4.8](#), [4.9](#) y [4.10](#). Así, en el caso de 40% HR, se observa que la Ag8 empañada con el paso del tiempo fue más recurrente que Ag9 y Ag7, mientras que la Ag9 sin empañar fue menos recurrente durante el transcurrir del tiempo; además en la Ag9, Ag8 y Ag7 empañadas es más visible la diagonal, lo que según García-Ochoa et al. se atribuye a un proceso de corrosión localizada.

Ahora en cuanto a los RP's a 90%HR (Fig. [4.49\(c y d\)](#), [4.50\(c y d\)](#) y [4.51 \(c y d\)](#)), de Ag9, Ag8 y Ag7 empañadas y sin empañar, se observa que a nivel macro la textura de los RP's es homogénea y que está conformada por una gran cantidad de puntos; los que a nivel micro forman trazos difuminados que aparentemente convergen y divergen con respecto a la LOI. También se aprecia que en la textura predominan los colores amarillo, rojo y verde. Por consiguiente, las señales no fueron periódicas, y además con una alta frecuencia y bajo amplitud (Secciones [4.5.1.1](#) y [4.5.1.2](#)), lo que se asocia a sistemas pasivos, es decir casi estacionarios, que de igual manera que los estocásticos presentan una baja recurrencia. Por lo antes mencionado, la peculiar textura fue debida a que la disminución en la i_{corr} condujo a una dinámica lenta en la formación de las capas de H₂O (Fig. 4.49c, 4.50c y 4.51c) y al crecimiento de las capas pseudopasivas (Cu₂S y Ag₂S) (Fig. 4.49d, 4.50d y 4.51d). Elementos que dieron origen a oscilaciones irregulares y sin correlación en las series de ECN, y a una

¹³⁶ Un sistema caótico es periódico y recurrente cuando forma líneas verticales y horizontales, bien definidas, que divergen y convergen con respecto a la LOI y forman regiones rectangulares (estado laminar).

baja recurrencia, y como resultado capas pseudopasivas (Fig. 4.11, 4.12 y 4.13) casi estables y autónomas. De este modo, en particular a 90% HR, se observa que la Ag8 sin empañar con el paso del tiempo fue más recurrente que Ag9 y Ag7, mientras que la Ag7 empañada fue menos recurrente durante el transcurrir del tiempo; además en la Ag9 es más evidente la diagonal.

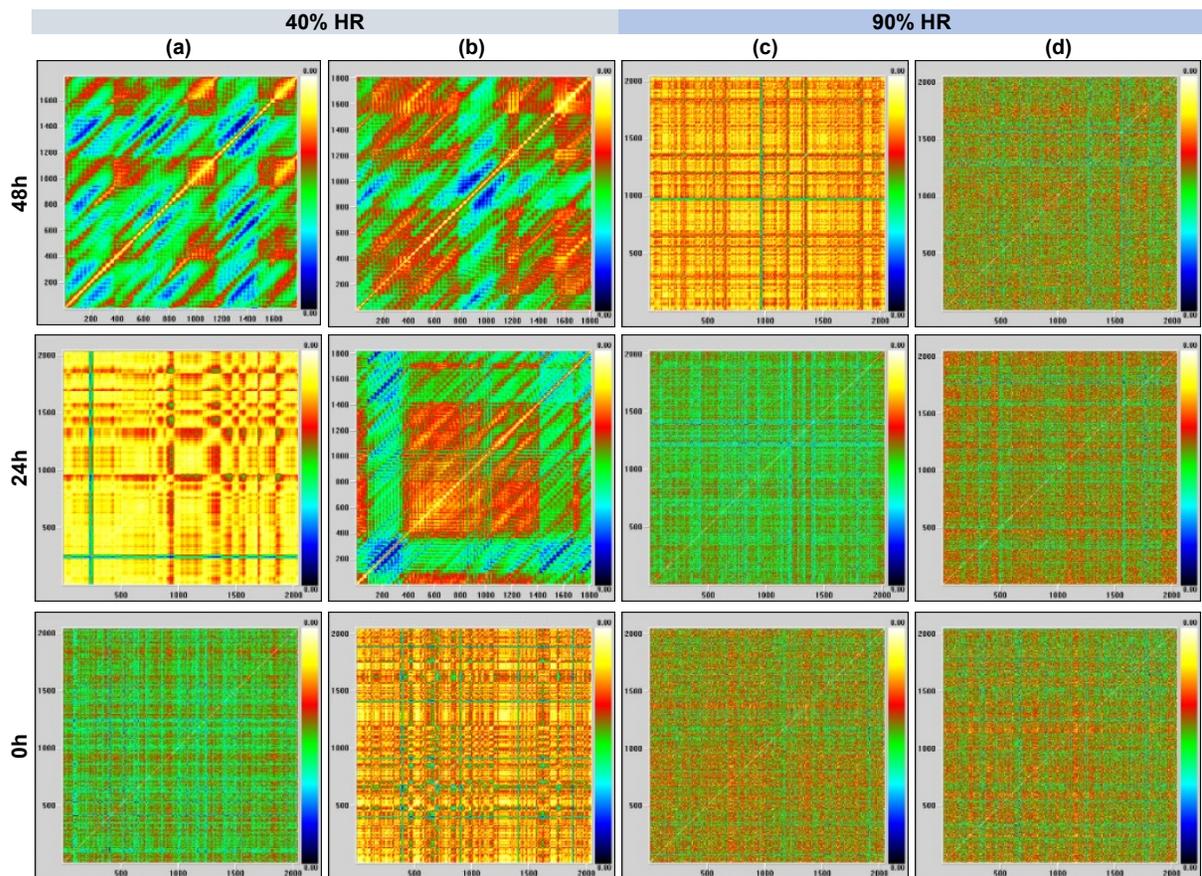


Figura 4.49. RP's para Ag9 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

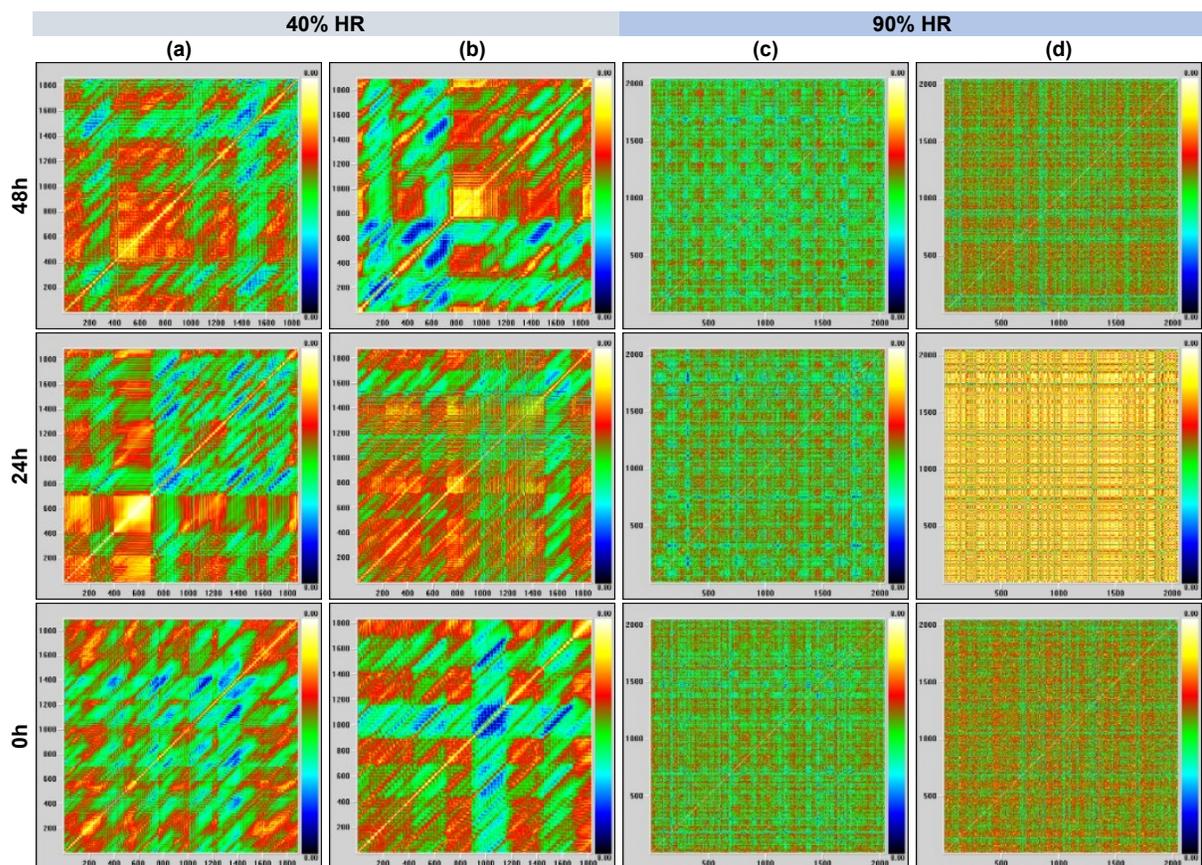


Figura 4.50. RP's para Ag8 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

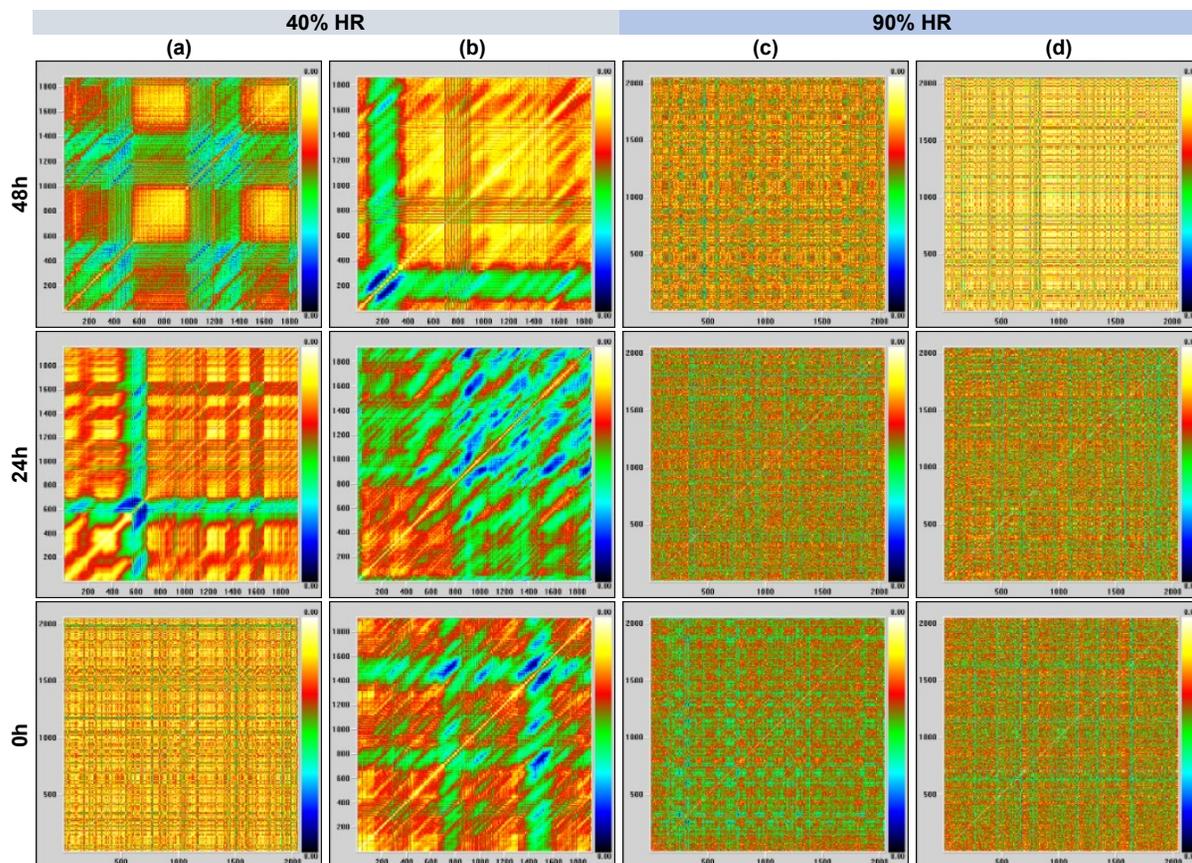


Figura 4.51. RP's para Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

4.5.3.2 Gráficos de Recurrencia (RP's) de las Aleaciones de Plata con PB72 Empañado y sin Empañar a 40% HR y 90% HR

Por otra parte, en los RP's a 40%HR (Fig. [4.52\(a y b\)](#), [4.53\(a y b\)](#) y [4.54\(a y b\)](#)), para Ag9, Ag8 y Ag7 recubiertos con PB72, y empañado y sin empañar, se pueden observar texturas relacionadas con un comportamiento estocástico, ya antes discutido (Sección 4.5.3.1), donde los colores -amarillo, rojo, verde y azul- que prevalecen en las texturas (Fig. 4.52(a y b), 4.53(a y b) y 4.54(a y b)) presentan una mayor intensidad en comparación con los de la Sección 4.5.3.1, De ahí que tales texturas se pueden asociar con oscilaciones poco periódicas en las series de ECN y con una baja recurrencia relacionada a una disminución en la i_{corr} ; lo que también pudo ocasionar un escaso crecimiento de las monocapas

de H₂O sobre el PB72 y al ion HS⁻ oxidándolo de manera débil, es decir, un bajo detrimento casi estable del PB72. De esta manera, en el caso de 40% HR se observa que con el transcurso del tiempo la Ag8 con PB72 sin empañar fue más recurrente que Ag9 y Ag7, es decir menos protector, mientras que Ag9 con PB72 empañado fue menos recurrente, más protector, y presentó variaciones durante el paso del tiempo; también en la Ag9, Ag8 y Ag7 empañadas es más clara la diagonal.

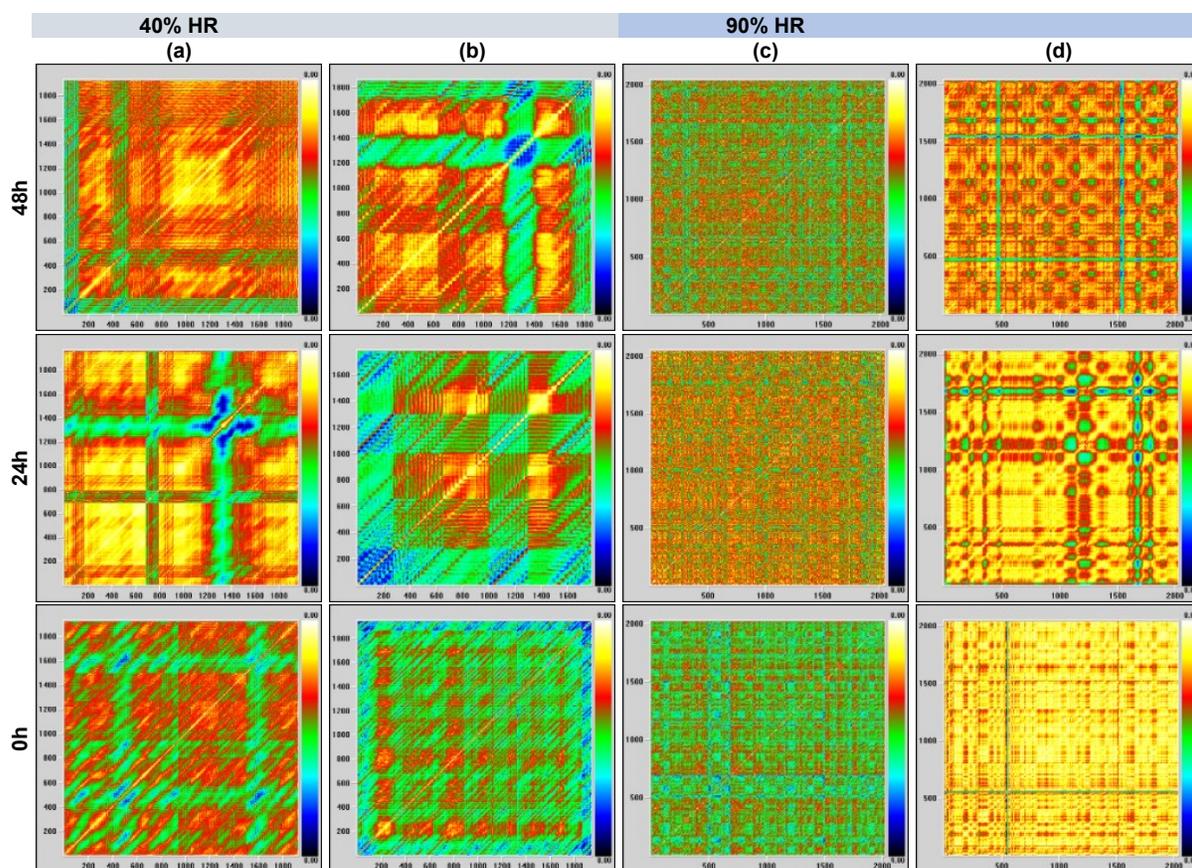


Figura 4.52. RP's para Ag9 recubiertas con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

A su vez, en los RP's a 90%HR (Fig. [4.52\(c y d\)](#), [4.53\(c y d\)](#) y [4.54\(c y d\)](#)), de Ag9, Ag8 y Ag7 recubiertos con PB72, empañado y sin empañar, se pueden observar dos tipos de comportamientos uno pasivo en sin empañar (Fig. 4.52c, 4.53c y 4.54c) con un disminución

en la recurrencia -destaca el color amarillo, rojo y verde-, y el otro estocástico durante el empañado (Fig. 4.52d, 4.53d y 4.54d) con un incremento -predomina el amarillo, rojo, verde y azul- en la recurrencia. Así, el pasivo se pudo deber a una disminución en la i_{corr} que dio origen a una dinámica lenta en el crecimiento de las capas de adsorción del H_2O y la formación de los grupos hidroxilos (OH^-) sobre el PB72; mientras que en el comportamiento estocástico pudo ser debido a la interacción del azufre y la adsorción del H_2O sobre la superficie del PB72. Por consiguiente, se puede inferir que el PB72 se degradó de una manera casi estable. Así, en concreto a 90% HR, se observa que el PB72 empañado en Ag8 fue el más recurrente y con el transcurso del tiempo disminuyó en comparación con el PB72 en Ag9 y Ag7, mientras que el PB72 sin empañar en Ag9 fue el menos recurrente y durante el transcurso del tiempo disminuyó; además en la Ag8 y Ag7 la diagonal es más difusa.

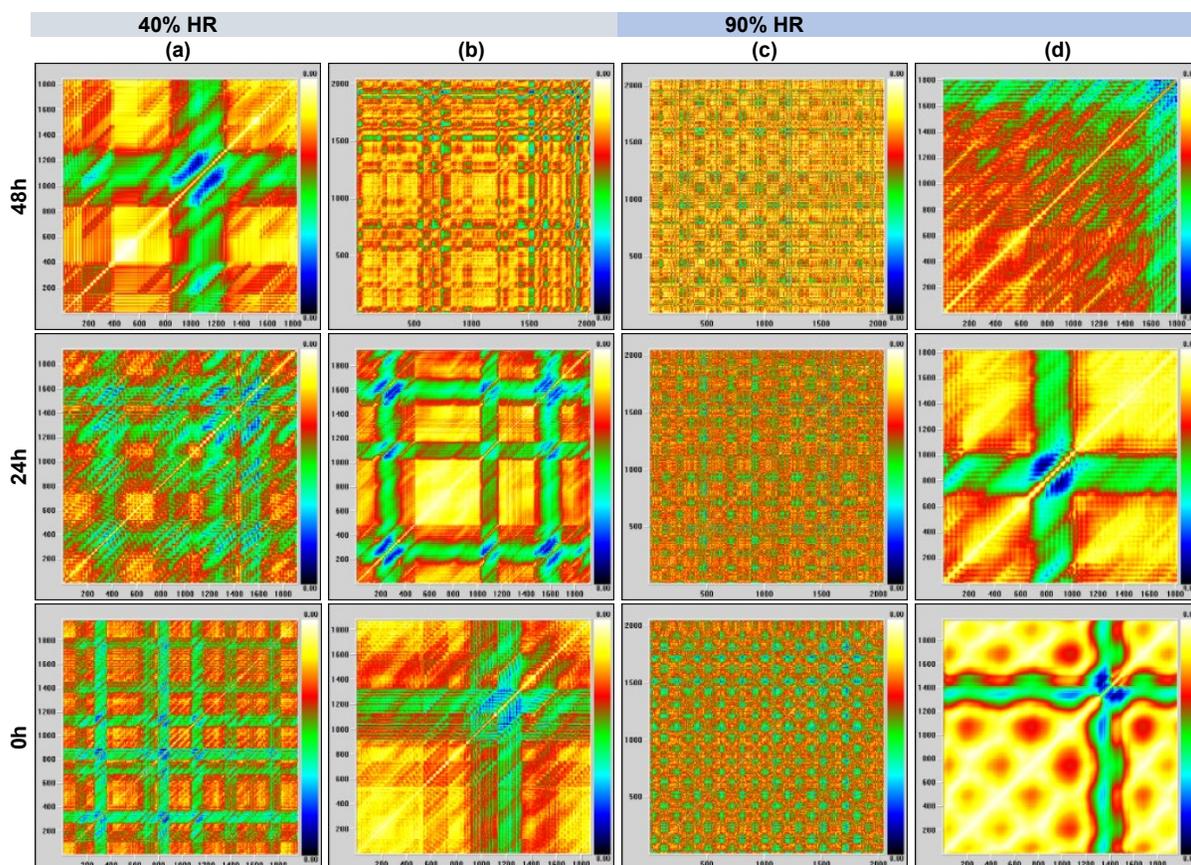


Figura 4.53. RP's para Ag8 recubiertas con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

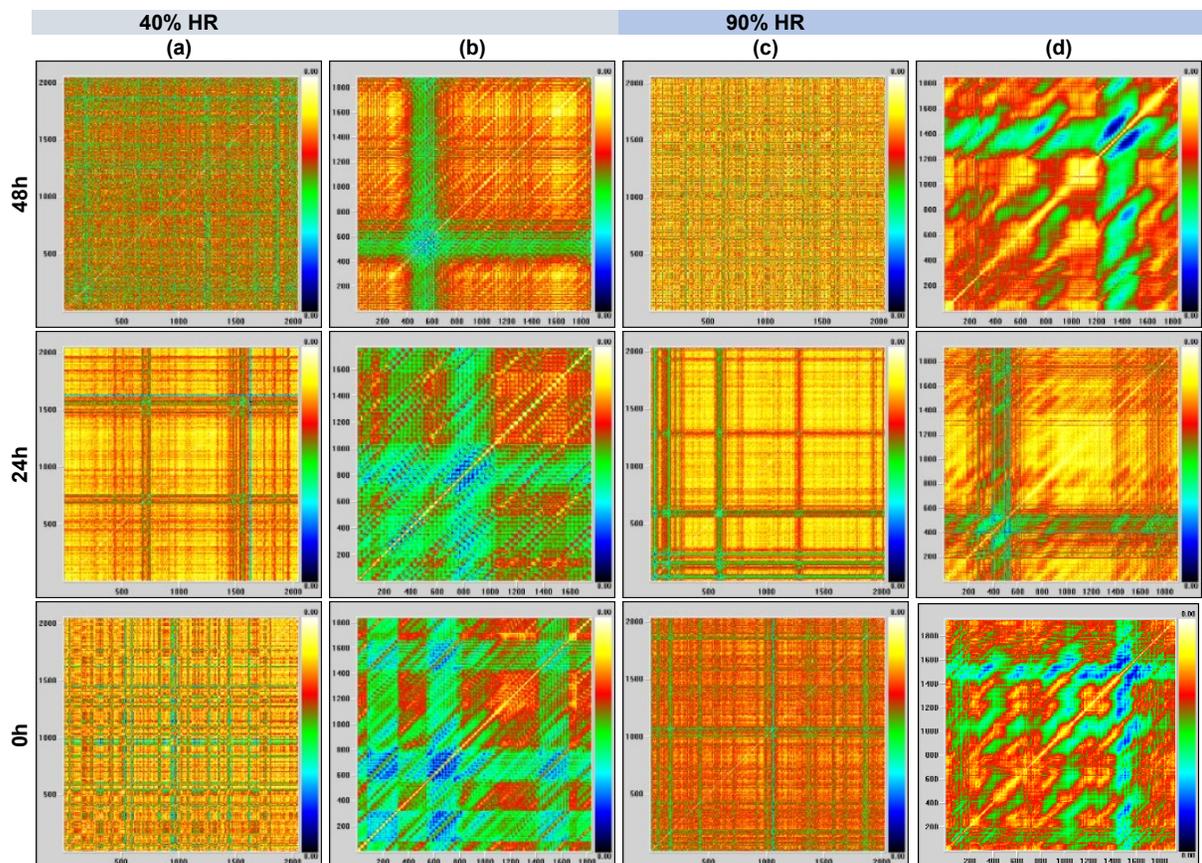


Figura 4.54. RP's para Ag7 recubiertas con PB72 y expuesta a 40% HR y 90% HR durante 0h, 24h y 48h: sin empañar (a y c) y empañada (b y d)

4.5.3.3 Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA) de las Aleaciones de Plata Empañadas y sin Empañar a 40% HR y 90% HR

Con la finalidad de obtener más información acerca de las micro estructuras que presentaron los RP's, antes mencionados y examinados, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de tales gráficos mediante el RQA ([Sección 4.4.5.5](#)). De ahí que, de tal análisis se obtuvieron parámetros como PR, PD y ML; que ayudaron a comprender las estructuras y patrones abstractos de los RP's, y también a sustentar el análisis cualitativo de la Sección 4.5.3.1 y 4.5.3.2.

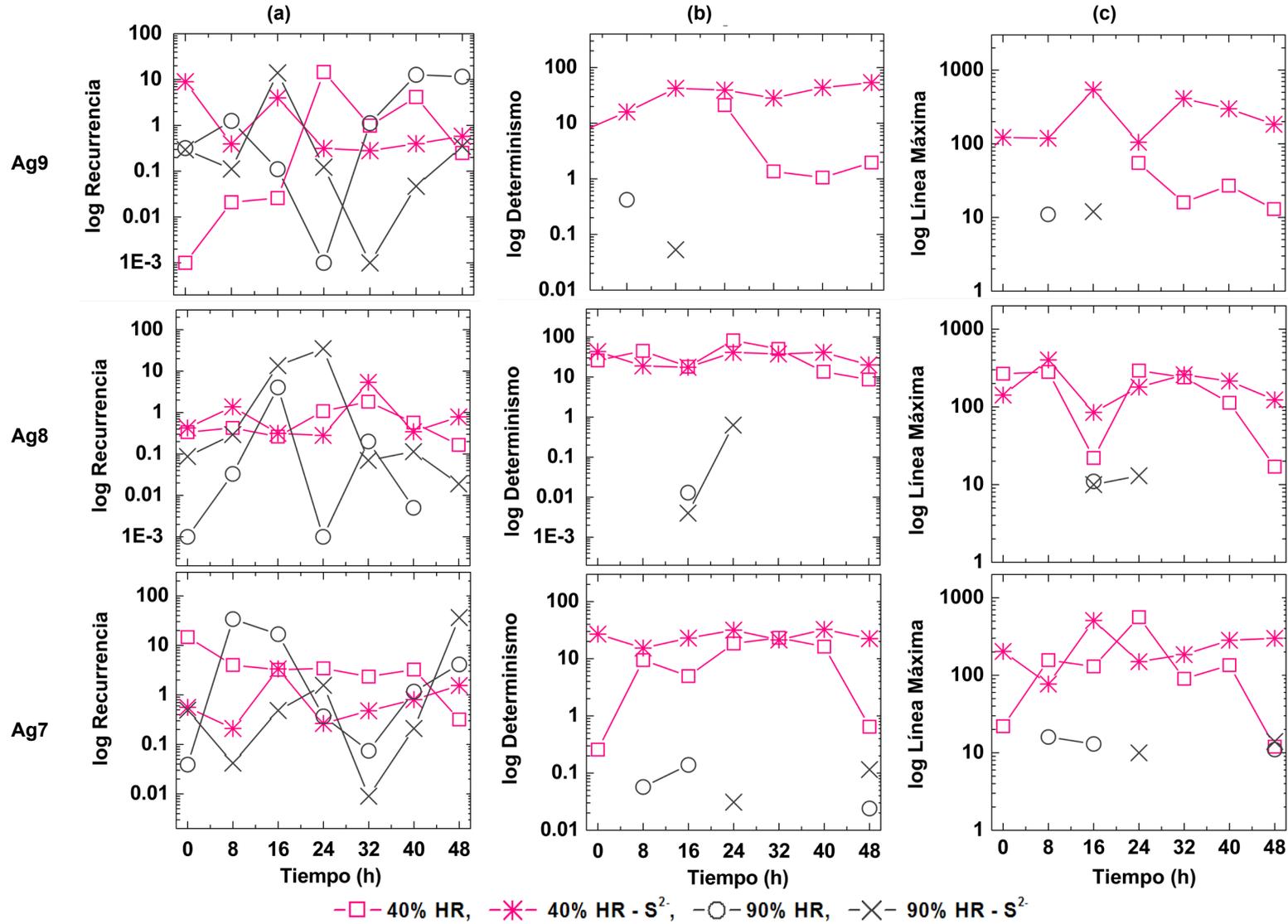
A continuación, en la [Fig. 4.55](#) se muestran los resultados de la cuantificación de los RP's (Fig. 4.49 a 4.51) de las aleaciones de plata. De este modo los parámetros de PR, PD y

ML se muestran en las filas (a), (b) y (c) de dicha figura; mientras que en las columnas primero se presenta Ag9, después Ag8 y por último Ag7.

Ahora bien, mediante el PR se puede conocer el porcentaje del grafico ocupado por los puntos recurrentes¹³⁷, por tanto cuando la dinámica de un sistema caótico es más periódica el valor de PR es mayor [158] y entonces es un sistema más recurrente. Así pues, en la [Fig. 4.55a](#) se observa que Ag9, Ag8 y Ag7 presentaron una muy baja recurrencia en las cuatro variables estudiadas, por consiguiente, se puede afirmar que todas las ECN analizadas fueron poco periódicas. Lo que también sugiere bajas i_{corr} , como las reportadas en la [Fig. 4.46b](#). Además, en el caso de la recurrencia a 90% HR presentó más fluctuaciones en el tiempo que a 40% HR, debido quizás a la adsorción del H₂O y al crecimiento de las capas pseudopasivas, en particular al enriquecimiento del Cu ([Fig. 4.11 a 4.13](#)).

Por otra parte, se observa en la [Fig. 4.55b](#) que el PD presentó valores muy bajos y también iguales a cero, por lo cual, el comportamiento dinámico del proceso de adsorción del H₂O y empañamiento en las aleaciones tendió a ser estocástico, lo que significa que no hubo corrosión localizada. Además, el PD muy bajo se presentó a 40% HR para Ag9, Ag8 y Ag7 en las cuatro variables estudiadas, es así que se puede afirmar que hubo una menor probabilidad de crecimiento de las capas pseudopasivas de Ag9, Ag8 y Ag7 y que prevalecerá la corrosión uniforme ([Fig. 4.8 a 4.10](#)). Así mismo, a 90% HR hubo periodos en los cuales el PD = 0, en particular para Ag9, y por consiguiente la capa pseudopasiva presentó un comportamiento estocástico y sin corrosión localizada ([Fig. 4.11 a 4.13](#)).

¹³⁷ Momentos de tiempo identificados por una recurrencia durante la interacción de la señal.



Nota: Los logaritmos de RP=0, DP=0 y ML=0 no están definidos por lo que no aparecen en los gráficos

Figura 4.55. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8 y Ag7 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas

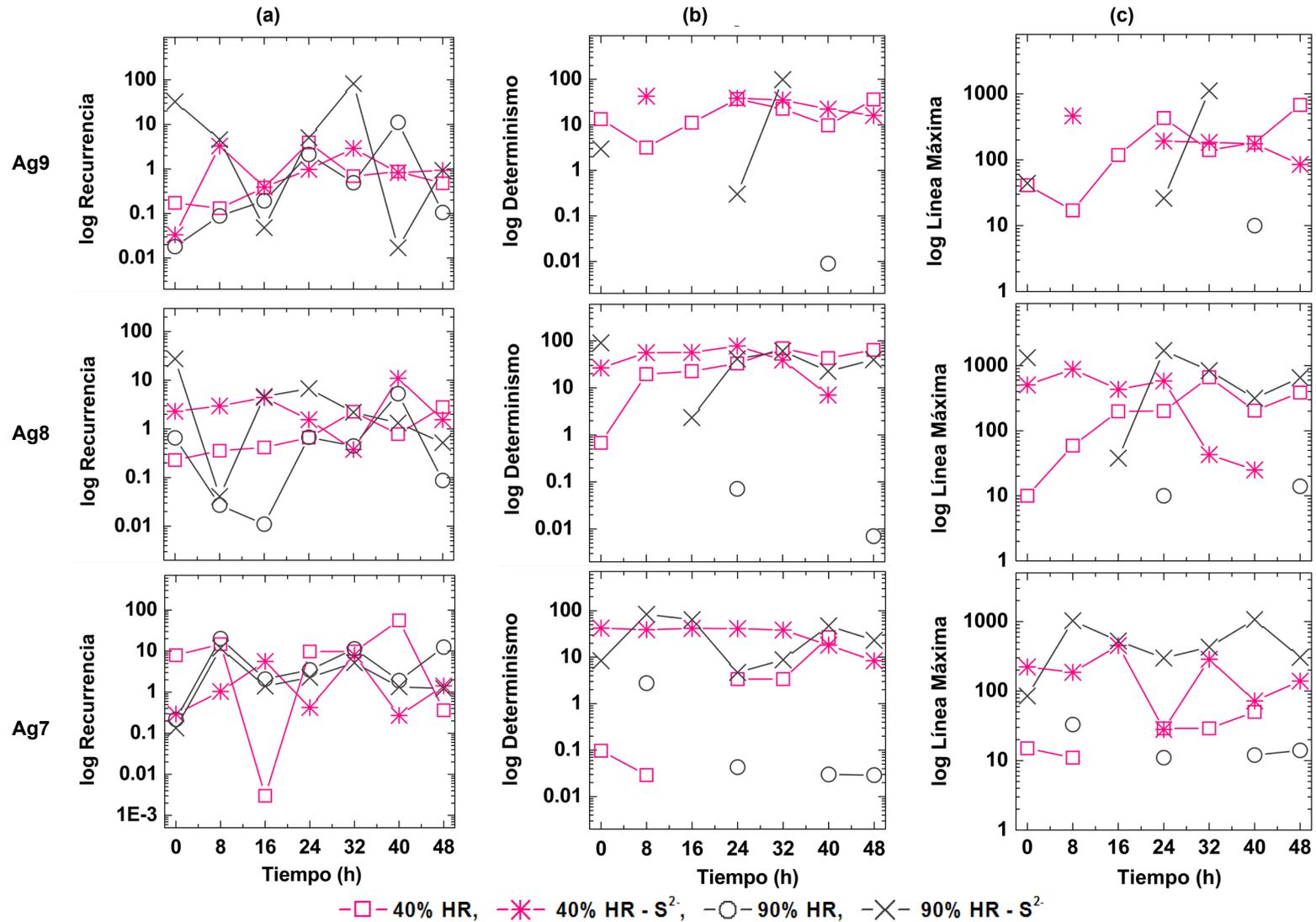
Por último, se observa en la Fig. 4.55c que la ML presentó el mismo comportamiento que el PD, valores muy bajos y también iguales a cero, en consecuencia, el comportamiento del proceso de empañamiento de las aleaciones fue estable y sus condiciones iniciales casi no cambiaron. Además, la ML muy baja se presentó en particular a 40% HR para Ag9, Ag8 y Ag7 en las cuatro variables estudiadas, por tanto, las capas pseudopasivas de Ag9, Ag8 y Ag7 fueron estables y casi sin cambio en sus condiciones iniciales. En el caso de Ag9 a 90% HR hubo periodos en los cuales la $ML = 0$ y por consiguiente la capa pseudopasiva fue más estable que la Ag8 y Ag7. Además, los periodos donde la $ML = 0$, coincidieron con los valores de $DP = 0$ que se observan en el inciso (b).

4.5.3.4 Análisis de Cuantificación de la Recurrencia (RQA) de las Aleaciones de Plata con PB72 Empañado y sin Empañar a 40% HR y 90% HR

A continuación, se muestran en la [Fig. 4.56](#) los resultados de la cuantificación del PR, PD y ML de los RP's (Fig. 4.52 a 4.54) para Ag9, Ag8 y Ag7, pero empleando el Paraloid, y se reportan organizados de la misma forma que en la Sección 4.5.3.3.

Con respecto al PR, en la [Fig. 4.56a](#) se observa que Ag9, Ag8 y Ag7 presentaron una muy baja recurrencia en las cuatro variables estudiadas, por tanto, se puede afirmar que todas las ECN analizadas del PB72 fueron poco periódicas. Lo que también sugiere bajas i_{corr} , como las reportadas en la [Fig. 4.47](#). Además, la recurrencia a 90% HR presentó más fluctuaciones en el tiempo que a 40% HR, debido quizás a la adsorción del H_2O y al deterioro del PB72.

En cuanto al PD, se muestra en la Fig. 4.56b que presentó valores muy bajos y también iguales a cero, por lo cual, el comportamiento dinámico del proceso de empañamiento del PB72 tendió en el tiempo a ser estocástico, lo que significa que la película del recubrimiento no se degradó de manera considerable.



Nota: Los logaritmos de RP=0, DP=0 y ML=0 no están definidos por lo que no aparecen en los gráficos

Figura 4.56. Gráficos de % Recurrencia (a), % Determinismo (b) y Línea Máxima (c) para Ag9, Ag8 y Ag7 con PB72 expuesta a 40% HR y 90% HR durante 48h, sin empañar y empañadas

Además, valores de PD muy bajos se presentaron a 40% HR para Ag9, Ag8 y Ag7 en las cuatro variables estudiadas, es así que, quizás el PB72 en Ag9, Ag8 y Ag7 no se continuó degradando. Así mismo, a 90% HR hubo periodos en los cuales el PD = 0, y por consiguiente el PB72 presentó un comportamiento estocástico y sin ruptura de la película orgánica.

Ahora bien, se observa en la Fig. 4.56c que la ML presentó el mismo comportamiento que el PD, valores muy bajos y también iguales a cero, en consecuencia, el comportamiento del PB72 fue estable y sus condiciones iniciales casi no cambiaron. Además, valores de ML muy bajos se presentaron a 40% HR para Ag9, Ag8 y Ag7 en las cuatro variables estudiadas, por tanto, el PB72 en Ag9, Ag8 y Ag7 parece casi estable y sin cambio en referencia a sus condiciones iniciales. En el caso de Ag9 a 90% HR hubo periodos en los cuales la ML = 0 y por tanto la capa pseudopasiva quizás fue más estable que la Ag8 y Ag7. Además, los periodos donde la ML = 0 coincidieron con los valores de PD = 0 que se observan en el inciso (b).

En resumen, mediante los métodos de análisis del EN que se emplearon, fue posible explicar el efecto de la humedad durante la adsorción del H₂O y del ion OH⁻ sobre la superficie de las aleaciones, así como el crecimiento de la capa pseudopasiva (Cu₂S y Ag₂S), ambos pasos propuestos en el mecanismo de empañamiento atmosférico de la [Sección 4.1.2](#). Así, a través de la textura y la baja recurrencia que presentaron los RP's, se identificó que las dinámicas de los procesos de corrosión casi no cambiaron, es decir, estocásticos y pasivos. Lo que fue debido a la baja i_{corr} que dio origen a que las amplitudes de los transitorios ECN fueran pequeñas, con una alta frecuencia e irregulares. Además, mediante la ML y PD se pudo corroborar lo que se infirió durante el análisis gráfico de las ECN: que el control por activación (corrosión uniforme) y pasivación gobernaron el mecanismo de corrosión atmosférica de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7), independientemente del contenido de cobre en las aleaciones.

Ahora bien, de igual modo a lo antes mencionado, las probetas recubiertas con el PB72 presentaron una baja i_{corr} , por consiguiente, una baja recurrencia, y se comportaron como sistemas pasivos y estocásticos, en otras palabras, su degradación casi no cambio.

Por último, los resultados antes expuestos establecen una aproximación importante al entendimiento del mecanismo de empañamiento atmosférico de las aleaciones Ag-Cu en sulfuros, y por tanto también al de los objetos de plata.

Capítulo 5: Conclusiones

5.1 Resumen y Conclusiones

En el presente trabajo, se describió la aplicación novedosa del empleo en conjunto de las técnicas no destructivas y no invasivas de EIS, EN, SEM-EDS y RS para estudiar y analizar los posibles mecanismos de empañamiento de las aleaciones Ag-Cu en presencia de sulfuros y en diferentes medios. Para lo cual se emplearon tres de las aleaciones más comunes en los objetos históricos de plata Ag 0.925, Ag 0.800 y Ag 0.720, las placas de plata fueron elaboradas en una reconocida platería de la Ciudad de México. De ahí que se logró el propósito de proponer los dos mecanismos que pueden gobernar el proceso de empañamiento de las aleaciones de Ag-Cu, el primero corresponde al medio acuoso y el segundo al medio atmosférico. También para dichas aleaciones se determinó en condiciones atmosféricas controladas el nivel de protección del Paraloid. Así mismo, se caracterizaron los productos de corrosión para el medio acuoso y atmosférico, pero con respecto a este último debido a la falta de tiempo no fue posible caracterizarlos en RS.

A continuación, se presentan las conclusiones a las que llevó el presente trabajo:

General

1. Las técnicas electroquímicas y microscópicas -no destructivas y no invasivas- permitieron plantear, entender, y comprobar los posibles mecanismos de empañamiento acuoso y atmosférico en presencia de sulfuros para las aleaciones Ag-Cu, así como evaluar su cinética. Por lo cual constituye una aportación importante al conocimiento sobre los mecanismos de empañamiento de los objetos históricos de plata.
2. La combinación de dichas técnicas es común en el campo de la corrosión, pero en el ámbito de la conservación y restauración para estudiar objetos históricos es novedosa.

3. Se pudo comprobar, discernir y sustentar las etapas del proceso de empañamiento acuoso, por medio de la técnica de EIS, empleando el enfoque de circuitos equivalentes y la simulación de una expresión teórica, así como también calcular los parámetros cinéticos del mecanismo de corrosión propuesto.
4. Los RP's son una técnica de análisis visual de las estructuras formadas por las señales oscilatorias (series de tiempo), que permitió analizar e identificar el comportamiento pseudopasivo que presentaron las capas de empañamiento, y así poder inferir un tipo de corrosión uniforme.
5. En general, debido a los bajos valores de PD, PR y ML que se obtuvieron se puede decir que el proceso de empañamiento de las aleaciones de plata corresponde a un comportamiento estocástico, es decir un proceso estable. Además, los casos en que se presentó una picadura fueron muy pocos y su comportamiento fue caótico.

Medio acuoso

6. El mecanismo de empañamiento acuoso que se planteó comprende cuatro etapas de reacción: 1^a, reacciones anódicas del Cu y Ag, y catódica de reducción del O₂; 2^a, formación de los precursores adsorbidos (Cu(HS)_{ads} y Ag(HS)_{ads}); 3^a, disociación de los precursores; y 4^a, disolución del Cu y Ag.
7. Conforme al análisis de polarización potenciodinámica y sobre todo de EIS basado en el enfoque de circuitos equivalentes, se interrelacionaron las etapas de transferencia de carga y adsorción propuestos en el mecanismo de corrosión acuosa con los espectros analizados y los resultados del ajuste. Además, el mecanismo del empañamiento de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7) fue gobernado por un control mixto de transferencia de carga y adsorción; donde el paso determinante de la velocidad (RDS) fue la disolución de la plata para formar Ag₂S. Durante el empañamiento, los contenidos de cobre y el azufre desempeñaron un papel fundamental en el retraso de la formación de una capa protectora, incrementando la

- i_{corr} y disminuyendo la barrera energética de las reacciones. Conviene subrayar que dicha capa fue una pseudo pasivación, que contribuyó al proceso de empañamiento.
8. Acorde al modelo físico de impedancia desarrollado, se interpretó la adsorción específica del Cu_2S y Ag_2S sobre las superficies de las aleaciones de plata, lo que también permitió validar el mecanismo de empañamiento acuoso propuesto. A su vez las dos constantes (τ_1 y τ_2) fueron resultado de la cinética de adsorción del HS^- en el Cu precipitado y en la matriz de Ag de las aleaciones estudiadas, y también explicaron las constantes de velocidad y el RDS del mecanismo.
 9. Así mismo, el análisis de EN corroboró el rol del cobre durante el proceso de empañamiento de las aleaciones, así el control anódico del Cu gobernó la i_{corr} y contribuyó al crecimiento de las capas pseudopasivas (Cu_2S y Ag_2S). Además, los RP's mostraron que el inicio del proceso de empañamiento fue caótico y con el tiempo sus dinámicas fueron estocásticas y pasivas; y mediante la ML y PD se corroboró que la corrosión localizada y pasivación gobernaron el mecanismo de corrosión acuosa de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7).

Medio atmosférico

10. El mecanismo de empañamiento atmosférico que se propuso comprende tres etapas: inicial, hidroxilación de la superficie; intermedia, depósito e hidrólisis de los gases, y disolución del Cu y Ag; y final, precipitación y nucleación de los productos de corrosión.
11. De acuerdo a los métodos de análisis de EN se asociaron los resultados del efecto de la humedad con los pasos de adsorción del H_2O y del OH^- sobre la superficie de las aleaciones, así como el crecimiento de la capa pseudopasiva (Cu_2S y Ag_2S), ambos propuestos en el mecanismo de empañamiento atmosférico. Así mismo, mediante los RP's se identificó que la dinámica de los procesos de corrosión casi no cambió, es decir, fueron estocásticas y pasivas. Además, mediante la ML y PD se

corroboró que el control por activación (corrosión uniforme) y pasivación gobernaron el mecanismo de corrosión atmosférica de las aleaciones de plata (Ag9, Ag8 y Ag7), independientemente del contenido de cobre en las aleaciones.

12. Con respecto a las probetas recubiertas con el PB72 presentaron una baja i_{corr} , por consiguiente, una baja recurrencia, y se comportaron como sistemas pasivos y estocásticos, es decir, su degradación casi no progresó.

Técnicas microscópicas

13. Los resultados de SEM para las piezas en medio acuoso mostraron que la corrosión localizada fue más evidente en aleaciones con un contenido de cobre más bajo. Los estudios de EDS revelaron que el enriquecimiento de cobre fue debido al azufre adsorbido sobre la superficie de las aleaciones de plata. Por otro lado, en el SEM en las piezas sometidas a ataque atmosférico, la nucleación y crecimiento de los productos de corrosión se vio favorecida a una HR alta y de manera principal sobre las islas de Cu; así EDS atmosférico reveló un incremento de Cu, S y O en aleaciones con un alto contenido de cobre y donde el O se pudo asociar al óxido de cobre.
14. Mediante el procedimiento de deconvolución en los espectros de RS se determinaron las posiciones de las bandas Raman de los constituyentes de la capa de corrosión, y así se confirmó la presencia de Ag_2S , Cu_2S , Ag_3CuS_2 y $(Ag,Cu)_2S$ en la capa de los productos de corrosión.

5.2 Implicaciones

A continuación, se presentan las implicaciones más relevantes, a las que se han llegado considerando las conclusiones, el análisis y discusión de resultados del presente trabajo, con respecto a la problemática del empañamiento de los objetos históricos de plata, dichas implicaciones son las siguientes:

1. En el campo de la conservación y restauración se supone que la capa de empañamiento de los objetos de plata puede ser protectora, sin embargo, se encontró que es una capa pseudo pasiva que contribuye al proceso de empañamiento. Por lo tanto, la capa de empañamiento en tales objetos es una pátina “activa o vil”, en palabras de E. Cano [87], que no brinda protección.
2. Otra de las suposiciones es que el cobre en la plata aumenta la resistencia a las agresiones del medio ambiente, pero en realidad su función es brindar dureza y resistencia mecánica a la plata. Además, se demostró que el contenido de cobre acelera el proceso de empañamiento de la plata, así, por ejemplo, un objeto elaborado con plata 0.720 tiende a empañarse más rápido que otro elaborado con plata 0.925.
3. Una de las finalidades de la conservación es preservar la superficie original de un monumento u objeto. En el caso de los objetos de plata, dicha superficie es la capa de empañamiento, que está formada por tres capas heterogéneas de Ag_2S , Cu_2S y CuS , las cuales con el tiempo se pueden desprender. Tal fenómeno es conocido como delaminación, y puede dejar sobre la superficie del objeto huecos y ocasionar que la superficie original se pierda. De ahí que en objetos elaborados con plata 0.720 y 0.800 hay una mayor cantidad de productos de corrosión [43], principalmente de cobre, y por consiguiente puede haber una mayor pérdida de superficie original.
4. Tomando en consideración lo expuesto en el punto anterior, y debido al enriquecimiento del cobre en el borde de grano, es decir, la migración de cobre con el tiempo, los objetos de plata 0.925 pueden presentar una corrosión localizada, mientras que los objetos de plata 0.800 y 0.720 una corrosión uniforme. Sin embargo, a simple vista no se puede diferenciar debido a que los productos de corrosión de la plata y el cobre presentan el mismo color.
5. Por otra parte, el control de la HR es una de las acciones de intervención que permite conservar los objetos de plata en buenas condiciones, siempre y cuando se encuentren

libres de empañamiento. Dicho lo anterior, se encontró que en HR libres de sulfuros la plata no presenta empañamiento. Aunque, al estar empañada la plata y expuesta a HR bajas el proceso de empañamiento continua muy lentamente, mientras que a HR altas el proceso se acelera de manera considerable.

6. Otra acción de control es la limpieza, al retirar el empañado -o productos de corrosión- en objetos de plata 0.800 y 0.720 se puede correr el riesgo de perder una mayor cantidad de superficie original del objeto, en comparación con objetos de plata 0.925, y también que la superficie exhiba agujeros grandes. Aunque, por supuesto, también influiría el método de limpieza que se decida usar.
7. El Paraloid (PB72) es un recubrimiento de uso frecuente en el campo de la conservación y restauración que se emplea para prevenir el empañamiento en los objetos de plata. Así que debido a que no es completamente hidrofóbico, a HR altas absorbe el agua y puede perder su eficiencia de protección. Este hecho quedó validado a través de EN.
8. El MECA es una herramienta que ha sido empleado en estudios sobre corrosión atmosférica, y resultaría una aplicación novedosa en el monitoreo del empañamiento de objetos de plata ya sea en exhibición o almacenados (*"in situ"* y *"ex situ"*, respectivamente).
9. Por último, las series de tiempo en corriente y potencial removidas tanto a HR bajas como a altas presentaron patrones característicos, que a simple vista se diferencian entre sí. De ahí que dichas series de tiempo se pueden emplear como una referencia para el monitoreo y control de la HR en los objetos que se encuentren ya sea en exhibición o almacenados, lo que permitiría tomar acciones inmediatas encaminadas a prevenir el empañamiento.

5.4 Estudios Futuros

Por otra parte, conforme a los resultados obtenidos en el presente trabajo y al número limitado de estudio sobre la corrosión en aleaciones de plata-cobre en sulfuros, y en específico

en objetos históricos de plata, se considera que aún hay aspectos que se pueden estudiar, los cuales son:

1. Estudiar el proceso de mineralización en aleaciones de plata, con el fin de plantear un mecanismo de corrosión que permita entender la mineralización que sufren los objetos históricos de plata enterrados. Para lo cual se pueden considerar las técnicas electroquímicas y microscópicas que se emplearon en el presente trabajo.
2. Debido al tiempo y disponibilidad de los equipos no fue posible realizar pruebas más largas de EN, así como también a la complejidad del análisis estadístico. Sin embargo, los cambios principales en las superficies se tienen en los primeros momentos de corrosión, por lo que esto no se consideró una limitación. Un análisis en larga duración haciendo el seguimiento de la evolución de productos de corrosión sería enriquecedora y queda abierta a trabajos posteriores.
3. Realizar pruebas en atmósferas simuladas con gases sulfurados mediante la técnica de EN y empleando los MECA.
4. Dentro de los métodos de prevención que se considera estudiar se encuentran los inhibidores de la corrosión en medio acuoso y atmosférico, así como las membranas auto ensambladas (SAM).
5. Implementar y validar la metodología de EN para el monitoreo de objetos históricos en sitio (museo, almacén, etc.), empleando los MECA.
6. En la actualidad existen equipos portátiles de EIS y RS mediante los cuales se pueden realizar pruebas "*in situ*", así como diseños de celdas electroquímicas para realizar mediciones de EN y EIS en el patrimonio cultural metálico. Esto permitiría llevar a cabo un estudio comparativo de las piezas de una colección de objetos de plata. Dicho estudio contemplaría evaluar el estado y grado de corrosión que guardan las piezas, así como las recomendaciones e implicaciones correspondientes para conservarlas y/o en su caso restaurarlas. Sin embargo, para realizar dicho estudio se requiere elaborar y validar las

celdas electroquímicas o adquirir el equipo portátil de EIS. Además, tales técnicas se pueden complementar mediante el empleo de PIXE (Particle Induced X-ray Emission, por sus siglas en inglés), TEM (Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) y voltamperometría.

5.3 Limitaciones

1. El potencióstato-galvanostato Gill-AC ACM que se empleó para la técnica de EN no cuentan con una interfaz de usuario, que permitiera organizar y analizar de manera oportuna la gran cantidad de datos que se obtuvieron.
2. Falta de tiempo para caracterizar en RS los productos de corrosión atmosférica.
3. Un árbitro, de una de las revistas a la que se envió a revisión el artículo, solicitó que se realizaran estudios adicionales de Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) de la superficie de las muestras; ya que esta técnica permite identificar y cuantificar la relación atómica de los elementos presentes en la superficie de la muestra, así como su estado de oxidación y estructura electrónica. Motivo por el cual se llevaron a cabo los estudios de XPS, pero debido a que hay que muy pocos investigadores en el país que conocen la técnica no fue posible colaborar para realizar el análisis de los datos, y así comprobar con mayor certeza los compuestos que conforman los productos de corrosión, y cumplir con las correcciones propuesta por el árbitro y por consiguiente poder incluir el análisis en el presente trabajo.

Referencias

- [1] V. Costa, "The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation," *Studies in Conservation*, vol. 2, no. 46, pp. 18-34, 2001.
- [2] P. Vassiliou and V. Gouda, "11 - Ancient silver artefacts: corrosion processes and preservation strategies," in *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Eds. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2013, pp. 213-235.
- [3] D. Minzari, M. S. Jellesen, P. Møller, and R. Ambat, "Morphological study of silver corrosion in highly aggressive sulfur environments," *Engineering Failure Analysis*, vol. 18, no. 8, pp. 2126-2136, 2011.
- [4] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, C. Riccucci, and F. Faraldi, "Production of reference alloys for the conservation of archaeological silver-based artifacts," *Applied Physics A*, vol. 100, no. 3, pp. 937-944, 2010.
- [5] T. E. Graedel, "Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 7, pp. 1963-1970, 1992.
- [6] J. I. Lee, S. M. Howard, J. J. Kellar, K. N. Han, and W. Cross, "Electrochemical interaction between silver and sulfur in sodium sulfide solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, no. 5, pp. 895-901, 2001.
- [7] H. Ha and J. Payer, "The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 7, pp. 2781-2791, 2011.
- [8] Z. Y. Chen, D. Liang, G. Ma, G. S. Frankel, H. C. Allen, and R. G. Kelly, "Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 45, no. 2, pp. 169-180, 2010.
- [9] C. Kleber, R. Wiesinger, J. Schnöller, U. Hilfrich, H. Hutter, and M. Schreiner, "Initial oxidation of silver surfaces by S²⁻ and S⁴⁺ species," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 4, pp. 1112-1121, 2008.
- [10] D. Liang *et al.*, "Effects of sodium chloride particles, ozone, uv, and relative humidity on atmospheric corrosion of silver," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 4, p. C146, 2010.
- [11] H. Lin and G. S. Frankel, "Accelerated atmospheric corrosion testing of Ag," *Corrosion*, vol. 69, no. 11, pp. 1060-1072, 2013.
- [12] C. E. Sanders, D. Verreault, H. C. Allen, G. S. Frankel, and C. E. Sanders, "The role of sulfur in the atmospheric corrosion of silver," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 12, pp. C630-C637, 2015.
- [13] R. Wiesinger, I. Martina, C. Kleber, and M. Schreiner, "Influence of relative humidity and ozone on atmospheric silver corrosion," *Corrosion Science*, vol. 77, pp. 69-76, 2013.
- [14] Y. B. Amor, E. M. M. Sutter, H. Takenouti, M. E. Orazem, and B. Tribollet, "Interpretation of electrochemical impedance for corrosion of a coated silver film in terms of a pore-in-pore model," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 14, pp. C573-C579, 2014.
- [15] G. Marchand, E. Guilminot, S. Lemoine, L. Rossetti, M. Vieau, and N. Stephant, "Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials," *Heritage Science*, vol. 2, no. 1, p. 5, 2014.
- [16] A. E. Marquardt, E. M. Breitung, T. Drayman-Weisser, G. Gates, and R. J. Phaneuf, "Protecting silver cultural heritage objects with atomic layer deposited corrosion barriers," *Heritage Science*, vol. 3, no. 1, p. 37, 2015.
- [17] J. Novakovic, P. Vassiliou, and E. Georgiza, "Electrochemical cleaning of artificially tarnished silver," *International Journal Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 7223-7232, 2013.
- [18] D. Simon, J. Bardolle, and M. Bujor, "Study of the reactivity of silver, copper, silver-copper, and silver-palladium alloys used in telephone relay contacts," *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 13-16, 1980.

- [19] O. Schalm *et al.*, "The corrosion process of sterling silver exposed to a Na₂S solution: monitoring and characterizing the complex surface evolution using a multi-analytical approach," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 10, p. 903, 2016.
- [20] S. Capelo, P. M. Homem, J. Cavalheiro, and I. T. E. Fonseca, "Linear sweep voltammetry: a cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 1, pp. 223-234, 2013.
- [21] T. de Caro, D. Caschera, G. M. Ingo, and P. Calandra, "Micro-Raman innovative methodology to identify Ag–Cu mixed sulphides as tarnishing corrosion products," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, no. 7, pp. 852-859, 2016.
- [22] C. Sease, L. S. Selwyn, S. Zubiante, D. F. Bowers, and D. R. Atkins, "Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion," *Studies in Conservation*, vol. 42, no. 1, pp. 1-10, 1997.
- [23] R. J. H. Wanhill, "Case histories of ancient silver Embrittlement," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 11, no. 3, pp. 178-185, 2011.
- [24] G. M. Ingo *et al.*, "Indoor environmental corrosion of Ag-based alloys in the Egyptian Museum (Cairo, Egypt)," *Applied Surface Science*, vol. 326, pp. 222-235, 2015.
- [25] H. A. Ankersmit, N. H. Tennent, and S. F. Watts, "Hydrogen sulfide and carbonyl sulfide in the museum environment—Part 1," *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 4, pp. 695-707, 2005.
- [26] E. Protopopoff and P. Marcus, "Potential–pH diagram for sulfur and hydroxyl adsorbed on silver in water containing sulfides," *Electrochimica Acta*, vol. 63, pp. 22-27, 2012.
- [27] P. Marcus, P. Marcus, Ed. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third ed. Florida, USA: CRC Press, 2012.
- [28] K. Rahmouni, M. Keddou, A. Srhiri, and H. Takenouti, "Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 3249-3266, 2005.
- [29] E. Protopopoff and P. Marcus, "Potential–pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 6, pp. 1191-1201, 2003.
- [30] D. Kong *et al.*, "Electrochemical investigation and ab initio computation of passive film properties on copper in anaerobic sulphide solutions," *Corrosion Science*, vol. 116, pp. 34-43, 2017.
- [31] S. Grushevskaya, D. Kudryashov, and A. Vvedenskii, "Anodic Formation of Ag₂O on Ag–Au alloys," *Croatica Chemica Acta*, vol. 81, no. 3, pp. 467-475, 2008.
- [32] A. V. Noskov, E. P. Grishina, and A. M. Pimenova, "Anodic oxidation of Ag–Cu alloys in sulfuric acid solutions when reaction products are unstable," *Protection of Metals*, vol. 44, no. 4, pp. 348-351, 2008.
- [33] S. P. Sharma, "Atmospheric corrosion of silver, copper, and nickel—environmental test," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 12, pp. 2005-2011, 1978.
- [34] D. W. Rice, "Atmospheric corrosion of copper and silver," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, no. 2, p. 275, 1981.
- [35] T. E. Graedel, J. P. Franey, G. J. Gualtieri, G. W. Kammlott, and D. L. Malm, "On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H₂S and OCS," *Corrosion Science*, vol. 25, no. 12, pp. 1163-1180, 1985.
- [36] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
- [37] S. Grassini, "16 - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the in-situ analysis of metallic heritage artefacts," in *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Eds.: Woodhead Publishing, 2013, pp. 347-367.
- [38] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2012.
- [39] R. A. Cottis, "Sources of electrochemical noise in corroding systems," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, no. 5, pp. 497-505, 2006.

- [40] F. J. B. Pedemonte, M. M. Bárcena, and Á. A. Villero, *Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis*. Oviedo, España: Septem Ediciones, S.L., 2002.
- [41] P. Marcus and F. B. Mansfeld, *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering*. Florida, USA: CRC Press, 2005.
- [42] J. Ortíz-Corona and F. J. Rodríguez-Gómez, "Role of copper in tarnishing process of silver alloys in sulphide media," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, no. 12, pp. 2646-2657, 2019.
- [43] J. Ortíz-Corona, J. A. Gonzalez-Sanchez, and F. J. Rodriguez-Gomez, "Study of constituents on the tarnishing layer of silver alloys," in *ECS Transactions*, Guanajuato, México, 2018, vol. 84, no. 1, pp. 57-65: The Electrochemical Society.
- [44] F. Rodríguez-Gómez, P. Roncagliolo-Barrera, J. Ortíz-Corona, and Y. Morales-Martínez, "Corrosion study of metals of cultural and historical interest in Sulphide, Sulphate and Chloride Solutions, and their preservation."
- [45] J. Ortíz-Corona, J. L. Ruvalcaba-Sil, E. Casanova-González, and F. J. Rodríguez-Gómez, "Surface Analysis of the Tarnishing Layer in Silver Alloys," *MRS Advances*, vol. 2, no. 63, pp. 3983-3989, 2017.
- [46] J. Ortíz-Corona, A. Espinoza-Vázquez, A. Jiménez-Marín, L. Alviar-Cerón, J. L. Ruvalcaba-Sil, and F. J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación electroquímica de la perezona como inhibidor de la corrosión para la conservación y restauración de objetos históricos de plata," in *Memorias XXXI del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Nuevo León, México, 2016, vol. 1, no. 2448-6191, pp. 1761-1770: SMEQ.
- [47] S. E. Santos, "Las joyas en el contexto de la historia de la química," *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, no. 2, pp. 49-56, 2005.
- [48] M. A. Clausell Arroyo, "Historia de la plata mexicana," *AAPAUNAM, Academia, Ciencia y Cultura*, vol. 2, no. 1, pp. 24-34, 2010.
- [49] C. de la Torre, "El sudor del sol y las lágrimas de la Luna: La metalurgia del oro y de la plata en el Antiguo Perú," *Espacio, Tiempo y Forma, Serie VII*, no. 12, pp. 11-25, 1999.
- [50] L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, D. Eliot, and F. Pilon, "Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 226, no. 1, pp. 153-162, 2004.
- [51] D. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Singapore, Singapore: The Getty Conservation Institute and J. Paul Getty Trust, 1991.
- [52] J. C. Fernández, "Arqueometría, conservación y restauración de los metales dorados medievales," Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2010.
- [53] L. Gentelli, "Analysis of 16 th to 19 th century silver coins," Ph.D. Dissertation, The University of Western Australia, Crawley, Australia, 2017.
- [54] A. Reti, "Silver: alloying, properties and applications," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow *et al.*, Eds. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 8618-8621.
- [55] A. Reti and S. Mridha, "Silver: alloying, properties, and applications," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*: Elsevier, 2016.
- [56] S. Northover and J. Northover, "Microstructures of ancient and modern cast silver-copper alloys," *Materials Characterization*, vol. 90, pp. 173-184, 2014.
- [57] J. Vaníčková, J. Děd, P. Bartuška, J. Drahokoupil, M. Čerňanský, and P. Lejček, "Analysis of grain boundaries in an embrittled ancient silver necklace," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, no. 3-4, pp. 454-457, 2008.
- [58] A. I. Moreno Suárez, "Influencia de las alteraciones superficiales de objetos arqueológicos metálicos en los análisis mediante técnicas nucleares no destructivas," Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2015.

- [59] O. Oudbashi and A. Shekofteh, "Chemical and Microstructural Analysis of Some Achaemenian Silver Alloy Artefacts from Hamedan, Western Iran," *Periodico di Mineralogia*, vol. 84, no. 3A, pp. 419-434, 2015.
- [60] M. Mirambell Abancó, *Criterios y Teorías de la Conservación y la Restauración del Patrimonio Artístico a lo Largo de la Historia*, 1a ed. Madrid, España: JAS Arqueología, 2016.
- [61] M. L. Pérez Ruiz, "Reseña de "El patrimonio cultural de México" de Enrique Florescano (comp.)," *Alteridades*, vol. 8, no. 16, pp. 183-186, 1998.
- [62] R. de Nueva Delhi, "Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible," ed, 2008.
- [63] D. Watkinson, "2 - Conservation, corrosion science and evidence-based preservation strategies for metallic heritage artefacts," in *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Eds.: Woodhead Publishing, 2013, pp. 9-36.
- [64] C. M. B. Martins and J. I. Martins, "Identification of corrosion products on a medieval copper-silver coin," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 47, no. 1, pp. 128-132, 2011.
- [65] A. L. Márquez, S. G. d. D. y. P. Secretaría General Técnica, Ed. *Proyecto COREMANS: Criterios de Intervención en Materiales Metálicos*. Madrid, España: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2015, p. 95.
- [66] P. Vassiliou, J. Novakovic, G. M. Ingo, and T. De Caro, "Corrosion of ancient silver alloys," in *Proceedings of 17th International Corrosion Congress, Corrosion Control in the Service of Society*, Nevada, U.S.A, 2008, pp. 1-12: NACE International.
- [67] N. A. North and I. D. MacLeod, "4 - Corrosion of metals," in *Conservation of Marine Archaeological Objects*, C. Pearson, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1987, pp. 68-98.
- [68] R. Barclay, C. Dignard, and L. Selwyn. (2018, 2019-30-12). *Caring for metal objects*. Available: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/preventive-conservation/guidelines-collections/metal-objects.html>
- [69] H. Zhang and X. Xue, "The research progress on corrosion and protection of silver layer," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 5, p. 464, 2019.
- [70] T. Palomar, B. R. Barat, E. García, and E. Cano, "A comparative study of cleaning methods for tarnished silver," *Journal of cultural heritage*, vol. 17, pp. 20-26, 2016.
- [71] J. Contreras Vargas, "El camino de la fórmula: el caso del uso de tiourea para limpieza de plata," *Intervención*, vol. 1, no. 1, pp. 45-51, 2010.
- [72] J. C. D. A. de Figueiredo, S. S. Asevedo, and J. H. R. Barbosa, "Removal of brownish-black tarnish on silver-copper alloy objects with sodium glycinate," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 67-72, 2014.
- [73] J. Novakovic, P. Vassiliou, and E. Georgiza, "Electrochemical cleaning of artificially tarnished silver," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 7223-7232, 2013.
- [74] *ASTM B825-02: Coulometric Reduction of Surface Films on Metallic Test Samples*, 2008.
- [75] M. C. Bernard, E. Dauvergne, M. Evesque, M. Keddou, and H. Takenouti, "Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 3, pp. 663-679, 2005.
- [76] C. V. Horie, Butterworth-Heinemann, Ed. *Materials for Conservation*, Second ed. Britain: Routledge, 2010.
- [77] C. A. Grissom, N. Grabow, C. S. Riley, and A. E. Charola, "Evaluation of coating performance on silver exposed to hydrogen sulfide," *Journal of the American Institute for Conservation* vol. 52, no. 2, pp. 82-96, 2013.
- [78] E. Cano and D. Lafuente, "26- Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts," in *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Eds. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2013, pp. 570-594.

- [79] S. Grassini, E. Angelini, Y. Mao, J. Novakovic, and P. Vassiliou, "Aesthetic coatings for silver based alloys with improved protection efficiency," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1, pp. 131-137, 2011.
- [80] C. H. Liang, C. J. Yang, N. B. Huang, and B. Wu, "Comparison of four antitarnishing self-assembled monolayers on silver coin," *Surface Engineering*, vol. 27, no. 3, pp. 199-204, 2011.
- [81] M. Evesque, M. Keddad, and H. Takenouti, "The formation of self-assembling membrane of hexadecane-thiol on silver to prevent the tarnishing," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 17-18, pp. 2937-2943, 2004.
- [82] T. Baše *et al.*, "Carborane–thiol–silver interactions. A comparative study of the molecular protection of silver surfaces," *Surface Coatings Technology*, vol. 204, no. 16-17, pp. 2639-2646, 2010.
- [83] R. Bertholon, "3 - Archaeological metal artefacts and conservation issues: long-term corrosion studies," in *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, and H. Matthiesen, Eds.: Woodhead Publishing, 2007, pp. 31-40.
- [84] J. A. R. Díaz, "Restauración y conservación de metales arqueológicos submarinos: plata y bronce," Tesis de Maestría, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2004.
- [85] S. La Niece and P. Craddock, *Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments*. Oxford, London: Butterworth-Heinemann, 1993, p. 256.
- [86] M. M. Abancó, "El concepto de "pátina" a lo largo de los siglos. Entre la estética y la conservación preventiva," *Unicum*, no. 2, pp. 41-43, 2003.
- [87] E. C. Díaz, "Efecto de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre," Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2001.
- [88] D. Watkinson, "4.43 Preservation of Metallic Cultural Heritage," in *Shreir's Corrosion*, T. Richardson, Ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science 2009, pp. 3307-3340.
- [89] T. Ohtsuka, A. Nishikata, M. Sakairi, and K. Fushimi, *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*. Singapore, Singapore: Springer Nature, 2017.
- [90] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. New York, USA: Springer Science & Business Media, 2009.
- [91] Y. Salem, "The influence of gaseous pollutants on silver artifacts tarnishing," *Open Journal of Air Pollution*, vol. 06, no. 04, pp. 135-148, 2017.
- [92] I. Tissot, O. Monteiro, M. Barreiros, J. Correia, and M. Guerra, "The influence of the constituent elements on the corrosion mechanisms of silver alloys in sulphide environments: the case of sterling silver," *RSC Advances*, vol. 7, no. 45, pp. 28564-28572, 2017.
- [93] C. E. Allen, "A systematic study of the corrosion layers on excavated coins from varying historical periods," M.S. thesis, University of Huddersfield, West Yorkshire, England, 2016.
- [94] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. Lausanne, Switzerland: EPFL Press, 2007.
- [95] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, and V. Costa, *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2009.
- [96] C. Nguyen Van Huong, R. Parsons, P. Marcus, S. Montes, and J. Oudar, "Electrochemical behaviour of silver and gold single-crystal surfaces covered with a monolayer of adsorbed sulphur," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 119, no. 1, pp. 137-148, 1981.
- [97] V. I. Birss and G. A. Wright, "The potentiodynamic formation and reduction of a silver sulfide monolayer on a silver electrode in aqueous sulfide solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 27, no. 1, pp. 1-7, 1982.
- [98] M. S. León-Velázquez, R. Irizarry, and M. E. Castro-Rosario, "Nucleation and Growth of Silver Sulfide Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 13, pp. 5839-5849, 2010.
- [99] L. Volpe and P. J. Peterson, "The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor," *Corrosion Science*, vol. 29, no. 10, pp. 1179-1196, 1989.

- [100] W. Stumm, L. Sigg, and B. Sulzberger, John Wiley & Son Inc., Ed. *Chemistry of the Solid-Water Interface : Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. United States: Wiley, 1992.
- [101] C. L. Wilson, D. W. Wilson, D. Barceló, K. H. A. Janssens, and R. V. Grieken, J. a. Grieken, Ed. *Comprehensive Analytical Chemistry XLII*. Amsterdam; The Netherlands: Elsevier, 2004.
- [102] E. A. Varela, *Conservation Science for the Cultural Heritage: Applications of Instrumental Analysis*. New York, USA: Springer Science & Business Media, 2012.
- [103] A. Vasiliev, M. Kovalchuk, and E. Yatsishina, "Electron microscopy methods in studies of cultural heritage sites," *Crystallography Reports*, vol. 61, no. 6, pp. 873-885, 2016.
- [104] M. Schreiner, M. Melcher, and K. Uhler, "Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage," *Analytical Bioanalytical Chemistry*, vol. 387, no. 3, pp. 737-747, 2007.
- [105] G. M. Ingo, S. Balbi, T. de Caro, I. Fragalà, E. Angelini, and G. Bultrini, "Combined use of SEM-EDS, OM and XRD for the characterization of corrosion products grown on silver roman coins," *Applied Physics A*, vol. 83, no. 4, pp. 493-497, 2006.
- [106] G. M. Ingo, S. Balbi, T. de Caro, I. Fragalà, C. Riccucci, and G. Bultrini, "Microchemical investigation of Greek and Roman silver and gold plated coins: coating techniques and corrosion mechanisms," *Applied Physics A*, vol. 83, no. 4, pp. 623-629, 2006.
- [107] G. M. Ingo *et al.*, "Integrated analytical methodologies for the study of the corrosion products naturally grown on Roman Ag-based artefacts," *Applied Surface Science*, vol. 446, pp. 279-286, 2018.
- [108] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. New York; USA: Wiley-Interscience, 2000.
- [109] G. D. Smith and R. J. H. Clark, "Raman microscopy in archaeological science," *Journal of Archaeological Science*, vol. 31, no. 8, pp. 1137-1160, 2004.
- [110] J. L. Ruvalcaba-Sil and M. A. García-Bucio, "Raman Spectroscopy," in *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, S. L. L. Varela, Ed., ed: JohnWiley & Sons, Inc, 2018, pp. 1-5.
- [111] E. Casanova-González *et al.*, "Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs," *Journal of Raman Spectroscopy* vol. 43, no. 11, pp. 1551-1559, 2012.
- [112] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, and M. Schreiner, "Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database," *e-Preservation Science*, vol. 9, pp. 1-8, 2012.
- [113] I. Martina, R. Wiesinger, and M. Schreiner, "Micro-Raman investigations of early stage silver corrosion products occurring in sulfur containing atmospheres," vol. 44, no. 5, pp. 770-775, 2013.
- [114] C. Degryny, "Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 353-361, 2010.
- [115] E. Cano, D. Lafuente, and D. M. Bastidas, "Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 381-391, 2010.
- [116] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2006.
- [117] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley New York, 1980.
- [118] E. Angelini *et al.*, "Potentialities of XRF and EIS portable instruments for the characterisation of ancient artefacts," *Applied Physics A*, vol. 83, no. 4, pp. 643-649, 2006.
- [119] Y. Hou, C. Aldrich, K. Lepkova, L. L. Machuca, and B. Kinsella, "Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis," *Corrosion Science*, vol. 112, pp. 63-72, 2016.
- [120] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2017.

- [121] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, USA: Springer Science & Business Media, 2014.
- [122] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, E. B. a. J. R. Macdonald, Ed. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second ed. New Jersey, USA: John Wiley and Sons, 2005, p. 595.
- [123] E. R. L. Durán, "Estudio de procesos de adsorción sobre electrodos mediante técnicas de modulación," Tesis de Doctorado, CIDETEQ, Queretaro, México, 2011.
- [124] R. Cottis and S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*. Houston, TX: NACE International, 1999.
- [125] J. M. Sánchez-Amaya, M. Bethencourt, L. Gonzalez-Rovira, and F. J. Botana, "Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas," *Revista de Metalurgia*, vol. 45, no. 2, pp. 142-156 2009.
- [126] C. Degryny, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafirooulos, and G. Marakis, "Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 152-156, 2003.
- [127] L. Favre-Quattropani, P. Groening, D. Ramseyer, and L. Schlapbach, "The protection of metallic archaeological objects using plasma polymer coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, no. 1, pp. 377-382, 2000.
- [128] *ASTM E104-85: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*, 1996.
- [129] J. Klein. (2012, 2017-30-06). *How to Mix a Weight/Volume Paraloid B-72 Solution*. Available: <http://www.workbenchdiary.com/2012/12/how-to-mix-weight-volume-paraloid-b-72.html>
- [130] F. Mansfeld and J. V. Kenkel, "Electrochemical monitoring of atmospheric corrosion phenomena," *Corrosion Science*, vol. 16, no. 3, pp. 111-122, 1976.
- [131] F. J. B. Pedemonte, M. M. Bárcena, and Á. A. Villero, *Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis*. Oviedo, España: Septem Ediciones, 2002.
- [132] J. A. G. Fernández, C.S.I.C, Ed. *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Madrid, España: CSIC-CSIC Press, 1989.
- [133] K. Banerjee, S. Ghosh, E. Plis, and S. Krishna, "Study of short-and long-term effectiveness of ammonium sulfide as surface passivation for InAs/GaSb superlattices using X-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 10, pp. 2210-2214, 2010.
- [134] E. M. Khairy and N. A. Darwish, "Studies on copper-semiconducting layer-electrolyte systems—II. Galvanostatic anodic polarization of Cu/Cu₂S/S²⁻ applying stationary and rectangular pulse techniques*," *Corrosion Science*, vol. 13, no. 3, pp. 141-147, 1973.
- [135] J. H. Payer, G. Ball, B. I. Rickett, and H. S. Kim, "Role of transport properties in corrosion product growth," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 198, no. 1, pp. 91-102, 1995.
- [136] R. Van Langh, H. Ankersmit, and I. Joosten, "The delamination of silversulphide layers," in *Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Canberra, Australia 2004, pp. 137-41: National Museum of Australia.
- [137] S. Xi *et al.*, "Micro-Raman Study of Thermal Transformations of Sulfide and Oxysalt Minerals Based on the Heat Induced by Laser," *Minerals*, vol. 9, no. 12, p. 751, 2019.
- [138] S. Nakayama, "Highly selective determination of copper corrosion products by voltammetric reduction," *Sei Technical Review*, no. 82, p. 97, 2016.
- [139] E. E. Oguzie *et al.*, "The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 17, pp. 5028-5035, 2010.
- [140] S. Trasatti, "Reaction Mechanism and Rate Determining Steps," in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, H. A. G. Wolf Vielstich, Arnold Lamm and Harumi Yokokawa, Ed. USA: John Wiley & Sons, Ltd., 2010, pp. 1-9.
- [141] G. W. Walter, "Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 118, pp. 259-273, 1981.

- [142] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, "Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior," *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 676-685, 2013.
- [143] C. H. Hsu and F. Mansfeld, "Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance," *Corrosion*, vol. 57, no. 9, pp. 747-748, 2001.
- [144] S. P. Sharma and J. H. T. III, "Dielectric breakdown of Ag_2S in the Au- Ag_2S -Ag system," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 1808-1811, 1976.
- [145] G. P. Sorokin and A. P. Paradenko, "Electrical properties of Cu_2S ," *Soviet Physics Journal*, vol. 9, no. 5, pp. 59-61, 1966.
- [146] G. S. Frankel and N. Sridhar, "Understanding localized corrosion," *Materials Today*, vol. 11, no. 10, pp. 38-44, 2008.
- [147] R. A. Cottis, S. Turgoose, and R. Neuman, *Corrosion Testing Made Easy: Impedance and Noise Analysis*. Houston, TX (US): NACE International, 1999.
- [148] M. E. Björketun, V. Tripkovic, E. Skúlason, and J. Rossmeisl, "Modeling of the symmetry factor of electrochemical proton discharge via the Volmer reaction," *Catalysis Today*, vol. 202, pp. 168-174, 2013.
- [149] R. Guidelli *et al.*, "Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, no. 2, p. 245, 2014.
- [150] E. R. L. Durán, "Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia," Tesis de Maestría, CIDETEQ, Queretaro, México, 2007.
- [151] U. Bertocci, F. Huet, R. P. Nogueira, and P. Rousseau, "Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise," *Corrosion*, vol. 58, no. 4, pp. 337-347, 2002.
- [152] R. A. Cottis, "Interpretation of Electrochemical Noise Data," vol. 57, no. 3, pp. 265-285, 2001.
- [153] D. H. Xia, S. Z. Song, and Y. Behnamian, "Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 51, no. 7, pp. 527-544, 2016.
- [154] F. Mansfeld, "The Electrochemical Noise Technique — Applications in Corrosion Research," *AIP Conference Proceedings*, vol. 780, no. 1, pp. 625-630, 2005.
- [155] S. R. García, M. P. Romo, and J. Figueroa-Nazuno, "Characterization of ground motions using recurrence plots," *Geofísica Internacional*, vol. 52, no. 3, pp. 209-227, 2013.
- [156] C. Webber and N. Marwan, *Recurrence Quantification Analysis: Theory and Best Practices*. Switzerland Springer-Cham, 2015.
- [157] E. Cazares-Ibáñez, G. A. Vázquez-Coutiño, and E. García-Ochoa, "Application of recurrence plots as a new tool in the analysis of electrochemical oscillations of copper," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 583, no. 1, pp. 17-33, 2005.
- [158] E. García-Ochoa, J. González-Sánchez, N. Acuña, and J. Euan, "Analysis of the dynamics of Intergranular corrosion process of sensitised 304 stainless steel using recurrence plots," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 637-645, 2009.
- [159] N. Acuña-González, E. García-Ochoa, and J. González-Sánchez, "Assessment of the dynamics of corrosion fatigue crack initiation applying recurrence plots to the analysis of electrochemical noise data," *International Journal of Fatigue*, vol. 30, no. 7, pp. 1211-1219, 2008.
- [160] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and I. Tignères, "Reactive nucleation of silver clusters with oxygen and water," *Chemical Physics Letters*, vol. 303, no. 3, pp. 304-310, 1999.
- [161] A. Cataldi, A. Dorigato, F. Deflorian, and A. Pegoretti, "Effect of the water sorption on the mechanical response of microcrystalline cellulose-based composites for art protection and restoration," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 18, p. 40741, 2014.
- [162] J. Švadlena and J. Stouřil, "Evaluation of protective properties of acrylate varnishes used for conservation of historical metal artefacts," *Koroze a Ochrana Materialu*, vol. 61, no. 1, pp. 25-31, 2017.
- [163] *ISO 8044:2015: Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions*, 2015.

- [164] P. Marcus, P. Marcus, Ed. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Second ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [165] P. Delahay, M. Pourbaix, and P. Van Rysselberghe, "Potential-pH Diagram of Silver Construction of the Diagram—Its Applications to the Study of the Properties of the Metal, its Compounds, and its Corrosion," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 98, no. 2, pp. 65-67, 1951.
- [166] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third ed. Singapore, Singapore: McGraw-Hill, 1987.
- [167] H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius, and G. Ragoisha, "The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy," in *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices*, I. Tiginyanu, P. Topala, and V. Ursaki, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 3-42.

Apéndice A: Termodinámica y Cinética de la Corrosión

Cabe mencionar que la definición de corrosión fue estandarizada por la “International Organization for Standardization” (ISO) mediante la norma internacional ISO 8044 que la define como la “interacción fisicoquímica entre un metal y su medio ambiente que resulta en cambios en las propiedades del metal, y que puede conducir a un deterioro significativo de la función del metal, el medio ambiente o el sistema técnico, del cual estos forman parte – Nota Esta interacción a menudo es de naturaleza electroquímica” [163].

Así mismo, la resistencia a la corrosión en los metales es determinada por el valor de su potencial (E^0 , potencial estándar de reducción) en la serie de fuerza electromotriz (Fig. A.1), dichos potenciales son el resultado de la energía de formación (ΔH) de las especies involucradas en la reacción de electrodo. Dado el significado termodinámico de la serie, esta de un solo modo puede prever la posibilidad de oxidación de los metales, y no así la velocidad y el mecanismo de corrosión.

Reacción de electrodo	Potencial estándar a 25°C, Volts vs. ENH
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.34
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.67
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0.90
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.257
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.340
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1.52

Nota: ENH - Electrodo Estándar de Hidrogeno

Figura A.1. Serie electroquímica de los metales

Fuente: Adaptado de [164]

Es decir, el E^0 está relacionado con el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^0) en condiciones estándar de presión (1 atm) y temperatura (298 K), según la Ec. A.1: n , número de moles de electrones que participan en la reacción; F , constante de Faraday. La disminución de ΔG^0 es la fuerza impulsora hacia el equilibrio y representa la afinidad o tendencia natural de la reacción a producirse. Por lo tanto, si el $\Delta G^0 < 0$ entonces la reacción es espontánea, si $\Delta G^0 > 0$ la reacción no tiene lugar espontáneamente y si $\Delta G^0 = 0$ el proceso (reactivos y productos) está en equilibrio. Se puede plantear una ecuación análoga para condiciones alejadas del estándar.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (A.1)$$

Así mismo, los diagramas de Potencial-pH (Fig. A.2a y A.2b), mejor conocidos como diagramas Pourbaix, también han sido utilizados para prever en qué condiciones un metal en un electrolito es inmune, pasivo, corroído o protegido por una capa de óxido, hidróxido, etc. (Fig. A.2a). Tales diagramas fueron estimados termodinámicamente mediante la ecuación de Nernst (Ec. A.2) y a partir de los potenciales de equilibrio (E^0) de las reacciones de oxidación-reducción que participan en las reacciones de corrosión (p. ej., Ec. 2.1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (A.2)$$

donde E^0 es el potencial estándar, R es la constante de los gases = 8.314 J/mol-K, T es la temperatura = K, n es el número de electrones que participan en la reacción (Ec. 2.1), F es la constante de Faraday = 96,487 C/equivalentes y a es la actividad de las especies que se oxidan ($a_{M^{n+}}$) y reducen (a_M). Así, dichos diagramas se refieren solo al equilibrio termodinámico y por consiguiente no proporcionan información de la cinética de corrosión de los metales.

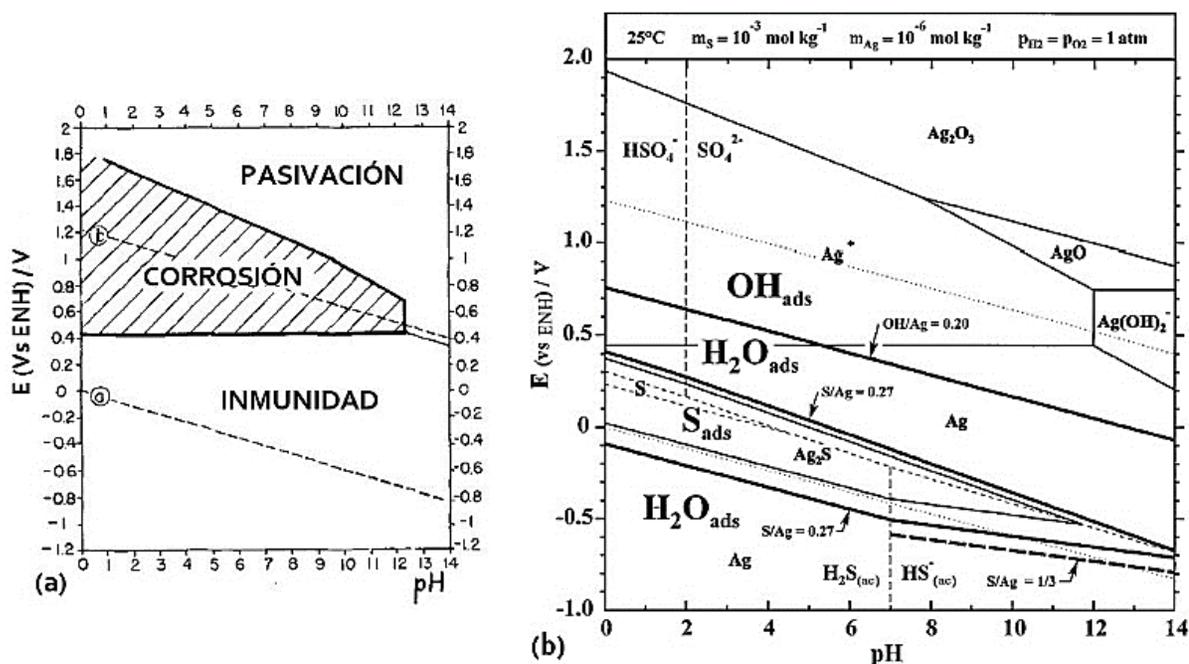


Figura A.2. Ejemplos de diagramas de potencial-pH de Ag a 25 °C para (a) las condiciones de inmunidad, corrosión y pasivación; y para (b) el azufre (S_{ads}) e hidroxilo (OH_{ads}) adsorbidos, los dominios de estabilidad están limitados por las líneas: (...) sistema H_2O ; (- - -) sistema $\text{S-H}_2\text{O}$; (—) sistema $\text{Ag-S-H}_2\text{O}$; (- · -) Sistema $\text{S}_{\text{ads}}(\text{Ag})\text{-OH}_{\text{ads}}(\text{Ag})\text{-H}_2\text{O}_{\text{ads}}$

Fuente: Adaptado de (a) [165] y (b) [26]

Ya que el potencial (E) es un parámetro muy importante desde el punto de vista termodinámico y que al medirlo¹³⁸ de manera continua se puede identificar cuando un metal se está oxidando o reduciendo en un ambiente específico. Por consiguiente, para poder medir dicho potencial se emplean electrodos de referencia (RE, por sus siglas en inglés) (Tabla A.1) de segundo orden, los cuales deben ser idealmente no polarizable (su E es constante), reproducibles, muy estables y tener una baja resistencia a la transferencia de carga; y una característica central es que su reacción debe ser reversible y permitir que se calcule el potencial a partir de la ecuación de Nernst (Ec. A.2).

¹³⁸ Las mediciones electroquímicas se realizan mediante celdas electroquímicas, el arreglo más común suele ser el de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), contra electrodo (CE, por sus siglas en inglés) y electrodo de referencia (RE). En el capítulo 3 se muestran dos tipos de celda: (a) tres electrodos y (b) dos electrodos.

Tabla A.1. Electrodo de referencia más comunes y su potencial estándar (E^0)

Tipo de electrodo	E (V)	Ecuación de Nernst
Electrodo de Calomel: Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	0.268	$E = E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$
Electrodo de Hg ₂ SO ₄ : Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	0.615	$E = E^0 - 0.059 \log [\text{SO}_4^{2-}]$
Electrodo de AgCl: Ag/AgCl/Cl ⁻	0.222	$E = E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$
Electrodo de PbSO ₄ : Pb/PbSO ₄ /SO ₄ ²⁻	-0.276	$E = E^0 - 0.029 \log [\text{SO}_4^{2-}]$

Fuente: Adaptado de [116]

Además, el fenómeno de polarización se da cuando la corriente (I) fluye entre la reacción anódica (a) y catódica (c) (Fig. 2.3) y así el potencial del ánodo (E_a^0) tiende a un potencial más catódico (E_a) y el del cátodo (E_c^0) tiende a un potencial más anódico (E_c), y en consecuencia la diferencia de potencial ($\Delta E = E_c - E_a$) entre el cátodo y el ánodo tiende a hacerse más pequeña a medida que se incrementa la corriente. De ahí que el cambio del potencial (ΔE) del E^0 con respecto al potencial de equilibrio¹³⁹ debido a la corriente neta del ánodo al cátodo, se denomina polarización o sobrepotencial (η). Así, los sobrepotenciales anódico y catódico son iguales a $\eta_a = E_a - E_a^0$ y $\eta_c = E_c - E_c^0$, respectivamente.

Así mismo, los procesos de electrodo ocurren en la interfase metal-disolución (Fig. 2.3), también denominada doble capa electroquímica, en donde se lleva a cabo una separación de cargas entre las fases (metal-solución) debido al campo eléctrico resultante de la diferencia de potencial entre dichas fases, de tal manera que facilita el intercambio de electrones (e^-) en la interfase durante los procesos de electrodo (Fig. A.3). En otras palabras, la interfase metal-solución se representa como una línea con exceso de cargas negativas en el metal debido a la acumulación de cargas de los e^- y un número igual de cargas positivas de los iones del electrolito al entran en contacto con el metal, y a pesar del exceso de cargas la interfase es eléctricamente neutra. De hecho, lo antes mencionado constituye un condensador, también

¹³⁹ También conocido como potencial mixto, potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) o E_{corr} (potencial de corrosión).

conocido como capacitor, por el cual circula una corriente capacitiva, es decir, no acepta el paso de corriente y las cargas se almacenan. Así mismo, en la doble capa se forman tres zonas que permiten compensar el exceso de cargas en el metal: plano interno de Helmholtz (IHP, por sus siglas en inglés), capa de iones absorbido en el metal; plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), capa de iones solvatados en la cual el plano pasa por el centro de los iones (aniones y cationes); y por último la capa de Gouy-Chapman o difusa, capa de distribución de cargas mixtas (+ y -) que se extienden hacia el seno de la solución.

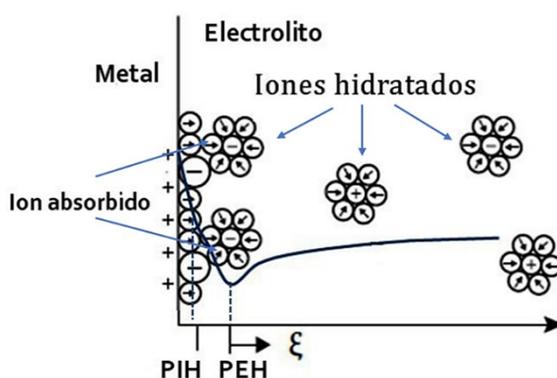


Figura A.3. Doble capa electroquímica

Fuente: Adaptado de [26]

Un elemento central, para poder estudiar la cinética de los procesos de electrodo, antes mencionados ([Fig. 2.3](#)), es conocer el mecanismo de reacción, en otras palabras, identificar los pasos (Tabla A.2) de las reacciones que se requieren para llegar a la reacción general, de modo que cualquiera de dichos pasos puede ser el más lento (RDS, por sus siglas en inglés) y, por lo tanto, el que determina la velocidad de la reacción general. Así, cada uno de los pasos de reacción contribuye con un sobrepotencial (η_i) al sobrepotencial total (η_T) (Tabla A.2) de la reacción general.

Así mismo, una interfase se polariza cuando: se desacelera la reacción anódica o catódica en la superficie del metal, denominada polarización por activación¹⁴⁰; y el transporte

¹⁴⁰ Es un concepto cinético-químico asociado con la energía de activación (E_a), o entalpía de activación (ΔH); y es la energía que un sistema reaccionante requiere para llegar a un estado de transición a partir del cual se formen los productos.

de los iones es lento (cationes y aniones) del seno de la solución a la superficie del metal o viceversa, denominada polarización por concentración, también denominados sobrepotencial de transferencia de carga (η_{TC}) y de difusión (η_D), respectivamente.

Tabla A.2. Pasos de reacción en los procesos de electrodo y su sobrepotencial relacionado

Paso de reacción	Sobrepotencial relacionado
Transporte de reactivos o masa (Difusión)	Sobrepotencial de difusión o transporte, η_D
Reacción química (homogénea, heterogénea)	Sobrepotencial de reacción, η_R
Adsorción en la superficie del electrodo	---
Reacción de transferencia de carga	Sobrepotencial de transferencia de carga o activación, η_{TC}
Desorción de la superficie del electrodo	---
Reacción química (homogénea, heterogénea)	Sobrepotencial de reacción, η_R
Transporte de productos o masa (Difusión)	Sobrepotencial de difusión o transporte, η_D
$\eta_{Total} = \eta_D + \eta_R + \eta_{TC}$	

Fuente: Adaptado de [27]

En cuanto al η_{TC} , o de activación, este aparece cuando la velocidad del transporte de los reactivos es más rápida que la velocidad de la transferencia de carga de la reacción de oxido-reducción, y así una reacción de oxido-reducción en particular controla la velocidad del flujo de electrones en la interfase.

Ahora bien, para una reacción dada (Ec. 2.1) donde la velocidad está limitada por el sobrepotencial de activación, la velocidad de reacción se puede expresar mediante la relación de densidad de corriente (i), y la fuerza impulsora de la reacción (E), la cual por lo general es conocida como la ecuación de Butler-Volmer [27]:

$$i_{neta} = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_{TC}}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta_{TC}}{RT} \right] \right\} = i_a + i_c \quad (A.3)$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones que participan en la reacción, R la constante de los gases, y α ¹⁴¹ [149] es el coeficiente de transferencia de carga, cuyo valor oscila entre 0 y 1, el cual a menudo se le considera cercano a 0.5. Así, cuando los valores de η (anódico o catódico) son mayores a ± 50 mV una de las reacciones parciales (Ec. 2.1) se vuelve predominante, luego uno de los términos de la Ec. A.3, según el caso, se hace despreciable y la ecuación se simplifica a [27]:

$$i_a = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_{TC}}{RT} \right] \quad (\text{A.4})$$

$$i_c = i_0 \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta_{TC}}{RT} \right] \quad (\text{A.5})$$

Arreglando la Ec. A.4 y A.5 se obtiene la ecuación de Tafel para la reacción anódica y catódica [27]:

$$\eta_{TC} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_a = a_a + b_a \log i_a \quad (\text{A.6})$$

$$\eta_{TC} = \frac{RT}{(1-\alpha) n F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) n F} \ln i_c = a_c + b_c \log i_c \quad (\text{A.7})$$

donde $b_a = 2.3RT/\alpha nF$ y $b_c = 2.3RT/(1 - \alpha)nF$ son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente. Cuando $\alpha = 0.5$ y $n = 1$ la $b_a = 0.12$ V decada⁻¹.

Por otra parte, el η_D se presenta cuando se genera un gradiente de concentración dentro de una capa de difusión (o capa de difusión de Nernst) de espesor (d_N) desde el seno del electrolito (c_B) hasta la superficie del electrodo (c), o viceversa. De ahí que, al aplicar la ley de difusión de Fick en conjunto con la ley de Faraday se tiene la Ec. A.8 para la densidad de corriente limitada por la difusión de un proceso catódico en una reacción dada (Ec. 2.1):

$$i = - \frac{nFD (c_B - c)}{d_N} \quad (\text{A.8})$$

donde i es la densidad de corriente asociada a la especie B , F es la constante de Faraday, n es el número de electrones, D es el coeficiente de difusión. Luego, cuando el potencial catódico

¹⁴¹ No confundir con el factor de simetría β , el cual es un concepto teórico que ha sido interpretado en base a diferentes modelos (Butler, Hush y Marcus) y se le ha relacionado con la forma de la barrera de la energía de Gibbs entre el estado inicial y el final, o con el modelo sobre el que se desarrolló la teoría.

tiende a incrementarse el valor de i crece y por consiguiente C_B decrece y tiende a cero, bajo estas condiciones se llega a un máximo posible en la velocidad de corrosión, así como a una densidad de corriente llamada densidad de difusión (o corriente límite).

$$i_D = \frac{nFDc}{d_N} \quad (A.9)$$

Por último, dividiendo la Ec. A.9 entre Ec. A.8, sustituyendo en Ec. A.3 y resolviendo tenemos la relación de corriente-potencial para una reacción catódica controlada por el por sobrepotencial de activación (η_{TC}) y de difusión (η_D).

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{i}{i_0} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_D}\right) = \eta_{TC} + \eta_D \quad (A.10)$$

Para ilustrar el mecanismo de corrosión bajo el control de transferencia de carga y transporte de masa, se emplea la evolución del hidrógeno -según Fontana [166]- que para tales fines es uno de los mecanismos más utilizados, de tal manera de que los pasos son: primero, el hidrógeno ($H^+ + e^- \leftrightarrow H_{ads}$) debe adsorberse (o adherirse) sobre la superficie metálica; segundo, el proceso de transferencia de electrones de la reacción de oxido-reducción del hidrógeno ($H^+ + H_{ads} + e^- \leftrightarrow H_2$); tercero, dos átomos de hidrógeno se combinan para formar una molécula de H_2 ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$); cuarto, las moléculas de hidrógeno se combinan para formar las burbujas del gas ($H_2 + H_2 \leftrightarrow 2H_2$); quinto, la concentración de iones hidrógeno (H^+) en la solución disminuye; y finalmente la velocidad de la reacción de oxido-reducción es controla por la difusión de los iones hidrógeno (H^+) a la superficie metálica. Así, tales pasos se pueden emplear para poder explicar el proceso de oxido-reducción de otras especies o el mecanismo de corrosión en los objetos metálicos.

Apéndice B: Técnicas Microscópicas

B.1 Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Dispersión de Energía (SEM-EDS)

Mediante la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se puede observar un pequeño objeto invisible (al ojo humano) en una imagen estereográfica¹⁴² con una resolución espacial de 10 nm – 100 nm. Dentro de sus ventajas encontramos la facilidad de cambio de aumento, una gran profundidad de campo (profundidad de foco) y la visualización de la imagen estereográfica. Además, en SEM se pueden medir de manera principal tres señales: los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos X, y como se puede observar en la Fig. B.1 cada una proporciona información diferente. La interacción de dichas señales se divide en dos categorías: colisiones elásticas, donde la energía cinética total de los electrones después de la interacción es igual a su energía cinética total antes del encuentro; colisiones inelásticas, donde la energía cinética no se conserva durante toda la interacción.

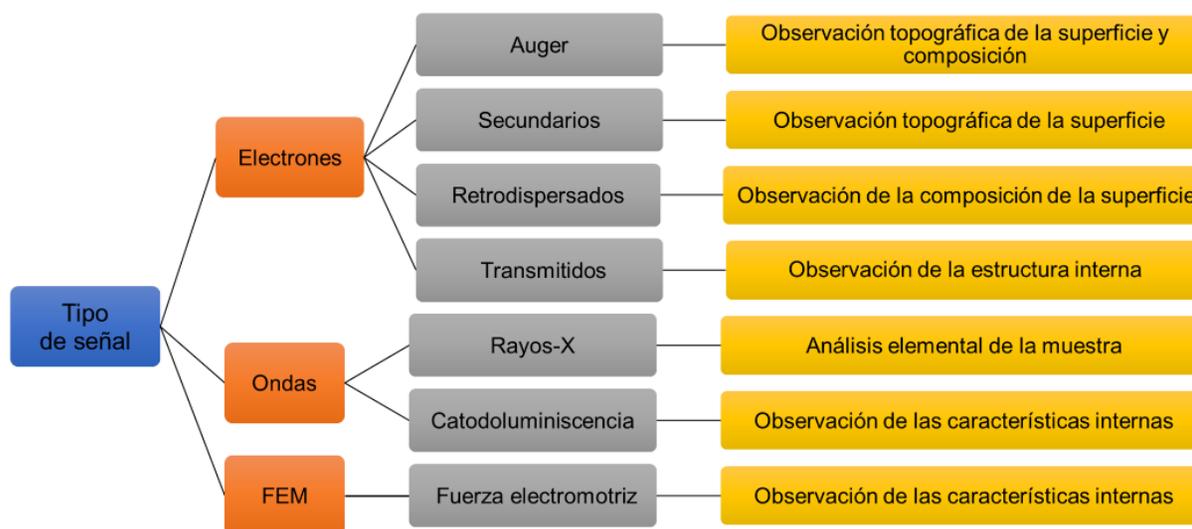


Figura B.1. Clasificación de las señales de SEM y su respectiva información transportada

Fuente: Adaptado de [102]

¹⁴² Método para representar objetos tridimensionales en un plano, por medio de sus proyecciones.

A diferencia de los electrones retrodispersados y los rayos X, los electrones secundarios tienen una mayor densidad (Fig. B.2), y así una mayor resolución. Los cuales se generan cuando un electrón del haz de electrones interacciona con un electrón de los átomos de la muestra y lo saca de su órbita con cierta cantidad de energía cinética. Dichos electrones se emiten cerca de la superficie debido a su baja energía (menor a 50 eV), y solo aquellos que alcanzan a llegar al detector se considerarán electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados se producen cuando un electrón del haz de electrones interactúa con el núcleo de un átomo, y "rebota" al electrón primario hacia fuera de la muestra sin pérdida de energía (dispersión elástica); y debido a que tienen una alta energía (mayor a 50 eV) pueden escapar desde una mayor profundidad (Fig. B.2) hasta la superficie y llegar al detector.

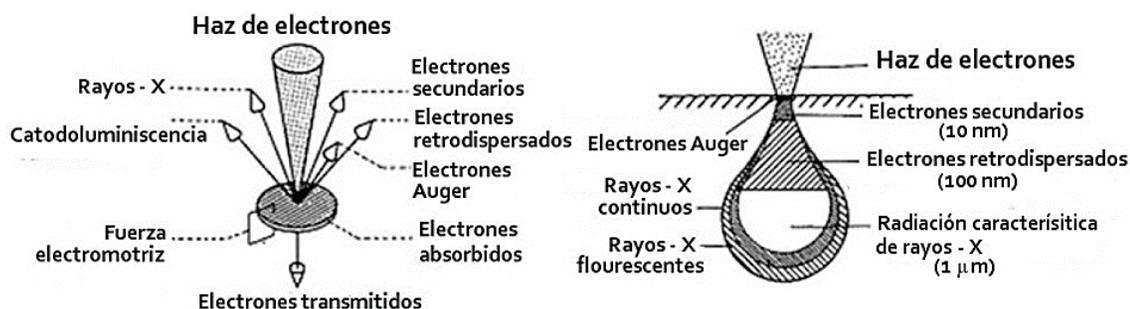


Figura B.2. Tipos de interacciones de un haz de electrones sobre una muestra y profundidad a la que se presentan

Fuente: Adaptado de [102]

Los rayos X, comparados con las dos señales antes mencionadas, se originan a una gran profundidad y volumen (Fig. B.2), y por consiguiente su resolución espacial es pobre. Dicha señal se produce cuando un electrón es expulsado de su orbital y entonces el átomo se vuelve inestable y para regresar a su estado estable, el electrón del siguiente orbital o de cualquier otro tiende a ocupar dicha vacancia. Debido a que la energía de dichos orbitales es diferente, y al llenarse la vacancia, la diferencia de energía entre los orbitales se libera como una radiación característica de rayos X. Así mismo, en un análisis químico los rayos X

(dispersivos de energía, EDS) se nombran de acuerdo al orbital (K, L, M) donde se originó la vacancia y de donde salió el electrón que llenó dicha vacancia. Es importante decir que en SEM la mayoría de los rayos X que se emplean están dentro de orbitales K, L y M.

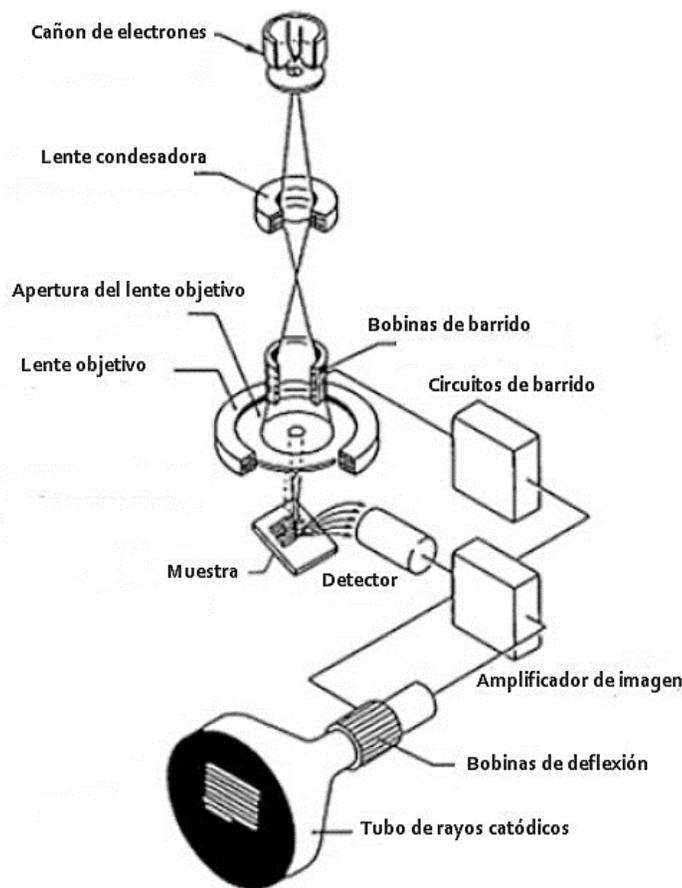


Figura B.3. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido

Fuente: Adaptado de [102]

Ahora bien, la técnica de SEM requiere que las muestras sean conductoras de la electricidad, y aquellas que no lo son deben estar cubiertas por una delgada capa superficial conductora (1–10 nm) de oro o carbono. Además, esta técnica consiste (Fig. B.3) en el barrido de un haz de electrones, que es enfocado mediante lentes electromagnéticas, sobre la superficie de una muestra y los electrones (secundarios y retrodispersados) y/o fotones (rayos X) emitidos transportan la información. Entonces, los electrones y/o fotones son detectados y

la información se convierte en una señal eléctrica que es amplificada y alimentada a un monitor como un punto de luz. Así, dicho punto se origina en tiempo real a medida que el haz de electrones barre la superficie de la muestra, permitiendo así que la información emitida se observe de manera simultánea como una imagen digital.

B.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman (RS, por sus siglas en inglés), es una técnica que basa su análisis en el efecto Raman¹⁴³, que no es más que la “dispersión inelástica” que sufre un haz de luz (fotones) monocromática, tras interactuar con la materia (moléculas); es decir, los fotones incidentes intercambian energía con las moléculas en el momento de interactuar y son dispersados a diferentes frecuencias características de los componentes que integran la muestra. La radiación dispersada (Fig. B.4) proporciona información sobre las vibraciones moleculares de frecuencia (ν_m) de las moléculas que interactuaron con la radiación incidente (ν_0), de modo que hay dos posibilidades de dispersión¹⁴⁴: Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_m$), cuando los fotones son dispersados a una frecuencia inferior a los fotones incidentes; y Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$), cuando las frecuencias de los fotones dispersados son superiores a la radiación incidente. Dichas dispersiones son mejor conocidas como las bandas que integran el espectro Raman (Fig. B.4). Además, cuando un haz de luz es dispersado por un átomo o molécula la mayoría de los fotones son dispersados con la misma frecuencia que los fotones incidentes, tal fenómeno es conocido como “dispersión elástica” o “dispersión Rayleigh”, este tipo de dispersión no proporciona ninguna información sobre la composición de la molécula.

¹⁴³ Nombre que se le da debido a su descubridor Sir C.V. Raman y K.S. Krishnan en 1928 y el cual en 1930 recibió el Premio Nobel de Física por su observación del fenómeno de dispersión inelástica de la luz, pero dicho fenómeno ya había sido predicho de manera teórica en 1923 por A. Smekal.

¹⁴⁴ Debido a que el efecto Raman es débil, de un solo modo se producen 10^{-6} fotones Stokes por cada fotón dispersado elásticamente.

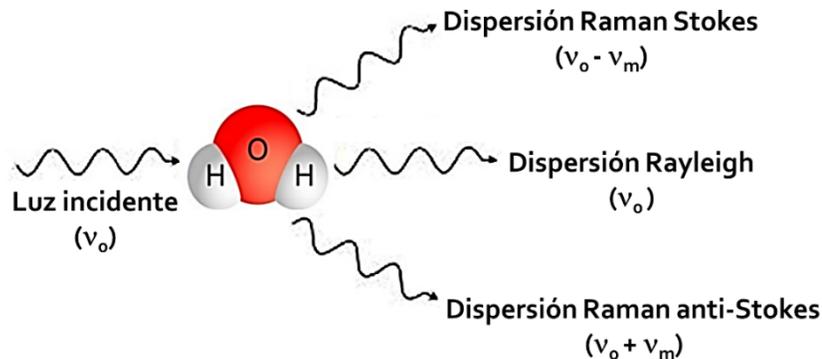


Figura B.4. Fenómeno de dispersión de la luz en una molécula

Fuente: Elaboración propia

El proceso de dispersión Raman (Fig. B.5) se puede ilustrar en tres pasos: primero, un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción mediante la absorción de un fotón; segundo, el electrón es dispersado y emite un fotón y; por último, el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. Además, para que el efecto Raman se presente, depende de los efectos vibracionales y la polarizabilidad de la molécula, es decir, la nube electrónica de la molécula es deformada por medio del campo eléctrico de la luz incidente, e induce así cierta polaridad a la molécula. Por lo tanto, el desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman.

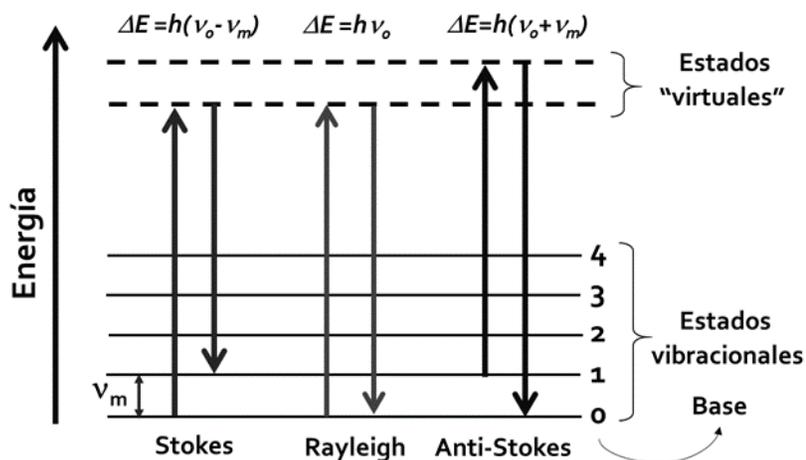


Figura B.5. Diagrama de intercambio energético del proceso de dispersión de la luz

Fuente: Elaboración propia

Ahora bien, en un espectro Raman (Fig. B.6) se representa el número de onda normalizado ($\bar{\nu}$) de la luz dispersada (Stokes y Anti-Stokes) versus el desplazamiento con respecto a la señal Rayleigh (pico central) en cm^{-1} . Así, el número de picos dependerá de la cantidad de vibraciones activas que posea la muestra en Raman, cuando se origine una vibración los picos aparecerán en el lado Stokes, pero, si la molécula presentó una vibración antes de la interacción con los fotones, los picos aparecerán en el lado anti-Stokes. Como se puede observar en la Fig. B.6, la información del espectro en ambos lados es la misma, aunque, para el análisis se emplea el lado Stokes debido a que presenta una mayor intensidad.

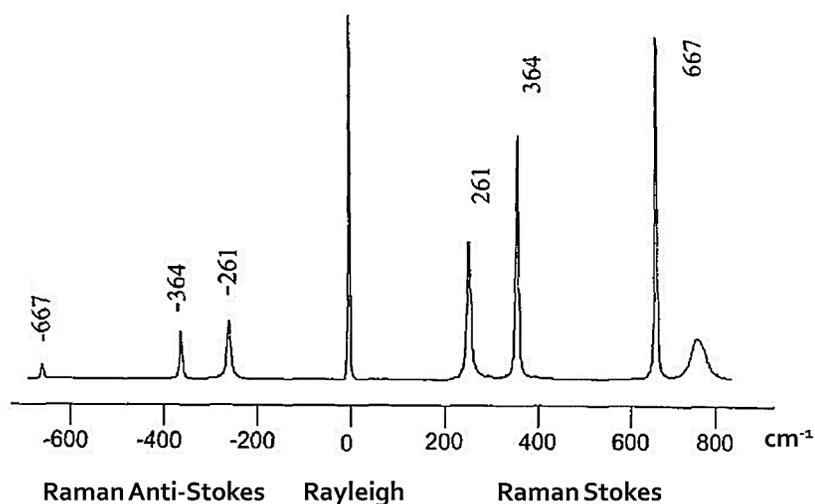


Figura B.6. Ejemplo de la representación gráfica de un espectro Raman

Fuente: Adaptado de [108]

En cuanto a la técnica de RS, no se requiere realizar un tratamiento específico en las muestras para su análisis y su manipulación es sencilla, e incluso las mediciones se pueden realizar de un modo directo sobre el objeto de estudio, como es el caso de la RS con tecnología de fibra óptica y la RS con superficie aumentada. Además, esta técnica es el resultado del acoplamiento de un microscopio óptico a un espectrómetro Raman (Fig. B.7). Así, el proceso de análisis con la RS inicia cuando la luz del láser forma un rayo muy fino y a través de los espejos es dirigida hacia la muestra. Después la luz dispersada se enfoca sobre la zona iluminada de la muestra y mediante una lente de colección sobre la rendija es direccionada a

la entrada del espectrómetro. Entonces la luz Raman es separada en frecuencias a través de la rejilla de difracción y luego por medio del detector CCD (Charged Coupled Device) se transforma en una señal eléctrica, la cual es registrada por un software y finalmente se obtiene el espectro Raman de la muestra analizada.

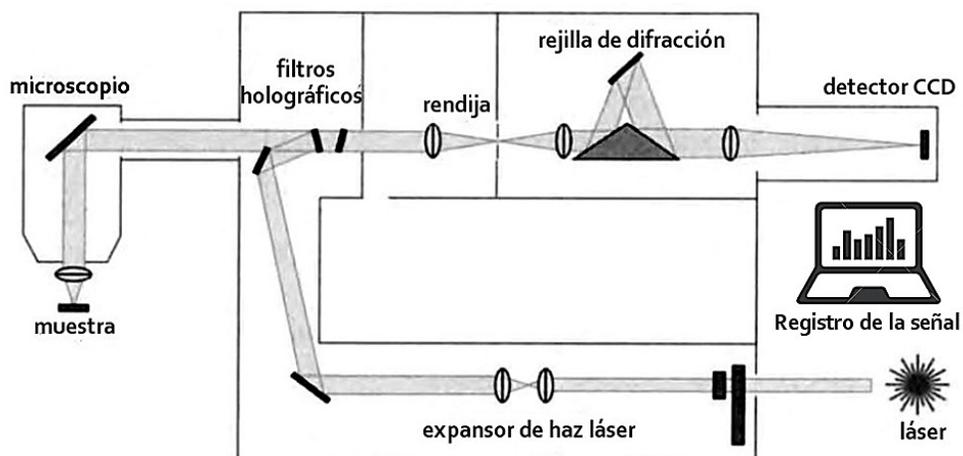


Figura B.7. Diagrama de la instrumentación de un microscopio Raman

Fuente: Adaptado de [101]

Apéndice C: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La resistencia eléctrica, es la capacidad de un elemento en un circuito para resistir el flujo de la corriente eléctrica, y según La ley de Ohm es la relación entre el voltaje (E) y la corriente (I) (Ec. C.1). Así, dicha ley ésta limitada a una resistencia ideal¹⁴⁵.

$$R = E / I \quad (C.1)$$

En la realidad existen elementos en los circuitos que exhiben un comportamiento complejo y no siguen la ley de Ohm, por lo que en su lugar se emplea el concepto de impedancia que al igual que la resistencia, mide la capacidad de un circuito para resistir el flujo de la corriente eléctrica y tienes menos restricciones que la resistencia. Así pues, al aplicar un potencial de corriente alterna (CA) a una celda electroquímica se obtiene una señal de CA a una frecuencia determinada, conocida como impedancia electroquímica, en otras palabras, se mide la corriente a través de la celda.

Es así que la señal de excitación, antes mencionada, en función del tiempo se expresa de la siguiente forma:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (C.2)$$

Donde $E(t)$ es el potencial en el tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial. Además, la relación entre la frecuencia radial ω (rad.s^{-1}) y la frecuencia f (hz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (C.3)$$

En un sistema lineal, la señal de la respuesta (I_t) se desplaza en fase (ϕ) y tiene una amplitud diferente (I_0) igual a:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (C.4)$$

Sustituyendo la Ec. C.2 y C.4 en la siguiente expresión, que es análoga a la Ley de Ohm, se puede calcular la impedancia del sistema:

¹⁴⁵ Sigue la Ley de Ohm, su valor es independiente de la frecuencia, y la corriente y voltaje están en fase.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (C.5)$$

Por lo tanto, la impedancia se puede expresar en términos de una magnitud (módulo) $|Z|$, y un cambio en el ángulo de fase (ϕ), así empleando la relación de Eulers, se tiene la siguiente expresión:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (C.6)$$

Al expresar la impedancia como una función compleja, el potencial se expresa como:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (C.7)$$

Y, por consiguiente, la respuesta de la señal es:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (C.8)$$

Por tanto, la impedancia como un número complejo es igual a:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (C.9)$$

Por lo antes mencionado la EIS es un método de respuesta lineal, que se basa en aplicar una señal de voltaje de corriente alterna (CA) de baja amplitud (10-20 mV) a un sistema (p. ej., electrodo de trabajo en una celda convencional de tres electrodos) (Fig. 3.3). Así, la respuesta en corriente alterna del sistema es lineal y la impedancia se mide a diferentes frecuencias. Un experimento típico se lleva a cabo haciendo un barrido de frecuencias logarítmicas de 1 mHz a 100 kHz y adquiriendo de cinco o diez puntos por década.

Los datos de impedancia se pueden representar como gráficos o diagramas de Nyquist y Bode:

- Diagrama de Nyquist (Fig. C.1), en el eje X se representa la parte real de $Z(\omega)$, mientras que la parte imaginaria se representa en el eje Y. Debido a que la parte imaginaria de la impedancia es negativa, el eje Y se invierte para tener la información en el primer cuadrante. Aun cuando cada punto en el gráfico es la impedancia a una frecuencia dada, dicho valor no aparece en el gráfico. Además,

cada valor de impedancia es un vector de longitud $|Z|$ así el ángulo entre este vector y el eje X es el ángulo de fase (ϕ).

- Diagrama de Bode (Fig. C.1), muestra directamente el valor de la impedancia en una frecuencia determinada. La impedancia se representa en dos tipos de diagrama, Bode modulo logaritmo del módulo de impedancia $|Z|$ versus el logaritmo de la frecuencia, y Bode ángulo el ángulo de fase de impedancia (ϕ) versus el logaritmo de la frecuencia.

Los gráficos antes mencionados se utilizan para analizar los datos de impedancia con el fin de determinar, primeramente, un modelo de reacción (o circuito equivalente) (Fig. C.1) que consiste de elementos pasivos¹⁴⁶ conectados en algún orden específico¹⁴⁷, el cual describe la respuesta del sistema en un amplio rango de frecuencias. Así una resistencia¹⁴⁸ se asocia a las reacciones de electrodo, como la transferencia de carga o la conductividad el medio, mientras que los capacitores¹⁴⁹ e inductores¹⁵⁰ a la carga de la doble capa a el proceso de adsorción, respectivamente. Por lo cual, es importante reconocer la forma de los espectros de impedancia en términos de un comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo debido a los diversos fenómenos de electrodo. Independientemente del tipo de procesos de electrodo¹⁵¹, todos presentan etapas similares, como la formación de la doble capa eléctrica (C_{dl}) (Apéndice 1), la presencia de la resistencia óhmica (R_s), resistencia a la transferencia de carga de la reacción electroquímica (R_{tc}), las capas adsorbidas formadas por intermediarios complejos en películas protectoras, la difusión (fenómenos de transporte) en la solución y en películas

¹⁴⁶ Resistor, capacitor e inductor.

¹⁴⁷ Paralelo o en serie.

¹⁴⁸ La impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y solo tiene un componente real, por tanto, la corriente a través de una resistencia siempre está en fase con el voltaje.

¹⁴⁹ La impedancia de un condensador disminuye a medida que aumenta la frecuencia, tienen solo un componente de impedancia imaginario, por lo tanto, la corriente cambia de fase -90° con respecto al voltaje.

¹⁵⁰ La impedancia de un inductor crece a medida que aumenta la frecuencia y tiene solo un componente de impedancia imaginario, y por consiguiente la corriente cambia de fase 90° con respecto al voltaje.

¹⁵¹ Depósito y corrosión de metales, electroreducción de iones, formación de una película de óxido, fenómenos de adsorción, etc.

orgánicas o poliméricas, etc. De ahí que la principal ventaja de la técnica EIS es la capacidad de interrelacionar el espectro del fenómeno electroquímico con un modelo de circuito equivalente que represente la interfase metal/solución. Motivo por el cual el ajuste de los elementos del circuito y el modelado matemático son pasos indispensables en la técnica.

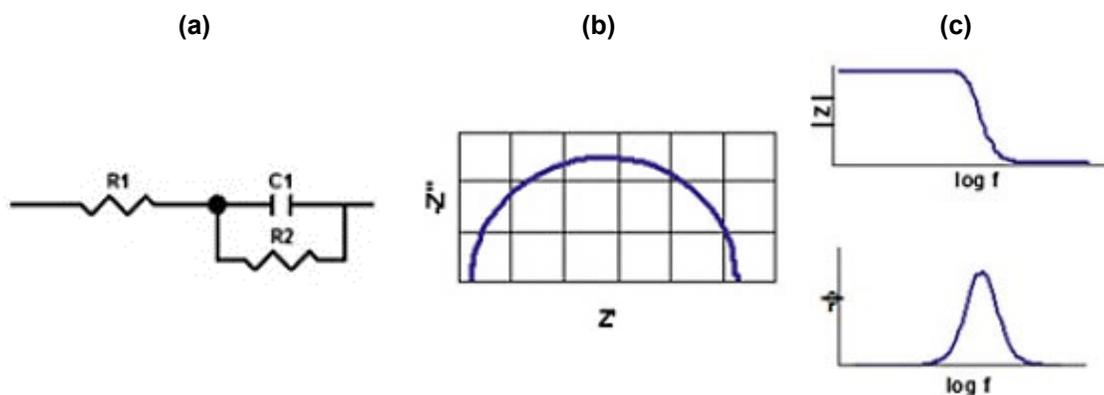


Figura C.1. Ejemplos de un (a) circuito eléctrico equivalente, (b) diagrama de Bode modulo y (c) diagrama de Bode ángulo

Fuente: Adaptado de [167]

Por último, diferentes investigadores han publicado libros [38, 120, 121] y normas [124] respecto a la técnica de EIS, en los cuales se puede encontrar más a detalle el desarrollo matemático, la interpretación de los diagramas, así como de las diversas aplicaciones de la técnica.

Apéndice D: SEM-EDS Ag98, Ag9, Ag8, Ag7 y Cu99 expuestas durante 48 h en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

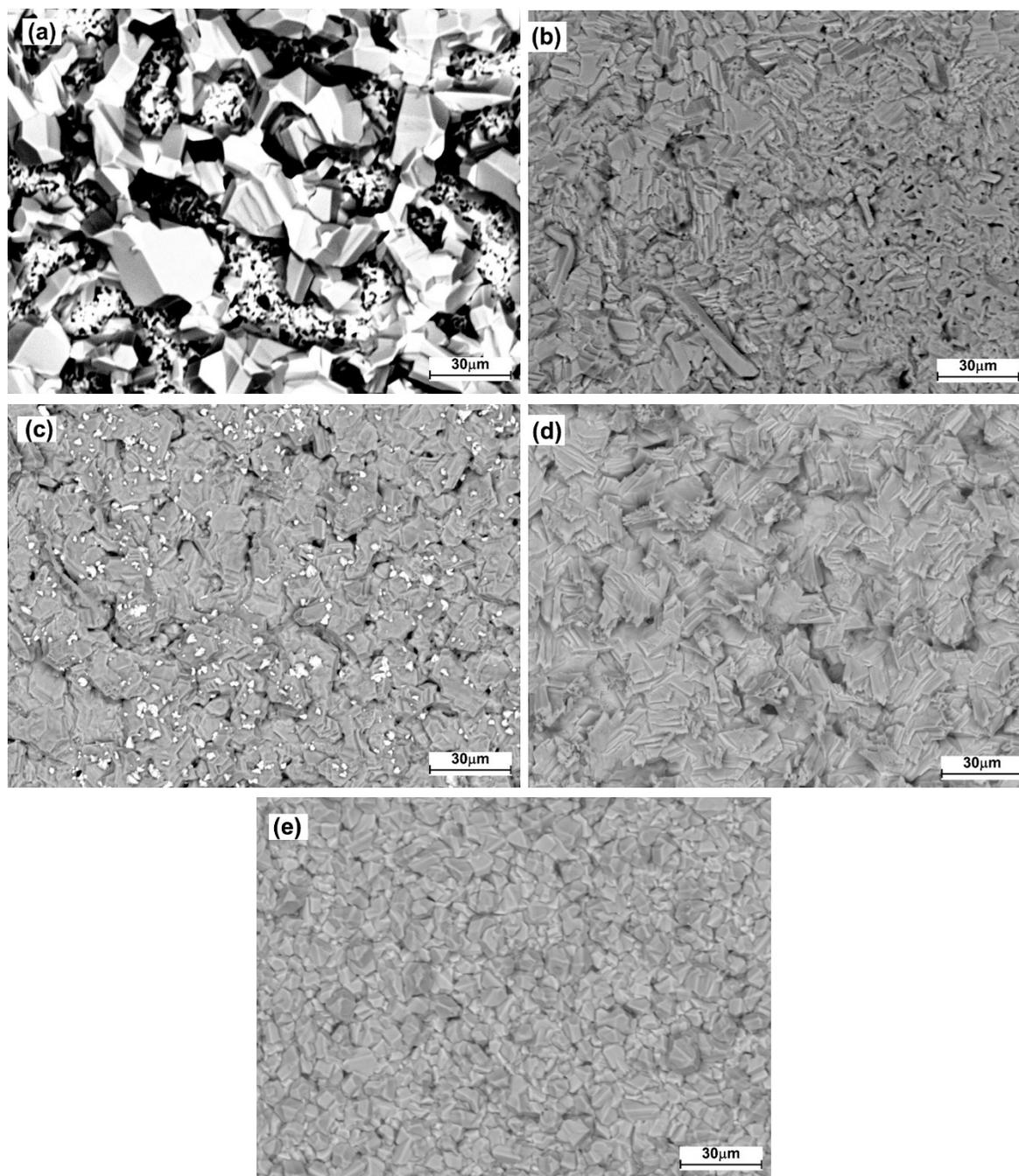


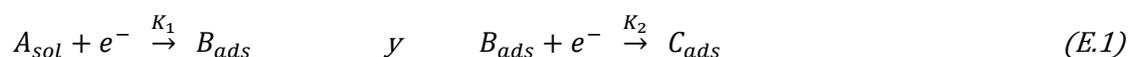
Figura D.1. Imágenes SEM de (a) Ag98, (b) Ag9, (c) Ag8, (d) Ag7 y (e) Cu99 expuesta durante 48 h en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Apéndice E: Desarrollo de la Expresión de Impedancia para el Mecanismo de Corrosión Propuesto

E.1 Supuestos

Para poder obtener la función de transferencia que representen los espectros experimentales (Sección 4.4.3) del empañamiento en las aleaciones de plata, y así también poder validar el mecanismo propuesto (Sección 4.1.1), se consideraron los siguientes supuestos [123, 150]:

1. El proceso de adsorción de los iones se lleva a cabo en dos etapas, las cuales son:



2. Las velocidades de adsorción y desorción son definidas mediante las siguientes expresiones, respectivamente:

$$v_1 = K_1 [A_{sol}](1 - \theta) \quad y \quad v_2 = K_2 \theta \beta \quad (E.2)$$

3. Las constantes de velocidad son una función exponencial del potencial, según las siguientes expresiones:

$$K_1 = k_1 e^{-b_1 E} \quad y \quad K_2 = k_2 e^{-b_2 E} \quad (E.3)$$

4. La concentración del intermediario adsorbido A_{ads} es un parámetro cinético cuya evolución gobierna la impedancia (Z). Por lo que, si θ es la fracción de la superficie del electrodo cubierta y β la concentración superficial para una completa cobertura, y se supone una isoterma¹⁵² de adsorción de Langmuir. Entonces, la relación entre la concentración del adsorbato $[A_{ads}]$ y el grado de recubrimiento del electrodo (θ), se expresa como:

$$[A_{ads}] = \beta = \beta_{max} \theta \quad y \quad \theta = \frac{\beta}{\beta_{max}} \quad (E.4)$$

¹⁵² Es la relación entre la adsorción y la concentración del adsorbato en el seno de la solución a temperatura constante.

5. El balance de masa es definido mediante la siguiente ecuación de evolución (ecuación diferencial ordinaria o parcial), y que representa la variación de los parámetros internos (p. ej. θ y β) del proceso con el tiempo:

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_2 \quad (E.5)$$

Así, la solución en estado estacionario ($\frac{d}{dt} = 0$) de la ecuación de evolución (Ec. E.5) es:

$$K_1[A](1 - \theta) - K_2\beta\theta = 0 ; \quad \therefore \theta_s = \frac{K_1[A]}{K_1[A] + K_2\beta} \quad (E.6)$$

La solución en estado no estacionario de la ecuación de evolución (Ec. E.5) es:

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = -\{K_1[A] + K_2\beta\} \Delta\theta + \{b_2K_2\beta\theta_s - b_1K_1[A](1 - \theta_s)\} \Delta E \quad (E.7)$$

La solución de esta ecuación para una perturbación de potencial sinusoidal de $\Delta E = |\Delta E|e^{(j\omega t)}$ alrededor del estado estacionario E_s es la siguiente:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{b_2K_2\beta\theta_s - b_1K_1[A](1 - \theta_s)}{\{j\omega\beta + K_1[A] + K_2\beta\}} \quad (E.8)$$

6. La velocidad de θ por lo general no se puede medir de manera directa, por lo que se hace un balance de carga, donde se considera que la Z es una cantidad observable, y se calcula a partir de la corriente electroquímica (I) y se obtiene la corriente faradaica.

$$I = -nFv_1 - nFv_2 \quad (E.9)$$

Sustituyendo (E.2) tenemos la siguiente expresión de corriente

$$I = -1F(1 - \theta) - 1FK_2\beta\theta \quad (E.10)$$

Al diferenciar la I alrededor del estado estacionario (θ_s , E_s) se obtiene la admitancia faradaica:

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = F\{b_1k_1[A](1 - \theta_s) + b_2k_2\beta\theta_s\} + F\{K_1[A] - K_2\beta\} \frac{\Delta\theta}{\Delta E} \quad (E.11)$$

Luego, al sustituir $\Delta\theta/\Delta E$ (Ec. E.8) y θ_s (Ec. E.6) en E.11, se obtiene la siguiente función de transferencia que representa la impedancia faradaica del proceso de adsorción:

$$Z_f = \frac{1}{\left\{ F \frac{(K_1[A]K_2\beta(b_1+b_2))}{(K_1[A]+K_2\beta)} + F(K_1[A]-K_2\beta) \right\} \left\{ \frac{(b_2-b_1)K_1[A]K_2\beta}{(j\omega\beta+(K_1[A]+K_2\beta))(K_1[A]+K_2\beta)} \right\}} \quad (E.12)$$

Así, la impedancia total es:

$$Z = R_S + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{dl}} \quad (E.13)$$

E.2 Desarrollo Matemático de la Expresión de Impedancia



Desarrollo
Matemático de la EX

Productos Académicos

A continuación, se mencionan los foros y publicaciones en los cuales se presentaron algunos de los resultados del presente proyecto de investigación.

Artículos:

- J. Ortiz-Corona, and F. J. Rodríguez-Gómez, "Role of copper in tarnishing process of silver alloys in sulphide media," in Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, vol. 29, no. 12, pp. 2646-265.
- J. Ortiz-Corona, J. A. Gonzalez-Sanchez, and F. J. Rodriguez-Gomez, "Study of constituents on the tarnishing layer of silver alloys," The Electrochemical Society in ECS Transactions, Guanajuato, México, 2018, vol. 84, no. 1, pp. 57-65.
- J. Ortíz-Corona, J. L. Ruvalcaba-Sil, E. Casanova-González, and F. J. Rodríguez-Gómez, "Surface Analysis of the Tarnishing Layer in Silver Alloys," MRS Advances, 2017, vol. 2, no. 63, pp. 3983-3989.

Congresos:

- J. Ortíz-Corona, E.R Larios-Duran, and F.J. Rodríguez-Gómez, "Mechanism of Tarnishing of Silver Alloys Under Sulphide," AiMES - ECS and SMEQ Joint International Meeting, Cancún, México, 2018.
- J. Ortíz-Corona, A. Espinoza-Vázquez, y F.J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación del aceite de té de árbol como inhibidor de la corrosión en la conservación de objetos históricos de plata," XXXII del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Guanajuato, México, 2017.
- J. Ortíz-Corona, E. García-Ochoa, y F.J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación mediante ruido electroquímico del efecto de la humedad en la corrosión atmosférica de la plata Sterling," XXXII del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Guanajuato, México, 2017.

- J. Ortiz-Corona, J.A. González-Sánchez, y F.J. Rodríguez-Gómez, "Reducción catódica de la capa de empañamiento en la plata Sterling," XXXII del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Guanajuato, México, 2017.
- J. Ortiz-Corona, J.L. Ruvalcaba-Sil, E. Casanova-González, and F.J. Rodríguez-Gómez, "Surface analysis of the tarnishing layer in silver alloys," XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 2017.
- J. Ortiz-Corona, A. Espinoza-Vázquez, R. Mata, and F.J. Rodríguez-Gómez, "Evaluation of Natural Origin Inhibitors in the Tarnishing of Silver for its Conservation," EUROCORR, Prague, Czech Republic, 2017.
- J. Ortiz-Corona, J.A. González-Sánchez, and F.J. Rodríguez-Gómez, "Identification of the Silver Tarnish Layer Constituents by Cathodic Reduction," EUROCORR, Prague, Czech Republic, 2017.
- J. Ortiz-Corona, E. García-Ochoa, and F.J. Rodríguez-Gómez, "Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion in Silver by Electrochemical Noise and Recursive Analysis," EUROCORR, Prague, Czech Republic, 2017.
- J. Ortiz-Corona, A. Espinoza-Vázquez, A. Jiménez-Marín, L. Alviar-Cerón, J. L. Ruvalcaba-Sil, y F. J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación electroquímica de la Perezona como inhibidor de la corrosión para la conservación y restauración de objetos históricos de plata," XXXI del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Nuevo León, México, 2016.
- J. Ortiz-Corona y F. J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación del Proceso de Corrosión de la Plata en Sulfuros Mediante Ruido Electroquímico" XXXI del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Nuevo León, México, 2016.

- J. Ortíz-Corona and F. J. Rodríguez-Gómez, "Effect of Oxygen in the Tarnish of Silver in Ammonium Sulfide Solution," 10th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Galicia, Spain, 2016.
- J. Ortíz-Corona y F. J. Rodríguez-Gómez, "Efecto del oxígeno en el empañamiento de plata en una solución de sulfuro de amonio," Primer Coloquio Nacional de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Querétaro, México, 2016.
- J. Ortíz-Corona, A. Espinoza-Vázquez, R. Mata and F.J. Rodríguez-Gómez, "Electrochemical Evaluation of Natural and Organic Inhibitors in the Tarnish of Silver for Conservation and Restoration," EUROCORR, Montpellier, France, 2016.
- F. J. Rodríguez-Gómez, P. Roncagliolo-Barrera, J. Ortiz-Corona, and Y.X. Morales-Martínez, "Corrosion study of metals of cultural and historical interest in Sulphide, Sulphate and Chloride Solutions, and their preservation," EUROCORR, Graz, Austria, 2015.
- J. Ortíz-Corona, y F. J. Rodríguez-Gómez, "Evaluación electroquímica de la plata 0.925, 0.800 y 0.720 en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y NaCl ," 37 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Coahuila, México, 2015.
- J. Ortíz-Corona, y F. J. Rodríguez-Gómez, "Estudio del comportamiento de la plata Sterling (0.925) en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$," XXX del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Veracruz, México, 2015.

Conferencias:

- J. Ortiz-Corona (2017). Evaluación electroquímica de inhibidores naturales y orgánicos: en objetos de plata para su conservación y restauración. En Universidad de la Cañada, Oaxaca, México.

Artículo de investigación

Available online at www.sciencedirect.com
 Transactions of
 Nonferrous Metals
 Society of China


Trans. Nonferrous Met. Soc. China 29(2019) 2646–2657

www.tnm.sc.cn

Role of copper in tarnishing process of silver alloys in sulphide media



J. ORTÍZ-CORONA, F. J. RODRÍGUEZ-GÓMEZ

 Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
 Ciudad de México, C.P. 04510, México

Received 7 February 2019; accepted 21 June 2019

Abstract: Silver and silver alloys usually tarnish, which causes some changes in their aesthetic appearance and electrical properties, due to their exposure to sulphide environments (H_2S), and this is a problem in the field of corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts. In this study, the role of copper content in the tarnishing process of 0.925, 0.800 and 0.720 silver alloys in a 0.07 vol.% ammonium sulphide solution for different immersion periods was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The polarisation curves showed that the copper content and sulphide increased the corrosion current density and delayed the passivation of silver alloys. The impedance spectra collected at the open circuit potential (OCP) showed a single capacitive, incomplete and depressed loop, indicating that the charge transfer resistance decreased as the copper content increased in the alloys. In contrast, the double-layer capacitance increased as the copper content increased. The SEM–EDS analysis confirmed that the copper-rich phase in the silver alloys was selectively dissolved due to the preference of S to react with Cu, resulting in a localised attack, thus delaying the formation of a passive film. A marked localised attack was observed in alloys with lower copper content. The mechanism for the tarnishing of silver alloys in sulphide media was dependent on the nature of the alloy and the greater affinity of copper for sulphur. The dissolution of Ag and Cu to form corrosion products was proposed as the rate determining step.

Key words: silver; conservation and restoration; tarnishing; electrochemical impedance spectroscopy; silver alloys; corrosion mechanism

1 Introduction

Silver is usually found in its native form or as an alloy with other metals (e.g., Cu, Au, and Pd). It has been widely used in industry and in the field of cultural heritage [1–3]. Silver artefacts have a cultural value and are sometimes stored in depositories or exhibited in museums or historical sites [4]. They develop a black layer on the surface, commonly known as tarnishing, in environments containing sulphides, such as H_2S [5]. The tarnish layer can result in the loss of the original appearance (e.g., texture, aesthetic, colour, and shape) of artefacts as well as information about its history. Therefore, there is a need to develop adequate methods to protect, avoid or control the tarnishing of silver artefacts by electrochemically understanding how silver tarnishes.

Over the last decade, there has been major interest in the corrosion process of silver in different

environments [5–7], and its analysis by different electrochemical techniques has been published [8–10]; the research on pure silver can be considered as a representative study of silver alloy artefacts [2,11–13]. Studies on corrosion by sulphides have mainly focused on sterling silver (Ag 92.5%) [14–16] and to a lesser extent on other types of silver alloys [17], and some case studies have been on the corrosion films formed (e.g., whiskers, clumps, and dendrites) on artefacts exhibited in museums [18,19].

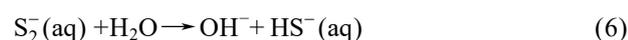
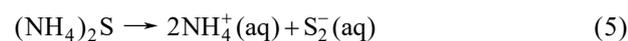
However, there are several studies related to corrosion mechanisms for silver [6,9,20] and copper [21–24] in the presence of sulphides, suggesting that the corrosion process is due to a competitive relationship between sulphide diffusion in the solution and the interfacial reactions of adsorption and oxidation of HS^- on the metallic surface. Therefore, the corrosion of silver alloys undergoes three stages of reactions: first, the oxidation of copper; second, the adsorption of sulphur that accelerates the dissolution of copper (localised attack); and finally,

formation of a passive film (e.g., Ag_2S , Cu_2S and Ag_3CuS_2) [15,20,21]. The localised corrosion is influenced by the thickness, porosity structure, and migration of ions (Ag and Cu) of the passive film [15,25]. The passive film and the corrosion rate increase with the copper content in the alloy, temperature, pH, and sulphide ion concentration [26].

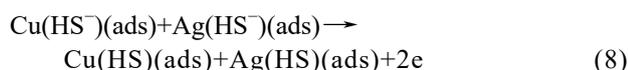
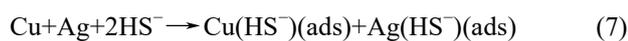
Thus, it is possible to explain the mechanism of corrosion for Ag–Cu alloys by the following steps. The first step is the anodic reaction of copper (Eq. (1)) and silver (Eq. (2)) and the cathodic reaction of oxygen reduction in deaerated (Eq. (3)) or aerated (Eq. (4)) media, according to Refs. [20,22,23]:



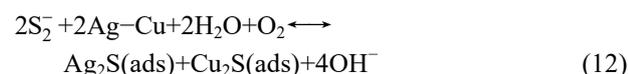
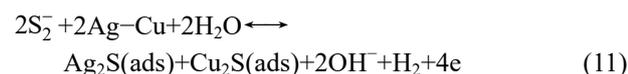
Hydrogen sulphide ion is derived from the dissociation in water of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Eqs. (5) and (6)) according to Refs. [22,27,28]:



In the second step, HS^- (Eq. (6)) reacts with metallic copper (Eq. (1)) and silver (Eq. (2)) with a two-electron transfer to form the adsorbed precursors (Eqs. (7) and (8)), such as $\text{Cu}(\text{HS}^-)_{\text{ads}}$ and $\text{Ag}(\text{HS}^-)_{\text{ads}}$, respectively. Thus, the dissolution on the surface of the silver and copper metallic substrate occurs by a two-electron transfer to form Cu_2S (Eq. (9)) [22,23] and Ag_2S (Eq. 10) [6, 20] as follows:



Therefore, the overall reactions in deaerated (Eq. (11)) or aerated (Eq. (12)) media are



Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a non-destructive technique that has been used to understand the interfacial behaviour in electrochemical systems [29,30], as well as to study the corrosion mechanisms to determine their kinetics and the real surface areas in situ [31,32]. Therefore, this is a suitable technique to understand the corrosion process in silver

artefacts. The purpose of the present work is to investigate the role of copper in the tarnishing of silver alloys in ammonium sulphide solution for different immersion periods by EIS and scanning electron microscopy (SEM–EDS) at room temperature using three common silver alloys in the cultural heritage artefacts.

2 Experimental

2.1 Electrochemical test

The experiments were carried out using a conventional three-electrode electrochemical cell with nitrogen bubbling before and during the test. The working electrodes were plates of silver alloys, 0.925 (92.5 wt.% Ag, 7.5 wt.% Cu) (Ag9), 0.800 (80 wt.% Ag, 20 wt.% Cu) (Ag8), and 0.720 (72 wt.% Ag, 28 wt.% Cu) (Ag7) provided by Platería del RecreoTM (Mexico City). The counter electrode and the reference electrode were platinum and Hg/Hg₂SO₄ (saturated mercurous sulphate electrode, SME) with a saturated solution of K₂SO₄. In all cases, the plates used as the working electrode had a 1.327 cm² exposure area. The plates were mechanically polished with 600 and 1500 grit (SiC, Truper) sandpaper and mirror polished with 1 μm alumina (Al₂O₃, Buehler).

2.2 Solution

A 0.07 vol.% solution of ammonium sulphide was prepared using an A.C.S. solution with 20 vol.% ammonium sulphide (Química Meyer) and distilled water (2.6 MΩ·cm; Theissier). The pH value of the solution employed was 9, and the concentration of S²⁻ in this solution corresponded to 3.287 × 10⁻⁹ g/L, much higher than that reported for a hydrogen sulphide-contaminated environment (H₂S, 0.3 × 10⁻⁹ g/L) [5] to develop the tarnishing process in a short time. (NH₄)₂S was chosen because it is usually used as an accelerator in the corrosion process on silver and copper [17,33,34], it easily dissociates in water (see Eqs. (5, 6)), and HS⁻ is the predominant species at pH values above 7 [20]. Therefore, the sulphide present in the bulk was mainly HS⁻ (aq).

2.3 Electrochemical measurement

Electrochemical measurements were carried out with a multi potentiostat VMP3-Bio-Logic with EC-Lab V10.34 software. The open circuit potential (OCP) was measured for 1 h. The EIS tests were performed at the OCP after 60 min of stabilisation time with an amplitude of ±10 mV and a frequency range from 100 kHz to 10 mHz for different immersion periods of 60, 90 and 120 min. The polarisation curve tests were recorded between -0.6 and 1 V with a scan rate of 10 mV/s.

2.4 Morphological characterisation

The morphology and chemical composition of the corrosion product films formed on the Ag9, Ag8 and Ag7 plates were analyzed by SEM–EDS Hitachi 3030 equipped with a Bruker SDD X-ray detector. The energy used was approximately 1.5 kV.

3 Results and discussion

The effect of copper on the tarnishing of Ag9, Ag8 and Ag7 commonly used in cultural heritage artefacts was studied in a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution during different immersion periods by OCP, polarisation curves and EIS experiments, as well as morphological characterisation by SEM–EDS.

3.1 SEM–EDS characterisation

The SEM results (Figs. 1(a), (b) and (c)) before exposure to $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ confirm the presence of copper islands in Ag9, Ag8 and Ag7, which is a common feature of silver–copper alloys because silver has a low miscibility with copper at room temperature. Figures 2(a), 3(a) and 4(a) exposed for 120 min show the evidence of localised corrosion processes, particularly in alloys with low copper content (Figs. 2(a) and 3(a)), as well as a heterogeneous and porous surface. The tarnish of silver alloys starts as a localised attack of copper (Eq. (9)) at the metal–electrolyte interface, and silver remains cathodic. This process increases on silver alloys with lower copper contents (Figs. 2(a) and 3(a)). As seen in Figs. 2(c), 2(d), 3(c), 3(d), 4(c) and 4(d), the growth of the tarnishing film was ruled by the presence of sulphide as well as the copper content in the alloy. At the beginning, only Cu_2S (Eq. (9)) is formed, and Ag_2S (Eq. (10)) appears later because copper is more susceptible to oxidation than silver according to their redox potentials.

Surface analysis of the silver alloys detected Cu, Ag, and S as components in the tarnish film, and the contents of silver and copper correspond to the expected composition for each alloy studied. The EDS results with an exposure time of 120 min (Figs. 2(b–d), 3(b–d) and 4(b–d)) show the elemental distribution on the surface, in which there is a deposition preference of S for Cu on Ag9 (Fig. 2(d)) and Ag8 (Fig. 3(d)) in comparison to that on Ag7 (Fig. 4(d)), which is clearly shown as defined island of copper. Therefore, the copper enrichment [15,35] on the metallic surface is due to the strong affinity between S and Cu (Eq. (9)) [21,23], while silver remains stable. The distribution of S on the surface of the three alloys was more homogeneous on Ag7 (Fig. 4(d)) mainly due to the homogeneous distribution of copper and silver, which could be associated with uniform corrosion. These results showed a mixed

corrosion mechanism in silver alloys, uniform corrosion for Ag7 and localised corrosion for Ag9 and Ag8.

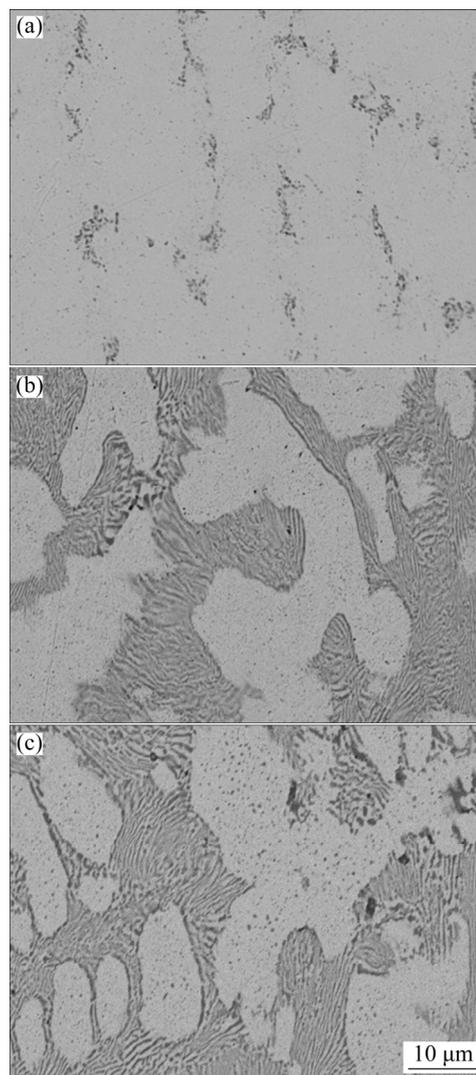


Fig. 1 SEM images of as-received Ag9 (a), Ag8 (b) and Ag7 (c) alloys

3.2 Electrochemical investigation

3.2.1 Change in open circuit potential

The changes in the OCP (or ϕ_{corr}) for Ag9, Ag8 and Ag7 related to 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ are shown in Fig. 5. After the immersion of the silver samples in the test solution, the OCP for the alloys (Ag8 and Ag7) with a higher copper content was more negative than that of those with a low copper content (Ag9), indicating a higher active corrosion surface. This change could be due to the decrease in the cathodic reaction (Eq. (3)) as well as the increase in the dissolution of Cu (Eq. (9)) in the alloys due to the action of sulphide [20,21,23], while silver remains cathodic. After 1500 s, the OCPs of Ag8 and Ag7 stabilized faster than that of Ag9. The OCP values for Ag9, Ag8 and Ag7 were -1.307 , -1.308 and -1.306 V, respectively, which are between the potential values of Ag_2S (-1.29 V (vs SME)) [36] and Cu_2S

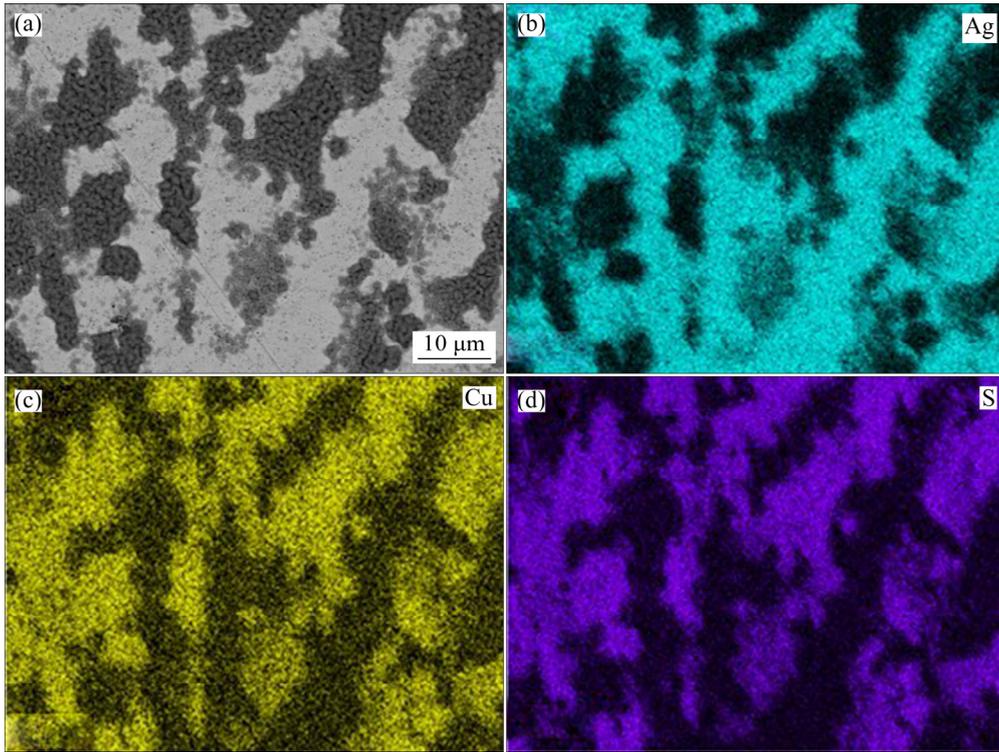


Fig. 2 SEM image (a) and EDS maps (b, c, d) of Ag9 alloy exposed to $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution for 120 min

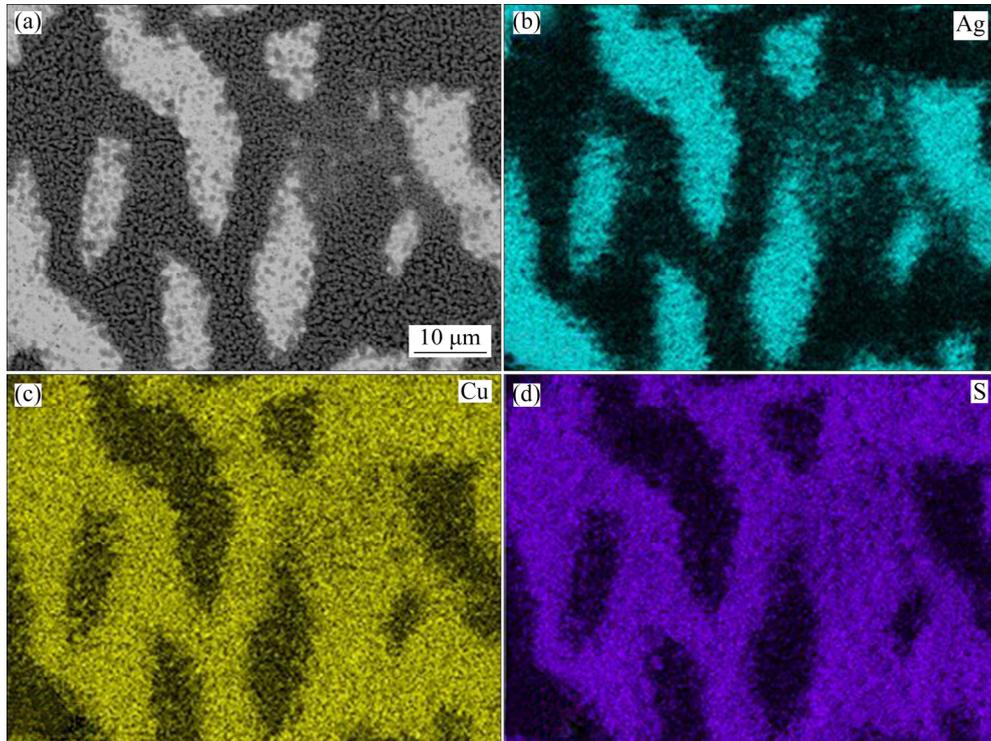


Fig. 3 SEM image (a) and EDS maps (b, c, d) of Ag8 alloy exposed to $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution for 120 min

(-1.51 V (vs SME)) [37]. The open circuit potential values are more negative than -1.29 V. This difference may be explained by the influence of Cu and S on increasing the kinetics of the anodic reactions (Eqs. (1) and (2)). The evolution of these values towards a steady

state could be attributed to the formation of protective films on the metallic surfaces. The results indicate that the steady-state potential for silver alloys is reached after 2700 s, which has sufficient time to form a heterogeneous corrosion film.

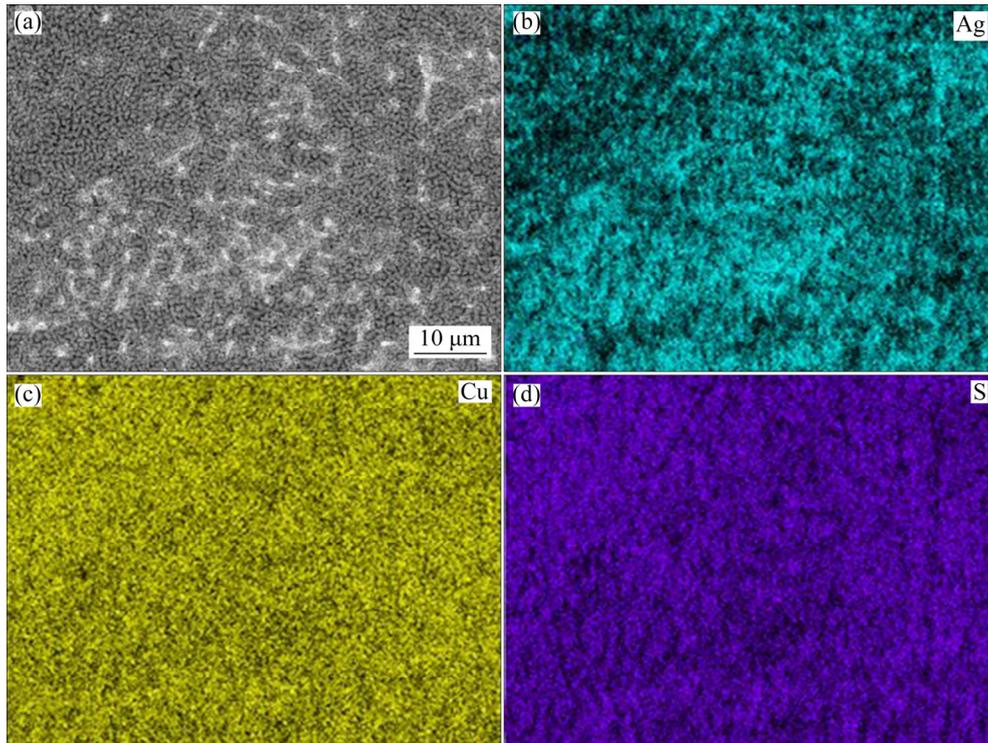


Fig. 4 SEM image (a) and EDS maps (b, c, d) of Ag7 alloy exposed to $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution for 120 min

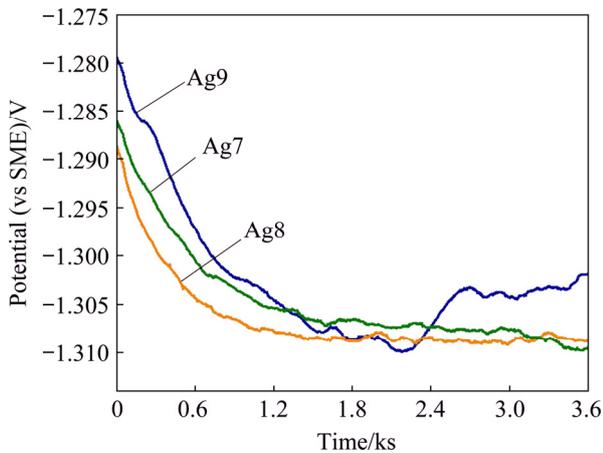


Fig. 5 Open circuit potential changes during corrosion test of Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

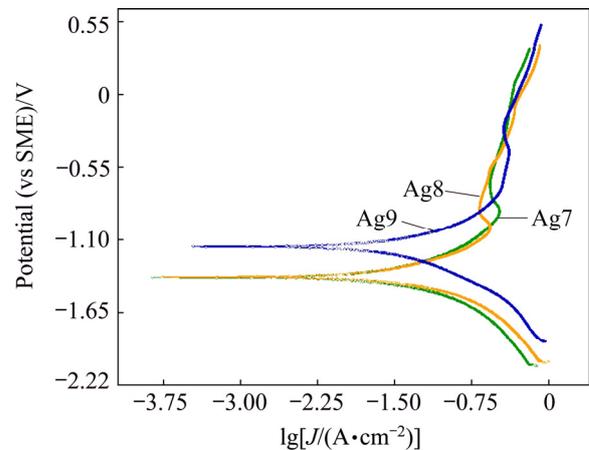


Fig. 6 Polarisation curves for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ at scan rate of 1 mV/s

3.2.2 Polarisation curve

The polarisation curves for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ are shown in Fig. 6. The φ_{corr} values obtained from these curves are in accordance with the results of φ_{corr} discussed in Section 3.2.1. The curves showed a decrease in the active anodic current and a reduction in the current density in the passive region from -1 to -0.27 V (vs SME). The content of copper in the alloy changes the potentiodynamic polarisation characteristics in a similar manner for Ag8 and Ag7, which means that the anodic reaction of copper (Eq. (9)) influences the current density. The most interesting characteristic of this behaviour was the

active-passive transition from -1.0 to -0.55 V (vs SME).

The polarisation curves showed a current decrease and deflection in the transpassive region from -0.27 to 0.5 V (vs SME), which is attributed to the oxygen evolution or water oxidation [20,38]. Furthermore, in alloys with a lower copper content (Ag9), the potential shifts to the positive direction due to the decrease in the rate of the anodic reactions (Eqs. (1) and (2)). Another characteristic of the polarisation curves is that they were not symmetrical, and their cathodic branch was much steeper than the anodic branch, which implies that the anodic process (Eqs. (9) and (10)) plays a more important role in the corrosion process.

Table 1 shows the electrochemical parameters determined by extrapolation of the Tafel line from the curves. The corrosion current density (J_{corr}) values (Table 1) suggest a direct relationship between the content of copper and the J_{corr} on silver alloys. Thus, the increase in J_{corr} could be due to the acceleration of the anodic reactions (Eqs. (1) and (2)) by the copper content in the alloys and the greater affinity of Cu for sulphur.

Table 1 Corrosion current density and Tafel slopes for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Silver alloy	$\phi_{\text{corr}}(\text{vs SME})/\text{mV}$	$b_a^{[a]}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$-b_c^{[b]}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Ag9	-1150	249.40	303.20	2.80×10^{-2}
Ag8	-1380	290.20	232.20	2.94×10^{-2}
Ag7	-1370	333.40	308.50	3.13×10^{-2}

^[a]: Tafel slope of anodic; ^[b]: Tafel slope of cathodic

However, it was demonstrated that sulphur on a metallic surface has two effects: (1) the adsorbed sulphur remains on the surface in the active domain of the metals and increases the anodic dissolution, and (2) it hinders or delays the formation of the passive film [20,21,23]. These results suggest the role of the copper content in the tarnishing process and that the presence of sulphide delays the passivation and increases the anodic dissolution of copper in silver alloys.

3.2.3 Electrochemical impedance spectroscopy

3.2.3.1 Graphical analysis

The impedance measurements for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys were performed for different immersion periods in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, and the effect of the immersion time is shown in the Nyquist plots (Fig. 7). The impedance was carried out at the OCP (see Section 3.2.1) after 60 min of stabilisation. All impedance spectra are characterized by a capacitive loop, and these loops are depressed with their centre below the real axis. This dispersal behaviour can be attributed to the surface heterogeneity, surface adsorption processes, electrode geometry, or continuous distribution of time constants due to charge-transfer reactions [30–32]. Additionally, the appearance of depressed loops can be attributed to the interaction of two merged or identical semicircles (two time-constants, τ) [32,39], or multiple processes with similar relaxation time constants or distributed non-ideal kinetics [30,32].

A possible explanation for the depressed semicircles relative to the electric circuit equivalent could be due to the adsorption processes of $\text{Cu}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (9)) and $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (10)) or the formation of a heterogeneous corrosion film and double film capacitance (C_{dl}) in parallel with the charge transfer resistance (R_{ct}) [30,31], corresponding to two merged or identical semicircles.

The diameter of the capacitive loops corresponds to the polarisation resistance (R_p), which is inversely proportional to the corrosion current density (J_{corr}) (see Section 3.2.3.3.). Thus, the R_p is greater for Ag9 and proportionally increases with the immersion time up to 60 min, while in samples of Ag8 and Ag7, the R_p decreased in comparison with that of the Ag9 sample, according to a qualitative analysis of the Nyquist plots. Therefore, the corrosion current density (J_{corr}) increased with a higher copper content.

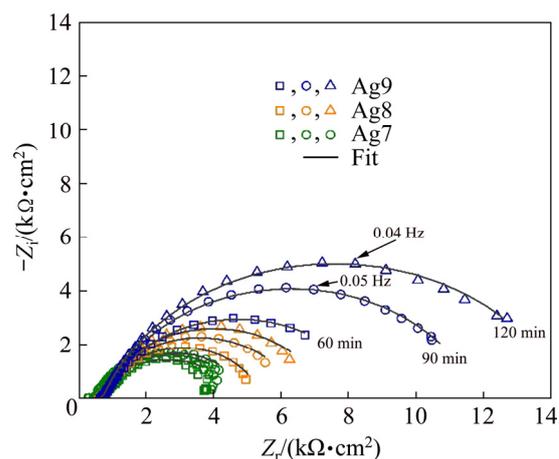


Fig. 7 Impedance diagram of corroding Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

The role of sulphur during the corrosion process on different metals has been investigated by PROTOPOPOFF and MARCUS [20,23], and MARCUS [21], and according to them, sulphur can accelerate dissolution and hinder the formation of a passive film on a metal surface because adsorbed sulphur weakens metal–metal bonds as a result of lowering the activation energy for dissolution. Thus, corrosion can be strongly localised. In addition, sulphur blocks the sites of adsorption of hydroxyl ions (OH^-) (Eqs. (9) and (10)) for the formation of the passive state (see Fig. 6) [20,21]. When this film grows on top of the adsorbed sulphur film, its structure and properties are modified, such as the current density, which can be several times higher at the metal–oxide interface [21].

For the Ag8 and Ag7 alloys rich in copper, the formation of sulphide preferentially occurs on copper-rich phases and explains the higher corrosion of such alloys (see Figs. 3(a)–(d) and 4(a)–(d)). Moreover, the dissolution of single-phase alloys has been classified into two categories: simultaneous dissolution and selective dissolution [21]. In this study, it is assumed that the copper-rich phase in Ag9, Ag8 and Ag7 alloys is dissolved selectively by sulphide, leaving behind a porous metal phase enriched in the silver-rich phase, resulting in localised attack or dealloying (see Figs. 2(a–d), 3(a–d) and 4(a–d)).

The Bode plots for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in

0.07 vol.% (NH₄)₂S are presented in Fig. 8, showing the changes of the impedance modulus ($\lg |Z|$) versus frequency ($\lg f$) (Fig. 8(a)) and the phase angle ($^\circ$) versus frequency ($\lg f$) (Fig. 8(b)) as a function of the immersion time. At low frequencies, the Bode modulus in alloys with lower copper content is higher, which is confirmed by the copper content with increasing the corrosion rate, and then, the formation of Cu₂S increases. This sulphide is more conductive than Ag₂S, according to the Refs. [40,41], so the conduction through a film resulted in a decrease in rich-silver alloys.

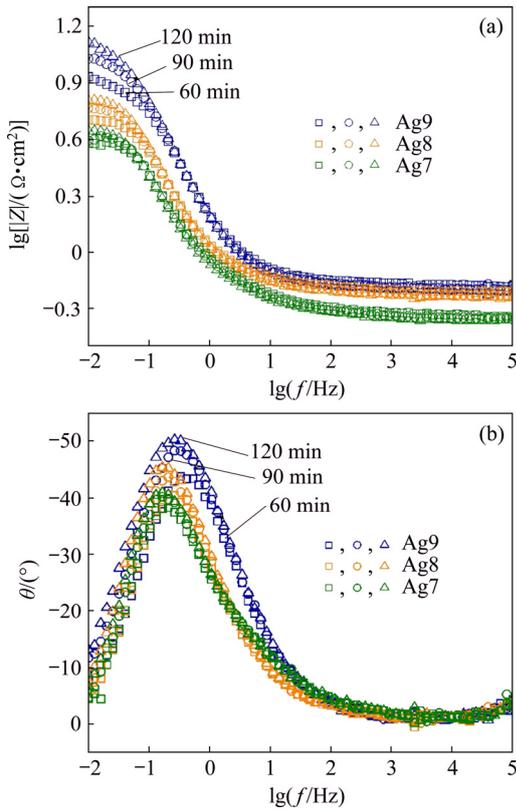


Fig. 8 Bode diagrams of corroding Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% (NH₄)₂S: (a) Module; (b) Angle

The phase angle plots (Fig. 8(b)) show that the maximum phase angles for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys occurred at approximately -50° , -45° and -40° , respectively. These phase angles may be due to the adsorbed sulphur on the silver alloys delaying the formation of a passive film, which is less protective when the copper content increases in the alloy. For a highly capacitive typical behaviour in passive materials, the phase angle approaching -90° suggests the formation of a very stable and protective surface film [38]. A single peak at low frequencies could suggest that there are two corrosion processes overlapping (see Eqs. (9) and (10)); for this reason, only one time-constant is clearly distinguished in the phase angle plots.

To confirm the presence of two time-constants, the logarithm of the imaginary part of the impedance was

plotted against the logarithm of the frequency (Fig. 9). In these plots, it can be observed that the curves almost overlap for different immersion periods [10] and show an apparent linear behaviour in the frequency interval from 0.40 to 0.90 Hz. Also the maximum was observed for each alloy, indicating that the data should be interpreted in terms of only one process related to activation (charge transfer) control.

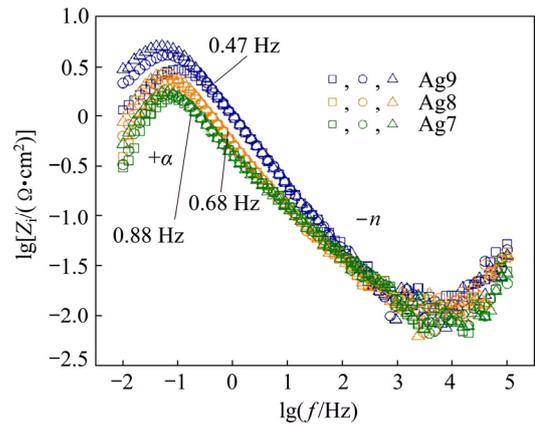


Fig. 9 Imaginary part of impedance vs logarithm of frequency

The imaginary part of the impedance as a function of the frequency is a representation independent of the electrolyte resistance and permits its influence on the high-frequency region of the diagrams to be ignored, reveals the existence of constant phase element (CPE) behaviour and provides a more reliable value [31,42]. Figure 9 shows the slope of the line at high frequency that corresponds to the CPE exponent ($-n$) [31,42]. The dispersal behaviour of time constant (τ) is usually modelled by a CPE. These plots indicate that the two time constants τ are coupled, representing two corrosive processes as described before, and it could be through double-layer capacitive or CPE. Then, the tarnishing process of Ag9, Ag8 and Ag7 alloys in 0.07 vol.% (NH₄)₂S solution can be explained using two τ , which correspond to the processes at the corrosion product film/solution interface (τ_1) and at the metal/film interface (charge transfer resistance, τ_2).

3.2.3.2 Fitting analysis

The electrochemical behaviour obtained from the impedance measurements cannot be represented by a single capacitive loop, but by two time-constants, requiring computer fitting of experimental data, as shown in Fig. 10 [24,36], since it was assumed that there is a contribution from the corrosion product film (Cu₂S(ads) and Ag₂S(ads)) and charge transfer resistance (Eqs. (9) and (10)). In Fig. 10, R_{sol} is the solution resistance; R_F , Q_F and n_F represent the contribution of the impedance involved in the corrosion product film (Cu₂S(ads) and Ag₂S(ads)) accumulated on the surface due to the redox process, charge accumulation, and

the depression of loops due to the formation of different metallic sulphides, respectively; R_{ct} and C_{dl} corresponded to charge transfer resistance and the double layer capacitance associated with the corrosion process [30–32].

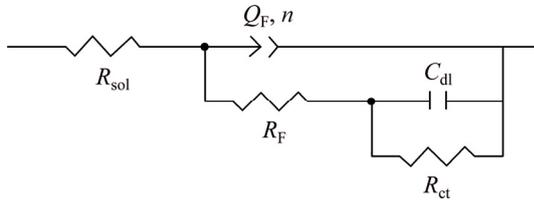


Fig. 10 Equivalent electrical circuit used to fit impedance data

Due to the depressed semicircles (see Fig. 7) of the Nyquist plot, the time constant of the corrosion film in the circuit model (Fig. 10) was substituted by one CPE as a substitute for the ideal capacitor [31,32,42]. The impedance of the constant phase elements is expressed as [42]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (13)$$

where Q is the magnitude of the CPE ($F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$), ω is the angular frequency and n is an empirical exponent ($0 \leq n \leq 1$). The value of this empirical exponent is inversely correlated to the homogeneity of the film. When $n=0$, the CPE is equivalent to a resistor; when $n=1$, the CPE is equivalent to a capacitor, and when $n=-1$, the CPE is equivalent to an inductor. Finally, if $n=0.5$, the CPE is equivalent to the Warburg impedance [31,32]. However, Q does not have units of capacitance, and then to obtain the dimensionally correct value for Q , an effective capacitance (C_{eff}) can then be found by the following equation [43,44]:

$$C_{eff} = Q(\omega_m)^{n-1} \quad (14)$$

where ω_m is the frequency at which the imaginary part of impedance (Z_i) has a maximum.

The fitted electrochemical impedance parameters of silver alloys are summarized in Table 2. The fitting quality is evaluated by the complex non-linear least squares analysis and is represented by the relation (Chi-squared)/number of points. The χ^2 must be between 10^{-4} and 10^{-5} indicating good agreement between the measured and simulated values. The R_F and C_{eff} are related to the formation of corrosion product films ($Cu_2S(ads)$ and $Ag_2S(ads)$) and their interaction with redox processes (Eqs. (3), (9) and (10)). The corrosion resistance of alloys is also related to this film and its surface properties (inhomogeneities, electronic, etc.). $Cu_2S(ads)$ (Eq. (9)) and $Ag_2S(ads)$ (Eq. (10)) are intrinsic semiconductors (*i*-type) with band gaps of 1.8 eV (p-type, hole conduction) [40] and 0.9 eV (n-type, electron conduction) [41], respectively, and can form p–n junctions. Such a junction is known as a p–n junction diode where the current flows in one direction. Therefore, this film can behave as a semiconductor [32].

The porous structure of the film has been explained as a Cu-rich (or enrichment of copper) phase on a subsurface that is transformed (Eqs. (1), (9) and (11)) into voids. When silver starts to corrode (Eqs. (2), (10) and (11)), the voids increase so that the adhesion of the corrosion film to the metal weakens [15]. This process is associated with localised corrosion [45]. For this reason, the R_F value could be higher in alloys with lower copper content (Ag9), indicating that the corrosion film on the metallic surface is less porous and is mostly composed of acanthite (Ag_2S). Ag_2S is occasionally accompanied by jalpaite (Ag_3CuS_2) [15,17]. Jalpaite is considered a precursor that plays an important role in the formation of Ag_2S . The Ag_3CuS_2 is formed at grain boundaries, and in regions where the copper sulphide compounds are in a high concentration and favour its formation [15,40].

The values for the C_{eff} in silver alloys (Ag9, Ag8 and Ag7) decreased as the copper content decreased in the alloys (Table 2), which could be attributed to slower

Table 2 Fitting values of equivalent circuit elements for Ag9, Ag8 and Ag7 alloy in 0.07 vol.% $(NH_4)_2S$

Alloy	Immersion time/min	$C_{eff}/$ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	$R_F/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$C_{dl}/$ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$J_{corr}/$ ($mA \cdot cm^{-2}$)	$\chi^2/10^{-4}$
Ag9	60	269.57	1449.08	44.66	6762.39	8.79×10^{-3}	3.13
	90	300.59	1798.08	45.07	9496.01	6.26×10^{-3}	3.16
	120	326.84	1737.04	43.53	12183.19	4.88×10^{-3}	5.23
Ag8	60	350.73	620.37	186.51	4133.6	1.31×10^{-2}	7.43
	90	417.02	668.67	171.14	5195.21	1.04×10^{-2}	6.92
	120	441.14	697.47	174.07	6037.85	8.98×10^{-3}	8.04
Ag7	60	556.78	719.9	280.03	3322.81	2.09×10^{-2}	8.5
	90	689.32	704.37	248.6	4126.97	1.69×10^{-2}	8.74
	120	703.19	700.79	259.68	4145.55	1.68×10^{-2}	9.01

film formation kinetics at a lower copper content and the formation of adsorbed species ($\text{Cu}_2\text{S}(\text{ads})$ and $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ads})$) and surface roughness (Figs. 2(a), 3(a) and 4(a)). The roughness could be due to an increase in $\text{Cu}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (9)) and decrease in $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (10)) accumulated on the surface of silver alloys [15]. The average n_F value of 0.67 is rougher than 0.76 (Ag9) and 0.77 (Ag8). Over time, the mechanism of the silver alloys could change from charge transfer to diffusion control due to the tendency of n_F to decrease.

R_{ct} and C_{dl} are associated with the redox processes of water (Eq. (3)), the formation of adsorbed precursor (Eq. (8)), and the dissolution of copper (Eq. (9)) and Ag (Eq. (10)). These processes take place on the surface of the silver plates (Ag9, Ag8 and Ag7) in parallel with the corrosion product film formation previously mentioned.

The values of R_{ct} are related to corrosion for different immersion periods of silver alloys due to the electron transfer ($4e$) across the interface during the redox processes previously mentioned. In Table 2, it is possible to see that the R_{ct} increases noticeably with time for alloys with lower copper content (Ag9) as a result of the J_{corr} decrease (see Table 2). This can likely be attributed to a decrease in the reactivity and reversibility of the redox reactions (Eqs. (3), (9) and (10)) [41]. Additionally, the lower R_{ct} on Ag7 could be due to adsorbed sulphur, which increases the dissolution of the Cu-rich phase and delays the formation of the passive film [20,21]. Due to the p–n junction previously mentioned, the corrosion product film could take part in the charge transfer process, where the electrons freed from $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (9)) can move through the film and can be transferred into the solution, and the holes of $\text{Cu}_2\text{S}(\text{ads})$ (Eq. (10)) can migrate across the film and the electrons can transfer from the solution. [24,32,38] In such p–n junctions in alloys with the higher copper content (Ag8 and Ag7), the holes of $\text{Cu}_2\text{S}(\text{ads})$ may contribute to increasing the current flow for conduction.

The values of C_{dl} are influenced by the charge accumulation of the redox processes previously mentioned. The decrease in C_{dl} for Ag9, Ag8 and Ag7 alloys can be attributed to a decrease in the reactivity and reversibility of the redox processes. Due to covering the electrode surface by the corrosion product film (Figs. 2(a), 3(a) and 4(a)), the film reduces the contact area between the solution and the silver alloy. The average values of C_{dl} for the Ag9, Ag8 and Ag7 alloys are estimated to be approximately 44.42, 177.24 and 262.77 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectively. C_{dl} values of 50–100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ for metal surfaces have been reported, although much higher values could be found for metals with porous conducting surface films [46]. Thus, it could be inferred that the Ag8 and Ag7 alloys richer in copper may have a more porous and conducting surface film

than Ag9. It is known from the Ref. [24] that copper frequently forms a bilayer corrosion product in sulphide solutions, constituted by an internal Cu_2S barrier layer and an external CuS layer; this external layer is porous and an n-type semiconductor. As a result, the film (Cu_2S –CS) forms a p–n junction.

In summary, the results of EIS demonstrate that it is an appropriate technique to study the tarnishing process in silver alloys. EIS is a non-invasive technique that enables understanding of the role and importance of copper and sulphur in corrosion mechanisms and identified that the corrosion process was controlled by activation (charge transfer) control in silver alloys in the presence of sulphide.

3.2.3.3 Estimation of corrosion current density

The corrosion current density (J_{corr}) is related to the linear polarisation resistance (R_p) by the Stern–Geary linear approximation to the Butler–Volmer equation (Eq. (15)). It is generally accepted that EIS provides data more directly related to the corrosion process. Thus, R_{ct} is equivalent to the linear polarisation resistance (R_p) in activation-controlled processes and is correlated with the corrosion current density [46].

$$J_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) R_{ct}} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (15)$$

where B is the Stern–Geary coefficient, and its value is determined using experimental Tafel slopes and calculated with Eq. (15). The values of B estimated are shown in Table 3, and they are influenced by the copper content in the alloy, particularly for Ag7. To calculate J_{corr} values, Eq. (15) was used, and R_{ct} values were obtained from fitting the EIS data (Table 2).

The influence of the copper content in silver alloys is reflected by the trend of the J_{corr} values, as shown in Table 2. The J_{corr} is higher in alloys with a higher copper content (Ag8 and Ag7). As mentioned before, such an increase results from the acceleration of the anodic reaction (Eq. (9)) as well as the adsorbed sulphur increasing the anodic dissolution of copper.

The mechanism of tarnishing silver alloys significantly depends on the nature of the alloy and the greater affinity of copper for sulphur. Therefore, it could be proposed that the rate determining step (RDS) is the dissolution of silver and copper to form Cu_2S (Eq. (9)) and Ag_2S (Eq. (10)).

The symmetry factor (β) is associated with the RDS for a simple reaction (one electron). It relates to quantum mechanics and molecular structure and describes the fraction of charge transferred to the reactant at the position of the activated complex [47,48]. In single step reactions, the transfer coefficient (α) and symmetry factor coincide. Usually, β is assumed to be 0.5 for

kinetics calculation and must have a value between 0 and 1. It was calculated from the experimental Tafel slopes (see Table 1) and was determined using the following equation [31]:

$$b_a = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \quad (16)$$

$$b_c = -\frac{2.3RT}{n\beta F} \quad (17)$$

where n is the number of electrons transferred in RDS, R is the gas constant, T is the thermodynamic temperature, F is the Faraday constant, and b_a and b_c are the Tafel slopes of anodic and cathodic, respectively. Table 3 shows the values of the symmetry factor calculated, which were between 0 and 1. For Ag9, the corresponding β values for the anodic reaction are closer to 0.5 than the alloys richer in copper, and the reactant state is a much lower energy than the product [49]. The β values for the cathodic reaction for the three alloys are so low that there could not be enough activation energy to continue [49].

Table 3 Stern–Geary coefficient (B) and symmetry factor (β) calculated from measured Tafel slopes

Alloy	B/mV	β_a	$-\beta_b$
Ag9	59.42	0.76	0.19
Ag8	54.22	0.8	0.27
Ag7	69.58	0.82	0.19

β_a and β_b were calculated from Tafel slopes of anodic and cathodic, respectively

4 Conclusions

(1) The EIS analysis reveals two time-constants associated with the sulphide thin film (τ_1 , processed at the film/solution interface) and the corrosion process (τ_2 , processed at the metal/film interface). The R_{ct} decreases substantially in alloys with higher copper contents, while the C_F increases. This is due to an accumulation of corrosion products at the metallic surface.

(2) The mechanism that governs the tarnishing process is activation (charge transfer) control and is dependent on the nature of the alloy and the greater affinity of copper for sulphur. The rate determining step is the dissolution of Ag and Cu to form corrosion products.

(3) The SEM results show that localised corrosion is more evident with a lower copper content. The EDS studies reveal the enrichment of copper due to adsorbed sulphide on the surface of the silver alloys.

(4) The potentiodynamic polarisation results reveal that the copper content in Ag9, Ag8 and Ag7 alloys generally accelerates the J_{corr} by increasing the anodic

dissolution of copper. Regarding the tarnishing process, copper increases the passive current density, and sulphide delays the passivation and increases the anodic dissolution of copper in silver alloys.

(5) Although these results are a good reference for studying silver alloys, more work on artefacts exhibited in museums or buried should be addressed. The preservation methods should consider not only the influence of copper content and other elements on tarnishing silver alloys but also the environment where the artefacts are or were exposed.

Acknowledgements

The authors would like to thank CONACyT for their support: scholarship to JOC 45653 and the Basic Science Projects 239938; Dr. Jose Luis Ruvalcaba from the Institute of Physics, UNAM for SEM-EDS support, as well as LANCIC CONACyT LN 232619, 260779 and 271614. An SEM study was conducted at the LANCIC-IFUNAM supported by J. Cañetas; Dra. Roxana Larios (Universidad de Guadalajara) and Dra. Miriam Beristain (CNyN-UNAM) for the revisions and comments made to the manuscript. FJRG would like to thank the Chemistry School at UNAM for the financial support given for this work through the Program for Research and Graduate Studies Sponsorship (PAIP).

References

- [1] COSTA V. The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation [J]. *Reviews in Conservation*, 2001, 2: 18–34.
- [2] VASSILIOU P, GOUDAD V. Ancient silver artefacts: Corrosion processes and preservation strategies [M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [3] MINZARI D, JELLESEN M S, MØLLER P, AMBAT R. Morphological study of silver corrosion in highly aggressive sulfur environments [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2011, 18(8): 2126–2136.
- [4] CASALETTO M P, INGO G M, RICCUCCI C, FARALDI F. Production of reference alloys for the conservation of archaeological silver-based artifacts [J]. *Applied Physics A*, 2010, 100: 937–944.
- [5] GRAEDEL T E. Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139: 1963–1070.
- [6] LEE J I, HOWARD S M, KELLER J J, CROSS W, HAN K N. Electrochemical interaction between silver and sulfur in sodium sulfide solutions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, 32: 895–901.
- [7] HA H, PAYER J. The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(7): 2781–2791.
- [8] KLEBER C H, WIESINGER R, SCHNÖLLER J, HILFRICH U, HUTTER H, SCHREINER M. Initial oxidation of silver surfaces by S^{2-} and S^{4+} species [J]. *Corrosion Science* 2008, 50: 1112–1121.
- [9] CHEN Z Y, LIANG D, MA G, FRANKEL G S, ALLEN H C, KELLY R G. Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric

- corrosion of bare silver [J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2010, 45(2): 169–180.
- [10] BEN AMOR Y, SUTTER E M M, TAKENOUTI H, ORAZEM M E, TRIBOLLET B. Interpretation of electrochemical impedance for corrosion of a coated silver film in terms of a pore-in-pore model [J]. *Journal Electrochemical Society*, 2014, 161(24): C573–C579.
- [11] MARCHAND G, GUILMINOT E, LEMOINE S, ROSSETTI L, VIEAU M, STEPHANT N. Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials [J]. *Heritage Science*, 2014, 2: 5.
- [12] MARQUARDT A E, BREITUNG E M, WEISSER T D, GATES G, PHANEUF R J. Protecting silver cultural heritage objects with atomic layer deposited corrosion barriers [J]. *Heritage Science*, 2015, 3: 37.
- [13] NOVAKOVIC J, VASSILIOU P, GEORGIZA E. Electrochemical cleaning of artificially tarnished silver [J]. *International Journal Electrochemical Science*, 2013, 8: 7223–7232.
- [14] SIMON D, BARDOLLE J, BUJOR M. Study of the reactivity of silver, copper, silver-copper, and silver-palladium alloys used in telephone relay contacts [J]. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1980, 3(1): 13–16.
- [15] SCHALM O, CRABBÉ A, STORME P, WIESINGER R, GAMBIRASI A, GRIETEN E, TACK P, BAUTERS S, KLEBER C, FAVARO M, SCHRYVERS D, VINCZE L, TERRYH H, PATELLI A. The corrosion process of sterling silver exposed to a Na₂S solution: Monitoring and characterizing the complex surface evolution using a multi-analytical approach [J]. *Applied Physics A—Materials Science and Processing*, 2016, 122: 903.
- [16] CAPELO S, HOMEM P M, CAVALHEIRO J, FONSECA I T E. Linear sweep voltammetry: A cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents [J]. *Journal Solid State Electrochemistry*, 2013, 17: 223–234.
- [17] CARO T, CASCHERA D, INGO G M, CALANDRAET P. Micro-Raman innovative methodology to identify Ag–Cu mixed sulphides as tarnishing corrosion products [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 4 (7): 852–859.
- [18] SEASE C, SELWYN L S, ZUBIATE S, BOWERS D F, ATKINS D R. Problems with coated silver: Whisker formation and possible filiform corrosion [J]. *Studies in Conservation*, 1997, 42 (1): 1–10.
- [19] WANHILL R J H. Case histories of ancient silver embrittlement [J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2011, 11 (3): 178–185.
- [20] PROTOPOPOFF E, MARCUS P. Potential–pH diagram for sulfur and hydroxyl adsorbed on silver in water containing sulfides [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 22–27.
- [21] MARCUS P. *Corrosion mechanisms in theory and practice* [M], 2nd ed. USA: Marcel Dekker, 2002.
- [22] RAHMOUNI K, KEDDAM M, SRHIRI A, TAKENOUTI H. Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(12): 3249–3266.
- [23] PROTOPOPOFF E, MARCUS P. Potential–pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(6): 1191–1201.
- [24] KONG D, XU A, DONG C, MAO F, XIAO K, LI X, MACDONALD D D. Electrochemical investigation and ab initio computation of passive film properties on copper in anaerobic sulphide solutions [J]. *Corrosion Science*, 2017, 116: 34–43.
- [25] GRUSHEVSKAYA S, KUDRYASHOV D, VVEDENSKII A. Anodic formation of AgI oxide on Ag–Au alloys [J]. *Croatica Chemica Acta*, 2008, 81(3): 467–475.
- [26] NOSKOV A V, GRISHINA E P, PIMENOVA A M. Anodic oxidation of Ag–Cu alloys in sulfuric acid solutions [J]. *Protection of Metals*, 2008, 44(4): 348–351.
- [27] BANERJEE K, GHOSH S, PLIS E, KRISHNA S. Sulfide as surface passivation for InAs/GaSb superlattices using X-Ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal Electronic Materials*, 2010, 39(10): 2210–2214.
- [28] LEÓN-VELÁZQUEZ M S, IRIZARRY R, CASTRO-ROSARIO M E. Nucleation and growth of silver sulfide nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 5839–5849.
- [29] GRASSINI S. *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the in-situ analysis of metallic heritage artefacts* [M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [30] LVOVICH V F. *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena* [M]. London: Wiley and Sons, 2012.
- [31] ORAZEM M E, TRIBOLLET B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* [M]. New Jersey: Wiley and Sons, 2008.
- [32] LASIA A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications* [M]. New York: Springer; London: Heidelberg Dordrecht, 2014.
- [33] FAVRE-QUATTROPANI L, GROENING P, RAMSEYER D, SCHLAPBACH L. The protection of metallic archaeological objects using plasma polymer coatings [J]. *Surface Coatings Technology*, 2000, 125(1–3): 377–382.
- [34] DEGRIGNY C, TANGUY E, LE GALL R, ZAFIROPULOS V, MARAKIS G. Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles [J]. *Journal Cultural Heritage*, 2003, 4(1): 152–156.
- [35] BECK L, BOSONNET S, RÉVEILLON S, ELIOT D, PILON F. Silver surface enrichment of silver–copper alloys: A limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*. 2004, 226(1–2): 153–162.
- [36] BERNARD M C, DAUVERGNE E, EVESQUE M. Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(3): 663–679.
- [37] NAKAYAMA S. Highly selective determination of copper corrosion products by voltammetric reduction [J]. *Sei Technical Review*, 2016, 82: 96–101.
- [38] OGUZIEA E E, LI J, LIU B Y, CHEN B D, LI Y, YANG B K, WANG A F. The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(17): 5028–5035.
- [39] WALTER G W. Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions [J]. *Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1981, 118: 259–273.
- [40] SHARMA S P, THOMAS III J H. Dielectric breakdown of Ag₂S in the Au–Ag₂S–Ag system [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(5): 1808–1811.
- [41] SOROKIN G P, PARADENKO A P. Electrical property of Cu₂S [J]. *Soviet Physics Journal*, 1966, 9: 59.
- [42] CÓRDOBA P, MESQUITA T J, NOGUEIRA R P. Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 676–685.
- [43] HSU H, MANSFELD F. Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y₀ into a capacitance [J].

J. ORTÍZ-CORONA, F. J. RODRÍGUEZ-GÓMEZ/Trans. Nonferrous Met. Soc. China 29(2019) 2646–2657 2657

Corrosion Science, 2001, 57(9): 747–748.

- [44] HARRINGTON S P, DEVINE T M. Relation between the semiconducting properties of a passive film and reduction reaction rates [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(4): C154–C159.
- [45] FRANKEL GS, SRIDHAR N. Understanding localized corrosion [J]. Materials Today, 2008, 11(10): 38–44.
- [46] COTTIS R A, TURGOOSE S, NEUMAN R R. Corrosion testing made easy: Impedance and noise analysis [M]. Houston, United States: NACE International, 1999.
- [47] BOCKRIS J O' M, NAGY Z. Symmetry factor and transfer coefficient. A source of confusion in electrode kinetics [J]. Journal of Chemical Education, 1973, 50 (12): 839–843.
- [48] YIN Qi, WANG Zhen-yao, PAN Chen. Initial corrosion behavior of pure zinc in simulated tropical marine atmosphere [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28: 2582–2591.
- [49] TRASATTI S. Handbook of fuel cells: Reaction mechanism and rate determining steps [M]. USA: John Wiley & Sons, Ltd., 2010.

硫化物介质中银合金失泽过程中铜的作用

J. ORTÍZ-CORONA, F. J. RODRÍGUEZ-GÓMEZ

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad de México, C.P. 04510, México

摘要: 由于暴露在硫化物环境(H_2S)中, 银和银合金的外观美感和电学性能往往会发生一些变化, 这是文化遗产金属制品腐蚀和防护领域的一个问题。采用电化学阻抗谱(EIS)和扫描电子显微镜(SEM)技术分析 0.925、0.800 和 0.720 银合金在 0.07%(体积分数)硫化铵溶液中浸没不同时间的失泽过程中铜的作用。极化曲线表明, 铜含量和硫化物使腐蚀电流密度增大, 延缓银合金的钝化。在开路电势(OCP)处得到的阻抗谱呈现不完整的、压扁的单一容抗弧, 表明电荷转移电阻随着合金中铜含量增大而降低。相反, 双层电容随着铜含量增大而增大。SEM-EDS 分析表明, 由于 S 优先与 Cu 反应, 银合金中的富铜相被选择性溶解, 导致局部腐蚀, 从而延缓钝化膜的形成。在铜含量较低的合金中观察到明显的局部腐蚀。硫化介质中银合金失泽的机理取决于合金的性质以及铜对硫的较大亲和力。银和铜溶解形成腐蚀产物的过程被认为是速率决定步骤。

关键词: 银; 保护与修复; 失泽; 电化学阻抗谱; 银合金; 腐蚀机理

(Edited by Xiang-qun LI)