



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO Y LA
INFLUENCIA DE LOS CLORUROS EN LA ESTABILIDAD DE
LAS PELÍCULAS PROTECTORAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

DIEGO ARMANDO REYES DELGADO



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Juan Genescá Llongueras
Vocal	Prof. Carlos Rodríguez Rivera
Secretario	Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. Suplente	Prof. Edgar Onofre Bustamante
2do. Suplente	Prof. José Hernández Espinoza

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión 211, Edificio D, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez _____

Sustentante:

Diego Armando Reyes Delgado _____

Dedico este trabajo a:

Dios

Por llenar mi vida de dicha y bendiciones, por permitirme llegar hasta este momento tan importante y lograr otra meta más en mi vida.

A mis Padres

Alejandro y Juana María

Serán siempre inspiración para alcanzar mis metas, por enseñarme que todo se aprende y que todo esfuerzo es al final recompensa. Su esfuerzo se convirtió en su triunfo y en el mío, los amo.

A mis hermanos

David y Alejandra

Por ser mi apoyo, motivación y ejemplo; por los sueños compartidos y por todo el sendero que hemos caminado de la mano.

Al amor de mi vida

Isabel

Por enseñarme como encontrar a Dios en una simple canción, por tu amor, comprensión y cariño; eres lo mejor que me ha pasado, tú eres todas mis razones...

¡¡¡TE AMO!!!

A mi familia

Abuelos, tíos, primos, sobrinos, cuñados; por todo su apoyo y por ser parte de lo que soy. En especial a Rubén y Gabriel que son mis otros hermanos que Dios puso en mi familia.

A mis amigos de toda la vida

Rafael, Eder Uriel, Ernesto, Rogelio, César Adrián, Luis Javier, Manuel, Mario, Antonio Carlos, Jesús Uriel y César.

Por toda una vida de amistad, por acompañarme en mis triunfos y fracasos, y por mostrarme que la amistad es un ingrediente muy especial en la receta de la vida.

¡Siempre los llevo conmigo!

A mis amigos y colegas

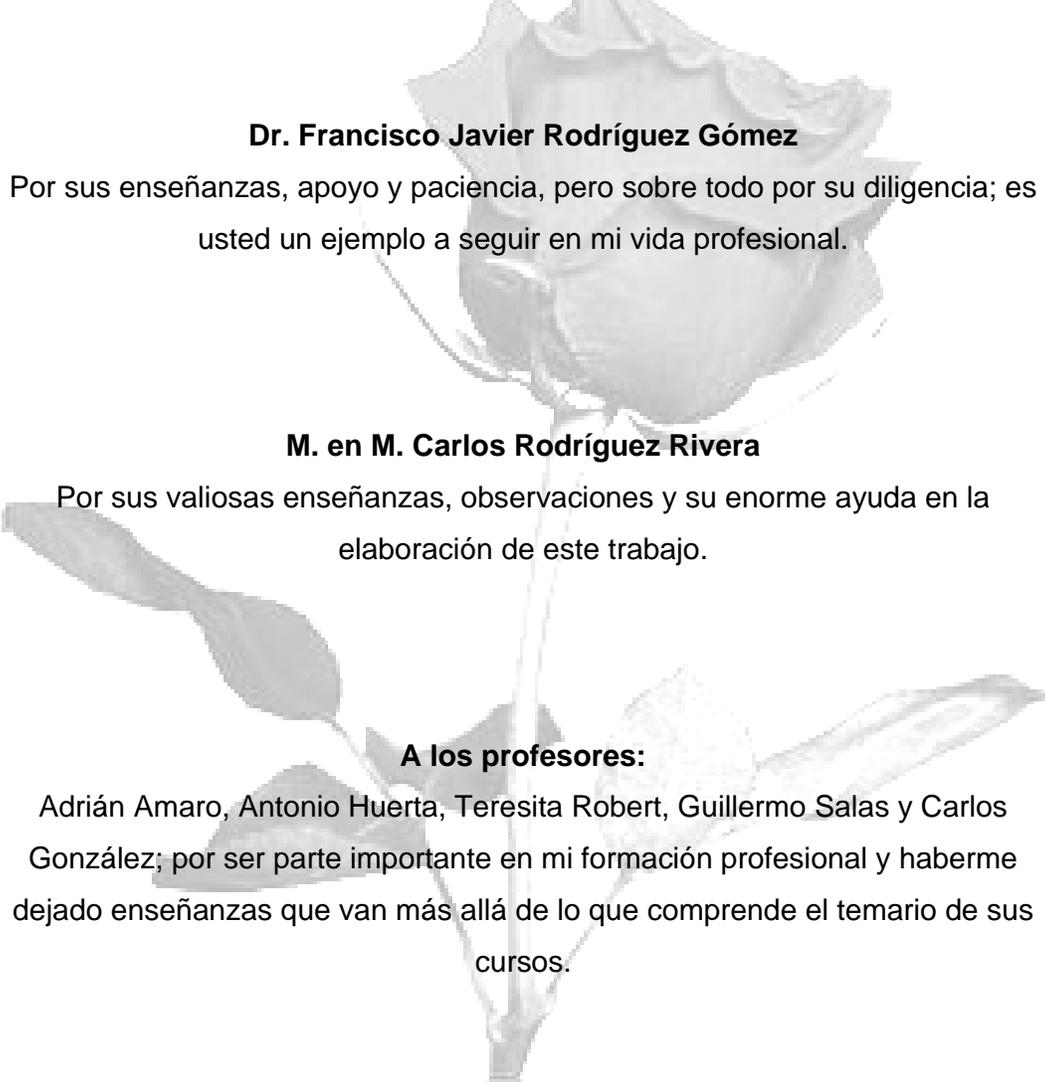
Jonathan, Tulio, José Luis Jesús, Hugo, Eduardo R.G., Gerardo, Aldo, José Luis, Eduardo C. C., Iván, Daniel, Ulises, Gerardo S. S., Mauricio, Abril, Carolina y Diana.

Por haber compartido conmigo este sinuoso camino, por tantos y tantos momentos divertidos y por todas aquellas ocasiones en las que fuimos unos locos.

¡Larga vida a Copilsburgh Steelers y Mezcalúrgicos!

A mi segunda familia

Mauro, Emilio, Claudio, Alan, Aldo, Francisco Rey, Felipe, Iván y Jorge. Por su amistad, alegría, y por darme la dicha de compartir el escenario con ustedes; porque comparten conmigo el orgullo y privilegio de ser músicos, siempre les estaré agradecido.



Mi más sincero agradecimiento a:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

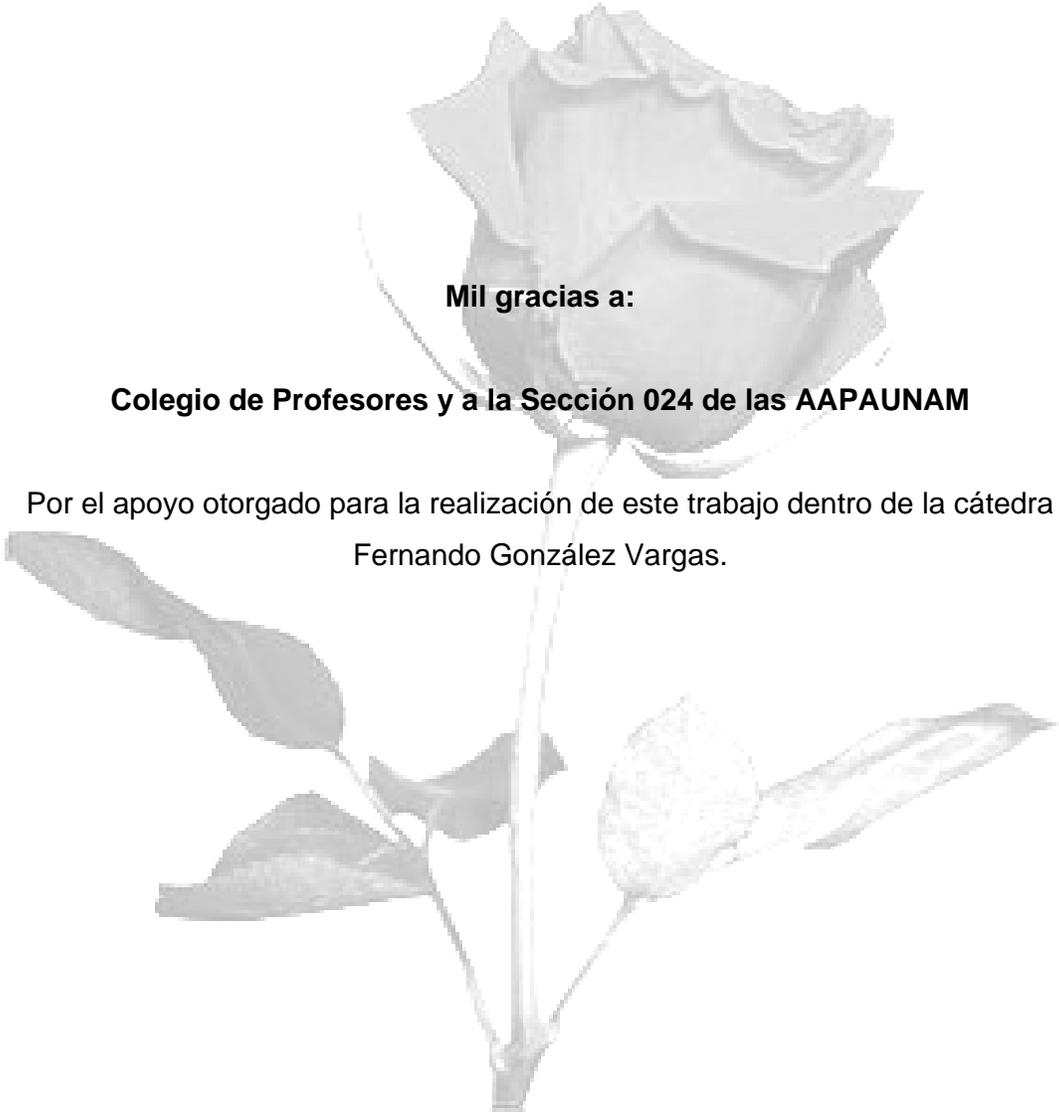
Por sus enseñanzas, apoyo y paciencia, pero sobre todo por su diligencia; es usted un ejemplo a seguir en mi vida profesional.

M. en M. Carlos Rodríguez Rivera

Por sus valiosas enseñanzas, observaciones y su enorme ayuda en la elaboración de este trabajo.

A los profesores:

Adrián Amaro, Antonio Huerta, Teresita Robert, Guillermo Salas y Carlos González; por ser parte importante en mi formación profesional y haberme dejado enseñanzas que van más allá de lo que comprende el temario de sus cursos.



Mil gracias a:

Colegio de Profesores y a la Sección 024 de las AAPAUNAM

Por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo dentro de la cátedra
Fernando González Vargas.

“Quien no haya experimentado la irresistible atracción de la ciencia,
no podrá comprender su tiranía.”

Mary Shelley.

Índice

	Página
Resumen	1
1. Introducción	2
2. Antecedentes	3
2.1 Obtención de aleaciones ferrosas en el siglo XVIII y XIX.....	3
2.2 Hierro Gris.....	5
2.3 Corrosión en hierros arqueológicos.....	6
2.4 Corrosión del hierro durante su permanencia en el medio marino: acumulación de cloruros.....	7
2.5 Corrosión de hierro en aire, posterior a su sustracción del medio marino.....	13
2.6 Influencia de los iones cloruro.....	13
2.7 Formación de oxihidróxidos de hierro.....	15
3. Documentación de las muestras disponibles	17
3.1 Balita.....	18
3.2 Núcleo de bala.....	20
3.3 Laja de metal.....	21
4. Objetivos	22
5. Desarrollo Experimental	23
5.1 Pruebas metalúrgicas.....	23
5.1.1 Análisis químico mediante espectrometría de chispa.....	23
5.1.2 Metalografía óptica.....	24
5.2 Pruebas Analíticas.....	25
5.2.1 Medición de pH y conductividad.....	25
5.2.2 Argentometría.....	26
5.2.3 Difracción de Rayos X.....	28
5.3 Pruebas Electroquímicas.....	30
5.3.1 Resistencia a la polarización.....	31
5.3.2 Curvas de polarización.....	32
5.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	34

6. Resultados y Discusión.....	36
6.1 Pruebas Metalúrgicas.....	36
6.1.1 Análisis químico.....	36
6.1.2 Metalografía óptica.....	40
6.2 Pruebas Analíticas.....	43
6.3 Pruebas Electroquímicas.....	45
6.3.1 Curvas de polarización.....	45
6.3.1.1 Curvas de polarización catódicas.....	45
6.3.1.2 Curvas de polarización anódicas.....	46
6.3.2 Resistencia a la polarización.....	47
6.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	49
6.4 Difracción de Rayos X.....	51
7. Reseña histórica de la pieza.....	58
7.1 Etapa 1.....	58
7.2 Etapa 2.....	59
7.3 Etapa 3.....	60
8. Conclusiones.....	61
9. Bibliografía.....	63

Resumen

Se emplearon técnicas metalúrgicas, electroquímicas y analíticas sobre 3 muestras arqueológicas de la fortaleza de San Juan de Ulúa, para realizar una caracterización completa de éstas; haciendo énfasis en la caracterización de la capa de productos de corrosión formadas sobre su superficie y su relación con el medio.

Presentes en la capa de productos de corrosión se encontraron óxidos (hematita, maghemita, magnetita), hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), y oxihidróxidos de hierro (α -goetita, β -akaganeita, γ -lepidocrocita); así como compuestos exógenos (calcita, cuarzo, gypsum).

Así mismo, se identificaron y describieron todos los fenómenos que se presentaron en las piezas; desde su proceso de fabricación, su larga estadía en el medio marino y su posterior sustracción a la atmósfera, hasta el estado actual en el que se encuentran.

1. Introducción

Las costas mexicanas son ricas en vestigios de la época colonial y de los inicios del México independiente.

Bastaría analizar la fortaleza de San Juan de Ulúa para darse cuenta de la cantidad de piezas de hierro presentes en el conjunto histórico; los barcos antiguos contaban con cañones que cuando se veían dañados, eran depositados en la inmediación del Castillo para que sirvieran de rompeolas. Algo similar se hacía con las balas.

Hoy en día, dichas balas y piezas de la misma naturaleza, han sido sustraídas del lugar en el cual permanecieron sumergidas por un largo e indefinido periodo de tiempo, con el fin de preservarlas como vestigios arqueológicos colmados de historia del México antiguo.

Desafortunadamente, dichas piezas, al haber estado expuestas al medio marino durante un extenso periodo de tiempo, actualmente se encuentran en un estado avanzado de corrosión.

Obedeciendo a lo anteriormente dicho, la importancia del estudio metalúrgico e ingenieril de dichas piezas resulta un factor determinante e imprescindible para el diseño de tratamientos para la preservación de las mismas.

El propósito general de este trabajo de tesis es realizar una caracterización de los productos de corrosión existentes en las piezas arqueológicas, así como la caracterización del medio marino al cual han sido expuestas; con el fin de describir la evolución de dichas piezas desde su proceso de fabricación hasta el estado avanzado de deterioro en el que se encuentran actualmente.

Para ello se implementarán técnicas metalúrgicas, analíticas y electroquímicas que permitan conocer dicha evolución de manera cualitativa y cuantitativa.

2. Antecedentes

2.1 Obtención de aleaciones ferrosas en el siglo XVIII y XIX

Como bien es conocido, los procesos de obtención de hierros y acero son en la actualidad un tema de suma importancia industrial, debido a que estos constituyen la base de la infraestructura que sostiene a la sociedad moderna. Hoy en día, los procesos de obtención de aleaciones ferrosas son muchos y muy diversos; pero haciendo alusión al contexto cronológico en el cual se encuentran las piezas arqueológicas analizadas en el presente trabajo (siglos XVIII y XIX), pueden cuestionarse algunos aspectos, tales como, ¿de qué procesos se disponían? ¿Qué tan efectivos eran? ¿Qué aleaciones ferrosas se podían obtener? ¿Qué calidad metalúrgica podrían tener éstas?

Y la respuesta a todos estos cuestionamientos se encuentra claramente descrita en la historia de los procesos de fundición. Actualmente, se cuenta con un vasto registro histórico de dichos procesos, llegando inclusive a encontrarse procesos de fundición ferrosa que datan del año 1600 a.C.³² Para fines de este trabajo no nos remontaremos a tales procesos, sino únicamente a los que se ubican en nuestro contexto, y para ser más específicos, al proceso dominante de obtención de aleaciones ferrosas durante la época colonial³³: La fundición de hierros en hornos de cubilote (cupola furnace).

Los cubilotes son hornos de forma cilíndrica vertical que tienen una envoltura formada por acero recubierto en su interior por materiales refractarios, cuyo propósito es la obtención de hierro líquido a partir de otros materiales ferrosos sólidos y/o líquidos, como chatarras de hierro y acero, arrabios y minerales de hierro (óxidos)³⁴. Su funcionamiento es similar al de los altos hornos que se emplean en la actualidad, con la salvedad de que en aquella época el hierro que salía de este proceso era, en abrumadora mayoría, un producto final.

La estructura y funcionamiento de los hornos de cubilote se muestra en la Figura 1, siguiendo este último, un orden descendente.

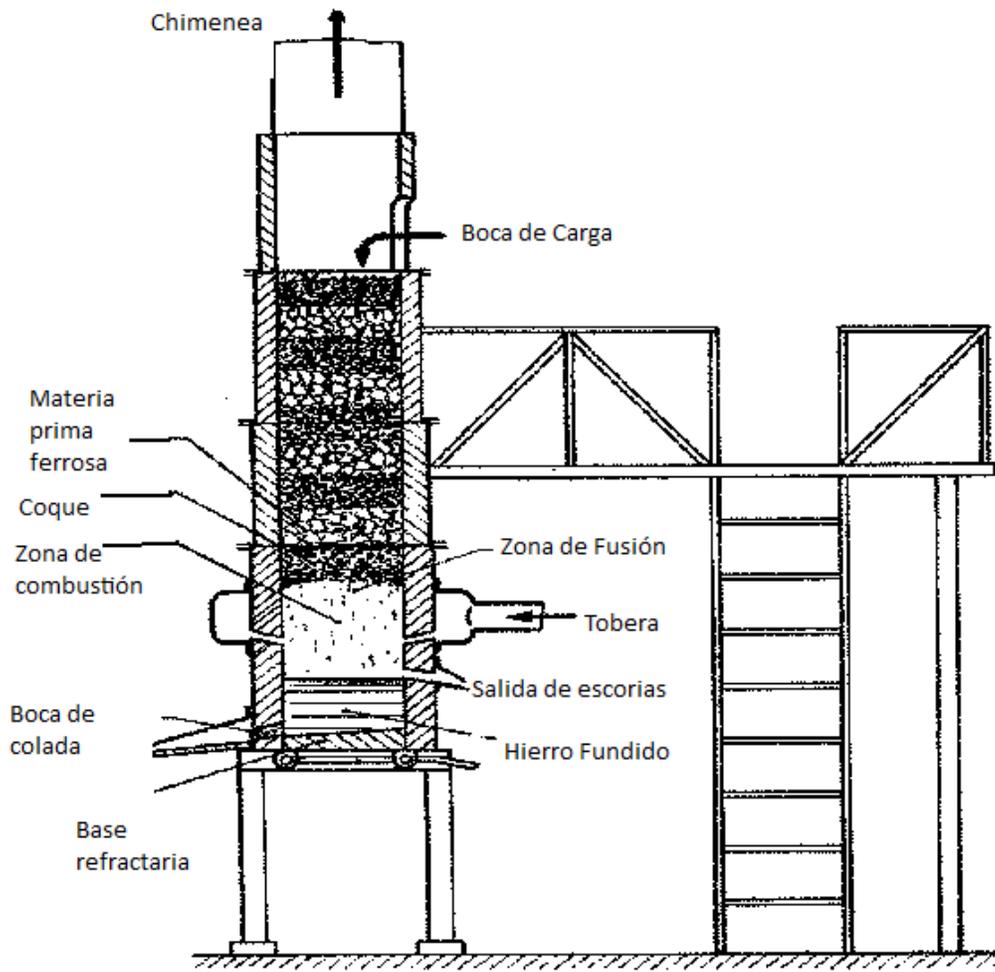


Fig. 1. Horno de cubilote

El horno de cubilote es alimentado con materiales ferrosos (óxidos, chatarras o arrabios), estos reaccionarán con el CO producido por la quema del coque conforme descienden y aumentan su temperatura, de esta manera se conseguirá un doble efecto reductor-fundidor que permite la alimentación de óxidos al horno. Esto ocurre mediante la siguiente reacción global:



El resultado final es la obtención de hierro líquido el cual se empleaba directamente para la producción de piezas terminadas, decisión que para la época actual constituiría un pésimo criterio metalúrgico (debido a la alta cantidad de impurezas y la alta concentración de elementos disueltos en el hierro); pero en el contexto investigado, está dentro de toda lógica tomándose en cuenta la inexistencia de procesos de refinación de hierro y por la poca exigencia en propiedades mecánicas que se requería tuvieran dichas piezas (en particular, las balas de cañón).

2.2 Hierro Gris

El término hierro gris es referido a las aleaciones ferrosas coladas que normalmente presentan una microestructura de hojuelas de grafito en una matriz ferrosa. Los hierros grises son en esencia aleaciones de Fe-C-Si que pueden contener otros elementos aleantes que modifiquen sus propiedades mecánicas, tales como manganeso, azufre y fósforo, entre otros³⁵.

Los efectos de dichos elementos aleantes son los siguientes:

El manganeso se disuelve en la ferrita y se combina con el carbono creando carburos, y con el azufre el sulfuro de manganeso MnS, lo que eleva la resistencia de la fundición y reduce su viscosidad. El Mn en la fundición neutraliza la influencia nociva del azufre. Un contenido de hasta 1.5% de Mn influye positivamente en las propiedades mecánicas del hierro gris.

El azufre se encuentra en sulfuros de hierro o en forma eutéctica con el mismo, el azufre reduce las propiedades mecánicas debido a la formación de un eutéctico frágil en los límites de grano. Es un elemento indeseable que regularmente se hace reaccionar con el Mn para eliminar su efecto nocivo.

El fósforo reduce la solubilidad del carbono en la fundición y la temperatura de transformación eutéctica. En contenidos superiores al 0.3% crea un eutéctico ternario de Fe₃P-Fe₃C-Fe que funde a 950°C llamado Esteadita. Con un contenido mayor a 0.6% de P la Esteadita se separa en forma de una red continua, dispuesta por los límites de grano. El fósforo eleva la fluidez, por eso su contenido en la fundición para piezas artísticas se eleva hasta el 1% o más.

2.3 Corrosión en hierros arqueológicos

La corrosión del hierro es complicada. Una gran variedad de óxidos y oxihidróxidos de hierro pueden formarse dependiendo del pH, la concentración de oxígeno, la concentración de cloruros, y de contaminantes presentes en el medio. Aunado a esto, los iones cloruro (Cl^-) presentes en el medio marino pueden introducirse en grietas o poros presentes en el material, provocando que el proceso de corrosión siga aún después de que el objeto es sustraído del medio marino (punto que se discutirá posteriormente).

Hasta ahora, la corrosión de este tipo de objetos arqueológicos de hierro en medios marinos ha sido estudiada con diferentes propósitos y algunos de ellos serán mencionados aquí. Por un lado, algunos autores^{1,2} consideran a los objetos arqueológicos como análogos para la estimación del comportamiento de la corrosión del hierro, particularmente para obtener valores promedio de velocidades de corrosión. Desafortunadamente, estos estudios rara vez contienen detalles acerca de los productos de corrosión. Por otro lado, otro tipo de estudios proporcionan información para prevenir la degradación después de que los objetos han sido sustraídos del medio agresivo y proponen técnicas de restauración. Éstos últimos han inspirado gran cantidad de estudios que promueven técnicas de restauración y predicción del tamaño original de las estructuras (antes de perder dimensiones debido a la corrosión).

Angelini y col.³ estudiaron un medio marino con altos contenidos de materia orgánica y carbonatos. Estos autores mostraron que la velocidad de corrosión de las muestras disminuye con el tiempo de inmersión (desde $0.035 \text{ g/dm}^2/\text{día}$ a los 30 días, hasta $0.028 \text{ g/dm}^2/\text{día}$ a los 120 días). Para completar esta información realizaron análisis de Difracción de Rayos X para identificar la composición de las capas de productos de corrosión.

Ellos reportaron la presencia de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) que es un oxihidróxido que contiene cloruro, magnetita (Fe_3O_4) y siderita (FeCO_3) en los productos de corrosión.

Misawa y col.⁴ realizaron pruebas para observar la evolución de óxidos y oxihidróxidos en diferentes condiciones de concentración de aireación en un mismo medio marino. Este estudio llevó a los autores a establecer un posible seguimiento de la evolución de óxidos y oxihidróxidos. Y observó que dependiendo de las condiciones de aireación se formaban diferentes fases: magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$)

2.4 Corrosión del hierro durante su permanencia en el medio marino: acumulación de cloruros

El hierro es usualmente cubierto por una delgada película de óxido. Cuando el hierro es expuesto a un electrolito acuoso, la película delgada de óxido no es siempre protectora, y el hierro puede corroerse. El hierro es oxidado a hierro (II) ó Fe^{2+} mediante la siguiente reacción:



Los iones de Fe^{2+} pueden oxidarse aún más hasta hierro (III) ó Fe^{3+} , esto de acuerdo a la siguiente reacción:



Estrictamente hablando, los iones en solución de Fe^{2+} y Fe^{3+} pueden tener moléculas de agua en contacto con ellos dando lugar a iones hexa-acuosos⁵ como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Por simplicidad, estos iones hidratados serán dejados de lado en el presente trabajo.

Debido a que la corrosión ocurre por una reacción de naturaleza electroquímica, esta debe contar con una reacción de reducción como contrapeso que ocurra en los sitios catódicos y que consuma los electrones

generados en la ecuación (1). Las reacciones de reducción comunes⁶ son la reducción de oxígeno:



ó



O bien la evolución de hidrógeno:



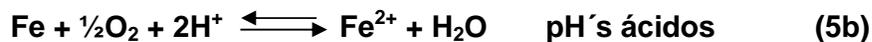
ó



La evolución de hidrógeno ocurre normalmente a pH's cercanos o menores a 4. Tomando esto como referencia, Turgoose⁶ argumenta que la reacción de reducción del oxígeno es la reacción catódica predominante durante el proceso de corrosión del hierro, resultando la siguiente reacción global:



ó



Cuando el hierro se encuentra sumergido, los sitios anódicos como los catódicos se hallan sobre la superficie del metal, los iones de Fe^{2+} pueden reaccionar directamente con los iones hidróxido (OH^-) para formar el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sólido y una pasivación (y un decremento en la velocidad de corrosión) puede ocurrir.

Ya que la corrosión continúa, los iones Fe^{2+} difunden fuera de la superficie anódica y pueden participar en reacciones secundarias. Esas reacciones secundarias son afectadas por las concentraciones de Fe^{2+} , O_2 y H^+ , y la presencia de otros aniones⁷. Si los niveles de oxígeno son bajos, los

relativamente estables compuestos de hierro (II), como el hidróxido de hierro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y el hidroxicloruro de hierro (II), $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pueden precipitar^{8,9}. Esto puede provocar una oxidación parcial de los iones Fe^{2+} y la aparición de compuestos mixtos de hierro (II) y hierro (III), conocidos como óxidos verdes, que posteriormente pueden incorporar aniones como cloruros o sulfatos en una estructura de morfología laminar^{9,10}.

Si los niveles de oxígeno son altos y el pH local está alrededor de 6 o menor, los iones Fe^{2+} permanecen en solución debido a que la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} es lenta en soluciones ácidas¹¹. Si los niveles de oxígeno son altos y el pH es superior a 6, cualquier $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitado es rápidamente oxidado e hidrolizado a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^{12,13}. Al mencionar niveles altos de oxígeno, estos se ven limitados a la máxima solubilidad de oxígeno en agua de mar, que equivale a 5.14 ml/L¹⁴. Con el tiempo el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puede transformarse en goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)¹⁵. Turgoose⁶ señala que, durante largos periodos de tiempo, los productos de corrosión del hierro forman en última instancia los compuestos termodinámicamente más estables; por ejemplo, magnetita (Fe_3O_4) a bajos niveles de oxígeno y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) en altos niveles de oxígeno.

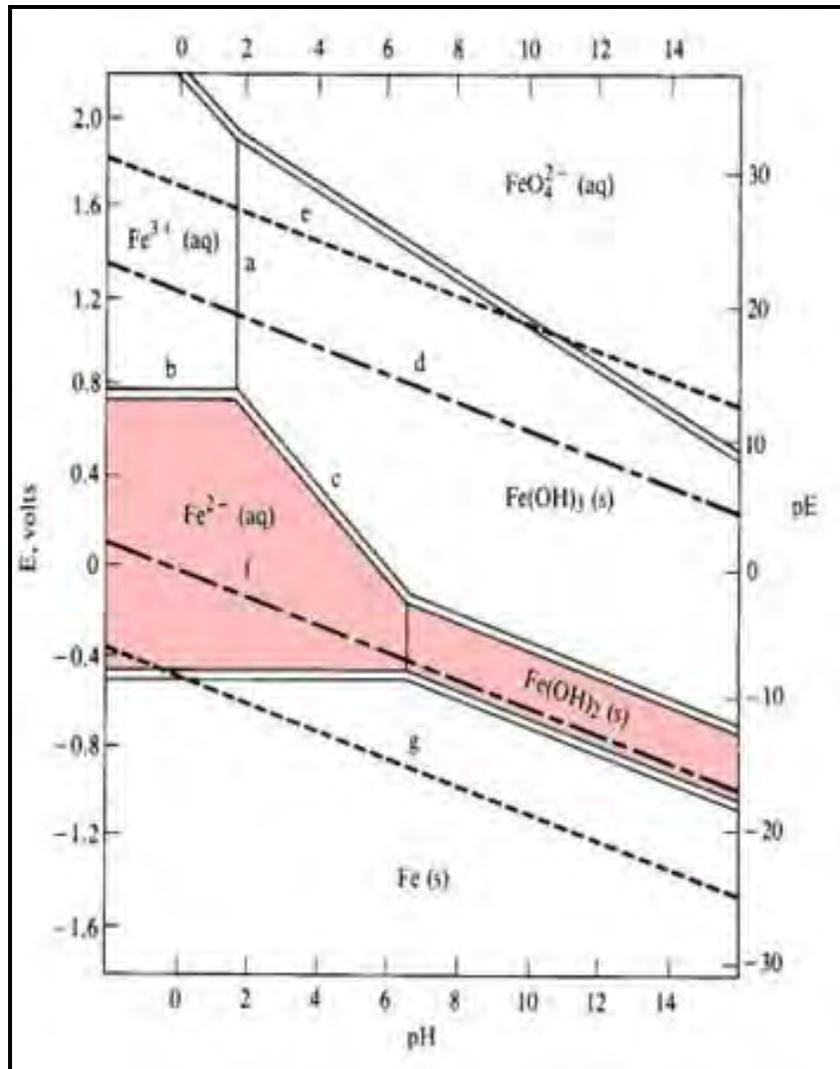


Diagrama E-pH del hierro⁴⁴

Así, el hierro sumergido se cubre con una capa de mayor espesor de óxidos con el transcurso tiempo (no importando si estos constituyen una capa pasiva químicamente o simplemente ocupen un lugar físico). Una implicación importante de esta acumulación de óxidos es que los lugares donde se realizan las reacciones anódicas y catódicas quedan separados (la reacción catódica toma lugar ahora en las periferias eléctricamente conductoras del material, usualmente magnetita, y la reacción anódica permanece en la superficie del metal), por tanto la velocidad de corrosión se ve disminuida¹⁶. Esta separación es ilustrada en la Figura 2.

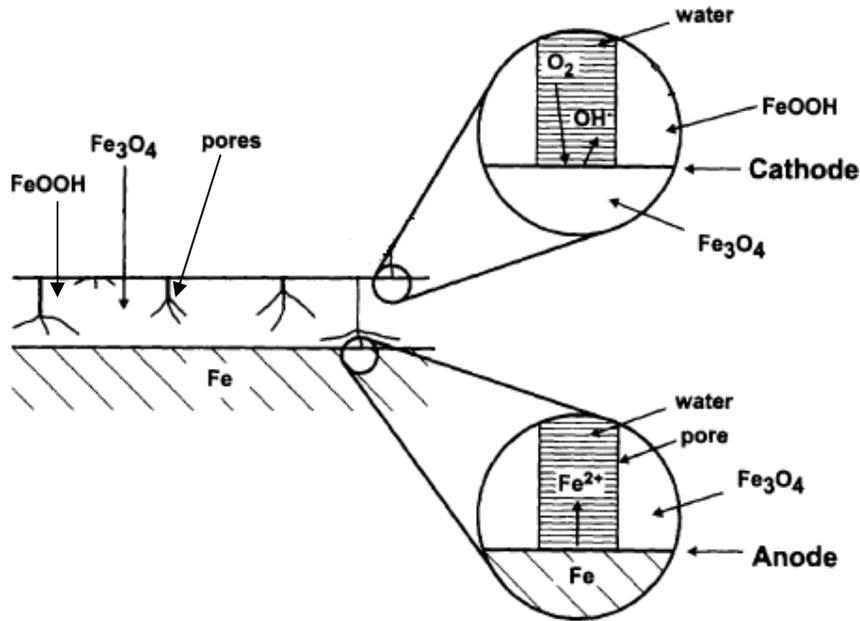


Fig. 2. Muestra la separación de las regiones catódica y anódica en el hierro sumergido²⁷. El cátodo se encuentra en la interfase entre el medio y los óxidos de hierro conductores (típicamente magnetita), la reacción catódica es la reducción del oxígeno disuelto en el agua (Reacs. 3a y 3b). El ánodo se encuentra en la superficie del metal, la reacción anódica es la de oxidación del hierro (Reac. 1).

Como resultado del aislamiento de la región anódica, la acidez y la concentración de cloruros aumentan, y los poros existentes en los productos de corrosión adyacentes al núcleo anódico de hierro son llenados con solución ácida de cloruro de hierro (II). La acidificación de la región anódica surge de la hidrólisis de los iones de hierro (II) ya que reaccionan con el agua formando los iones $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y H^+ en solución:



Mientras ocurre el proceso de corrosión del hierro produciendo iones Fe^{2+} , los iones cloruro (Cl^-) migran y se concentran en la interfase donde ocurre dicha corrosión, y la acidez puede ser determinada en gran medida por la concentración de iones Fe^{2+} . North¹⁷ ha demostrado el incremento de la concentración de iones Cl^- y H^+ en la región anódica mediante experimentos de laboratorio modelando corrosión en medios marinos. Aunado a esto, determinó

que en este tipo de regiones en las cuales se encuentran soluciones concentradas de FeCl_2 (aprox. 4.25M) el pH encontrado es alrededor de 4.

Un modelo propuesto por Turgoose^{6,18} es en muchas maneras similar al propuesto para describir corrosión por crevices o corrosión por picaduras en hierro expuesto a soluciones que contienen cloruros (los crevices son a menudo considerados grandes picaduras). Todo el oxígeno presente en el crevice (o picadura) es agotado conforme el hierro se corroe. La difusión de más oxígeno en el crevice es limitada debido a que puede existir una barrera, como una capa de corrosión, que limita el intercambio entre el seno de la solución y el electrolito local. Una celda de aireación diferencial opera ahora en la región con el suministro de oxígeno restringido (interior del crevice) y esta región se vuelve anódica en relación al área expuesta al oxígeno. De esta manera la acidificación local continúa ocurriendo mediante hidrólisis de iones Fe^{2+} y los iones Cl^- siguen difundiendo hacia esa región como compensadores de carga.

Ahora bien, cuando existen condiciones de corrosión por crevice o corrosión por picaduras la reacción anódica se acelera; los iones H^+ y Cl^- aceleran la disolución anódica del hierro que a su vez incrementa la concentración de iones H^+ (vía hidrólisis) y Cl^- (vía migración), esta disolución del hierro es un proceso autocatalítico¹⁹, presumiblemente debido a que los iones H^+ son uno de los productos de la reacción anódica.

Además, en los procesos de corrosión por crevice o por picaduras, la reducción de oxígeno y la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} no ocurren, debido a que la solubilidad de oxígeno en soluciones concentradas es virtualmente cero.

Como ya se dijo, la acumulación de solución ácida de FeCl_2 en la proximidad de la superficie del hierro sumergido provee condiciones similares a las existentes en un crevice o en una picadura. En ambos casos, puesto que el proceso de corrosión es electroquímico, las velocidades anódica y catódica deben ser las mismas. La velocidad de corrosión del hierro es usualmente controlada por el proceso catódico ya que la reacción anódica es rápida^{20,21}.

Si el oxígeno se encuentra disponible y es capaz de alcanzar la capa conductora de óxido (magnetita), todo el hierro metálico puede ser convertido en óxido.

Pero es más probable que la corrosión se mitigue por la falta de oxígeno, las características del medio y las capas de óxido restringirán el alcance del oxígeno hacia las zonas conductoras donde se realiza la reacción catódica.

2.5 Corrosión de hierro en aire, posterior a su sustracción del medio marino

De acuerdo al modelo de corrosión de hierro arqueológico de Turgoose^{6,18}, los poros presentes en las capas de productos de corrosión se llenan con solución ácida de FeCl₂ (dicha solución contiene iones Fe²⁺, Fe(OH)⁺, H⁺ y son balanceados en carga por iones Cl⁻). Cuando el hierro es sustraído del medio marino y éste comienza a secarse, la solución ácida se concentra y las capas de productos de corrosión se quiebran²² y el oxígeno es ahora disponible. El súbito suministro de oxígeno rápidamente oxida los iones Fe²⁺ en solución. Turgoose^{6,18,23} describe esta reacción como una oxidación e hidrólisis descrita por:

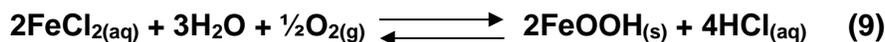


Los hidróxidos de hierro sólidos (FeOOH), comúnmente llamados oxihidróxidos, precipitan y la solución se vuelve más ácida. Un efecto importante de esta solución ácida es su capacidad para corroer el hierro metálico restante (vía la reacción (5b)).

2.6 Influencia de los iones cloruro

En la reacción (7), la generación de hidrógeno es causante de que continúe la corrosión del hierro. Lo anterior es importante, sin embargo, debemos considerar al anión responsable del balance de carga con los iones Fe²⁺ y H⁺. Como se mencionó anteriormente, los iones Cl⁻ son el anión predominante en las estructuras de hierro recién sustraídas del medio marino. Una manera conveniente de examinar el papel de los iones Cl⁻ es en términos de un ciclo de

corrosión que incluye a los iones Cl^- . Ese ciclo de corrosión, es el propuesto por Askey y col.²⁴, el cual se realizó en hierro contaminado por HCl, el cual es:



Los autores han llamado a este par de reacciones “ciclo de regeneración ácida”, debido a que el HCl consumido por la reacción (8) es generado por la reacción (9). Escrito de esta manera, el ciclo de corrosión sugiere que los iones Cl^- tiene un rol directo en la corrosión.

Turgoose^{6,23}, por otro lado, sugiere que los iones Cl^- tienen solamente un rol indirecto incrementando la conductividad del electrolito y, debido a que el FeCl_2 es higroscópico, provee la humedad esencial para que se realicen las reacciones electroquímicas. Este punto de vista puede ser apreciado mediante las siguientes reacciones:



El ion Cl^- no está implicado directamente en las reacciones electroquímicas, sino que está presente solo balanceando las cargas en las reacciones.

Hoy se sabe que los iones cloruro aceleran el fenómeno de corrosión del hierro²⁵; este interfiere con el establecimiento y mantenimiento de las películas pasivas en el hierro, debido a su alta densidad de carga, su capacidad para formar especies solubles y su capacidad de entrar a las películas de óxido. Trautenberg y Foley²⁶ mostraron que los iones Cl^- afectan la velocidad de la reacción anódica del hierro. Ellos midieron un incremento en la velocidad de la reacción anódica proporcional al incremento en la concentración de iones Cl^- , manteniendo constantes otros factores (como el pH). Este efecto se ha explicado a través de la propuesta de formación de cloruros complejos²⁷ de hierro (II), tales como FeCl^+ y más generalmente $[\text{Fe}(\text{OH})_m\text{Cl}_n]^{(2-m-n)+}$. Así que

tal vez, el $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ no solamente se divide en iones Fe^{2+} y en iones Cl^- como indican las reacciones (10) y (11). Además de afectar la reacción anódica, los iones Cl^- afectan la velocidad de disolución de la película protectora de óxidos. Virtanen y col.²⁸ han reportado un incremento en la velocidad de disolución de las películas protectoras correspondiente a un aumento en la concentración de cloruros.

Pero aunque la participación de los iones Cl^- sea directa (reacciones (8) y (9)) o indirecta (reacciones (10) y (11)), el punto crucial es que los iones cloruro son capaces de formar una sal soluble con el hierro, y esta solubilidad es la que permite que el ciclo proceda. Si la sal formada fuera insoluble, esta precipitaría y el ciclo se rompería.

El ciclo de corrosión (reacciones (8) y (9)) es posible siempre que haya libre acceso de oxígeno a la superficie del hierro contaminado con la solución ácida que contiene iones Cl^- . Esta regeneración ácida explica porqué las piezas de hierro sustraídas se deterioran rápidamente al ser expuestas al aire. No obstante, aunque el ciclo de corrosión provoca la aparición de los oxihidróxidos (FeOOH), estos también podrían restringir el libre acceso de oxígeno a la superficie metálica lo cual disminuiría la velocidad de corrosión.

2.7 Formación de oxihidróxidos de hierro

La oxidación de los iones Fe^{2+} en solución (reacción (7)) lleva a la precipitación de oxihidróxidos sólidos que pueden presentar diversas morfologías. La goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) es el más estable termodinámicamente. La lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) es otra forma común; es menos estable que la goetita pero es a menudo encontrada en hierro expuesto a la intemperie o en hierro bajo rápida oxidación²⁹. Una tercera forma es la akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), la cual es difícil de encontrar en la naturaleza pero ha sido detectada en hierro arqueológico no tratado expuesto al aire; aunque no es evidente por su fórmula química, esta estructura es estabilizada por los iones Cl^- ³⁰.

La precipitación de oxihidróxidos sólidos daña la capa de óxidos. La akaganeita es usualmente culpable de que los objetos de hierro se rompan después de su sustracción³¹; pero se pueden formar otros hidróxidos a partir de la solución ácida de FeCl₂ dependiendo de las condiciones de oxígeno disponible y concentración de cloruros. Recientemente Refait y Genin^{1,10} han estudiado la formación y oxidación de óxidos verdes intermedios a partir de una solución cercana a la neutralidad de FeCl₂ y han determinado sus productos finales. Ellos detectaron akaganeita únicamente en altas concentraciones de cloruros (de 1 a 2.6M), pero ellos encontraron lepidocrocita, goetita y magnetita a bajas concentraciones de cloruros. Esto demuestra que la goetita (α -FeOOH) y la lepidocrocita (γ -FeOOH) pueden formarse a partir de soluciones ácidas de FeCl₂ y por lo tanto pueden dañar a los objetos de hierro después de su sustracción del medio marino.

El incremento en volumen debido a la aparición de cualquiera de los 3 citados oxihidróxidos (ya sea debajo o dentro de las capas de productos de corrosión) causa tensiones, grietas, quiebres y por lo tanto, daño al material; quien a su vez permite el fácil acceso de oxígeno y humedad, lo cual propicia un incremento en la velocidad de corrosión.

Los volúmenes ocupados por una mol de cada uno de los oxihidróxidos se muestran en la siguiente tabla:

Oxihidróxido	Volumen/mol (cm ³ /mol)
Goetita (α -FeOOH)	21
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	22
Akaganeita (β -FeOOH)	25

Tabla 1. Muestra el volumen que ocupa 1 mol de los distintos hidróxidos formados a partir de la solución de FeCl₂. Estos volúmenes son cerca de 3 veces el volumen ocupado por una mol de hierro.

3. Documentación de las muestras disponibles

Para la realización del presente trabajo se contó con 3 piezas de carácter arqueológico sustraídas del mar circundante a la fortaleza de San Juan de Ulúa y 2 muestras de agua de mar; una procedente de San Juan de Ulúa (muestra 1) y otra tomada de la Bahía de Acapulco (muestra 2).

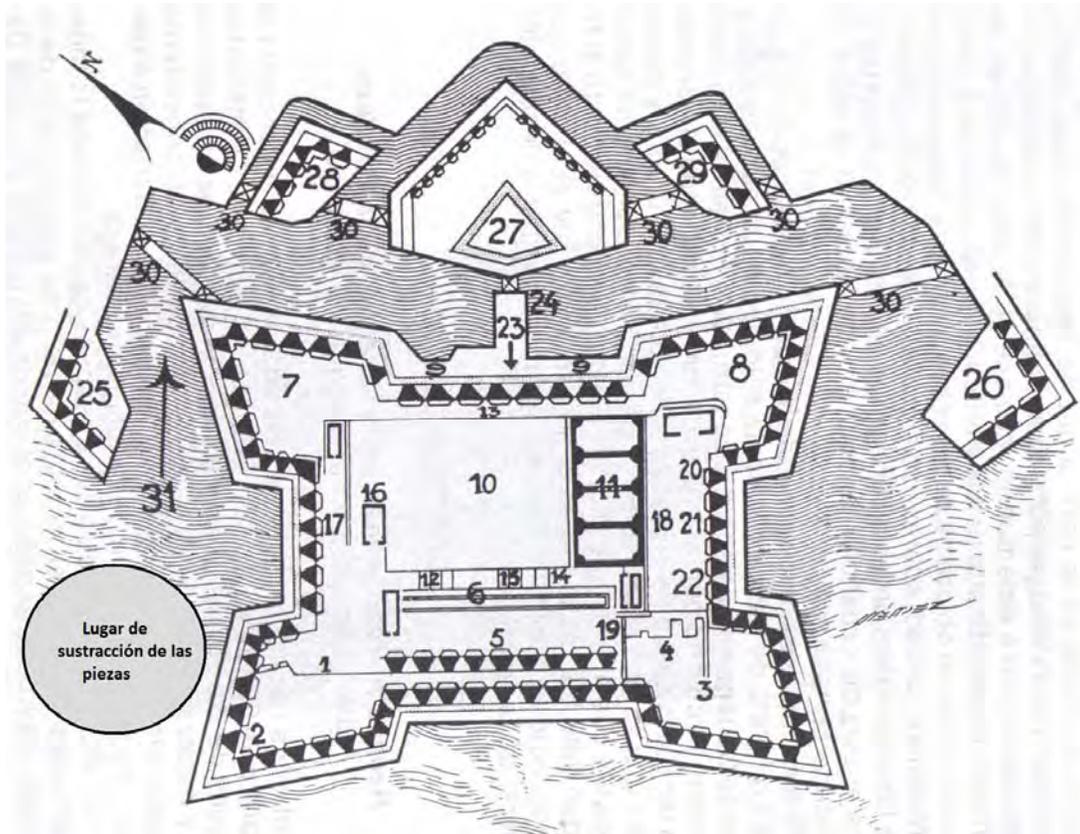


Fig. 3. Mapa de la Fortaleza de San Juan de Ulúa

Las piezas anteriormente mencionadas son documentadas en nombre (dado desde el lugar de procedencia de la pieza), apariencia y dimensiones; así mismo se hicieron observaciones especiales en los casos pertinentes.

3.1 *Balita**



Imagen 3.1.1

Se muestra el estado avanzado de corrosión de la balita, así como agrietamientos considerables.



Imagen 3.1.2

Vista de la balita en la cual se observa el desprendimiento de una sección de la misma, mostrando la profundidad de los productos de corrosión.



Imagen 3.1.3

Vista de la sección descubierta por el desprendimiento de material, se aprecia claramente el centro hueco que posee la balita.

*Nota: La pieza fue nombrada balita en el lugar de procedencia (San Juan de Ulúa).



Imagen 3.1.4

Medición del diámetro de la balita, se aprecia que el diámetro actual de la balita es de aproximadamente 10 centímetros (10.24cm con calibrador)



Imagen 3.1.5

Medición del espesor de la capa de productos de corrosión, el valor aproximado de esta es de 1.2 centímetros.

3.2 Núcleo de bala



Imagen 3.2.1

La imagen muestra el núcleo de bala, revelando su superficie completamente oxidada.



Imagen 3.2.2

Imagen que muestra otra parte de la superficie de la pieza.



Imagen 3.2.3

Núcleo de bala con una regla como referencia de dimensiones, se observa que la pieza posee un diámetro de aproximadamente 5 centímetros (4.86cm con calibrador)

3.3 Laja de metal



Imagen 3.3.1

Se muestra una de las caras de la laja de metal cubierta por productos de corrosión.



Imagen 3.3.2

La otra cara de la laja, mostrando productos de corrosión de menor espesor



Imagen 3.3.3

Sección lateral de la laja, revela que la laja está compuesta completamente por productos de corrosión

4. Objetivos

- Determinar las características del metal con el cual se fabricaron las piezas arqueológicas:
 - Método de fabricación
 - Composición química e influencia de los elementos aleantes
 - Microestructura
 - Presencia de inclusiones o impurezas

- Caracterizar el medio en el cual se hallaban sumergidas las piezas (agua de mar):
 - pH
 - Conductividad
 - Concentración de cloruros

- Realizar una caracterización de la capa de productos de corrosión formados en las piezas, con el fin de relacionar las características del metal y del medio, con la formación y desarrollo de dichos productos.

- Obtener una reseña histórica de las piezas arqueológicas, desde su proceso de fabricación hasta su estado actual.

5. Desarrollo Experimental

El diseño de la parte experimental del presente trabajo consta de 3 partes, cada una de dichas partes va enfocada a uno de los objetivos generales propuestos en la tesis; y de acuerdo a su naturaleza y fundamentos experimentales se dividen en 3 tipos de pruebas:

- **Pruebas Metalúrgicas**
- **Pruebas Analíticas**
- **Pruebas Electroquímicas**

Cabe mencionar que, en el caso de las pruebas metalúrgicas y electroquímicas, éstas fueron realizadas sólo sobre la pieza 3.2 Núcleo de bala, debido a que es la única pieza que posee aún material metálico sano en su interior (necesario para dichos ensayos). Dicha pieza fue seccionada con previa autorización para tener acceso a la zona metálica.

5.1 Pruebas Metalúrgicas

5.1.1 Análisis químico mediante Espectrometría de Chispa.

Con el fin de determinar la composición química de la pieza arqueológica (3.2 Núcleo de Bala), se recurrió a realizar un análisis químico mediante espectrometría de chispa; esta prueba es comúnmente realizada a piezas metálicas conductoras y en nuestras instalaciones es común la aplicación de dicho ensayo a muestras metálicas obtenidas por colada.

La prueba consiste en crear un arco eléctrico a través de la pieza, esto calienta y excita a los átomos, los cuales a su vez, emiten luz en diversas longitudes de onda que pueden ser detectadas mediante métodos espectroscópicos comunes. La información que provee el análisis químico, junto con el método de fabricación ya conocido y descrito en el capítulo 2.1, nos ayudará a predecir la microestructura y propiedades que la pieza deberá tener.

La realización de dicha prueba estuvo a cargo del M. en I. Adrián Amaro Villeda y colaboradores, teniendo lugar en el espectroscopio de chispa disponible en el laboratorio de Arenas, Edificio D, Facultad de Química.

Dicha prueba fue realizada por quintuplicado, sobre diversas superficies en la pieza seccionada, garantizando así la obtención de una composición química promedio de la misma.



Espectrómetro de chispa disponible en el edificio D-

5.1.2 Metalografía Óptica

Aunado al análisis químico, la caracterización metalúrgica de las piezas arqueológicas (o la pieza, para ser más específico) requirió la realización de un ensayo metalográfico.

La finalidad de realizar un ensayo metalográfico es obtener toda la información que la microestructura del material nos puede mostrar, corroborando así la reseña histórica del material que se obtiene de la literatura y del análisis químico, así como una realizar una posible predicción de sus propiedades mecánicas. El ensayo metalográfico de la pieza (3.2 Núcleo de bala) fue realizado en las instalaciones del Edificio D de la Facultad de Química,

Laboratorios de Metalografía y Metalografía Especial, siguiendo la siguiente metodología:

- ✓ Corte con segueta de arco
- ✓ Desbaste con lija 80
- ✓ Pulido Grueso con lijas 240, 320, 400 y 600
- ✓ Pulido Intermedio con paño, empleando alúmina de tamaño $0.3\mu\text{m}$ como agente abrasivo
- ✓ Pulido Fino con paño, empleando alúmina de tamaño $0.1\mu\text{m}$ como agente abrasivo
- ✓ Ataque químico con Nital 3 durante 10 segundos
- ✓ Observación y adquisición de imágenes en microscopio metalográfico

La metalografía fue realizada sobre la superficie del diámetro mayor de la pieza, teniendo así la mayor superficie posible para apreciar la microestructura. Como adición a la caracterización de la pieza, se realizó una observación en microscopio metalográfico, de la capa de productos de corrosión que presenta el núcleo de bala. Las imágenes que se obtengan serán comparadas con algunas ilustraciones halladas en la literatura con el fin de caracterizar (de manera breve) la capa de productos de corrosión así como la ubicación de los compuestos presentes en ella.

5.2 Pruebas Analíticas

5.2.1 Medición de pH y Conductividad

Para llevar a cabo la caracterización del electrolito, se recurrió a mediciones de pH y conductividad de las 2 muestras de agua. Para esto se empleó el conductímetro-pHmetro disponible en el Laboratorio de Corrosión.

La metodología de medición es simple, basta con introducir la punta de un electrodo (especialmente diseñado para la medición) en la muestra de agua y esperar a que el equipo proporcione los resultados en pantalla.

Dichas pruebas se realizaron por triplicado para cada muestra de agua de mar, obteniendo un valor promedio de pH y conductividad, realizando un lavado del equipo con agua destilada entre medidas.

5.2.2 Argentometría por el Método de Mohr

Para la determinación de cloruros se emplea la técnica analítica denominada Argentometría por el método de Mohr, siguiendo la norma mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001: Determinación de cloruros totales en aguas naturales y residuales.

La determinación de cloruros por este método³⁷ se basa en una valoración con nitrato de plata (AgNO_3) utilizando como indicador al cromato de potasio (K_2CrO_4). La plata reacciona con los cloruros formando un precipitado blanco insoluble de cloruro de plata, como se describe a continuación:



A dicha reacción se le denomina, reacción de valoración. Ésta expresa el contenido de cloruros en términos de cloruro de sodio (NaCl), ya que se conoce que cerca del 80% de los cloruros presentes en el agua de mar se encuentran asociados al sodio³⁶.

Posteriormente, en las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, comienza la precipitación del cromato de plata, la cual puede identificarse por el cambio de color de la solución a anaranjado-rojizo mediante la siguiente reacción:



A la reacción anterior se le conoce como reacción indicadora, al realizarse esta reacción se da por concluida la prueba.

Así mismo, esta prueba requiere una medición adicional de cloruros (valoración) al agua con el que se preparan las soluciones, con el fin de disminuir el error por adición deliberada de cloruros. Tomando en cuenta en cuenta la alta concentración esperada de cloruros en el agua de mar y la mínima cantidad de cloruros presentes en el agua destilada comercial (aproximadamente 0.005 mg/L)³⁸, este factor será descartado.

La concentración de cloruros mediante esta norma es calculada mediante la siguiente expresión:

$$\left[Cl^{-} \left(\frac{mg}{L} \right) \right] = \frac{\left[(A[ml] - B[ml]) * N \left[\frac{eq}{L} \right] * \left(\frac{1mol_{Cl^{-}}}{1eq} \right) \left(\frac{34.45g}{1mol_{Cl^{-}}} \right) \left(\frac{1000mg}{1g} \right) \right]}{mL_{muestra}} * 100$$

(14)

Donde:

A son los mL de disolución de AgNO₃ gastados en la valoración de la muestra

B son los mL de disolución de AgNO₃ gastados en la valoración del agua destilada

N es la normalidad de la disolución de AgNO₃ (0.014N de acuerdo a la norma)

Por lo tanto, atendiendo a la simplificación que desprecia la cantidad de cloruros en el agua destilada, la expresión se reduce a la siguiente:

$$\left[Cl^{-} \left(\frac{mg}{L} \right) \right] = \frac{\left[A[ml] * N \left[\frac{eq}{L} \right] * 35,450 \left[\frac{mg}{eq} \right] \right]}{mL_{muestra}} * 100 \quad (15)$$

Para simplificar más aún, las muestras se emplearon en volúmenes de 100mL, atendiendo la recomendación de la norma, por lo cual la expresión final empleada para el cálculo de la concentración de cloruros en las muestras de agua de mar fue la siguiente:

$$\left[Cl^{-} \left(\frac{mg}{L} \right) \right] = A[ml] * N \left[\frac{eq}{L} \right] * 35,450 \left[\frac{mg}{eq} \right] \quad (16)$$

Esta prueba se realizó por triplicado para ambas muestras de agua de mar, obteniendo así un valor promedio de concentración de cloruros.

5.2.3 Difracción de Rayos X

La finalidad de este ensayo es la identificación de los productos de corrosión formados en las piezas, distinguiéndolos no sólo por su composición química sino también por su estructura cristalina. Este último punto resulta la clave de la elección de este método durante la realización del presente trabajo, ya que se requiere la distinción cristalina de óxidos y oxihidróxidos de hierro.

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama de la muestra problema con uno de los coleccionados.

Las pruebas de Difracción de Rayos X presentes en subsecuentes capítulos fueron realizadas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), ubicada en Posgrado del Edificio B de la Facultad de Química, siendo la analista la Q. I. Cecilia Salcedo.

Este método exige que las muestras se encuentren físicamente como un polvo fino, lo cual se consigue moliendo las mismas en un mortero de agatha para evitar su contaminación; este proceso de molienda fue aplicado a cada una de las muestras analizadas en el presente trabajo, las cuales se denotan a continuación con la nomenclatura con la cual fueron analizadas:

Nombre de la muestra	Tomado de la pieza	Ubicación en la pieza
7129	3.1 Balita	Superficie externa
7130	3.1 Balita	Superficie interna
7131	3.3 Laja de metal	Superficie externa
7132	3.3 Laja de metal	Superficie interna
7133	3.2 Núcleo de bala	Protuberancia
7134	3.2 Núcleo de bala	Superficie marrón oscuro
7135	3.3 Núcleo de bala	Depresión

Tabla 2. Notación de las muestras analizadas por Difracción de Rayos X, así como descripción de su origen en las muestras arqueológicas.

Dichas muestras fueron analizadas e interpretadas dentro de las instalaciones de la USAI, empleando condiciones técnicas determinadas por la Q. I. Cecilia Salcedo.

Cabe mencionar, que el análisis de difracción de rayos X corresponde al tercer objetivo general, pero dadas sus características analíticas se incluyó en el presente subcapítulo; por lo cual su ubicación en la presentación de resultados podría no coincidir con su ubicación en la metodología experimental.

5.3 Pruebas Electroquímicas

Para la realización de estas pruebas se empleó, como se había mencionado antes, la pieza 3.2 Núcleo de bala. Esta ya había sido seccionada para la realización de los ensayos metalúrgicos, por lo cual se realizaron nuevos cortes con segueta de arco para realizar estos ensayos; esto con el fin de facilitar la realización de estas pruebas con los equipos disponibles (específicamente, con las celdas).

Resulta imprescindible aclarar que dichas secciones superficiales fueron lijadas entre prueba y prueba con el fin de eliminar todo rastro de productos de corrosión ocasionado por pruebas anteriores. Este lijado se realizó con lijas 240, 320, 400 y 600, de manera idéntica entre cada prueba para evitar diferencias en las superficies usadas. Con lo cual es posible aseverar que las superficies empleadas para cada prueba electroquímica eran para fines prácticos “nuevas”.

Como generalidad de todas las pruebas electroquímicas empleadas, cada una de ellas se realizó por triplicado, el electrolito empleado en todos los casos fue agua de mar de la muestra 2 (debido a que se dispone de muy poco volumen de la muestra 1); dicho esto, la validez de los resultados para los objetivos perseguidos, se verá afectada por el grado de similitud entre las muestras de agua, el cual se espera sea alto.

La finalidad de los ensayos electroquímicos es obtener una tendencia en lo que se refiere a las velocidades de corrosión de las piezas, así como la determinación de posibles formaciones de productos de corrosión en la fase inicial de inmersión de la pieza.

Los ensayos electroquímicos aplicados son los que se relatan a continuación y el orden en que se presentan no es casual.

5.3.1 Resistencia a la Polarización

Se empleó la técnica de Resistencia a la Polarización en primer término debido a que su característica principal es ser una prueba de bajo campo, lo cual garantiza una perturbación mínima del sistema; esto resulta importante tomando en cuenta que se dispone únicamente de una pieza para realizar los ensayos electroquímicos, y la pérdida de material resulta un aspecto de suma importancia en el diseño de la metodología experimental.

Las pruebas de resistencia a la polarización se realizaron de acuerdo a la norma ASTM G 59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica"³⁹; los detalles de dicha norma son ampliamente disponibles en la literatura, por lo cual se dejarán de lado éstos para evitar proporcionar información ya muy explicada.

Cabe mencionar que en esta parte de la experimentación la velocidad de barrido podría tener efecto en los resultados obtenidos de la R_p , por lo cual sería conveniente realizar dicha prueba con diferentes velocidades de barrido para obtener una R_p real; desafortunadamente no se dispone de gran cantidad de muestra metálica (al ser de carácter arqueológico) ni de electrolito, por lo cual la posibilidad de analizar dicho efecto no será contemplada en el presente trabajo, motivo por el cual se recurre a la velocidad de barrido especificada en norma.

Hasta esta parte de la metodología, solamente se dispone de los valores de R_p proporcionados por la técnica. Estos serán empleados posteriormente para el cálculo de las i_{corr} mediante la ecuación de Stern and Geary, la cual nos dice que:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

$$B = \frac{b_a * b_c}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad (18)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente, en su valor absoluto. Por lo cual, para la realización de dichos cálculos se requiere la determinación de las pendientes anódica y catódica mediante la realización de otra prueba electroquímica llamada *Curvas de Polarización*.

5.3.2 *Curvas de Polarización*

Se realizaron curvas de polarización catódicas (3) y anódicas (3) por separado, de manera potenciodinámica empleando un Gill AC ACM Instruments bajo la siguiente metodología.

5.3.2.1 *Curvas de Polarización Catódicas*

- ✓ Se toma el potencial de corrosión después de 10 minutos (tiempo aproximado para la estabilización del potencial de acuerdo a previas observaciones)
- ✓ Se desplaza el potencial hasta un valor 600mV más negativo que el potencial de reposo
- ✓ Se realiza un barrido desde el valor de potencial al que se desplazó el sistema en el punto anterior, hasta el potencial de reposo; esto a una velocidad de barrido de 1mV/segundo.
- ✓ Se grafican los datos obtenidos de potencial y corriente en un diagrama E_{ENH} vs $\log i$
- ✓ Se determina la pendiente catódica

5.3.2.2 *Curvas de Polarización Anódicas*

- ✓ Se toma el potencial de corrosión después de 10 minutos (mismo criterio)
- ✓ Se realiza un barrido desde el valor del potencial de reposo hasta un valor de potencial 1V más positivo que éste. Esto a una velocidad de barrido de 1mV/segundo.

-
- ✓ Se grafican los datos obtenidos de potencial y corriente en un diagrama E_{ENH} vs $\log i$
 - ✓ Se determina la pendiente anódica

El criterio mediante el cual se eligió la velocidad de barrido es similar al empleado en las pruebas de resistencia a la polarización. La cantidad de muestra metálica y de electrolito disponibles para la realización de los ensayos electroquímicos presenta limitaciones, condición por la cual se optó por emplear valores de velocidad de barrido recomendados en normas; lo que lleva a interpretar los resultados obtenidos con ciertas reservas

Conocidas ambas pendientes, la ecuación de Stern y Geary es utilizable, por lo cual los valores de i_{corr} son ahora conocidos. Ahora bien, conociendo los valores de i_{corr} , se puede llegar fácilmente a valores de velocidad de corrosión.

5.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para concluir los ensayos electroquímicos, se empleó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Las pruebas se realizaron en un Gill AC ACM Instruments y las condiciones técnicas utilizadas son las siguientes:

- ✓ Tiempo de estabilización del potencial de reposo igual 10 minutos
- ✓ Barrido de frecuencias desde 10,000Hz hasta 0.01Hz
- ✓ Amplitud de 10mV

Concluido el ensayo se procedió a graficar los datos obtenidos en un diagrama de Nyquist, para fines del presente trabajo los diagramas de Bode fueron omitidos.

Como es bien sabido, la técnica de EIS proporciona gran cantidad de información, pero para los propósitos particulares solamente se desea obtener valores de Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), que está representada en el diagrama de Nyquist de la siguiente manera:

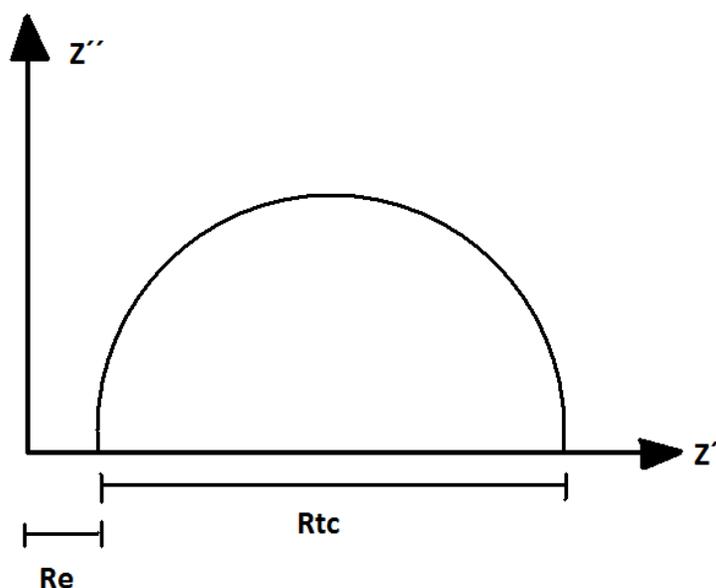


Fig. 4. Representación idealizada de un diagrama de Nyquist para un proceso electroquímico simple.

Con la obtención de los valores de R_{tc} , se procedió a calcular la magnitud de las i_{corr} mediante las siguientes ecuaciones:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}} \quad (19)$$

$$B = \frac{b_a * b_c}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad (18)$$

La ecuación (18) es la misma que anteriormente se utilizó en los cálculos correspondientes a la técnica de *Resistencia a la Polarización*; así como los valores de las pendientes anódica y catódica son los mismos obtenidos en la técnica de *Curvas de Polarización*.

5.4 Cálculo de las velocidades de corrosión a partir de las i_{corr}

El cálculo de las velocidades de corrosión a partir de las i_{corr} es ciertamente solo un conjunto de cambios de unidades. Con el fin de evitar repetir cálculos en la presentación de resultados, los factores de conversión empleados se muestran a continuación:

$$i_{corr} \left[\frac{A}{cm^2} \right] \left(\frac{1c}{1A * s} \right) \left(\frac{1eq}{96500c} \right) \left(\frac{1mol_{Fe}}{2eq} \right) \left(\frac{55.84g}{1mol_{Fe}} \right) \left(\frac{1cm^3_{Fe}}{7.86g} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{24h}{1día} \right) \left(\frac{365días}{1año} \right) \left(\frac{10mm}{1cm} \right) =$$

$$V_{corr} \left[\frac{mm}{año} \right]$$

A este conjunto de intercambio de unidades, lo abreviaremos como F' .

6. Resultados y Discusión

6.1 Pruebas Metalúrgicas

6.1.1 Análisis Químico

El análisis químico realizado arrojó los siguientes resultados de composición química promedio:

Elemento	% en la muestra
C	5.4
Si	1.675
Mn	0.673
P	1.222
S	0.3
Fe	Bal

Tabla 3. Composición química promedio de la pieza 3.2 Núcleo de bala, solo se contemplan los elementos distintivos de las fundiciones de hierro, la presencia de otros elementos se halla en niveles de trazas.

La composición química tiene diversos puntos a discutir:

En general, los elementos aleantes se encuentran en grandes cantidades (mayores a las empleadas en hierros comerciales en la actualidad), lo cual es explicable teniendo en cuenta que en el siglo XVIII y XIX no se contaba con técnicas avanzadas de refinación de hierro y acero. Por esta razón, como se ha encontrado en la literatura³⁴, se sabe que el hierro empleado para la fabricación de piezas era el obtenido directamente del proceso de fusión (hornos de

cubilote), el cual estaba en contacto con grandes cantidades de estos elementos aleantes, sobre todo los presentes en el coque (C, Si, P, S).

El contenido de dichos elementos aleantes tiene implicaciones particulares, que definen las características de solidificación, microestructura y por tanto las propiedades (mecánicas, entre otras) que tiene la pieza. Una perspectiva particular de dichas implicaciones es la siguiente:

% Carbono. La cantidad de carbono en la pieza es muy alta respecto a la de las aleaciones ferrosas que se fabrican en la actualidad (máximo 4%)⁴⁰. Esta cantidad de carbono coloca a la pieza dentro del rango de las aleaciones ferrosas hipereutécticas (el eutéctico se halla cerca del 4.2% de C).

% Silicio. Como ya se mencionó en el capítulo 2, la característica de los hierros grises es la presencia de carbón en forma de grafito; dicha presencia es provocada por la presencia del silicio, ya que disminuye la solubilidad del carbono en las fases ricas en hierro (específicamente en la austenita (γ)). Debido a esto es que el diagrama de fases de Fe-Fe₃C se ve modificado y se recurre al empleo del diagrama Hierro-Carbón Grafito (Fe-Cg). Al hablar de un porcentaje de silicio de 1.675, podemos asegurar que el hierro solidificó de acuerdo al diagrama de fases estable Fe-Cg, lo cual en automático nos señala que se trata de un hierro gris. Dicha solidificación de acuerdo al diagrama Fe-Cg será explicada posteriormente.

% Fósforo. El porcentaje de fósforo en la pieza es muy alto, pero ciertamente tiene una explicación lógica. El fósforo en grandes cantidades (mayor a 0.15%) aumenta la fluidez de la colada, lo cual ciertamente habría resultado muy útil en aquella época; pero aunque sería arriesgado considerar que la adición de grandes cantidades de este elemento era deliberada, los efectos que este proporcionaba a las propiedades mecánicas de las balas de cañón eran muy favorables. La aparición de esteadita (un eutéctico ternario sumamente frágil) en los límites de grano, le proveería a la bala un efecto de fragmentación al impactarse; condición muy probable tomando en cuenta el alto contenido de fósforo. Además, el fósforo promueve la precipitación de carbón grafito.

% Azufre y Manganeso. Al ser mayor el contenido de manganeso que el de azufre, todo el azufre debe encontrarse combinado con éste, por lo cual se espera la aparición de inclusiones de MnS en la microestructura. Así mismo, el contenido de Mn en la pieza nos determina el tipo de matriz que tendrá la pieza⁴⁰, por lo cual conociendo dicho valor (0.673%) podemos esperar una matriz predominantemente perlítica.

Así mismo, se ha determinado mediante investigación bibliográfica que las piezas arqueológicas mostradas en el presente trabajo, sólo pudieron ser fabricadas mediante un proceso de fundición (anteriormente descrito); lo cual nos permite describir la solidificación que presentó la pieza en base a su composición química, y la predicción de las fases y microconstituyentes presentes en ésta a temperatura ambiente.

Como se dijo antes, dicha solidificación se ve afectada por la presencia del Si y del P (que promueven la grafitización o precipitación del carbono en forma de grafito), por lo cual se emplea un término llamado *% Carbono equivalente*, que permite visualizar un diagrama ternario (Fe-C-Si) o quizá cuaternario (Fe-C-Si-P) en el diagrama binario estable Fe-Cg. Dicho término se define como:

$$\% C_{equivalente} = \% C + \frac{1}{3}(\% Si + \% P)$$

Por lo cual para describir la solidificación de nuestra pieza, se procede a calcular su $\%C_{equivalente}$:

$$\% C_{equivalente} = 5.4 + \frac{1}{3}(1.675 + 1.222) = 6.36$$

Descripción de la solidificación:

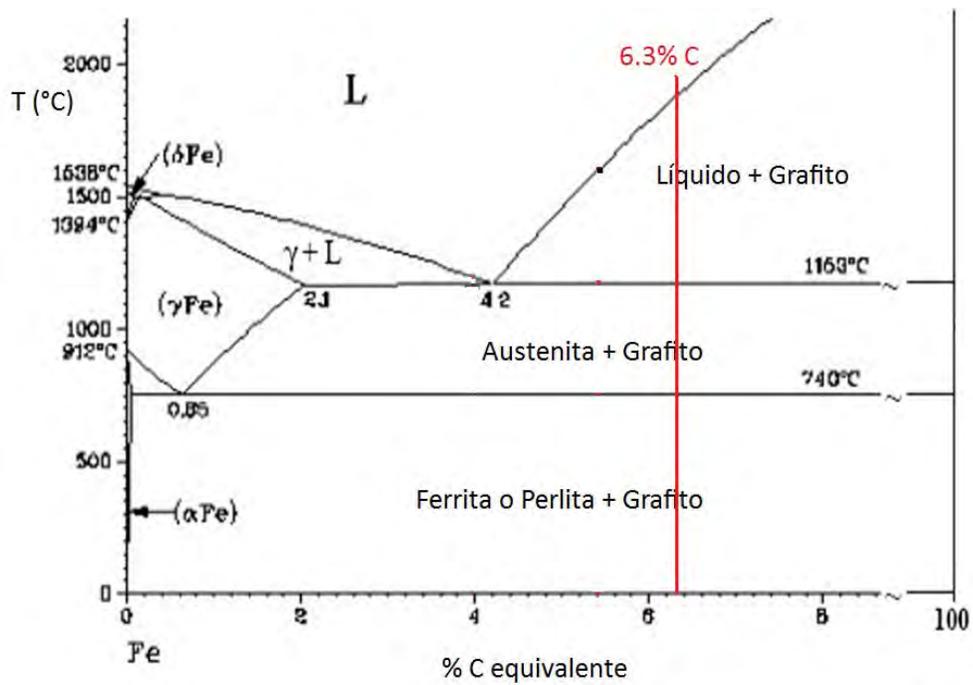


Fig. 5. Diagrama Fe-Cg, la línea indica la trayectoria de solidificación de la pieza

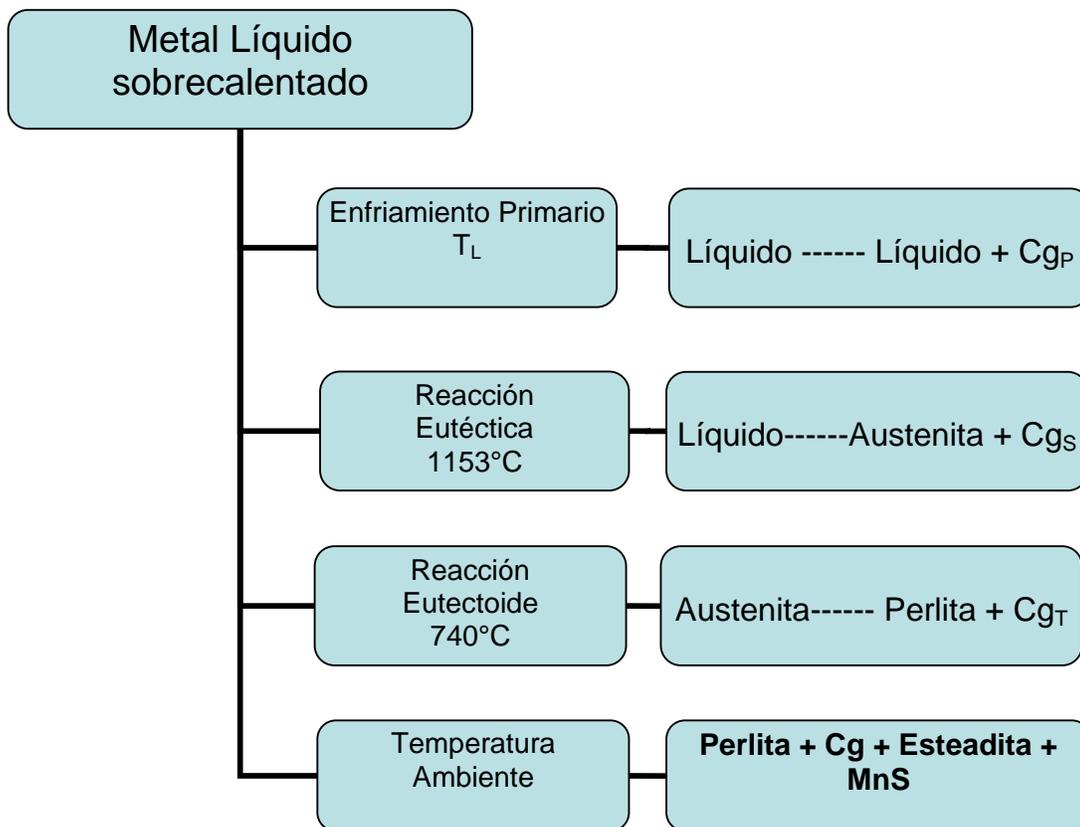


Fig. 6. Organigrama que muestra la secuencia de solidificación

Todos los resultados anteriormente mostrados, han dado pie a interpretaciones teóricas que nos han llevado a predecir la historia térmica de la pieza, así como la microestructura que esta debería tener. Ahora bien, resulta pertinente comparar las predicciones microestructurales que los fundamentos teóricos-metalúrgicos nos ofrecen, con la realidad física de la pieza.

6.1.2 Metalografía Óptica

Las imágenes obtenidas mediante el uso del microscopio metalográfico son las siguientes:



Imagen 6.1.2.1 Microestructura de la pieza. Vista a 50X

En la imagen anterior se observa claramente un hierro gris, existe una alta densidad de grafito tipo C (debido al alto contenido de carbono en la pieza). En estos aumentos no es posible determinar mayores características metalúrgicas, ni corroborar la presencia de todos los microconstituyentes predichos; pero como evidencia de la existencia de una fundición gris, la imagen es simplemente incuestionable.



Imagen 6.1.2.2 Microestructura de la pieza. Vista a 1000X



Imagen 6.1.2.3 Microestructura de la pieza. Vista a 1000X

En las anteriores imágenes se corrobora todo aquello que fue predicho por la teoría metalúrgica. Se trata de un hierro gris de matriz 100% perlítica, con carbón grafito tipo C (típico de los hierros hipereutéticos y característico por sus distintos grosores y orientación al azar), esteadita y algunas inclusiones de sulfuros de manganeso.

La matriz perlítica le proporciona las siguientes propiedades mecánicas aproximadas³⁵:

Resistencia a la Tracción (Mpa)	Dureza (HB)	% Elongación
862	200	10

Tabla 4. Propiedades mecánicas aproximadas de un hierro gris con matriz perlítica

Como se observa, la matriz perlítica provee a la pieza de una alta resistencia a la tracción, una dureza intermedia y una ductilidad muy pobre.

Ahora bien, estas propiedades se ven afectadas en alguna medida por la presencia de los otros microconstituyentes.

La esteadita se encuentra alrededor de los límites de grano, lo cual le confiere a la pieza cierta fragilidad manifestada con un aumento de dureza.

El efecto de las inclusiones de MnS se manifiesta principalmente en las propiedades de resistencia a la corrosión, tema que no se profundizará en el presente trabajo.

6.2 Pruebas Analíticas (Caracterización del medio)

Los resultados de las pruebas de pH, conductividad y concentración de cloruros realizados a las 2 muestras de agua, se muestran a continuación:

Muestra	pH promedio	Conductividad promedio [mS/cm]	Resistividad promedio [$m\Omega \cdot cm$]
1 (San Juan de Ulúa)	7.83	43.2	0.0231
2 (Bahía de Acapulco)	7.92	42.1	0.0237

Tabla 5. Resultados de las mediciones de pH y conductividad.

Nota: El valor de la constante de celda del equipo empleado es unitario.

Muestra	Solución de $AgNO_3$ (0.014N) gastada en la valoración [mL]	Concentración de cloruros [mg/L]	Concentración de cloruros [M]
1 (San Juan de Ulúa)	73.6	36,527	1.02
2 (Bahía de Acapulco)	67.3	33,400	0.93

Tabla 6. Resultados de las pruebas de Argentometría por el método de Mohr.

Los resultados anteriores ponen en evidencia la similitud entre ambas muestras, lo cual resulta favorable para la validez de los resultados que se obtuvieron de las pruebas electroquímicas (recordando que el electrolito empleado para éstas es la muestra 2). Esto debido a que dicha similitud, nos permite asumir que las pruebas electroquímicas se realizaron prácticamente en el mismo medio en el cual se hallaban sumergidas las piezas.

Pasando a otro enfoque, es pertinente mencionar que ambas muestras de agua de mar presentan valores de pH, conductividad y concentración de cloruros, ubicables dentro o cerca del rango promedio que proponen diversas instituciones enfocadas al estudio del medio marino; tales como el Instituto Universitario de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente, el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, y la Universidad Politécnica de Valencia, cuyos valores propuestos oscilan en los siguientes rangos^{36,41,42}:

$$\mathbf{pH = 7.6 - 8.4}$$

$$\mathbf{S [mS/cm] = 45 - 56}$$

$$\mathbf{[Cl, mg/L] = 20,000 - 40,000^*}$$

* Nota: Algunas fuentes digitales elevan este valor hasta 50,000 mg/L.

Obedeciendo a lo anteriormente dicho, es posible suponer que el medio marino local en el cual se hallaban inmersas las piezas, no posee características singulares con respecto a la generalidad del medio (acidez, agresividad); asumiendo de esta manera, que los fundamentos y antecedentes localizados la literatura, no presentan restricción alguna para su uso en el presente trabajo.

6.3 Pruebas Electroquímicas

6.3.1 Curvas de polarización

6.3.1.1 Curvas de polarización catódicas

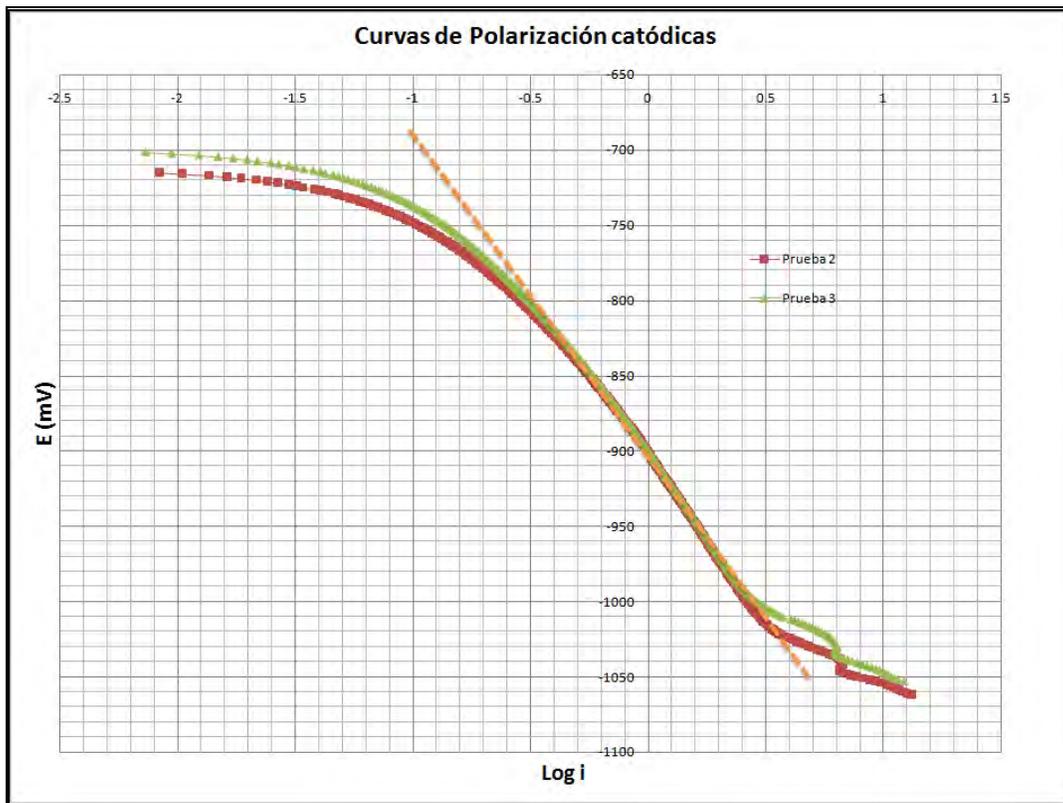


Fig. 7. Curvas de polarización catódicas

De la figura 7 se obtiene gráficamente el valor de la pendiente de Tafel catódica:

$$b_c = -210 \text{ mv/década}$$

El valor de la pendiente catódica es muy negativo en comparación a los valores típicos obtenidos en materiales ferrosos, pero no es condición que asegure que el sistema está controlado por difusión; para corroborar el control difusivo es necesaria la realización de ensayos posteriores en condiciones hidrodinámicas.

6.3.1.2 Curvas de polarización anódicas

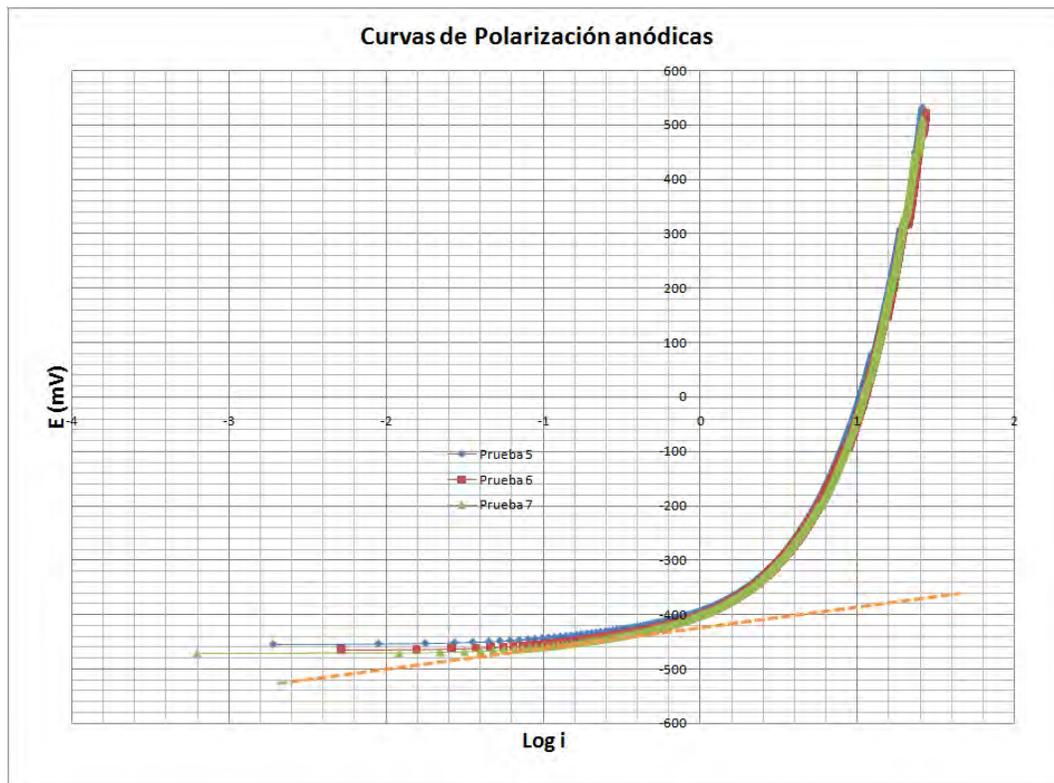


Fig. 8. Curvas de polarización anódicas

De la figura 8 se obtiene gráficamente el valor de la pendiente de Tafel anódica:

$$b_a = 40 \text{ mv/década}$$

En la curva de polarización anódica se observa claramente un control mixto. La pendiente fue tomada asumiendo comportamiento pretafeliano.

6.3.2 Resistencia a la Polarización

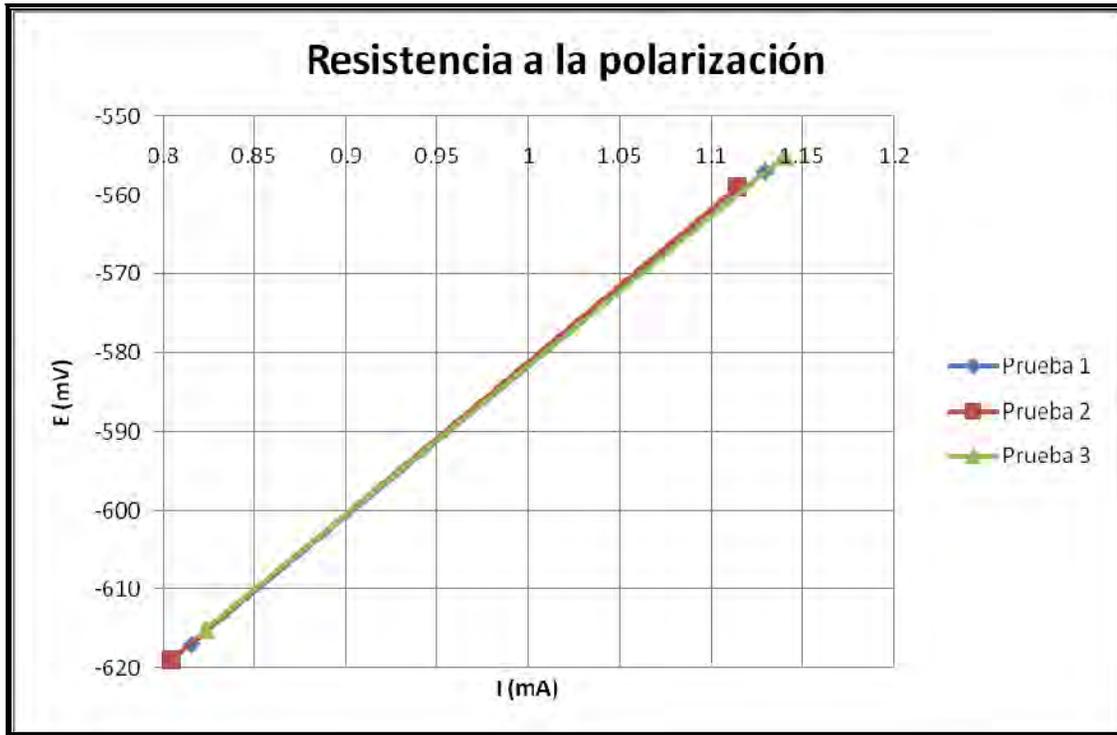


Fig. 9. Gráfico E vs I para determinar la resistencia a la polarización



Fig. 10. Mismo gráfico con ecuaciones de tendencia visibles

Por tanto, el valor promedio de resistencia a la polarización es:

$$R_p = 191.3 \text{ ohm}$$

Y refiriendo este valor al área de la celda en la cual se realizó la prueba (1.2667cm^2), obtenemos que:

$$R_p = 242.31 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$$

Cálculo de B

$$B = \frac{b_a * b_c}{[2.303(b_a + b_c)]} = \frac{40\text{mV} * 210\text{mV}}{[2.303(40\text{mV} + 210\text{mV})]} = 14.58\text{mV}$$

Cálculo de la i_{corr}

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{14.58\text{mV}}{242.31\text{ohm} * \text{cm}^2} \left(\frac{1\text{V}}{1000\text{mV}} \right) = 6.01E^{-05} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

Cálculo de la velocidad de corrosión

$$V_{corr} \left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = i_{corr} \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] * F' = 6.01E^{-05} * F' = 0.69 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

De momento, se dejará pendiente la discusión de estos resultados para compararlos y discutirlos conjuntamente con los resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

6.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

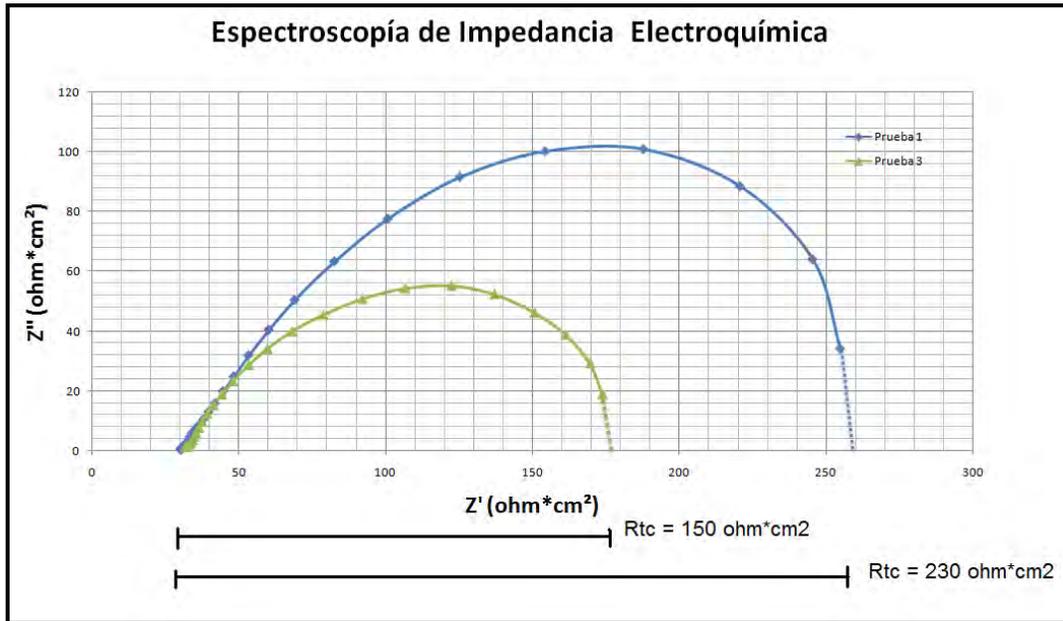


Fig. 11. Diagrama de Nyquist para determinar la R_{tc}

Por tanto, el valor promedio de resistencia a la transferencia de carga es:

$$R_{tc} = 190 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$$

Cálculo de la i_{corr}

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}} = \frac{14.58 \text{ mV}}{190 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2} \left(\frac{1 \text{ V}}{1000 \text{ mV}} \right) = 7.67 \text{ E}^{-05} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

Cálculo de la velocidad de corrosión

$$V_{corr} \left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = i_{corr} \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] * F' = 7.67 \text{ E}^{-05} * F' = 0.89 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

Los valores obtenidos de velocidad de corrosión señalan que el material estuvo expuesto en primera instancia (recién sumergido), a velocidades de corrosión altas; aunque es poco razonable proponer que dicha velocidad de corrosión se mantuviera con el paso del tiempo, ya que esta velocidad calculada anteriormente es la velocidad de corrosión sobre metal sano, condición que no debió perdurar durante mucho tiempo.

Así mismo, atendiendo a las dimensiones originales de la bala de cañón (4 pulgadas o 10.16cm, de acuerdo a la reseña histórica localizada⁴³), y a la datación histórica de su inmersión (entre 1825 y 1838⁴³); si se asume que la velocidad de corrosión se mantiene en valores al menos del orden de la velocidad calculada, no quedaría metal sano en la pieza aproximadamente desde hace 80 años.

Considerando esto, se puede sugerir la existencia de una barrera física de productos de corrosión que ciertamente aisló las reacciones anódica y catódica y mitigó la velocidad de corrosión en gran medida, esta consideración junto con los fenómenos ocurrientes será desglosada en la reseña histórica final mostrada más adelante.

6.4 Difracción de Rayos X

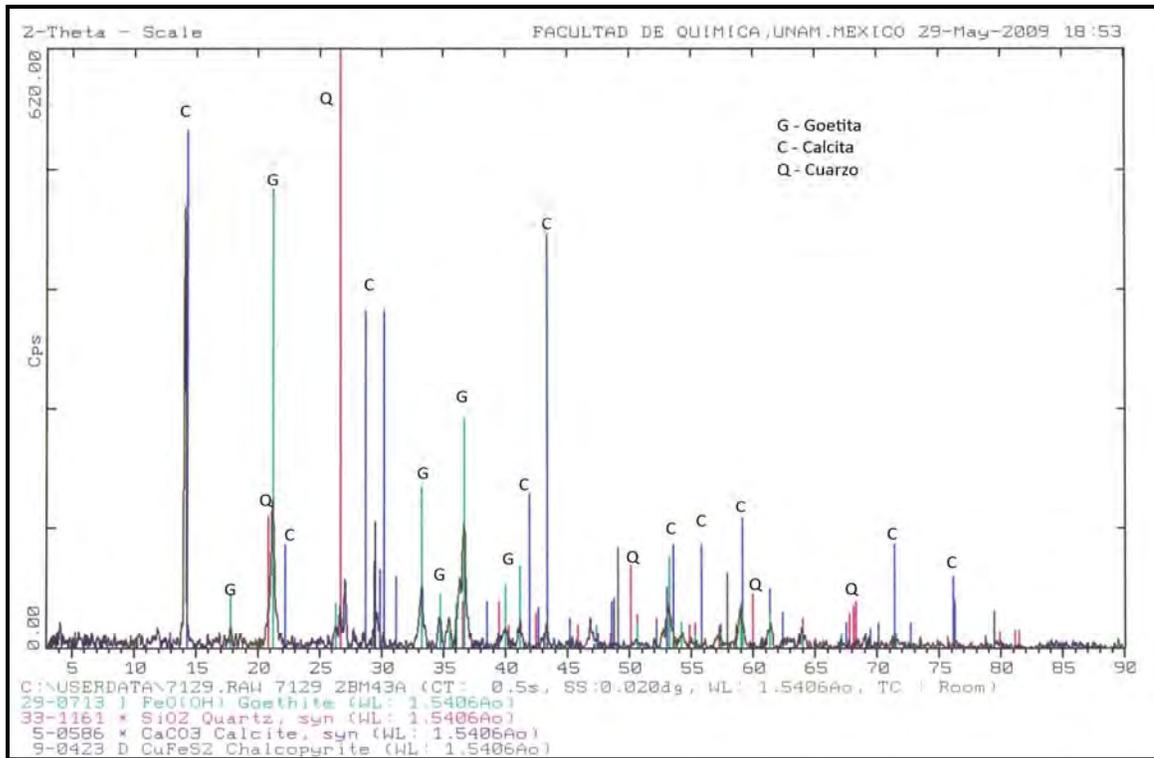


Fig. 12. Muestra 7129 Balita-Parte externa

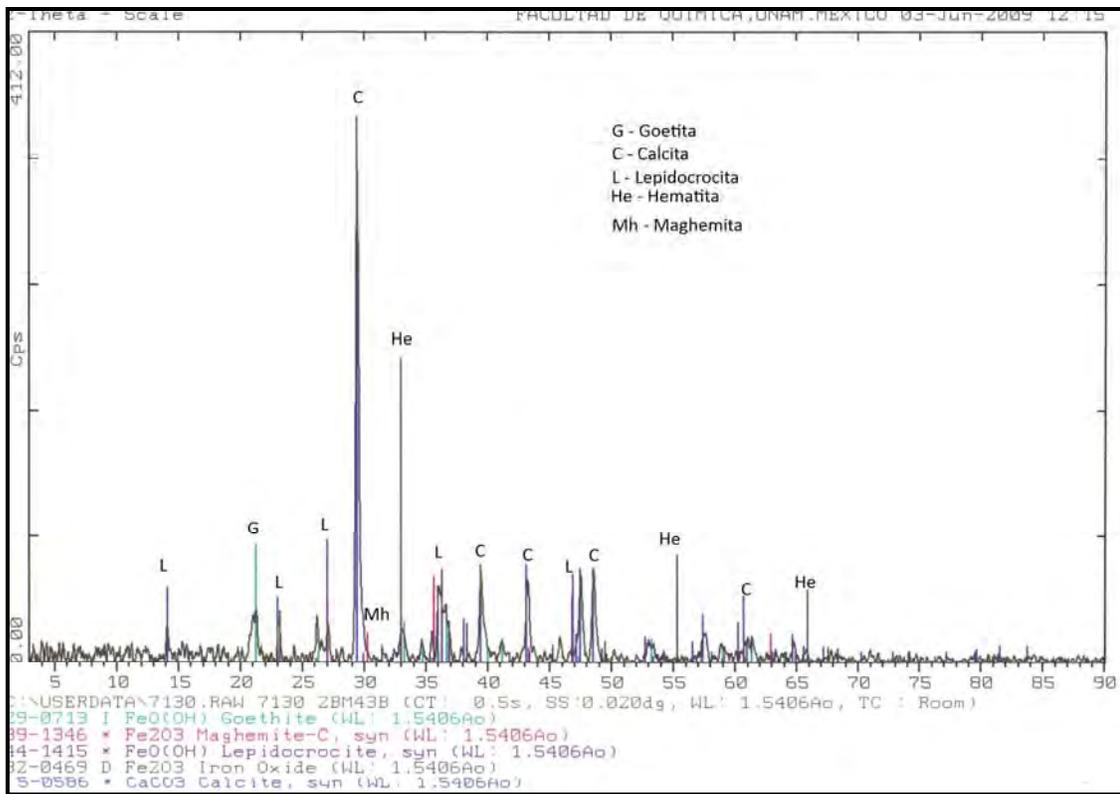


Fig. 13. Muestra 7130 Balita-Parte interna

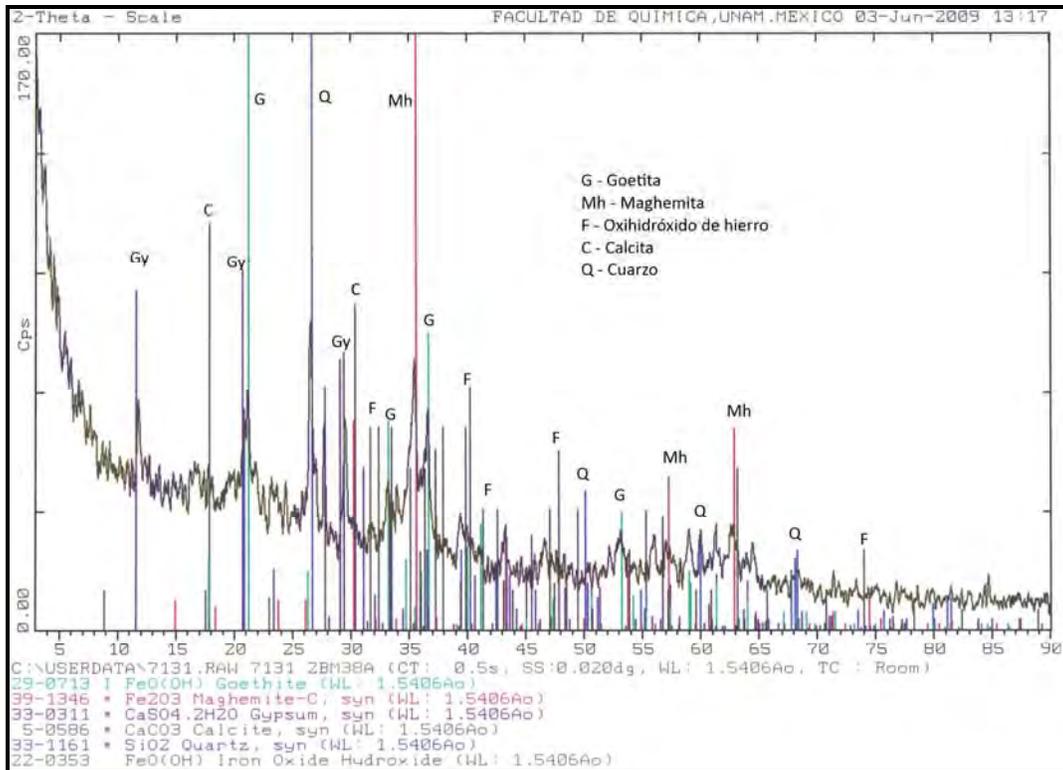


Fig. 14. Muestra 7131 Laja de metal-Superficie externa

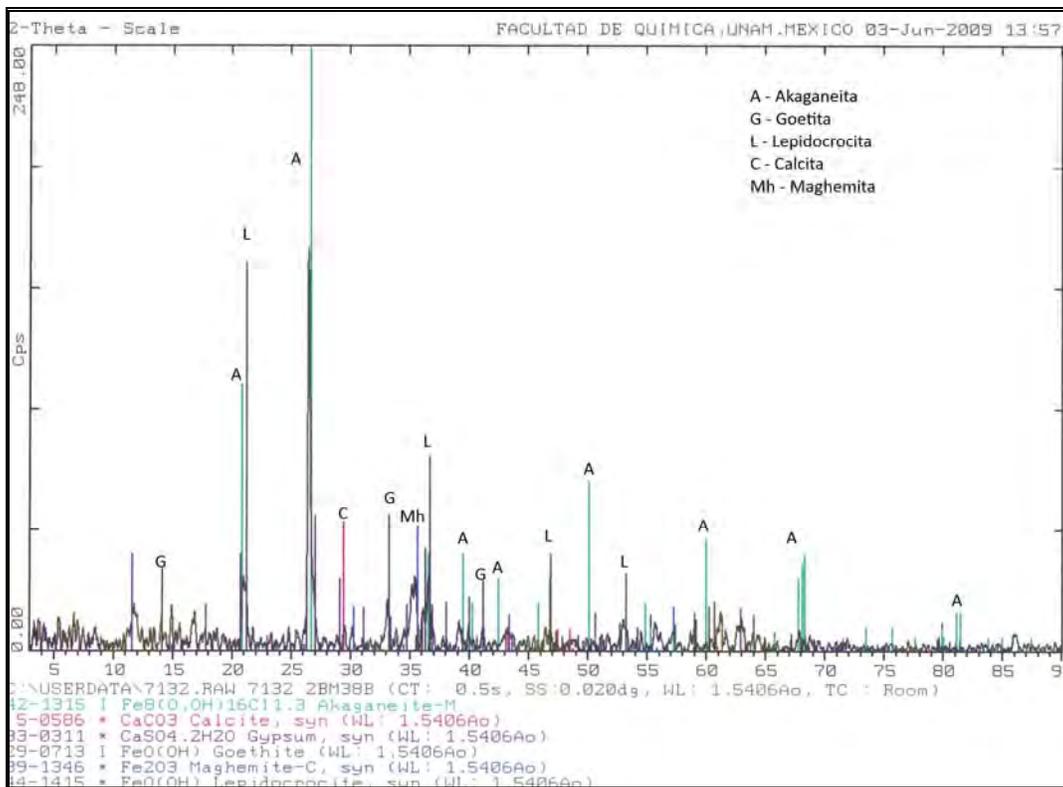


Fig. 15. Muestra 7132 Laja de metal-Superficie interna

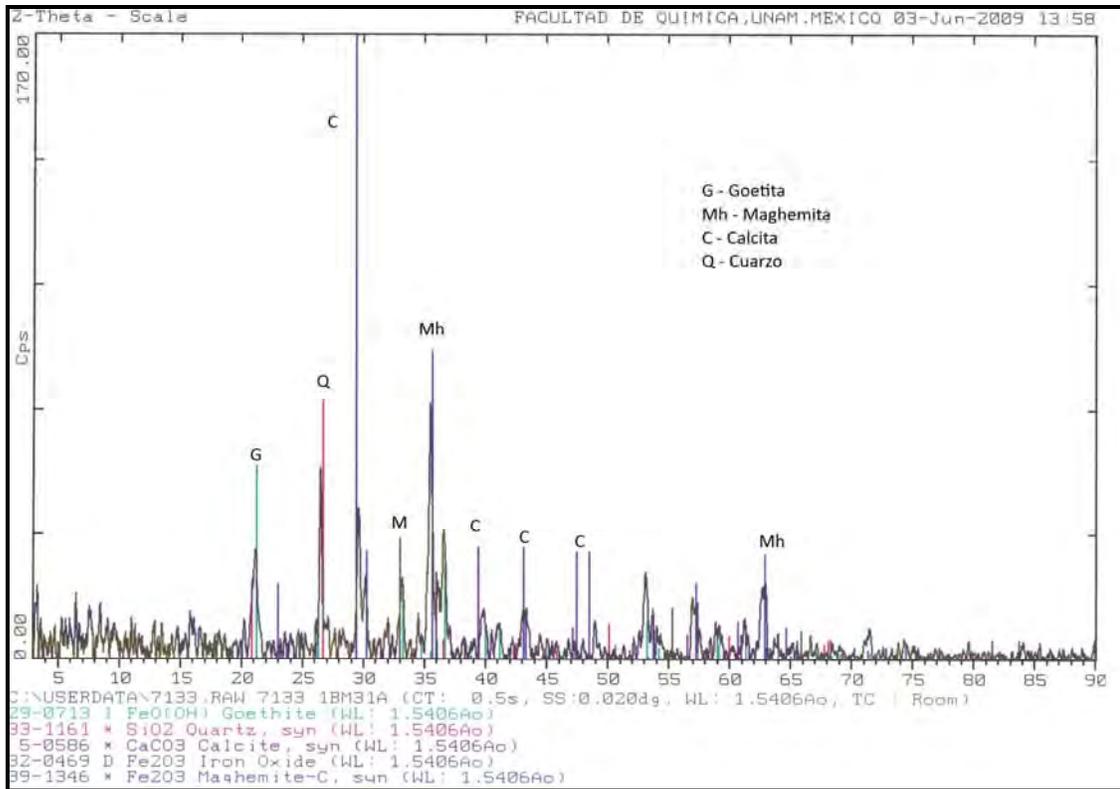


Fig. 16. Muestra 7133 Núcleo de bala-Protuberancia

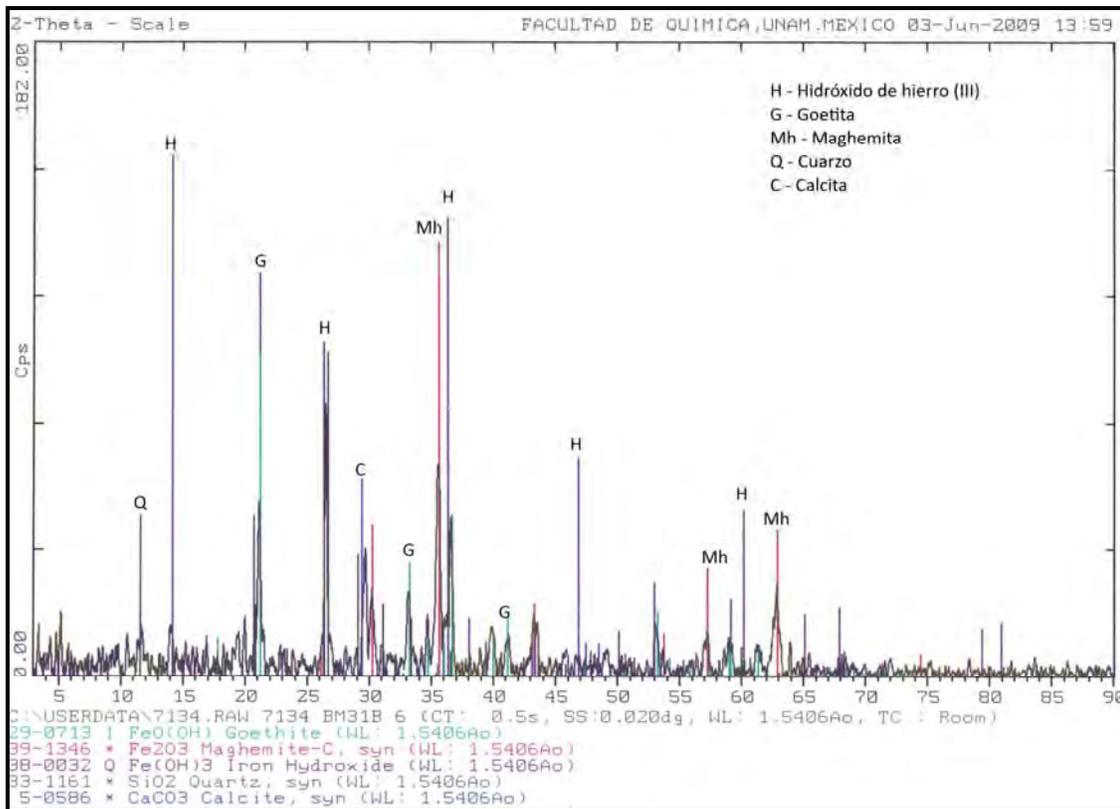


Fig. 17. Muestra 7134 Núcleo de bala-Superficie marrón oscuro

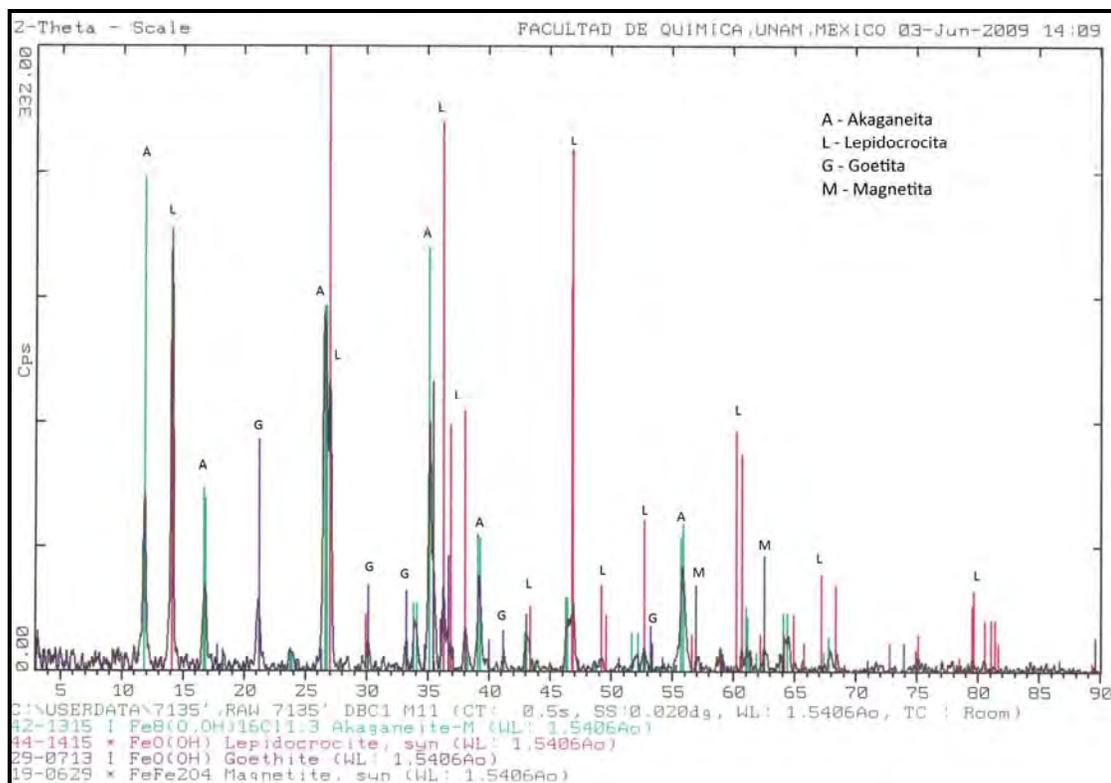


Fig. 18. Núcleo de bala-Depresión

De los resultados anteriormente mostrados, puede realizarse una discusión atendiendo a las zonas en las cuales fueron tomadas las muestras:

Las zonas más cercanas a los núcleos metálicos (o bien, las zonas que estuvieron expuestas en primera instancia al medio agresivo), desarrollan como productos de corrosión a la lepidocrocita y la akaganeita principalmente; esto puede ser explicado tomando en cuenta la considerable velocidad de corrosión a la que estuvo sometido el metal sano, lo cual es imprescindible para la formación de la lepidocrocita. La akaganeita comúnmente es encontrada muy cerca de los núcleos sanos ya que en esas zonas ocurren los estancamientos de solución concentrada de FeCl_2 que es la principal causa de la formación de este oxihidróxido, y remarcamos que la concentración de cloruros es relativamente alta y propicia para la formación del mismo.

La zona de apariencia marrón oscuro, resultó estar compuesta de hidróxido de hierro (III) el cual es responsable de dicha coloración. En la región protuberante se encontraron más que nada compuestos exógenos, es decir, provenientes del medio marino.

En las zonas externas, observamos principalmente goetita, hematita, maghemita, y calcita y óxido de silicio (cuarzo) como compuestos exógenos.

El breve resumen de ideas anteriormente narrado y la imagen adquirida mediante microscopia electrónica, lleva al planteamiento de la constitución de la capa de productos de corrosión, la cual es comparable a la descrita en la literatura. Dicha comparación es la siguiente.

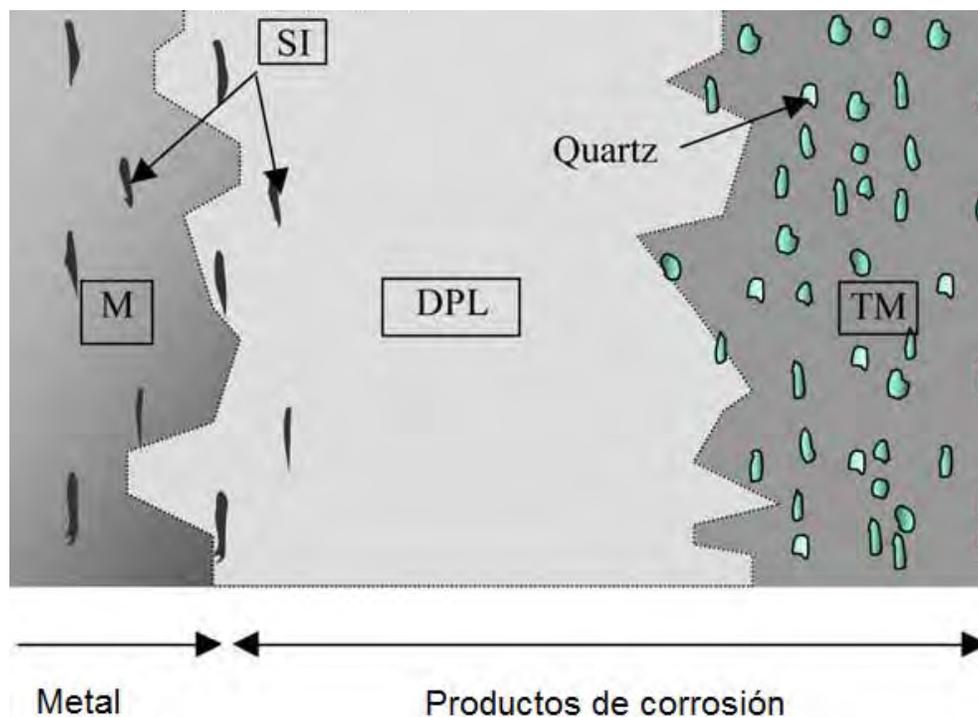


Fig. 19. Imagen de la capa de productos de corrosión obtenida en la literatura⁴⁴. Donde DPL significa densa capa de productos, TM medio transformado, M es el metal sano y SI son las inclusiones presentes en el metal.

En la figura 19 se observan 3 zonas, la del metal sano (M), una densa capa de productos de corrosión (DPL) y una capa llamada medio transformado (TM) compuesta por una mezcla de productos de corrosión y compuestos exógenos provenientes del medio. El término SI se refiere a inclusiones en el metal.

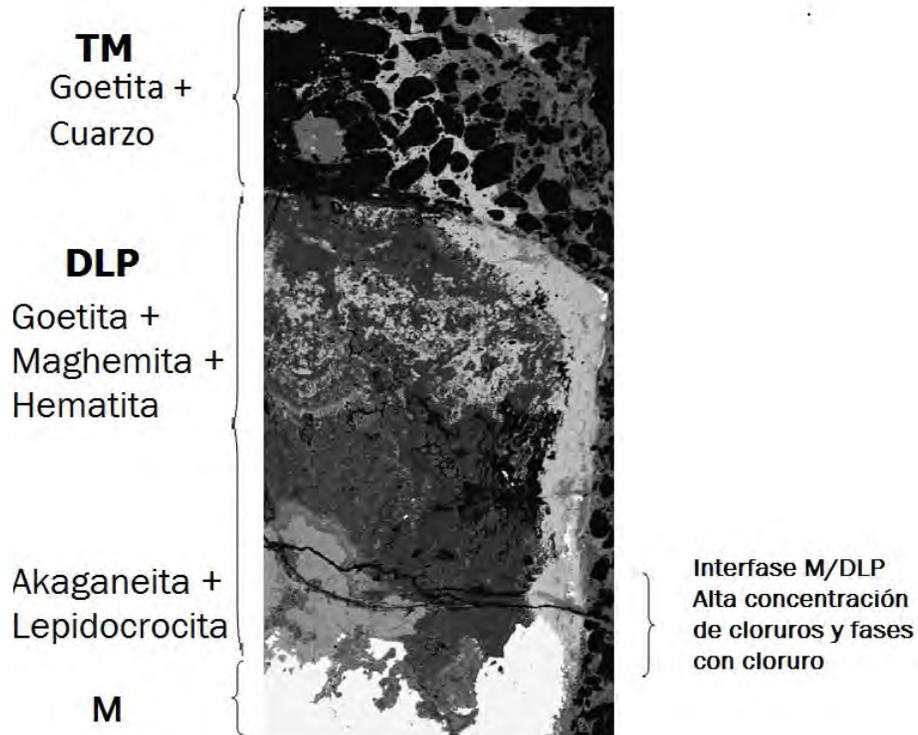


Fig. 20. Capa de productos de corrosión de la muestra 3.2 Núcleo de bala.
Vista a 1000X.

La imagen 20 muestra la tendencia que se encuentra en las muestras de difracción de Rayos X y coincide con lo propuesto en la literatura. Existen 3 zonas:

- El núcleo sano de la bala. Hierro gris.
- La capa densa de productos de corrosión. La cual está compuesta principalmente por goetita, maghemita y hematita en su matriz; y akaganeita y lepidocrocita cerca del núcleo metálico.
- El medio transformado. Compuesto principalmente por goetita y compuestos exógenos como cuarzo, calcita y gypsum.

Así mismo, es pertinente mencionar que la capa de productos de corrosión prácticamente no presentó contenido alguno de magnetita, lo cual puede ser la razón principal por la cual el núcleo de bala conserva un núcleo sano; ya que al no existir una capa conductora de magnetita, la reacción catódica de reducción de oxígeno no puede ocurrir, lo cual limita la velocidad de la reacción anódica de corrosión del hierro. Esto determina que las velocidades de corrosión calculadas mediante métodos electroquímicos, no pueden representar la interacción entre la pieza y el medio durante su extensa estadía en el medio marino, sino únicamente representan los inicios del proceso de corrosión (determinante para la formación de lepidocrocita).

La no presencia de magnetita solamente es explicable tomando en cuenta que en la literatura se señala que la magnetita se halla principalmente en medios con bajas concentraciones de cloruros.

Por otra parte, se puede aseverar que la presencia de los oxihidróxidos es la responsable del agrietamiento y perturbación de forma de las muestras, debido a la magnitud de su volumen en comparación con el volumen del hierro y de sus óxidos. Aunado a esto, el efecto de agrietamiento permite el libre acceso de oxígeno, condición que propicia que los procesos de oxidación continúen.

De esta manera, es posible integrar los resultados obtenidos mediante todas las técnicas empleadas, en una reseña histórica que describa la evolución de las piezas desde su proceso de fabricación hasta su estado actual.

La reseña propuesta consta de tres partes que son las siguientes e ilustran las generalidades del presente trabajo a manera de pre-conclusión:

7. Reseña histórica de la pieza

7.1 Etapa 1

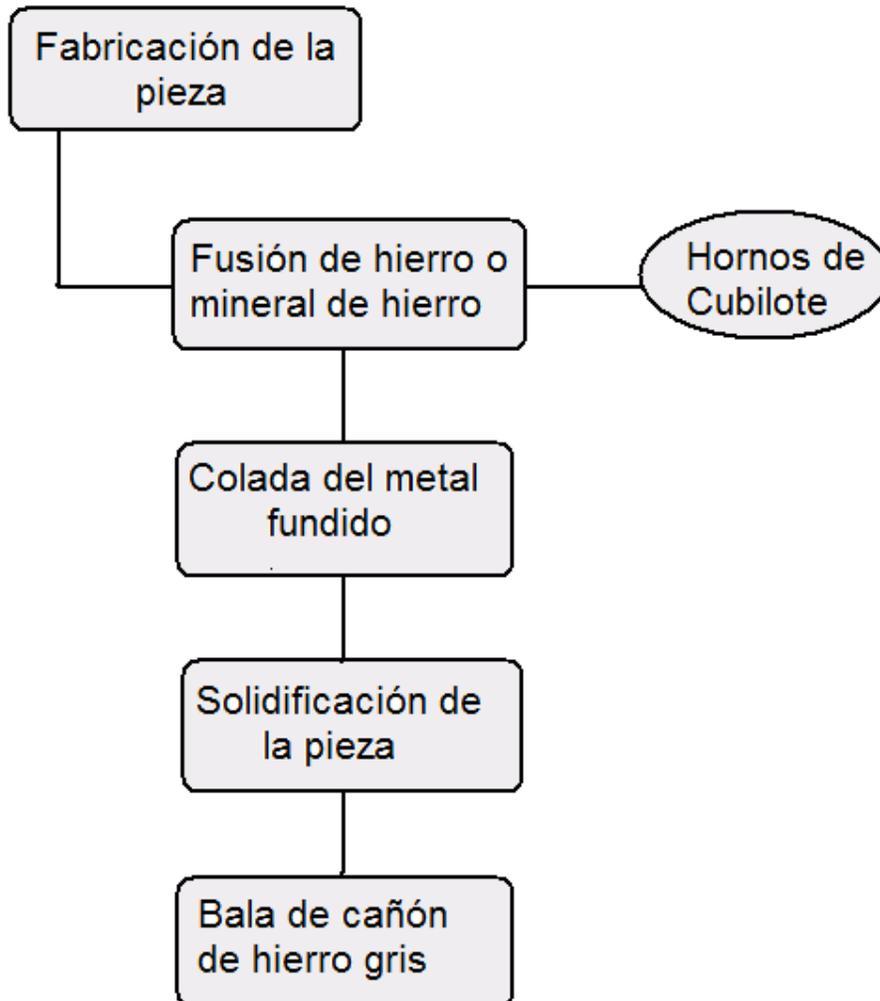


Fig. 21. Organigrama de fabricación de la pieza

7.2 Etapa 2

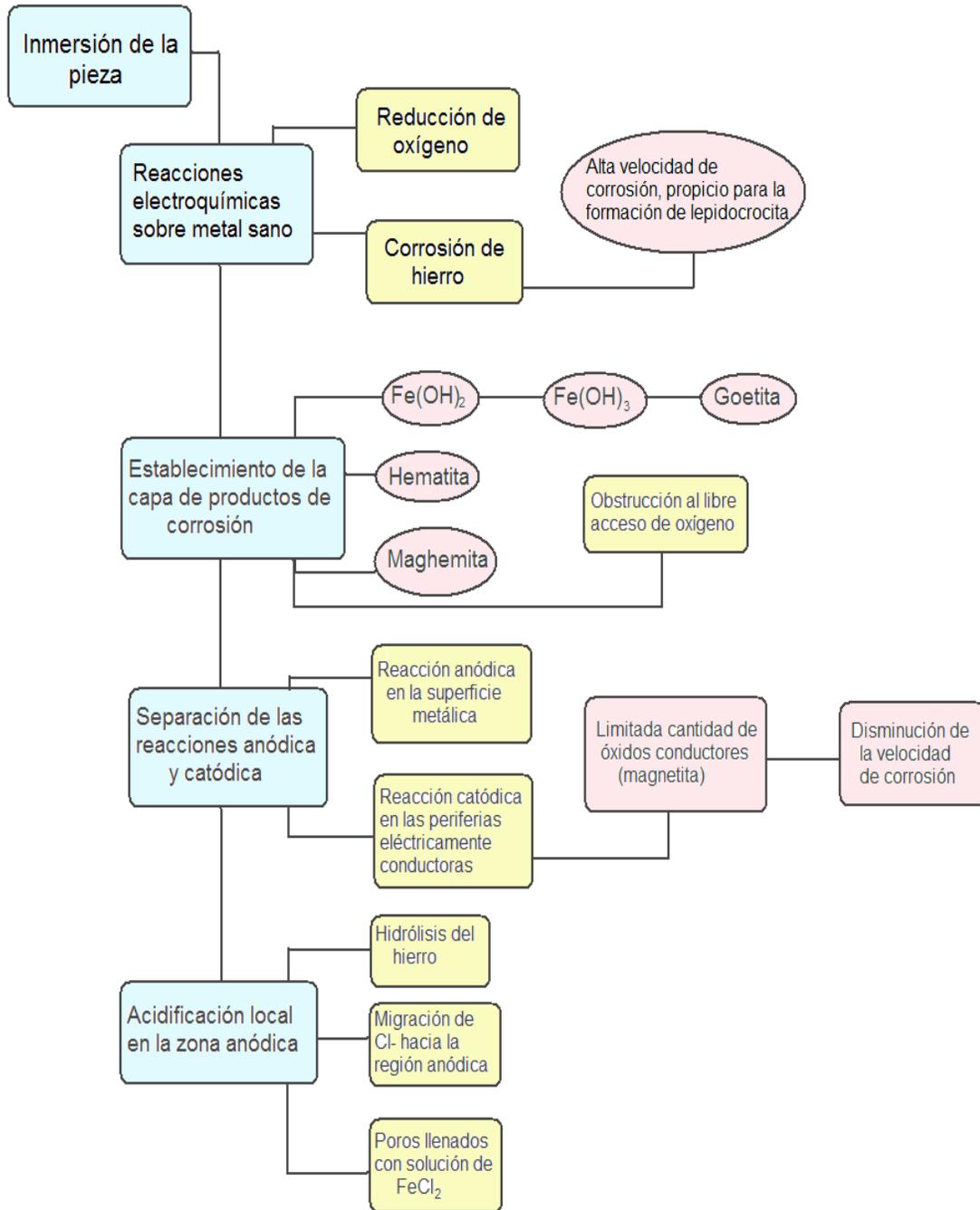


Fig. 22. Organigrama del periodo de inmersión de la pieza

7.3 Etapa 3

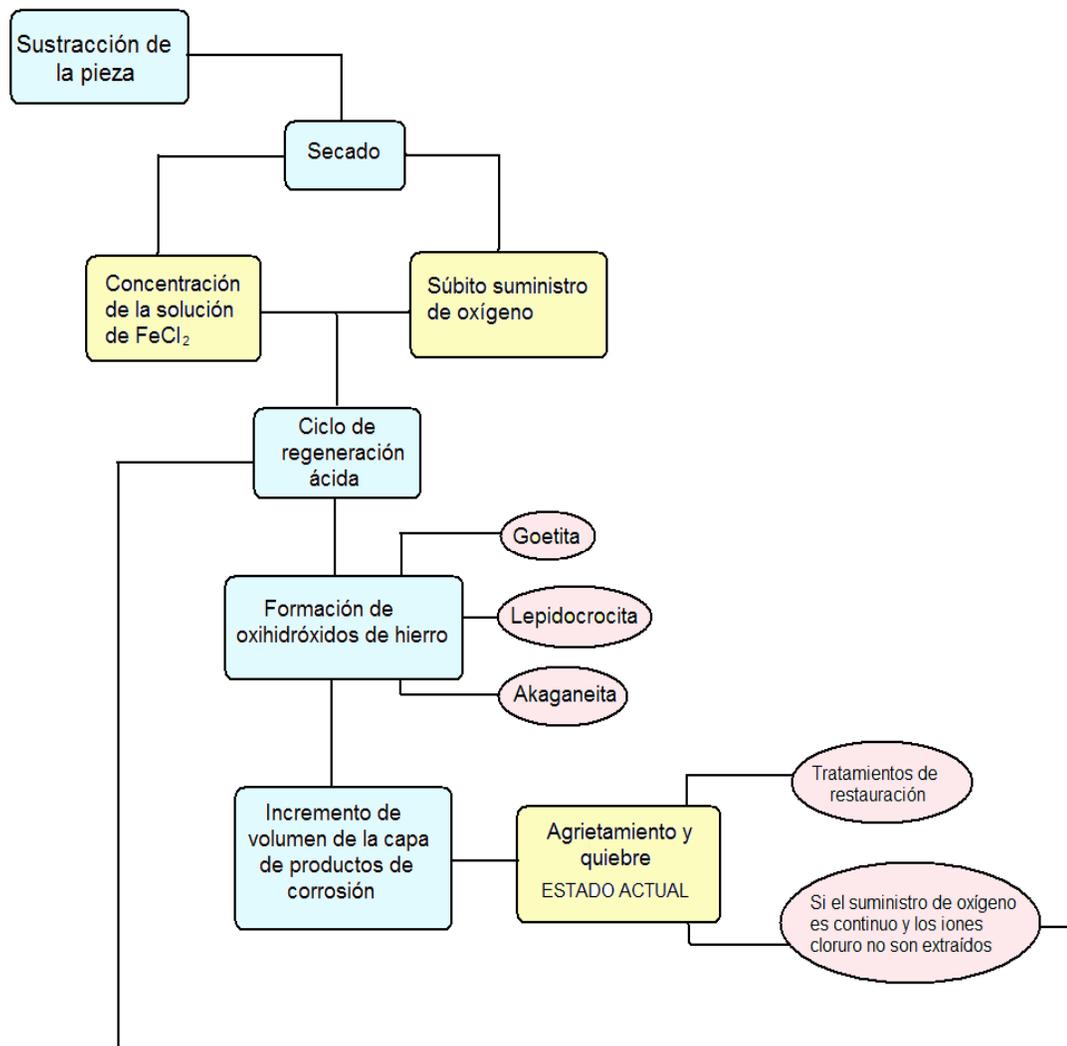


Fig. 23. Organigrama de la etapa de sustracción de la pieza

8. Conclusiones

- Las balas de cañón están hechas de hierro gris fabricado en horno de cubilote. Las características de su composición química corresponden a las rudimentarias técnicas de fundición disponibles en el siglo XIX; aunque para dicha época, la calidad de las piezas era adecuada para que cumplieran su función.
- Las balas permanecieron sumergidas por un periodo aproximado de 150 años, en un medio marino de características similares a la generalidad del medio.
- Al sumergir las piezas, estas presentaron altas velocidades de corrosión de alrededor de 2mm/año; hasta el establecimiento de una capa de productos de corrosión.
- El establecimiento de la capa de productos de corrosión físicamente separó los lugares de ocurrencia de las reacciones anódica y catódica, limitando la ocurrencia de la reacción catódica a las periferias en las cuales existía magnetita. Al no existir condiciones para la abundante formación de magnetita, la velocidad de corrosión se vio mitigada severamente; razón por la cual, la pieza aún presenta metal sano.
- Dada la separación de reacciones, se estableció un mecanismo de acidificación local (similar al de corrosión por crevices), el cual saturó los poros de la pieza con solución concentrada de FeCl_2 .
- Al ser extraídas, las piezas sufrieron corrosión atmosférica mediante un ciclo de regeneración ácida que desencadenó la formación de oxihidróxidos de hierro. Estos a su vez, son los causantes de las grietas y quiebres que presenta la pieza en su estado actual.

-
-
- La capa de productos de corrosión está compuesta principalmente por: akaganeita, lepidocrocita, maghemita, hematita, goetita y compuestos exógenos; en un acomodo con tendencia definida.

 - La formación de akaganeita es consecuencia de la alta concentración de cloruros y es un síntoma de corrosión atmosférica activa.

 - Mientras no se rompa el ciclo de regeneración ácido propuesto anteriormente, la corrosión continuará hasta la completa destrucción de las piezas.

9. Bibliografía

- 1.- Accary A, Haijink B. Actes du colloque. "*Journées de Paleometallurgie*" 1983; 323.
- 2.- Galiano F, Gerwin W, Menzel K. *Conference on Metals conservation*, Draguignan-Figanières, France 1998; 94.
- 3.- Angelini E, Barberis E, Bianco P, Rosalbino F, Ruatta L. *Conference on Metals conservation*, Draguignan-Figanières, France 1998; 106.
- 4.- Misawa T., K. Haimoto, S. Shimodaira. *Corrosion Science* 14 (1974), 131.
- 5.- Cotton, F. A. and Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York (1980), 754-758.
- 6.- Turgoose, S., *Corrosion of archaeological iron during burial and treatment*. *Studies on Conservation* 30 (1985), 13-18.
- 7.- Tamura, H., Kawamura, S., and Hagayama, M., "*Acceleration of oxidation of Fe²⁺ by Fe(III)-oxyhydroxides*", *Corrosion Science* 20 (1980), 963-971.
- 8.- Refait, Ph., and Genin, J.-M.R., '*The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite*', *Corrosion Science* 39 (1997) 539-553.
- 9.- Refait, P., and Genin, J.-M.R., '*The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one*', *Corrosion Science* 34 (1993) 797-819.
- 10.- Refait, PH., Genin, J.-M.R., and Olowe, A.A., '*The role of green rust compounds in aqueous corrosion of iron in aggressive media close to a marine environment*' in *Marine Corrosion of Stainless Steels. Chlorination and Microbial Effects*, The Institute of Metals, London (1993) 167-187.

-
- 11.- Cornell, R.M., and Schwetmann, U., *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim (1996).
- 12.- Nicholls, D., *'Iron' in The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*, Pergamon Press, New York (1973) 979-1049.
- 13.- Blesa, M.A., Morando, P.J., and Regazzoni, A.E., *'Iron oxides' in Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press, London (1994) 269-308.
- 14.- Heidersbach, R.H., *'Marine corrosion'* in *Metals Handbook*, 9th edn, Volume 13, Corrosion, ed. J.R. DAVIS, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1987) 900.
- 15.- Misawa, T., *'The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C'*, *Corrosion Science* 13 (1973) 659-676.
- 16.- Tomashov, N.D., *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, Macmillan, New York (1966) 405.
- 17.- North, N.A., *'Corrosion products on marine iron'*, *Studies in Conservation* 27 (1982) 75-83.
- 18.- Turgoose, S., *'The nature of surviving iron objects'* in *Conservation of Iron*, ed. R.W. Clarke and S.M. Blackshaw, National Maritime Museum Monographs and Reports No. 53, Greenwich (1982) 1-7.
- 19.- Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, 3rd edn, McGraw-Hill, New York (1986).
- 20.- Trautenberg, S.E., and Foley, R.T., *'The influence of chloride and sulfate ions on the corrosion of iron in sulfuric acid'*, *J. Electrochemical Society* 118 (1971) 1066-1070.

-
- 21.- Foley, R.T., *'Role of the chloride ion in iron corrosion'*, Corrosion 26 (1970) 58-70.
- 22.- Cronyn, J.M., *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London (1990) 194- 195.
- 23.- Turgoose, S., *'Post-excavation changes in iron antiquities'*, Studies in Conservation 27 (1982) 97-101.
- 24.- Askey, A., Lyon, S.B., Thompson, G.E., Johnson, J.B., Wood, G.C., Cooke, M., and Sage, P., *'The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride'*, Corrosion Science 34 (1993) 233-247.
- 25.- Graedel, T.E., and Frankenthal, R.P., *'Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere'*, Journal of the Electrochemical Society 137 (1990) 2385-2394.
- 26.- Trautenberg, S.E., and Foley, R.T., *'The influence of chloride and sulfate ions on the corrosion of iron in sulfuric acid'*, J. Electrochemical Society 118 (1971) 1066-1070.
- 27.- Daniels, V., and Duncan, S.J., *'The nature of chloride corrosion on iron: a review'*, Conservation Research Laboratory Report No. VI.9.1988, British Museum Conservation Division, London (1988).
- 28.- Virtanen, S., Schmuki, P., Davenport, A.J., and Vitus, C.M., *'Dissolution of thin iron oxide films used as models for iron passive films studied by in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy'*, Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 198-204.
- 29.- Evans, U.R., and Taylor, C.A.J., *'Mechanism of atmospheric rusting'*, Corrosion Science 12 (1972) 227-246.

-
- 30.- Cornell, R.M., and Schwertmann, U., *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim (1996).
- 31.- Hjelm-hansen, N., Van Lanschot, J., Szalkay, C.D., and Turgoose, S., *'Electro- chemical assessment and monitoring of stabil- isation of heavily corroded archaeological iron artifacts'*, *Corrosion Science* 35 (1993) 767-774.
- 32.- Coste, H. *Cours elementarie de fonderie*. Syndicat General des Fondateurs de France. Vol. 1. Paris 1989.
33. *ASM Metals Handbook Vol. 15 Casting*. ASM International. EUA, 1985. Pp 30-36.
- 34.- *Tecnología del proceso de fundición*. N. D. Titov, YU. A. Stepanov. Editorial Mir. Moscú, URSS, 1981. Pp. 280-289.
- 35.- . *ASM Metals Handbook Vol. 15 Casting*. ASM International. EUA, 1985. Pp 1368-1371.
36. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. www.imta.com . Dato tomado el día 26 de Febrero de 2009.
- 37.- Norma Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001: Determinación de cloruros totales en aguas naturales y residuales.
- 38.- Dato obtenido de la página: www.ictsl.net/analisisdeaguas, al día 5 de abril de 2009
- 39.- ASTM G 59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica "
- 40.- *Apuntes del Curso de Fundición*, Semestre 2009-I, Prof. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.

41.- Instituto Universitario de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente. www.iiama.upv.es. Dato tomado el 25 de febrero de 2009.

42.- Universidad Politécnica de Valencia. www.upv.es. Dato tomado el 25 de Febrero de 2009.

43.- San Juan de Ulúa: "*Historia General*". Robelo Arenas Ricardo. Secretaría de Educación Pública. Veracruz, 1990.

44.- *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger. *Corrosion Science* 47 (2005) 515-535.

45.- *The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganeite*. L. S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos. *Studies in Conservation*, Vol. 44, No. 4 (1999), pp. 217-232

46.- *Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases*. S. Réguer, P. Dillmann, F. Mirambet. *Corrosion Science* 49 (2007) 2726–2744.

47.- *The Corrosion of Archaeological Iron during Burial and Treatment*. S. Turgoose. *Source: Studies in Conservation*, Vol. 30, No. 1 (Feb., 1985), pp. 13-18.