



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

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**CARACTERIZACIÓN Y CONSERVACIÓN DE MATERIAL
HISTÓRICO METÁLICO (ARTILLERÍA) POR MEDIO DE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DE ARQUEOMETRÍA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I.M. JESÚS RAFAEL GONZÁLEZ PARRA

TUTOR
DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

CÓMITE TUTOR
DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA

DR. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA



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.

*A todos aquellos quienes directa
o indirectamente colaboraron
en la realización de esta tesis.*

J.R.G.P.

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1 Antecedentes	3
Objetivos.....	7
Hipótesis.....	7
Capítulo 2 Marco Teórico	8
2.1 Corrosión.....	8
2.1.1 Generalidades de la corrosión.....	8
2.1.2 Clasificación de los procesos corrosivos.....	13
2.1.3 Velocidad de corrosión.....	16
2.2 Medios corrosivos.....	17
2.3 Incidencia del ion Cl ⁻ sobre el material metálico.....	22
2.4 Productos de corrosión.....	30
2.5 Protocolo de acción en arqueometría.....	33
2.6 Protocolo de Conservación y Parámetros cruciales.....	35
2.6.1 Almacenamiento.....	36
2.6.2 Estabilización.....	36
2.6.3 Secado.....	38
2.6.4 Aplicación de sistemas de protección.....	39
2.7 Técnicas de Caracterización.....	40
2.7.1 Perfilometría Óptica.....	40
2.7.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	41
2.7.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	43
2.7.4 Espectrometría de chispa por medio de emisión óptica.....	45
2.8 Técnicas Electroquímicas.....	45
2.8.1 Curvas de Polarización.....	45
2.8.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	46
2.8.3 Resistencia a la Polarización (Rp).....	51
2.8.4 Ruido Electroquímico (EN).....	52
Capítulo 3 Método Experimental	54
3.1 Fabricación de las probetas.....	56
3.2 Técnicas de caracterización electroquímica.....	57
3.3 Técnicas de caracterización superficial.....	62
3.4 Método de extracción de cloruros.....	62
3.5 Aplicación de sistemas de protección.....	67
Capítulo 4 Resultados	71
4.1 Análisis de resultados del material histórico.....	71
4.1.1 Caracterización.....	72
4.1.2 Técnicas Electroquímicas.....	75
4.2 Análisis de resultados probetas precorroidas y blanco.....	86
4.2.1 Caracterización de la probeta blanco.....	86
4.2.1.1 Técnicas electroquímicas.....	87
4.2.2 Probetas precorroidas con agua de mar.....	94
4.2.2.1 Caracterización de las probetas precorroidas.....	94
4.2.2.2 Técnicas electroquímicas.....	103
4.3 Análisis de resultados del proceso de extracción de cloruros.....	114

4.3.1 Probetas precorroídas.....	114
4.3.2 Material Histórico.....	123
4.4 Sistemas de protección, análisis y evaluación electroquímica.....	126
4.4.1 Probeta blanco.....	127
4.4.2 Probetas precorroídas.....	140
4.4.3 Extracción electroquímica de cloruros.....	152
4.4.4 Material Histórico.....	164
4.5 Circuitos equivalentes.....	176
4.5.1 Material Histórico.....	176
4.5.2 Probeta blanco.....	180
4.5.3 Probetas Precorroídas.....	181
4.5.4 Sistemas de protección.....	184
4.5.4.1 Probeta blanco.....	185
4.5.4.2 Probetas precorroídas.....	188
4.5.4.3 Probetas precorroídas con ECE.....	192
4.5.4.4 Probetas de material histórico con recubrimientos.....	195
4.5.4.5 Probetas de material histórico con recubrimientos y ECE.....	197
Conclusiones.....	200
Referencias.....	203
Anexo.....	207

Resumen

A lo largo del presente trabajo se desarrolla la caracterización superficial y electroquímica de material metálico histórico y material moderno precorroído con agua de mar, así como también la caracterización de sistemas de protección empleados para este fin. El material histórico que se empleó fueron probetas obtenidas de una bala de cañón perteneciente al Fuerte de San Juan de Ulúa en Veracruz, México, las cuales están expuestas a una atmósfera marina.

A grandes rasgos el objetivo planteado es la protección a la corrosión de material histórico que es parte del Patrimonio Cultural de la nación y para esto se emplearon criterios arqueometalúrgicos y arqueometría así como también se revisaron algunos procedimientos para la conservación de este tipo de piezas.

Las técnicas de caracterización superficial empleadas fueron Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Perfilometría Óptica, Espectrometría de Emisión por Chispa y Fluorescencia de Rayos X, por otra parte las técnicas electroquímicas empleadas fueron Ruido Electroquímico, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Resistencia a la Polarización y Curvas de Polarización.

Por medio de las técnicas anteriores se obtuvieron los siguientes resultados, para el material moderno se obtuvo la composición del material base siendo este un acero SAE 1005 y de sus productos de corrosión siendo mayoritariamente *goethita*, *lepidocrocita*, *akaganeita*, *maghemita* y Ferrato de Sodio, también se observó la evolución de sus productos de corrosión y el comportamiento a la corrosión de estas probetas en función del tiempo de exposición al agua de mar, obteniéndose que cuanto mayor sea la exposición al agua de mar se facilitan los procesos corrosivos, durante el lapso de tiempo en que se llevó a cabo la investigación, el método de extracción de cloruros mostró ser efectivo ya que se presentó la disminución del 70% de iones cloruro en las probetas a las cuales les fue aplicado, el comportamiento a la corrosión de probetas precorroídas con y sin el efecto de iones cloruro a las cuales les fueron aplicados sistemas de protección fue diferente entre sí mostrando mejores resultados las probetas sin cloruros a las que les fue aplicado Owatrol y Renaissance Wax.

Por otra parte se determinó la composición del material histórico, siendo éste un hierro gris de matriz ferrítica perlítica, la composición de la capa de productos de corrosión revela la existencia de goethita, lepidocrocita, maghemita, akaganeita y hematita, su comportamiento a la corrosión tanto del material desnudo como al cual se le aplicaron sistemas de protección con y sin el efecto de iones cloruro, mostrando mejoras notables aquellos a los cuales se les extrajeron cloruros y se les aplicó Renaissance Wax y Owatrol.

Capítulo 1

Antecedentes

Dado que de todos los materiales que se extraen de los yacimientos arqueológicos ya sean terrestres o marinos el metal es el material más inestable [1], los objetos de hierro fundido o forjado son los que probablemente presentan más problemas al profesional de la conservación y restauración por su tendencia rápida al deterioro fisicoquímico. Existen diferentes trabajos publicados los cuales se han encargado de llevar a cabo una adecuada investigación de los procesos corrosivos y las primeras propuestas de tratamiento eficaz en material arqueológico que comenzaron con éxito a partir de la década de 1960 [1].

Existen varias circunstancias causantes del deterioro del material metálico arqueológico el cual puede estar sumergido o enterrado en un suelo con alta composición en sales, sin embargo, el responsable último de la destrucción ha sido identificado, siendo éste un elemento mineral tan abundante en la naturaleza como inestable debido a su alta electronegatividad: el ion cloruro (Cl^-) [1].

Desde la década de 1960, se han producido muchos avances en materia de preservación, sin embargo, aún no se cuenta con los conocimientos necesarios para proporcionar un tratamiento definitivo y económicamente accesible a todos los laboratorios de la comunidad científica.

La afectación del hierro cuando está sumergido en agua de mar es más que evidente, debido a la alta agresividad del medio, y una vez que las piezas son extraídas del mar continúa la inestabilidad destructora del metal, si éste aún existe, incrementándose la intensidad y los mecanismos. La variación de temperatura y humedad provoca el crecimiento de cristales de cloruro los cuales conllevan a un deterioro de la capa de “herrumbre” que recubre la pieza permitiendo un mayor flujo de oxígeno y generando de este modo que el metal existente siga liberando iones y continuando de este modo con el proceso de corrosión, hasta llegar a su completa destrucción [1].

El proyecto que se llevó a cabo consistió en la extracción electroquímica de cloruros del material metálico ferroso y su posterior tratamiento de protección por medio de recubrimientos, así como la caracterización de los productos de corrosión y del material base, por medio de técnicas electroquímicas y de superficie como son SEM, DRX. Para llevar a cabo este trabajo fue necesario el empleo de material moderno pre-corroído para no poner en riesgo el patrimonio cultural. Una vez obtenidos los resultados del material moderno, se podrán aplicar en material metálico histórico, para lo cual se empleará material metálico obtenido del Fuerte de San Juan de Ulúa, que está localizado frente al puerto de Veracruz, México, en la parte baja del Golfo de México.

La construcción de este fuerte se registra a finales del siglo XVI [2] durante la ocupación española en lo que era antiguamente una isla localizada a 3 kilómetros del centro turístico y comercial de la ciudad de Veracruz. Con el paso de los siglos, el Fuerte ha sido y representa un emblema nacional del país debido a los múltiples cambios políticos en los que se ha visto involucrado, que han, en su mayor medida, determinado el rumbo del país. Inicialmente un emplazamiento comercial, prisión, fuerte militar, palacio presidencial y actualmente museo, el Fuerte de San Juan de Ulúa muestra diversas caras de la historia del país.

La historia del Fuerte ha sido reconstruida por arqueólogos, arquitectos, investigadores [3] y también por restauradores [4] quienes han contribuido a proporcionar información acerca de los materiales de construcción utilizados en las diversas etapas de expansión del Fuerte a lo largo de más de cuatro siglos de historia. Sin embargo, resulta muy escasa la información a lo que historia de los materiales metálicos de artillería militar se refiere, ya que las fuentes de documentos no sólo son pocas sino que muchas de ellas son leyendas populares. El mal estado actual de esta artillería militar ha llamado la atención de diversas dependencias a rescatar y preservar dicho material histórico, ya que pertenecen al Patrimonio Cultural de la Nación.

El presente proyecto pertenece al campo de la Arqueometría y la Conservación de Patrimonio Cultural. Para poder entender la importancia de la conservación del Patrimonio Cultural primero es necesario comprender la relevancia que presenta éste para la humanidad.

Si se define el Patrimonio Cultural como el producto de la creatividad humana [5] o como las realizaciones humanas tanto materiales como intelectuales que nacen en un momento determinado con un claro sentido contextual que mantienen o cambian su sentido original al paso del tiempo [6]. Estas creaciones realizadas a lo largo del tiempo son un aporte cultural a la sociedad y debido a su relevancia en el momento en que fueron realizadas o a su belleza, éstas obtienen un reconocimiento especial en la conciencia de nuestra sociedad y gracias a ese reconocimiento tienen el derecho de ser sujetos a intervenciones de conservación [5].

A lo largo de la historia los hombres han tendido a conservar una selección de las obras realizadas por sus predecesores, por ejemplo, en la antigua Sumeria había un cierto interés por el registro arqueológico y los reyes se interesaban por la conservación y ampliación de dinastías anteriores, en Atenas se protegía con pez los escudos votivos para evitar la corrosión del metal. *Plinio el Viejo* habla de aplicar betún a los metales para que conservaran su coloración original [6].

El coleccionismo es un fenómeno bajo el cual la conservación adquiere una vital importancia. Es en el imperio romano alrededor del siglo I d.c. cuando comienzan a construirse galerías de arte privadas y es *MARCO AGRIPA* quien se lamenta de que los romanos se apropien de materiales que constituyen un patrimonio cultural a cuyo disfrute todo mundo tiene derecho [6].

La restauración se puede definir como la rama de la antropología que permite intervenir físicamente en las obras de arte y en los bienes culturales para conservarlos devolviéndoles su aspecto similar al original a partir del conocimiento que surge por medio del estudio científico [5]. Las investigaciones llevadas a cabo desde este punto de vista son muy requeridas por los arqueólogos, antropólogos, restauradores y conservadores del Patrimonio Cultural debido a que el apoyo mutuo entre las ciencias y las humanidades da como resultado la generación de nuevas soluciones, así como la generación de hipótesis sobre la tecnología, la forma de vida de las sociedades antiguas y su intercambio cultural [7].

El término “arqueometría” está vinculado a la aparición de la revista *Archeometry* fundada en 1958 por el *Research Laboratory for Archeology and the History of Art*, sin embargo, existen un par de definiciones que describen un concepto que ha ido evolucionando a lo largo del tiempo como: “*measurements made on archeological material*” y otra posterior: “*application and interpretation of natural science data in archeological and art historical studies*” [8].

En general se acepta que los campos de aplicación de la arqueometría son:

- I. Datación
- II. Análisis físico-químicos de materiales, incluyendo su tecnología, origen y uso de los mismos
- III. Estudios paleo-ambientales
- IV. Prospección geofísica y teledetección espacial
- V. Métodos matemáticos y estadísticos

Los análisis físico-químicos realizados pueden aportar los siguientes resultados a la restauración, conservación y a la arqueología [9]:

- a. Composición
- b. Procedencia
- c. Tecnologías de fabricación
- d. Modo de empleo
- e. Datación
- f. Autenticación
- g. Estado de degradación
- h. Evaluación de las condiciones de conservación
- i. Reconstrucción de rutas de comercio y migraciones, eventos históricos, intercambios culturales
- j. Información sobre los yacimientos

La Conservación de Metales [4] en lo que se ha llamado Conservación Arqueometalúrgica, tiene un campo extenso en el rescate, restauración y preservación del patrimonio histórico en los diversos entornos medioambientales en los que se encuentran.

Objetivos

Este proyecto tiene como objetivo principal caracterizar química-morfológica de material ferroso perteneciente a la artillería del Fuerte de San Juan de Ulúa, para que a través de procesos arqueometalúrgicos, se propongan alternativas de protección a la corrosión logrando preservar el material histórico en medio salino.

Objetivos Particulares

1. Caracterizar tanto el material ferroso como de los óxidos que recubren las diversas piezas de artillería por medio de técnicas analíticas, metalúrgicas y de superficie.
2. Caracterizar de forma electroquímica los sistemas de protección y preservación recomendadas por los criterios arqueometalúrgicos.
3. Aplicar el método de extracción de cloruros y evaluar electroquímicamente los sistemas de protección en medio salino con y sin el efecto de iones cloruros en los óxidos de hierro pre-formados.

Hipótesis

- Para una adecuada protección y estabilización de óxidos de hierro del material histórico seleccionado, se espera que éstos al estar completamente secos y libres de cloruros, la adherencia y protección de los sistemas de recubrimientos aplicados, sean mejor y más duraderas.

Capítulo 2

Marco Teórico

- 2.1 Corrosión

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de los metales y aleaciones en contacto con su medio ambiente [10], siendo este un proceso de naturaleza electroquímica, debido a ello, la velocidad a la cual se genera este deterioro está en función de factores como la temperatura, la composición y el pH del medio [11].

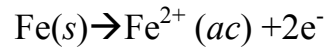
- 2.1.1 Generalidades de la Corrosión

Los metales son materiales susceptibles a la corrosión debido a que presentan electrones libres y pueden formar celdas electroquímicas entre ellos [11]. Para poder entender los fenómenos corrosivos es necesario comprender los conceptos básicos de su naturaleza electroquímica.

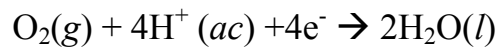
La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos que se llevan a cabo se denominan reacciones redox (oxidación-reducción); en estas reacciones se transfieren electrones de una sustancia a otra. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación, la reducción implica la disminución en su número de oxidación debido a la ganancia de electrones [12].

A cada una de las etapas anteriores se le denomina semi-reacción, por ejemplo, para el proceso de formación de la herrumbre u oxidación del Fe, en un medio húmedo, las principales etapas son las siguientes:

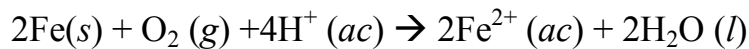
1. Una parte del metal funciona como ánodo: en esta región es dónde se lleva a cabo la reacción de oxidación caracterizada por la pérdida de electrones.



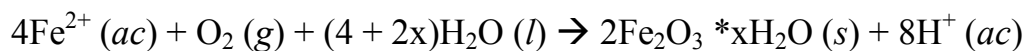
2. Los electrones donados por el Fe reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie del metal, y en la cual se lleva a cabo la reacción de reducción dónde se tiene la aceptación de electrones.



La reacción redox global para la formación de la herrumbre es:



Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente gracias al oxígeno:



En la siguiente imagen **Figura 2.1.A** se muestra esquemáticamente el proceso descrito:

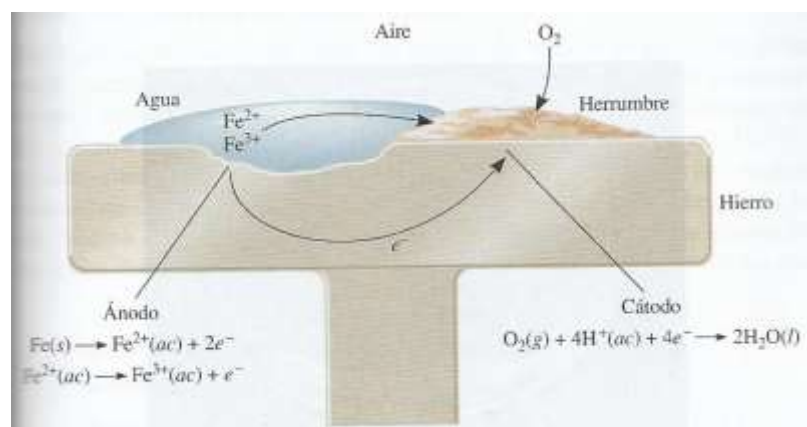


Figura 2.1.A Esquema que ilustra el proceso de formación de la herrumbre [12].

Dentro de los fenómenos corrosivos se puede presentar la existencia de celdas galvánicas, la celda galvánica es un dispositivo experimental empleado para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. Si se sumerge una barra de zinc metálico en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de $CuSO_4$, conectados mediante un alambre metálico para mantener el flujo de electrones y un puente salino para permite el flujo de iones, entonces se cierra el circuito electroquímico, tal como se muestra en la **Figura 2.1.B**. El Zn se oxidará mientras que el Cu tenderá a reducirse.

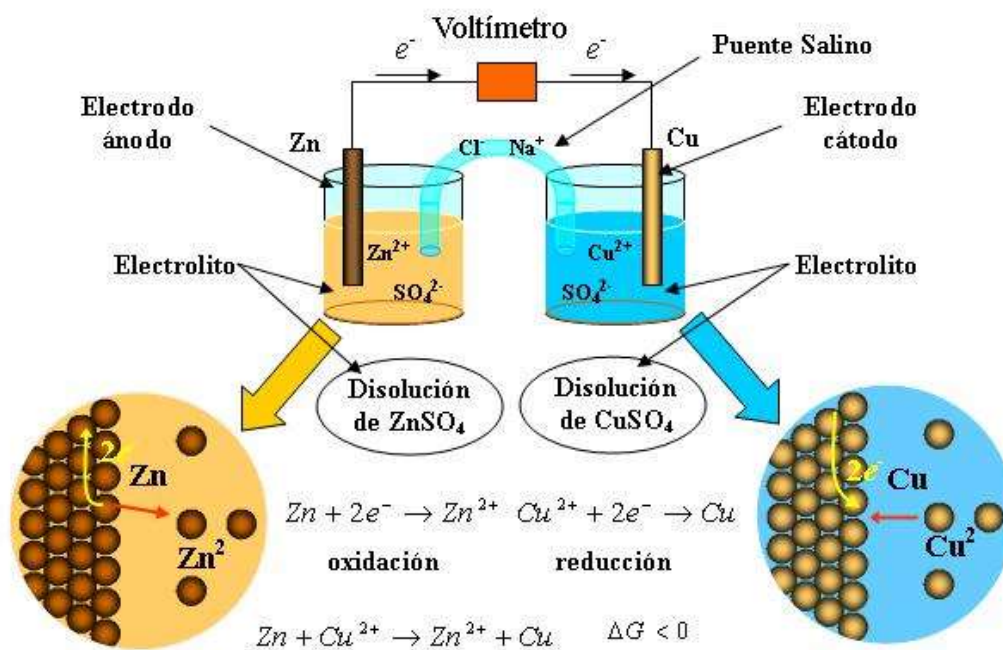


Figura 2.1.B Celda galvánica donde se observa el proceso redox [12].

Las celdas galvánicas se pueden formar también por una diferencia de concentración de las disoluciones, diferencia de aireación, o en un caso interesante la formación de microceldas galvánicas las cuales pueden existir en los metales o aleaciones debido a la diferencia de composición, estructura o nivel de esfuerzos.

- Celda galvánica de frontera de grano

En la mayoría de metales y aleaciones las fronteras de grano son más anódicas que el resto del grano, entonces las fronteras de grano se corroen. La razón para este comportamiento es que presentan una mayor energía debido al desorden atómico que se presenta en esta región y también debido a la migración de impurezas que se depositan en ellas, sin embargo, en algunas aleaciones la situación se invierte y las fronteras de grano son más nobles (presentan una mayor resistencia a la corrosión) que el resto del grano.

- Celda galvánica multifase

Se forman debido a que en un material con diversas fases pueden presentar un comportamiento anódico y catódico entre ellas, por ejemplo, en el hierro de fundición gris.

- Celda galvánica debida a impurezas

Las impurezas existentes en un metal o aleación pueden llevar a la precipitación de diferentes fases intermetálicas que presentarán diferentes potenciales con respecto a la matriz, entonces se formarán micro regiones anódicas y catódicas que llevan a la creación de pares galvánicos.

Cada metal presenta una tendencia diferente a corroerse en función del medio. Un método para comparar que tan factible es que un metal forme iones en un medio acuoso es comparando su potencial de media celda con respecto al valor estándar del potencial de hidrógeno; el valor de estos potenciales se muestra en la siguiente **Figura 2.1.C**.

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E°, en volts
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

Figura 2.1.C Potencial de reducción para diferentes metales a una temperatura de 25°C [12].

En la **Figura 2.1.C** muestra el valor del potencial de reducción para diferentes metales medido contra el electrodo de referencia estándar de hidrógeno. Para los metales que son más reactivos que el H₂ se asignan valores negativos al potencial, se dice que son anódicos en comparación al H₂; mientras que para los metales que son menos reactivos que el hidrógeno se asignaron valores positivos de potencial y se dice que son más catódicos que el H₂.

El diagrama de Pourbaix o de predominancia electroquímica potencial-pH muestra las condiciones específicas de potencial y pH bajo las cuales el metal presenta un comportamiento característico a los fenómenos corrosivos, ya sea inmunidad, corrosión o pasivación, de este modo si se controla el potencial o el pH del medio donde se encuentra el metal, es posible prevenir la corrosión. En la **Figura 2.1.D** se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Agua corriente a 25°C.

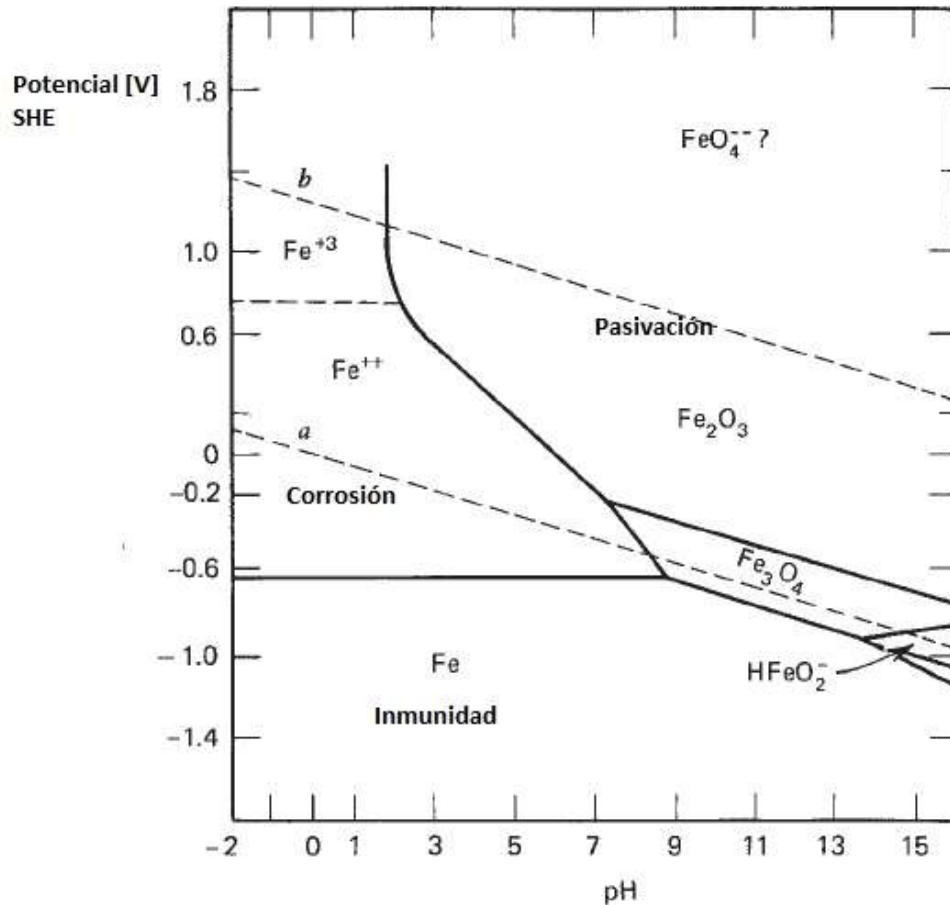


Figura 2.1.D. Diagrama de Pourbaix donde se observan el comportamiento del Fe con la variación del potencial y el pH [11].

- 2.1.2 Clasificación de los procesos corrosivos

La acción del medio al que se encuentra expuesto el material origina que éste presente un nivel de deterioro variable, por ejemplo: la presencia de oxígeno, agua, sales disueltas, la acción de la luz, la presencia de sustancias oxidantes, la existencia de bacterias causan distintos tipos de daño al material [13]. Por lo tanto los procesos de corrosión se pueden clasificar de acuerdo al medio agresivo o atacante en:

1. Corrosión en soluciones acuosas (agua marina, dulce, destilada)
2. Corrosión atmosférica
3. Corrosión en suelos
4. Corrosión en concreto reforzado

5. Corrosión biológica
6. Corrosión de implantes en el organismo humano
7. Corrosión por metales líquidos y sales fundidas

Existe otra forma de clasificar los procesos corrosivos bajo el criterio de mecanismo de ataque, ya que se pueden presentar diversos mecanismos de corrosión los cuales afectarán a los materiales de diferentes formas y las condiciones a las cuales se ven expuestos son parte fundamental de la propagación de éstos [10]. Generalmente se pueden clasificar como [11]:

Casos de Corrosión General:

a) Corrosión uniforme

En este caso la superficie del metal presenta micro zonas anódicas y catódicas las cuales alteran en forma aleatoria su comportamiento con el tiempo hasta lograr que la totalidad de la superficie del material este corroída.

Casos de Corrosión Localizada:

b) Corrosión galvánica

Cuando dos metales entran en contacto se genera una diferencia de potencial debido a la naturaleza de los mismos, esto genera un flujo de electrones favoreciendo de este modo procesos corrosivos.

c) Corrosión en grietas

Debido a la existencia de grietas en la superficie o a un suministro de oxígeno deficiente se genera una diferencia de potencial en el material por lo cual los procesos corrosivos se ven favorecidos.

d) Corrosión por picaduras

Es una forma de ataque extremadamente local, en forma general es factible describir una picadura como una cavidad o un agujero con diámetro superficial del orden de magnitud de su profundidad, es una falla imprevista y muy rápida.

e) Corrosión inter-granular

Los límites de grano son zonas con una alta energía, y en algunos casos se hacen extremadamente activos resultando una corrosión intercrystalina, la cual se genera por:

- Impurezas segregadas en los límites de grano.
- Enriquecimiento de un elemento de aleación en los límites de grano.
- Empobrecimiento de uno de los elementos de aleación en los límites de grano.

f) Disolución selectiva

Se puede definir como la remoción de un elemento de una aleación por un proceso de corrosión, por ejemplo, la remoción de zinc en los latones. Ocurre en medios preferentemente ácidos y las estructuras bifásicas son más susceptibles a presentarla.

g) Corrosión erosión

Es la aceleración o incremento en la velocidad de corrosión de un metal debido al movimiento relativo entre el medio corrosivo y el material, el metal es removido de la superficie como iones en solución o como productos de la corrosión, los cuales son mecánicamente desprendidos de la superficie metálica.

h) Corrosión bajo esfuerzos

Es un fenómeno que ocurre cuando hay presencia simultánea de esfuerzos de tracción y de un medio corrosivo, es un ataque tremendamente localizado, mientras que la superficie del material no presenta ninguna traza de corrosión se propagan grietas muy finas a través del material y se llega finalmente a la fractura de la pieza a un nivel de sollicitaciones debajo de la resistencia teórica del material.

- 2.1.3 Velocidad de Corrosión

Se define la velocidad de corrosión (v_c) como la rapidez de la pérdida de masa por unidad de tiempo y unidad de área que presenta un material sometido a procesos corrosivos [10].

Normalmente la v_c se presenta en las unidades de mpy (milipulgadas por año), en micrometros/año o en mm/año, si se desea calcular la v_c en $\mu\text{m/año}$ se tiene que:

$$\mu\text{m/año} = \frac{87600 W}{\rho A T} \dots\dots\dots \text{ec. A}$$

De donde:

W= Pérdida de peso [mg]

ρ = Densidad [g/cm^3]

A= Área [cm^2]

T= Tiempo [h]

La velocidad de corrosión permite realizar la comparación del comportamiento que presentará un material expuesto a diversos medios, sin embargo, también ayuda a conocer que tanto daño puede generar el medio [11], por ejemplo, a través del empleo de tablas como la siguiente **Tabla A.1**.

Condición	Mpy	$\mu\text{/año}$
Sobresaliente	Menor a una	Menor a 25
Excelente	1-5	25-125
Bueno	5-20	125-500
Regular	20-50	500-1250
Malo	50-200	1250-5000
Totalmente inaceptable	Mayor a 200	Mayor a 5000

Tabla A.1 Condiciones de resistencia a la corrosión [11].

En la tabla anterior se muestra cómo la velocidad de corrosión que presenta un material ayuda a diagnosticar las condiciones en las que se encuentra.

Por medio de la velocidad de corrosión se puede realizar una comparación cuantitativa de los efectos de deterioro que puede sufrir un material, por ejemplo, en la **Tabla A.2** se muestra la v_c para una pieza de cobre expuesta a diferentes medios corrosivos [13].

Velocidad de corrosión[mdd*]	Medio corrosivo
0.1	Atmósfera rural
8	Agua de mar
0.3	Atmósfera marina

Tabla A.2 V_c del cobre a diferentes medios corrosivos [13].

*mdd: masa pérdida como miligramos por decímetro cuadrado día

En la **Tabla A.2** se muestra la velocidad de corrosión de una pieza de cobre expuesta a diferentes medios corrosivos, presentando una variación significativa entre ellas.

- 2.2 Medios corrosivos

A. Mecanismo de Corrosión del Fe en medio submarino

Es un proceso en el cual no existe un acuerdo unánime en relación a las teorías que expliquen el comportamiento de este mecanismo ya que se conocen plenamente los productos de corrosión que se producen pero no se sabe con exactitud la existencia de productos intermedios e inestables que explicarían por completo el mecanismo de la corrosión submarina [1].

Por ejemplo una teoría de 1982 plantea que la reacción catódica predominante en la corrosión del hierro marino es la del desprendimiento de hidrógeno, favorecida por las bacterias sulfato-reductoras y que ésta cesa completamente en un pH básico, basándose en que no existe correlación alguna entre los niveles de oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión observada, también en que se detectó desprendimiento del gas hidrógeno durante la corrosión y debido a que el cálculo teórico de las reacciones propuestas concuerdan con lo observado.

Mientras que otra teoría propuesta en 1985 plantea primero que es evidente la presencia de desprendimiento de hidrógeno gaseoso pero esto no justifica que se trate del resultado de la reacción principal; la segunda consideración se debe a que la presencia de iones sulfuro no indica necesariamente corrosión biológica y que éstos pueden proceder de sulfuros externos que reaccionan con los iones ferrosos del metal y también añade que los valores del potencial y pH concuerdan con que la reacción catódica es la de desprendimiento de oxígeno.

Cuando un metal se encuentra sumergido en agua de mar puede formar un par galvánico con otro metal más noble o con otra región de sí mismo, los electrones fluyen de la región anódica hacia la catódica causando la corrosión del metal.

La formación de millones de celdas de este tipo sobre la superficie metálica da pie a una corrosión masiva la cual continúa hasta que se alcanza un estado de equilibrio [14].

Un factor importante que se debe considerar es que se generan cambios localizados de pH los cuales modifican el equilibrio existente entre el carbonato de calcio y el dióxido de carbono disueltos en el agua de mar, esto genera la formación de precipitados insolubles de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, esto más los productos de corrosión como lo son el hidróxido ferroso, sulfato ferroso y magnetita, mezclados con arena y vida marina forman una densa capa de incrustación alrededor del metal [15].

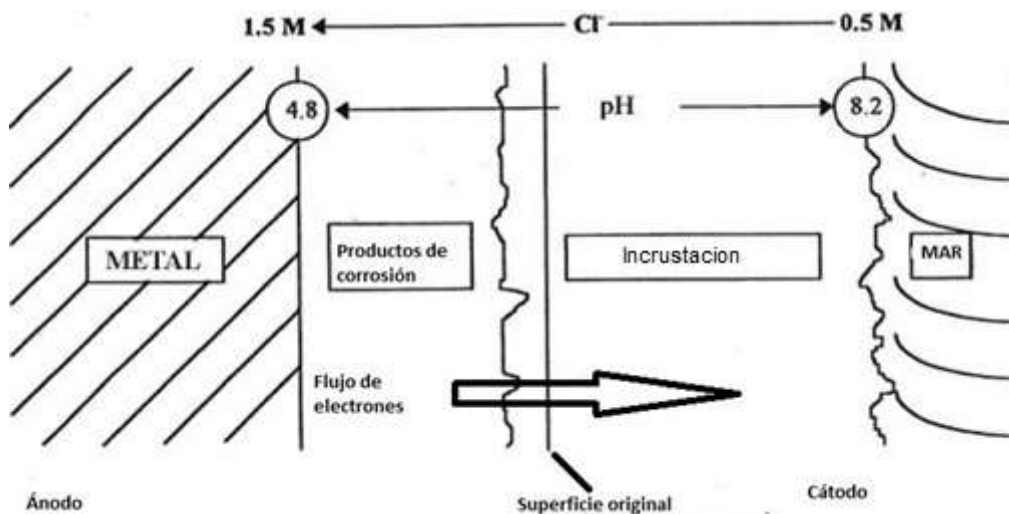
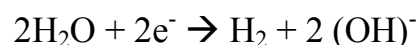


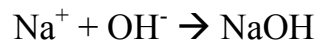
Figura 2.2.A Muestra la formación de la capa de incrustación calcárea sobre la superficie original del metal [15].

Esta incrustación se acumula en la superficie original del metal y forma un molde perfecto alrededor de éste, la cual separa dos piezas metálicas que al principio estaban en contacto previniendo así la corrosión galvánica.

Para el caso del hierro cuando se establece un par metálico con parte del mismo objeto, la reacción catódica es [16]:



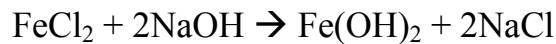
Los hidróxidos se combinan con el ion sodio en la solución para formar hidróxido de sodio:



En el ánodo, la reacción es la producción de iones fierro, los cuales se combinarán con los cloruros en la solución de agua de mar para formar cloruro de hierro:



Si se expone al aire o la solución contiene oxígeno disuelto, el cloruro de hierro se oxida a cloruro férrico y óxido férrico los cuales son solubles y pueden formar hidróxido ferroso cuando se encuentran:



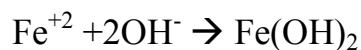
En soluciones que contienen oxígeno disuelto ocurre una reacción secundaria la cuál oxida el hidróxido ferroso convirtiéndolo al estado férrico, este hidróxido férrico hidratado se precipita cuando se encuentra en una solución alcalina.

La secuencia de reacción para un ánodo de hierro en presencia de oxígeno es la siguiente:

1) Formación de iones Fe^{2+}



2) Formación de hidróxido ferroso



3) Formación de hidróxido férrico hidratado



A pesar de la formación de la capa de incrustación alrededor de la superficie metálica el deterioro de ésta continúa por la presencia de bacterias sulfato-reductoras, las cuales forman parte de la corrosión biológica.

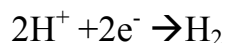
B. Corrosión Biológica

Es característica de los ambientes dónde no existe oxígeno. Para el caso del hierro si se presenta la existencia de sulfatos entonces, se genera un tipo de corrosión característica en donde intervienen bacterias con la capacidad de reducir sulfatos a sulfuros, formando los correspondientes sulfuros metálicos [14]; cabe mencionar que aproximadamente la corrosión del hierro en ambientes marinos es debido en un 60% al factor biológico. En la siguiente **Tabla A.3** se muestran las condiciones para que se produzca un proceso corrosivo en un medio anaeróbico.

Condiciones
Ausencia de oxígeno
Presencia de sulfatos
Existencia de restos orgánicos
pH favorable (5-9)

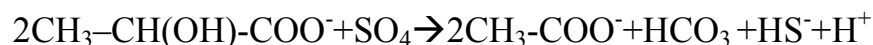
Tabla A.3 Muestra las condiciones necesarias para la generación de corrosión en un medio anaeróbico [14].

En un medio anaeróbico el pH del medio se transforma ácido, y en el hierro, la semirreacción de reducción catódica del oxígeno es reemplazada por la del hidrógeno:

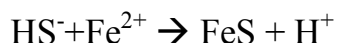


Además si existen restos orgánicos y sulfatos estarán presentes las bacterias sulfatoreductoras como es el caso de las denominadas *Desulfovibrio desulfuricans* hidrogenasa⁺ o la *Gallionella ferruginea*.

Durante el metabolismo de estas bacterias los sulfatos son reducidos a sulfuros. Este proceso se produce durante la transformación de las moléculas de lactato en acetato:



Sulfuros que a su vez reaccionan con los cationes metálicos para formar los correspondientes sulfuros de hierro:



A partir de aquí habría que suponer que el proceso de corrosión biológica avanzaría por aceleración del proceso anódico de disolución del metal pero parece ser que la reacción que controla el proceso de corrosión biológica es la despolarización catódica por la oxidación del hidrógeno formado sobre la superficie polarizada del metal



La degradación de materiales orgánicos crea un medio anaeróbico local en donde las bacterias utilizan el hidrógeno desprendido durante la corrosión del hierro para reducir sulfatos en sulfuros. Esto consume el hidrógeno despolarizando las zonas catódicas y permiten avanzar el proceso de corrosión.

C. Corrosión terrestre

La mayor o menor corrosividad de un suelo depende de muchas variables, muchas de ellas interrelacionadas entre sí: humedad, porosidad, pH, salinidad.

En un suelo seco la corrosión tiende a ser despreciable, ya que al no haber humedad no existe electrólito y se imposibilita el contacto eléctrico. En el extremo contrario, en un suelo saturado de agua, la corrosión, aunque sea mayor, también resulta escasa, ya que el agua dificulta el libre acceso del oxígeno hasta el metal, entorpeciendo la semirreacción del proceso de corrosión. En los suelos que presentan un grado intermedio o alternativo de humedad se dan los valores más altos de velocidad de corrosión.

La porosidad de un suelo depende de su contenido de arena, grava, limo y arcilla. Ésta controla el acceso de oxígeno y por lo tanto, incide directamente en la semirreacción del proceso catódico.

El pH del suelo depende principalmente de su composición, pero también pueden intervenir la presencia de materia orgánica o la contaminación humana. En suelos muy alcalinos (zonas muy calizas) un pH superior a 8.5 puede favorecer la conservación de metales como el hierro. Por el contrario los terrenos graníticos, que presentan un pH más ácido favorecen la corrosión [14].

La salinidad del suelo, concretamente las sales solubles, contribuyen decisivamente en la conductividad del suelo. Además, los aniones cloruro y sulfato, intervienen acelerando los procesos de corrosión. Las regiones con alta pluviometría muestran baja concentración de sales solubles debido a la acción lixiviante de la lluvia. Por su parte, los carbonatos que se forman por precipitación de las aguas subterráneas, amortiguan la acción corrosiva de los cloruros. Por último, la presencia de sulfatos, permite la actuación de la corrosión bacteriana.

- 2.3 Incidencia del ion Cl^- sobre el material metálico

Los cloruros son sales minerales muy comunes y altamente hidrocólicas existiendo diferentes tipos en forma de cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) o aniones (Cl^- y SO_4^{-2}) que con el agua actúan como un eficaz electrolito [1].

La presencia de estos iones es la causa de que un proceso corrosivo no se estabilice y siga activo, ya que impide la formación de una capa de pasivación sobre la superficie metálica.

Debido a que los iones cloruro proceden de las diferentes sales existentes en cualquier entorno ya sean marinos o terrestres, el más abundante es el cloruro de sodio (NaCl) el cual en presencia de humedad, forma ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, que en disolución se disocian en sus respectivos iones:



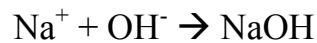
No se conoce con exactitud el mecanismo por el cual el cloruro acelera el proceso de corrosión, sin embargo, parece ser que el ion destruye cualquier posibilidad de pasivación del metal y desde el punto de vista de conservación está demostrado que su eliminación es esencial para la conservación del hierro [14].

Los cloruros son aniones de pequeño tamaño y gran movilidad que atraídos por las zonas anódicas, atraviesan con gran facilidad cualquier barrera de productos de corrosión dando lugar a la disociación local del metal. Además los productos de corrosión formados son muy solubles.

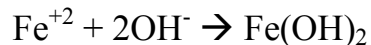
En las zonas anódicas el ion ferroso, procedente de algún producto de corrosión ya formado, reaccionaría con los iones cloruro para formar alguno de los posibles cloruros de hierro, por ejemplo cloruro ferroso:



La inestabilidad que caracteriza a estas sales hace que de forma constante siempre y cuando existan las condiciones necesarias se combinen una y otra vez dando lugar a diferentes compuestos (óxidos, hidróxidos, ácidos). Por ejemplo en las zonas catódicas, en presencia de oxígeno, precipitaría alguna forma de óxido o hidróxido debido al aumento de la alcalinidad derivada de la formación del hidróxido salino, por ejemplo:

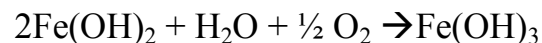


Lo cual conlleva a la formación de hidróxido ferroso:

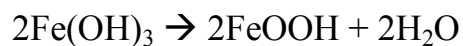
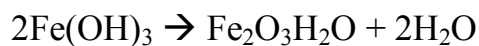


En la **Figura 2.3.A** se observa el esquema de la oxidación del hierro y la formación de cloruro, en el cual se muestra la forma en que el cloruro de hierro permanece dentro de la capa de herrumbre.

Si el hidróxido ferroso se encuentra en presencia de una mayor humedad y oxígeno continúa oxidándose para formar el hidróxido férrico:



Que con el tiempo se va transformando en óxido o oxihidróxido férrico:



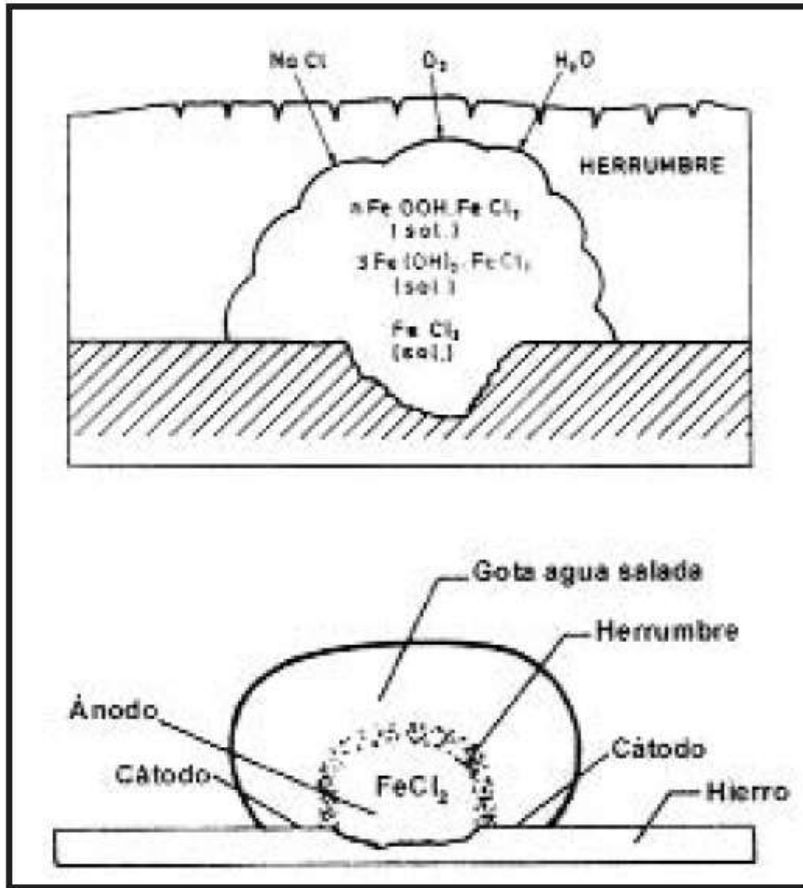
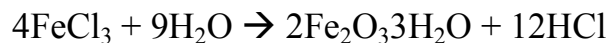
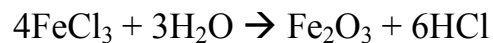
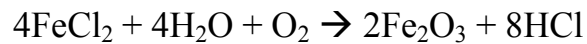
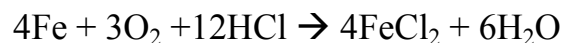


Figura 2.3.A Se muestra la formación de FeCl_2 . [1]

El cloruro ferroso es inestable y se oxida en presencia de oxígeno a cloruro férrico y óxido férrico:



Por lo que el cloruro se regenera y la reacción puede repetirse hasta terminar con todo el hierro metálico, volviéndose un proceso auto catalítico, el ácido clorhídrico que se desprende de la reacción ataca al hierro metálico transformándolo en cloruro ferroso y en hidrógeno:



No obstante es posible que las reacciones sean más complejas que las aquí expuestas.

Si el proceso de corrosión sigue activo en el metal se observa la presencia de grietas o desprendimientos recientes de fragmentos y por la observación de pequeñas esferas huecas de color marrón sobre la superficie metálica, o por la acumulación de productos de corrosión marrón en el fondo de picaduras.

Existe una forma especial de oxihidróxido α denominada *Akaganeita*. Este compuesto es uno de los principales responsables de la inestabilidad del hierro arqueológico y por lo tanto de su progresiva destrucción. Se ha localizado tanto en hierro marino como terrestre y está compuesto por cloruro férrico el cual es retenido en grandes cantidades. Éste se presenta en forma de cristales alargados como se muestra en la **Figura 2.3.B** con una sección cuadrada a temperatura ambiente, **Figura 2.3.C** y **Figura 2.3.D**.

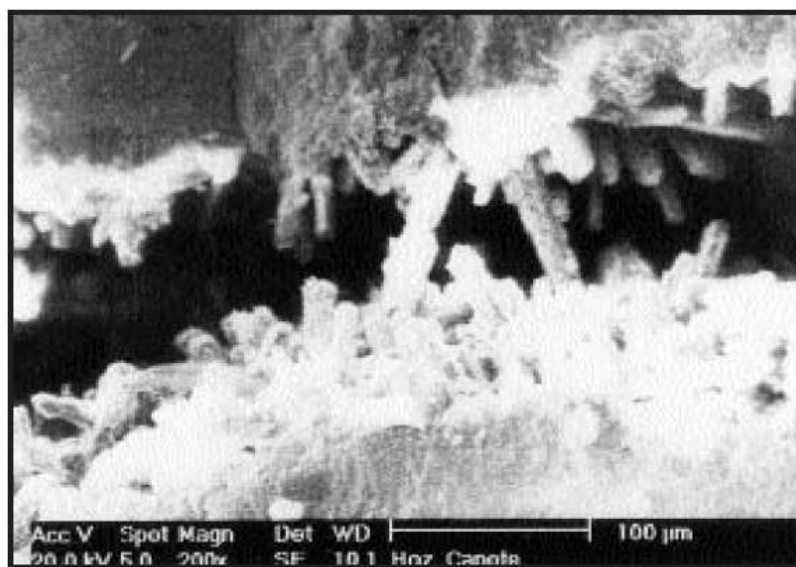


Figura 2.3.B Se observa la acumulación de akaganeita en una hoz calcítica. [1]

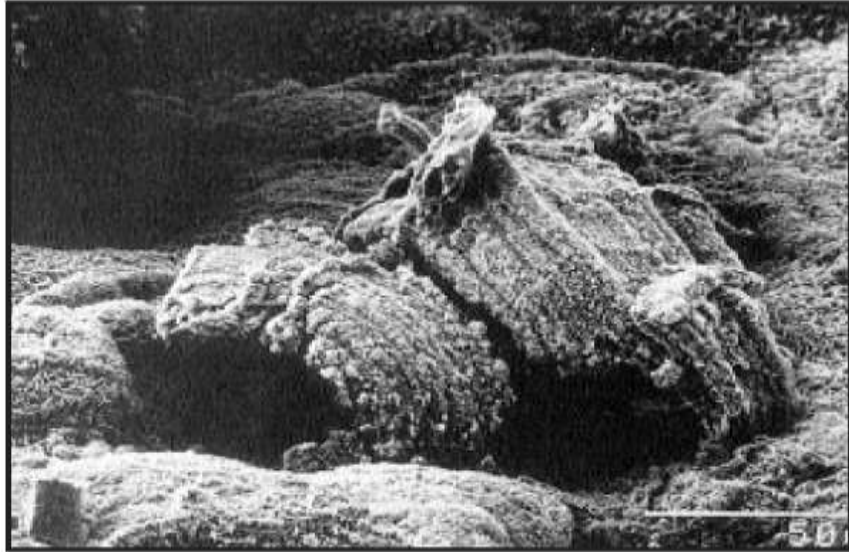


Figura 2.3.C Akaganeita vista en una ampliación de 600 aumentos en una hoz calcolítica.
[1]

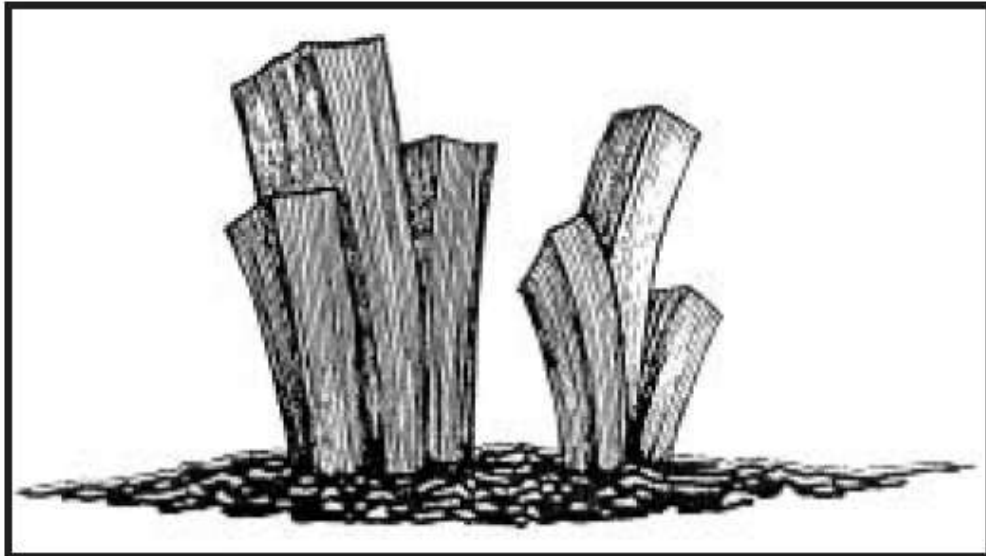


Figura 2.3.D Estructura esquemática de los cristales de akaganeita. [1]

La akaganeita presenta una estructura química de hidróxido de hierro en forma de octaedro, constituido por túneles cuadrados de dimensiones 5x5 [Å] donde se alojan los cloruros que estabilizan toda la estructura **Figura 2.3.E.**

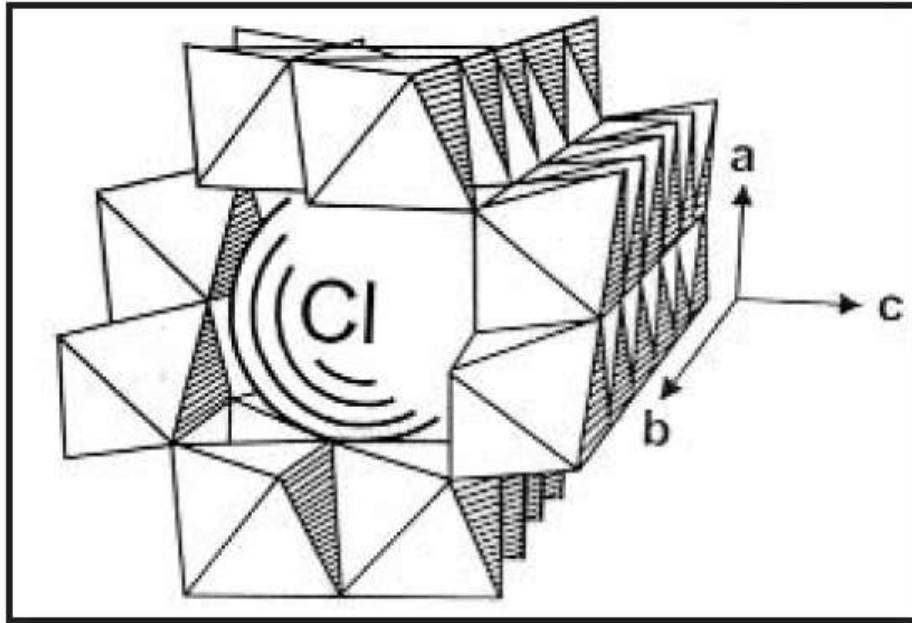


Figura 2.3.E. Estructura química sugerida para la Akaganeita. [1]

Por otra parte los cloruros también pueden ejercer una alteración de tipo físico sobre un hierro, **Figura 2.3.F**, por medio de eflorescencia salina. Un cloruro inicialmente disuelto en la humedad propia del suelo o mar puede trasladarse hacia un material poroso como es el caso de un hierro en proceso de corrosión y posteriormente debido al descenso del índice de humedad hace solidificar cristales de cloruro presentes en grietas y recovecos del hierro. Esta cristalización conlleva un aumento de volumen producido durante el crecimiento del cristal creando así tensiones internas que provocan nuevos agrietamientos o desprendimientos de capas superficiales de productos de corrosión, lo cual hace que el metal siga liberando iones Fe^{+2} volviendo nuevamente a oxidarse debido al paso libre de oxígeno [1].



Figura 2.3.F. Alteración de un objeto de hierro por desprendimiento debido a la presión ejercida por los cloruros después de la deshidratación. [1]

Este proceso deja en la superficie o en el plano de desprendimiento de las escamas, pequeñas esferas de cloruro férrico exudación que adopta esta forma por la elevada tensión superficial de los objetos, **Figura 2.3.G**, presentan una coloración ocre-amarillento tienen un bajo pH y cuando emergen al exterior quedan al cabo del tiempo deshidratadas solidificándose en una estructura de cloruro ferroso ($\text{Cl}_2\text{Fe}4\text{H}_2\text{O}$), éste fenómeno se conoce como “lagrimeo”. El proceso y los resultados descritos pueden llegar a presentarse con parámetros tan bajos como el 20% de humedad relativa, siendo aún más peligroso según la humedad va en aumento hasta llegar a un valor crítico del 60%.

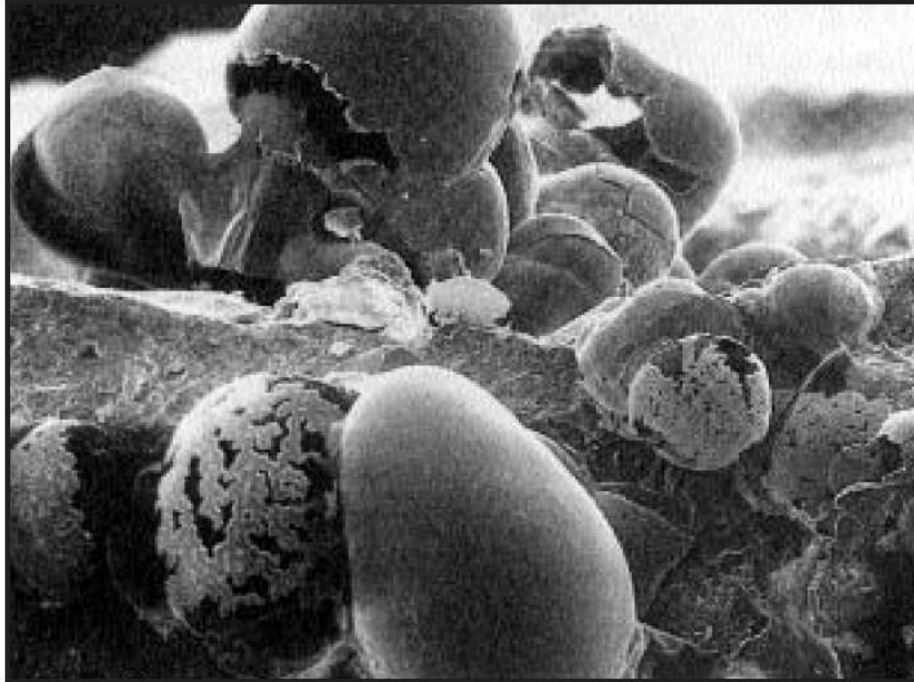


Figura 2.3.G. Grupo de esferas de cloruro férrico que configuran el fenómeno denominado como lagrimeo, aumentadas 100 veces. [1]

La presencia de cloruros en los antiguos objetos arqueológicos de hierro se cifra en torno al 10% según se ha podido establecer en piezas recogidas del fondo marino [1], distribuyéndose aproximadamente a partes iguales entre los productos de corrosión y la interfase metal-productos de corrosión. Se han propuesto varios modelos para poder conocer la ubicación de los iones cloruro en los procesos de estabilización, el modelo comúnmente aceptado se basa en la suposición de que los iones cloruro se encuentran distribuidos uniformemente en los productos de corrosión, bajo este supuesto se realizó un modelo matemático y se obtuvo que el total de cloruros extraídos de la pieza varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento, sin embargo, en este modelo no se toma en cuenta los iones cloruro enlazados en los productos de corrosión que han formado algún tipo de compuesto o que se encuentran atrapados en los diferentes oxihidróxidos de hierro. Considerando lo anterior se ha propuesto un nuevo modelo matemático el cual considera ya estos parámetros, **ec. I.**

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} + D \frac{zFE}{RT} * \frac{\partial C_f}{\partial x} + kC_b \quad \text{ec.I}$$

De donde C_f es la concentración de iones cloruro libres, C_b es la concentración de iones cloruro enlazados, D es el coeficiente de difusión del ion cloruro, z es el número de carga eléctrica, F es la constante de Faraday, E es la magnitud de campo eléctrico aplicado, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, k es la constante de liberación de iones cloruro enlazados, x se refiere a la posición, t es el tiempo de tratamiento, u es la movilidad iónica (velocidad de un ion por unidad de campo eléctrico) [17].

- 2.4 Productos de Corrosión [14]

Los productos de corrosión que en mayor proporción encontramos en un objeto de hierro arqueológico son la magnetita (Fe_3O_4) y la goetita (α -FeOOH). Los productos de corrosión que se pueden encontrar sobre un objeto de hierro varían en tipo, concentración y en función del proceso empleado para su elaboración, influyendo también el lugar geográfico del yacimiento arqueológico. Estos se pueden identificar mediante la técnica de Difracción de Rayos X la cual se abordará en una sección posterior de este Capítulo.

Los cloruros de hierro son los productos de corrosión capaces de fomentar la corrosión del objeto, y se pueden presentar de la siguiente forma:

- Cloruro férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

Es frecuente pero no aparece en grandes cantidades entre los productos de corrosión, pues debido a su inestabilidad durante las reacciones de corrosión se tiende a formar primero el cloruro ferroso, el cual es un producto más estable. Es el constituyente principal de los puntos de corrosión en forma de perla o cáscara que se que se suelen describir como sudoración o lagrimeo.

- Cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Es el primer compuesto que se forma cuando se inicia el proceso de corrosión del hierro en presencia de iones cloruro, en hierros que han permanecido en un entorno con abundancia de cloruros suele aparecer en las zonas de picaduras rodeado de $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita) que es el producto en el que se transforma, pero si la concentración de cloruros en el hierro es menor entonces se transforma directamente en $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goetita) y $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita).

Aunque los cloruros ferroso y férrico se transforman en $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita) pueden no transformarse totalmente y quedar ocluidos en el interior de la estructura cristalina de este compuesto.

- Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$)

Es el producto de corrosión más abundante en los hierros marinos que han sido expuestos al oxígeno. Se detecta preferencialmente en zonas superficiales con alta concentración de cloruros.

La Akaganeita es un mineral de estructura monoclinica, el cual posee una gran capacidad de intercambio de iones de su estructura con los iones Cl^- y OH^- .

En este producto al igual que en el $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$ no existe ningún átomo de cloro en su fórmula química, pero debido a intercambios iónicos pueden aparecer intercalados en su estructura cristalina, hasta tal punto que pueden albergar el 6% de cloruros existentes en el objeto.

La entrada de iones cloruro en la estructura de la Akaganeita es debido también a las variaciones de humedad relativa, por ejemplo, si la humedad relativa presenta valores superiores al 40%, los iones hidroxilo del agua entran en la estructura molecular de la Akaganeita reemplazando a los cloruros e incrementando la concentración local de iones Cl^- y H^+ . Si la humedad desciende del 20% el agua que se evapora se lleva a los iones hidroxilo y en su sustitución entran los iones cloruro. No obstante el proceso de extracción de cloruros, su remoción nunca será total y estos iones cloruro residuales podrán ser capaces de iniciar el proceso de corrosión del hierro.

En la siguiente **Figura 2.4.A** se muestran los productos de corrosión detectados en hierro arqueológico ya sea extraído de medio terrestre o marino.

<u>Compuesto</u>	<u>Mineral</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
Hidróxido ferroso		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	verde pálido
Hidróxido férrico		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	rojo/marrón
Oxihidróxidos			
Goetita		$\alpha\text{-FeOOH}$	pardo-ocre
Lepidocrocita	$\Gamma\text{-FeOOH}$	naranja oscuro	
Akaganeita		$\beta\text{-FeOOH}$	rojo-marrón
Limonita		$\delta\text{-FeOOH ?}$	pardo-marrón
Óxido ferroso			
Wuestita		FeO negro	
Óxido ferroso-férrico			
Magnetita		Fe_3O_4 (ó $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	negro
Magnetita hidratada	$2\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	verde	
Óxido férrico			
Hematita		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rojo oscuro
Oligisto		Fe_2O_3	rojo/marrón
Cloruro ferroso	Lawrencita	$\text{FeCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Cloruro férrico	Molisita	$\text{FeCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	
Oxicloruro		FeOCl	marrón
Sulfuro ferroso	Troilita	FeS	negro
Sulfuro férrico	Pirita	FeS_2	amarillo
Carbonato ferroso	Siderita	FeCO_3	gris
Sulfato ferroso h.			
Rozenita		$\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	gris
Melanterita		$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	azul/gris
Jarosita		$\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2\text{Na}$	amarillo-limón
Fosfato ferroso h.			
Vivianita		$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	azul/verde
Strengita		$\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Silicato			
Gruenerita		FeSiO_3	gris/verde
Fayalita		FeSiO_4	

Figura 2.4.A Productos de corrosión detectados en hierro arqueológico. [14]

- Goetita (α -FeOOH)

Es el producto de corrosión más estable que puede encontrarse sobre un hierro y es en el que al final, se transforman todos aquellos productos que en condiciones naturales son inestables [14].

- Lepidocrocita (γ -FeOOH)

Es un producto relativamente frecuente entre los objetos de hierro arqueológico de procedencia terrestre, tiende a reaccionar con el ion ferroso para formar magnetita.

- Óxido Verde ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{FeOOH}$)

Es un producto inestable que se forma en ambientes donde el oxígeno es escaso y aparece exclusivamente en hierros de procedencia marina. En su estructura puede contener una cantidad variable de cloruros pero son eliminables mediante tratamientos de estabilización.

- 2.5 Protocolo de acción en Arqueometría [18]

El objetivo básico de la Arqueometría aplicada a la restauración es detectar el deterioro de los metales antiguos, las causas y los mecanismos responsables de éste, debido a ello, está completamente relacionada con la Conservación y Restauración de objetos de carácter histórico, es lógico pensar que estas ramas actúan a la par, empleando los resultados arqueométricos como los parámetros con base en los cuales se realizarán los procesos de conservación; debido a ello se ha sugerido un protocolo de acción, en donde se muestran las etapas a seguir en este campo:

i. Etapa de Diagnóstico

Esta etapa es muy importante ya que con base en el diagnóstico que se realice de la pieza se decidirá el tipo de intervención a la que se someterá el objeto, aquí el objetivo básico de la Arqueometría sería identificar el deterioro que presentan los metales antiguos; identificar los problemas, las causas y los mecanismos responsables de estos.

También debe propiciar la adaptación de técnicas de caracterización a un campo distinto que presenta problemas y necesidades muy diferentes a las de la industria, como sería el empleo de una cámara térmica en la industria metalúrgica y en la restauración de obras de arte.

ii. Etapa de Intervención

La intervención debe estar completamente justificada y orientada a la recuperación y conservación del bien, además de preservar en mayor medida la integridad del objeto debido al significado histórico y valor documental que cada pieza presenta.

Es necesario realizar una elección bien razonada de la solución que se pretende llevar a cabo en la intervención sobre el objeto. Esta solución debería ser preferentemente elegida para que la intervención sea lo más general y en cierto modo, lo más homogénea posible para poder controlar su efectos en el futuro.

Entonces en esta etapa la Arqueometría resulta necesaria para investigar la utilización de materiales y técnicas apropiadas en la restauración, evaluando el resultado de las técnicas tradicionales y de los métodos innovadores sobre los materiales arqueológicos, así como también para poder establecer normas de trabajo y procedimientos bien organizados.

Debido a que el profesional de la conservación actuará directamente sobre el objeto produciendo en él cambios irreversibles, esta es una etapa crítica, el apoyo de la Arqueometría es invaluable ya que permite encontrar y a evaluar que materiales y técnicas son los idóneos durante la intervención, además permite considerar el grado de limpieza o el daño que sufre el objeto cuando se le aplica un tratamiento determinado.

iii. Etapa de Estabilización y Prevención

Esta etapa pretende eliminar los compuestos activos de la corrosión que en contacto con humedad y el aire podrían activar otra vez su desarrollo. También pretende sellar el objeto al medio ambiente para preservarlo sin alterar durante el mayor tiempo posible. La Arqueometría aquí tiene una doble función, primero sobre el objeto para comprobar que no se ha reactivado ningún proceso de degradación y segundo centrando el estudio sobre los propios materiales

protectores, a fin de evaluar su capacidad de inhibición o bien su permeabilidad al oxígeno.

- 2.6 Protocolo de Conservación y Parámetros cruciales

La conservación de artefactos metálicos recuperados de entornos marinos o sumergidos en agua dulce, presentan problemas un tanto diferentes a los que presentan los extraídos de yacimientos terrestres.

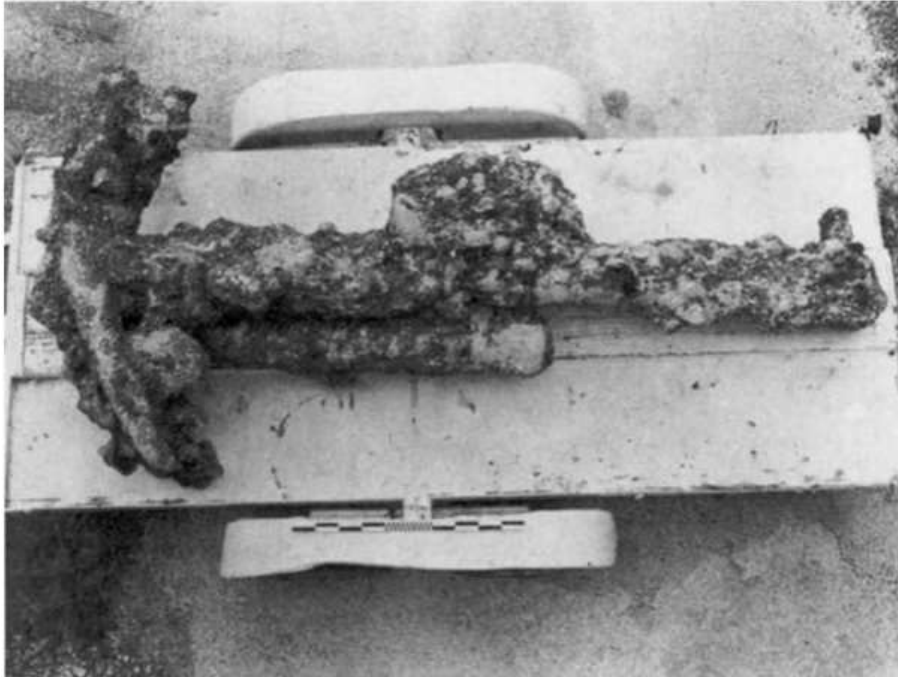


Figura 2.6.A Incrustación marina [19]

Por ejemplo cuando los artefactos son recuperados del mar, presentan una típica capa de incrustación de CaCO_3 , productos de corrosión, arena y varias formas de vida marina, teniendo un aspecto tal como se muestra en la **Figura 2.6.A**. además los productos de corrosión formados son en cierta parte diferentes de los generados en un ambiente terrestre, los parámetros que influyen mayoritariamente sobre el proceso de conservación es el siguiente [20]:

- a. Almacenamiento**
- b. Estabilización**
- c. Secado**
- d. Aplicación de sistemas de protección**

- **2.6.1 Almacenamiento.**

En términos generales todos los objetos deben mantenerse sumergidos en agua corriente a la cual se le adiciona un inhibidor para prevenir que el proceso corrosivo continúe. Las soluciones inhibidoras empleadas con regularidad son las generadas a partir de 5% de Carbonato de Sodio o con 2% Hidróxido de Sodio [19]. El almacenar los objetos al aire libre es peligroso para la integridad física de estos ya que se genera un desprendimiento en forma de hojuelas de los productos de corrosión, lo cual genera la pérdida de la superficie original, además de que el tratamiento de extracción de cloruros ofrece mejores resultados [20].

Es importante que cualquier incrustación o capas de productos de corrosión sobre el objeto se mantengan intactas hasta que el objeto sea tratado ya que su presencia forma una capa protectora que disminuye el progreso de la corrosión.

Antes de proseguir con el proceso de conservación, es necesario remover la capa de incrustación, si es que el metal la presenta, de manera mecánica o por medio del uso de técnicas más sofisticadas como lo es el empleo de láser, durante este trabajo también se emplean Rayos X para determinar el contenido de cada incrustación y obtener la mayor cantidad de información posible para usarla como guía de la limpieza, en gran cantidad de ocasiones se forman moldes naturales, debido a que el núcleo metálico ha desaparecido por completo dejando únicamente el hueco rodeado de incrustación, para ellos es necesario realizar vaciados de resina epóxica y obtener la forma inicial de la pieza para proporcionar una mayor resistencia mecánica a la incrustación facilitando de este modo su manipulación, también el vaciado de resina epóxica permite conocer la forma de la pieza que ha desaparecido [19].

- **2.6.2 Estabilización.**

Antes de iniciar con la aplicación de cualquier tratamiento resulta necesario analizar el objeto y corroborar que aún existe un núcleo metálico dentro de él. A pesar de la versatilidad de los tratamientos existentes, es imposible extraer la totalidad de cloruros encerrados en los productos de corrosión, aun así es necesario hacerlo en el mayor porcentaje que sea posible, para esto debe elegirse el tratamiento que consiga la máxima eficacia con la mínima alteración del objeto. Se supone que los objetos deberían permanecer estables tras haber sido eliminado el 95% de los cloruros presentes, sin embargo, conocer la cantidad

inicial de iones cloruro en el interior de la pieza es una tarea complicada, por lo cual, cuando la concentración de cloruros se mantiene constante en la cantidad permitida que se propone la cual es de **5 mg/L** se da por terminado el tratamiento [21]. Algunos de los procesos por medio de los cuales se logra la estabilización del material metálico son:

1. Reducción electrolítica (ECE)

Es un tratamiento comúnmente descrito en la literatura, su propósito es extraer los iones cloruro aplicando un campo eléctrico entre los objetos.

Para la realización de este proceso es necesaria la creación de un campo eléctrico, establecido entre dos polos, de una fuente de corriente directa, donde el objeto a tratar actúa de cátodo (-) mientras que en el ánodo (+) se conectará una malla de acero, el electrolito de esta celda debe ser una solución altamente alcalina como NaOH o KOH el cual conducirá el flujo de corriente de un polo a otro cerrando así el circuito. Este procedimiento transforma los hidróxidos que son reducidos a magnetita y los óxidos a metal [1], la akaganeita debido a su inestabilidad estructural también se ve afectada por el tratamiento lo que conlleva a su desaparición [22]. Además de esto los iones cloruro así como otros que también están cargados negativamente migrarán hacia el polo positivo (ánodo), saliendo de la muestra, debido al potencial impuesto en el objeto y al incremento de la porosidad de la superficie de éste lo cual es debido a la difusión de burbujas de hidrógeno en el interior de la capa de corrosión lo que provoca su reducción volumétrica, abriendo nuevos accesos al electrolito a través de grietas y poros [1].

2. Inmersión en Sulfito de Sodio

Este tratamiento es empleado para lograr la conversión de los productos de corrosión en magnetita y los iones cloruro son transferidos a la solución alcalina debido al pH. El objeto, se sumerge en una solución de **0.5M** de NaOH y **0.5M** de Na₂SO₃. Al principio se puede emplear agua corriente, sin embargo, para los baños finales se necesario el uso de agua destilada, en cuanto el objeto se sumerge en la solución es necesario elevar la temperatura de ésta llevándola a 60°C, la solución debe ser cambiada varias veces hasta disminuir la concentración de iones cloruro en el metal, esto puede llevar varias semanas, hasta incluso meses [19].

3. Plasma de hidrógeno a baja presión

Actualmente resulta el tratamiento más prometedor, para llevarlo a cabo es necesario ionizar a un gas puro y seco por medio de la aplicación de corriente eléctrica, presión y alta temperatura. El tratamiento se lleva a cabo en una cámara en cuyo interior existen dos polos entre los cuales se establece un potencial de 1.6 kV donde el objeto a tratar se coloca entre ambos polos o como cátodo. Al inicio de la aplicación de esta técnica se necesitaban temperaturas de hasta 800 °C, sin embargo, en la actualidad se han reducido hasta los 120 °C. El efecto que se ejerce sobre los productos de corrosión es de reducción transformando los hidróxidos en hematita y después a magnetita estable, si se continuase a mayor temperatura se podría conseguir su reducción a hierro metálico. Los cloruros también son eliminados bajo la forma gaseosa de cloruro de hidrogeno (HCl). Al final del tratamiento los objetos quedan porosos, fáciles de limpiar y con aspecto exterior de color negro. Este tratamiento se suele complementar con la inmersión del objeto en una solución de sulfito de sodio [1].

A pesar de lo prometedor del tratamiento, éste tiene inconvenientes como la dificultad de manipular un gas como el hidrógeno el cual es altamente inflamable y el elevado coste de las instalaciones [21].

Existen otros tratamientos que se pueden emplear para la estabilización como la inmersión en sulfato de sodio o hidróxido de sodio modificando la temperatura de la solución y su concentración, sin embargo, el tiempo de tratamiento del objeto es mayor [20].

- **2.6.3 Secado.**

Una vez realizado cualquier proceso de estabilización y que la cantidad de cloruros en la disolución se mantenga constante y por debajo del nivel establecido, comienza la etapa de lavado, en la que el objeto debe pasar por un lavado en agua destilada caliente alternándolo con otro de agua destilada fría, esto es necesario para eliminar los cloruros remanentes así como el electrolito que se encuentre en la superficie de la pieza. Debido al tratamiento, la superficie se encuentra en un estado altamente activo, por lo que la exposición con el aire debe minimizarse para evitar la formación de herrumbre u otros productos de corrosión.

El secado de la pieza puede realizarse al aire libre, por medio de hornos, desecación o aplicando algún tipo de alcohol como puede ser, etanol, metanol o acetona. Sin embargo, cuando el material se seca por medio de la aplicación de alguno de los anteriores, se genera un grave desprendimiento de sus productos de corrosión, en comparación con las piezas secadas al aire libre, lo cual es peligroso para la integridad del objeto [20].

- 2.6.4 Aplicación de sistemas de protección.

Después de que el objeto ha sido estabilizado es necesaria la aplicación de sistemas de protección para protegerlo de los efectos de la humedad, de vapores y gases, evitando así la formación de productos de corrosión y continuar con el deterioro del patrimonio histórico.

Las características que deben cumplir los sistemas de protección para poder emplearse son:

- a) Impermeables al vapor de agua y gases.
- b) Tener una apariencia natural que no altere la apariencia del artefacto en cuestión.
- c) Ser reversibles, esto quiere decir, que se puedan retirar fácilmente, sin alterar la integridad del objeto.
- d) Ser transparentes o translucidos, así cualquier producto de corrosión que se genere sobre la superficie puede ser fácilmente detectado.

Comúnmente en el campo de la conservación se emplean ceras microcristalinas las cuales cumplen con las características necesarias mencionadas, además de proporcionar estabilidad a objetos frágiles. Algunos de estos productos recomendados por la literatura son Cosmoloid 80H, Gulf 75 Micro-wax, Witco 180M. También las pinturas o recubrimientos poliméricos son empleados, ya que presentan características favorables como ser de secado rápido, duras, flexibles y presentar una excelente adhesión a la superficie y resistencia ante la humedad, ácidos o bases, abrasión, impacto o intemperie [19].

- 2.7 Técnicas de Caracterización Superficial

Es necesario conocer la mayor cantidad de información de la pieza que se va a trabajar es por ello que se deben emplear ciertas técnicas científicas que proporcionen el estado actual de la pieza, para por medio de ellos, poder fundamentar un protocolo de intervención adecuado al material y a los productos de corrosión presentes.

- **2.7.1 Perfilometría Óptica [23]**

La perfilometría es una técnica no destructiva empleada para la medición y estudio de la rugosidad de una superficie.

Esta técnica ha sido empleada desde hace 50 años, su principio de operación es un tanto simple, un objetivo se desplaza sobre la superficie, y su desplazamiento en altura es medido por medio de un dispositivo electrónico a través del cual se obtiene un perfil de la superficie en estudio.

Dentro de las técnicas perfilométricas de no contacto existen:

Métodos Ópticos

- Interferometría de barrido vertical
- Microscopia de contraste diferencial

Métodos de detección de foco

- Detección de intensidad
- Variación de foco
- Angulo crítico

Para la perfilometría sin contacto se emplea un haz de luz dirigido sobre la superficie de la muestra y se mide el tiempo que tarda en regresar de la superficie.

Para el análisis de resultados se obtiene la topografía de la superficie como una representación tridimensional de las irregularidades de ésta.

- **2.7.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación que van desde 0.1 kV hasta 30 kV.

El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X) que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Ofrece imágenes con una resolución que alcanza de 10 a 20 nm otra de sus ventajas es que forma imágenes con gran profundidad de foco, tiene la desventaja de que las muestras deben ser conductoras.

Un microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo.

Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra. Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas en un tubo de rayos catódicos [24].

En la siguiente **Figura 2.7.2.A** se observa un esquema de un microscopio electrónico de barrido.

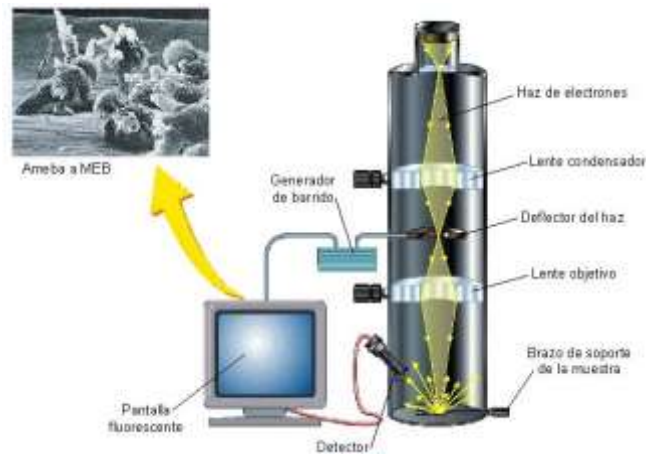


Figura 2.7.2.A Esquema de componentes de un SEM [25].

Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos [24]:

Electrones secundarios: La propia muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50 eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.

Electrones retrodispersados: Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image).

Absorción de electrones: La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce la diferencia de contraste en la imagen.

Emisión de rayos X: Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopía por dispersión de energía y de longitud de onda EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) y WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Emisión de electrones Auger: Cuando un electrón es expulsado de un átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa (electrón Auger). Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Las aplicaciones más comunes de la técnica son [26]:

Obtención de imágenes de alta resolución de objetos, variaciones espaciales de composición química, adquisición de mapeos químicos empleando EDS, identificación de fases, medición de objetos muy pequeños, identificación de estructuras cristalinas.

- **2.7.3 Difracción de Rayos X**

Los Rayos X son producidos cuando un blanco de metal generalmente Mo o Cu es golpeado por un haz de electrones con gran fuerza en el vacío, los electrones se producen cuando se calienta un filamento y se aceleran debido a una diferencia de potencial, entre el filamento y el blanco, la cual varía entre 30 y 300 kV. Debido al impacto en el blanco se genera un desplazamiento de electrones en la capa interna del átomo donde los electrones de las capas externas se desplazan hacia las internas para llenar el hueco dejado por otro electrón de la capa interna del átomo, la energía generada en este desplazamiento es lo que se conoce como Rayos X [27].

La longitud de onda de los Rayos X se aproxima a la distancia interplanar en un cristal, por lo cual se genera la difracción de estos, los Rayos X se emplean mayoritariamente para la caracterización de minerales.

Cuando los Rayos X golpean la muestra, algunos son reflejados mientras otros penetran cierta profundidad bajo la superficie de la muestra y otros son difractados por los planos cristalinos, debido a que los Rayos X poseen propiedades ondulatorias, éstos generan interferencias constructivas o destructivas.

El ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción de los Rayos X, sin embargo, estos viajan distancias diferentes y estas distancias se relacionan con la distancia interplanar por medio de la Ley de Bragg [28].

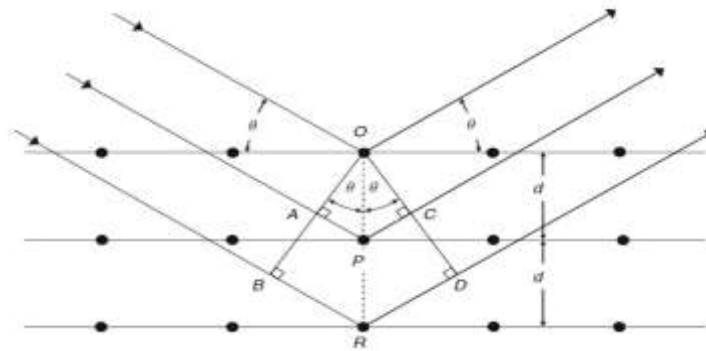


Figura 2.7.3.A Difracción de Rayos X debida a los planos atómicos [28].

Para que la condición de difracción se genere es necesario que se cumpla lo siguiente:

$$n\lambda = AP + PC$$

De donde, por trigonometría:

$$AP = d \sin \Theta$$

Por lo que finalmente se obtiene:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

De donde:

n: Orden de Difracción (número entero 1,2,3....)

λ = Longitud de Onda

d= Distancia Interplanar

Θ = Angulo de Difracción o Incidencia

Existen diversas técnicas para la aplicación de Rayos X, ya sea difracción en monocristales o en muestras pulverizadas o sobre la superficie como la técnica de haz rasante.

- **2.7.4 Espectrometría de chispa por medio de emisión óptica [29]**

Se basa en la obtención de espectros de emisión de los elementos por medio de su excitación con arcos eléctricos o chispas de alta tensión. Estos espectros permiten la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos metálicos en varios tipos de muestras, como metales y aleaciones, suelos, minerales y rocas. Estos equipos todavía se usan en análisis cualitativo y cuantitativo, sobre todo en las industrias de los metales. En las fuentes de arco y chispa la excitación de la muestra se produce en el pequeño espacio existente entre un par de electrodos. El paso de electricidad entre los electrodos a través de este espacio proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones en estado electrónico excitado.

- **2.8 Técnicas Electroquímicas**

Dado que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica es conveniente la aplicación de técnicas de la misma índole por medio de las cuales sea posible obtener información para predecir el comportamiento a la corrosión del material que se desea proteger.

- **2.8.1 Curvas de Polarización [30]**

Se denomina como polarización a la variación de potencial debida al paso de una densidad de corriente (i) impuesta en un sistema. Una curva de polarización es la representación del potencial vs $\log(i)$, a este tipo de diagramas se les llama de Tafel, dado que él fue el primero en proponer este tipo de simplificación. La diferencia de potencial existente entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz de la pila de corrosión. La corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}), se define como corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema.

La determinación de la velocidad de corrosión, como densidad de corriente de corrosión, se puede realizar mediante la medida de la pendiente de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión (E_{corr}), término conocido como resistencia de polarización lineal R_p .

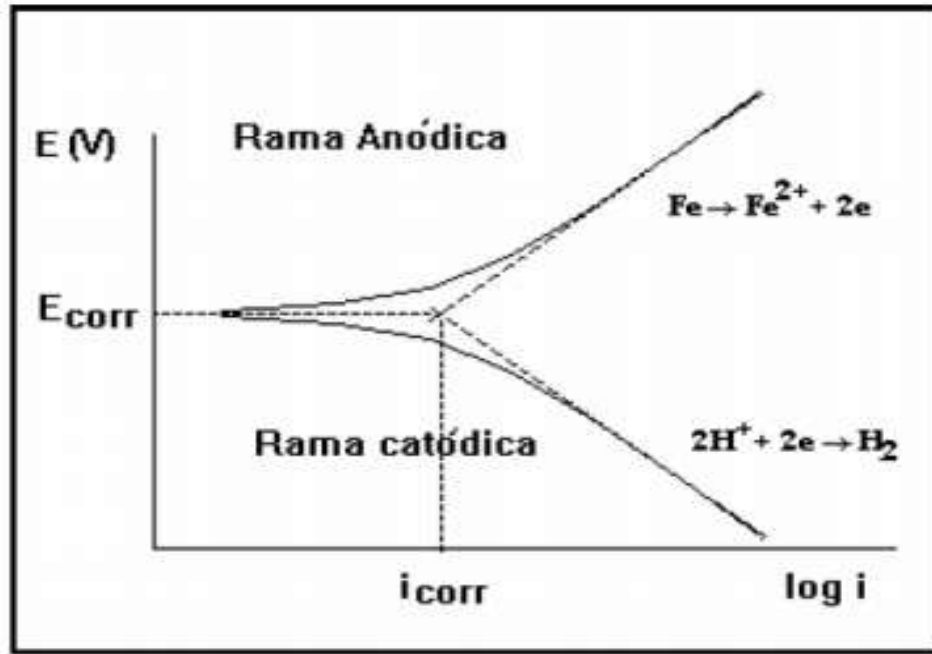


Figura 2.8.1.A Curva de polarización del Fe expuesto a un medio ácido [30].

Por medio de las curvas de polarización se pueden determinar zonas del comportamiento del metal, como lo son, las de pasividad, transpasividad, oxidación, reducción.

- **2.8.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o **EIS** por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy* fue reconocida a mediados del siglo XX como una poderosa herramienta para la investigación en el campo de los recubrimientos. Consiste en registrar la respuesta de la corriente del sistema bajo estudio producida por la aplicación de una señal de potencial de corriente alterna (AC), sin embargo, en algunas circunstancias, es posible la aplicación de una pequeña señal de corriente y medir su respuesta en potencial.

Es necesario el empleo de un equipo electrónico por medio del cual se procesen las mediciones de potencial como resultado de una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia analizada, esta relación de valores entre frecuencia e impedancia se denomina espectro de impedancias. El análisis de la respuesta del sistema proporciona información acerca de la interfase, su estructura y las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie de ésta. Es una técnica no destructiva, de fácil aplicación la cual también puede ser empleada en el campo de la restauración y la arqueometría [31].

La señal de potencial aplicado se describe por la siguiente ecuación [32]:

$$V(t)=V_0\cos(\omega t)$$

De donde:

$V(t)$: Voltaje en función del tiempo

V_0 : Voltaje inicial

$\cos(\omega t)$: Coseno en función del tiempo

$\omega= 2\pi f$: Velocidad angular

f : Frecuencia

Y su respuesta en corriente como:

$$I(t)=I_0\cos(\omega t-\varphi)$$

De donde:

$I(t)$: Corriente en función del tiempo

I_0 : Corriente inicial

$\cos(\omega t)$: Coseno en función del tiempo

$\omega: 2\pi f$: Velocidad angular

f : Frecuencia

φ : Ángulo de fase

En la siguiente **Figura 2.8.2.A** se muestra la relación existente entre el voltaje aplicado y la respuesta en corriente para un sistema lineal.

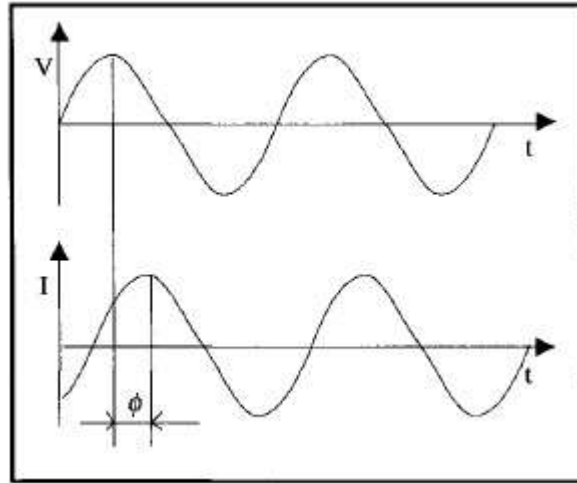


Figura 2.8.2.A Se observa la existencia del ángulo de fase en la respuesta de la corriente a un voltaje AC aplicado [31].

La impedancia Z se define como:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$

Por lo que la impedancia puede ser representada como una función compleja de la frecuencia y tiene las unidades de Ohm-cm², para la toma de datos, la impedancia es medida en un rango de frecuencias que puede ir desde unos pocos de mHz hasta arriba de 100 kHz.

Debido a la representación compleja de la impedancia se tiene que:

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega)$$

Por lo que se puede definir el módulo de la impedancia de la siguiente manera:

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}$$

Y el ángulo de fase como:

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)}\right)$$

Los datos obtenidos por la técnica de impedancia se representan por medio de los gráficos de Nyquist y de Bode [33].

Gráfico de Nyquist.

En éste se representa la parte real y la imaginaria de la impedancia y corresponde a graficar Z'' contra la Z' , de donde la Z'' se define como $Z''=|Z|\text{sen}(\varphi)$ y $Z'=|Z|\text{cos}(\varphi)$, En la Figura 2.8.3.B se muestra el gráfico de Nyquist.

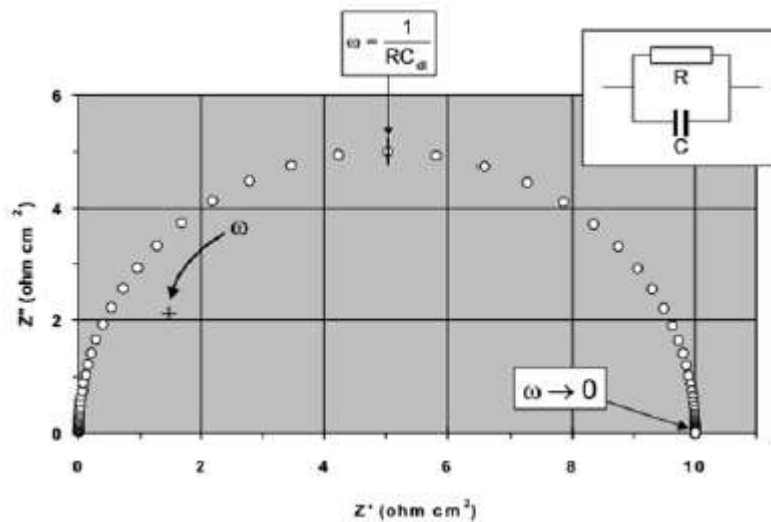


Figura 2.8.2.B Se observa el gráfico de Nyquist así como también el circuito equivalente el cual se aproxima al resultado obtenido [33].

Gráficos de Bode.

En los gráficos de Bode se representa:

- El módulo de la impedancia $|Z|$ contra la frecuencia (f) en escala logarítmica.
- Angulo de fase (φ) contra la frecuencia (f) en escala logarítmica.

En la siguiente **Figura 2.8.2.C** y **Figura 2.8.2.D** se observan los respectivos gráficos de Bode.

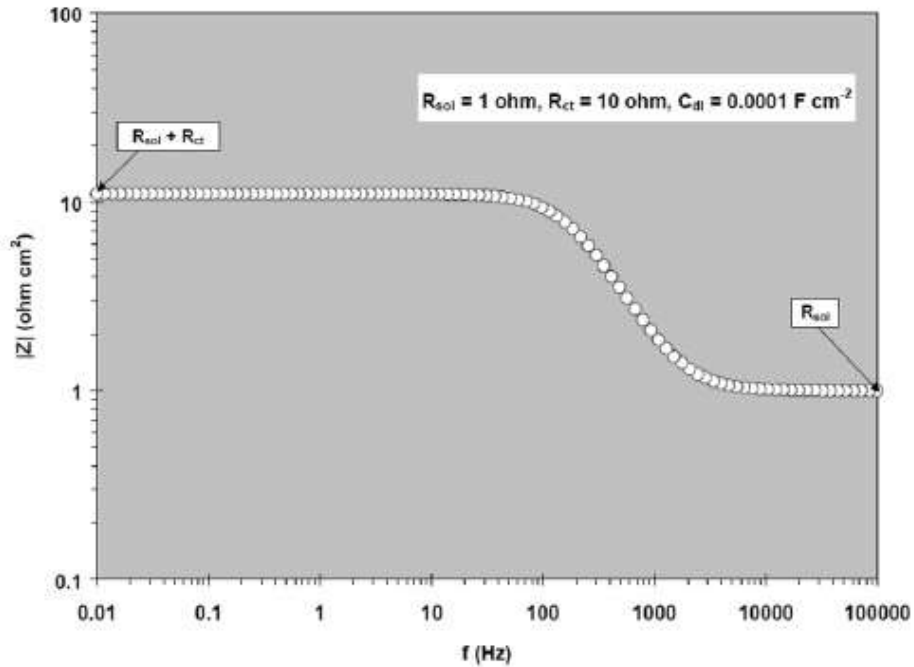


Figura 2.8.2.C Muestra el gráfico de Bode correspondiente a $|Z|$ vs la frecuencia en escala logarítmica base 10, correspondiente al resultado de la impedancia del circuito serie-paralelo, mostrado en el gráfico de Nyquist anterior [33].

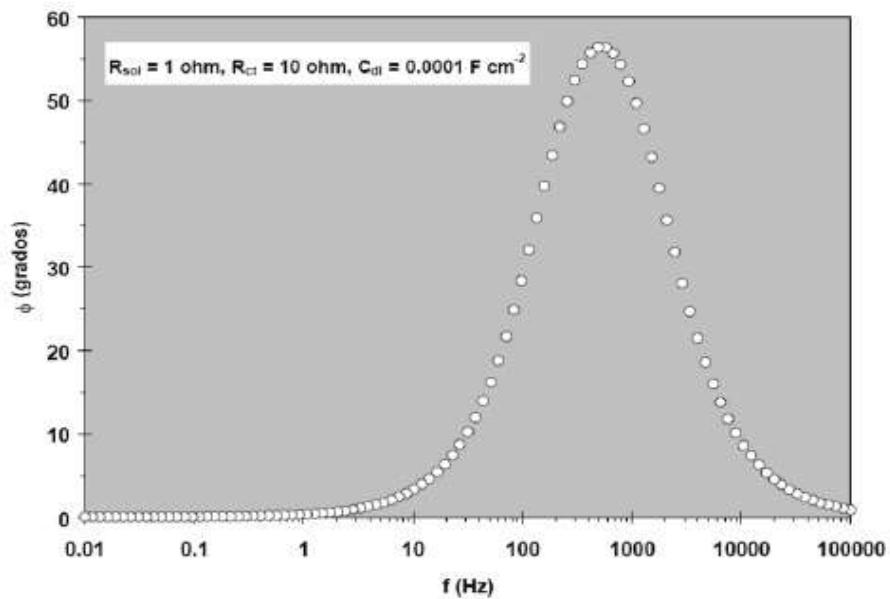


Figura 2.8.2.D Gráfico de Bode correspondiente a ϕ vs la frecuencia en escala logarítmica base 10, correspondiente al resultado de la impedancia del circuito serie-paralelo mostrado en el gráfico de Nyquist anterior [33].

Para el análisis de información se pueden considerar dos métodos [33]:

- I. Gráfico.
- II. Ajuste de los datos obtenidos al comportamiento de circuitos eléctricos equivalentes.

Aunque en la mayoría de los casos la información necesaria por el usuario puede ser obtenida directamente del análisis gráfico, para cierto tipo de estudios, los espectros de impedancia obtenidos pueden ser analizados por medio de circuitos eléctricos equivalentes compuestos por componentes como resistencias, capacitores, inductancias, combinados de tal forma que reproduzcan los resultados obtenidos, este tipo de circuitos son denominados como circuitos eléctricos equivalentes.

- **2.8.3 Resistencia a la Polarización (R_p) [34]**

Esta técnica se basa en la aplicación de una pequeña perturbación eléctrica al metal alrededor del potencial de corrosión, mediante un contraelectrodo y un electrodo de referencia. La resistencia a la polarización (R_p) es definida por el cociente de E/I donde E se denomina como potencial e I como la corriente.

La siguiente ecuación:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Establece que la relación entre la densidad de la corriente de corrosión (I_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. La constante B está relacionada con las pendientes de Tafel, anódica y catódica, con un valor de aproximadamente $B=26 \text{ mV}$.

Los materiales susceptibles a la aplicación de ésta técnica deben estar sumergidos en un electrolito conductor y deben estar libres de películas resistivas. Para realizar un estudio por medio de R_p se debe emplear la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”, en la cual se especifica el procedimiento a seguir así como el valor de los parámetros a emplear como lo son, la velocidad de barrido y el potencial que se aplicará.

En la siguiente **Tabla A.4** se muestran las ventajas y desventajas que ofrece esta técnica.

Ventajas	Desventajas
Es una técnica no destructiva	No aplicable en sistemas altamente resistivos
Proporciona una velocidad de corrosión instantánea	Necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado
Relativamente de fácil aplicación	

Tabla A.4 Ventajas y desventajas de la técnica Resistencia a la Polarización.

- **2.8.4 Ruido Electroquímico (EN)**

La técnica de ruido electroquímico (**EN**) es un método de ensayo no destructivo que puede ser aplicado *in situ* para el estudio de la corrosión. Se denomina como ruido a la fluctuación de bajas frecuencias (<10Hz) y pequeña amplitud de la corriente o el potencial que se origina, en parte, por la variación de la velocidad de las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante el proceso de corrosión. Las fuentes de ruido en corrosión pueden ser debidas a [35]:

- I. Cinética de intercambio de átomos en la superficie del electrodo.
- II. Formación y desprendimiento de burbujas sobre la superficie.
- III. Efectos mecánicos.
- IV. Formación de picaduras.
- V. Fluctuaciones del transporte.
- VI. Existencia de gradientes de concentración.
- VII. Variaciones de la temperatura.

El ruido electroquímico se define como las oscilaciones estocásticas del potencial y la corriente electroquímicos. Para el ruido electroquímico del potencial se debe medir el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia, mientras que para la corriente se deben medir las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos de referencia.

La medición simultánea del ruido de potencial y de corriente permite obtener la resistencia de ruido electroquímico, la cual es equivalente a la resistencia a la polarización.

Por medio del ruido electroquímico se puede obtener información de la velocidad de corrosión, además de permitir, por medios estadísticos, la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, mixta o localizada [33].

Capítulo 3

Método Experimental

A continuación se presenta de forma general el procedimiento experimental realizado en este trabajo de investigación, posteriormente será presentado a detalle cada punto.

- I. Se cortaron probetas de una lámina de acero, la cual fue analizada por medio de un espectrómetro de emisión óptica para conocer su composición química; posteriormente estas probetas fueron rociadas con agua de mar siguiendo la norma ASTM D1141-98 por un periodo de 15 semanas para simular el proceso de corrosión al cual está expuesto el material histórico.

- II. Cada semana se obtuvo la curva de polarización de estas probetas para observar la influencia del tiempo de exposición al agua de mar en el comportamiento electroquímico, también se les aplicaron las técnicas electroquímicas siguientes:
 - i. Ruido Electroquímico (**EN**)
 - ii. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**EIS**)
 - iii. Resistencia a la polarización (**R_p**)

- III. Se realizaron análisis de Difracción de Rayos X a la cuarta, novena y quinceava semana de exposición al agua de mar para conocer los compuestos presentes en la capa de óxidos desarrollada. También se realizó perfilometría óptica a las probetas con 15 semanas de exposición y se obtuvieron imágenes por medio de microscopia electrónica de barrido (**SEM**) así como mapeo químico y **EDS**.

- IV. Posteriormente se realizó el proceso de extracción electrolítica de cloruros (**ECE**) a las probetas con 15 semanas de exposición al agua de mar.

- V. Una vez concluido el punto anterior se aplicaron sistemas de protección a probetas blanco, precorroídas y sin iones cloruro, los cuales consisten en recubrimientos comerciales: Owatrol, Oxino y Renaissance Wax, también se empleó un recubrimiento consolidante formulado en la Universidad de Cádiz, España, las probetas a las cuales se les aplicaron :
- Blanco
 - Precorroídas 15 semanas
 - Precorroídas con ECE
- VI. Nuevamente se emplearon las técnicas electroquímicas ya mencionadas (**EN** (página 52), **EIS** (página 46), **Rp** (página 51)) para su caracterización. Por medio de los resultados obtenidos se eligió el sistema de protección que se empleará en el material histórico.
- VII. Por otra parte para el caso del material histórico (bala de cañón) se realizó su caracterización electroquímica empleando **EN**, **EIS**, **Rp**, además de la obtención de su curva de polarización. El análisis químico y superficial fue determinado por medio de metalografías, **DRX**, **XRF** y **SEM**.
- VIII. Se realizó la **ECE** a las probetas de bala de cañón y posteriormente se aplicaron los sistemas de protección en probetas con y sin iones cloruro, los cuales fueron caracterizados electroquímicamente para conocer su comportamiento y verificar su confiabilidad.

A continuación se expondrá el procedimiento con mayor detalle.

- **3.1 Fabricación de las probetas**

Para la fabricación de las probetas precorroídas con agua de mar se utilizó lámina de acero cortada en secciones de 7.5 **cm** por 5 **cm**. Se realizaron análisis para conocer la composición química por medio de un espectrómetro de emisión óptica.

El espectrómetro de emisión óptica que fue empleado se muestra en la **Figura 3.1.A** de la compañía SPECTRO, modelo SPECTROLAB tipo LAVWA18B 10372/98, ubicado en el edificio D de la Facultad de Química, UNAM.



Figura 3.1.A Muestra el espectrómetro de emisión óptica empleado.

Se construyó un rack de madera sobre el cual se colocaron las probetas para ser rociadas con agua de mar por medio de un aspersor. El agua de mar fue elaborada por medio de la norma ASTM D1141-98 (2013) “*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*”. El empleo de esta norma es recomendado cuando se requieren realizar pruebas de laboratorio donde la reproducibilidad de la solución es necesaria, como lo es el caso de las pruebas de corrosión.

El propósito de rociar las probetas de acero es simular con ello el proceso de corrosión en atmósfera marina al cual está expuesto el material histórico, que para el caso de la artillería frecuentemente está expuesta al aire libre.

Para lograr la simulación del proceso, las probetas de acero fueron expuestas a la intemperie y rociadas por medio de un aspersor varias veces al día durante 15 semanas para favorecer así el proceso de corrosión. El proceso experimental y de caracterización se llevó a cabo como lo sugiere la literatura [37].

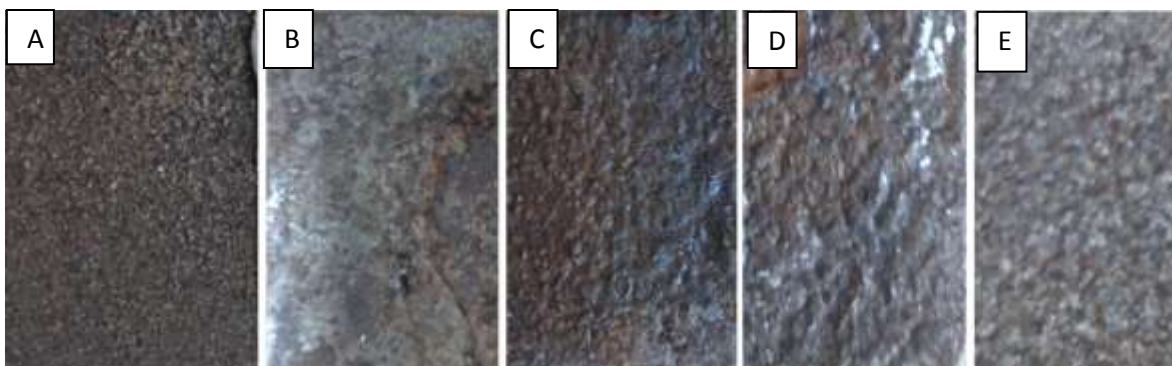


Figura 3.1.B Muestra la evolución de la superficie de las probetas en función al tiempo de exposición al agua de mar.

En la **Figura 3.1.B** se observa el cambio en la superficie de las probetas en función del tiempo de exposición al agua de mar, se muestra de izquierda a derecha, la probeta a la semana #3, semana #6, semana #9, semana #12 y semana #15 A,B,C,D y E respectivamente.

Por otra parte, el material histórico con el que se trabajó fue una bala de cañón obtenida por medio de una donación del INAH en Veracruz.

• 3.2 Técnicas de Caracterización Electroquímica

Se aplicaron diversas técnicas electroquímicas (Curvas de Polarización, **EN**, **EIS** y **Rp**) en probetas de material moderno e histórico, para conocer el comportamiento del material. Para la aplicación de las técnicas fue necesario colocar las probetas en una celda electroquímica, la cual contenía el electrolito (agua de mar), electrodo de referencia de Calomel (SCE) y un contraelectrodo el cuál fue una lámina delgada de grafito como se muestra en la **Figura 3.2.A**. Para la técnica de ruido electroquímico es necesario añadir otro electrodo de platino a la configuración anterior y se ilustra en la **Figura 3.2.B**



Figura 3.2.A Muestra la configuración de electrodos empleada para la técnica de EIS, R_p , curvas de polarización.

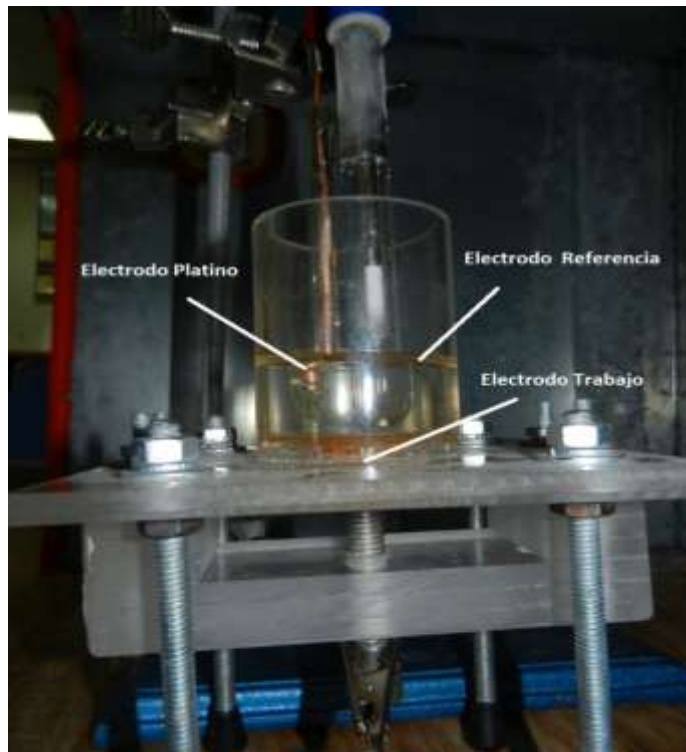


Figura 3.2.B Configuración de electrodos empleada para la técnica de EN.

a) Curvas de Polarización.

Se obtuvieron las curvas de polarización del material histórico (bala de cañón) expuesta a una solución saturada de KOH (pH =14). Para realizarlo se empleó un potenciostato PGP201 Radiometer Copenhagen y el software Voltmaster 4 con las siguientes condiciones de operación:

Sin Polarización inicial, realizando un barrido desde -3000 mV hasta 3000 mV, a una velocidad de 10 mV/s, registrando 1 ciclo y el área de trabajo empleada fue de 1.39 cm².

Esta prueba también se realizó para las probetas precorroídas semana a semana, aplicando las mismas condiciones de operación del potenciostato y electrodos.

b) Ruido Electroquímico (EN).

Para la aplicación de esta técnica fue necesario añadir otro electrodo a la configuración, siendo éste un electrodo de platino, además de colocar la celda electroquímica dentro de una caja de Faraday para minimizar la interferencia electromagnética ajena al sistema, el electrolito empleado fue agua de mar ASTM D1141-98.

La técnica de ruido electroquímico fue empleada en el material histórico y aplicado de manera consecutiva semana a semana en las probetas precorroídas, para monitorear su comportamiento con respecto a la exposición de cloruros. El equipo empleado fue un potenciostato AC Gill 1670 y el software Sequencer.

Las condiciones de la prueba fueron las siguientes:

Se registraron mediciones cada 5 segundos, fueron 4098 lecturas por prueba, el área de trabajo fue de 1.39 cm² y el material elegido en el software fue Cast Iron.

c) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La técnica de EIS se aplicó al material histórico y a las probetas precorroídas, para este caso la configuración de los electrodos empleados es como la mostrada en la **Figura 3.2.A** el electrolito empleado es agua de mar ASTM D1141-98, el equipo empleado fue un potenciostato AC Gill 1670 y el software Sequencer.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Se realizó un barrido de frecuencia desde 10 000 Hz hasta 0.1 Hz a una amplitud de 10 mV/s, tomando 51 lecturas, el área de trabajo fue de 1.39 cm² el material seleccionado en el software fue Cast Iron.

d) Resistencia a la polarización (**R_p**).

Para la aplicación de esta técnica la configuración de los electrodos es la misma que se empleó para EIS, se usaron las siguientes condiciones de operación:

Se aplicó un barrido de potencial desde -20 mV hasta 20 mV a una velocidad de 10 mV/min en un área de 1.39 cm², el material elegido en el software fue Cast Iron.

El electrolito empleado fue agua de mar ASTM D1141-98, el equipo empleado un potenciostato AC Gill 1670 y el software Sequencer.

En la siguiente **Tabla B.1** se muestra un resumen de las técnicas y los parámetros empleados.

Técnica	Electrodos	Electrolito	Parámetros
Curvas de Polarización	EREF- Calomel CE – Grafito Fig. 3.2.A	Solución saturada de KOH	Potencial 0: Free Potencial 1: -3000 mV Potencial 2: 3000 mV Velocidad de Barrido: 10 mV/s
Ruido Electroquímico	EREF- Calomel CE – Grafito WE2 – Platino Fig. 3.2.B	Agua de mar ASTM D1141-98	Lecturas cada 5 segundos 4098 Mediciones por prueba
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	EREF- Calomel CE – Grafito Fig. 3.2.A	Agua de mar ASTM D1141-98	Frecuencia Inicial: 10 000 Hz Frecuencia Final: 0.1 Hz Amplitud: 10 mV/s Lecturas por prueba: 51
Resistencia a la Polarización	EREF- Calomel CE – Grafito Fig. 3.2.A	Agua de mar ASTM D1141-98	Potencial Inicial: -20 mV Potencial Final: 20 mV Velocidad de Barrido: 10 mV/min

Tabla B.1 Resumen de los parámetros empleados en las Técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas descritas con anterioridad fueron aplicadas a diferente tipo de probetas, a continuación se mencionan las probetas a las cuales les fue aplicada cada técnica:

Curvas de Polarización	{ Blanco (superficie libre de óxidos). Precorroída con cloruros en función del tiempo de exposición al agua de mar. Bala de cañón con cloruros.
Ruido Electroquímico, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización	{ Blanco (superficie libre de óxidos). Precorroída con cloruros en función del tiempo de exposición al agua de mar. Bala de cañón con cloruros. Precorroída sin cloruros y sistemas de protección. Bala de cañón sin cloruros y sistemas de protección.

Por último, es necesario añadir que las técnicas electroquímicas anteriormente mencionadas se monitorearon a largo de 168 horas de exposición al electrolito, así como también que los sistemas de protección fueron aplicados primero en las probetas de material pre-corroído y con base en los resultados obtenidos, se aplicaron posteriormente en el material histórico.

- **3.3 Técnicas de Caracterización superficial**

- I. Difracción de Rayos X.

Se prepararon las probetas de material histórico, obteniendo productos de corrosión de su superficie para pulverizarlos y realizar la técnica de difracción, para el material moderno precorroído, se cortaron probetas de un tamaño de 2 **cm** por lado, posteriormente se montaron en el porta-muestras y se procedió a realizar el análisis de DRX en un equipo de la marca Rigaku, modelo Ultima IV, con un análisis del tipo Bragg-Brentano, empleando un potencial de 40 **kV** y 44 **mA**, el ángulo de barrido fue de $2\Theta=10^\circ$ hasta $2\Theta=70^\circ$.

- II. Perfilometría Óptica.

Para el empleo de esta técnica fue necesario el uso de un perfilómetro modelo Zeta-300 de Zeta Instruments, en el cual se realizó una perfilometría óptica sin contacto en 3-D. Las mediciones fueron tomadas en distintos puntos de las probetas, siendo éstos, al centro y las cuatro esquinas. Se emplearon los aumentos de 20x y 50x para obtener mayor información de la superficie.

- III. Microscopia Electrónica de Barrido.

Para la aplicación de esta técnica se colocaron las probetas en el porta-muestra del Microscopio Electrónico de Barrido, aplicando cinta doble cara para fijar ambas superficies, se genera un alto vacío y posteriormente se comienza con el análisis por medio del haz de electrones. El equipo empleado fue un JEOL JSM-5900, empleando la modalidad de electrones retrodispersados. Las imágenes fueron tomadas con los siguientes aumentos x80, x500, x2 500. También se realizó un análisis de composición por medio de EDX.

- **3.4 Método de Extracción de Cloruros y Pasivación**

Debido a que este procedimiento se empleó en el caso de las probetas precorroídas y posteriormente en el material histórico se ha dividido en dos secciones **A** y **B**:

- A) Probetas Precorroídas

En ésta etapa se realizará el proceso de extracción de cloruros por medio de reducción electrolítica (**ECE**) y se probará la efectividad de dos diferentes

soluciones empleadas en el proceso, sugeridas en la literatura [21] [37]. Para corroborar la efectividad de la técnica se extrajeron 5 g/l de iones cloruro para cada probeta ya que a lo largo de las pruebas realizadas se determinó que debía extraerse una cantidad constante de iones cloruro y no mantener el proceso en un tiempo constante de extracción. Para la realización de esta etapa fue necesario:

2 Fuentes de Poder	2 Vasos de Precipitados
1 Soporte Universal	Probetas de acero
1 Electrodo Selectivo de Cloruros	8 Pinzas caimán
1 Solución de KOH (pH=14)	1 Solución de NaOH (pH=13.8)

Las probetas de acero se cortaron a las siguientes medidas 3.5 **cm** por 2.7 **cm**. Se prepararon las dos diferentes soluciones una de KOH (pH=14) y la otra de NaOH (pH≈14), ambas con una concentración 1 **M**. Una vez terminado esto se construyó un dispositivo empleando un soporte universal y pizas caimán para sujetar las probetas de acero en las soluciones, el cual se muestra en la **Figura 3.4.A** y **Figura 3.4.B**. Las probetas de acero fueron polarizadas a -1.1 **V** en NaOH [21] y -1.3 **V** en KOH el cual es el potencial de reducción de las probetas, obtenido por medio de la curva de polarización [37].

Cada 24 horas se monitoreó la concentración de cloruros en la disolución por medio de un electrodo selectivo de cloruros ECM71 Hach; para realizarlo se tomaron 25 **ml** de las soluciones en las que se lleva a cabo la extracción electrolítica.

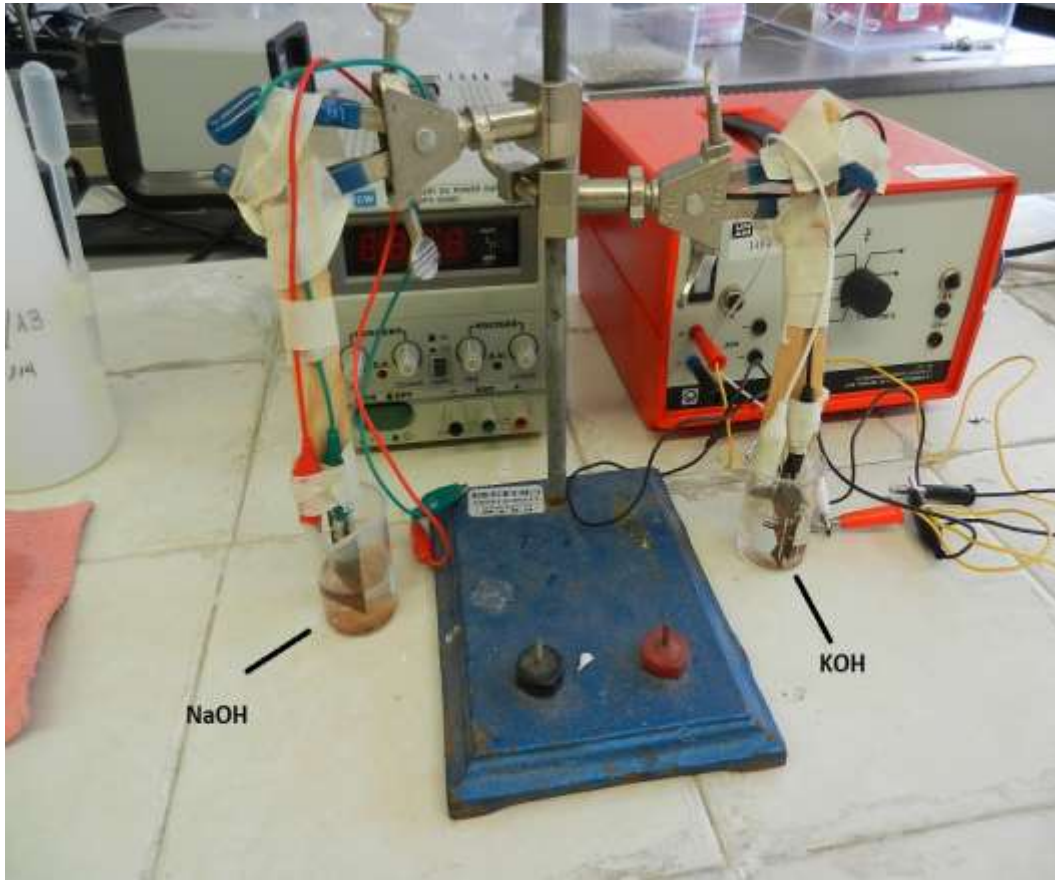


Figura 3.4.A Se observa el dispositivo empleado para realizar la extracción de cloruros en las probetas precorroidas.

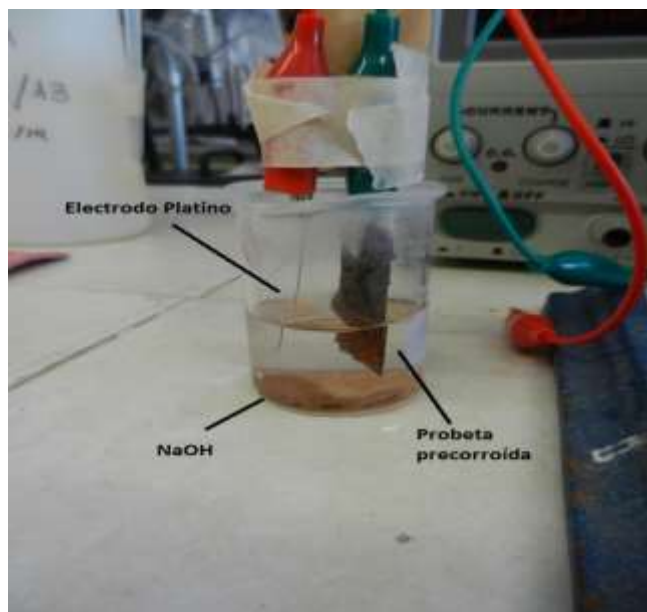


Figura 3.4.B Muestra la celda empleada.

En la siguiente **Tabla B.2** se muestran las condiciones empleadas para cada probeta.

Probeta	Solución	pH	Potencial [V]	Corriente [A]
1	NaOH	13.8	-1.1	0.001
2	KOH	14	-1.3	0.001

Tabla B.2 Condiciones empleadas en las probetas precorroídas.

Al cabo de 292 horas de tratamiento, se concluyó con esta etapa, debido a los resultados obtenidos, se empleó la solución de KOH como electrolito para el tratamiento de extracción electroquímica de cloruros. Posteriormente se colocó una probeta precorroída nombrada como **Probeta No.1** en una solución de KOH con una concentración **1M**, sin embargo, al emplear la densidad de corriente sugerida [38] la capa de productos de corrosión se desprendió por completo. Una vez que se observó que la densidad de corriente es un problema para las probetas precorroídas se redujo al mínimo para así evitar el desprendimiento de la capa de óxidos.

Posteriormente se colocaron tres probetas más, denominadas como **Probeta 1B**, **Probeta 2B** y **Probeta 3B**, a las cuales se les aplicaron las condiciones mostradas en la **Tabla B.3**:

Probeta	Solución	pH	Potencial [V]	Corriente [mA]
Probeta 1B	KOH	14	-1.4	1
Probeta 2B	KOH	14	-1.4	1
Probeta 3B	KOH	14	-1.4	1

Tabla B.3 Se muestra la concentración final a las condiciones a las que se realizó el proceso.

Se monitoreó la concentración de cloruros cada 24 horas durante 144 horas, empleando un electrodo selectivo de cloruros. Al término de este tiempo, se habían extraído alrededor de 5 g/L de iones cloruro de cada probeta.

Una vez concluido el proceso de extracción de cloruros, se procedió a aplicar el potencial de pasivación de las probetas de acero, obtenido por medio de las curvas de polarización el cual es de **-0.3 V** y de este modo, generar la formación de una capa de óxido en la superficie de las probetas, la cual ayudará para la preservación del material metálico base [37].

B) Material Histórico

Para realizar el proceso de extracción de cloruros del material histórico por medio de reducción electrolítica, se emplearon un par de probetas de la bala de cañón, las cuales se muestran en la siguiente imagen **Figura 3.4.C**. Una vez asegurado el contacto eléctrico, las secciones de balas fueron sumergidas en una disolución de KOH y se mantuvieron a un potencial y densidad de corriente establecido. En la **Tabla B.4** se muestran las condiciones a las cuales se realizó el proceso.

Probeta	Solución	Potencial [V]	Corriente [mA]	Área sumergida [cm ²]
bc_b1	KOH	-1.65	102	20.5
bc_b2	KOH	-1.65	175	35

Tabla B.4 Muestra las condiciones a las cuales se realizó el proceso de extracción de cloruros en el material histórico.

Debido a la estabilidad de la capa de óxidos, se decidió emplear la densidad de corriente de 5 mA/cm² la cual es la sugerida [38], se observó que no mostraron desprendimiento alguno de la capa de óxidos.

Para conocer la concentración de iones cloruro extraídos durante el proceso, se realizaron mediciones por medio de un electrodo selectivo de cloruros cada 24 horas, al cabo de 72 horas se extrajeron alrededor de 0.7 g/L de cloruros. Se continuó con el procedimiento, sin embargo, la concentración permaneció constante a lo largo de tres días.

Una vez concluido el experimento, se aplicó el potencial de pasivación que fue de -0.4 V obtenido por medio de la curva de polarización.



Figura 3.4.C Muestra las probetas de bala de cañón a las cuales se les realizó la extracción de cloruros.

- **3.5 Aplicación de sistemas de protección**

Los sistemas de protección que se aplicaron son de uso comercial especializados en la protección de superficies contra la corrosión, los cuales cumplen con las características necesarias para ser aplicados en conservación, a excepción de uno de ellos. También se hizo uso de un material consolidante empleado para la protección de material pétreo, desarrollado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz, para evaluar su comportamiento y posible aplicación en material metálico.

Los productos empleados fueron los siguientes:

- a. Renaissance Wax:*

Cera empleada por el Museo Británico para labores de conservación y restauración.

- b. Owatrol:*

Recubrimiento de uso comercial para el tratamiento de la corrosión.

c. Oxino:

Recubrimiento de uso comercial para el tratamiento de la corrosión el cual genera un “cobrizado” en la superficie de metal desnudo, reaccionando también con la capa de óxidos.

d. Material Consolidante de la Universidad de Cádiz:

Material empleado para la protección de material pétreo histórico el cual proporciona una mejor resistencia mecánica a la roca.

La aplicación de estos sistemas de protección no requiere de gran cantidad de material, únicamente de un rodillo el cual, después de ser sumergido en cada uno de estos productos, debe desplazarse sobre la superficie del material a proteger. Para efecto de este estudio, se aplicaron los sistemas de protección anteriores a probetas blanco, probetas precorroídas con cloruros y a probetas precorroídas y de bala de cañón a las cuales se les realizó el proceso de extracción electrolítica de cloruros. En la siguiente **Tabla B.5** se muestra con mayor claridad el tipo de probetas y los sistemas de protección aplicados.

Una vez concluida la aplicación del producto conforme especifica el fabricante se procedió a realizar la caracterización electroquímica de cada uno de ellos empleando las técnicas de Ruido Electroquímico (**EN**), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**EIS**) y Resistencia a la Polarización (**Rp**), empleando la configuración y parámetros mostrados en la **sección 3.2 Tabla B.2** del presente capítulo.

Probeta/ Sistemas de Protección	Blanco	Precorroída	Precorroída sin cloruros	Material histórico corroído	Material histórico corroído sin cloruros
Renaissance Wax	♦	♦	♦	♦	♦
Owatrol	♦	♦	♦	♦	♦
Oxino	♦	♦	♦		
Consolidante UCA	♦	♦			

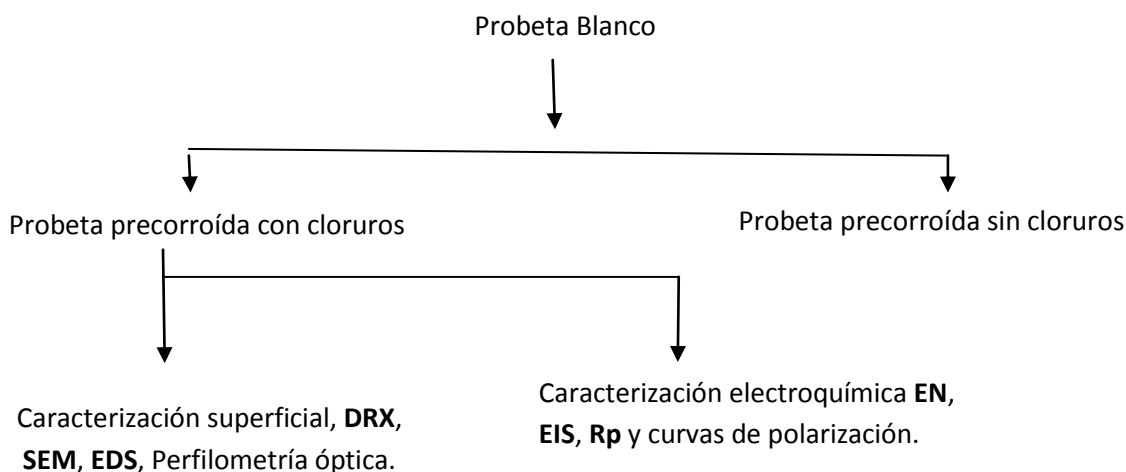
Tabla B.5 Muestra los sistemas de protección aplicados a cada probeta.

Por medio de los resultados obtenidos del análisis electroquímico, se eligieron dos sistemas de protección para ser aplicados en el material histórico, los cuales presentan las mejores propiedades de protección.

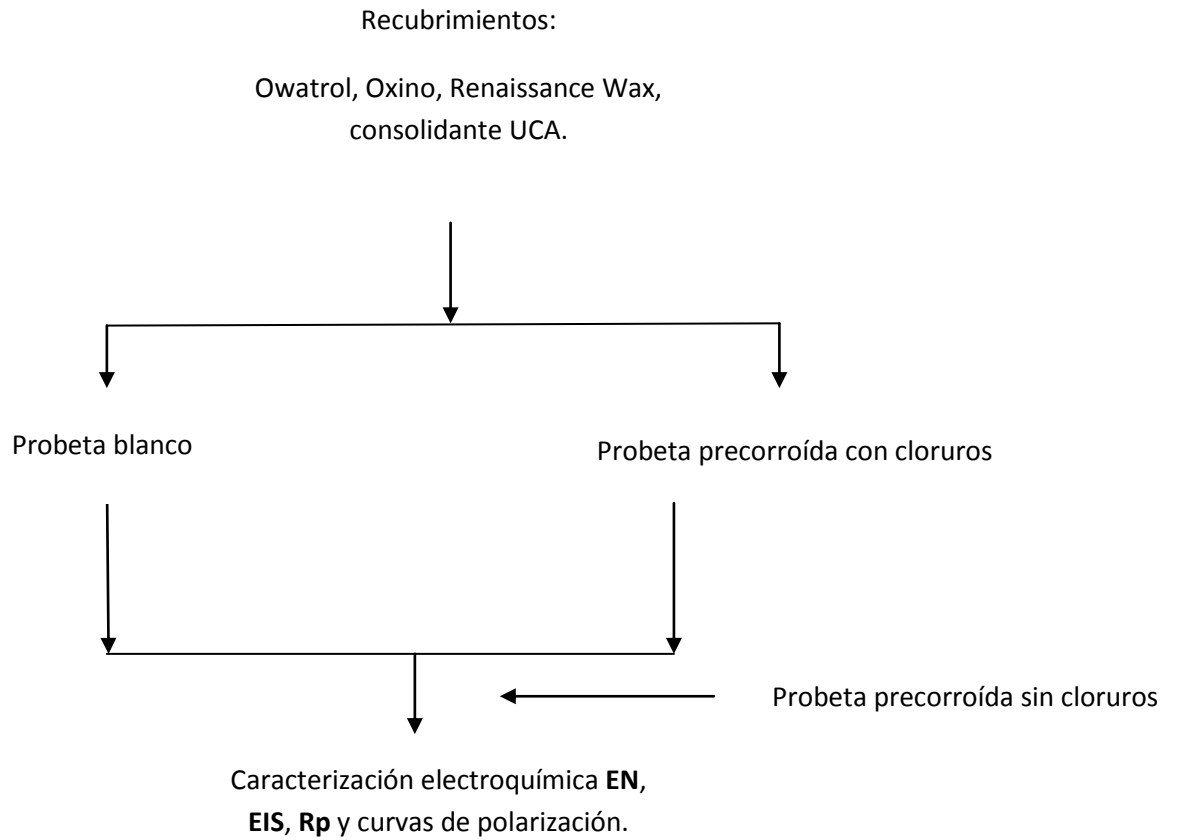
Para la aplicación de estos sistemas en el material histórico, se volvió a hacer uso de un rodillo para el Owatrol y en el caso de la cera fue colocada dentro de un vaso de precipitado en una parrilla eléctrica a 130 °C para que se fundiese, una vez en estado líquido fue sumergida la probeta a proteger, dejada ahí durante un par de segundos, retirada de la cera fundida, se dejó que la capa de cera adherida sobre la superficie de la probeta secase al aire libre, debido a que la capa impregnada es bastante gruesa y no permite la visibilidad de la superficie de la muestra se empleó una pistola de calor para que la cera al calentarse se distribuya homogéneamente sobre la superficie de la pieza, permitiendo la visibilidad de ésta.

A continuación se muestra una serie de diagramas de flujo en los cuales se resume el método experimental que se llevo a cabo, se encuentra dividido en tres secciones para facilitar su interpretación.

Probetas precorroídas.

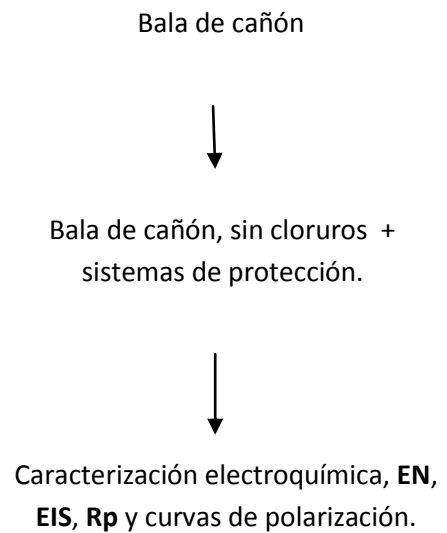


Recubrimientos.



Material Histórico.

Caracterización superficial, **DRX**,
SEM, **XRF** y perfilometría óptica.



Capítulo 4

Resultados

4.1 Análisis de resultados del material histórico

4.1.1 Caracterización [36]

Para obtener la caracterización superficial de la bala de cañón se emplearon diversas técnicas de caracterización superficial. En la siguiente **Tabla 4.A** se muestran las técnicas empleadas y los detalles de éstas:

Técnica	Detalles
Metalografía	Fueron montadas probetas en baquelita, pulidas con lija (220,400,600,1200), reveladas con Nital 2% y se empleó un microscopio Olympus GX71 para su observación.
Difracción de Rayos X (DRX)	Fue realizada en un difractómetro para polvos Siemens D5000, con radiación de Cu, $2\theta=5^{\circ}-80^{\circ}$
Fluorescencia de Rayos X (XRF)	Se empleó el equipo Siemens SRS 3000 con un ánodo de Rh y un generador de R-X que va de 10-60 kV, 5-100 mA.
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	Para esta técnica se hizo uso de un microscopio Electroscan JSM-54 JEOL 5410

Los resultados obtenidos de las técnicas anteriores fueron los siguientes:

La metalografía reveló que la apariencia general de la bala de cañón es la característica del hierro gris con una matriz ferrítica-perlítica y hojuelas de grafito del tipo C. Este tipo de estructura de las hojuelas es usualmente encontrada en hierros hipereutéticos.

Para corroborar la composición de las partículas y la estructura del hierro de fundición se hizo uso de **SEM** y **EDX**. El espectro obtenido de **EDX** reveló la presencia de Fe, P, Si, C, los cuales forman parte de una estructura ferrítica-

perlítica las cuales presentan color blanco y una característica lamelar, respectivamente. En la siguiente **Figura 4.1.1.A** se muestran las micrografías obtenidas de **SEM** del análisis metalográfico realizado al material histórico.



Figura 4.1.1.A a) apariencia general de la probeta a 50X b) Hojuelas de carbón y la estructura dendrítica a 200x c) características dendríticas a 500x d) apariencia general dendrítica a 1000x.

A continuación se muestran los resultados de las imágenes obtenidas de **SEM** y **EDS**.

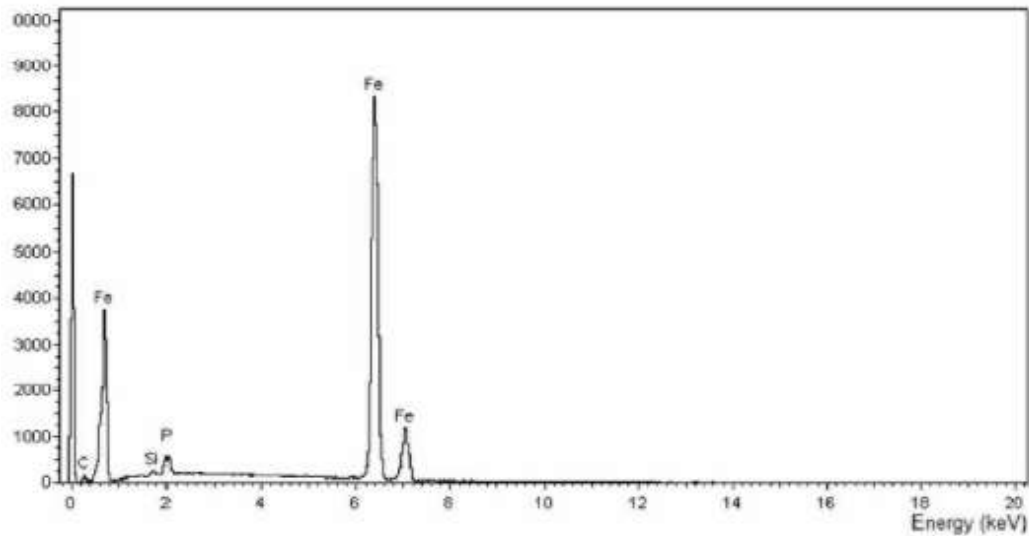


Figura 4.4.1.B Muestra el espectro **EDS** obtenido del material histórico.

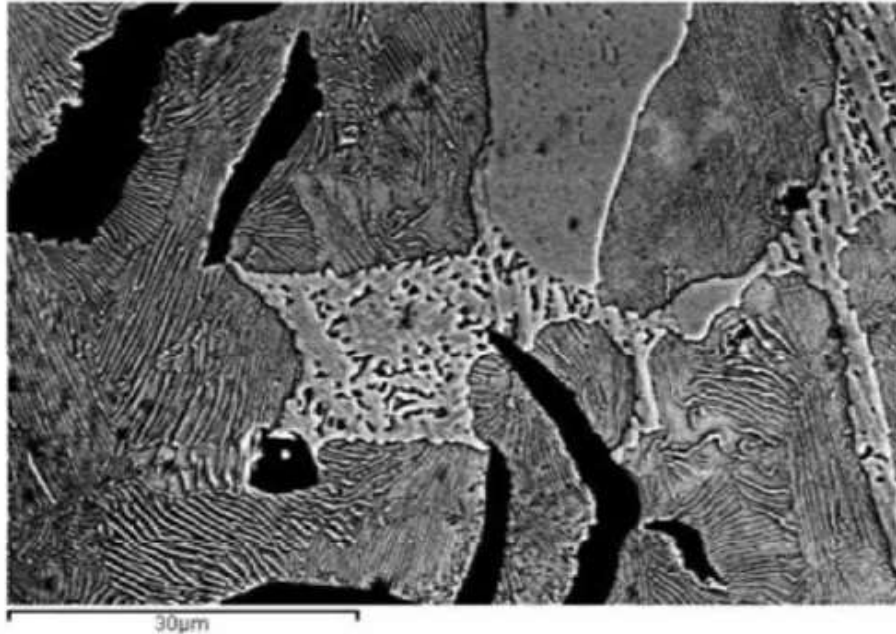


Figura 4.4.1.C Micrografía de SEM obtenido del material histórico y la zona a la cual se le realizo el análisis EDS.

De la **Figura 4.4.1.B** se observa la presencia predominante de Fe, P, Si y C lo cual viene de una fundición dendrítica. En la **Figura 4.4.1.C** se muestran las fases presentes, siendo estas la parte ferrítica (color blanco) y perlítica (lamellar). El alto contenido en P presente en las fundiciones conlleva a la formación de una fase eutéctica conocida como esteadita.

Debido a la existencia de fisuras y rechupes en la bala de cañón, fue posible la extracción de productos de corrosión de una zona interna de ésta para su análisis.

En la siguiente **Tabla 4.B** se muestra la composición (% peso), obtenida de la probeta, en la zona externa e interna de ésta

	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃
Exterior	0.51	0.66	1.52	3.84	2.84	0.422
Interior	0.2	0.35	0.5	1.83	3.02	0.23
	Cl	K₂O	CaO	V₂O₃	Cr₂O₃	MnO
Exterior	0.576	0.088	1.75	0.11	0.018	0.144
Interior	0.8	0.02	0.84	0.13	-----	0.17
	Fe₂O₃	ZnO	TiO₂			
Exterior	87.38	0.076	0.043			
Interior	88.1	0.04	-----			

Tabla 4.B Muestra la composición química de las probetas de material histórico.

Se observa en la **Tabla 4.B** los resultados obtenidos del análisis de **XRF**, en estos, se detectaron diferentes compuestos en los productos de corrosión. Todos estos compuestos provienen del agua de mar en conjunto con la composición nominal de la bala de cañón. El Na, Mg, Cl, K, Ca, Mn y Zn son parte elemental de la composición del agua de mar, eso explica el porqué existe una mayor concentración de productos derivados de la composición del agua de mar en la parte externa de la bala de cañón, de los óxidos de hierro se puede decir que son constantes para ambas partes, cabe resaltar que existe una mayor cantidad de cloro en la parte interna de la pieza que en el exterior de ésta.

Los análisis de rayos X revelaron que predominantemente los productos de corrosión son: goethita, lepidocrocita, maghemita, akaganeita y hematita en conjunto con cuarzo tanto en la capa externa como interna.

En la **Figura 4.1.1.D** se muestra el patrón de difracción obtenido de los análisis de **DRX** en la probeta de bala de cañón.

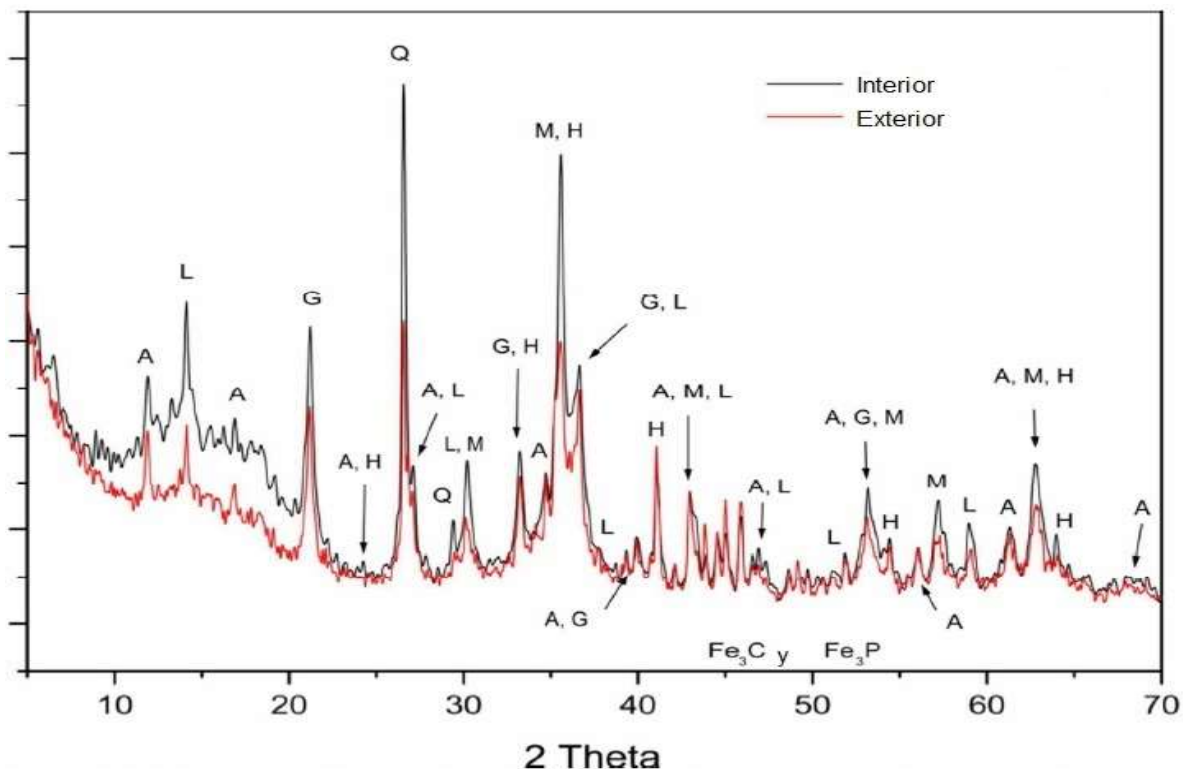


Figura 4.1.1.D Patrón de difracción obtenido de los productos de corrosión de la bala de cañón. A: akaganeita, G: goethita, H: hematita, M: maghemita, L: lepidocrocita, C= Calcita, H= Hematita, Q= Cuarzo.

4.1.2 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas para la caracterización del material histórico fueron la obtención de la curva de polarización, Ruido Electroquímico (EN), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la polarización (R_p).

Debido a las características de las probetas fue posible aplicar algunas de estas técnicas sobre la capa de óxido y sobre el material pulido.

Se obtuvo la curva de polarización de una probeta perteneciente a la bala de cañón, sobre la superficie corroída, en KOH la cual se observa en la **Figura 4.1.2.A**.

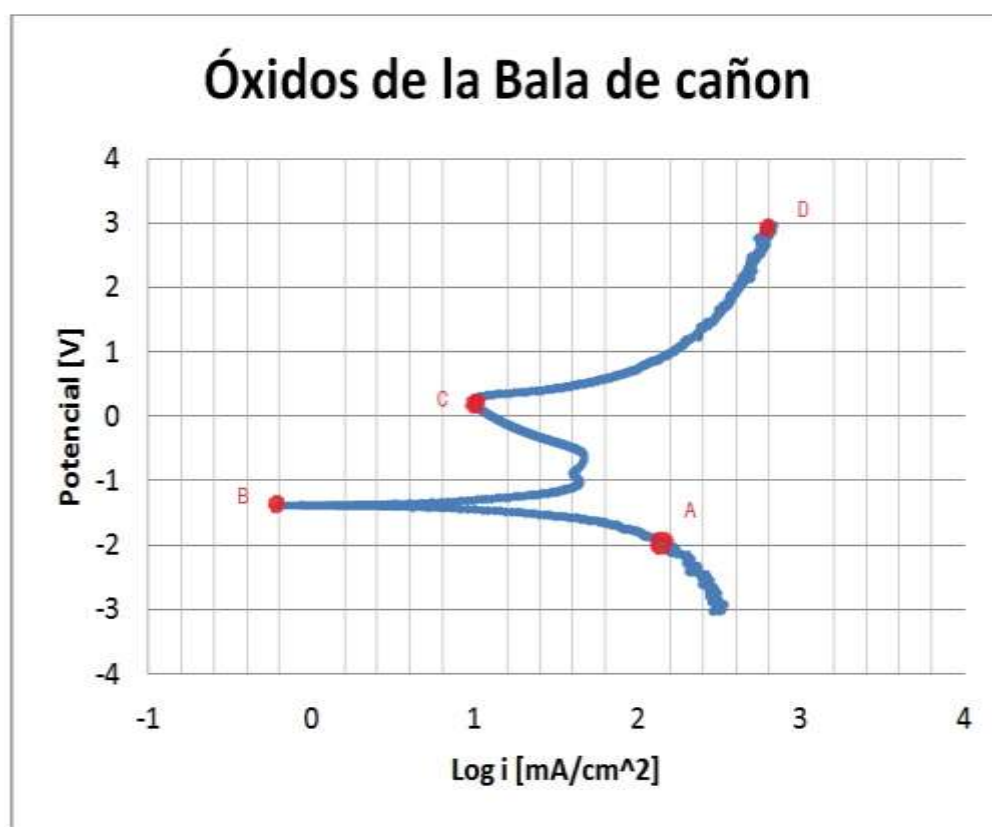


Figura 4.1.2A Curva de polarización de los óxidos del material histórico.

Al analizar la curva de polarización obtenida se pueden determinar las diferentes zonas que existen en esta, por ejemplo:

La sección comprendida entre los puntos A y B pertenece a fenómenos de reducción del metal, del punto A se obtiene la corriente límite del sistema, el B se conoce como potencial de corrosión.

En la zona comprendida entre los puntos B y C se presenta la formación de una capa de óxidos sobre la superficie metálica, lo cual puede generar la pasivación de la superficie, de la **Figura 4.1.2.A** se observa que a partir del punto B un pequeño incremento del potencial se genera una enorme variación en la corriente, hasta que llega un punto en el que la corriente, permanece casi constante mientras se genera un incremento en el potencial, esto es debido a la formación de una capa estable de productos de corrosión, posteriormente, la corriente disminuye conforme se incrementa el potencial, debido a la estabilidad de la capa de óxidos hasta que llega al punto C.

La sección que va del punto C al D, se denomina zona de transpasivación, en ésta, se presenta una gran variación de la corriente a un bajo incremento del potencial, debido a que la capa de pasivación se ha roto y la superficie nuevamente incrementa su actividad, al punto C se le llama potencial de ruptura.

Con base en la **Figura 4.1.2.A** y las diferentes zonas que se observan en ella, se estableció el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de reducción (E_{red}), el cual está comprendido en la zona AB, y el potencial de pasivación (E_{pasiv}), comprendido entre BC, siendo estos:

$$E_{corr} = -1.38 \text{ [V]}$$

$$E_{red} = -1.6 \text{ [V]}$$

$$E_{pasiv} = -0.44 \text{ [V]}$$

Para la aplicación de las técnicas electroquímicas mencionadas con anterioridad se emplearon 4 probetas obtenidas de la bala de cañón, las cuales fueron identificadas de la siguiente manera, **Tabla 4.C:**

Nombre	Características	Nombre	Características
bc_a1	Superficie libre de productos de corrosión	bc_b1	Superficie oxidada
bc_a2	Superficie libre de productos de corrosión	bc_b2	Superficie Oxidada

Tabla 4.C Características e identificación de las probetas empleadas con las técnicas de EN, EIS, Rp.

Se han empleado dos probetas para efectos de reproducibilidad, ya que han sido tomadas de diferentes zonas de la bala de cañón.

El análisis de resultados de la técnica de ruido electroquímico puede realizarse de varios modos [39] por ejemplo:

a) Análisis de diferentes dominios

Para este se requiere analizar el dominio en tiempo, en el cual, se considera la fluctuación instantánea del potencial o de la corriente en función del tiempo, el dominio en frecuencia, en éste se examinan las señales en términos de la potencia que muestran a diferentes frecuencias.

b) Análisis de series de tiempo

Es la forma más simple de analizar las series de tiempo en busca de formas características de tipos determinados de corrosión.

c) Análisis estadístico

En éste se tratan los datos obtenidos de las series de tiempo de potencial y corriente como una muestra, en la se aplican procesos estadísticos, para determinar parámetros de interés como la resistencia al ruido (**Rn**) la cual se obtiene dividiendo la desviación estándar del potencial sobre la desviación estándar de la corriente.

Para el análisis de resultados de esta técnica se emplearon los métodos estadísticos para calcular **Rn** y determinar la velocidad de corrosión. Las series de tiempo que se muestran son a 0 y 168 horas de exposición ya que únicamente se han considerado el estado inicial y el final del experimento.

En la **Figura 4.1.2.B** izquierda se muestran los valores de **Rn** de las cuatro diferentes probetas en función del tiempo de exposición. Se observa que las probetas corroídas de la bala de cañón presentan el mayor valor de **Rn**, sin embargo, la tendencia general es la de disminuir drásticamente su resistencia al cabo de 100 horas de exposición al agua de mar y de éstas únicamente una probeta vuelve a incrementar ligeramente su **Rn**.

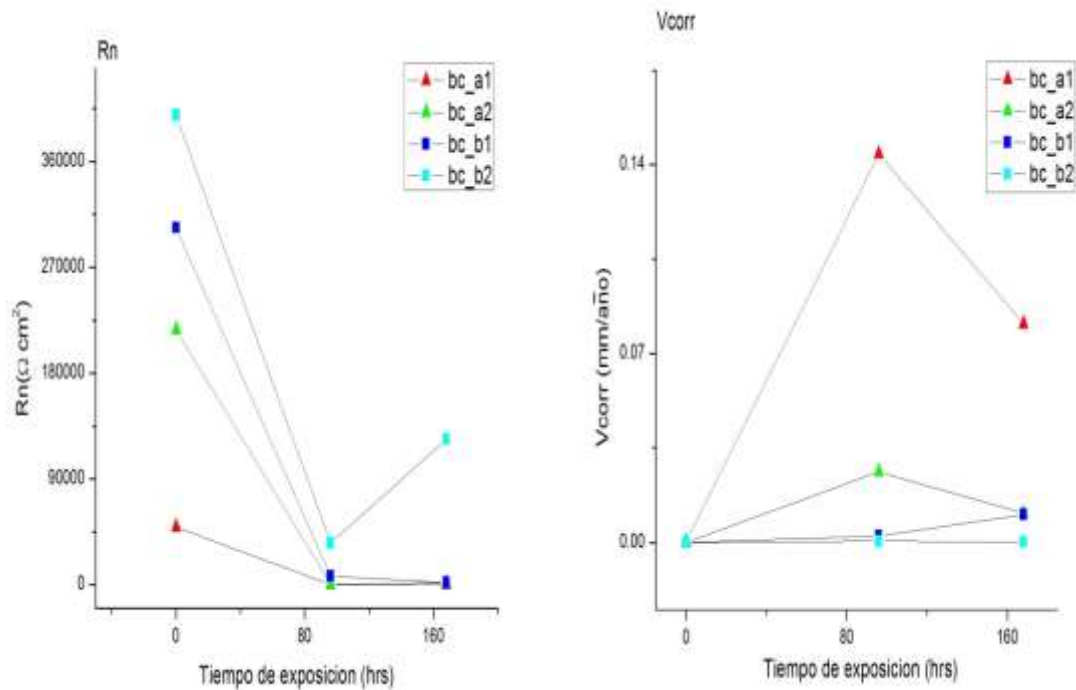


Figura 4.1.2.B Muestra el comportamiento de **Rn** (izquierda) y la velocidad de corrosión (derecha) en función del tiempo de exposición al electrolito.

Dado que:

$$Rn \approx Rp$$

Se obtuvo la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición al electrolito, la cual se muestra en la **Figura 4.1.2.B** derecha. Se puede observar que la velocidad de corrosión en términos generales es muy baja en las probetas que tienen una capa de óxidos sobre su superficie, **bc_b1** y **bc_b2**, mientras que las probetas **bc_a1** y **bc_a2**, presentan la mayor velocidad de corrosión, que era de esperarse.

A continuación se muestran las series de tiempo para las probetas de la bala de cañón en función del tiempo a 0 y 168 horas de exposición al electrolito de trabajo, **Figura 4.1.2.C**.

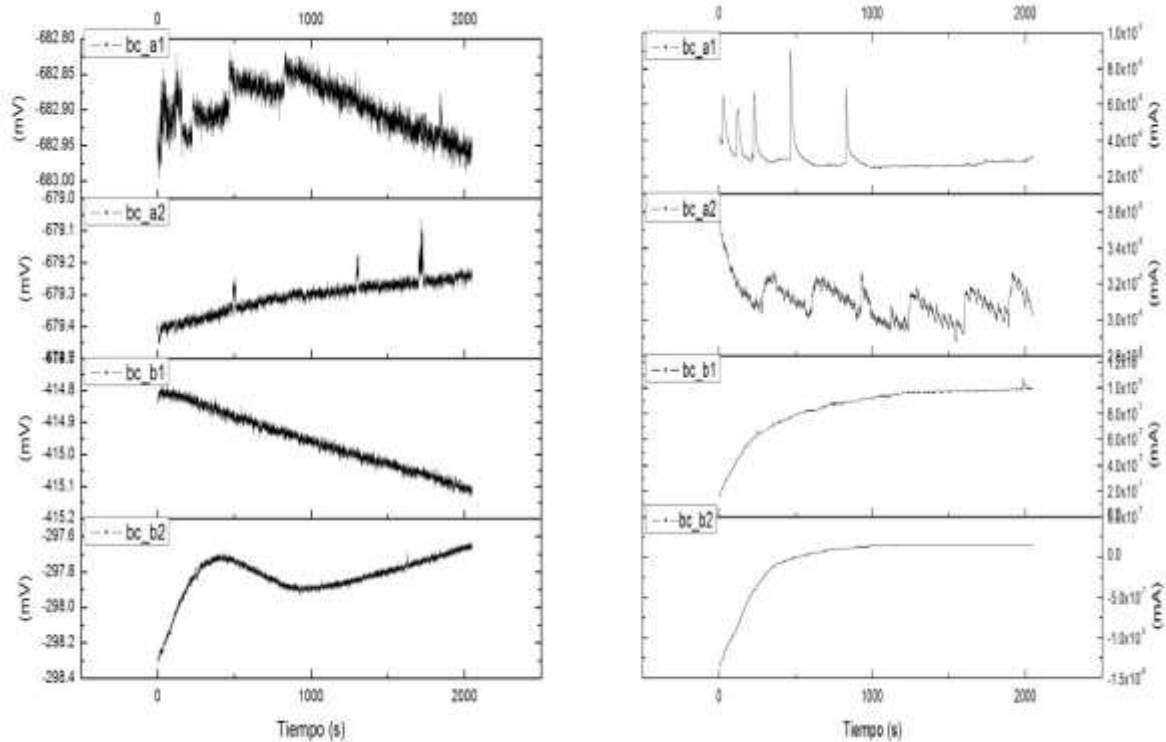


Figura 4.1.2.C Series de tiempo del potencial (izquierda) y corriente (derecha) a 0 horas de exposición al electrolito.

De la **Figura 4.1.2.C** se observa que la probeta **bc_a1** (metal desnudo) presenta una variación considerable en el potencial, mientras que la corriente muestra una serie de picos intermitentes que indican que se están realizando procesos de corrosión por picaduras. De la misma forma, en la probeta **bc_a2** la serie de tiempo de corriente, se observan picos que se presentan de manera regular a lo largo de la prueba sugiriendo la existencia de picaduras; por otra parte, al analizar la serie de potencial de esa misma probeta se nota que presenta una pendiente ascendente, lo cual implica un comportamiento anódico que indica que la superficie tiende a ser cada vez menos activa. La probeta **bc_b1** muestra en potencial una pendiente negativa lo que refleja una tendencia hacia procesos catódicos, de la respuesta en corriente se observa que la corriente se incrementa durante casi 500 segundos, hasta estabilizarse de manera casi lineal en función del tiempo, lo que muestra que los procesos de corrosión son de menor intensidad sobre la superficie (corrosión homogénea).

La probeta **bc_b2** en potencial muestra una tendencia variable con procesos anódicos-catódicos aleatorios en función del tiempo que da como resultado una

superficie más inestable, mientras que en corriente se presenta un comportamiento casi lineal, que implica una corrosión homogénea, probablemente generalizada en la superficie. Por otra parte, al observar los valores de potencial y de corriente en sus respectivas series, se determina que las probetas con menos susceptibilidad a la generación de procesos corrosivos son las **bc_b1** y **bc_b2**, debido a que el potencial mostrado es más positivo en comparación con el de las probetas **bc_a1** y **bc_a2**, además de que el flujo de corriente se encuentra en un rango de 10^7 en vez de 10^6 como sucede con el otro par de probetas y no es evidente la presencia de picaduras como en las otras dos muestras.

De la **Figura 4.1.2.D** a 168 horas, se observa de la respuesta en potencial de la probeta **bc_a1** que presenta variaciones importantes y aleatorias en función del tiempo, sin embargo, muestra una clara tendencia a procesos anódicos y catódicos que generan una superficie activa, también presenta un valor promedio de potencial de -705.9 mV lo cual refuerza la actividad de la superficie. Observando la serie de tiempo de corriente de esta misma probeta, es posible notar que se presenta un comportamiento transitorio al comienzo de la serie, sin embargo, su amplitud decae en función del tiempo hasta presentar un comportamiento casi lineal, esto indica que la corrosión por picaduras presente a las 0 horas de exposición en esta misma probeta decayó hasta ser del tipo homogénea. Al analizar la **bc_a2** en su respuesta en potencial, muestra una tendencia hacia procesos catódicos, sin embargo, el potencial aún se encuentra en el orden de -604.5 mV que es un valor muy negativo, por lo tanto presenta una superficie activa y en conjunto con la respuesta de la corriente en función del tiempo, se observa un claro comportamiento lineal presentando nuevamente características de corrosión homogénea. Por otra parte, a pesar de las variaciones que se presentan en la serie de potencial para las probetas **bc_b1** y **bc_b2** ambas muestran una pendiente positiva que indica una tendencia a procesos anódicos, sin embargo, el potencial es más positivo, en comparación con el de las probetas **bc_a1** y **bc_a2**, lo cual indica que estas probetas son más “nobles”, además, al observar su respuesta en corriente, la cual muestra un comportamiento casi lineal, se puede concluir que ambos sistemas presentan una corrosión homogénea sobre su superficie, además de que la corriente muestra valores inferiores a los de las probetas **bc_a1** y **bc_a2**.

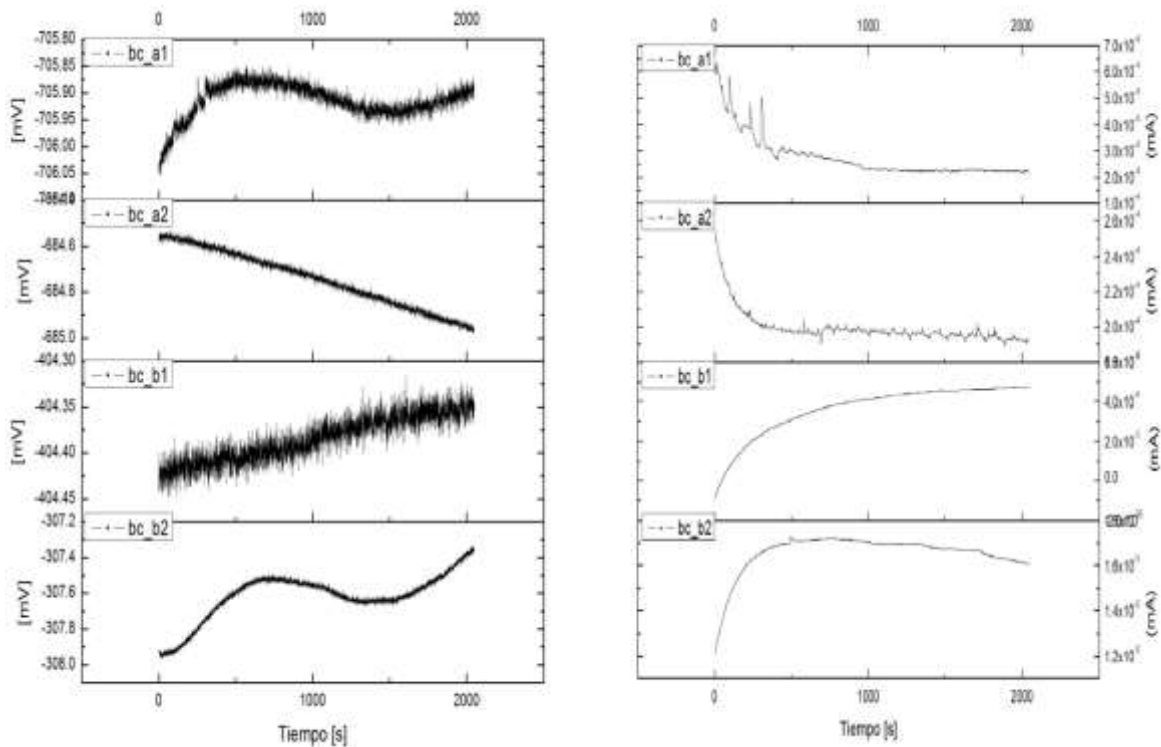


Figura 4.1.2.D Series de tiempo del potencial (izquierda) y corriente (derecha) a 168 horas de exposición al electrolito.

Por lo tanto con base en los resultados obtenidos por medio de **EN**, se puede establecer que las probetas con la superficie libre de óxidos (**bc_a1** y **bc_a2**), muestran una mayor velocidad de corrosión debido al mecanismo por picaduras y al potencial desarrollado (más activo) presente durante los primeros segundos de exposición al electrolito, además de la corrosión homogénea de su superficie. Por otra parte, las probetas (**bc_b1** y **bc_b2**) muestran una velocidad de corrosión menor que tiende a incrementarse con el tiempo, ya que la respuesta en potencial muestra una tendencia a procesos anódicos, que quiere decir un estado electroquímico menos activo (más noble). Cabe recordar que los procesos de corrosión que se presentan en estas probetas parecen ser del tipo homogéneo. Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos por **Rn** de la **Figura 4.1.2.B**.

Una vez concluido el análisis de **EN**, se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, **EIS**, de la cual se obtuvo el diagrama de Nyquist y los diagramas de Bode de Módulo de Impedancia y Angulo de fase. El análisis de estos diagramas puede realizarse de manera visual o por medio del uso de circuitos equivalentes [39].

El diagrama de Nyquist permite obtener información del sistema por medio de la interpretación de los semicírculos formados en las gráficas, entre mayor sea la intersección del primer semicírculo con el eje X mayor será la resistencia del recubrimiento y/o de los óxidos. Mientras que los diagramas de Bode permiten conocer la resistencia parcial y total del sistema así como su comportamiento electroquímico en función de la frecuencia [33].

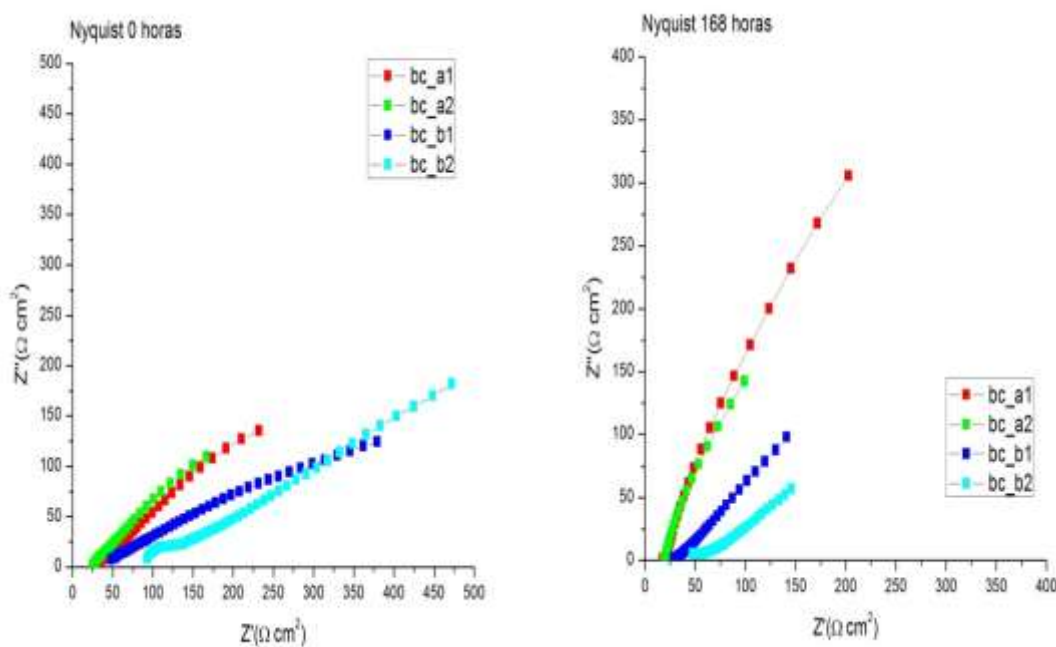


Figura 4.1.2.E Diagrama de Nyquist para el material histórico a las 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al electrolito.

De los resultados obtenidos en la **Figura 4.1.2.E** a 0 horas, se puede decir que el comportamiento mostrado por las probetas blanco (**bc_a1** y **bc_a2**) es muy similar y presenta una baja resistencia a la corrosión en comparación con el material histórico corroído (**bc_b1** y **bc_b2**), ya que los semicírculos formados por estas probetas son mayores e intersectarían al eje X en un punto con valor de Z' más alto, aproximadamente $1200 \Omega \text{cm}^2$. Sin embargo a 168 horas de exposición se aprecia que el sistema es más resistivo para las probetas **bc_a1** y **bc_a2** lo que implica una mayor resistencia global.

Es posible que las probetas **bc_b1** y **bc_b2** hayan disminuido su resistencia debido a las características de los productos de corrosión y al tiempo de exposición al electrolito, ya que el tipo de óxidos presentes en la superficie de esas probetas presentan una baja adhesión lo que facilita la disolución de éstas en el electrolito.

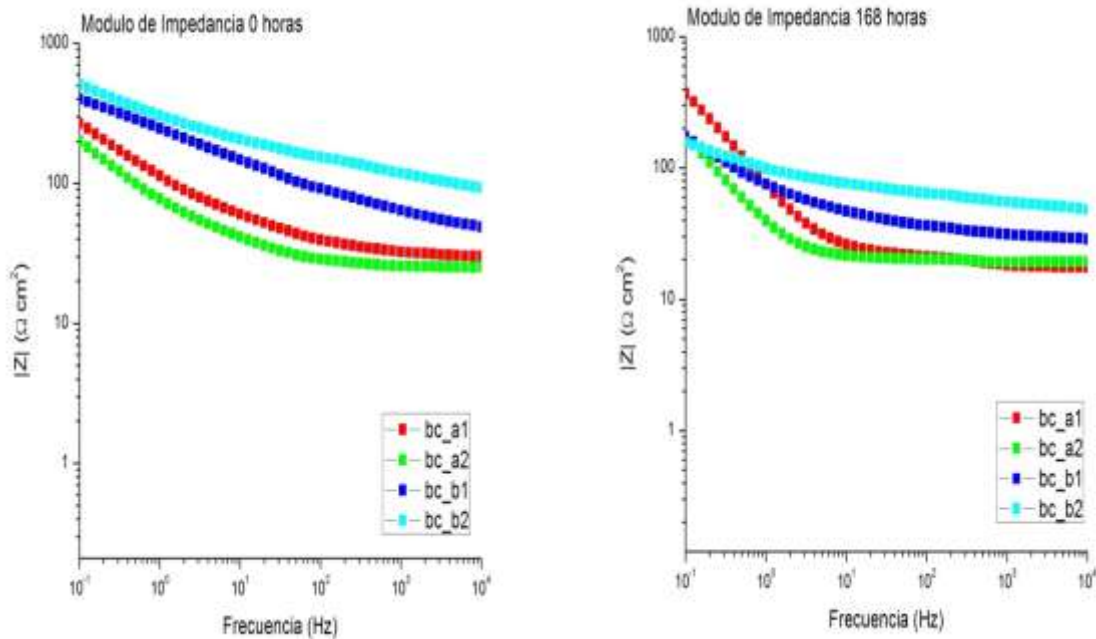


Figura 4.1.2.F Diagrama de Bode (Módulo de Impedancia) para el material histórico a 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al electrolito.

Por otro lado, el diagrama de Módulo de Impedancia mostrado en la **Figura 4.1.2.F** debe interpretarse de derecha a izquierda. El barrido de frecuencias proporciona información sobre los diferentes procesos del sistema, por ejemplo: a altas frecuencias se obtiene información acerca del recubrimiento, y conforme la frecuencia disminuye se obtiene información de la interface metal-recubrimiento y finalmente del metal [33]. Si el módulo de impedancia es mayor a frecuencias altas, se sugiere una mayor resistencia del recubrimiento. De la **Figura 4.1.2.F** se observa que a 0 horas el módulo de impedancia del sistema presenta una tendencia de incremento positiva en función de la frecuencia para las probetas **bc_b1** y **bc_b2**, lo que conlleva a un módulo de impedancia total elevado en comparación con el que presentan las probetas **bc_a1** y **bc_a2**, las cuales presentan un comportamiento casi lineal en función de la frecuencia.

En cambio a 168 horas de exposición al electrolito se observa que el módulo de impedancia disminuye para todas las probetas, sin embargo, permanece con la misma tendencia.

Con base en lo anterior se interpreta que los óxidos superficiales presentan una mayor resistencia dieléctrica; esto puede ser debido a los productos de corrosión formados sobre su superficie ofrezcan una mayor resistencia (efecto barrera) al barrido en frecuencia que los productos recién formados en las probetas pulidas.

Para bajas frecuencias se observa en la **Figura 4.1.2.F** a 0 horas de exposición que la resistencia total del sistema es mayor para las probetas **bc_b1** y **bc_b2**, sin embargo, las **bc_a1** y **bc_a2** presentan un valor muy cercano en un valor de frecuencia de 10^{-1} . A 168 horas de exposición, se observa que el modulo de impedancia total del sistema es mayor en las probetas **bc_a1** y **bc_a2**.

El siguiente diagrama empleado es el Diagrama de Bode de ángulo de fase **Figura 4.1.2.G**. Para éste se interpreta que un elevado valor de ángulo de fase (90°) implica buenas propiedades resistivas-capacitivas, lo cual implica una mayor resistencia a la corrosión.

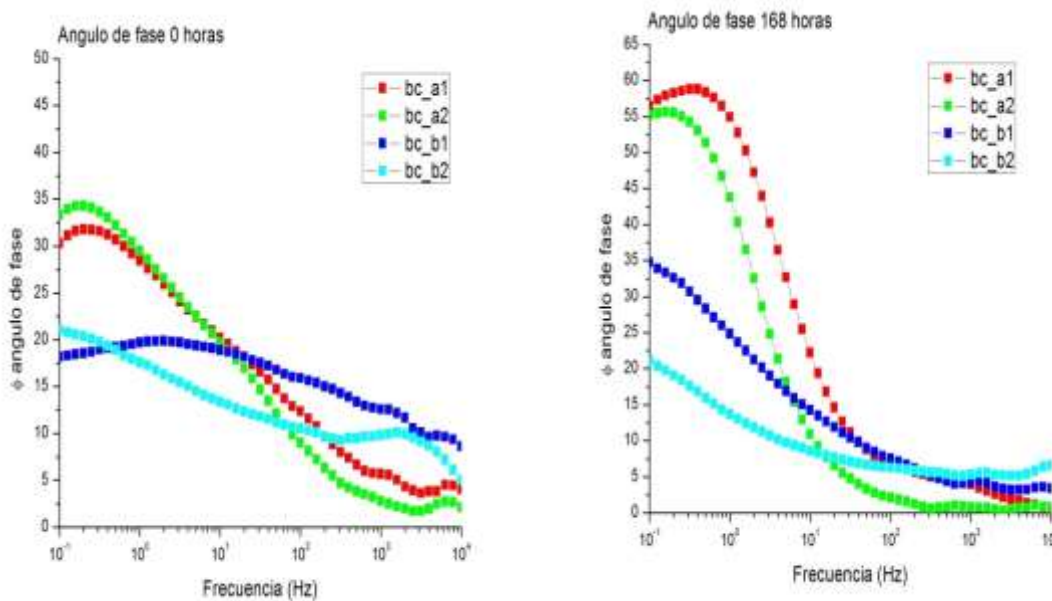


Figura 4.1.2.G Diagrama de Bode (ángulo de fase) para el material histórico a 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al electrolito

De la **Figura 4.1.2.G** a 0 horas se puede determinar que las probetas corroídas **bc_b1** y **bc_b2** presentan un valor de ángulo de fase más alto a altas frecuencias, el cual conserva esa tendencia lineal positiva en función de la frecuencia, mientras que las probetas **bc_a1** y **bc_a2** presentan un incremento del ángulo de fase en función del tiempo, hasta alcanzar su máximo a bajas frecuencias, lo cual indica que existe mayor cantidad de procesos corrosivos en la superficie.

Por otra parte, a 168 horas de exposición al electrolito (derecha) es posible observar que el ángulo de fase de las probetas **bc_b1** y **bc_b2** a altas frecuencias presenta valores inferiores en función de la frecuencia, lo que denota una resistencia más baja de la capa de óxidos, mostrando claramente la constante de tiempo del metal y no de la superficie de éste. De las probetas **bc_a1** y **bc_a2** se observa un comportamiento similar claramente definido. Esto indica que los óxidos se han disuelto y perdieron las propiedades protectoras que tenían al comienzo de la prueba.

Posteriormente se aplicó la técnica de resistencia a la polarización y se obtuvo la velocidad de corrosión de las probetas de material histórico la cual se muestra en la siguiente **Figura 4.1.2.H**

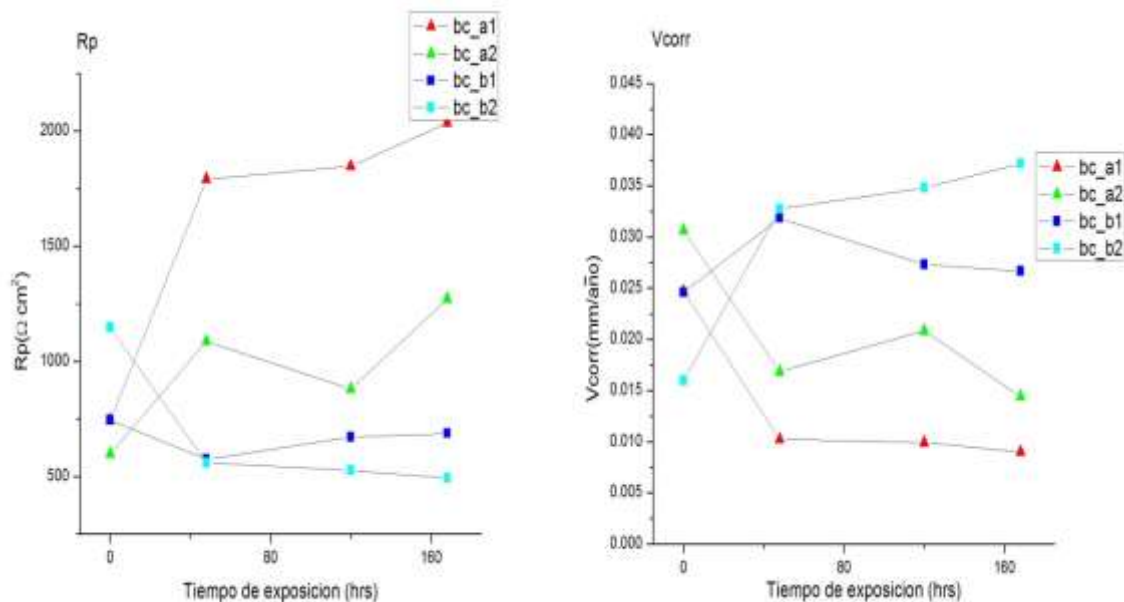


Figura 4.1.2.H Comportamiento de Rp (izquierda) y de la velocidad de corrosión (derecha) en función del tiempo, obtenidos por medio de la técnica de resistencia a la polarización.

En la **Figura 4.1.2.H** se observa el comportamiento del material histórico y su tendencia en la velocidad de corrosión, siendo las probetas identificadas por medio de **bc_b1** y **bc_b2** las que presentan una mayor velocidad de corrosión, mientras que las identificadas como **bc_a1** y **bc_a2** presentan una velocidad de corrosión mucho menor, con cierta tendencia a disminuir conforme se incrementa el tiempo de exposición al electrolito.

Como conclusión de los análisis realizados se puede decir que las probetas **bc_a1** y **bc_a2** presentan una superficie más activa, también se observa la formación de una capa estable de óxidos durante al menos las primeras 168 horas de exposición al agua de mar, en cambio las probetas **bc_b1** y **bc_b2** muestran un comportamiento más noble, pero la adhesión de los productos de corrosión es mala lo cual genera que la velocidad de corrosión sea mayor en los resultados mostrados por **Rp**.

- **4.2 Análisis de resultados probetas precorroídas y blanco**

4.2.1 Caracterización de la probeta blanco

Por medio de espectrometría de chispa se obtuvo la composición del material con el que se fabricaron las probetas, la cual se muestra en la **Tabla 4.D**. Muestra una composición aproximada a la de un acero SAE 1005.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo		
%	%	%	%	%	%	%		
0.025	0.0016	0.1935	0.0162	0.0127	0.0148	0.0386		
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe
%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.0157	0.0434	0.0088	0.0172	<0.00	0.0026	<0.00	0.0059	99.6

Tabla 4.D Muestra la composición de las láminas de acero empleadas para la fabricación de probetas.

4.2.1.1 Técnicas electroquímicas

Para iniciar con la caracterización electroquímica de la probeta blanco, se obtuvo la curva de polarización del material, la cual se muestra en la **Figura 4.2.1.A**. De ésta se puede establecer de forma visual el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de reducción (E_{red}), el cual se ha tomado en la sección AB, y el potencial de pasivación (E_{pasiv}), tomado de la sección BC, siendo los siguientes:

$$E_{\text{corr}} = -1.22 \text{ [V]}$$

$$E_{\text{red}} = -1.5 \text{ [V]}$$

$$E_{\text{pasiv}} = -0.28 \text{ [V]}$$

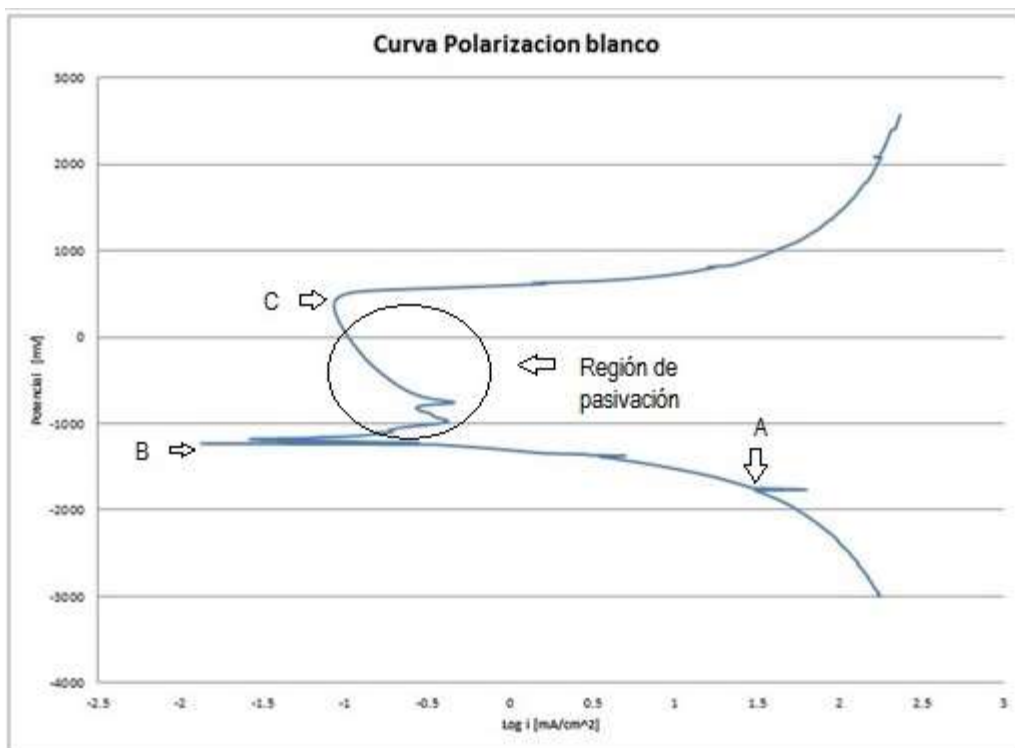


Figura 4.2.1.A Muestra la curva de polarización de la probeta blanco. Se observa la región de reducción, pasivación y transpasivación.

De la **Figura 4.2.1.A** se observa la curva de polarización de la probeta blanco, en esta se distinguen los puntos principales siendo: A= Potencial de corriente límite,

B= Potencial de corrosión y C= Potencial de ruptura, los puntos anteriores fueron empleados para determinar los potenciales de corrosión, reducción y pasivación.

Por otra parte, al emplear la técnica de Ruido Electroquímico (**EN**), se determinó la variación de la velocidad de corrosión, con respecto al tiempo de exposición del material inmerso en agua de mar, además del tipo de corrosión presente en la probeta.

En la siguiente **Figura 4.2.1.B** se muestran los resultados obtenidos en el análisis de la velocidad de corrosión y resistencia al ruido de la probeta blanco.

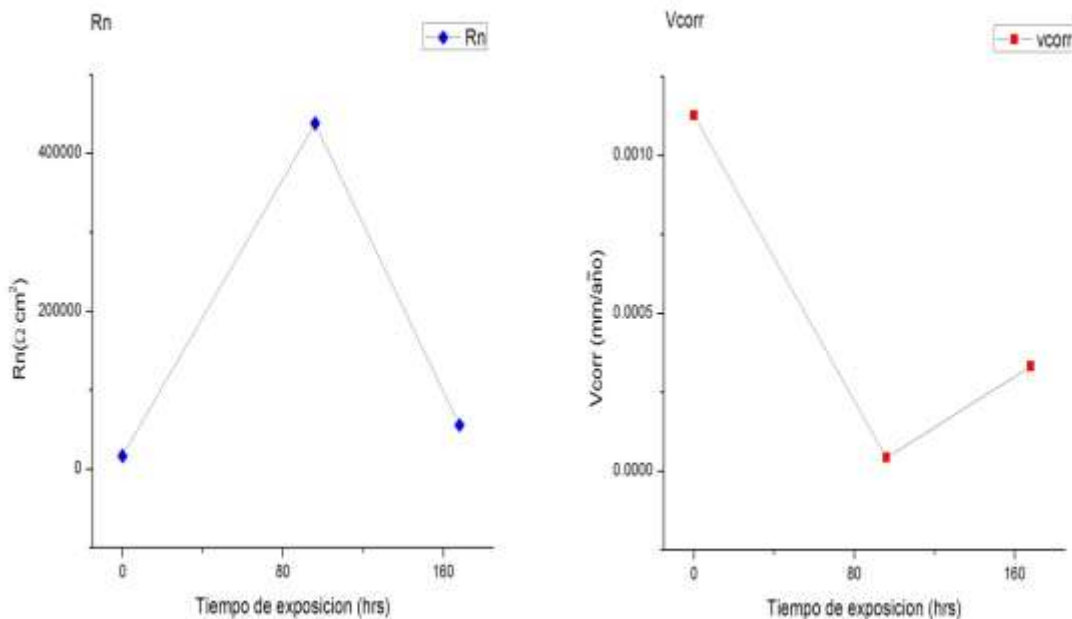


Figura 4.2.1.B Resistencia al Ruido (izquierda) la variación de la velocidad de corrosión (derecha) con respecto al tiempo de exposición de la probeta blanco al agua de mar.

De los resultados anteriores, se puede deducir que el comportamiento de la velocidad de corrosión (v_{corr}) obtenida por medio de la técnica de ruido electroquímico, es opuesto al comportamiento que presenta la resistencia al ruido (**Rn**). Además, se observa cómo durante las primeras horas de exposición al electrolito el sistema tiende a estabilizarse incrementando la **Rn** y posteriormente disminuyendo, lo que conlleva al aumento en la velocidad de corrosión.

En la siguiente **Figura 4.2.1.C** se muestra la serie de tiempo a 0 horas de exposición al electrolito mientras que en la **Figura 4.2.1.D** se muestra para 168 horas de exposición al agua de mar.

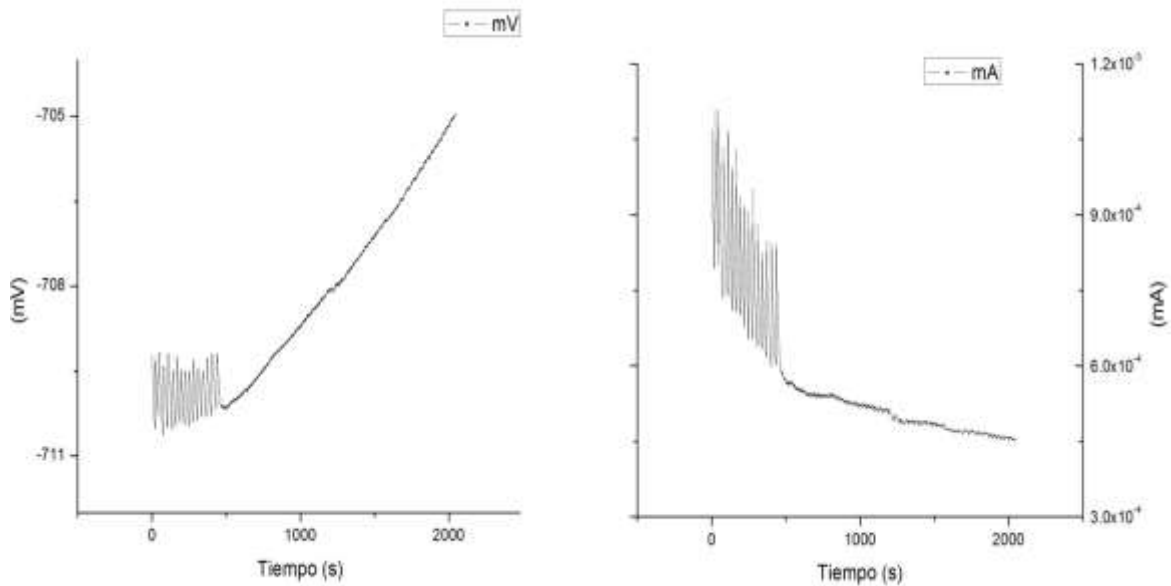


Figura 4.2.1.C Muestra la serie de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) para la probeta blanco a 0 horas de exposición al electrolito.

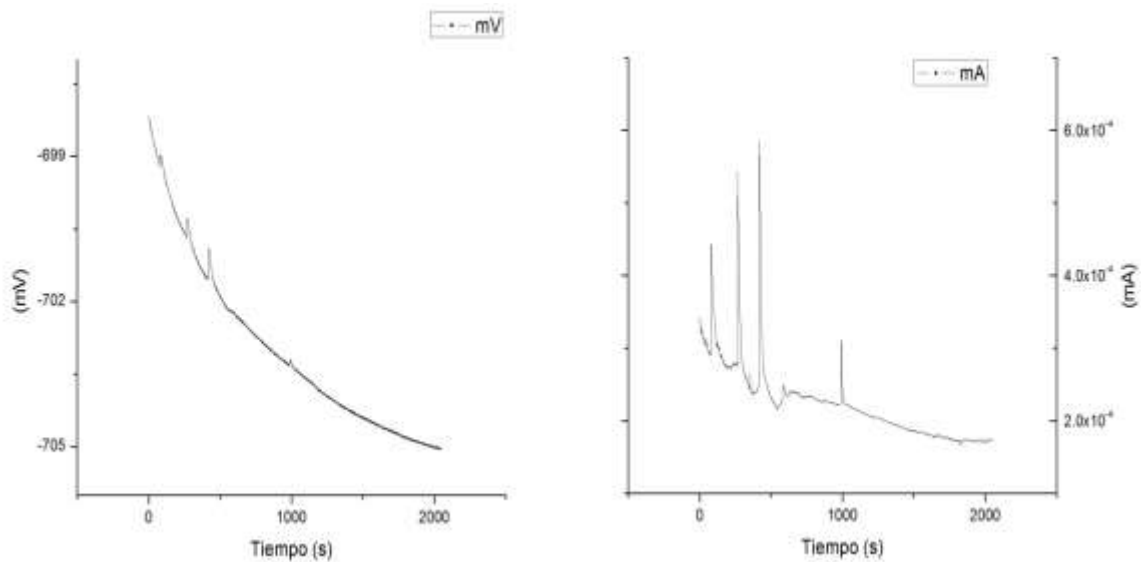


Figura 4.2.1.D Serie de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) para la probeta blanco a 168 horas de exposición al agua de mar.

De la **Figura 4.2.1.C** se puede determinar que a 0 horas, las variaciones presentes en el potencial son altamente aleatorias durante los primeros segundos, para posteriormente presentar una clara tendencia lineal positiva que en conjunto con los valores de potencial obtenidos (≈ -711 mV) conlleva a procesos anódicos, los cuales generalmente causan una superficie mas activa. De la respuesta en corriente se puede decir que los picos presentes son característicos de un proceso de corrosión por picaduras, sin embargo, también se presenta una tendencia lineal. Al analizar en conjunto la información presentada por ambas series de tiempo, se puede determinar que los procesos de corrosión presentes en la probeta blanco son en primera instancia por picaduras, sin embargo, este proceso termina convirtiéndose en una corrosión homogénea sobre la superficie de la probeta.

Al analizar la **Figura 4.2.1.D** en la que se muestran las series de tiempo de potencial y corriente para 168 horas de exposición al electrolito, se observa que la respuesta en potencial presenta una tendencia a procesos catódicos, mientras que en la serie de tiempo de corriente se observan picos de baja repetición con moderada amplitud, que son característicos de un tipo de corrosión mixta (corrosión uniforme y corrosión por picadura).

Posteriormente se aplicó **EIS** y para interpretar la información obtenida se obtuvieron los diagramas de Nyquist y Bode. En la siguiente **Figura 4.2.1.E** se muestra el diagrama de Nyquist en la probeta blanco a 0 y 168 horas de exposición al electrolito.

De la información obtenida por medio del diagrama de Nyquist, se puede determinar que el comportamiento de la probeta a 0 y 168 horas es muy similar, a pesar de que a 0 horas se presenta un sistema más resistivo que a 168 horas, ya que éste tiende a interceptar el eje X con valores de resistencia en torno a los 2000 ohm-cm^2 .

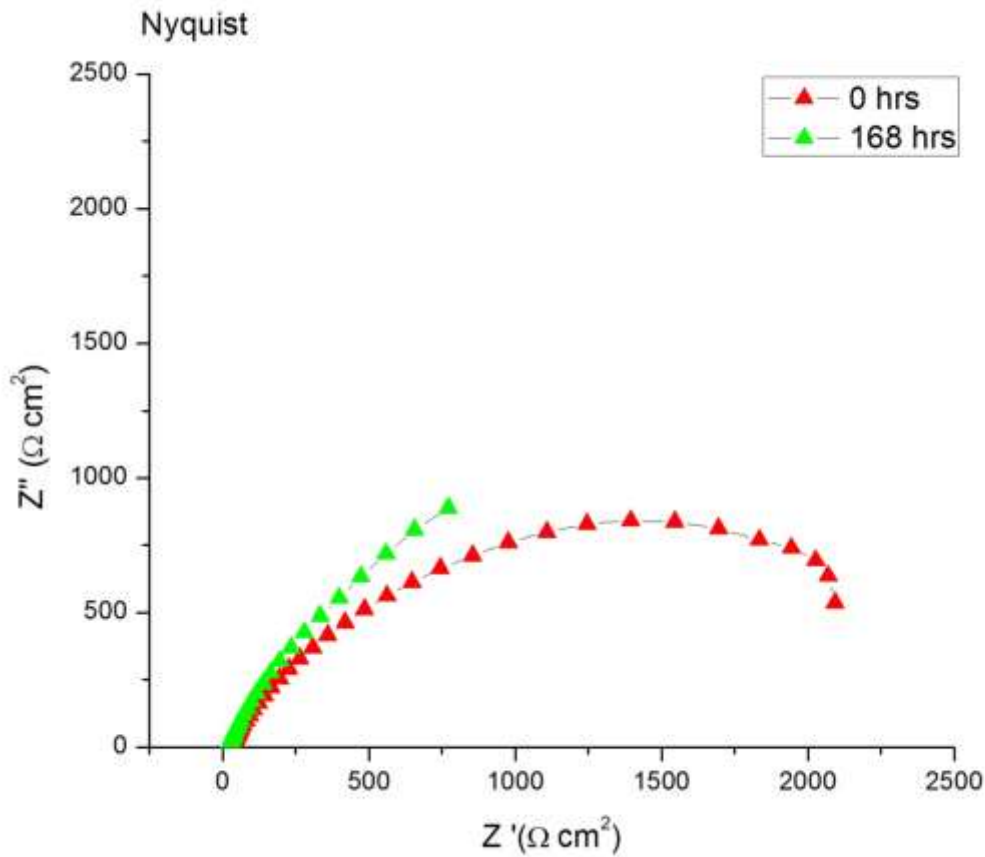


Figura 4.2.1.E Muestra el Diagrama de Nyquist para la probeta blanco (**blanco**) en 0 y 168 horas de exposición.

Para un correcto análisis de la información obtenida por **EIS** se necesita complementar el estudio por medio de los diagramas de Bode, los cuales se muestran a continuación en la **Figura 4.2.1.F** y **Figura 4.2.1.G**.

De la **Figura 4.2.1.F** se observa que el módulo de impedancia a altas y bajas frecuencias es superior a 0 horas de exposición, lo que indica que a 168 horas de exposición la resistencia a la corrosión del sistema ha disminuido y será más sencilla la realización de procesos corrosivos.

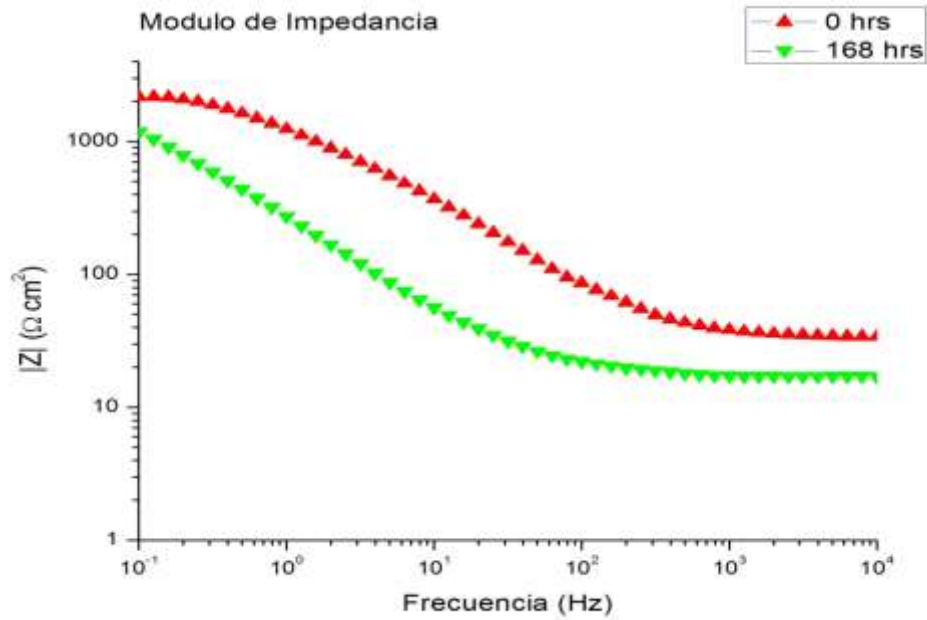


Figura 4.2.1.F Muestra el Diagrama de Bode (**Módulo de Impedancia**) para la probeta blanco a 0 y 168 horas de exposición al electrolito.

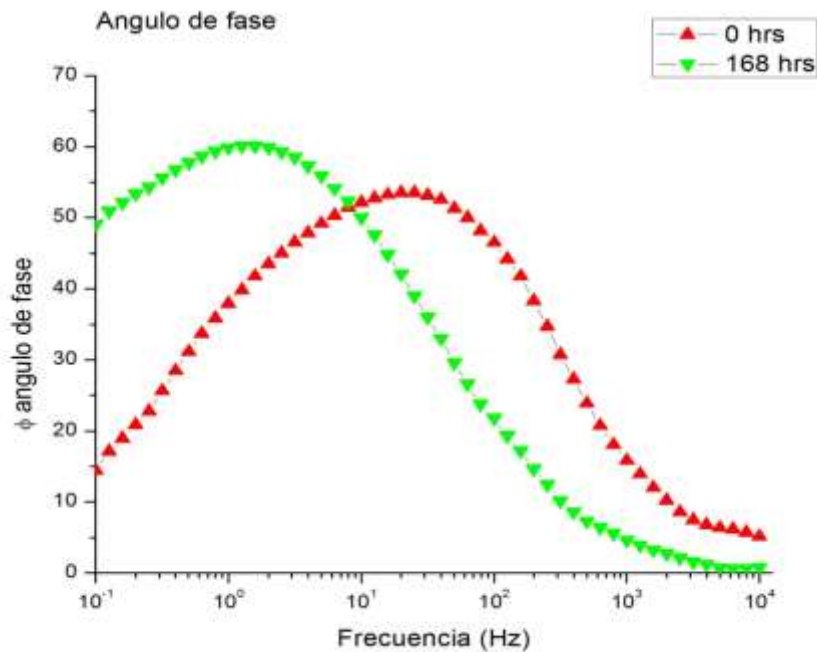


Figura 4.2.1.G Muestra el Diagrama de Bode (**ángulo de fase**) para la probeta blanco a 0 y 168 horas de exposición al electrolito.

Del diagrama de ángulo de fase, **Figura 4.2.1.G**, se observa que el ángulo de fase a altas frecuencias es mayor a las 0 horas de exposición, además de presentar un diagrama más ancho lo que permite predecir que se están llevando a cabo una mayor cantidad de procesos corrosivos. Por otra parte, a 168 horas de exposición al electrolito, se observa una disminución del ángulo de fase a altas frecuencias y también presenta un incremento de manera casi lineal terminando en un valor inferior al de 0 horas.

Al aplicar la técnica de Resistencia a la Polarización se obtuvo el valor de la **R_p** y la velocidad de corrosión (**v_{corr}**) calculada mediante ésta. Los resultados se muestran en la **Figura 4.2.1.H**.

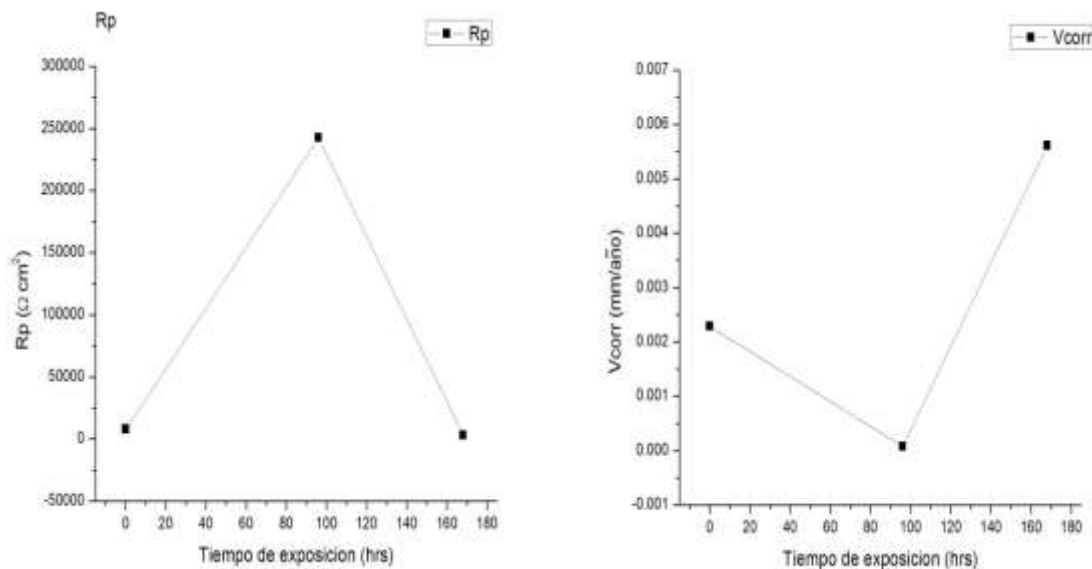


Figura 4.2.1.H Muestra el comportamiento de la **R_p** (izquierda) y la velocidad de corrosión (derecha) en función del tiempo.

De la **Figura 4.2.1.H** izquierda, se observa que la **R_p** se incrementa durante las primeras horas de exposición, tendiendo después a disminuir, este comportamiento indica que el sistema se ha vuelto más resistivo, lo cual es debido a la formación de una capa de óxidos estable, por otra parte de la **Figura 4.2.1.H** (derecha), el comportamiento de la **v_{corr}** obtenida mediante la Resistencia a la Polarización muestra una clara tendencia a disminuir durante las primeras decenas de horas de exposición al electrolito (agua de mar), sin embargo, posteriormente comienza a aumentar, incrementándose de forma lineal hasta alcanzar un valor de 0.005 mm/año a las 168 horas de exposición.

A pesar de que la **R_n** se puede considerar como aproximadamente **R_p**, estas no son lo mismo ya que ambas técnicas miden y tienen un origen operacional diferente, por lo cual, en ocasiones muestran resultados distintos, todo en función de las características de operación de cada una de estas técnicas, aunque la tendencia debe conservarse.

De la caracterización electroquímica realizada en la probeta blanco, se puede concluir que se llevan a cabo procesos corrosivos los cuales conllevan a la formación de una capa de productos de corrosión de baja adherencia, ya que al cabo de 168 horas las propiedades protectoras que estos podrían proporcionar, han decaído.

4.2.2 Probetas Precorroídas con agua de mar

4.2.2.1 Caracterización de las probetas precorroídas

Las probetas de material blanco fueron rociadas con agua de mar (ASTM D1141-98) por medio de un aspersor para simular el efecto de una atmósfera marina. A partir de la cuarta semana, ya que la capa de herrumbre formada sobre la superficie fue visualmente más estable, se procedió con la caracterización.

Se realizó una perfilometría óptica a las placas después de 15 semanas de exposición al agua de mar, la cual se muestra en la **Figura 4.2.2.A**, **Figura 4.2.2.B** y **Figura 4.2.2.C**.



Figura 4.2.2.A Superficie de la probeta precorroída con agua de mar, a un aumento de 20x.

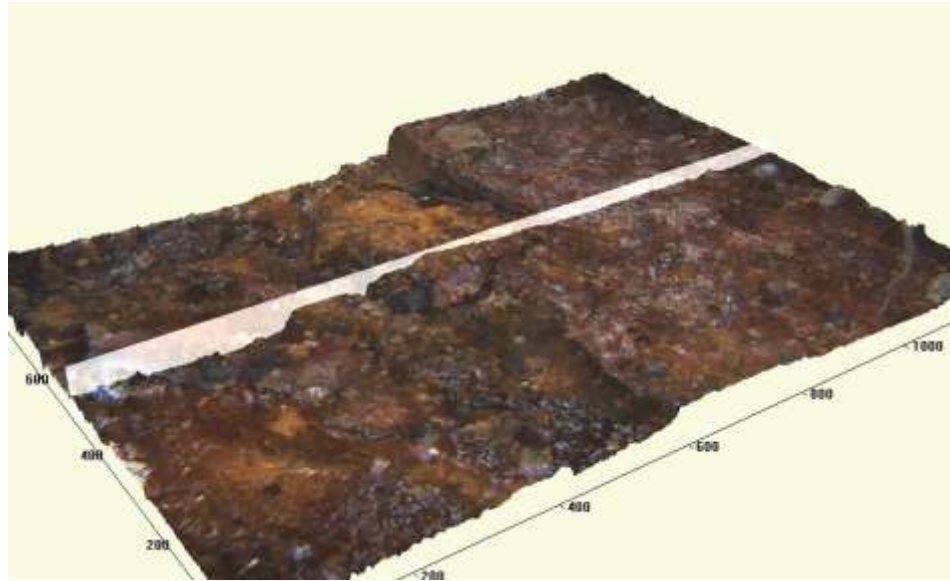


Figura 4.2.2.B Muestra el perfil de la superficie en μm de la probeta precorroída con agua de mar, a un aumento de 20x.

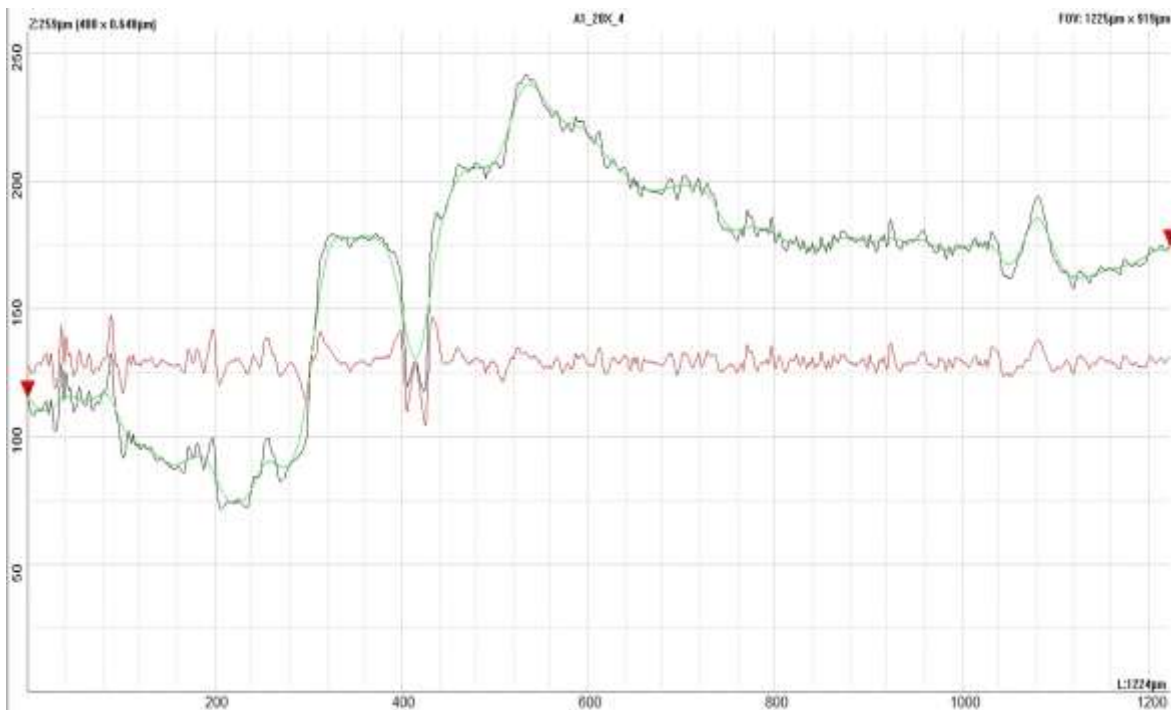


Figura 4.2.2.C Perfil de rugosidad (verde) de la superficie de la probeta precorroída con agua de mar, a un aumento de 20x, mientras que el perfil en color rojo es un filtro aplicado, el cual homogeniza la superficie.

De la **Figura 4.2.2.A** es posible observar la diferente morfología de los óxidos que se encuentran en la superficie de la probeta, así como su diferente coloración y la apariencia general de la superficie, en la **Figura 4.2.2.B** se muestra el perfil de la misma probeta a la cual se le ha añadido un plano transversal de corte, lo que permite observar con mayor claridad la diferencia de alturas, en la superficie. Para añadir una mayor información en la **Figura 4.2.2.C** se muestra la intersección del plano con los óxidos (color verde) presentando una superficie completamente heterogénea que presenta crestas con una altura aproximada de $250\ \mu\text{m}$ y zonas que se encuentran a $75\ \mu\text{m}$. También se tomaron perfiles en otras regiones de la probeta, es posible observar claramente la diversa coloración de los óxidos formados, así como la apariencia de hojuelas de algunos de éstos, **Figura4.2.2.D** y **Figura 4.2.2.E**.



Figura4.2.2.D Apariencia de hojuelas en algunos óxidos, 50x.

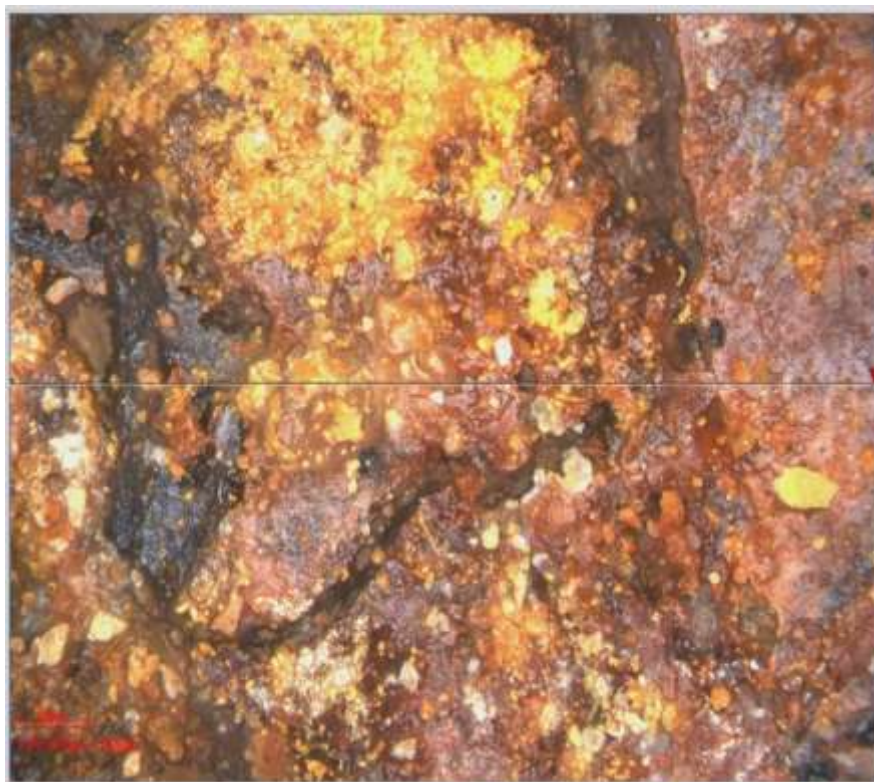


Figura 4.2.2.E Se observa la diferencia de color en algunos óxidos formados sobre la superficie, 50x.

De las imágenes anteriores, se observa que la superficie es completamente heterogénea como ya se ha mencionado. Posteriormente se realizaron análisis por medio de la técnica de **DRX**, a las probetas en la cuarta, novena y treceava semana de exposición al agua de mar, para identificar los productos de corrosión formados durante ese intervalo de tiempo.

En la **Figura 4.2.2.F** se observa el patrón de difracción obtenido de la probeta expuesta a 4 semanas de exposición al electrolito. Los resultados que muestran los picos en el patrón son debido a la presencia de Halita (NaCl), Maghemita (Fe_2O_3), Hidrofilita (CaCl_2), Ferrato de Sodio (Na_2FeO_4), Clorato de Potasio ($\text{K}(\text{FeCl}_4)$).

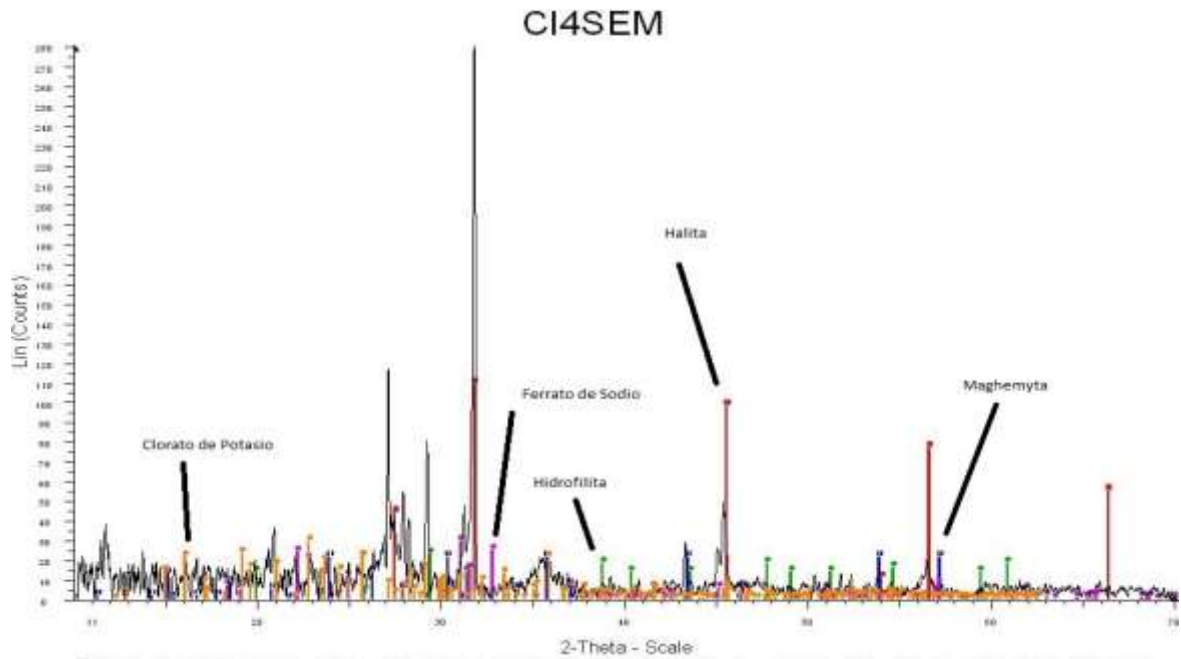


Figura 4.2.2.F Patrón de Difracción, de la probeta con 4 semanas de exposición.

En las muestras de la novena y treceava semana se aplicó nuevamente la técnica de **DRX** obteniéndose los siguientes resultados, **Figura 4.2.2.G** y **Figura 4.2.2.H**.

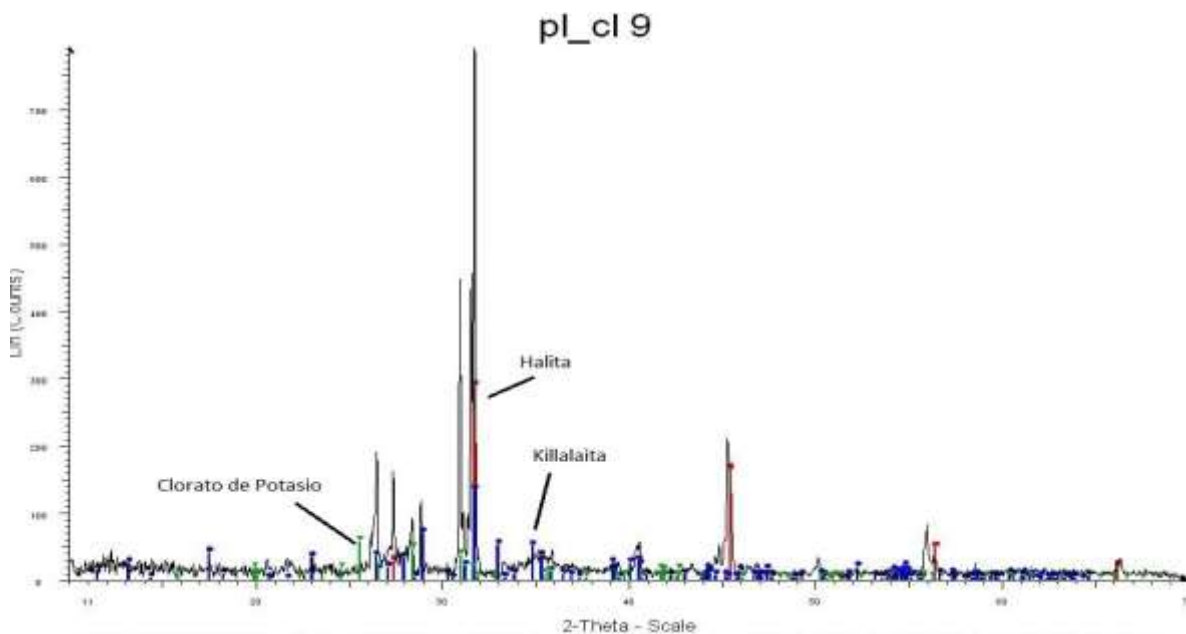


Figura 4.2.2.G Patrón de Difracción de la probeta a 9 semanas.

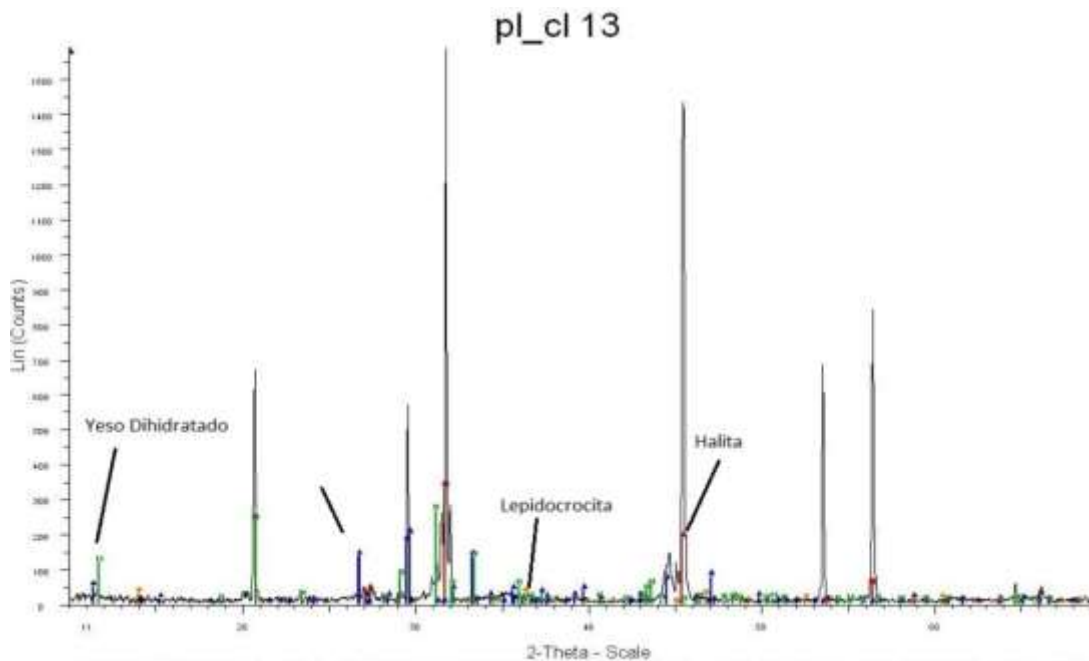


Figura 4.2.2.H Patrón de Difracción de la probeta a 13 semanas.

De las imágenes anteriores, es posible notar que en la novena semana se han formado nuevos compuestos como la Killalaita ($\text{Ca}_{6.43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3.17}$), el Clorato de Potasio (KClO_4) y en la treceava el yeso dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Lepidocrocita $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$.

Por medio de los resultados obtenidos se observa que uno de los principales compuestos encontrados es el NaCl , además de productos de corrosión del Fe , iones Cl^- formando algún compuesto e iones de calcio también enlazados. Es decir, con estos resultados se está comprobando que los óxidos de Fe formados sobre la superficie van cambiando en función del tiempo de humectación con el agua de mar sintética.

Para continuar con la caracterización, se empleó el uso de **SEM** en tres probetas, con imágenes obtenidas por electrones dispersados y usando diferentes magnificaciones, **Figura 4.2.2.I**, **Figura 4.2.2.J**, **Figura 4.2.2.K**. También se realizaron análisis de **EDs** en las probetas, **Figura 4.2.2.L** así como un mapeo químico **Figura 4.2.2.L** y **Figura 4.2.2.M**.

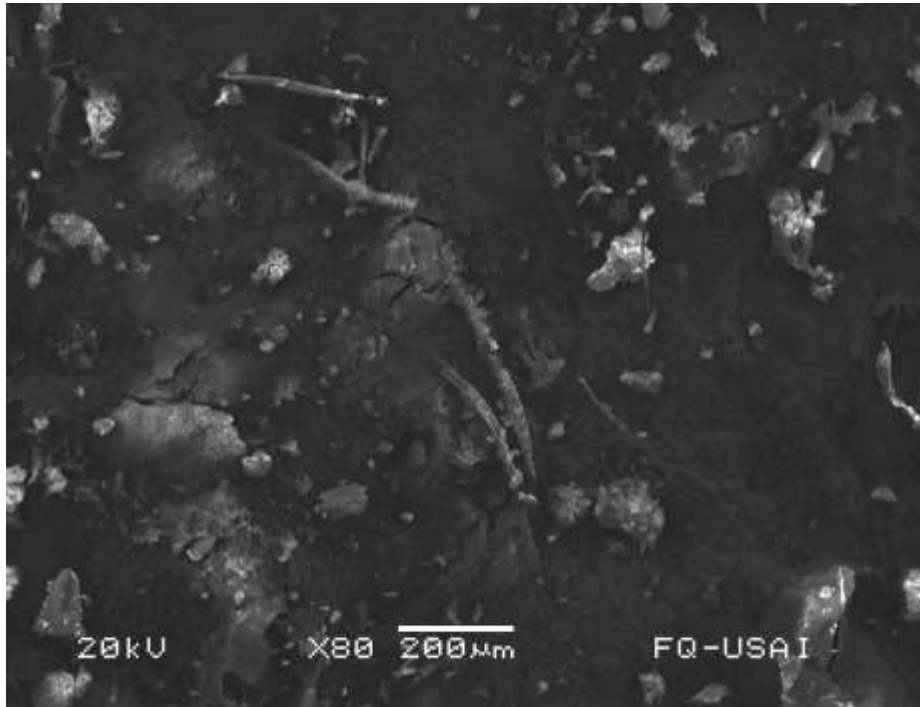


Figura 4.2.2.I Micrografía en donde se observa la topografía de la **Probeta 3B**, x80.

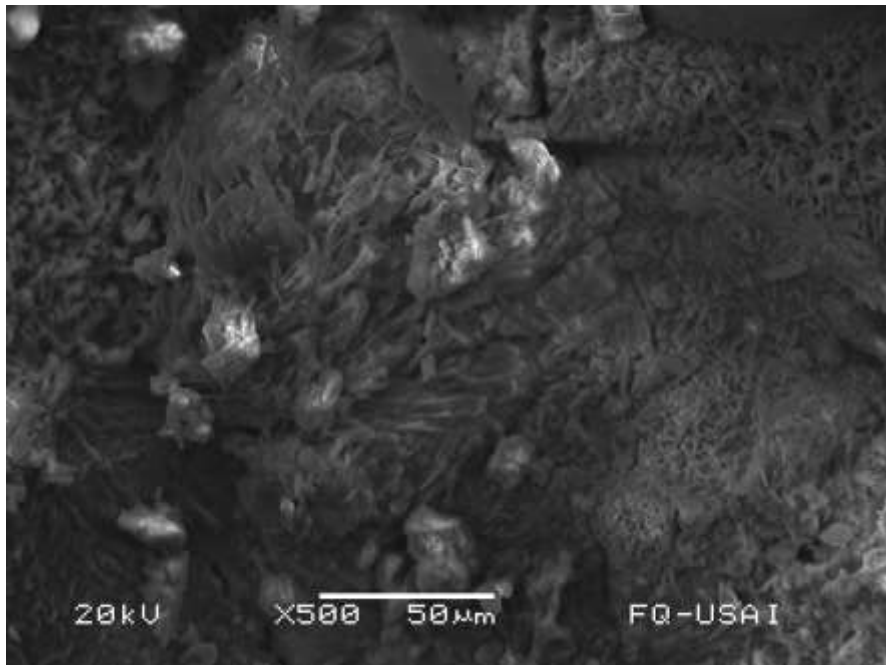


Figura 4.2.2.J Micrografía en donde se observa la topografía de la **Probeta 3B**, x500.

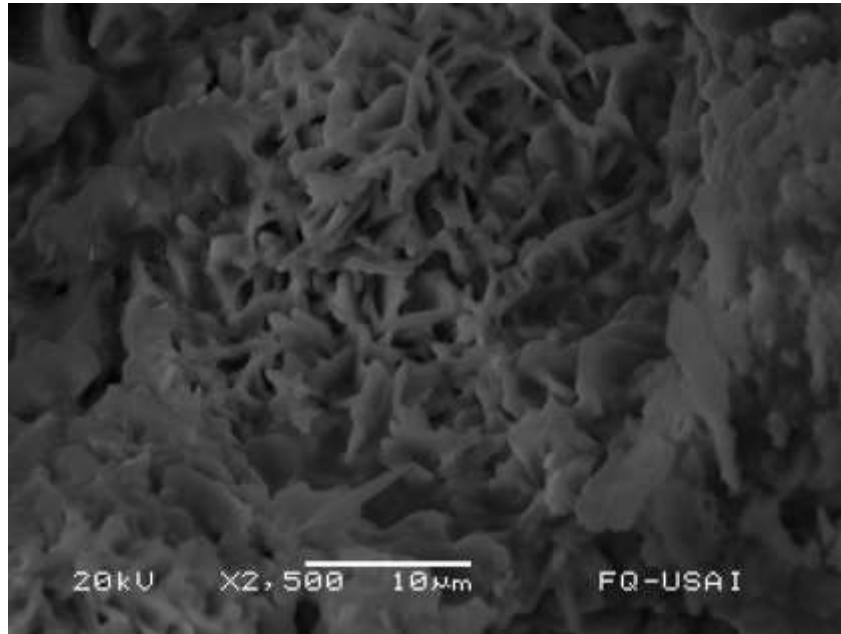


Figura 4.2.2.K Micrografía en donde se observa la topografía de la **Probeta 3B**, x2500.

De las micrografías anteriores, es posible observar la diferente morfología de los óxidos. Se aprecia en x80 que la superficie tiene depositado diversos cristales de distinto tamaño y geometría. Sin embargo, a x500 se aprecia que estos cristales presentan una estructura fracturada con cientos de ramificaciones en todas direcciones tal y como se observa en la magnificación de x2500 (**Figura 4.2.2.2K**).

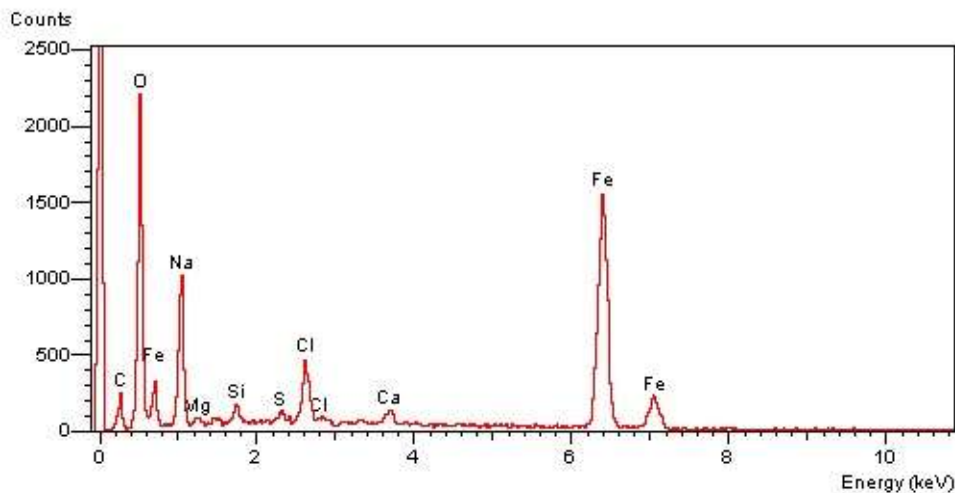


Figura 4.2.2.L Patrón de EDS obtenido de la **Probeta 3B**.

Por otro lado, la **Figura 4.2.2.L** muestra los elementos detectados en la probeta 3B que son: Fe, O, Cl, Na, C, O, Mg, Al, Ca, S, Si, mientras que la intensidad de los picos representa el porcentaje total de éstos en la muestra, como es de esperarse estos elementos pertenecen a la composición del agua de mar, siendo encontrados en mayor cantidad el Na y el Cl en una relación aproximada de 2 a 1.

La siguiente **Tabla 4.E** Muestra el contenido en porcentaje de cada elemento presente, mientras que la **Figura 4.2.2.M** muestra la distribución de cloro sobre la superficie de las probetas, siendo ésta una distribución completamente aleatoria aunque existen pequeñas zonas de mayor concentración.

Elemento	% en peso	% Atómico
C	10.78	20.29
O	34.98	49.42
Na	11.94	11.74
Mg	0.41	0.38
Si	0.83	0.67
S	0.41	0.29
Cl	2.8	1.79
Ca	0.72	0.41
Fe	37.12	15.02

Tabla 4.E Muestra la composición de la **Probeta 3B**.



Figura 4.2.2.M Mapeo de cloro sobre la superficie de la **Probeta 3B**, donde la intensidad de color blanco indica la abundancia del elemento.

4.2.2.2 Técnicas electroquímicas

Para realizar la caracterización electroquímica de las probetas, se obtuvieron las curvas de polarización semana a semana para monitorear su comportamiento y verificar la influencia del tiempo de exposición al agua de mar en el potencial de corrosión, reducción y pasivación. Las probetas se identificaron por medio del nombre plcl_4w donde el número de semanas de exposición al agua de mar indica el nombre de la muestra, también estas mediciones se realizaron en un lapso total de 168 horas.

En la siguiente imagen, se muestra la curva de polarización de las probetas a diferente tiempo de exposición al electrolito **Figura 4.2.2.2.A**.

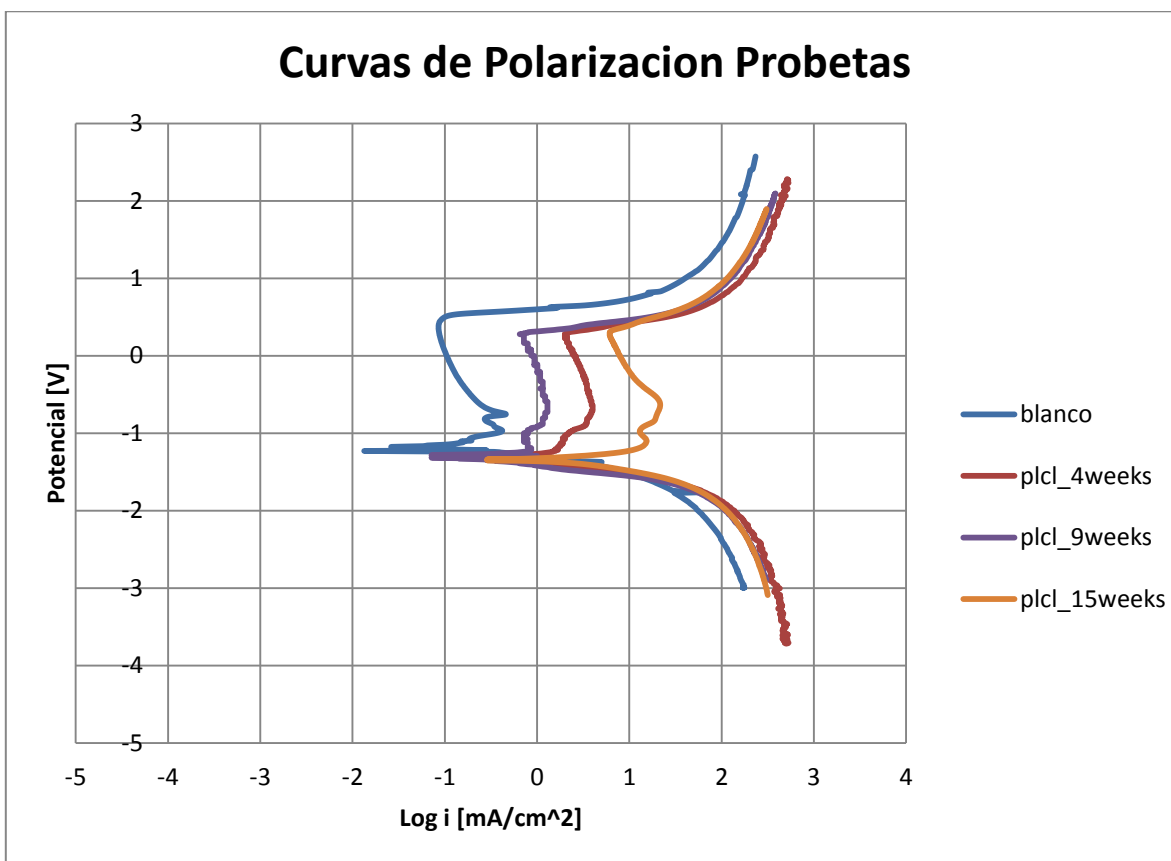


Figura 4.2.2.2.A Muestra las curvas de polarización de las probetas blanco y a 4, 9, 15 semanas de exposición al electrolito.

De la **Figura 4.2.2.2.A** se nota, tal y como se esperaba y como se evidenció con los patrones obtenidos por **DRX**, que a mayor tiempo de exposición al electrolito la curva de polarización sufre importantes modificaciones. En primer lugar la salida de corriente es más alta con mayor grado de corrosión ya sea en la parte catódica o en la parte anódica. Asimismo se observa que la zona anódica va presentando diversas y pequeñas zonas de pasivación desde -900 mV hasta +500 mV (vs. Calomel), lo que indica que la superficie oxidada al presentar mayor cantidad de especies que conforman los óxidos (**Figuras 4.2.2.F a 4.2.2.H**), registran más mecanismos de óxido-reducción. Cabe mencionar que el potencial de corrosión para todos los casos se mantiene en torno a -1.3 mV. Estos resultados en conjunto con los obtenidos por **DRX**, evidencian que las propiedades electroquímicas de la capa de óxidos, están en función de la naturaleza de las especies participantes en los productos de corrosión.

En la siguiente **Tabla 4.F** se muestra un resumen de los resultados obtenidos de las curvas de polarización realizadas a cada probeta, a su vez demuestran que los potenciales de corrosión, de corriente límite y de zona de pasivación se mantienen en valores similares en función del tiempo de oxidación.

Probeta	Potencial de Corrosión [V]	Potencial de Corriente límite [V]	Potencial de Pasivación [V]
bala cañón	-1.19	-1.4	-0.38
blanco	-1.22	-1.38	-0.28
plcl_2w	-1.36	-1.8	-0.45
plcl_3w	-1.30	-1.7	-0.45
plcl_4w	-1.35	-1.7	-0.4
Plcl_5w	-1.35	-1.7	-0.35
plcl_6w	-1.33	-1.7	-0.39
plcl_7w	-1.31	-1.6	-0.39
plcl_8w	-1.31	-1.7	-0.41
plcl_9w	-1.31	-1.6	-0.40
plcl_10w	-1.33	-1.7	-0.40
plcl_11w	-1.36	-1.6	-0.30
plcl_12w	-1.35	-1.7	-0.36
plcl_13w	-1.35	-1.7	0.40
plcl_14w	-1.36	-1.6	-0.27
plcl_15w	-1.35	-1.6	-0.3

Tabla 4.F Muestra los potenciales de corrosión, reducción y pasivación de las probetas expuestas al agua de mar.

En la siguiente **Figura 4.2.2.2.B** se observan las curvas de polarización del material histórico, la probeta blanco y la probeta con 15 semanas de exposición.

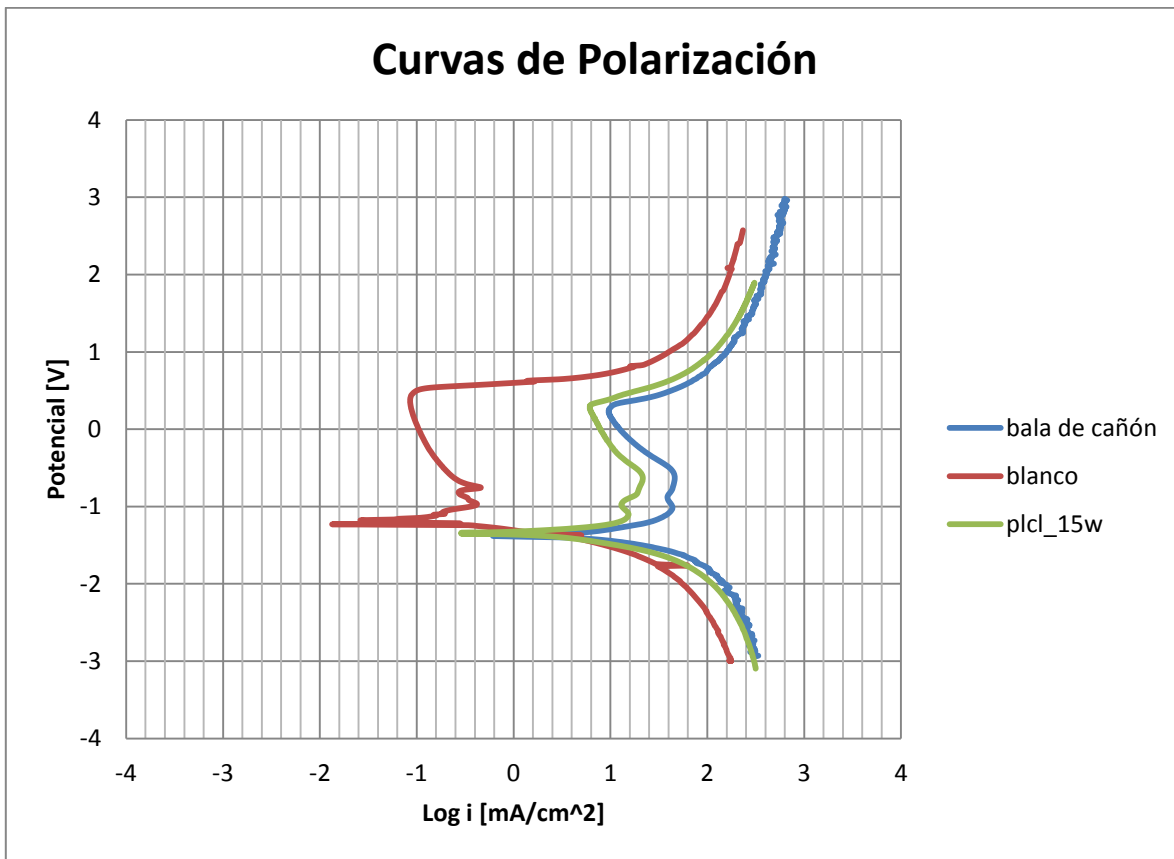


Figura 4.2.2.2.B Curvas de Polarización de la bala de cañón, probeta blanco y la probeta con 15 semanas de exposición (pl_cl_15weeks).

De la **Figura 4.2.2.2.B** se observa que la curva de polarización de la probeta blanco (**rojo**) presenta un comportamiento realmente diferente al del material histórico (**bala de cañón, azul**); sin embargo, la probeta con 15 semanas de exposición (**plcl_15w, verde**) se asemeja en gran medida al de ésta. Debido a esto, se puede decir que las probetas precorroídas con agua de mar, funcionan adecuadamente como material de prueba y se puede esperar que los resultados obtenidos en ellas, reflejen en cierta medida un comportamiento similar con el material histórico. Esto permite la realización de experimentos sin poner en riesgo el patrimonio histórico.

Para continuar con la caracterización de las probetas, semana a semana se aplicaron las técnicas de Ruido Electroquímico (**EN**), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**EIS**) y Resistencia a la Polarización (**R_p**).

En la **Figura 4.2.2.2.C**, **Figura 4.2.2.2.D**, **Figura 4.2.2.2.E**, se muestran los resultados de la técnica de ruido electroquímico. Las probetas presentan diferente tiempo de exposición al agua de mar; para evidenciar la alteración que se presenta en su comportamiento electroquímico debido al tiempo que han estado expuestas al electrolito.

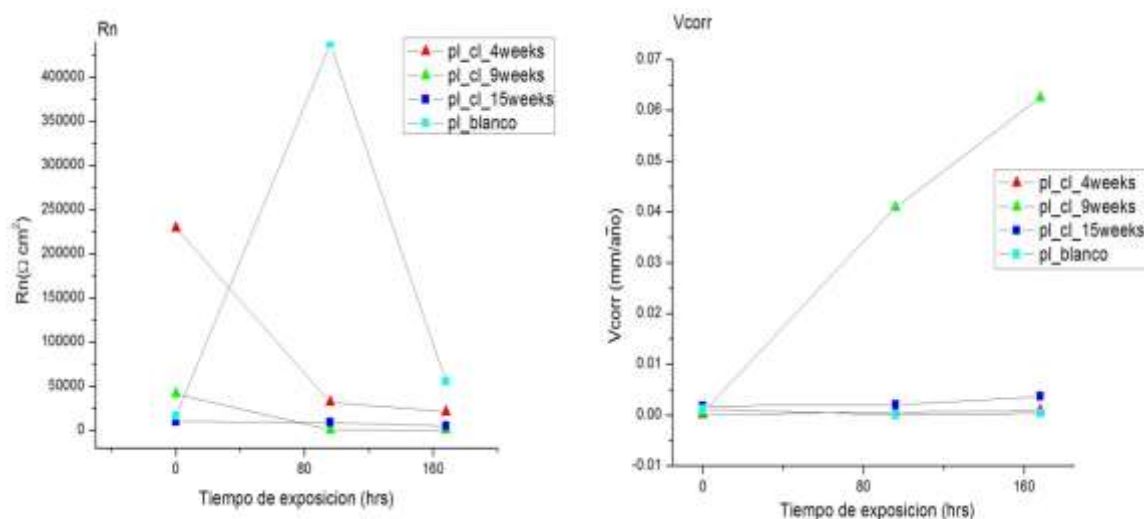


Figura 4.2.2.2.C Comportamiento de la Resistencia al ruido (izquierda) y la velocidad de corrosión (derecha) de las probetas con 4, 9 y 15 semanas de exposición al agua de mar, se ha añadido el blanco para que sirva de comparación. Los resultados mostrados corresponden a las probetas pl_blanco (blanco), plcl_4w (4 semanas de exposición), plcl_9w (9 semanas de exposición), plcl_15w (15 semanas de exposición).

Las probetas anteriores fueron elegidas ya que muestran los puntos intermedios de la experimentación.

De la **Figura 4.2.2.2.C** izquierda se aprecia que a 0 horas de exposición al electrolito la resistencia al ruido **R_n** es mayor en la placa que ha estado expuesta a 4 semanas de exposición al agua de mar, sin embargo, la probeta blanco muestra una pendiente positiva en comparación con las expuestas al agua de mar, las cuales presentan una disminución que tiende a estabilizarse.

Al cabo de 168 horas, la R_n es mayor para la probeta blanco que para las expuestas a agua de mar. Por otra parte, al analizar la velocidad de corrosión (derecha) se observa que esta presenta una tendencia casi lineal, siendo mayor la velocidad de corrosión en la probeta con 9 semanas de exposición, aunque ésta se estabiliza conforme el tiempo de exposición aumenta ya que a las 15 semanas de exposición y a 168 horas, la velocidad de corrosión es ligeramente mayor que la de la probeta blanco.

A continuación se muestran las series de tiempo a 0 y 168 horas de exposición al agua de mar, **Figura 4.2.2.2.D**.

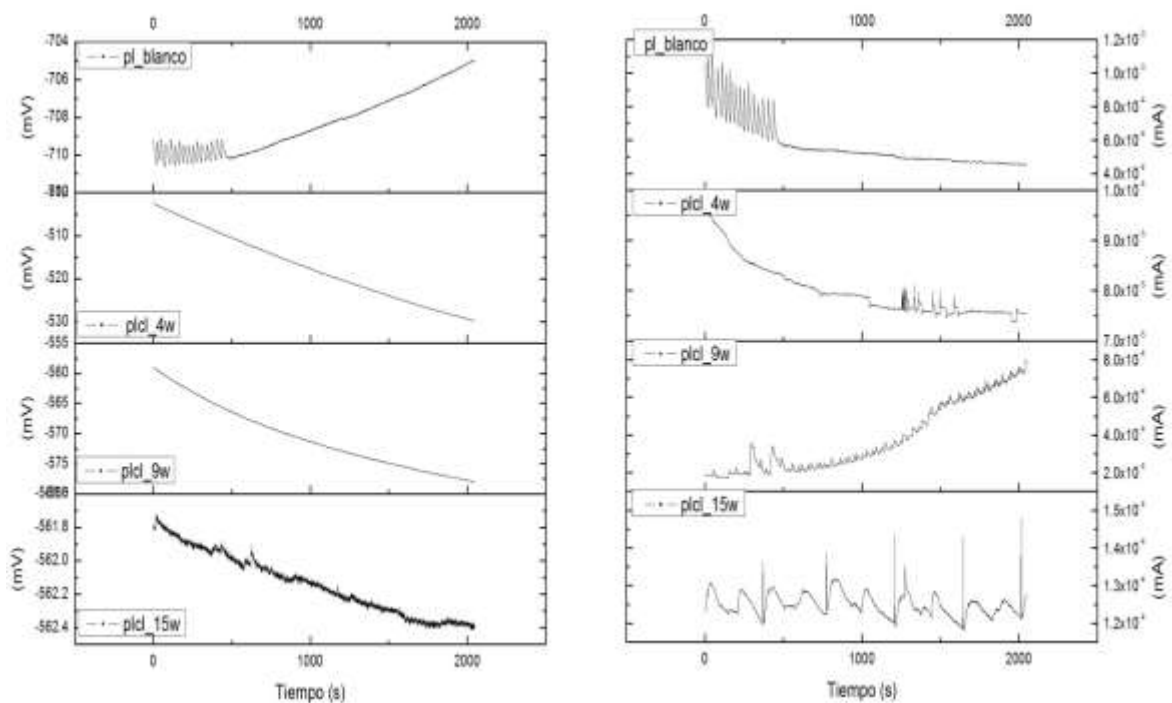


Figura 4.2.2.2.D Muestra las series de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) a las 0 horas de exposición al agua de mar, para las probetas blanco, 4 semanas, 9 semanas y 15 semanas.

De la **Figura 4.2.2.2.D** se observa que la probeta blanco muestra una pendiente positiva en su respuesta en potencial (≈ -700 mV), mostrando una tendencia a procesos anódicos, por los valores de potencial indica que la superficie se vuelve más activa. De la respuesta en corriente se observa la presencia de picos, lo cual es característico de un proceso de corrosión por picaduras.

Para las probetas con 4 semanas (**plcl_4w**), 9 semanas (**plcl_9w**) y 15 semanas (**plcl_15w**) de exposición al agua de mar, se nota de su respuesta en potencial que presentan una pendiente negativa, la cual marca una tendencia a procesos catódicos, que en conjunto con sus valores de potencial (≈ -540 a -560 mV), indican una superficie menos activa, sin embargo al analizar la serie de tiempo de la corriente se observa que a pesar de tener un comportamiento casi lineal se presentan transitorios de baja amplitud con baja velocidad de repetición.

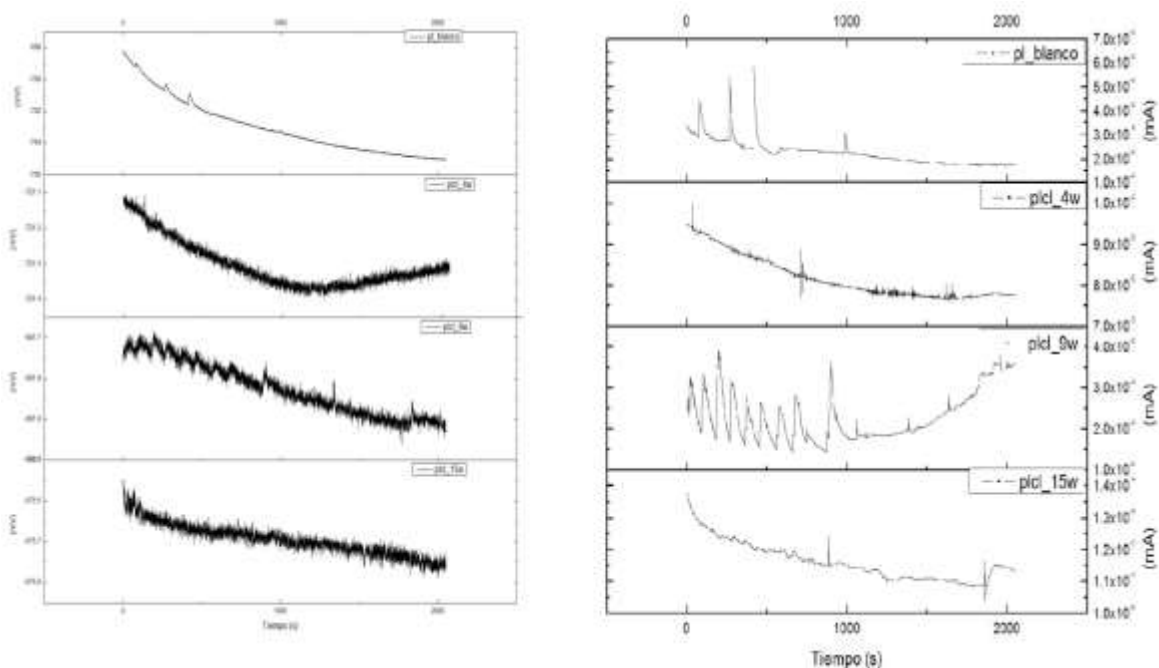


Figura 4.2.2.2.E Series de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) a 168 horas de exposición al agua de mar, para las probetas blanco, 4 semanas, 9 semanas y 15 semanas.

De la **Figura 4.2.2.2.E** se observa que al cabo de 168 horas todas las probetas muestran una tendencia a procesos catódicos, sin embargo, las probetas expuestas a agua de mar muestran una variación mayor del potencial en función del tiempo en comparación con la probeta blanco. Al analizar la respuesta en corriente, se observa que a 4 semanas de exposición (**plcl_4w**) la variación estocástica de la corriente es menor teniendo un comportamiento un tanto lineal, mostrando una cantidad mucho menor de picos de baja intensidad, mientras que para la probeta **plcl_9w**, se observa una gran cantidad de picos de gran intensidad, que implican procesos de corrosión por picaduras. por último, para la probeta con 15 semanas

de exposición (**plcl_15w**) de su respuesta en corriente, se nota que presenta una tendencia casi lineal con picos de muy baja intensidad correspondientes a una corrosión homogénea sobre la superficie. Por lo tanto de los resultados obtenidos se determina que las probetas expuestas al agua de mar presentan una tendencia a procesos más catódicos que el sistema blanco pero con una corrosión variable. La probeta **plcl_15w** resulta ser la placa más noble, mientras que la placa **plcl_4w** y la blanco **pl_blanco** son las placas más activa.

Al analizar en conjunto los resultados de la serie de tiempo con los de R_n y velocidad de corrosión, se puede mencionar que el comportamiento inicial de la probeta blanco a 0 horas de exposición, es la de generar una superficie altamente activa, la cual genera una capa de óxidos estable que favorece el incremento de la **R_n** a un máximo, para posteriormente disminuir y estabilizarse generando una superficie que tiende a ser menos activa, sin embargo, los procesos corrosivos continúan mostrando un comportamiento activo.

Una vez concluido el análisis por medio de Ruido Electroquímico, se aplicó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica semana a semana en las probetas precorroídas. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las probetas con 4, 9 y 15 semanas de exposición, así como también el blanco para que sirva de comparación. En la **Figura 4.2.2.2.F** se muestra el diagrama de Nyquist para las probetas especificadas con anterioridad.

De la **Figura 4.2.2.2.F** a cero horas de exposición al electrolito, se observa que la resistencia del sistema disminuye en las probetas que fueron rociadas con agua de mar, es decir, se corroen más fácilmente, sin embargo la capa de productos de corrosión se vuelve más resistente conforme aumentan las semanas de exposición de las probetas al agua de mar. Por otra parte, al observar la misma Figura a 168 horas de exposición, se observa que los semicírculos mostrados por las probetas expuestas al agua de mar son bastante más pequeños que el descrito por la probeta blanco lo que conlleva a la disminución de la resistencia a la corrosión. Nuevamente, se observa que la probeta que presenta la menor resistencia a la corrosión en comparación con la blanco, es la que tiene 15 semanas de exposición al agua de mar (**plcl_15w**).

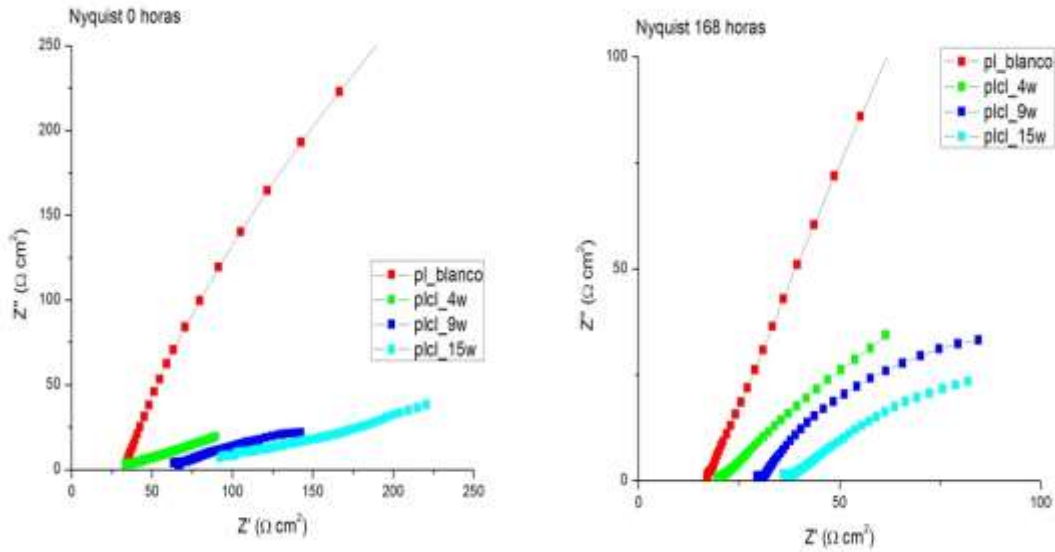


Figura 4.2.2.2.F Diagrama de Nyquist para las probetas a 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al agua de mar y también la probeta blanco al mismo tiempo de exposición.

En la siguiente **Figura 4.2.2.2.G** y **Figura 4.2.2.2.H** se muestran los diagramas de Bode (Módulo de Impedancia y Angulo de fase).

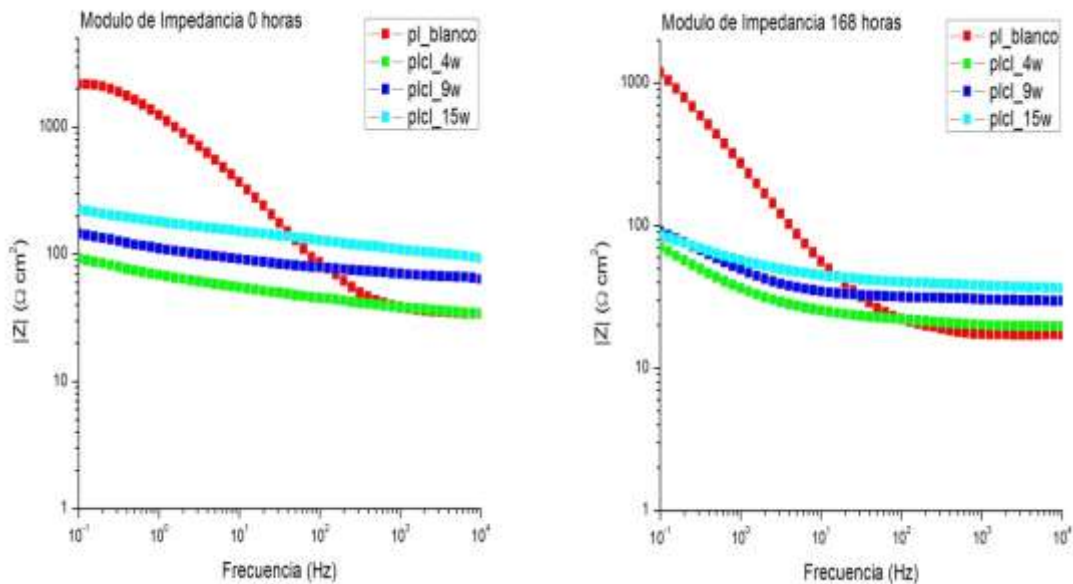


Figura 4.2.2.2.G Diagrama de Bode (Módulo de Impedancia) para las probetas blanco y precorroídas a 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición.

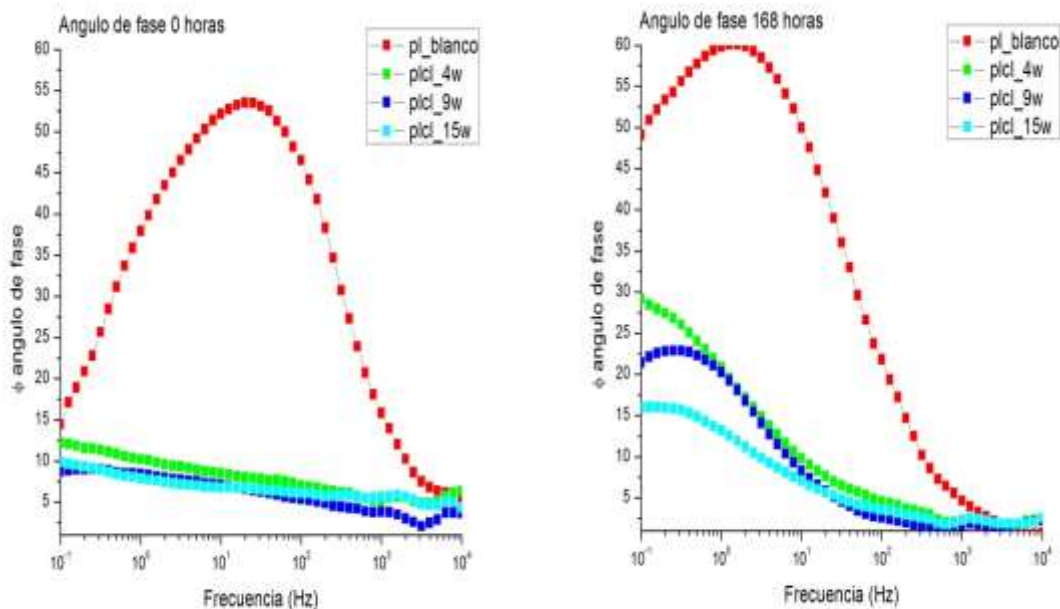


Figura 4.2.2.2.H Diagrama de Bode (Ángulo de fase) para las probetas blanco y precorroídas 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al agua de mar.

A observar la **Figura 4.2.2.2.G** se establece que el módulo de impedancia a las 0 horas de exposición al electrolito (**izquierda**), es muy similar a altas frecuencias para la probeta blanco y la probeta **plcl_4w** con 4 semanas de exposición al electrolito, sin embargo, debajo de los 1000 Hz existe un incremento para la probeta blanco llegando hasta un valor máximo de impedancia total, el cual es mucho mayor que el de las probetas expuestas a agua de mar. De esto se puede inferir que la resistencia a la transferencia de carga de la probeta blanco es mayor que la de las otras probetas. Al analizar las probetas **plcl_9w** y **plcl_15w**, se observa que a altas frecuencias el módulo de impedancia es mayor y se incrementa conforme aumenta el tiempo de exposición de las probetas al agua de mar, y a bajas frecuencias el módulo de impedancia total de cada sistema permanece casi constante, mostrando la tendencia de un comportamiento lineal. A 168 horas de exposición al electrolito, se observa que el módulo de impedancia tanto a alta como baja frecuencia ha disminuido, pero conserva las mismas tendencias que a 0 horas, debido a lo cual, se puede decir que al cabo de 168 horas de exposición al electrolito, la resistencia a la corrosión disminuye y el módulo de impedancia total para las probetas rociadas con agua de mar es muy similar, a diferencia del comportamiento mostrado al inicio de la prueba.

Del diagrama de Bode de ángulo de fase, **Figura 4.2.2.2.H**, se observa que a las 0 horas de exposición al electrolito el ángulo de fase descrito por la probeta blanco muestra la existencia de una única constante de tiempo, presentando valores muy altos en comparación con los obtenidos de las probetas expuestas a agua de mar, las cuales tienen un comportamiento lineal debajo de los 1000 Hz. Por otra parte, al analizar el diagrama a 168 horas de exposición (**derecha**) se observa que el ángulo de fase decayó a valores mínimos, y que por debajo de los 1000 Hz comienza a presentar una tendencia ascendente en todas las probetas, siendo nuevamente mayor el obtenido por la probeta blanco.

Para terminar con la caracterización electroquímica de estas probetas, se empleó la técnica de Resistencia a la Polarización, obteniéndose los resultados mostrados en la **Figura 4.2.2.2.I** y **Figura 4.2.2.2.J**.

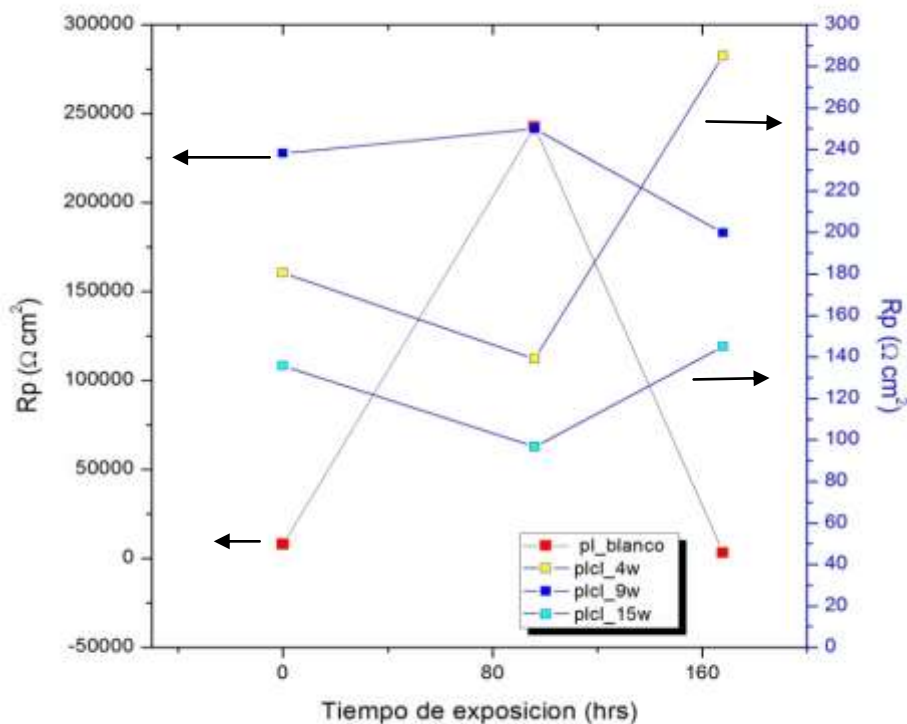


Figura 4.2.2.2.I Resistencia a la Polarización (**R_p**) en las probetas blanco y precorroídas.

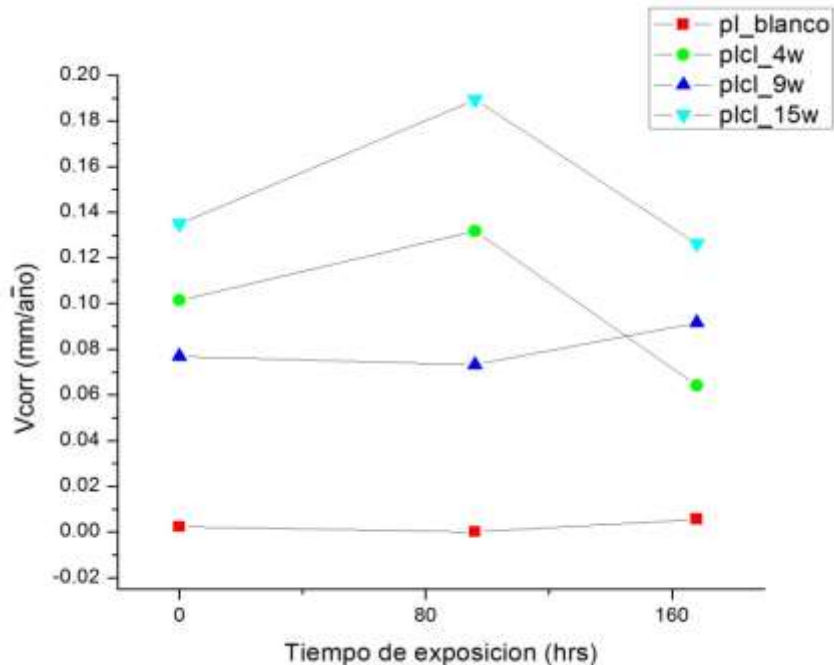


Figura 4.2.2.2.J Muestra el valor de la velocidad de corrosión (v_{corr}) obtenida por **Rp** en las probetas blanco y precorroídas.

De la **Figura 4.2.2.2.I**, se observa que el valor de la resistencia a la polarización es muy alto para la probeta blanco, en cambio la **Rp** para las probetas precorroídas es del orden de un par de centenas, por la tanto, la resistencia a la corrosión es mayor para la probeta blanco. Al analizar los resultados de las probetas precorroídas con agua de mar, la **plcl_4w** tiene una resistencia a la polarización que disminuye para posteriormente incrementarse en función del tiempo de exposición al electrolito, este comportamiento es similar al mostrado por la probeta **plcl_15w**. A diferencia de la probeta blanco y **plcl_9w** en las cuales, la **Rp** se incrementa con respecto al tiempo de exposición para posteriormente disminuir.

Al analizar la **Figura 4.2.2.2.J** referente a la velocidad de corrosión mostrada por las probetas, se puede determinar que la velocidad a la cual se deteriorara la probeta blanco es muy baja, en cambio las probetas expuestas a agua de mar presentan velocidades de corrosión más altas, siendo la mostrada por la probeta **plcl_15w** la que se encuentra en primer lugar, lo que quiere decir que los productos de corrosión no protegen el sustrato metálico sino lo contrario, que aceleran la transferencia de carga.

- **4.3 Análisis de resultados del proceso de extracción de cloruros**

Para poder llevar a cabo este proceso, es necesario mantener el potencial y la densidad de corriente bien controlados, ya que el material puede fracturarse. Esta situación de falla es completamente inaceptable e incluso puede propiciar problemas legales, ya que el material histórico con el que se trabaja al ser parte del Patrimonio Cultural de una nación es único e irremplazable. Por otra parte, la capa de productos de corrosión proporciona información acerca de la pieza, por lo tanto, no puede destruirse.

- **4.3.1 Probetas Precorroídas**

A lo largo de las pruebas realizadas en este proceso, se presentó la pérdida (desprendimiento) de los productos de corrosión en varias de las probetas precorroídas con 15 semanas de exposición al agua de mar, debido a la densidad de corriente empleada y la baja adherencia de la capa de herrumbre al sustrato. La densidad de corriente es un factor determinante, ya que debido al proceso de electrólisis se generan burbujas de hidrógeno en la solución alcalina que generan el desprendimiento de la capa de corrosión.

En la literatura se recomienda el uso de una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 , sin embargo, el aplicarla causó el desprendimiento de la capa de óxido de las probetas precorroídas. Para lograr mantener estable esta capa de óxidos se aplicó 1 mA en las probetas precorroídas.

Se aplicó el proceso de extracción electroquímica de cloruros por medio de reducción electrolítica a 2 probetas bajo las condiciones mostradas con anterioridad en la **Tabla B.3** del **Capítulo 3** del presente trabajo. Lo anterior se realizó para determinar cuál de las dos soluciones alcalinas sugeridas en la literatura ofrecía mejores resultados en la extracción de cloruros.

Probeta	Solución	pH	Potencial [V]	Corriente [A]
1	NaOH	13.8	-1.1	0.001
2	KOH	14	-1.3	0.001

Tabla B.3 Muestra las condiciones del proceso para las probetas 1 y 2.

Los resultados de esta etapa se muestran en la **Figura 4.3.1.A**

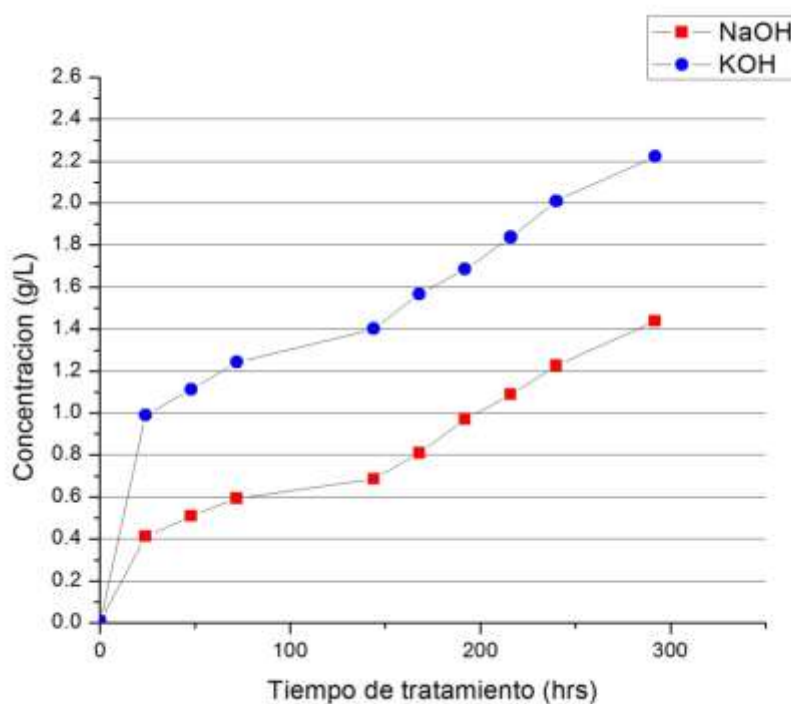


Figura 4.3.1.A Cantidad de cloruros extraídos de las probetas precorroídas A y B con quince semanas de exposición a agua de mar.

De la **Figura 4.3.1.A** es posible notar que la solución de KOH (**rojo**) ofrece mejores resultados para la extracción de cloruros, ya que a las 250 horas de tratamiento se extrajeron 2 g/L de cloruros, mientras que el NaOH (**azul**) se aproxima a 1.5 g/L. También cabe mencionar que durante las primeras 48 horas de tratamiento, se extrajo una considerable cantidad de cloruros. Después de este tiempo la extracción presentó una pendiente similar.

Uno de los modelos sugeridos en la literatura para el comportamiento del proceso de extracción de cloruros, indica que la concentración de iones cloruro extraídos varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento. En la **Figura 4.3.1.B** se muestra este modelo aplicado a las probetas **A** y **B**.

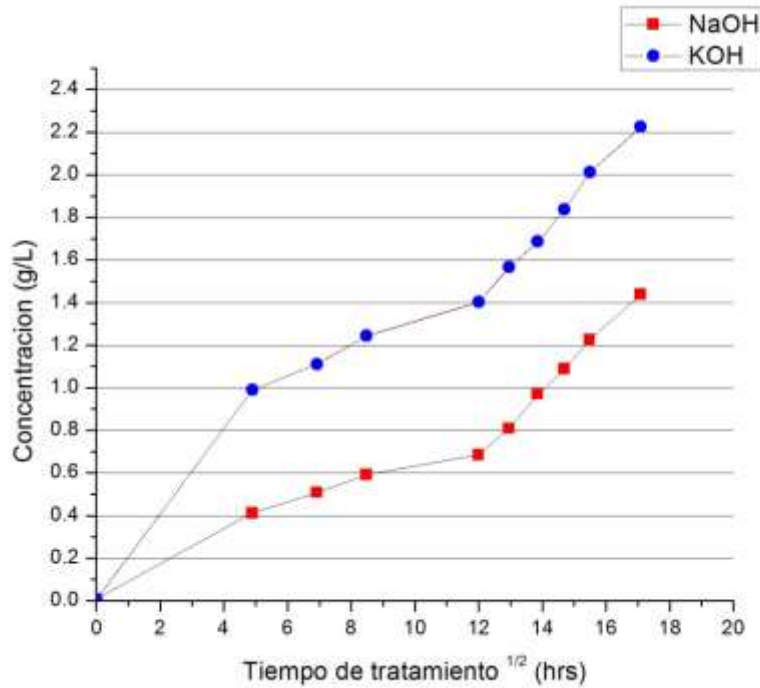


Figura 4.3.1.B Concentración de cloruros extraídos en las probetas A y B con respecto a la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento.

Al aplicar la raíz cuadrada del tiempo de exposición en horas, se genera un suavizado en la curva lo cual permite que un modelo polinomial de tercer orden ajuste este comportamiento, lo que permite calcular el comportamiento del proceso; sin embargo, este modelo únicamente funciona para las probetas precorroídas ya que el espesor de la capa de herrumbre, la cantidad de iones cloruro en el material y el potencial de reducción no son los mismos para cualquier material histórico.

Debido a los resultados obtenidos, se decidió emplear la solución de KOH como electrolito para los procedimientos siguientes. Posteriormente se aplicó el proceso de extracción electroquímica de cloruros a otro par de probetas, en la **Tabla B.4** del **Capítulo 3** se muestran las condiciones empleadas.

Probeta	Solución	pH	Potencial [V]	Corriente [mA]
Probeta 1B	KOH	14	-1.4	1
Probeta 2B	KOH	14	-1.4	1
Probeta 3B	KOH	14	-1.4	1

Tabla B.4 Se muestra las condiciones a las que se realizó el proceso.

Para estas probetas se propuso extraer 5 g/L de iones cloruro para verificar la efectividad del método, esta cantidad se determinó, ya que durante la experimentación una de las probetas se estabilizo en esta concentración. Para lograrlo, se tomaron mediciones de la concentración de cloruros cada 24 horas para construir su gráfica de concentración. Al término de 144 horas se consiguió la meta deseada. En la **Figura 4.3.1.C** y **Figura 4.3.1.D** se muestra el comportamiento del proceso.

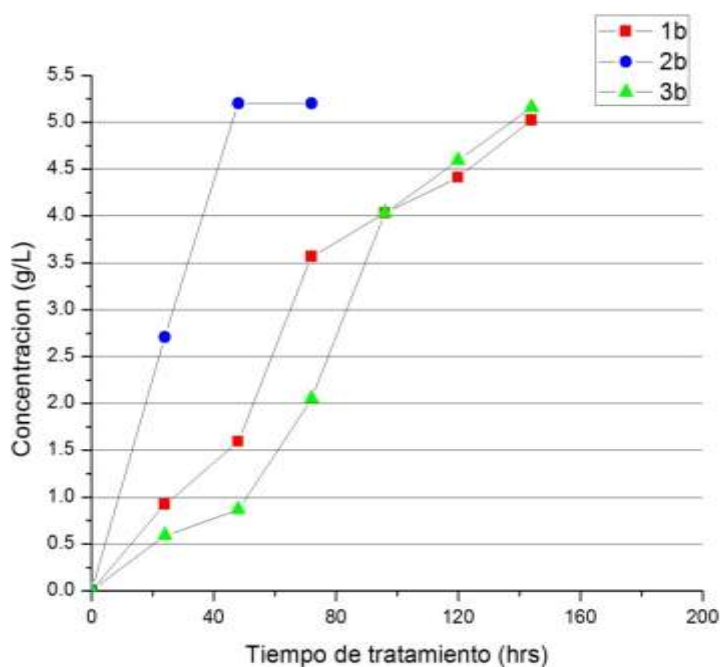


Figura 4.3.1.C Comportamiento del proceso de ECE en las probetas 1B, 2B y 3B, siendo graficados la concentración g/L de iones cloruro vs el tiempo de tratamiento en horas.

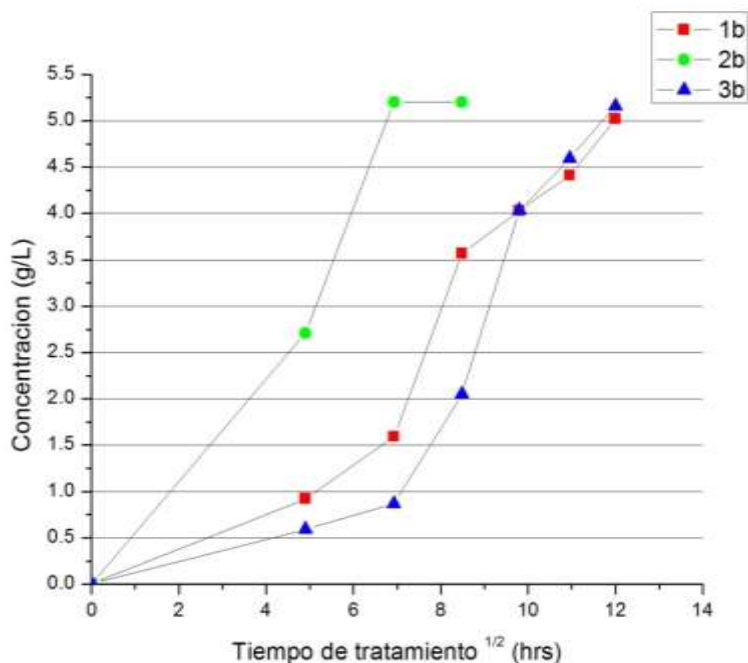


Figura 4.3.1.D Comportamiento del proceso ECE en las probetas 1B, 2B y 3B, siendo graficados la concentración g/L de iones cloruro vs la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en horas.

De lo anterior se observa que el tiempo de tratamiento para obtener una cierta concentración depende de la naturaleza de los óxidos. El comportamiento que presentan las probetas **1B** y **3B** es muy similar, mostrando una clara tendencia a un polinomio de tercer orden, mientras que la probeta **2B** presentó una mayor velocidad de extracción representada por la marcada pendiente durante las primeras 50 horas del proceso (**Figura 4.3.1.C**). Al graficar la concentración vs la raíz cuadrada del tiempo (**Figura 4.3.1.D**) se observa que las tres probetas presentan esa tendencia de comportarse como un polinomio de tercer orden, aunque la velocidad de extracción sea diferente entre ellas.

Al término del proceso, para corroborar la extracción de iones cloruro y observar la existencia de algún cambio sobre la superficie tal como se reporta en la literatura [22], nuevamente se realizaron análisis por medio de **SEM** a la probeta **3B**. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Por medio de los resultados de **EDS**, es posible apreciar una clara disminución de la cantidad del ion cloruro presente en la muestra (**Figura 4.3.1.E**).

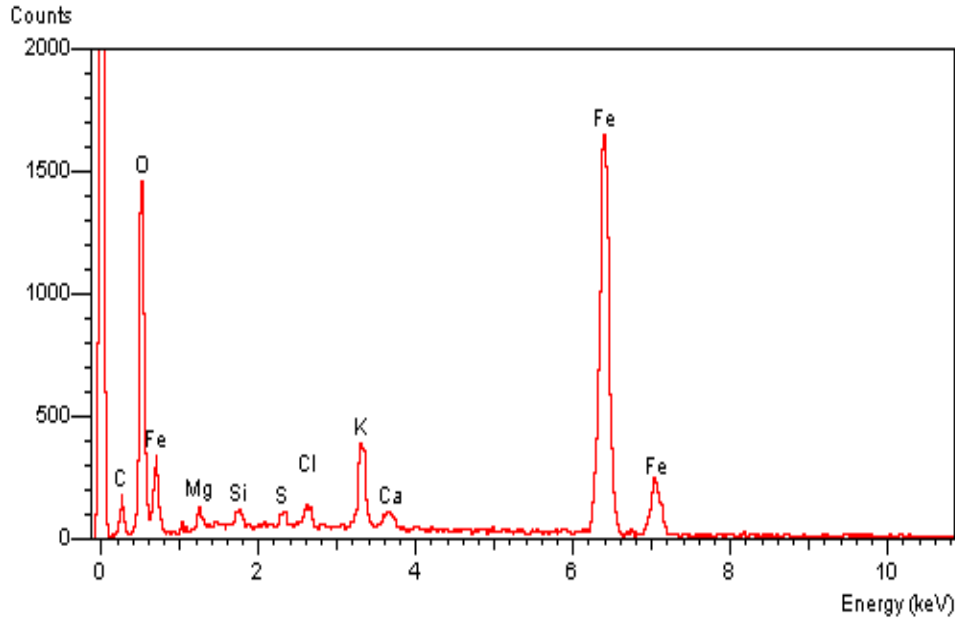


Figura 4.3.1.E EDS de la **Probeta 3B** después del proceso de extracción.

En la siguiente **Tabla 4.G** se muestra el porcentaje de cada elemento presente en la muestra.

Elemento	% en peso	% Atómico
C	8.22	17.78
O	32.21	52.32
Mg	1.00	1.06
Si	0.63	0.59
S	0.46	0.37
Cl	0.86	0.63
K	3.74	2.49
Ca	0.76	0.49
Fe	52.13	24.26

Tabla 4.G Porcentaje de cada elemento en peso así como el porcentaje atómico presente después de la extracción de cloruros

Por medio de los resultados, anteriores se puede comparar el porcentaje de Cl presente en la probeta tras haber extraído una concentración de 5 g/L de ésta.

$$Cl_{\text{inicial}} = 2.80 \%$$

$$Cl_{\text{final}} = 0.86 \%$$

Por lo tanto, después de extraer 5 g/L de iones cloruro de la probeta, se redujo el porcentaje del elemento en aproximadamente un 70 %. A continuación se muestran las micrografías obtenidas de **SEM** de la **Probeta 3B** tras el proceso de extracción de cloruros.

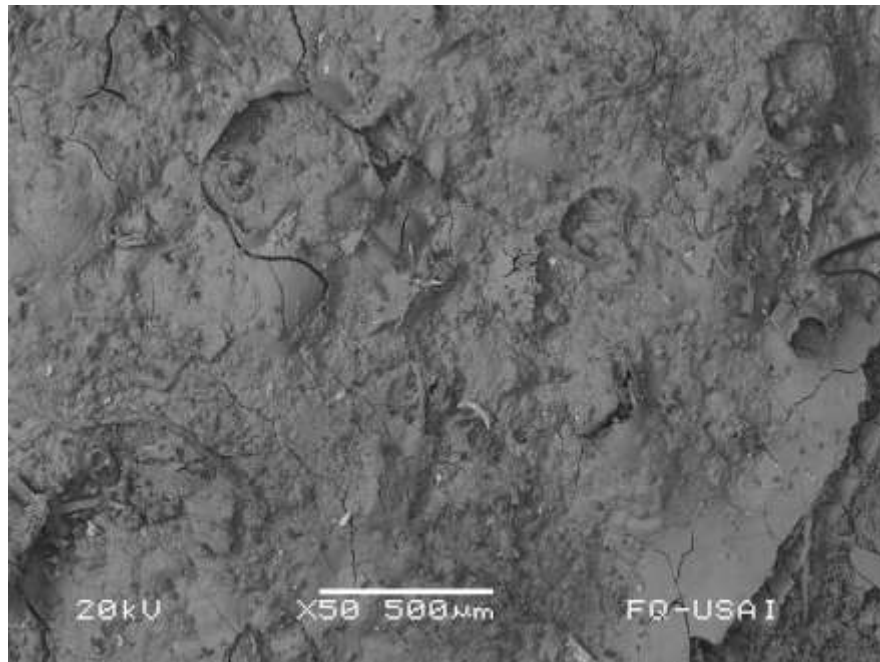


Figura 4.3.1.F Micrografía de la probeta 3B a un aumento de x50.

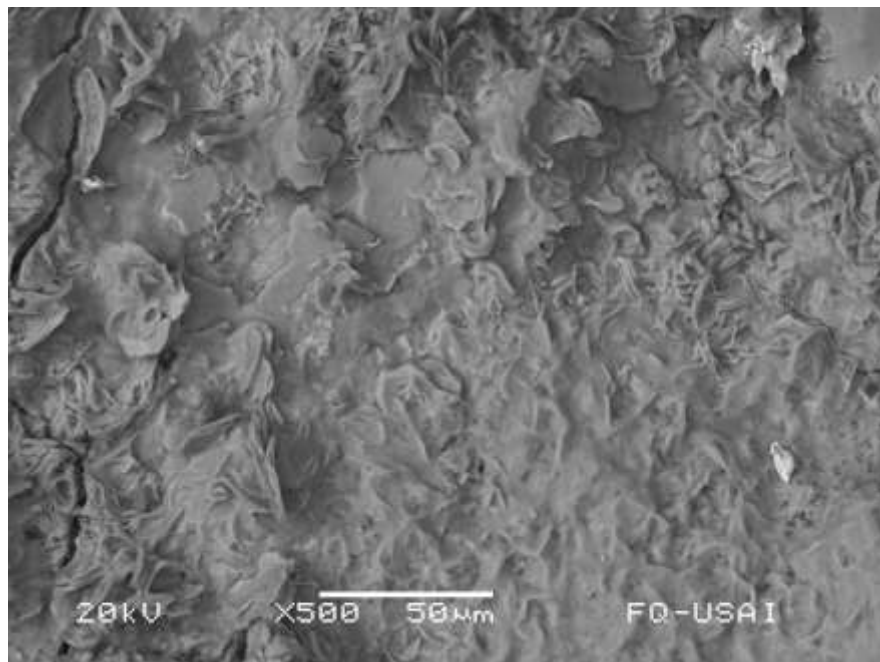


Figura 4.3.1.G Micrografía de la probeta 3B a un aumento de x500.

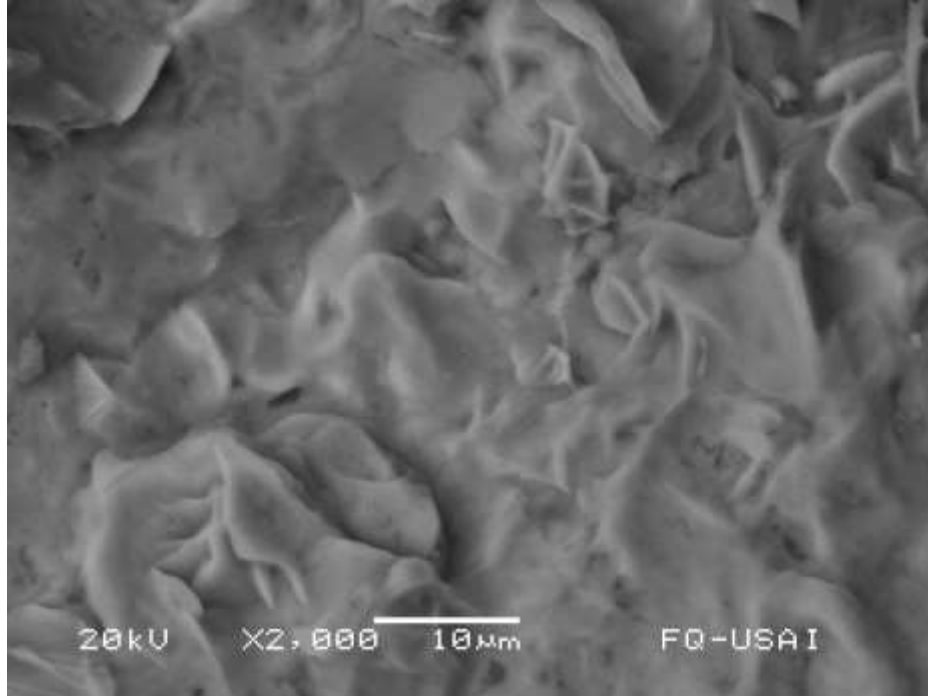


Figura 4.3.1.H Micrografía de la probeta 3B a un aumento de x2000.

En la **Figura 4.3.1.F**, se observa que la superficie presenta una apariencia más consolidada, además de que la presencia de hojuelas ha disminuido. En la **Figura 4.3.1.G** que muestra la probeta **3B** a x500, se observa la presencia de estructuras de tipo *akaganeita* de poca longitud y que parecen encontrarse por encima de productos de corrosión mayormente consolidados. La **Figura 4.3.H** muestra una superficie homogénea y la presencia de estructuras alargadas sobre la misma, sin embargo, la topografía es más similar en toda su extensión.

Para poder comparar el efecto del proceso de extracción de cloruros sobre la superficie de la probeta, se ha colocado la **Figura 4.3.I** y la **Figura 4.3.J** en la cual se observa la superficie antes y después del proceso de extracción de cloruros.

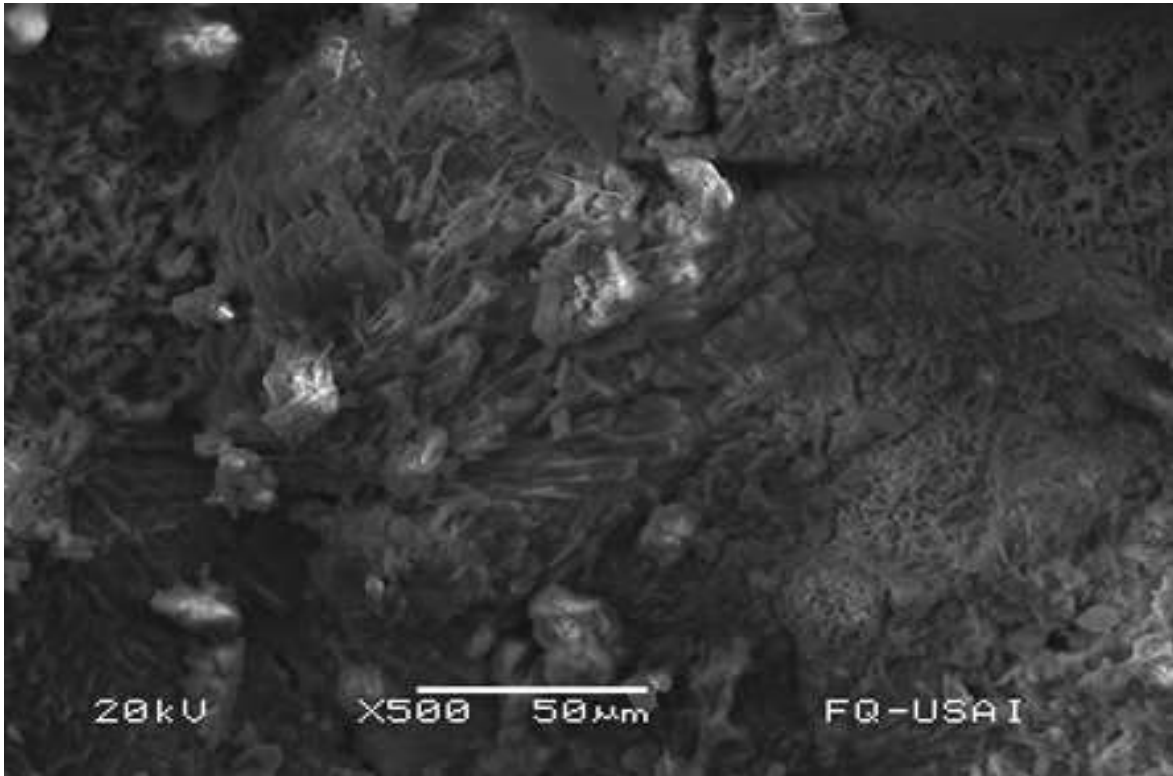


Figura 4.3.1.I Micrografía de la probeta 3B a un aumento de x500 antes del proceso.

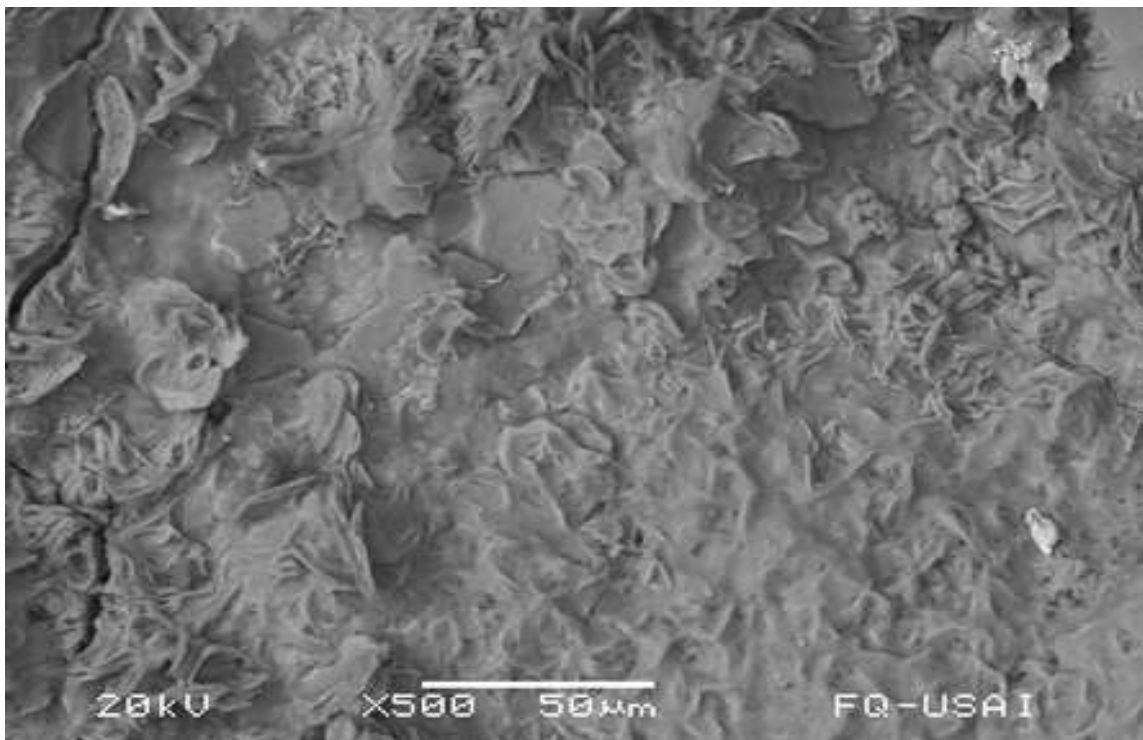


Figura 4.3.1.J Micrografía de la probeta 3B a un aumento de x500 después del proceso.

Al comparar las **Figura 4.3.1.I** con la **Figura 4.3.1.J** se observa que la superficie ha cambiado mostrando una menor cantidad de cristales alargados y una mayor consolidación de la misma, pareciendo ser más compacta y sin la apariencia de hojuelas o fibras, es decir, hay un reordenamiento de la morfología de los productos de corrosión.

De los resultados obtenidos durante el proceso de extracción de cloruros, se puede decir que la disminución de iones cloruro genera un cambio sobre la superficie del material y que la velocidad de extracción varía dependiendo de la naturaleza de los óxidos que se trabaje. Una vez que se realizó con éxito el proceso de extracción, se procedió a aplicar este mismo proceso al material histórico (bala de cañón).

- **4.3.2 Material Histórico**

Para la realización del proceso de extracción de cloruros en el material histórico se emplearon las probetas **bc_b1** y **bc_b2** las cuales se colocaron en una solución de KOH a las condiciones mostradas en la siguiente **Tabla B.6**.

Probeta	Solución	Potencial [V]	Corriente [mA]	Área sumergida [cm²]
bc_b1	KOH	-1.65	102	20.5
bc_b2	KOH	-1.65	175	35

Tabla B.6 Muestra las condiciones a las cuales se realizó el proceso de extracción de cloruros en el material histórico.

Se monitoreó la concentración de iones cloruro cada 24 horas. El tratamiento se dio por finalizado al cabo de 144 horas, ya que desde las 72 horas de tratamiento la concentración de iones cloruro permaneció constante, por lo cual, se dio por concluido. Posteriormente se aplicó el potencial de pasivación a las probetas durante 4 horas.

En la **Figura 4.3.2.A** y **Figura 4.3.2.B** se muestra la gráfica del proceso de extracción de cloruros en material histórico.

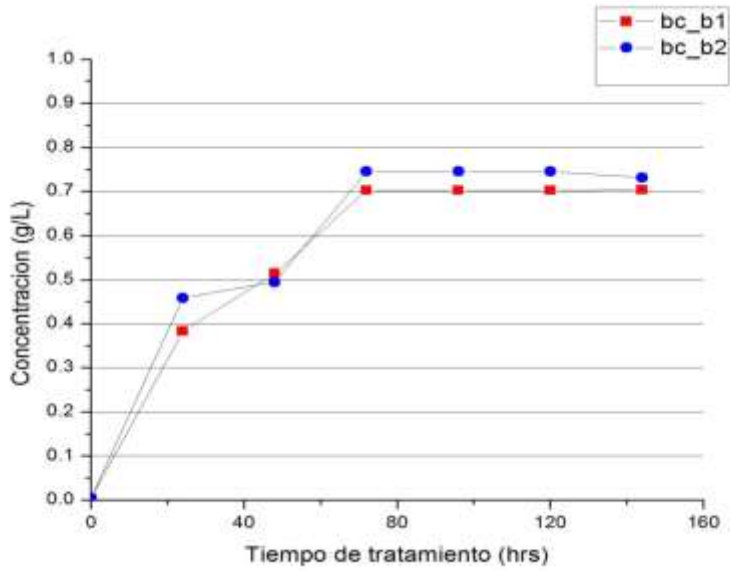


Figura 4.3.2.A Comportamiento del proceso ECE en las probetas de material histórico **bc_b1** y **bc_b2**, graficando la concentración g/L de iones cloruro vs el tiempo de tratamiento en horas.

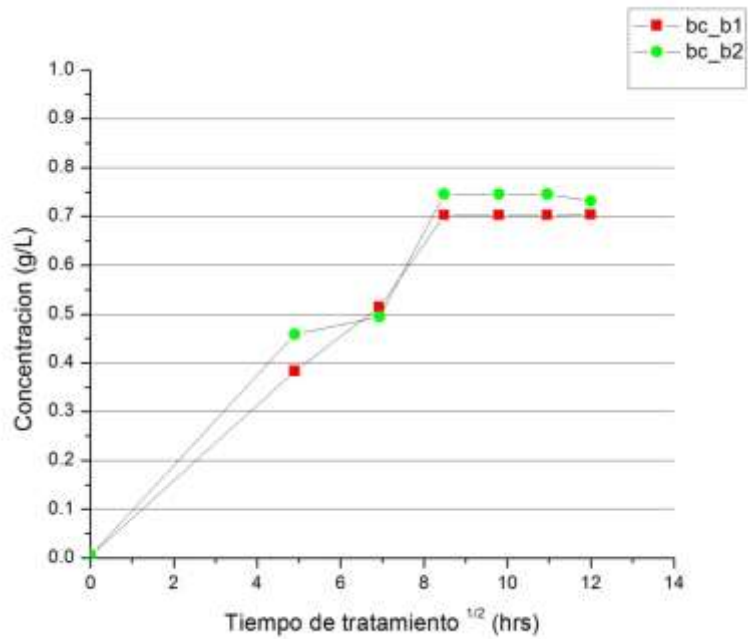


Figura 4.3.2.B Comportamiento del proceso ECE en las probetas de material histórico **bc_b1** y **bc_b2**, graficando la concentración g/L de iones cloruro vs la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en horas.

De lo anterior, se observa que el comportamiento es similar al de las probetas precorroídas, sin embargo, las pendientes mostradas son mucho más marcadas. También es posible notar que durante las primeras 50 horas de tratamiento se extrajo la mayor cantidad de iones cloruro, **Figura 4.3.2.A**; además de que el comportamiento presentado entre las dos probetas de bala de cañón es muy similar, **Figura 4.3.2.B**.

- **4.4 Sistemas de protección, análisis y evaluación electroquímica**

Los sistemas de protección fueron aplicados primero en las probetas de material pre-corroído, con base en los resultados obtenidos, se aplicaron posteriormente en el material histórico.

En la sección 3.5 del **Capítulo 3** se describe el proceso de aplicación, así como las probetas a las que fueron aplicadas. En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica.

Se aplicaron 3 recubrimientos de uso comercial en las probetas pre-corroídas con 15 semanas de exposición al agua de mar así como en probetas blanco y en probetas a las que se les realizó el procedimiento de **ECE**; todas estas muestras fueron evaluadas electroquímicamente por medio de **EN**, **EIS** y **Rp**. El cuarto recubrimiento únicamente fue aplicado en probetas blanco y pre-corroídas.

En la **Tabla 4.H** se muestran los recubrimientos aplicados y el tipo de probeta empleada.

Probeta/ Sistemas de Protección	Blanco	Precorroída	Precorroída sin cloruros	Material histórico con cloruros	Material histórico sin cloruros
Renaissance Wax	♦	♦	♦	♦	♦
Owatrol	♦	♦	♦	♦	♦
Oxino	♦	♦	♦		
Consolidante UCA	♦	♦			

Tabla 4.H Sistemas de protección aplicados a cada probeta.

En la siguiente **Tabla 4.I** se muestra la nomenclatura que se empleará en el capítulo con base en el sistema de protección empleado.

Probeta	Nomenclatura	Recubrimiento	Nomenclatura
Blanco	bl	Owatrol	owa
Cloruros	cl	Oxino	oxi
Con Extracción	ECE	Renaissance Wax	wax
Bala de Cañón	bc	Consolidante UCA	uca

Tabla 4.I Muestra la nomenclatura empleada.

• 4.4.1 Probeta blanco

En la probeta blanco fueron aplicados los 4 recubrimientos; posteriormente se realizó su análisis por medio de **EN**, **EIS** y **Rp** para obtener su caracterización a 0 horas y 168 horas de exposición al agua de mar.

En la siguiente **Figura 4.4.1.A**, se muestra el comportamiento de la R_n de la probeta en función del tiempo de exposición al agua de mar.

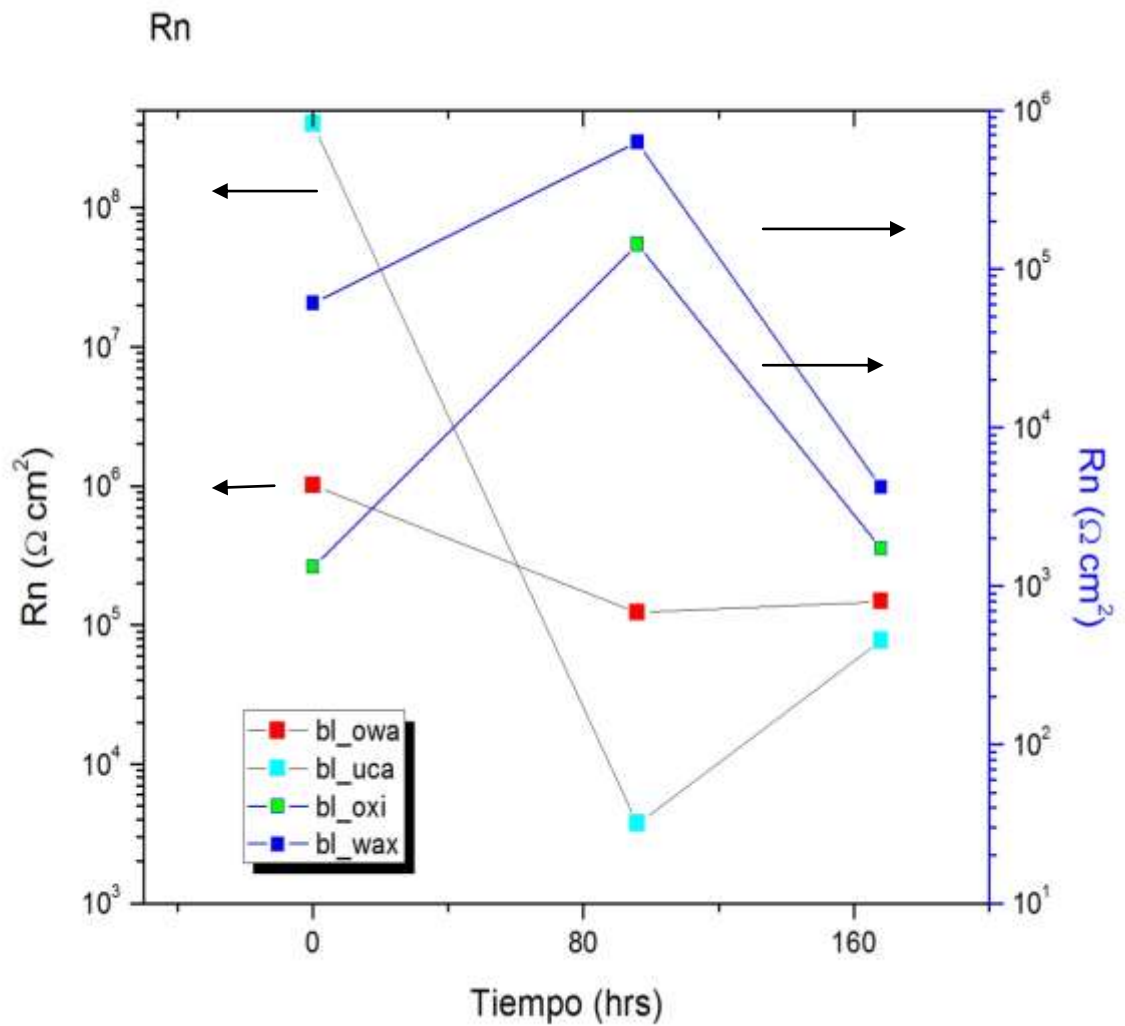


Figura 4.4.1.A Resultados de R_n de los diferentes recubrimientos aplicados a la probeta blanco.

De la **Figura 4.4.1.A**, se observa que el valor de R_n presentado por la muestra **bl_uca** a las 0 horas de exposición es el más alto, sin embargo, posteriormente disminuye y presenta un comportamiento lineal. Para las probetas **bl_wax** y **bl_oxi** presentan una tendencia similar incrementándose hasta las 96 horas de exposición para posteriormente disminuir; por otra parte para la probeta **bl_owa** presenta un valor del orden de 1×10^6 ohm-cm² a las 0 horas de exposición el cual disminuye de forma lineal en función del tiempo hasta las 96 horas de exposición presentando un leve incremento hasta el final de la prueba.

En la siguiente **Figura 4.4.1.B**, se muestra la velocidad de corrosión de las probetas blanco con recubrimientos.

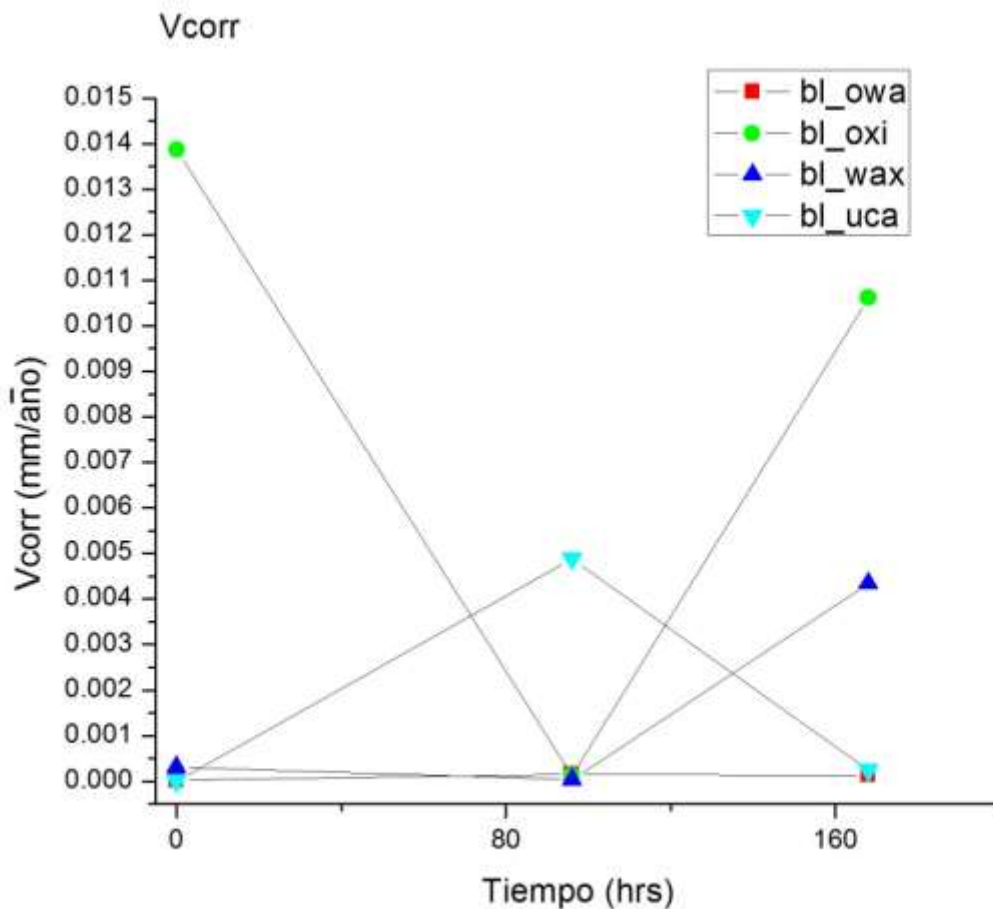


Figura 4.4.1.B Velocidad de corrosión de las probetas **bl_owa**, **bl_oxi**, **bl_wax** y **bl_uca** en función del tiempo.

De la **Figura 4.4.1.B**, se observa que la probeta **bl_oxi** presenta la mayor velocidad de corrosión; por otra parte, la tendencia mostrada por **bl_uca** muestra un incremento durante las primeras 96 horas de exposición para posteriormente disminuir a las 168 horas. La muestra con **bl_wax** describe un comportamiento constante durante la primera etapa de exposición, sin embargo al cabo de 96 horas se presenta un incremento. Para el caso de la probeta **bl_owa** es la que presenta la menor velocidad de corrosión por debajo inclusive de la muestra con el producto **bl_uca**.

También se realizó el análisis de las series de tiempo obtenidas por **EN**, las cuales se muestran en la **Figura 4.4.1.C** y **Figura 4.4.1.D** a 0 y 168 horas de exposición al electrolito.

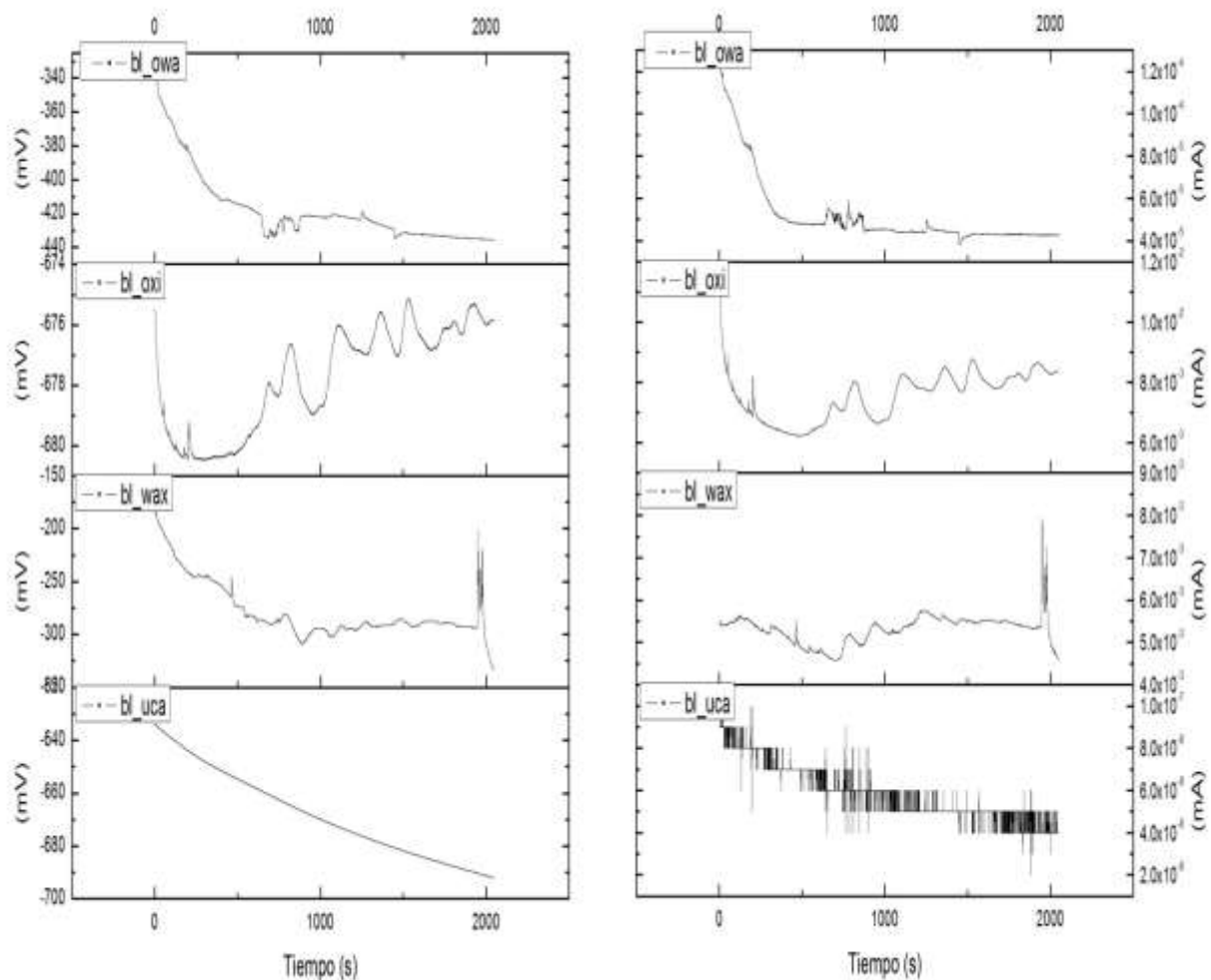


Figura 4.4.1.C Series de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) de las probetas blanco a las 0 horas de exposición.

De la **Figura 4.4.1C**, se observa que la muestra con **bl_owa** para tiempo de 0 horas presenta una tendencia catódica y un comportamiento lineal, tanto en su respuesta de potencial como de corriente, lo cual indica que este comportamiento asociado con los valores de potencial obtenidos (≈ -400 mV), favorecen a que la superficie de esa probeta pretenda ser cada vez menos activa; la variación en corriente indica que la corrosión presente es del tipo homogénea. Por otra parte, la muestra con **bl_oxi** muestra un incremento en el potencial hasta -678 mV (izquierda) así como variaciones marcadas, pero siempre con una tendencia positiva, mientras que en la serie de tiempo de corriente se observa la presencia de picos, lo cual indica una mayor actividad sobre su superficie debido a procesos corrosivos. Al analizar las series de tiempo de potencial y corriente de la probeta **bl_wax**, se nota que de su respuesta en potencial presenta una pendiente negativa durante los primeros 1000 segundos de la prueba y posteriormente se muestra un comportamiento lineal, al igual que el mostrado en la corriente para esa misma probeta; este tipo de comportamiento da pauta a registrar, que se presenta una corrosión mixta con transitorios de muy poca amplitud; sin embargo, por los valores de potencial registrados (≈ -300 mV), esta muestra presenta el comportamiento menos activo de los cuatro recubrimientos. Por último, la probeta **bl_uca** se observa (izquierda) que el potencial presenta una tendencia a procesos catódicos con un comportamiento lineal, aunque sus valores de potenciales son muy negativos (-680 mV), lo que implica que la superficie tiende a ser muy activa. La respuesta en corriente (derecha) se observa que presenta un alto nivel de variación, que pese a la tendencia mostrada, se registra una alta inestabilidad en la superficie, es decir, una alta transferencia de carga. En otras palabras, esta muestra es la más activa de las cuatro.

A las 168 horas, **Figura 4.4.1.D**, se observa que la muestra con **bl_owa** (izquierda) presenta una pendiente positiva que marca una tendencia a procesos anódicos; sin embargo, los valores de potencial registran un comportamiento más noble entre los cuatro recubrimientos, aunque por el registro de los eventos de corriente, se desarrolla un ataque intermitente localizado muy pequeño ya que los valores promedio son de 5.0×10^{-5} mA. Este comportamiento es consistente con los valores más bajos de velocidad de corrosión mostrados por la **Figura 4.4.1.B**

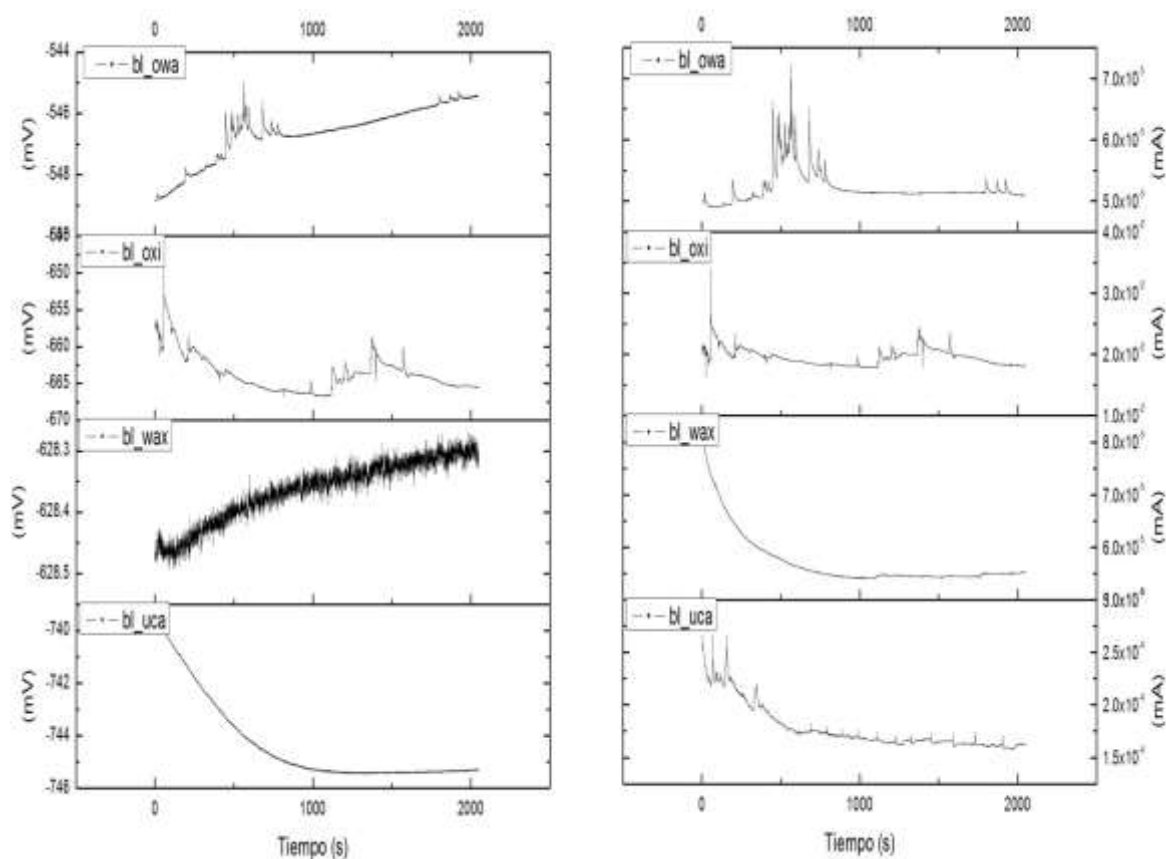


Figura 4.4.1.D Series de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) de las probetas blanco a las 168 horas de exposición.

Para la muestra **bl_oxi**, se observa un comportamiento casi lineal con eventos intermitentes de picadura tanto de su respuesta en potencial como en corriente, lo que indica corrosión mixta. Por otra parte, la probeta catalogada como **bl_wax** muestra (izquierda) una pendiente positiva con altos transientes de eventos localizados de gran repetitividad de baja amplitud, lo que quiere decir que el ataque superficial es de una corrosión generalizada.

La probeta **bl_uca** presenta una pendiente negativa en sus respuestas de potencial y corriente con un comportamiento casi lineal e intermitente, respectivamente, los valores de potencial (≈ 746 mV) indican que es la probeta con mayor tendencia a corrosión de las cuatro.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la técnica de **EIS**.

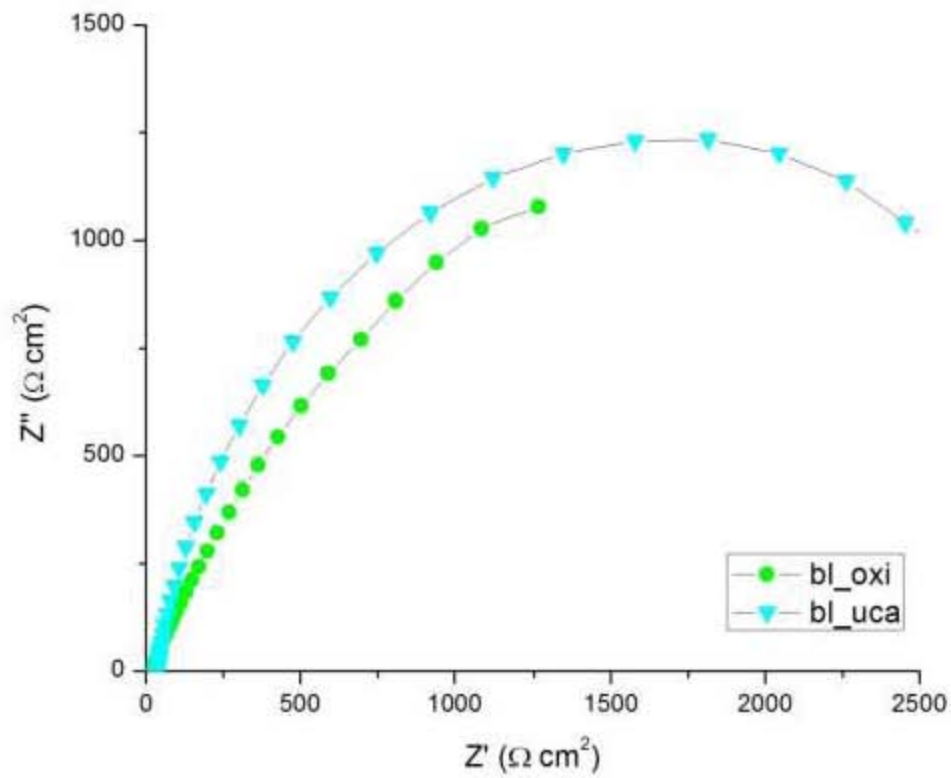
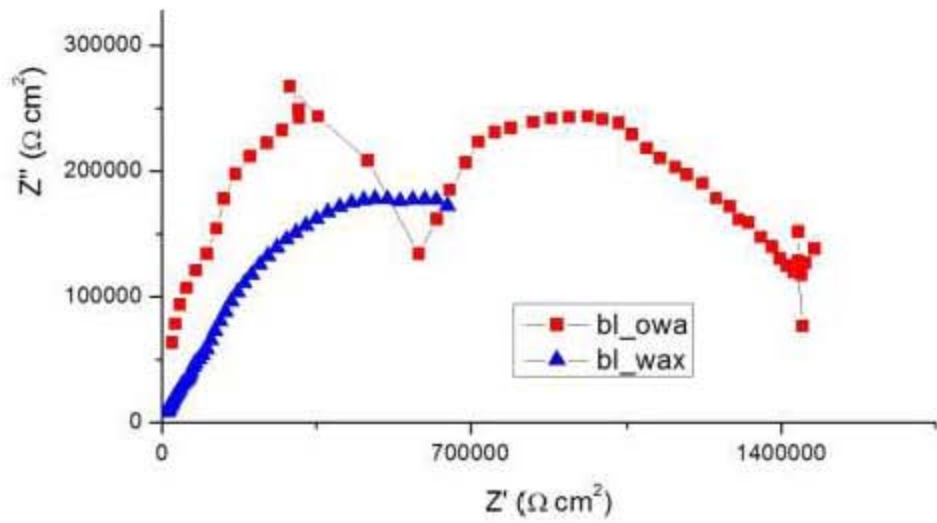


Figura 4.4.1.E Diagrama de Nyquist a 0 horas de exposición de las probetas **bl_owa** y **bl_wax** en la parte superior, mientras que **bl_oxi** y **bl_uca** están en la parte inferior.

Al analizar los resultados obtenidos de la **Figura 4.4.1.E**, gráfica superior, se observa un comportamiento resistivo-capacitivo, además de que se presentan dos constantes de tiempo para la probeta **bl_owa**. La resistencia del recubrimiento es menor en la probeta **bl_wax** en donde la primer y segunda constante de tiempo se superponen. Por otra parte en la parte inferior, se observa un comportamiento menos resistivo para ambos recubrimientos, sin embargo, la resistencia del recubrimiento en la probeta **bl_uca** es ligeramente mayor que la mostrada por **bl_oxi**, pero mucho menor que para las dos primeras, **bl_owa** y **bl_wax**.

Para complementar la información obtenida se analizarán también los diagramas de Bode, **Figura 4.4.1.F** y **Figura 4.4.1.G**.

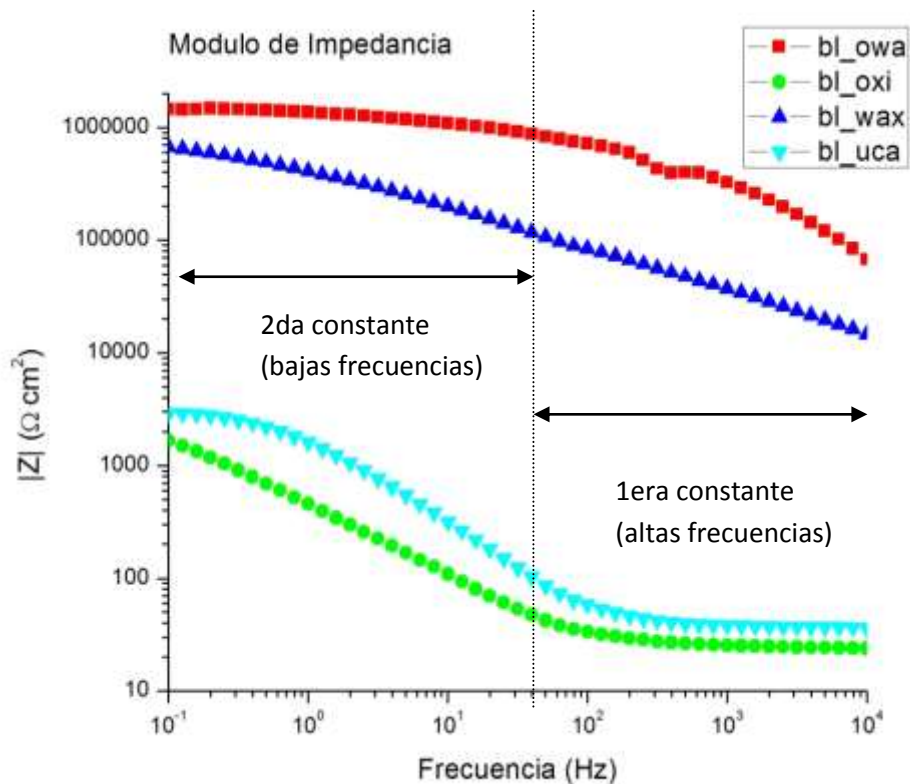


Figura 4.4.1.F Muestra el diagrama de Bode (Módulo de Impedancia) a las 0 horas de exposición de las probetas.

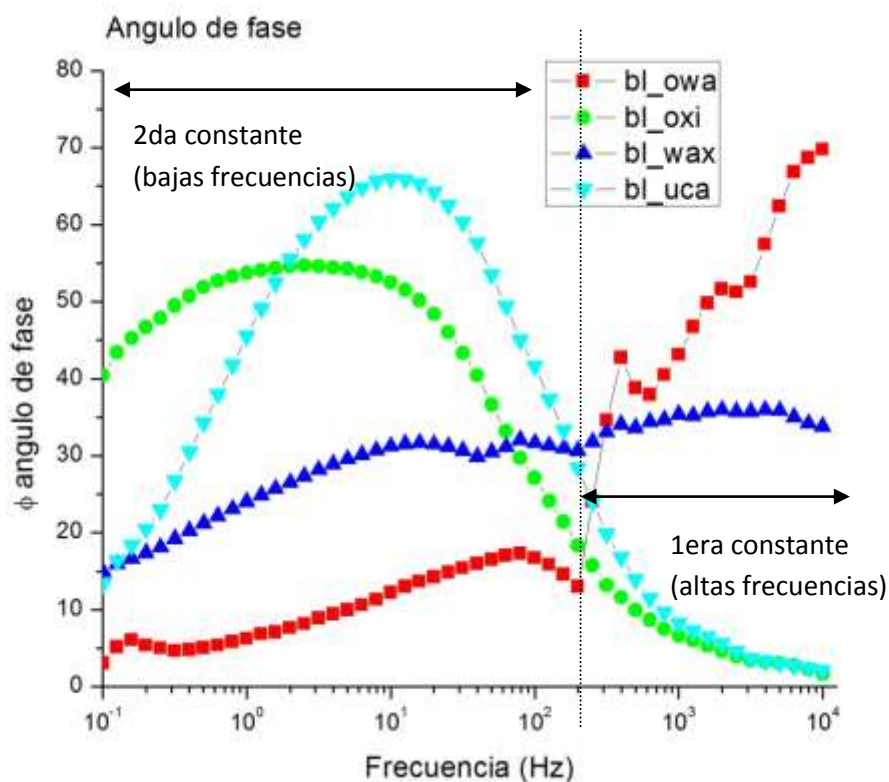


Figura 4.4.1.G Muestra el diagrama de Bode (Angulo de fase) a las 0 horas de exposición de las probetas.

La información proporcionada por la **Figura 4.4.1.F** es la siguiente:

La probeta **bl_owa** es la que presenta el mayor módulo de impedancia tanto a altas como a bajas frecuencias, por lo tanto, es la que tiene una mayor resistencia dieléctrica. De igual forma la probeta **bl_wax** presenta altos valores del módulo de impedancia a lo largo del barrido en frecuencia. Por otra parte las probetas **bl_uca** y **bl_oxi** tienen valores muy bajos del módulo de impedancia y aunque debajo de los 100 Hz éstos comienzan a incrementarse debido al sustrato, en ningún momento puede compararse este comportamiento con las dos primeras.

En la **Figura 4.4.1.G** se muestra el ángulo de fase en función de la frecuencia. A partir de ésta, se puede determinar que la probeta **bl_owa** presenta el mayor ángulo de fase asociado a la respuesta de la constante de tiempo del recubrimiento, que como ya se analizó con anterioridad, representa la condición de mayor resistencia del recubrimiento. Cerca de los 100 Hz se encuentra la segunda tal como se observa en la **Figura 4.4.1.E**. Por otra parte la probeta

bl_wax presenta un valor de ángulo de fase a altas frecuencias que se encuentra aproximadamente por la mitad del de **bl_owa**, sin embargo, cerca de los 100 Hz se observa otra constante de tiempo.

Para el caso de **bl_oxi**, el ángulo de fase a altas frecuencias es muy bajo, por lo tanto la resistencia del sistema a la corrosión es menor, tal como se muestra en la **Figura 4.4.1.F** y **Figura 4.4.1.E**. Por debajo de los 100 Hz, se observa la superposición de varias constantes de tiempo lo cual genera ese tipo de diagrama.

Por otra parte, al analizar los resultados proporcionados por la probeta **bl_uca**, se observa que a altas frecuencias, el ángulo de fase también es muy bajo y que por debajo de los 100 Hz, la forma del ángulo de fase muestra una sola constante de tiempo.

Los resultados obtenidos de esta prueba a 168 horas de exposición se muestran en la **Figura 4.4.1.H**, **Figura 4.4.1.I** y **Figura 4.4.1.J**.

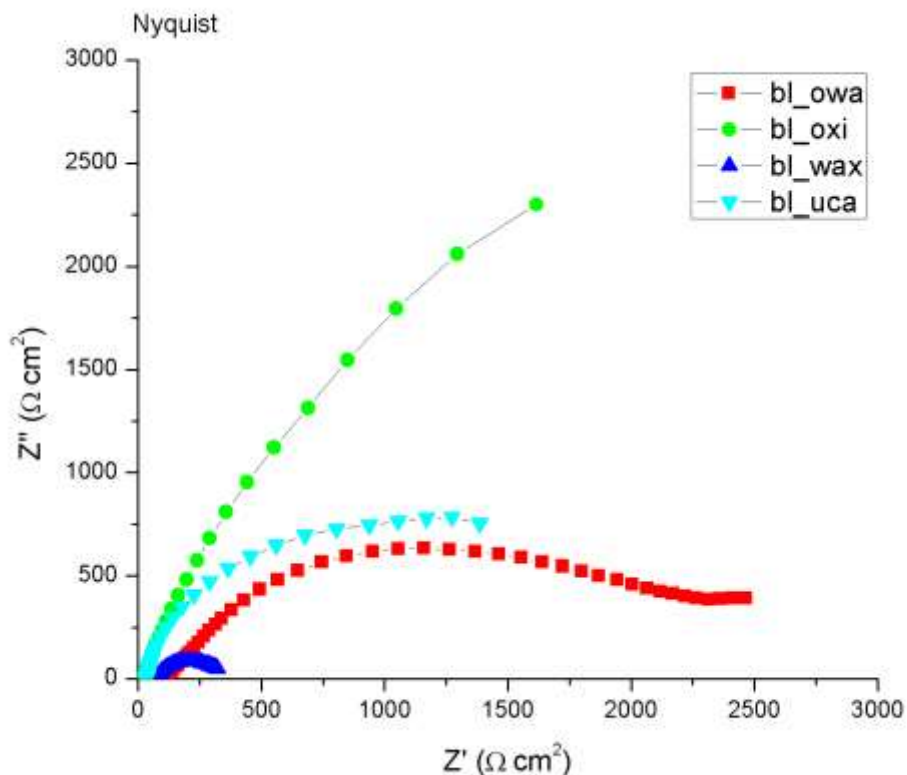


Figura 4.4.1.H Muestra el diagrama de Nyquist las 168 horas de exposición de las probetas **bl_owa**, **bl_wax**, **bl_oxi** y **bl_uca**.

De la **Figura 4.4.1.H**, se observa que al cabo de 168 horas de exposición la resistencia de los recubrimientos cambia. De la probeta **bl_owa** es posible observar que ha disminuido la resistencia del recubrimiento, ya que la primera constante de tiempo presente termina en un valor aproximado de $2500 \Omega\text{cm}^2$. La probeta **bl_oxi**, presenta un comportamiento marcadamente capacitivo, sin embargo, para determinar correctamente esa tendencia es necesario analizar en conjunto con los diagramas de Bode. Por otra parte, la probeta **bl_uca** muestra un comportamiento de una sola constante de tiempo con una impedancia real menor que a 0 horas de exposición al electrolito. Por último la probeta **bl_wax**, presenta la menor resistencia del sistema con un comportamiento característico de una sola constante de tiempo. Estos sistemas que sólo registran una constante de tiempo indican que ya no existe el efecto protector del recubrimiento.

Para proporcionar un análisis completo se emplearán los diagramas de Bode, **Figura 4.4.1.I** y **Figura 4.4.1.J**.

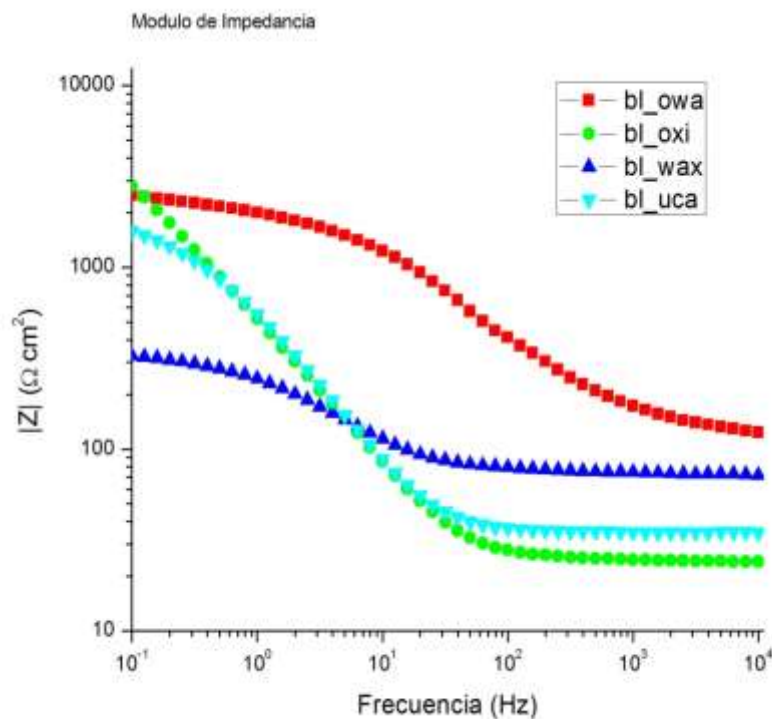


Figura 4.4.1.I Muestra el diagrama de Módulo de Impedancia a las 168 horas de exposición de las probetas **bl_owa**, **bl_wax**, **bl_oxi** y **bl_uca**.

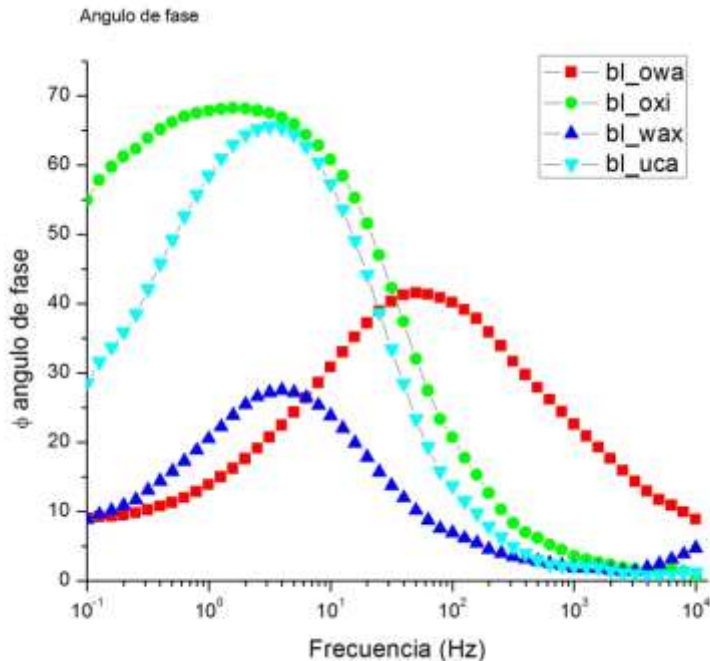


Figura 4.4.1.J Muestra el diagrama de ángulo de fase a las 168 horas de exposición de las probetas **bl_owa**, **bl_wax**, **bl_oxi** y **bl_uca**.

En la **Figura 4.4.1.I**, se presenta el módulo de impedancia a 168 h de ensayo de las probetas blanco a las que les fue aplicado algún recubrimiento. La probeta **bl_owa** presenta el mayor módulo de impedancia a altas frecuencias, mientras que la probeta **bl_wax** es quien le sigue ocupando el segundo lugar, sin embargo, a bajas frecuencias las probetas **bl_oxi** y **bl_uca** presentan una mayor resistencia en comparación con la **bl_wax**; por otra parte la muestra **bl_uca**, presenta una baja resistencia de recubrimiento, aunque su resistencia total de sistema es elevada, lo que indica que la actividad de corrosión del sustrato es alta ya que la suma final de la resistencia de recubrimiento más la resistencia a la transferencia de carga es alta, es decir, es un sistema no protector.

De la **Figura 4.4.1.J**, se observa que el ángulo de fase ha disminuido considerablemente, por ejemplo, al comparar el obtenido por la probeta **bl_owa** a 0 horas, **Figura 4.4.1.G** y a 168 horas se observa que el ángulo de fase disminuye, lo que quiere decir, que el efecto resistivo del recubrimiento ha disminuido. Por otra parte, la muestra **bl_wax** presenta una disminución del ángulo de fase más drástico que en el caso anterior, lo cual también puede corroborarse este deterioro en los resultados obtenidos de Nyquist.

De la probeta **bl_uca** se dice que a pesar, de presentar un valor bajo a altas frecuencias, éste, se incrementa por debajo de los 1000 Hz presentando sólo una constante de tiempo, que como ya se indicó, se refleja la respuesta del metal desnudo. La probeta **bl_oxi** es muy similar a la anterior.

A partir de los datos obtenidos de la técnica de **R_p**, **Figura 4.4.1.K**, se determina que el valor de **R_p** a 0 horas es mayor para la probeta **bl_wax** que para la **bl_owa**, sin embargo, al cabo de 168 horas el comportamiento de **bl_owa** tiene una tendencia lineal con pendiente negativa, que decrece de forma controlada en comparación con la muestra **bl_wax**, la cual disminuye su **R_p** de forma drástica. Para las probetas **bl_oxi** y **bl_wax** fue necesario el uso de otra escala (derecha) ya que se obtuvieron valores muy bajos en comparación con los presentados en las otras dos probetas. La muestra **bl_oxi** presenta tendencia lineal a incrementar con el tiempo de exposición, en cambio **bl_uca** tiene valores de **R_p** casi constantes hasta las 96 horas de exposición, donde posteriormente decrece a su mínimo. Con base en la información obtenida de la **Figura 4.4.1.K** se determinó la velocidad de corrosión de las diferentes probetas y se muestra en la **Figura 4.4.1.L**.

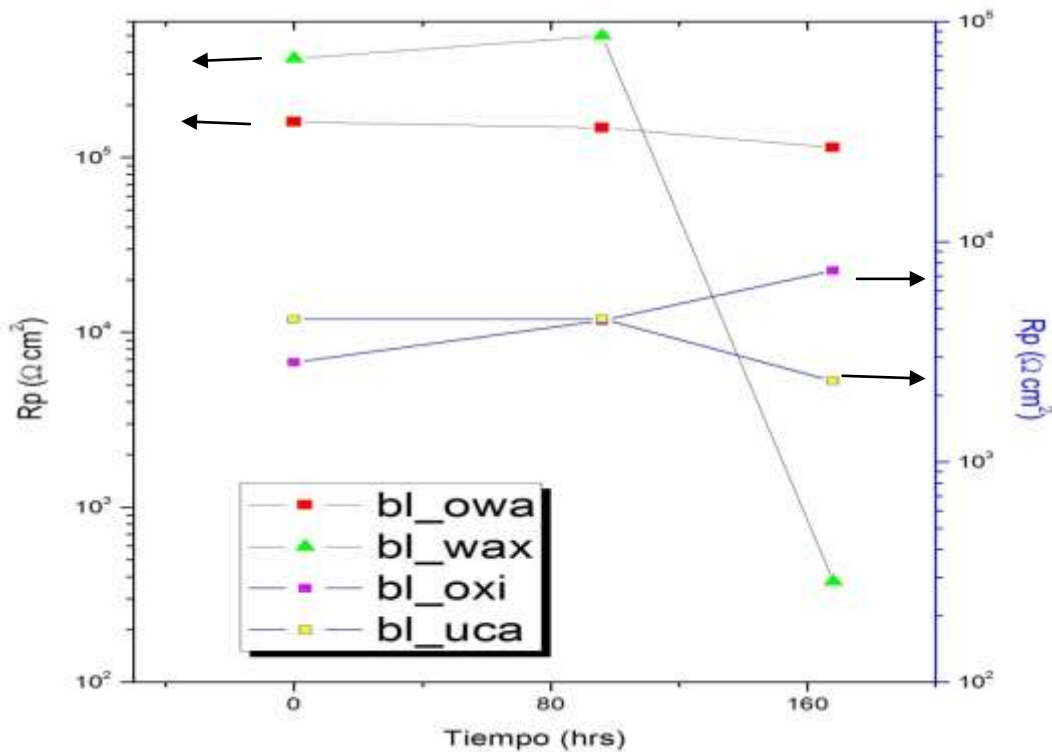


Figura 4.4.1.K R_p en función del tiempo de exposición al electrolito para los probetas blanco a las que les ha sido aplicado algún recubrimiento.

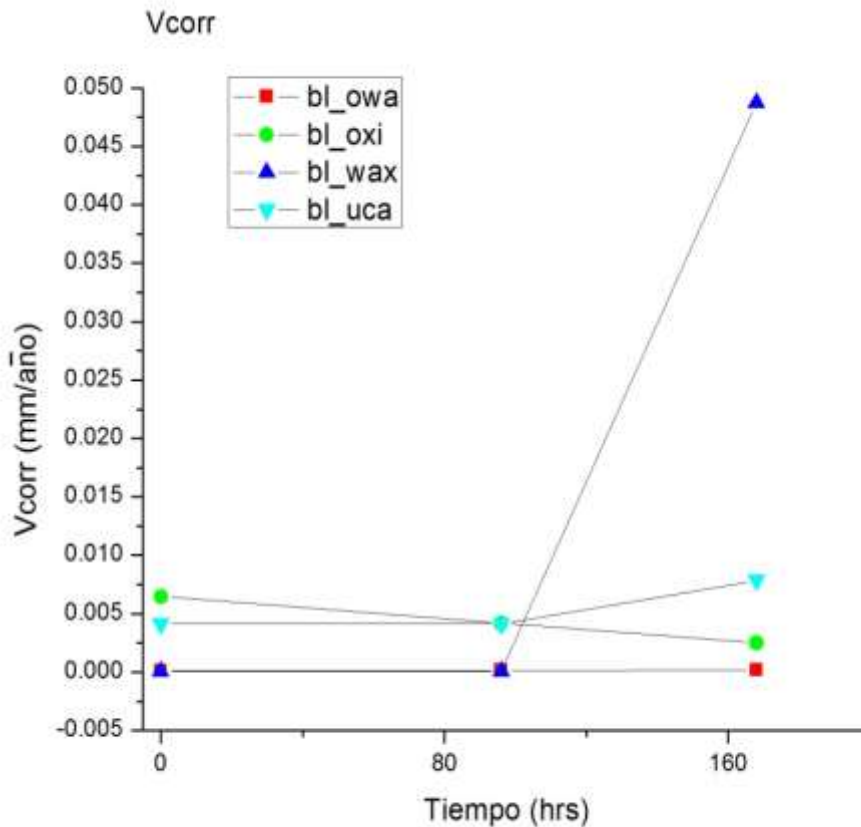


Figura 4.4.1.L Velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición al electrolito para las probetas blanco a las que les ha sido aplicado algún recubrimiento.

De la **Figura 4.4.1.L**, se observa que la probeta **bl_owa** es la que presenta la menor velocidad de corrosión presentando un comportamiento lineal y casi constante a lo largo de todo el experimento. La probeta **bl_wax** muestra características similares, sin embargo, después de 96 horas de exposición al electrolito la velocidad de corrosión del sistema se incrementó de manera dramática, siendo la mayor de todas las probetas. La probeta **bl_uca** presentó un comportamiento similar durante las primeras 96 horas de exposición; posteriormente el valor se incrementó con una pendiente moderada. Por último la probeta **bl_oxi**, presenta una pendiente negativa desde las 0 horas hasta las 168 horas donde es la segunda velocidad de corrosión mas baja a ese tiempo de exposición. La información proporcionada por medio de R_n y R_p muestran un comportamiento con una tendencia similar, sin embargo, la técnica de ruido electroquímico proporciona un valor de resistencia mas alto que el obtenido por resistencia a la polarización en las probetas blanco con recubrimientos.

Por medio de la información obtenida con las pruebas electroquímicas, se puede concluir que las probetas **bl_owa** y **bl_wax** son las que presentan una mayor resistencia del recubrimiento, siendo de este par la muestra **bl_owa** la que tiene mejores características. Por otra parte, la muestra **bl_uca** presenta un buen comportamiento durante las primeras 96 horas de exposición al electrolito. La probeta **bl_oxi** es un sistema en el que a pesar de no presentar un módulo de impedancia alto por arriba de los 100 Hz tanto a 0 como a 168 horas, la resistencia a la corrosión del sistema se incrementó, disminuyendo la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición al electrolito, posiblemente debido a la formación de una capa de productos de corrosión que propician la pasivación de la superficie.

• 4.4.2 Probetas precorroídas

Se tomaron cuatro probetas que fueron expuestas a agua de mar durante 15 semanas, a éstas se les aplicaron los siguientes recubrimientos:

- a) Owatrol
- b) Oxino
- c) Renaissance Wax
- d) Consolidante UCA

Para su caracterización se emplearon las técnicas electroquímicas siguientes:

- a. Ruido Electroquímico (**EN**)
- b. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**EIS**)
- c. Resistencia en Polarización (**Rp**)

La nomenclatura que se empleó fue la siguiente:

cl_owa: Probeta precorroída a la que se le aplicó Owatrol

cl_oxi: Probeta precorroída a la que se le aplicó Oxino

cl_wax: Probeta precorroída a la que se le aplicó Renaissance Wax

cl_uca: Probeta precorroída a la que se le aplicó Consolidante UCA

A continuación se muestran los resultados obtenidos de éstas.

La **Figura 4.4.2.A** muestra la **Rn** y la velocidad de corrosión de las probetas precorroídas.

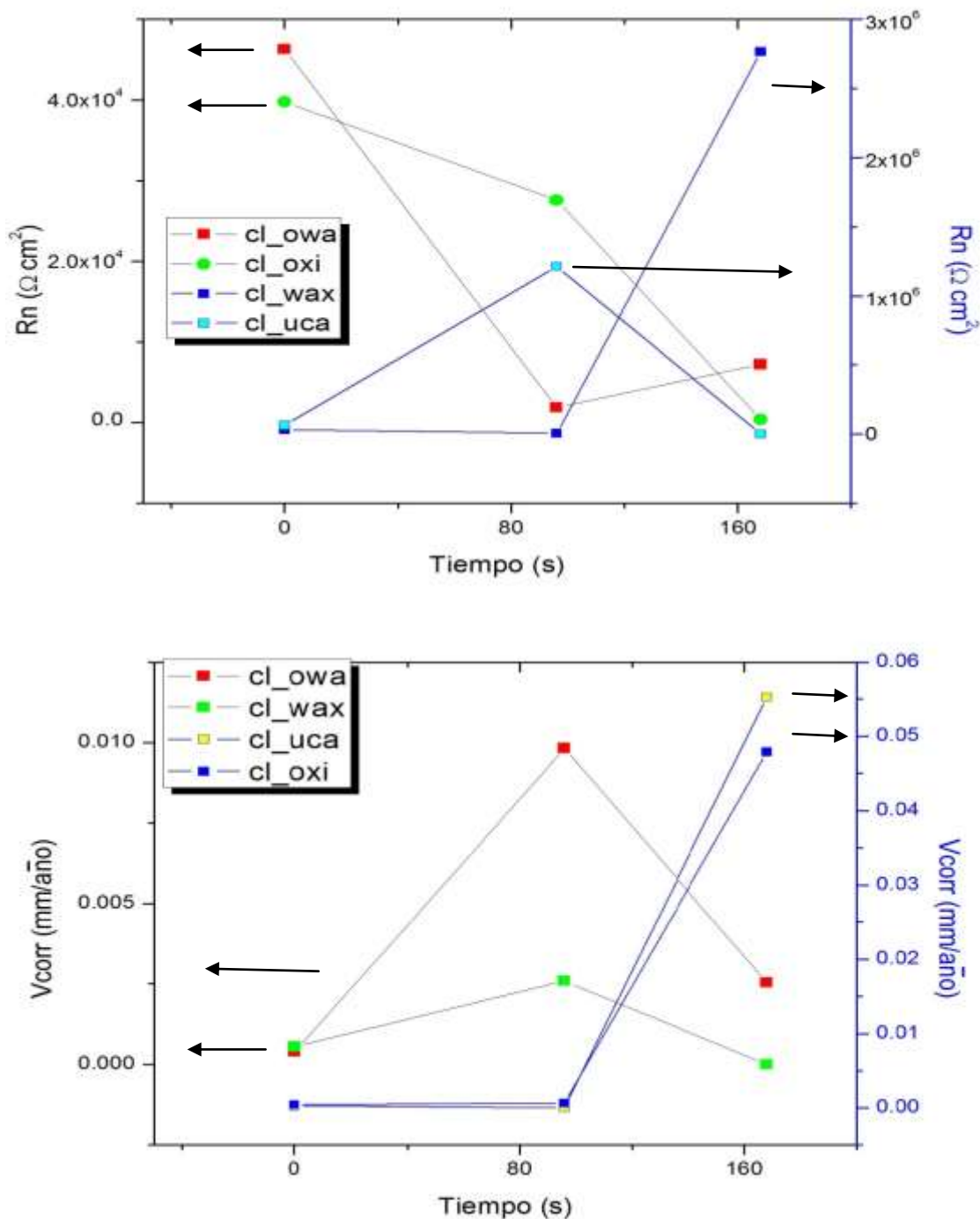


Figura 4.4.2.A Muestra la Rn (superior) y la velocidad de corrosión (inferior) en función del tiempo de exposición al electrolito.

De la probeta **cl_owa** en la **Figura 4.4.2.A** (superior), se observa que la **Rn** a 0 horas presenta valores aproximados a $5000 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente disminuye de forma drástica a 96 horas y se incrementa al término del experimento. Para **cl_oxi** muestra una pendiente negativa en la cual decrece el valor de **Rn** en función del tiempo. Los valores que presentan las otras dos probetas son del orden de $10^6 \Omega\text{cm}^2$; el sistema **cl_wax** muestra un comportamiento lineal durante las primeras 96 horas de exposición; posteriormente el sistema se vuelve más resistivo lo que genera un drástico incremento de la **Rn**. La probeta **cl_uca** muestra una pendiente postiva durante las primeras 96 horas alcanzando un máximo a las 96 horas y posteriormente decrece por debajo de su valor inicial al final del experimento.

Al analizar los resultados de la velocidad de corrosión, **Figura 4.4.2.A** (inferior) se observa que la probeta **cl_owa** presenta una baja velocidad de corrosión al inicio de la prueba, sin embargo, ésta se incrementa en función del tiempo para posteriormente disminuir al cabo de 168 horas de exposición cuando el sistema se vuelve más resistivo. Para **cl_oxi** se presenta un comportamiento similar, pero la velocidad de corrosión es menor que la mostrada por **cl_owa**.

Por otra parte, las probeta **cl_wax** y **cl_uca** presentan un comportamiento similar, la velocidad de corrosión se mantiene baja durante las primeras 96 horas de exposición y posteriormente se incrementa de forma drástica hasta el final del experimento. La información obtenida indica que los recubrimientos aplicados a **cl_wax** y **cl_uca** mantienen el sistema estable durante las primeras horas 96 horas, pero posteriormente son ineficaces ya que la velocidad de corrosión se incrementa drásticamente, las probetas **cl_owa** y **cl_oxi** son quienes muestran la menor velocidad de corrosión al cabo de 168 horas de exposición. Al comparar la velocidad de corrosión de las probetas precorroídas con la obtenida en la **Figura 4.4.1.L** donde se muestra la velocidad de corrosión para las probetas blanco, se nota que las probetas con cloruros, presentan una mayor velocidad de corrosión, la cual es casi de un orden de magnitud mayor para la mayoría de las probetas, excepto, para aquellas que fueron recubiertas con Oxino, las cuales presentan valores similares, tanto blanco como precorroídas con agua de mar.

En la **Figura 4.4.2.B** y **Figura 4.4.2.C**, se muestran las series de tiempo de las probetas precorroídas a 0 horas y 168 horas respectivamente.

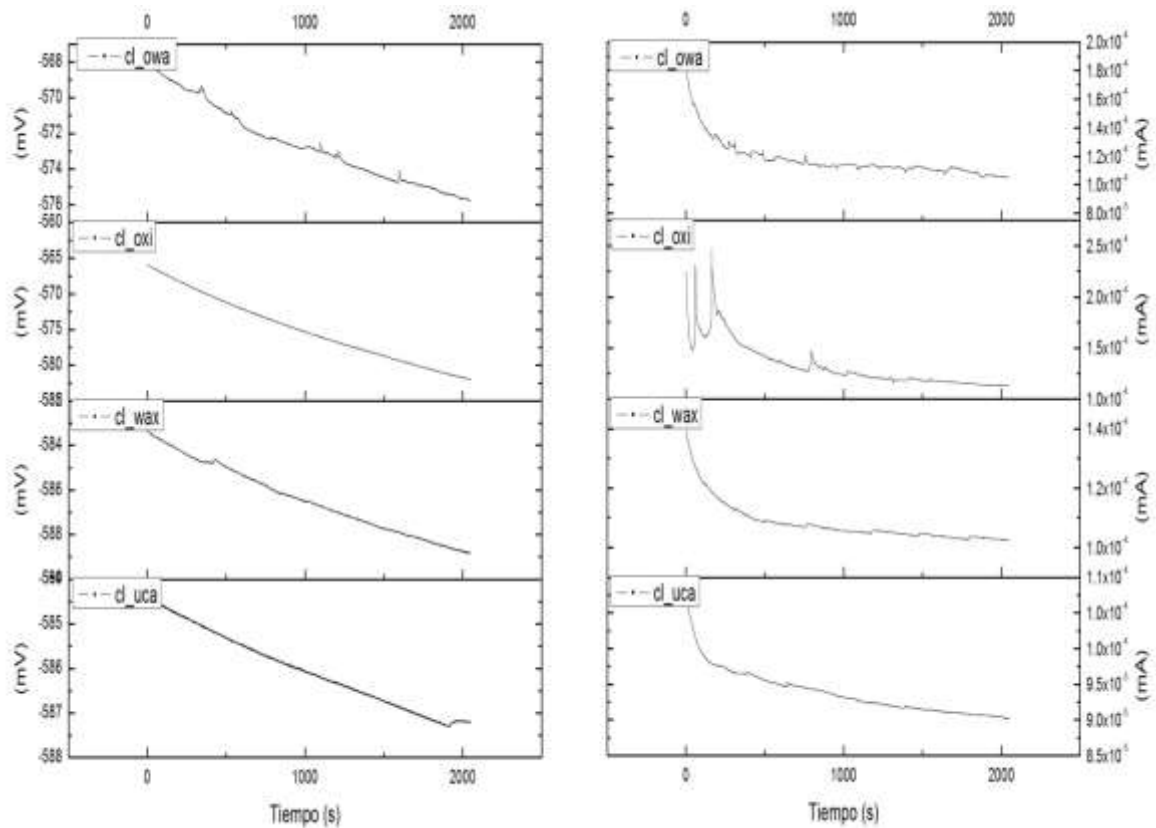


Figura 4.4.2.B Muestra las series de tiempo para las probetas precorroídas **cl_owa**, **cl_oxi**, **cl_wax** y **cl_uca** a 0 horas de exposición al agua de mar.

La respuesta en potencial, **Figura 4.4.2.B** (izquierda), de las probetas **cl_owa**, **cl_oxi**, **cl_wax** y **cl_uca** muestra una pendiente negativa característica de una tendencia a procesos catódicos, los valores obtenidos de potencial (-570 a -580 mV) indican que se presenta un comportamiento similar en todas las probetas con una continua actividad corrosiva. La respuesta en corriente (derecha) de las cuatro probetas mencionadas con anterioridad, muestra que la corriente presenta un comportamiento casi lineal con una pendiente negativa, lo que indica fenómenos de corrosión homogénea, de igual forma el flujo de corriente se mantiene en el mismo rango de valores 10^{-3} mA en todas las probetas.

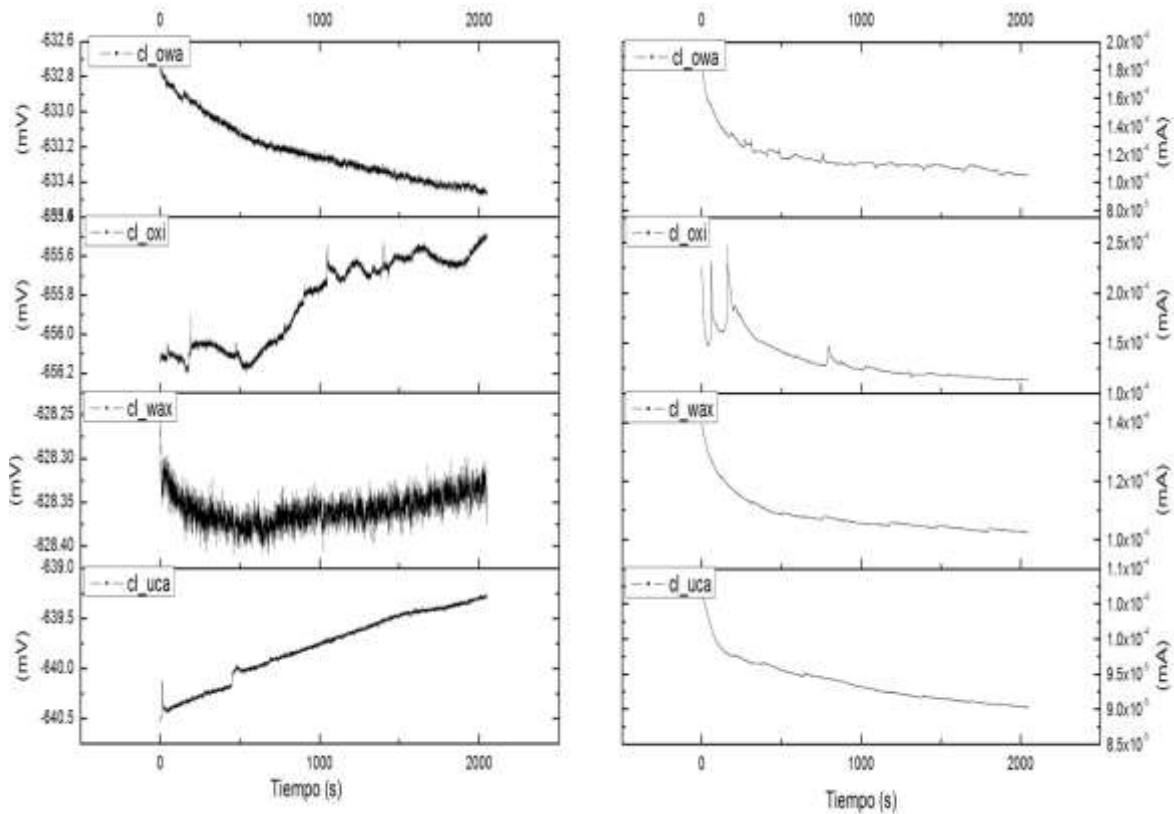


Figura 4.4.2.C Muestra las series de tiempo para las probetas precorroídas **cl_owa**, **cl_oxi**, **cl_wax** y **cl_uca** a 168 horas de exposición al agua de mar.

De la **Figura 4.4.2.C**, se observa la respuesta en potencial (izquierda) y en corriente (derecha) de la probeta **cl_owa**, en estas se aprecia que existe una variación aleatoria en potencial que conserva una tendencia a procesos catódicos, en este tiempo de exposición el potencial se ha vuelto más negativo (aprox. -634 mV) en comparación con el obtenido a 0 horas de exposición. La serie de tiempo de corriente, muestra la existencia de transitorios de baja amplitud y alta repetitividad en función del tiempo característicos de corrosión por picaduras; sin embargo, el valor promedio se encuentra alrededor de 8×10^{-5} mA, lo cual indica una baja transferencia de corriente. La probeta **cl_oxi**, revela variaciones de potencial con una tendencia a procesos anódicos-catódicos con valores de potencial que reflejan una mayor actividad (-655.8 mV); la respuesta en corriente expone una mayor actividad de la superficie con variaciones de corriente y la presencia de transitorios de amplitud considerable. Por otra parte, el sistema **cl_wax** en potencial muestra variaciones muy amplias con una tendencia positiva y un potencial activo (-628.35 mV). La respuesta en corriente, muestra un comportamiento lineal con valores del orden de 10^{-7} mA, sin embargo, también

existen transitorios, esto denota que la superficie se vuelve más activa, al cabo de 168 horas de exposición y presenta corrosión homogénea. Por último, la probeta **cl_uca** presenta una pendiente positiva con un comportamiento lineal, que en conjunto con los valores de potencial obtenidos (-640 mV), indican una mayor actividad con una tendencia a procesos anódicos, la respuesta en corriente, también presenta un incremento del flujo de corriente en el orden de 10^{-3} .

Con base en los resultados obtenidos, se puede determinar que los recubrimientos aplicados a las probetas precorroídas no generan la disminución de la actividad corrosiva de la superficie, ya que a 0 horas el potencial es similar (-570 a -586 mV) para todas las probetas, sin embargo, para 168 horas las probetas con mejor comportamiento a la corrosión son **cl_owa** y **cl_wax**, mostrando los valores más positivos de potencial y el menor flujo de corriente. Al comparar estos resultados con los obtenidos de **Rn** se observa que son consistentes.

Los resultados obtenidos de la técnica de **EIS** se muestran en la **Figura 4.4.2.D**, **Figura 4.4.2.E** y la **Figura 4.4.2.F**.

A 0 horas de exposición de la probeta **cl_owa**, se observa en la **Figura 4.4.2.D**, que una constante de tiempo termina cerca de $100 \Omega\text{cm}^2$, posteriormente se incrementa el valor de **Z''** mostrando la superposición de las constantes de tiempo referentes a los óxidos y al metal base. Para la misma probeta a 168 horas de exposición, **Figura 4.4.2.D** (derecha), se observa un comportamiento similar donde se describen solo dos constantes de tiempo; se observa que la resistencia a la corrosión del sistema es similar, ya que tanto para 0 como 168 horas el semicírculo referente a la resistencia a la transferencia de carga intercepta el eje **Z'** en aproximadamente $400 \Omega\text{cm}^2$. Para la probeta **cl_oxi**, se observa a 0 horas que la resistencia del recubrimiento es menor en comparación con la de **cl_owa**. A las 168 horas se observa que la resistencia a la corrosión ha aumentado.

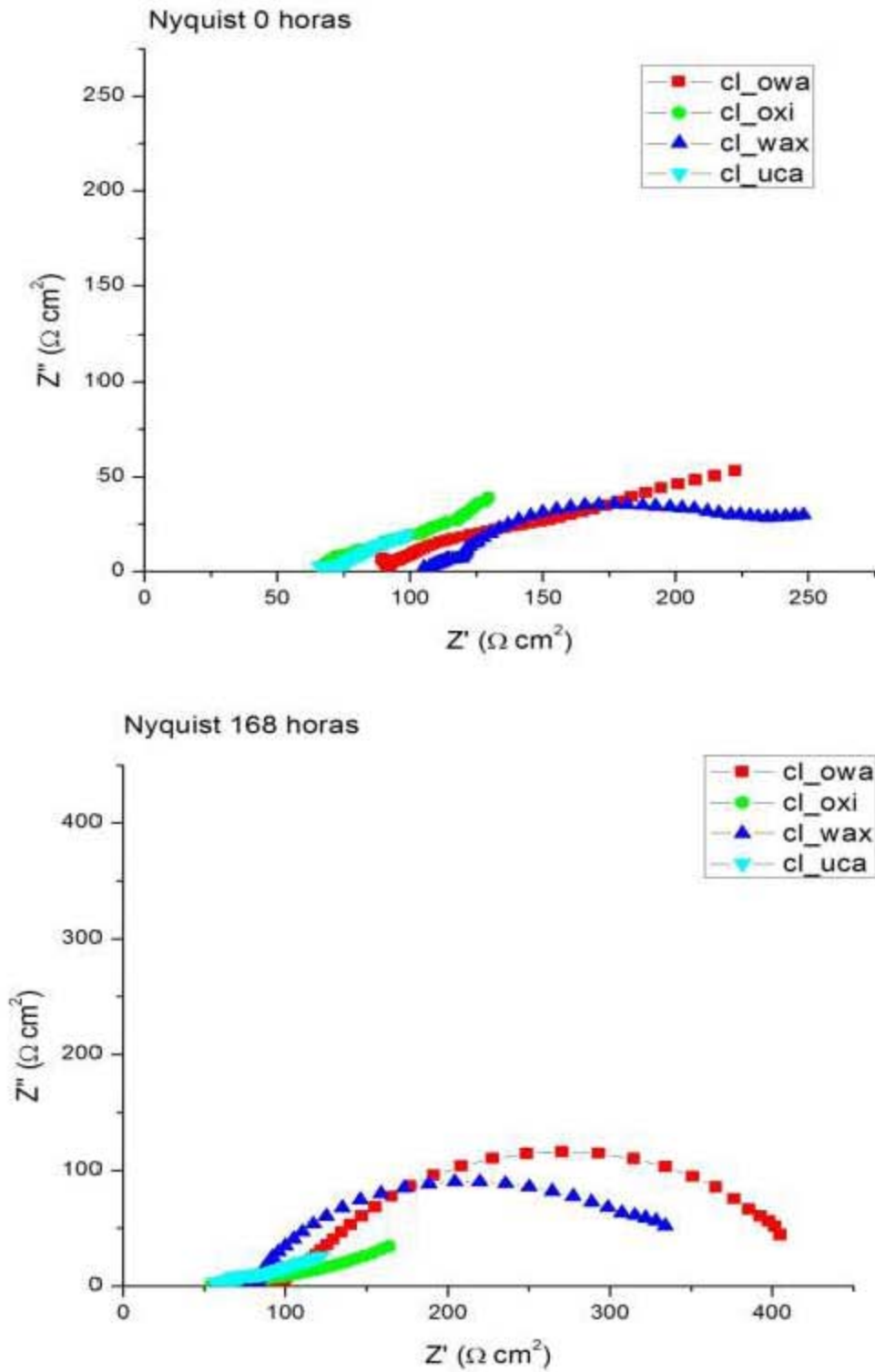


Figura 4.4.2.D Muestra el diagrama de Nyquist para 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al agua de mar.

La probeta **cl_wax** a 0 horas de exposición, corta el eje **Z'** arriba de los $100 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente se incrementa mostrando la presencia de otras constantes de tiempo. La misma probeta a las 168 horas de exposición, corta el eje **Z'** en un valor menor; posteriormente se describe una semicircunferencia con ángulos mayores en comparación con los descritos a cero horas, mostrando también un incremento de su resistencia a la corrosión.

Por otra parte, la probeta **cl_uca** a 0 horas corta el eje **Z'** cerca de los $75 \Omega\text{cm}^2$ y presenta un incremento de forma lineal. A las 168 horas de exposición, muestra un comportamiento similar, con un ligero incremento de la resistencia a la transferencia de carga.

Con la información obtenida de este diagrama, se puede decir que a 0 horas de exposición la resistencia del recubrimiento aplicado a la probeta **cl_wax** es mejor que la de **cl_owa**. La probeta **cl_uca**, muestra un comportamiento deficiente del recubrimiento a 0 horas de exposición, sin embargo, se encuentra en el orden del mostrado por **cl_oxi**. A las 168 horas de exposición las probetas **cl_owa**, **cl_wax**, **cl_oxi** y **cl_uca**, ofrecen la mayor resistencia del recubrimiento respectivamente, así como también un incremento considerable en la resistencia a la transferencia de carga, lo cual genera la disminución de los procesos corrosivos.

Para complementar los análisis deben emplearse los diagramas de Bode, Módulo de Impedancia y Angulo de fase, los cuales se muestran a continuación.

De la **Figura 4.4.2.E** a 0 horas, se observa que la probeta **cl_wax** presenta el mayor módulo de impedancia del recubrimiento, el cual se incrementa por debajo de los 100 Hz, debido a las demás zonas presentes en el sistema que influyen en la respuesta al barrido de frecuencias como lo son: la capa de productos de corrosión y el sustrato. A las 168 horas de exposición para la misma probeta, se observa que su módulo de impedancia ha disminuido y se encuentra cerca de los $100 \Omega\text{cm}^2$ incrementándose poco después de disminuir la frecuencia a 100 Hz. La probeta **cl_owa** a 0 horas (izquierda), presenta valores de módulo de impedancia un poco inferiores a los de **cl_wax** incrementándose hasta converger con la anterior, en el valor del módulo de impedancia total del sistema. A 168 horas de exposición al electrolito, se muestra un módulo de impedancia mayor a altas frecuencias, el cual se incrementa por debajo de los 100 Hz hasta obtener un valor de módulo de impedancia de aproximadamente 400 Hz siendo el mayor de las 4 probetas.

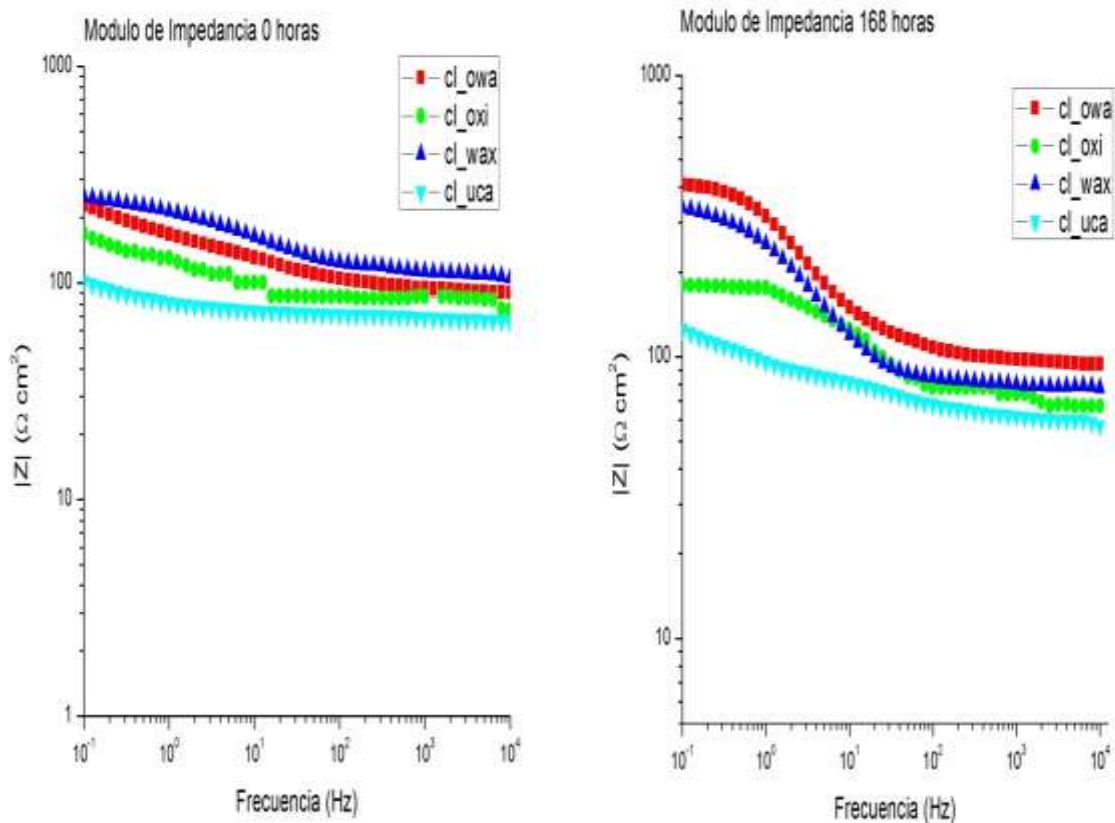


Figura 4.4.2.E Muestra el diagrama de Bode (Módulo de Impedancia) para 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al agua de mar.

La probeta **cl_oxi** a 0 horas, muestra un módulo de impedancia con un comportamiento lineal casi constante, el cual tiende a incrementarse por debajo de los 10 Hz. Para la misma probeta a 168 horas, se observa un comportamiento similar al de las demás probetas, sólo que con valores inferiores del módulo de impedancia; posteriormente debajo de los 100 Hz se incrementa hasta alcanzar un valor aproximado de $200 \Omega\text{cm}^2$.

Por otra parte, la probeta **cl_uca** a 0 horas de exposición, presenta valores casi constantes con un comportamiento lineal hasta el final de la prueba que se incrementa el módulo de impedancia a un valor de $100 \Omega\text{cm}^2$. A las 168 horas de exposición, se presenta un incremento similar al de 0 horas a altas frecuencias; posteriormente por debajo de los 100 Hz aumenta un poco el módulo de impedancia. Por lo tanto para altas y bajas frecuencias los sistemas que muestran los mejores resultados son **cl_owa** y **cl_wax**.

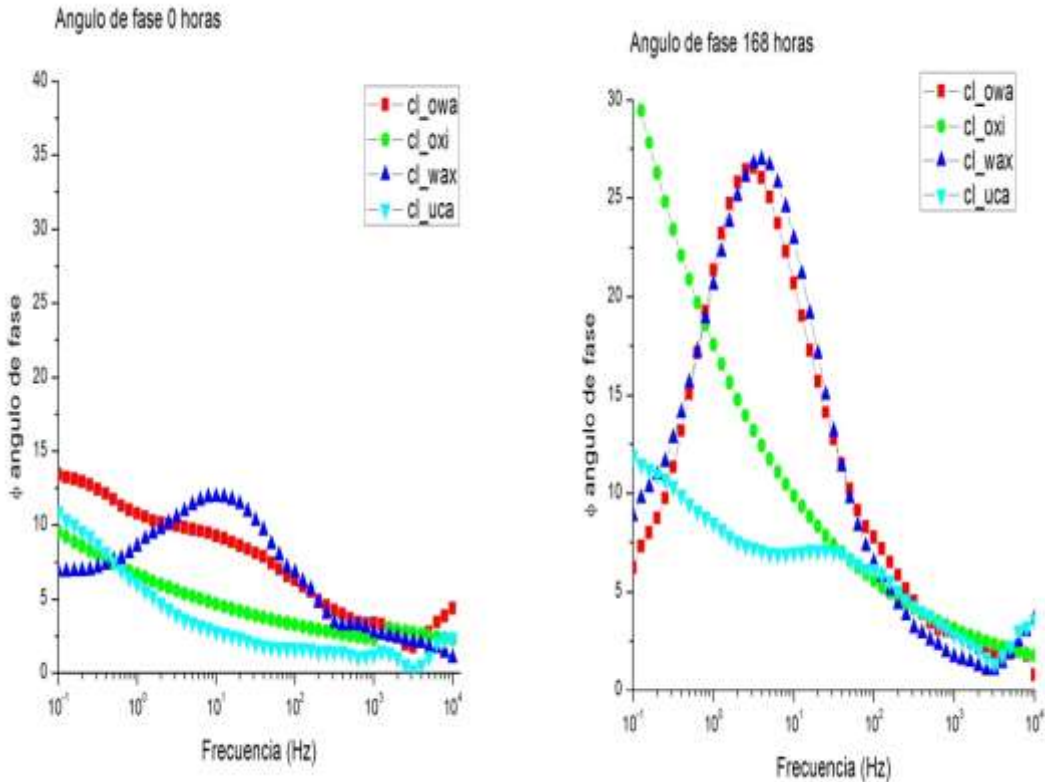


Figura 4.4.2.F Muestra el diagrama de Bode (Angulo de fase) para 0 horas (izquierda) y 168 horas (derecha) de exposición al agua de mar.

De la **Figura 4.4.2.F**, se observa que el ángulo de fase, de la probeta **cl_owa** disminuye a altas frecuencias, incrementándose posteriormente en función de la frecuencia, mostrando la superposición de varias constantes de tiempo. A 168 horas, únicamente se presenta una constante de tiempo la cual genera el valor máximo del ángulo de fase aproximadamente a los 10 Hz, debido al lugar en que se encuentra del eje frecuencia; este valor se relaciona con la capa de productos de corrosión o el sustrato metálico, lo cual indica la anulación de las propiedades protectoras del recubrimiento.

De la muestra **cl_oxi**, se puede decir que a 0 horas de exposición al electrolito, **Figura4.4.2.F** presenta un comportamiento similar al de **cl_wax**, sin embargo, por debajo de 1000 Hz se mantiene casi constante con un comportamiento lineal. A 168 horas, se muestra la existencia de 2 procesos, los referentes a la capa de productos de corrosión y al sustrato metálico, respectivamente.

La probeta **cl_wax** revela que a 0 horas, el valor del ángulo de fase a altas frecuencias es bajo y presenta una tendencia a incrementarse a lo largo del barrido en frecuencia, presentando valores similares a los de **cl_owa** en 0 horas, alcanzando el máximo alrededor de 10 Hz y mostrando la superposición de las constantes de tiempo existentes en el sistema. A 168 horas, se describe el comportamiento de una sola constante de tiempo muy similar a la de **cl_owa**, que como se ha mencionado con anterioridad, indica que el recubrimiento ya no es efectivo.

Por último a 0 horas la probeta **cl_uca**, presenta un valor bajo de ángulo de fase a altas frecuencias y éste tiene una pendiente positiva por debajo de los 10 Hz continuando así hasta el final de la prueba. A 168 horas de exposición, el ángulo de fase sugiere la existencia de productos de corrosión y la superposición de la señal del sustrato, generando la forma similar a una meseta por debajo de los 100 Hz y su posterior incremento hasta 0.1 Hz.

En la siguiente **Figura 4.4.2.D** se muestra la **R_p** y la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición al electrolito.

De la **Figura 4.4.2.G** (superior), se observa el comportamiento de la **R_p** en función del tiempo de exposición al electrolito. La probeta **cl_owa** es la que muestra la mayor **R_p** con una pendiente positiva durante las primeras 96 horas disminuyendo al término del experimento. De la probeta recubierta con cera catalogada como **cl_wax**, se presenta un incremento de la resistencia en función del tiempo, sin embargo, sus valores son inferiores a los de **cl_owa**. La probeta **cl_oxi**, presenta una disminución de su resistencia a la polarización durante las primeras 96 horas; posteriormente se muestra una pendiente negativa en la que se incrementa la resistividad del sistema. La probeta **cl_uca**, revela una tendencia de aumento en la resistencia a la polarización en función del tiempo, sin embargo, se presenta la menor resistividad del sistema. Al comparar los resultados de **R_p** con **EIS**, se observa que son consistentes ya que ambos indican que la resistencia total del sistema se incrementa en función del tiempo de exposición al electrolito.

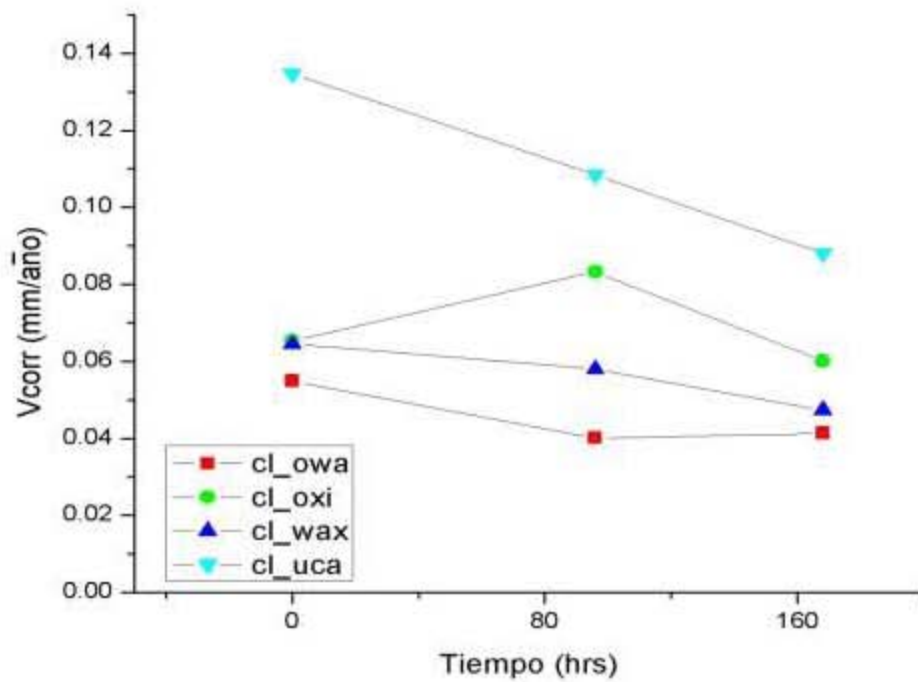
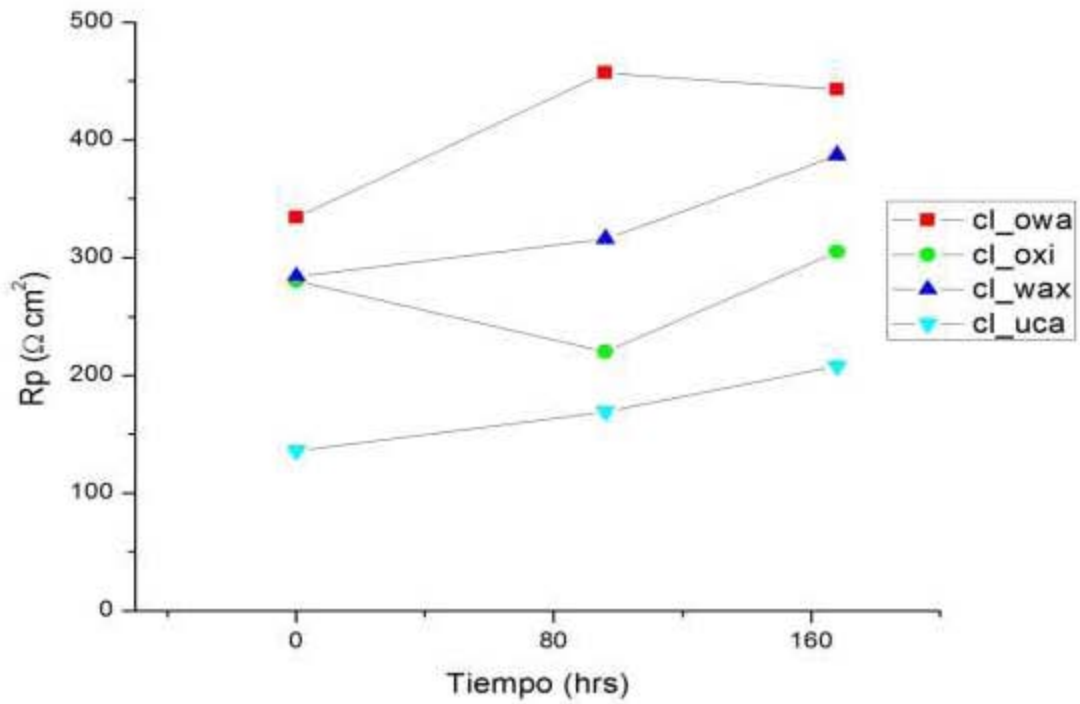


Figura 4.4.2.G Muestra la **Rp** (superior) y la velocidad de corrosión (inferior) de las probetas precorroidas a las que se les aplicaron recubrimientos.

Al observar la velocidad de corrosión, **Figura 4.4.2.G** (inferior), se determina que la tendencia general de las probetas es una pendiente negativa en función del tiempo, sin embargo, ninguna converge en algún valor único. La probeta **cl_owa** es quien muestra la menor velocidad de corrosión mientras que la muestra **cl_wax** ocupa el segundo lugar, lo que quiere decir que son los sistemas más resistivos, tal como se muestra en la sección derecha de la **Figura 4.4.2.G**. La probeta **cl_oxi**, presenta un incremento de la velocidad de corrosión durante las primeras 96 horas, posteriormente disminuye a un valor menor que el inicial. La probeta **cl_uca**, muestra una pendiente negativa la cual permanece casi constante en función del tiempo de exposición, lo que revela una tendencia a disminuir la velocidad de corrosión, sin embargo, esta probeta es la que presenta la mayor velocidad de corrosión de todos los sistemas.

- **4.4.3 Extracción electroquímica de cloruros**

Fueron elegidas tres probetas a las que se les aplicó el proceso de extracción electroquímica de cloruros. A éstas se les extrajeron 5 g/L; el proceso y las condiciones del procedimiento se describen en el **Capítulo 3** sección **3.4**.

Una vez concluido el proceso se les aplicaron los siguientes recubrimientos:

- Owatrol
- Oxino
- Renaissance Wax

La nomenclatura empleada fue la siguiente:

ece_owa: Referente a la probeta con extracción de cloruros y Owatrol.

ece_oxi: Referente a la probeta con extracción de cloruros y Oxino.

ece_wax: Referente a la probeta con extracción de cloruros y Renaissance Wax.

Los resultados obtenidos de las técnicas electroquímicas se muestran a continuación.

La **Figura 4.4.3.A** y **Figura 4.4.3.B** muestran las series de tiempo de las probetas a 0 y 168 horas de exposición respectivamente.

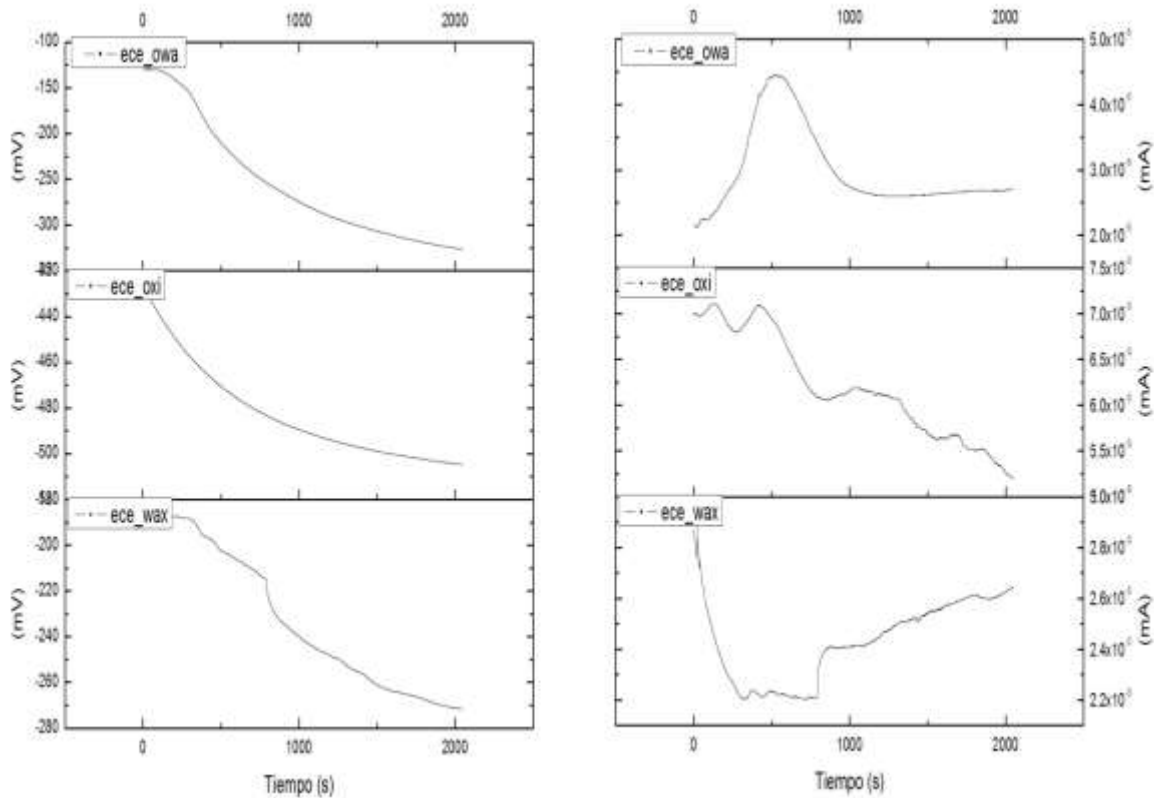


Figura 4.4.3.A Muestra las series de tiempo a 0 horas, potencial (izquierda) y corriente (derecha), para las probetas **ece_owa**, **ece_oxi** y **ece_wax**.

De la respuesta en potencial, **Figura 4.4.3.A** izquierda, se observa que la tendencia general de las probetas es hacia procesos catódicos representados por la pendiente negativa, sin embargo, por medio de los potenciales registrados se observa que las probeta **ece_owa** y **ece_wax** son las más nobles (de -125 a -325 mV y de -175 a -275 mV, respectivamente). La respuesta en corriente (derecha) es muy interesante, por ejemplo, la probeta catalogada como **ece_owa** revela que la corriente se incrementa durante los primeros 500 [s] de la prueba, disminuyendo posteriormente y manteniendo una tendencia completamente lineal; en ésta, se presenta el menor registro de corriente, el cual es del orden de 10^{-5} mA. La probeta **ece_oxi**, presenta una pendiente negativa en la cual, a pesar de que la tendencia sea disminuir el flujo de corriente se observan transitorios a

lo largo de todo el experimento. Por otra parte **ece_wax**, muestra una disminución drástica de la corriente, la cual se mantiene constante al alcanzar el mínimo y después vuelve a incrementarse.

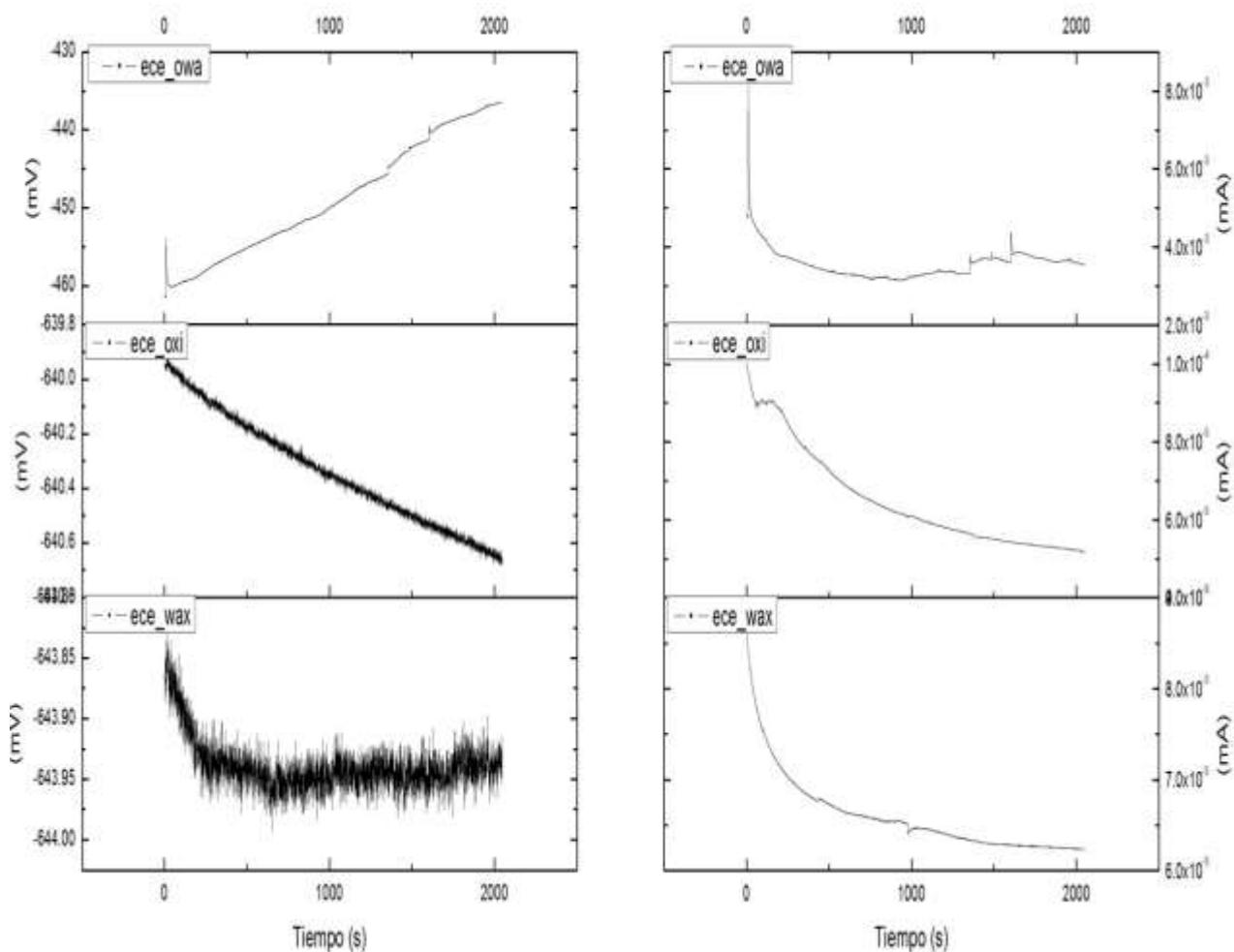


Figura 4.4.3.B Muestra las series de tiempo a 168 horas, potencial (izquierda) y corriente (derecha), para las probetas **ece_owa**, **ece_oxi** y **ece_wax**.

La **Figura 4.4.3.B**, muestra las series de tiempo a 168 horas de exposición. Al analizar el comportamiento de la probeta **ece_owa**, se observa que la respuesta en potencial muestra una tendencia anódica, denotada por la pendiente positiva; el potencial registrado (-450 mV) indica que la muestra es más activa que a 0 horas de exposición, sin embargo, es la más noble de las presentes; de su respuesta en corriente, **Figura 4.4.3.B** derecha, se observa un comportamiento casi lineal característico de corrosión homogénea, con un flujo de corriente de 10^{-3} mA.

Por otra parte la probeta **ece_oxi**, revela una pendiente catódica en potencial, cuyos valores promedio (-640.4 mV) indican una alta actividad de la superficie, la corriente tiene un comportamiento lineal con pendiente negativa que a pesar de la denotada actividad de la superficie, el flujo de corriente es pequeño (10^{-5} mA). Por último, la probeta **ece_wax**, muestra una gran cantidad de variaciones de potencial que a pesar de la aleatoriedad parecen mantener un comportamiento lineal presentando potenciales muy negativos, que indican una mayor actividad de la superficie, mientras que de su respuesta en corriente **Figura 4.4.3.B**, se observa un comportamiento lineal con una pendiente negativa y un bajo valor de transferencia de carga (10^{-5} mA).

La velocidad de corrosión se obtuvo por medio de **Rn**; los resultados se muestran en la **Figura 4.4.3.C**

De la **Figura 4.4.3.C** (derecha), se observa de la probeta **ece_owa** presenta el mayor valor de **Rn** la cual presenta una tendencia general a disminuir en función del tiempo de exposición al electrolito. Por otra parte, las probetas **ece_oxi** y **ece_wax** presentan valores de **Rn** menores, que conservan la misma tendencia; posteriormente al cabo de 168 horas se incrementa la resistencia al ruido. Al analizar los resultados de la velocidad de corrosión, se observa que la probeta **ece_owa** muestra un comportamiento lineal durante las primeras 96 horas de exposición al electrolito, posteriormente se incrementa drásticamente la velocidad de corrosión. En la probeta **ece_oxi**, aumenta la velocidad de corrosión durante las primeras 96 horas, posteriormente disminuye hasta un valor inferior al de **ece_owa**. Por último la **ece_wax**, muestra un comportamiento similar, aunque la velocidad de corrosión no presenta una pendiente tan marcada durante las primeras 96 horas, al cabo de 168 horas disminuye siendo la menor de todas las probetas.

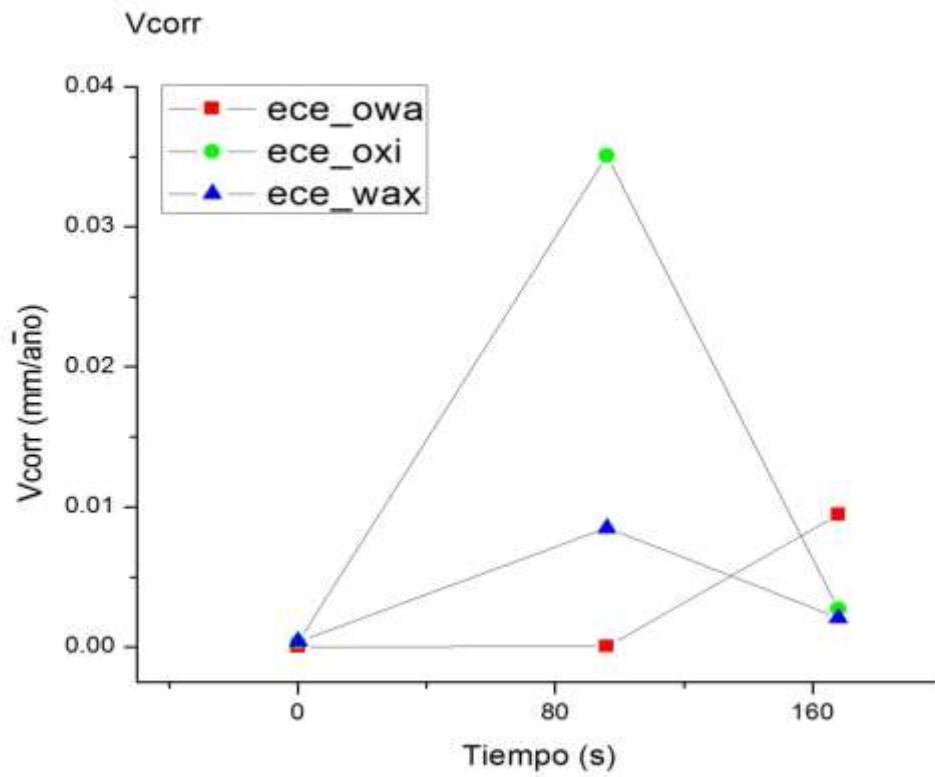
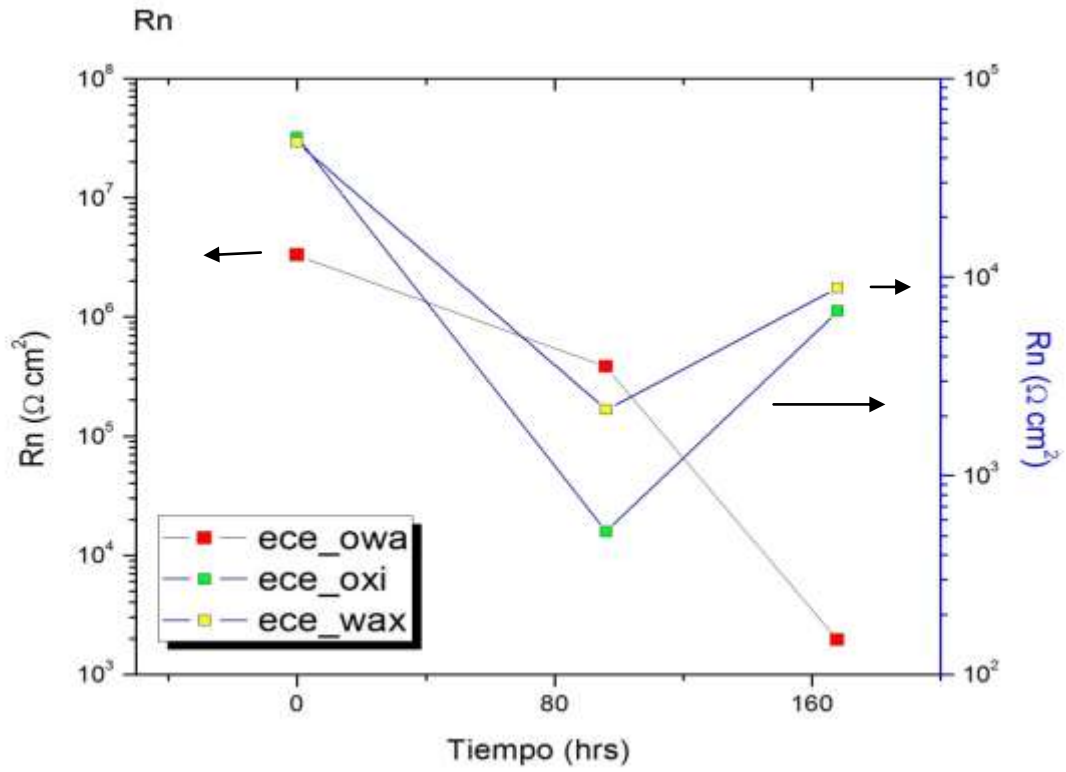


Figura 4.4.3.C Muestra la Rn y la velocidad de corrosión, superior e inferior, respectivamente.

Los resultados obtenidos de la técnica de EIS se muestran en la **Figura 4.4.3.D**, **Figura 4.4.3.E**.

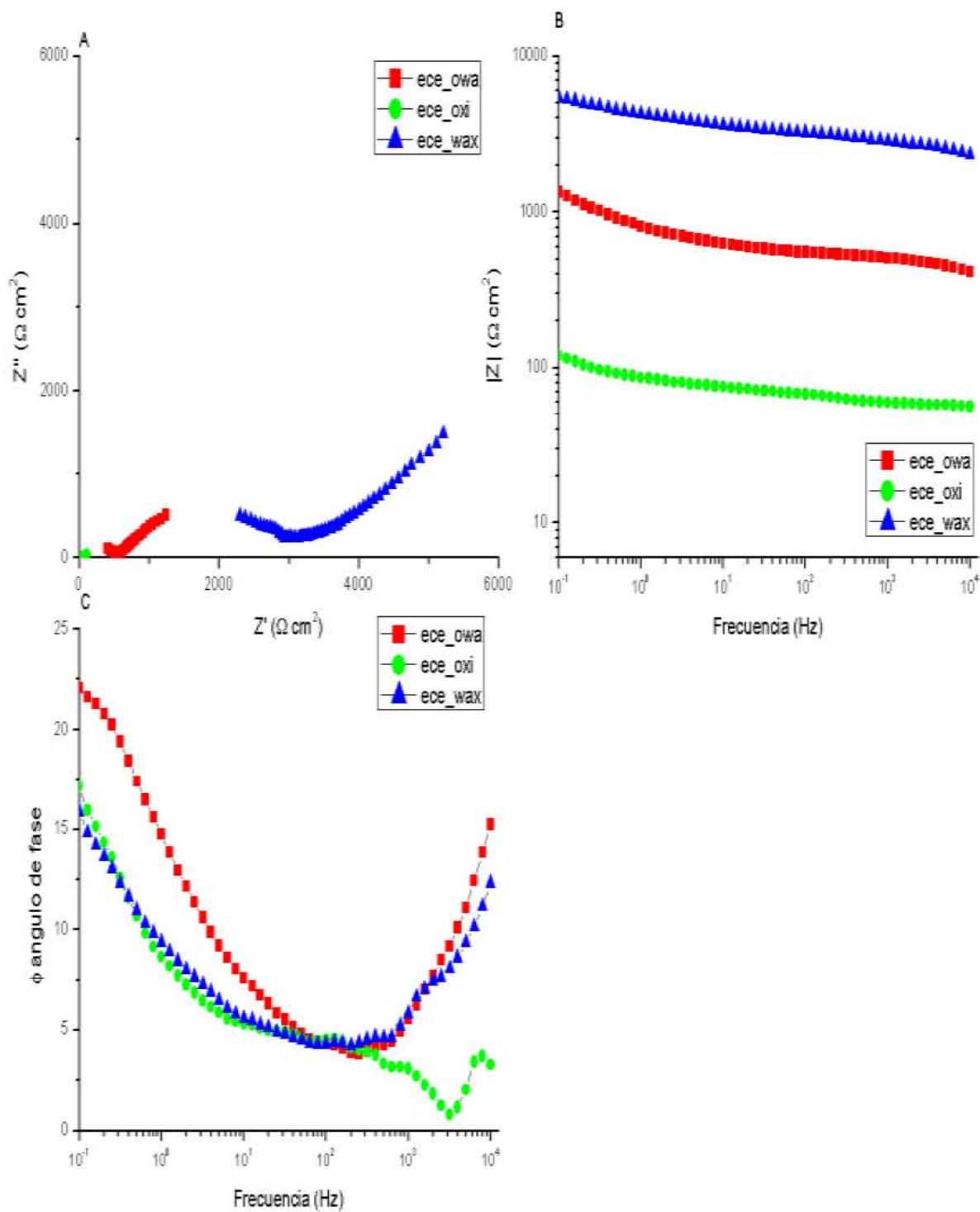


Figura 4.4.3.D Muestra A) Diagrama de Nyquist, B) Módulo de Impedancia y C) Angulo de fase a 0 horas de exposición al electrolito.

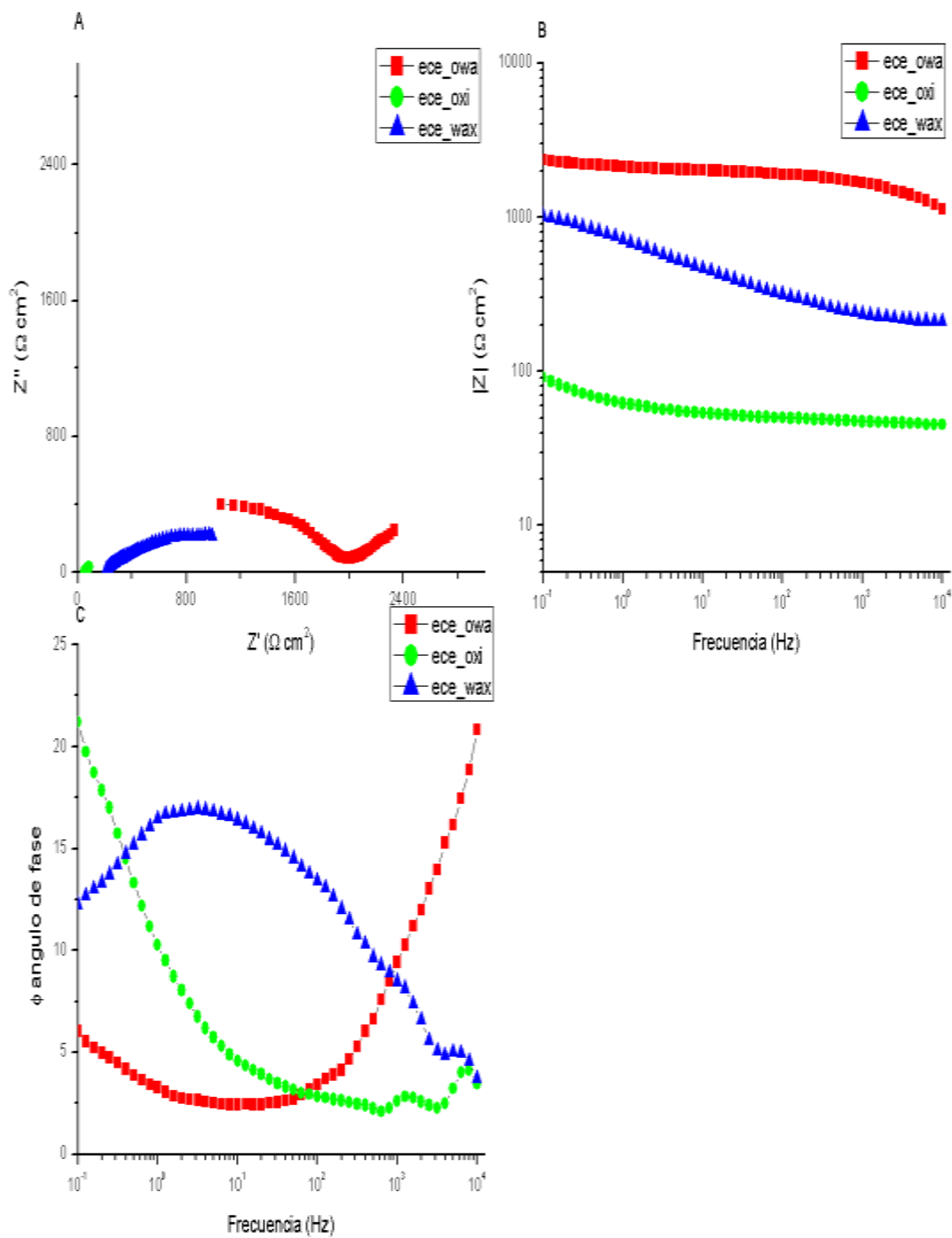


Figura 4.4.3.E Muestra A) Diagrama de Nyquist, B) Módulo de Impedancia y C) Angulo de fase a 168 horas de exposición al electrolito.

Al analizar la **Figura 4.4.3.D**, en el diagrama de Nyquist se observa que **ece_owa** intercepta el eje Z' por debajo de $1000 \Omega\text{cm}^2$, siendo este referente a la constante de tiempo encargada de describir el comportamiento del recubrimiento; posteriormente se incrementa hasta volver a interceptar cerca de los $2000 \Omega\text{cm}^2$ el diagrama de módulo de impedancia. La **Figura 4.4.3.C B**, para la misma probeta revela un comportamiento lineal casi constante en función de la frecuencia, con el mayor módulo de impedancia tanto para altas como bajas frecuencias. Del ángulo de fase, **Figura 4.4.3.C C** se observa que disminuye al mínimo aproximadamente en 10^2 Hz posteriormente se incrementa debido a las otras dos constantes de tiempo del sistema.

La probeta **ece_oxi** en su diagrama de Nyquist a 0 horas de exposición al electrolito, muestra la menor impedancia, siendo está muy pequeña. La gráfica de módulo de impedancia, describe un comportamiento similar al de **ece_owa**, sin embargo, el módulo de impedancia presenta un valor cercano a los $100 \Omega\text{cm}^2$. El ángulo de fase a altas frecuencias es pequeño en comparación con las otras probetas, posteriormente se incrementa en función de la frecuencia debido a las características del sistema.

Por otra parte, al observar el diagrama de Nyquist de la probeta **ece_wax** se observa que presenta la mayor resistencia del recubrimiento interceptando Z' cerca de los $3000 \Omega\text{cm}^2$, posteriormente se incrementa debido a la superposición de las otras constantes de tiempo. El módulo de impedancia muestra un comportamiento lineal, en función de la frecuencia, presentando el valor más alto de todas las probetas. El ángulo de fase decae hasta aproximadamente 10^2 Hz a altas frecuencias; este comportamiento del ángulo de fase es similar al del **ece_owa**. Después se observa la superposición de varias constantes de tiempo hasta que vuelve a incrementarse en función de la frecuencia.

Para 168 horas de exposición **Figura 4.4.3.E** se observa en la probeta **ece_owa** un aumento de la resistencia del sistema ya que la primer constante de tiempo corta el eje Z' en un valor aproximado a $2000 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente se muestra un incremento referente a la segunda constante de tiempo. El diagrama de Bode de módulo de impedancia, **Figura 4.4.3.E B**, muestra un comportamiento lineal manteniendo un valor aproximadamente constante siendo éste el módulo de impedancia mayor de todas las probetas tanto a altas como a bajas frecuencias. El diagrama de ángulo de fase, **Figura 4.4.3.E C**, muestra que a altas frecuencias presenta un ángulo de fase que decae en función de la frecuencia hasta 100 Hz y se mantiene constante debido a la superposición de varias constantes de tiempo que indican la existencia de una mayor cantidad de procesos.

La probeta **ece_oxi** revela en su diagrama de Nyquist un comportamiento similar al de 0 horas **Figura 4.4.3.D**, donde las propiedades resistivas-capacitivas son pobres. En la **Figura 4.4.3.E B**, se observa que el módulo de impedancia en función de la frecuencia es el más bajo comparándolo con las probetas **ece_owa** y **ece_wax**. El ángulo de fase muestra la superposición de varias constantes de tiempo a frecuencias superiores a los 100 Hz. A frecuencias inferiores a estas, se muestra la presencia de una constante de tiempo que genera el aumento del ángulo de fase.

Por otra parte, la probeta **ece_wax** que exhibía las mejores propiedades a las 0 horas de exposición, presenta para 168 horas, **Figura 4.4.3.E**, una disminución de sus propiedades protectoras. Del diagrama de Nyquist, se observa que el proceso relacionado con el recubrimiento termina cerca de $300 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente vuelve a incrementarse mostrando la existencia de otros procesos en el sistema. El diagrama de módulo de impedancia, muestra una tendencia lineal con una pendiente positiva que se incrementa a partir de los 10^3 Hz en función de la disminución de la frecuencia, hasta obtener una impedancia total del sistema de $1000 \Omega\text{cm}^2$. Del ángulo de fase, **Figura 4.4.3.D C**, se observa a altas frecuencias la existencia de dos constantes de tiempo y posteriormente se incrementa por debajo de los 10^3 Hz.

Los resultados obtenidos de la técnica de resistencia a polarización se muestran en la **Figura 4.4.3.F**.

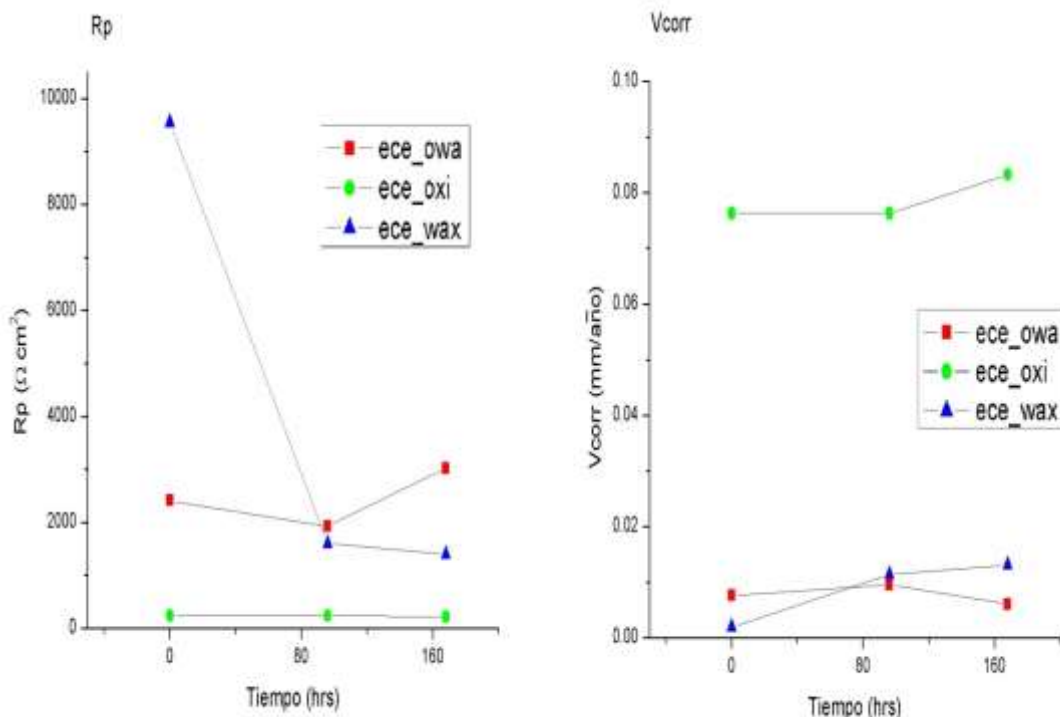


Figura 4.4.3.F Muestra el valor de la **Rp** y la velocidad de corrosión de las probetas **ece_owa**, **ece_oxi** y **ece_wax**.

Al analizar los resultados obtenidos de la **Figura 4.4.3.F** (izquierda), se observa que la probeta **ece_wax** presenta las mayores propiedades resistivas a las 0 horas de exposición al electrolito posteriormente decrece de forma drástica a las 96 horas y al cabo de 168 horas muestra la misma tendencia a disminuir. La probeta **ece_owa**, presenta una **Rp** que se encuentra entre 2000-4000 Ωcm^2 alcanzando su valor máximo a las 168 horas de exposición. La probeta **ece_oxi** revela el menor valor de **Rp** manteniendo una tendencia lineal en función del tiempo.

Para la velocidad de corrosión **Figura 4.4.3.F** (derecha), se observa que la probeta **ece_oxi** muestra la mayor velocidad de corrosión, manteniéndose constante durante las primeras 96 horas de exposición para posteriormente incrementarse al cabo de 168 horas de exposición. La probeta **ece_owa**, muestra un comportamiento lineal durante las primeras 96 horas, a partir, de esto, disminuye en función del tiempo. Por otra parte la probeta **ece_wax**, revela la menor velocidad de corrosión la cual se incrementa en función del tiempo, hasta ser superior a la de **ece_owa** a 168 horas de exposición.

A continuación, se hace la comparación de algunos resultados obtenidos de las series de tiempo a 0 horas de exposición, **Figura 4.4.3.G**, y la velocidad de corrosión obtenida por medio de **R_p**, **Figura 4.4.3.H**, para las probetas con iones cloruro y a las que les fueron extraídos el **70%** de iones cloruro.

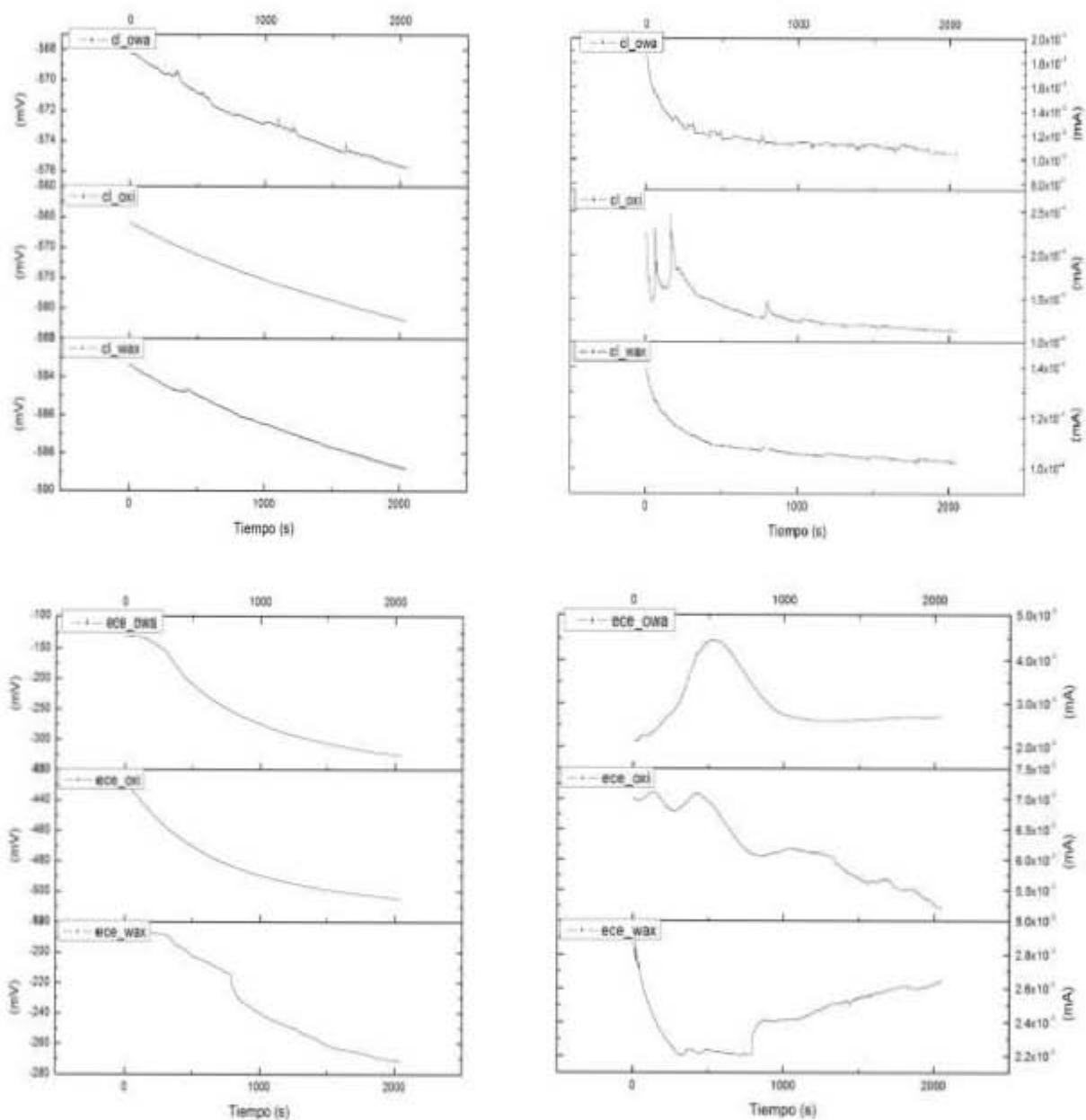


Figura 4.4.3.G Series de tiempo de potencial y corriente a 0 horas de exposición para las probetas que contienen iones cloruro (superior) y a las que se les realizo el proceso de extracción electrolítica de cloruros denominado como **ECE** por sus siglas en ingles (inferior).

Al comparar las series de tiempo **Figura 4.4.3.G** se observa que las probetas con **ECE** presentan diferentes tendencias a procesos ya sean anódicos o catódicos, sin embargo, los valores de potencial registrados indican una disminución en su actividad corrosiva al haberse extraído los iones cloruro; el flujo de corriente se encuentra en el orden de 10^{-3} mA. El flujo de corriente es de un orden mayor para las probetas con ECE, sin embargo, su potencial es más noble, lo que indica que el proceso de ECE ayuda a la estabilización de la superficie.

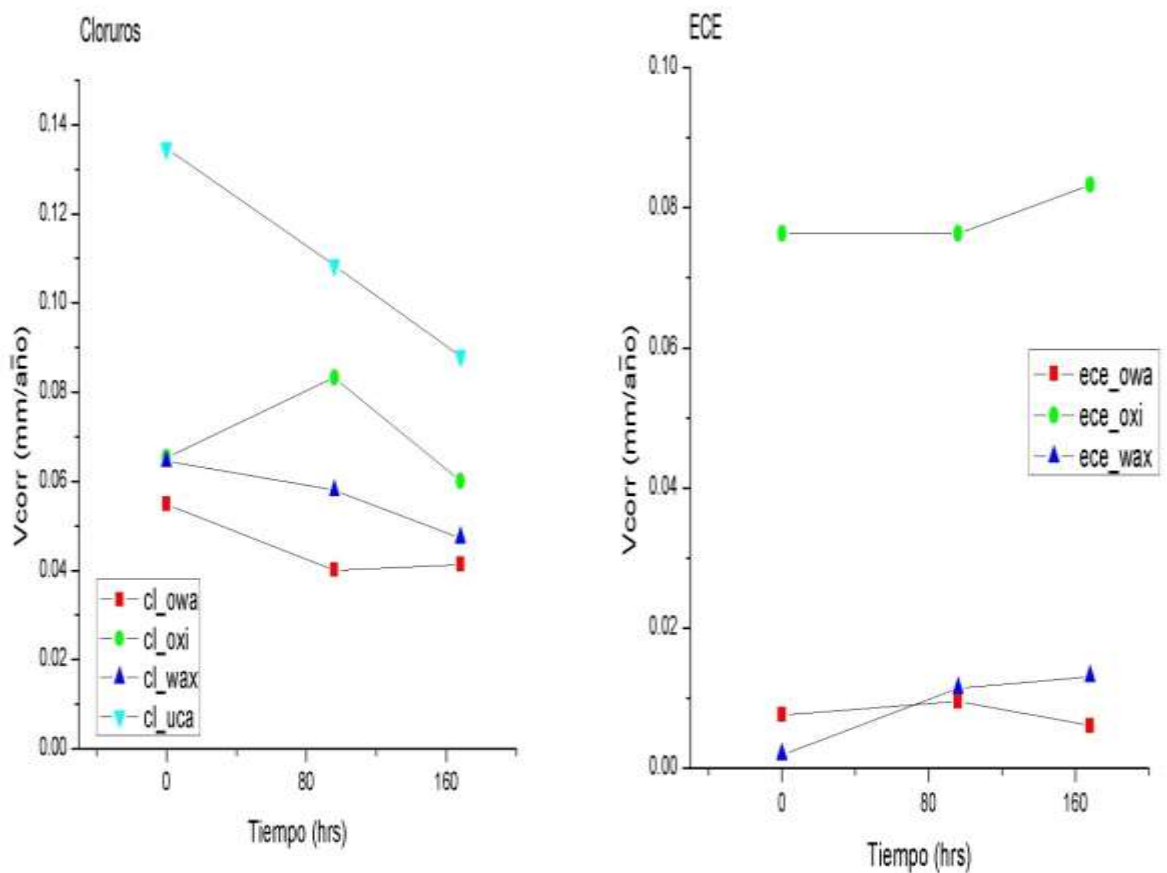


Figura 4.4.3.H Velocidad de corrosión por Rp en función del tiempo de las probetas con iones cloruros (izquierda) y a las que se les realizó **ECE** (derecha).

De **Figura 4.4.3.H**, se observa que para las probetas **ece_owa** y **ece_wax** la velocidad de corrosión disminuyó con la aplicación del proceso de ECE, sin embargo, la probeta **ece_oxi** muestra un ligero aumento de ésta, la cual se mantiene en el rango de la mostrada por la probeta **cl_oxi**.

Por tanto, los resultados obtenidos de las probetas a las que se les extrajeron iones cloruro permiten decir que el proceso de extracción de cloruros genera la disminución de los procesos corrosivos, propiciando una mayor estabilidad en el sistema. También se observa que los mejores resultados obtenidos de los recubrimientos, son proporcionados por las probetas **ece_owa** y **ece_wax**, por lo que éstos son los sistemas de protección aplicados al material histórico.

- **4.4.4 Material Histórico**

Se emplearon 4 probetas de material histórico, a dos de ellas se les realizó el proceso de extracción electrolítica de cloruros y se les aplicaron recubrimientos. Para comparar los resultados, se aplicaron los mismos recubrimientos a probetas que contienen la cantidad original de iones cloruro.

Para su caracterización se emplearon las mismas técnicas electroquímicas que se han mencionado hasta el momento.

Las probetas fueron catalogadas de la siguiente manera:

- ❖ **bc_owa**

Se refiere a la probeta que fue recubierta con Owatrol y contiene la cantidad original de iones cloruro.

- ❖ **bc_ece+owa**

A esta probeta se le realizó el proceso de extracción electroquímica de cloruros además de que le fue aplicado Owatrol como recubrimiento.

- ❖ **bc_wax**

Se refiere a la probeta que fue recubierta con Renaissance Wax y contiene la cantidad original de iones cloruro.

- ❖ **bc_ece+wax**

Es la probeta a la que se le aplicó Renaissance Wax y se le extrajeron iones cloruro por medio de **ECE**.

En la **Figura 4.4.4.A**, **Figura 4.4.B** y **Figura 4.4.C**, se muestran los resultados de la técnica de ruido electroquímico.

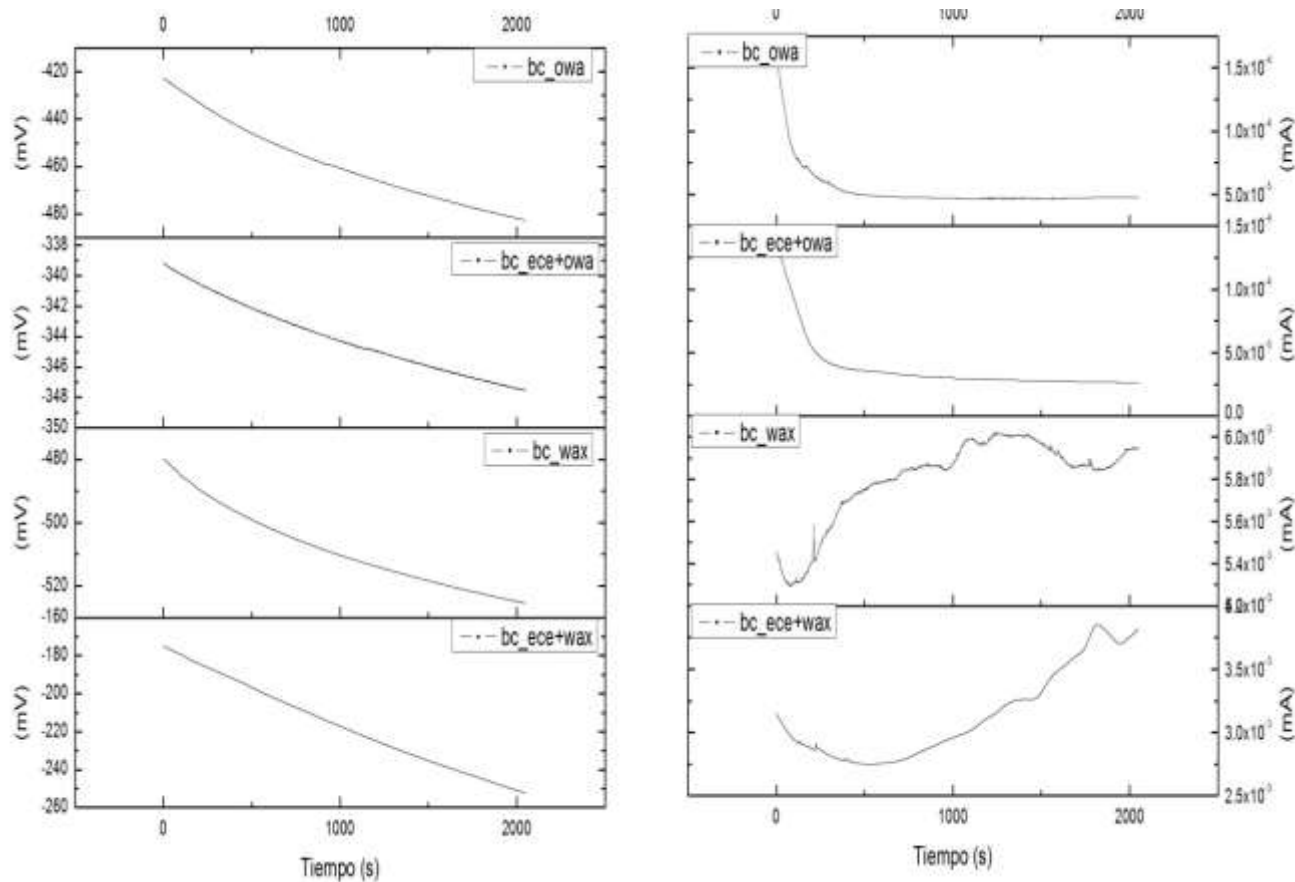


Figura 4.4.4.A Series de tiempo de potencial y corriente de las probetas de material histórico a 0 horas de exposición al electrolito.

En la **Figura 4.4.4.A**, se observa la respuesta en potencial y corriente de las probetas de material histórico. El comportamiento general es una pendiente negativa con una tendencia a procesos catódicos; la respuesta en corriente mostrada por cada probeta es diferente. La probeta **bc_owa**, revela una disminución en la corriente seguida por un comportamiento lineal casi constante en función del tiempo. La probeta **bc_ece+owa**, presenta un comportamiento similar a **bc_owa**, sin embargo, el flujo de corriente es menor además presenta valores de potencial más nobles (-340 mV) que su probeta homóloga con cloruros (-440 mV). La probeta **bc_wax**, revela un potencial de aproximadamente -500 mV además de un incremento de la corriente en función del tiempo, lo que indica la existencia de procesos corrosivos en la superficie. Por otra parte, para **bc_wax+ece**, se observa que la corriente disminuye durante

aproximadamente los primeros 1000 s manteniendo un comportamiento lineal, para posteriormente incrementarse a valores inferiores pero del rango mostrado por la probeta sin ECE; de igual forma la probeta a la que se le realizó la extracción es menos activa.

Para las 168 horas de exposición, se observa de la **Figura 4.4.4.B** que las probetas recubiertas con Owatrol, **bc_owa** y **bc_ece+owa**, presentan un comportamiento completamente diferente. La muestra **bc_owa** muestra una pendiente negativa, con una tendencia a procesos catódicos; la respuesta en corriente para la misma probeta revela un comportamiento lineal casi constante en función del tiempo, característico de fenómenos de corrosión homogénea.

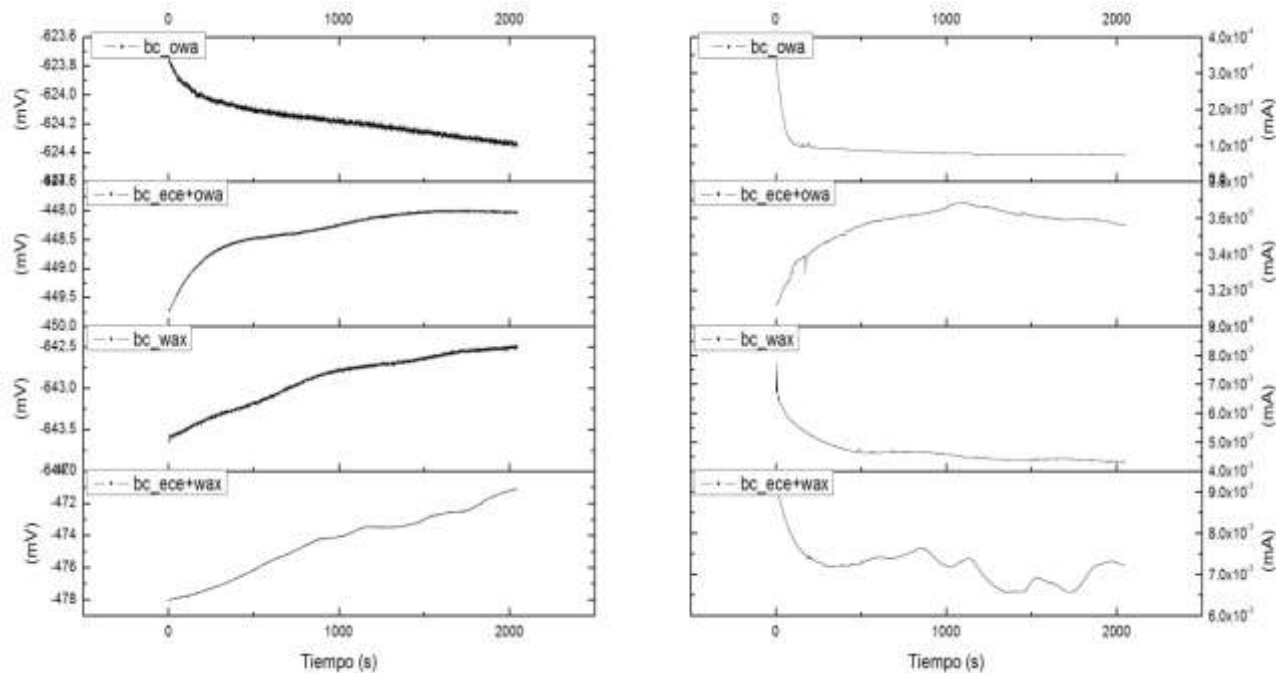


Figura 4.4.4.B Series de tiempo de potencial (izquierda) y corriente (derecha) de las probetas de material histórico a 168 horas de exposición al electrolito.

La probeta **bc_ece+owa**, muestra una tendencia a procesos anódicos denotada por la pendiente positiva en su respuesta de potencial, los valores obtenidos muestran un comportamiento más noble que para aquella sin ECE. De la respuesta en corriente, se observa de igual manera un incremento del flujo lo cual corrobora la formación de una superficie más activa, aunque con un intercambio de corriente menor que el llevado a cabo en la probeta **bc_owa**, corroborando el

hecho de que a pesar del tiempo de exposición la probeta con ECE es menos activa.

Para **bc_wax** en la **Figura 4.4.4.B** (izquierda), se observa una pendiente positiva y un comportamiento casi lineal en función del tiempo con valores muy negativos (≈ -643 mV); su respuesta en corriente presenta una disminución durante los primeros 500 s, posteriormente deja de mostrar variaciones abruptas en función del tiempo. Por último para la probeta **bc_ece+wax**, se observa de su respuesta en potencial una pendiente positiva y valores de aproximadamente -475 mV, lo que indica una superficie con una menor tendencia a la corrosión. La **Figura 4.4.4.B** (derecha), muestra la respuesta en corriente y de ésta se determina que existe una mayor cantidad de variaciones del flujo de corriente, además de que se encuentran en el orden de las probetas a las cuales no se les realizó el proceso de ECE.

También se obtuvo la resistencia al ruido y la velocidad de corrosión de las probetas de material histórico, **Figura 4.4.4.C**.

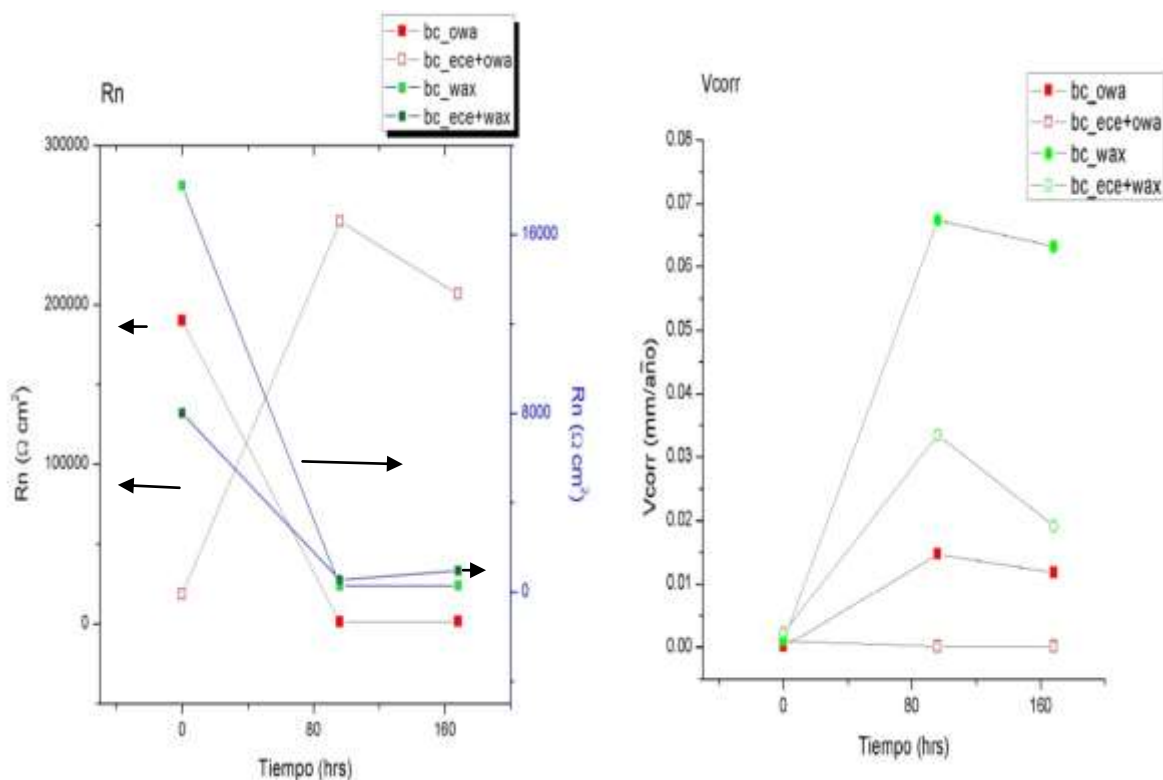


Figura 4.4.4.C Resultados de **Rn** (izquierda) y la velocidad de corrosión (derecha) obtenidas por medio de EN para las probetas de material histórico.

Las probetas recubiertas con Owatrol presentan los valores más altos de **Rn**, **Figura 4.4.4.C** (izquierda), aunque con comportamiento diferente. La probeta **bc_owa** a 0 horas muestra un alto valor de **Rn**, el cual disminuye drásticamente en función del tiempo; después de las 96 horas de exposición al electrolito la **Rn** se mantiene constante. La probeta **bc_ece+owa** muestra un valor bajo de **Rn**, el cual se incrementa hasta llegar a 96 horas y posteriormente disminuye, sin embargo, aún se mantiene en un valor alto de **Rn**.

Las probetas recubiertas con Renaissance Wax, muestran valores de **Rn** que se encuentra en distinto rango. La probeta **bc_wax** muestra una disminución durante las primeras 96 horas de exposición deteniéndose hasta un valor muy bajo. La probeta **bc_ece+wax**, muestra valores inferiores de **Rn** a los de **bc_wax** en función del tiempo.

Al analizar la velocidad de corrosión mostrada por las probetas, se observa de la **Figura 4.4.4.C** (derecha) que a 0 horas de exposición la velocidad de corrosión es similar para las 4 probetas, posteriormente se observa una diferencia en el comportamiento. La probeta **bc_ece+owa** muestra la menor velocidad de corrosión en función del tiempo, mientras que la probeta **bc_owa** tiene una mayor velocidad de corrosión. La probeta **bc_ece+wax** muestra una pendiente positiva hasta las 96 horas y posteriormente se encuentra un punto de inflexión, la velocidad de corrosión final se encuentra en un valor superior a la de **bc_owa**. Por último la probeta **bc_wax**, muestra una pendiente muy marcada que genera un incremento drástico de la velocidad de corrosión, posteriormente disminuye pero aun se encuentra en el mismo rango de valores.

Como conclusión de estos resultados, se puede resaltar que las probetas a las cuales se les realizó la extracción de cloruros son menos activas que aquellas a las que únicamente les fue aplicado algún recubrimiento.

Para que sea más adecuada la visualización de los resultados obtenidos de **EIS**, éstos se han dividido en función del recubrimiento empleado para su protección, Owatrol y Renaissance Wax. Los gráficos obtenidos se muestran en la **Figura 4.4.4.D**, **Figura 4.4.4.E**.

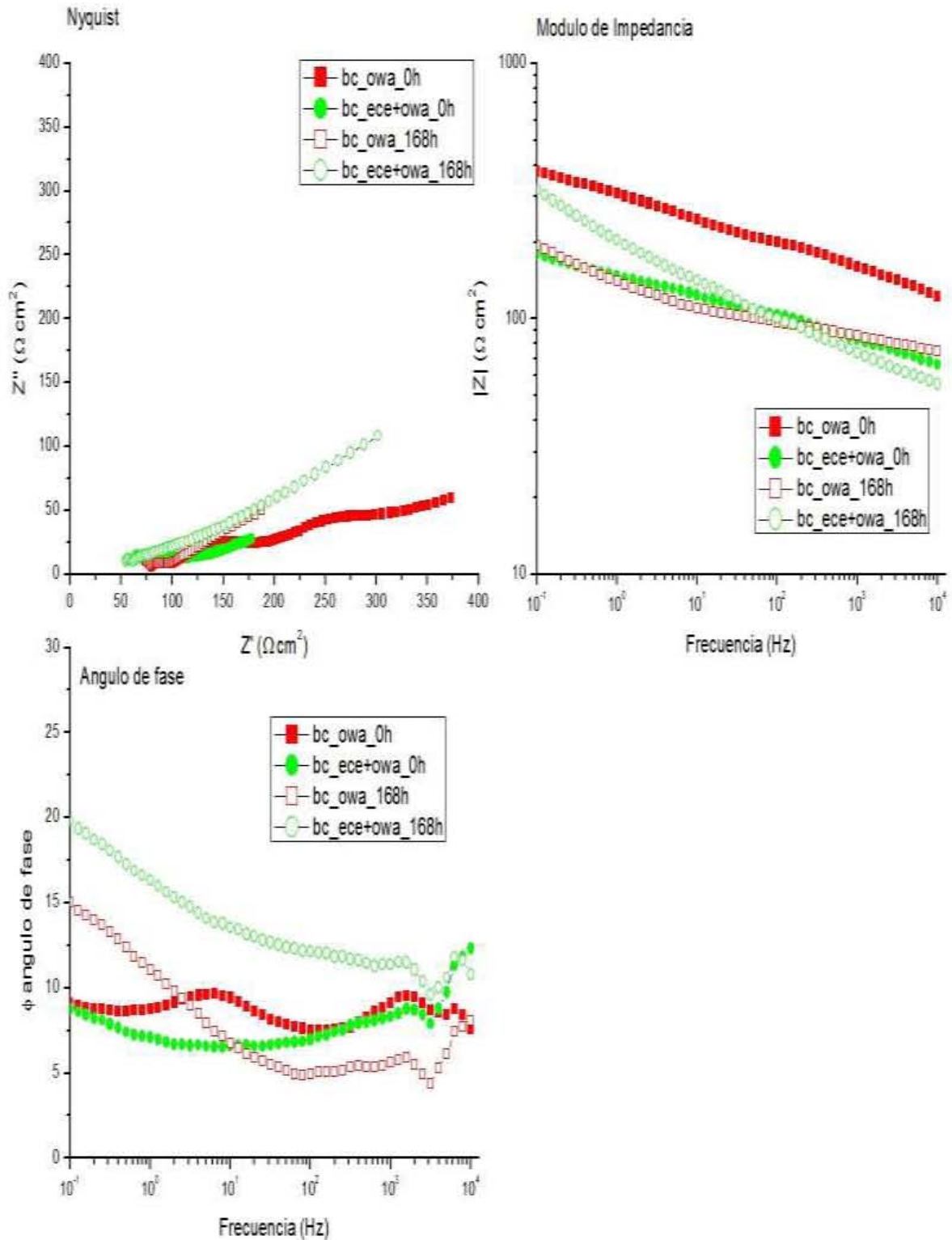


Figura 4.4.4.D Resultados de EIS para las probetas a las que se les aplico Owatrol con y sin extracción de cloruros a las 0 y 168 horas de exposición al agua de mar.

De la **Figura 4.4.4.D** en el diagrama de Nyquist, se observa el comportamiento diferente de las probetas, a 0 y 168 horas de exposición. De la probeta **bc_owa_0h**, se puede mencionar que intercepta el eje Z' en un valor inferior a $100 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente, se presenta la existencia de varios procesos que generan la superposición de constantes de tiempo, generando ese tipo de gráfica. Al analizar el módulo de impedancia, se observa una pendiente positiva en función de la frecuencia, presentando el valor más alto de todas las probetas. Del diagrama de ángulo de fase, se determina que a altas frecuencias existen dos constantes de tiempo, sin embargo, el ángulo mostrado es aproximado a 7.5° , el cual es un valor muy bajo en comparación con el mostrado por recubrimientos que ofrecen una mejor protección a la corrosión. Por debajo de 10^3 Hz se observa claramente la superposición de varios procesos en función de la frecuencia. Los resultados obtenidos de la misma probeta a 168 horas de exposición, se muestran bajo el nombre **bc_owa_168h**; en el diagrama de Nyquist se observa un comportamiento similar al mostrado a 0 horas de exposición, sin embargo, se observa una disminución de la resistencia a la corrosión. Del diagrama de módulo de impedancia se determina que presenta una tendencia lineal positiva con valores inferiores a los mostrados a 0 horas de exposición al agua de mar sintética. Al analizar el diagrama de ángulo de fase, se muestra una clara disminución de éste a altas frecuencias, posteriormente se incrementa y presenta un comportamiento lineal, hasta aproximadamente 10 Hz por debajo de frecuencias inferiores a ésta. Los resultados obtenidos, indican que el comportamiento de la probeta **bc_owa_0h** es similar para 0 y 168 horas de exposición al electrolito, sin embargo, las propiedades protectoras decaen y se presenta una mayor cantidad de procesos corrosivos al cabo de 168 horas.

Las probetas a las que se les realizó el proceso de **ECE** y además les fue aplicado **Owatrol** como recubrimiento, se catalogaron como **bc_ece+owa_0h** y **bc_ece+owa_168h**. Al analizar el diagrama de Nyquist para las 0 horas de exposición, se observa que la impedancia real inicia en el mismo rango de valores que para la probeta sin extracción. El módulo de impedancia revela ser menor al de la probeta **bc_owa_0h**, presentando una tendencia lineal en función de la frecuencia con una pendiente positiva. Del diagrama de Bode de ángulo de fase, se puede observar que a altas frecuencias se tiene un valor superior aproximado a 15° , posteriormente disminuye y durante una fracción del barrido en frecuencia se comporta de forma muy similar a **bc_owa_0h**; cerca de los

100 Hz disminuye, posteriormente, se incrementa convergiendo en un valor aproximado al de **bc_owa_0h** al final del experimento. Para la probeta a 168 horas de exposición **bc_ece+owa_168h** se observa en Nyquist que la resistencia del recubrimiento ha disminuido y la existencia de una pendiente aproximada a 45° , del módulo de impedancia, se puede decir que a altas frecuencias presenta un valor inferior al inicial. A frecuencias inferiores a 100 Hz se observa una pendiente lineal positiva la cual se mantiene hasta el término de la toma de datos. Del ángulo de fase se observa que se presenta un comportamiento similar al de **bc_ece+owa_0h**, hasta 10^3 Hz donde a frecuencias inferiores a ésta, aumenta presentando una tendencia lineal en función de la frecuencia, obteniendo el ángulo de fase más alto de todos los sistemas.

Al interpretar los resultados, se puede concluir en que las probetas a las que se les realizó **ECE**, presentan a 0 horas mayor resistencia a la corrosión, ya que a pesar de que el módulo de impedancia sea menor, se presenta una menor cantidad de procesos corrosivos. Al cabo de 168 horas de exposición, la resistencia del recubrimiento decae y se presenta una formación de productos de corrosión que generan el incremento tanto del módulo de impedancia como del ángulo de fase.

El otro sistema de protección aplicado fue la cera microcristalina (Renaissance Wax). Los resultados que se obtuvieron de esas probetas se muestran en la **Figura 4.4.4.E**.

Del diagrama de Nyquist en la **Figura 4.4.4.E** para la probeta **bc_wax_0h** se determina que la impedancia del recubrimiento es menor a $50 \Omega\text{cm}^2$; posteriormente, se presentan otros procesos generando una tendencia lineal positiva con una pendiente aproximada a 45° . Del módulo de impedancia, se observa un comportamiento lineal casi constante hasta valores de frecuencia inferiores a los 10 Hz. Al analizar el diagrama de ángulo de fase se determina la presencia de dos constantes de tiempo, en el rango de frecuencia comprendido entre 10^3 a las 10^2 Hz; se observa un comportamiento lineal casi constante, a bajas frecuencias la tendencia cambia a un incremento con un ángulo de aproximadamente 45° .

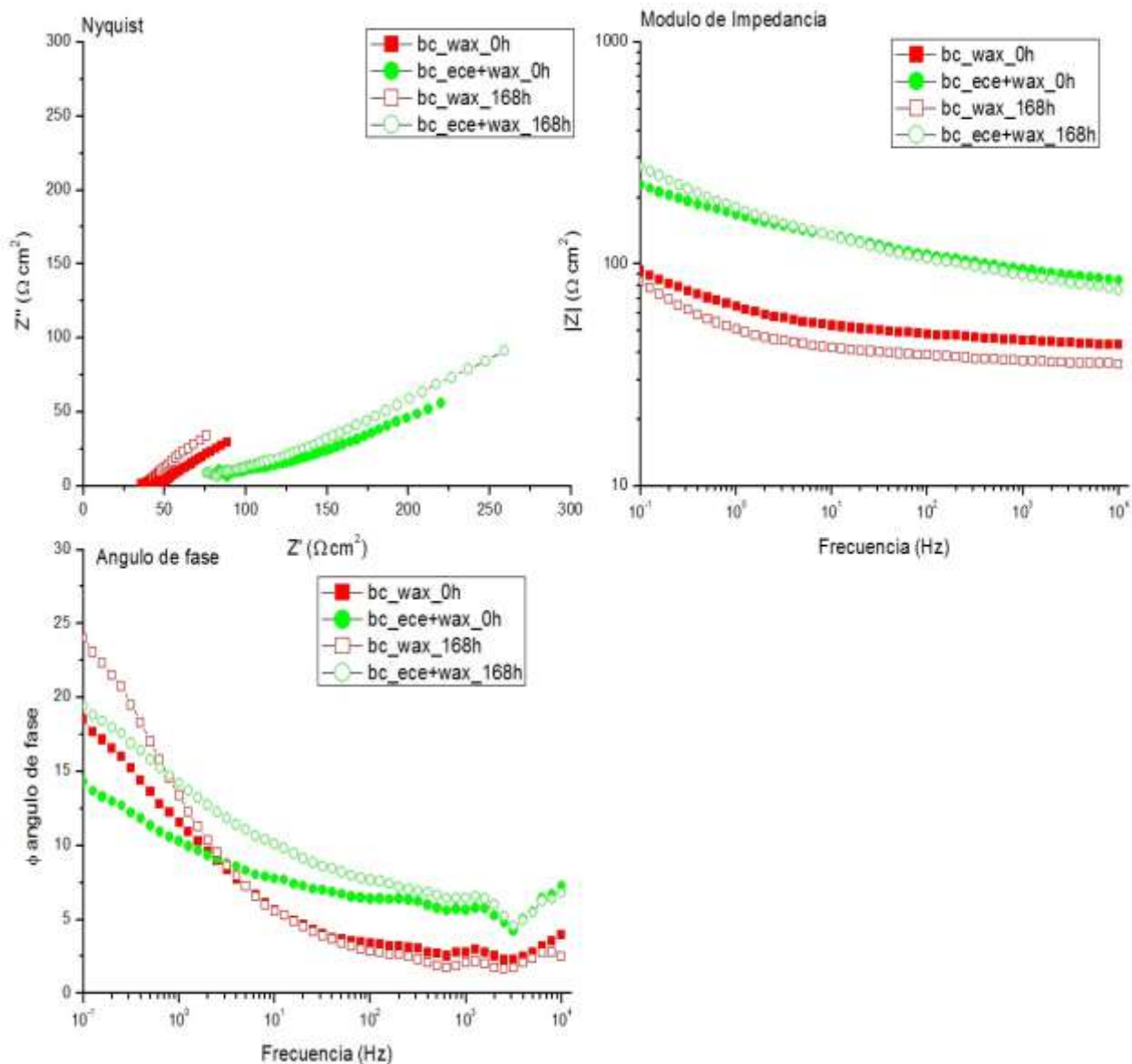


Figura 4.4.4.E Muestra los resultados de EIS para las probetas de material histórico a las que se les aplico cera microcristalina como recubrimiento, a 0 y 168 horas de exposición al agua de mar.

Al analizar los resultados de la misma probeta pero a 168 horas de exposición, **bc_wax_168h**, en el diagrama de Nyquist, se observa que las propiedades del recubrimiento han disminuido e intersecta el eje Z' en un valor inferior a $40 \Omega\text{cm}^2$, posteriormente, se observa la superposición de otras dos constantes de tiempo. El diagrama de módulo de impedancia revela un comportamiento similar al de 0 horas de exposición, por lo que la diferencia radica en que los valores son inferiores a altas frecuencias y el módulo de impedancia total del sistema

converge a un valor similar. Para el ángulo de fase, se observa que a altas frecuencias se presenta un valor inferior, sin embargo, rápidamente adquiere la misma tendencia que a 0 horas de exposición manteniéndose incluso en el mismo rango de valores; aproximadamente en 30 Hz, se muestra una pendiente abrupta, debida a los otros procesos, la cual se mantiene hasta el término de la prueba.

Por medio de los resultados obtenidos se determina que **bc_wax_0h** y **bc_wax_168h** presentan un comportamiento con la misma tendencia pero en diferente rango de valores.

A continuación se discutirán los resultados obtenidos de la probeta a la que se realizó la extracción de cloruros. Al analizar el diagrama de Nyquist para **bc_ece+wax_0h**, se observa que la primer constante de tiempo intercepta el eje Z' en un valor cercano a $90 \Omega\text{cm}^2$ (impedancia del recubrimiento); posteriormente se observa la superposición de varias constantes de tiempo. Para el módulo de impedancia, se observa un comportamiento lineal con una pendiente positiva en función de la frecuencia, con un mejor comportamiento del recubrimiento que a 168 horas de exposición. En el diagrama de ángulo de fase, se observa un ángulo aproximado a 10° el cual disminuye, claramente característico de una constante de tiempo. También se observa la superposición de varias de éstas en función de la frecuencia, generando un comportamiento lineal casi constante hasta 10 Hz e incrementándose en valores inferiores de frecuencia.

A 168 horas de exposición, la misma probeta exhibe el siguiente comportamiento: para el diagrama de Nyquist en la **Figura 4.4.4.E**, se observa que las propiedades del recubrimiento, se han visto degradadas y existe una mayor resistencia a la transferencia de carga. Del módulo de impedancia, se determina que la disminución de las propiedades protectoras del recubrimiento no han sido tan marcadas, la tendencia mostrada, es similar al comportamiento a 0 horas de exposición, únicamente con una modificación en la pendiente que genera una impedancia total del sistema mayor que la de **bc_ece+wax**. Por último, al observar el ángulo de fase se determina que a frecuencias superiores a los 100 Hz el comportamiento es similar, sin embargo, al disminuir de ese valor de frecuencias, se muestra una pendiente positiva en función de la frecuencia, lo que genera un incremento del ángulo de fase hasta un valor inferior al mostrado por la probeta **bc_wax_168h**, lo que indica el incremento de la resistencia de

transferencia de carga, que se traduce en una disminución de la actividad corrosiva de la probeta.

Como conclusión se determina que las probetas a las cuales se les realizó el proceso de extracción de cloruros presentan una mayor resistencia a la corrosión que aquellas a las que únicamente se les aplicó algún recubrimiento, siendo mayor la resistencia a la corrosión de la probeta con cera microcristalina **Renaissance Wax**.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización, **Figura 4.4.4.F**.

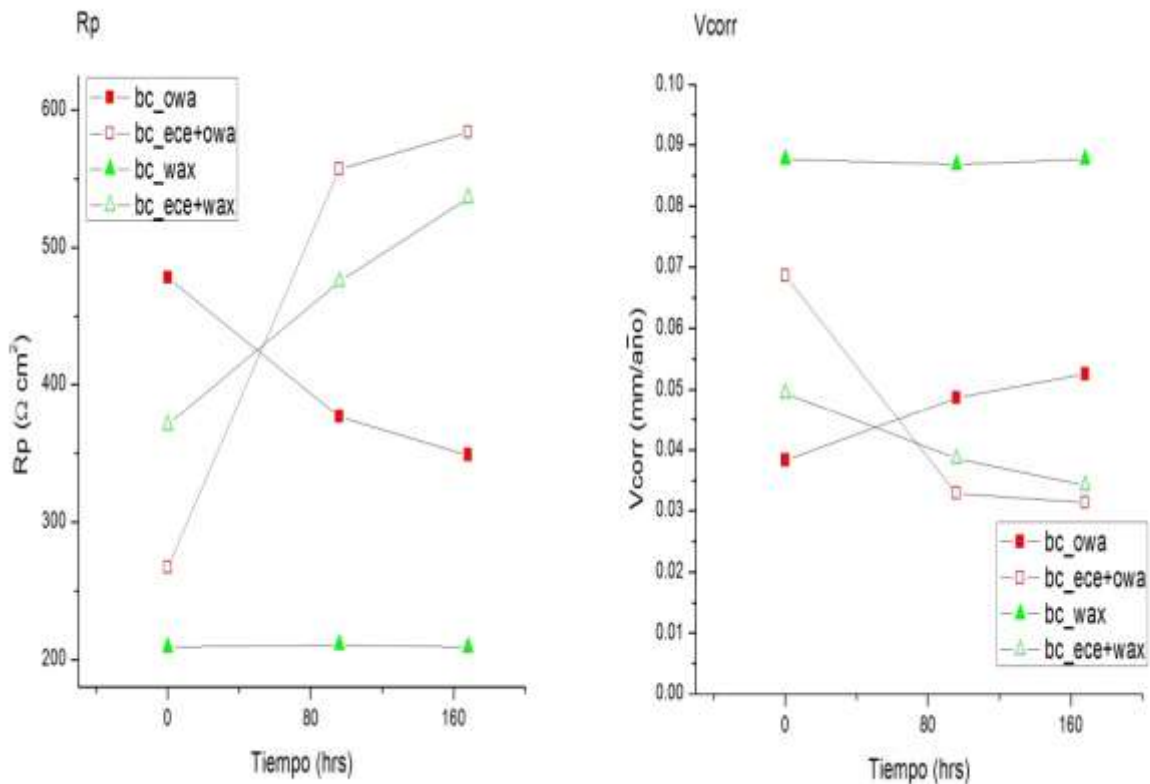


Figura 4.4.4.F Muestra el comportamiento de **Rp** (izquierda) y la velocidad de corrosión (derecha) en función del tiempo de exposición al agua de mar para las probetas de material histórico.

Con base en los resultados de la **Figura 4.4.4.F** (izquierda), es posible determinar que la probeta **bc_owa** presenta a 0 horas de exposición una alta resistencia la cual decrece en función del tiempo de exposición alcanzando su mínimo a 168 horas de exposición. Por otra parte **bc_ece+owa**, muestra una resistencia inferior

a los $300 \Omega\text{cm}^2$, la cual tiene una pendiente positiva en función del tiempo de exposición al electrolito. La probeta **bc_wax** muestra un comportamiento lineal proporcional en función del tiempo; por último, la probeta **bc_ece+wax** muestra un comportamiento similar el de la otra probeta a la que se le extrajeron cloruros, revelando una tendencia a ser un sistema más resistivo en función del tiempo de exposición al electrolito, aunque al cabo de 168 horas se presentó un valor de R_p inferior al de **bc_ece+owa**. Al analizar la velocidad de corrosión de **Figura 4.4.4.F** (derecha), se observa que **bc_owa** a 0 horas revela una velocidad de aproximadamente 0.04 mm/año la cual se incrementa en función del tiempo hasta un valor cercano a 0.05 mm/año. La probeta **bc_ece+owa**, muestra una disminución drástica de la velocidad de corrosión durante las primeras 96 horas, posteriormente mantiene un comportamiento lineal casi constante. Por otra parte para **bc_wax**, se observa que la velocidad de corrosión es la más alta de todos los sistemas, además de que se mantiene casi constante a lo largo de toda la prueba. Al analizar la probeta **bc_ece+wax**, se determina un comportamiento lineal con una pendiente negativa en función del tiempo de exposición.

De los resultados obtenidos por medio de la **Figura 4.4.4.F**, se puede decir que para 0 horas de exposición la velocidad de corrosión obtenida por medio de la técnica de **R_p** es mayor para las probetas con **ECE** que para la únicamente recubierta con Owatrol, **bc_owa**, sin embargo, a 168 horas de exposición las probetas a las que se les extrajeron cloruros presentan la menor velocidad de corrosión y tienden a converger en un valor similar.

Por medio de los resultados obtenidos, se puede concluir que las probetas a las que se les realizó el proceso de extracción electroquímica de cloruros son más estables que aquellas a las que únicamente les fue aplicado un sistema de protección.

- **4.5 Circuitos equivalentes [40]**

Los resultados obtenidos de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, pueden modelarse y ajustarse por medio del empleo de circuitos eléctricos equivalentes (**CEE**), los cuales emiten una señal de respuesta similar a la obtenida del sistema electroquímico. Esto permite obtener datos precisos de los valores de los componentes eléctricos que intervienen en los diferentes procesos del sistema.

- **4.5.1 Material Histórico**

Se empleó el circuito mostrado en la **Figura 4.5.1.A**, para modelar el sistema electroquímico referente a las probetas de la bala de cañón, de donde: **Relect**: Resistencia del electrolito, **Coxi**: Capacitancia de la capa de productos de corrosión, **Roxi**: Resistencia de la capa de productos de corrosión, **Cdl**: Capacitancia de la doble capa, **Rtc**: Resistencia a la transferencia de carga.

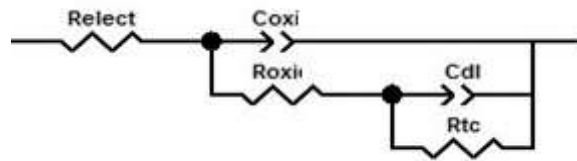


Figura 4.5.1.A Circuito equivalente empleado para simular el comportamiento del material histórico.

En las siguientes imágenes se muestran los resultados obtenidos del circuito equivalente para el material histórico.

De la **Figura 4.5.1.B** se puede decir que de la constante de tiempo relacionada con los óxidos, **Coxi** y **Roxi**, el comportamiento es ascendente para la capacitancia, mientras que es decreciente para la resistencia de óxidos, estos comportamientos guardan relación entre ellos, ya que quiere decir que los óxidos al absorber mayor cantidad de agua, la resistencia de los óxidos disminuye permitiendo lugar a un incremento en la transferencia de carga. La **Cdl** se relaciona con la superficie activa donde tiene lugar el proceso de corrosión. Se observa en la misma Figura que ésta disminuye en función del tiempo de exposición al electrolito. Por último, la **Rtc** disminuye rápidamente y se incrementa después de 96 horas de exposición al agua de mar. De los resultados anteriores se puede concluir que la capa de óxidos presente en la probeta no muestran propiedades protectoras para esta, además de ser porosos y permitir la entrada del electrolito; por otra parte,

se observa que la velocidad de corrosión, la cual es inversamente proporcional a la **Rtc**, aumenta y posteriormente disminuye en función del tiempo de exposición.

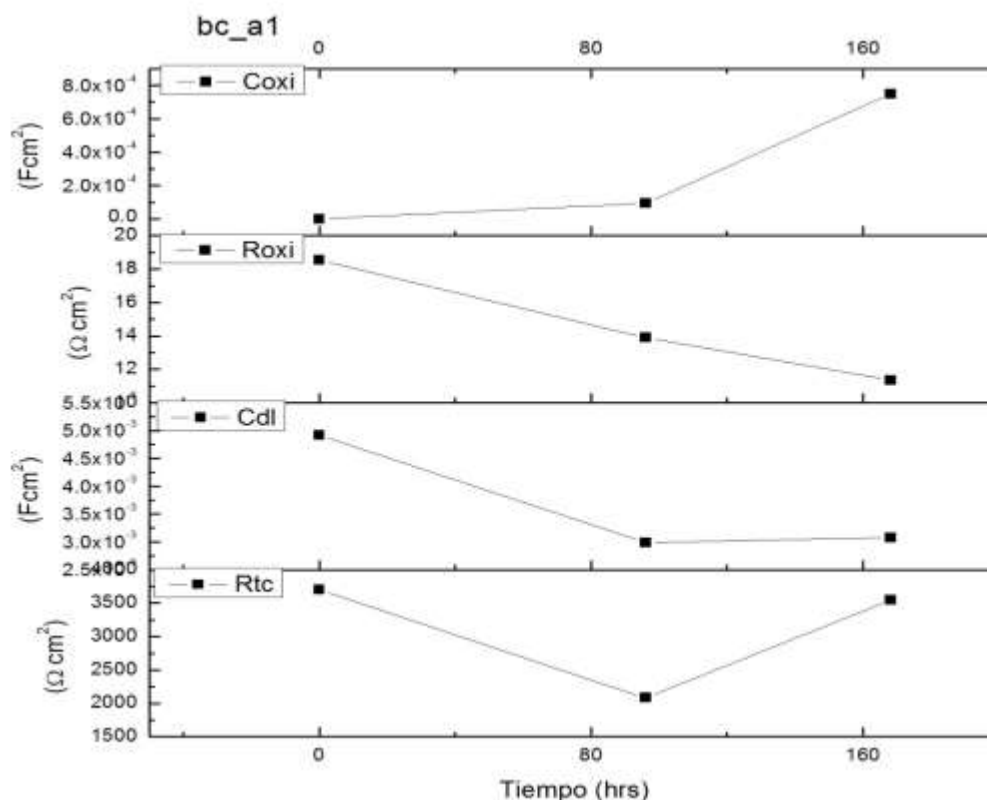


Figura 4.5.1.B Resultados obtenidos para la probeta **bc_a1**.

Al observar la **Figura 4.5.1.C**, se determina que la capa de óxido se mantiene estable durante las primeras horas del experimento ya que la **Coxi** y **Roxi** permanecen constantes. Al cabo de 168 horas, revelan la entrada del electrolito en la capa de productos de corrosión.

La **Cdl** muestra el incremento de la superficie activa, mientras que la **Rtc** disminuye indicando que los procesos corrosivos se dan con mayor facilidad, posteriormente se incrementa, lo cual disminuye la velocidad de corrosión del sistema.

De los resultados obtenidos se concluye que los óxidos presentes en la probeta son más estables, mas no ofrecen una protección al sistema, ya que la **Rtc** disminuye en vez de incrementarse en función del tiempo.

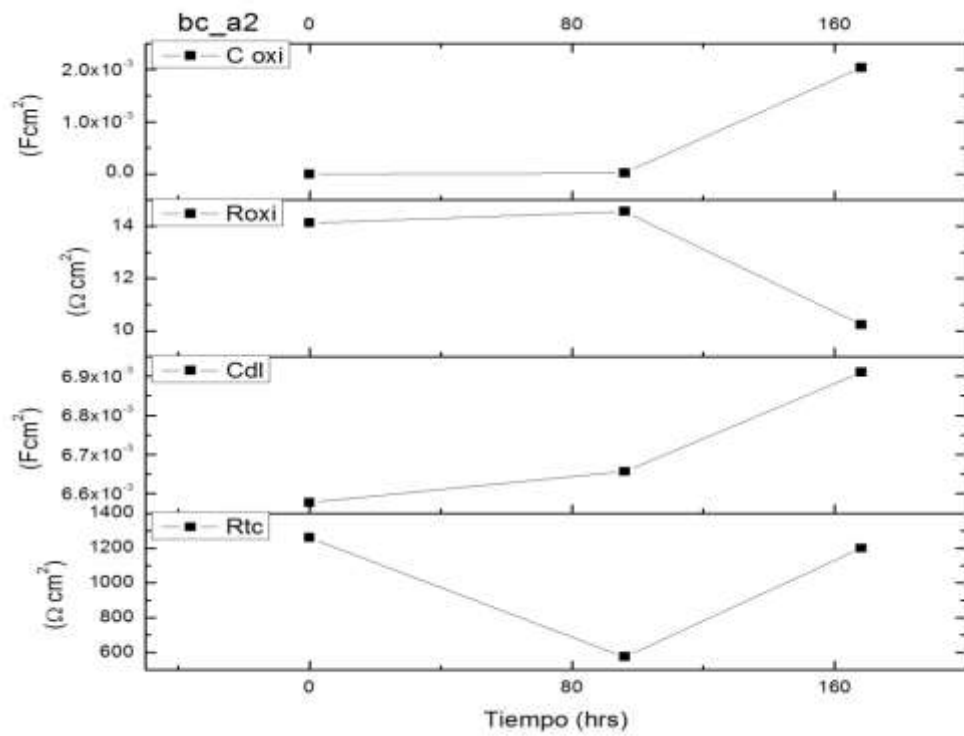


Figura 4.5.1.C Resultados obtenidos para la probeta **bc_a2**.

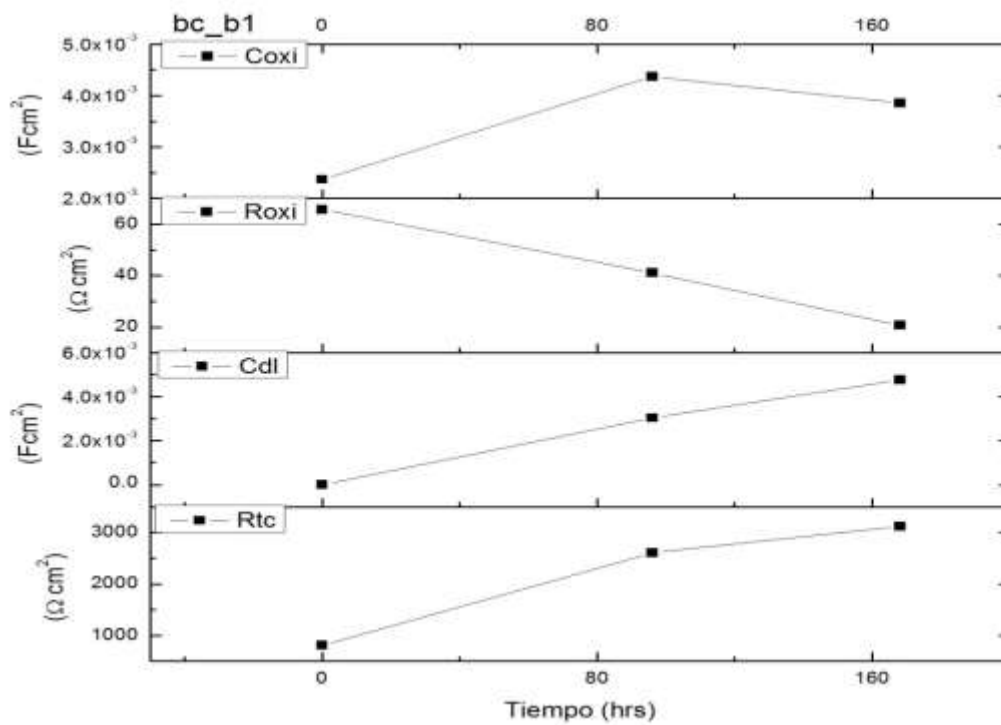


Figura 4.5.1.D Resultados obtenidos para la probeta **bc_b1**.

Para la probeta **bc_b1**, **Figura 4.5.1.D**, se observa que la capacitancia de los óxidos se incrementa y en conjunto la **Roxi** revelan una notable porosidad de los productos de corrosión. La **Cdl** revela un incremento constante de la superficie activa en la probeta, por último, la **Rtc** aumenta en función del tiempo de exposición, lo que indica una disminución de la velocidad de corrosión del sistema.

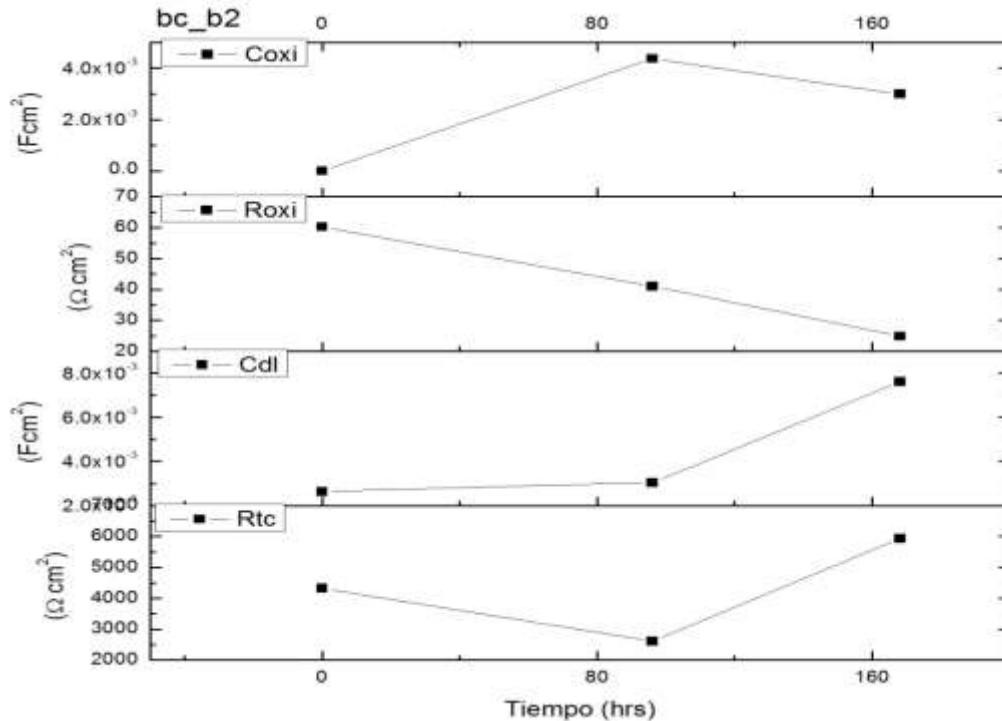


Figura 4.5.1.E Resultados obtenidos para la probeta **bc_b2**.

De la Figura anterior, **4.5.1.E**, se puede decir que el electrolito ingresa rápidamente en la capa de productos de corrosión. También se observa, que la superficie activa se mantiene constante durante las primeras 96 horas de exposición y posteriormente se incrementa. La velocidad de corrosión (inversamente proporcional a la **Rtc**), aumenta durante la primera etapa del experimento y al cabo de 168 horas disminuye con un valor inferior al inicial.

Como conclusión de las probetas **bc_b1** y **bc_b2**, se determina que los óxidos son porosos, permiten el rápido ingreso del electrolito, sin embargo, la resistencia a la transferencia de carga aumenta en función del tiempo de exposición, incrementado así la resistencia a la corrosión del sistema, en general se encuentra en el orden de 2000 ohm-cm².

- **4.5.2 Probeta blanco**

El circuito equivalente, que también se empleó como modelo para la interpretación de los resultados obtenidos por la técnica de **EIS**, se muestra en la **Figura 4.5.1.A**.

Se ha considerado la existencia de productos de corrosión, ya que la probeta al ser expuesta al agua de mar durante la prueba, genera herrumbre en el lugar de exposición al electrolito.

Los resultados obtenidos de su comportamiento en función del tiempo se muestran en la **Figura 4.5.2.A**.

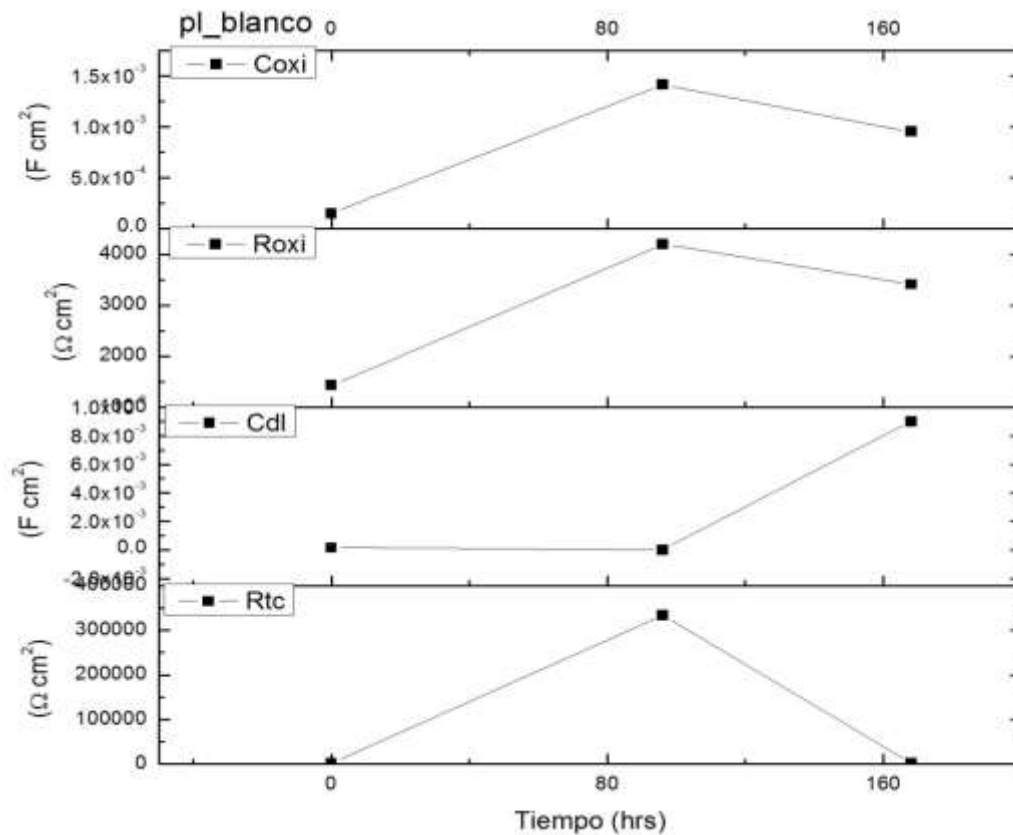


Figura 4.5.2.A Resultados obtenidos para la probeta blanco.

Al observar la **Figura 4.5.2.A**, se determina de **Roxi** que se presenta la formación de una capa de óxidos, la cual permite el ingreso del electrolito, aumentando así la capacitancia **Coxi** durante las primeras 96 horas; al término de éstas, se presenta el rápido ingreso del electrolito en la capa de óxidos, la superficie activa se mantiene constante durante 96

horas, posteriormente se incrementa debido al ingreso del electrolito en la capa de productos de corrosión. Por último se observa, que la resistencia la transferencia de carga se incrementa y posteriormente disminuye facilitando así los procesos corrosivos.

Por medio de los resultados obtenidos se puede concluir que en la probeta blanco, durante las primeras 96 horas se forma una capa de productos de corrosión que pasivan la superficie del metal, sin embargo, no son estables y al cabo de 168 horas las propiedades protectoras han disminuido por completo, por otra parte, la R_{tc} de la probeta blanco es muy alta, alrededor de $200,000 \text{ ohm-cm}^2$, en comparación con el valor obtenido por la probetas de material histórico.

• **4.5.3 Probetas precorroídas**

A continuación se muestran los resultados obtenidos del circuito equivalente, **Figura 4.5.1.A**, por medio del cual se modeló el comportamiento de las probetas precorroídas con agua de mar. En las siguientes imágenes se muestran los resultados obtenidos del circuito equivalente.

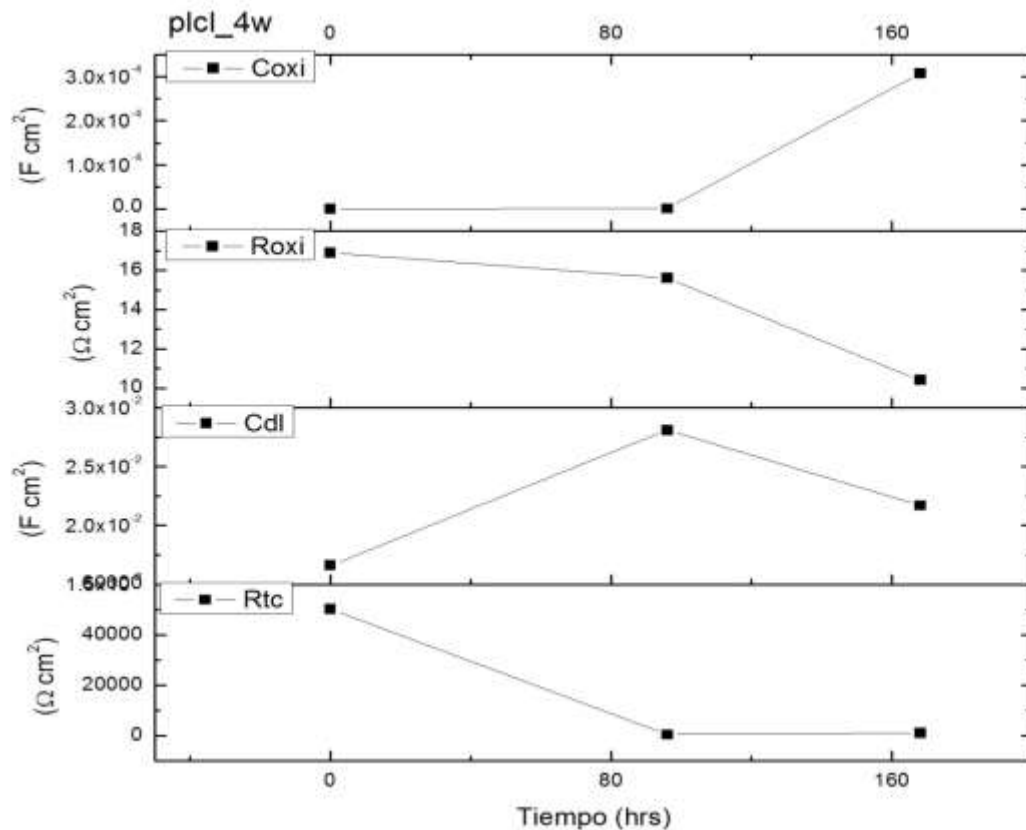


Figura 4.5.3.A Resultados para la probeta con 4 semanas de exposición al agua de mar.

De la **Figura 4.5.3.A**, se determina que durante las primeras 96 horas la capacitancia de los óxidos permanece constante. También se observa, que el ingreso del electrolito a la capa de óxidos se presenta con un efecto menor ya que el valor de **Roxi** permanece casi constante. Por otra parte, se observa un incremento constante de la superficie activa y la disminución de la resistencia a la corrosión. Al cabo de 168 horas, se observa notoriamente el efecto de la absorción del agua de mar en los productos de corrosión, evidenciado por la marcada pendiente de **Roxi** y el incremento del valor de la capacitancia. También se observa la disminución de **Cdl**, que repercute en una velocidad de corrosión constante y menor. Se observa, que la **Rtc** ahora es del orden de 20,000 ohm-cm², mientras que para la probeta blanco el orden era de 200,000 ohm-cm², por lo tanto se observa que la resistencia a la transferencia de carga disminuye en función del tiempo de exposición al agua de mar.

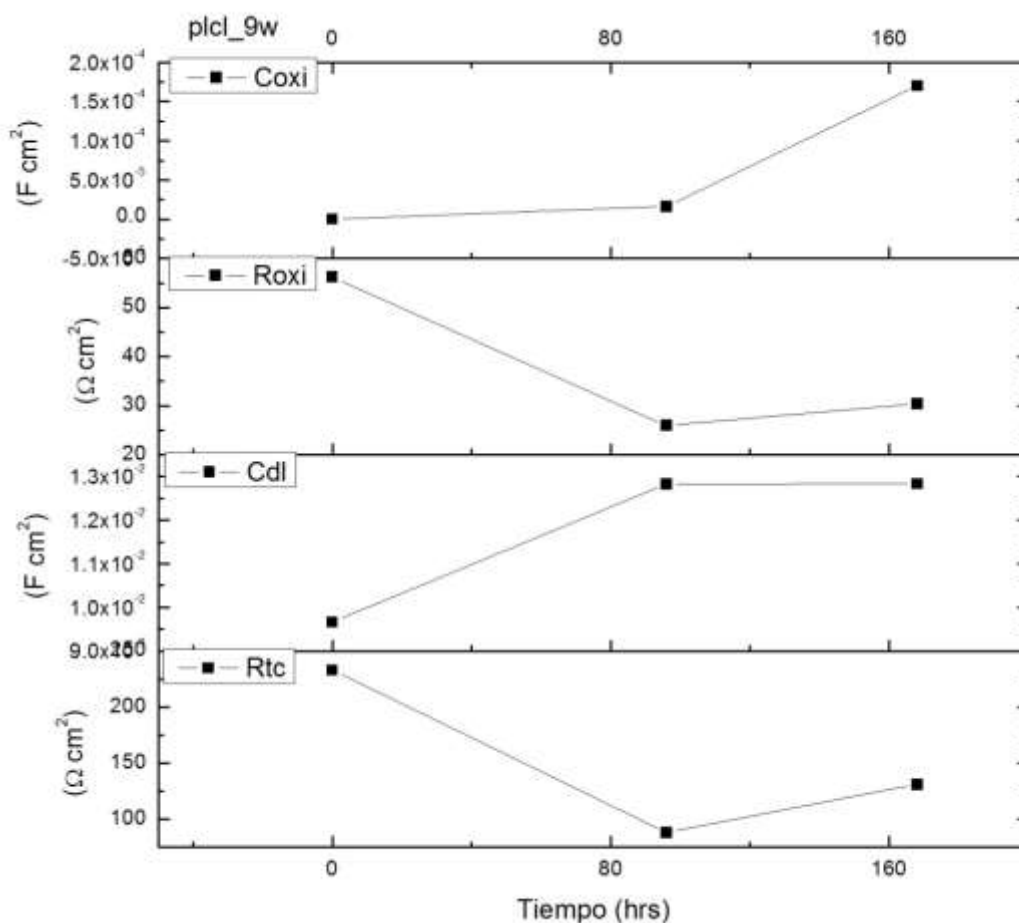


Figura 4.5.3.B Resultados del circuito equivalente para la probeta con 9 semanas de exposición al agua de mar.

La **Figura 4.5.3.B** revela un rápido ingreso del electrolito en la capa de óxidos, corroborado por el incremento de la capacitancia **Coxi**, por otra parte también se observa un aumento en la superficie activa, la cual se mantiene constante después de 96 horas. La **Rtc** disminuye en función del tiempo de exposición y posteriormente se incrementa disminuyendo así la velocidad de corrosión del sistema, la cual obtuvo su máximo en el momento en que la **Rtc** fue mínima justo a las 96 horas de exposición, por otra parte, se observa que la resistencia ha disminuido considerablemente en comparación con 4 semanas de exposición ya que ahora es del orden de 100 ohm-cm².

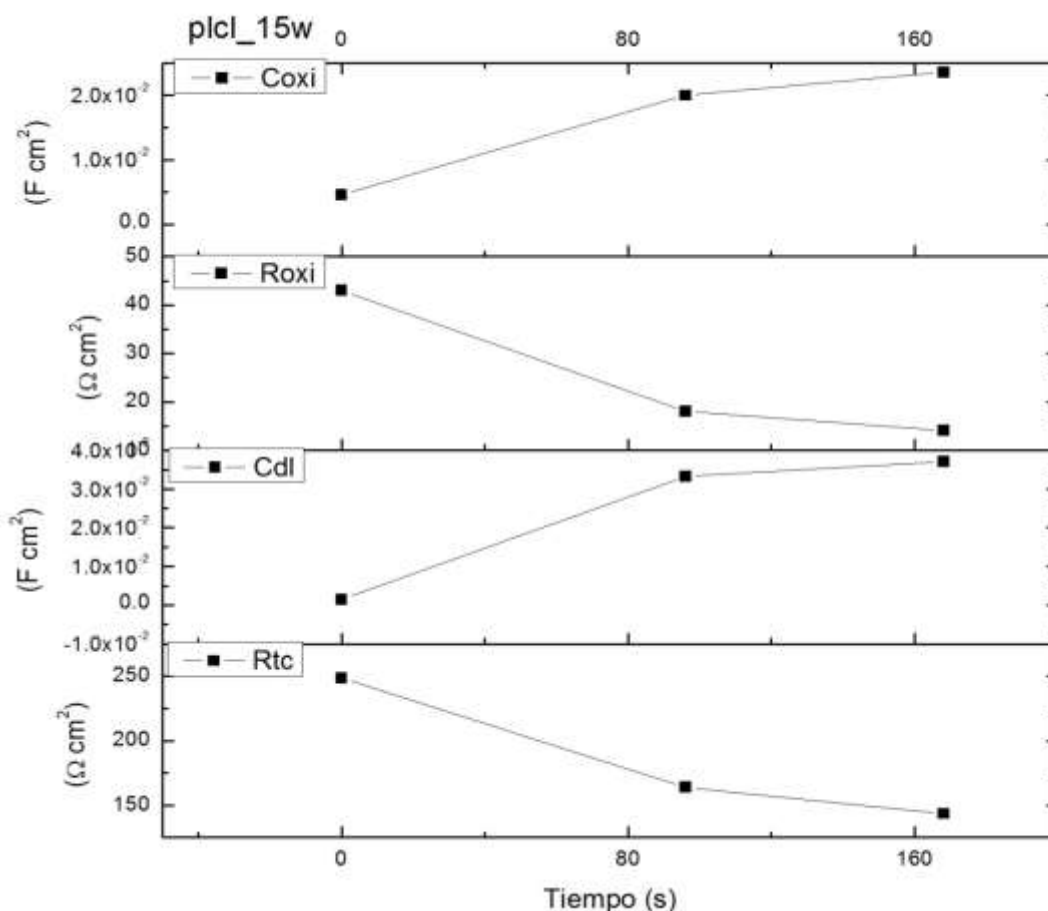


Figura 4.5.3.C Resultados del circuito equivalente para la probeta con 15 semanas de exposición al agua de mar.

En la Figura anterior, se observa el ingreso del electrolito a la capa de óxidos determinado por la pendiente de la **Roxi** y el incremento de la **Coxi**. También se presenta el incremento de la superficie activa, denotado por la **Cdl**, y la disminución de la resistencia a la transferencia de carga, lo cual indica la degradación continua de la capa de óxidos y la baja resistencia a la corrosión del sistema, la **Rtc** se mantiene en un valor aproximado de

200 ohm-cm², este valor permanece desde las 9 semanas de exposición al agua de mar, lo cual indica que al cabo de 15 semanas de exposición la resistencia a la transferencia de carga se mantiene constante en un valor muy bajo, lo que permite que los procesos corrosivos se vean facilitados.

Como conclusión de los resultados obtenidos de las probetas expuestas a agua de mar, se determina que los óxidos permiten el ingreso del electrolito, generando también, un incremento en la superficie que presenta fenómenos corrosivos y el decremento de la resistencia a la corrosión del sistema en función del tiempo de exposición al electrolito, el sistema más resistivo es claramente el mostrado por la probeta blanco (aprox. 200,000 ohm-cm²), mientras que a las 4 semanas de exposición ha disminuido a 20,000 ohm-cm², y al cabo de 9 semanas y 15 semanas se encuentra en 200 ohm-cm², de esto se observa como la **R_{tc}** disminuye drásticamente en función de las semanas de exposición al agua de mar.

- **4.5.4 Sistemas de Protección**

En la siguiente **Figura 4.5.4.A** se muestra el circuito equivalente empleado para el modelado de los resultados obtenidos de EIS en las diferentes probetas a la cuales se les aplicaron recubrimientos.

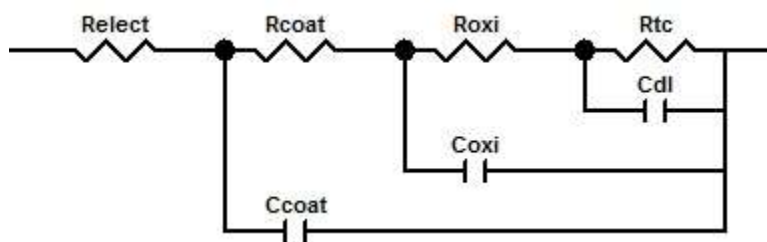


Figura 4.5.4.A Muestra el circuito empleado para las probetas con recubrimiento.

De donde:

Relect: Resistencia del electrolito, **Rcoat:** Resistencia del recubrimiento, **Ccoat:** Capacitancia del recubrimiento, **Roxi:** Resistencia de los productos de corrosión, **Coxi:** Capacitancia de los productos de corrosión, **Rtc:** Resistencia a la transferencia de carga, **Cdl:** Capacitancia de la doble capa.

- 4.5.4.1 Probeta blanco

Los resultados de la probeta blanco recubierta con Owatrol (**bl_owa**), se muestran en la **Figura 4.5.4.1.A**. De los valores obtenidos por **Rcoat**, se puede decir que el efecto del electrolito en la capa de recubrimiento es mayor durante las primeras 96 horas y como es de esperarse, la resistencia disminuye en función del tiempo de exposición ($\approx 100,000$ ohm-cm²), **Ccoat** muestra un incremento en la capacitancia, lo cual corrobora lo dicho con anterioridad. De la capa de óxidos, se observa que ésta no presenta propiedades protectoras ya que decrece rápidamente con el tiempo. La capacitancia se incrementa durante las primeras 96 horas, al cabo de 168 horas se mantiene constante; por último se observa un incremento en la superficie activa denotada por **Cdl**. También, la disminución de la resistencia de transferencia de carga en función del tiempo de exposición. La **Rtc** se encuentra en el orden de 1×10^5 ohm-cm².

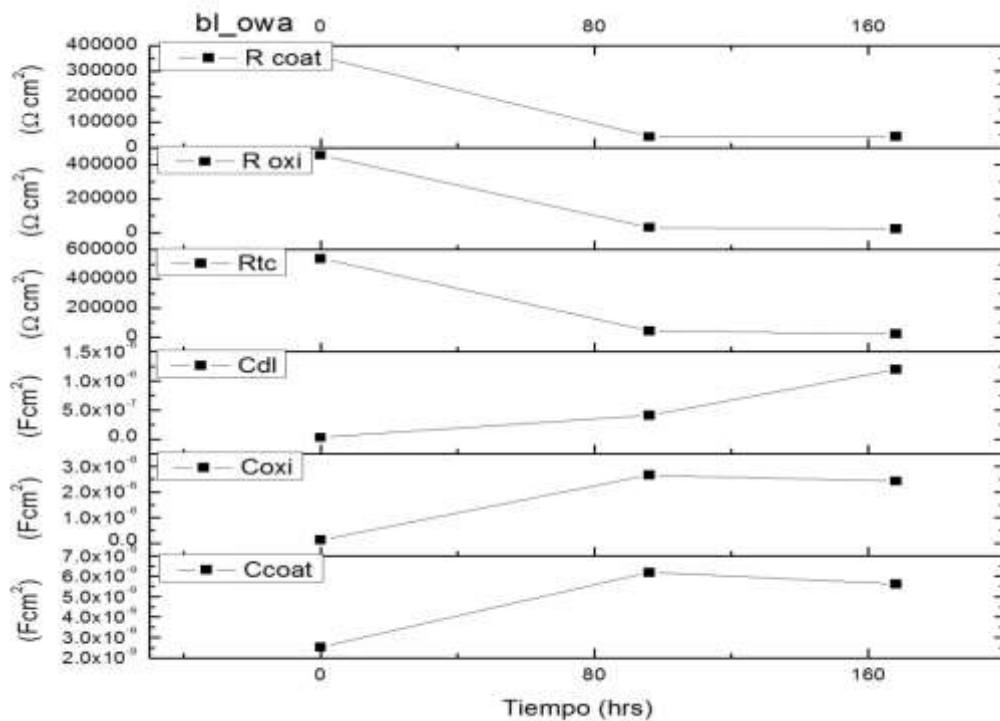


Figura 4.5.4.1.A Resultados obtenidos para la probeta blanco recubierta con Owatrol.

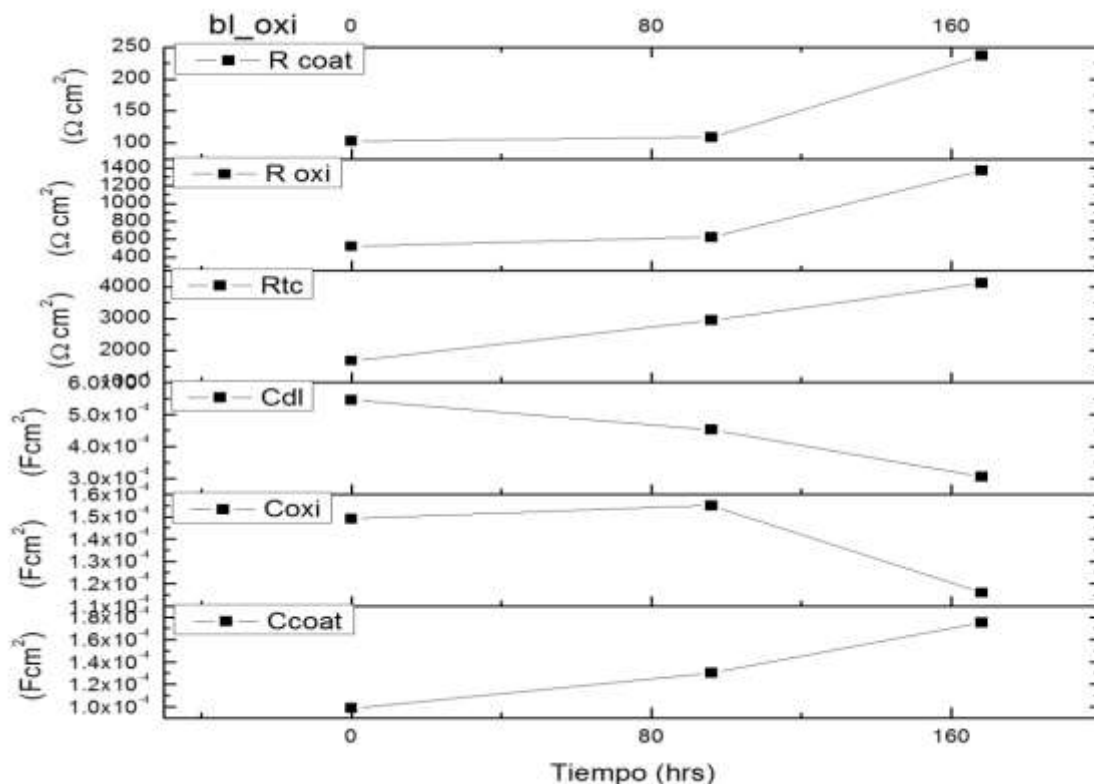


Figura 4.5.4.1.B Resultados obtenidos para la probeta blanco recubierta con Oxino.

De la **Figura 4.5.4.1.B**, se observa que la **R_{coat}** permanece constante y posteriormente se incrementa. La **C_{coat}** indica el ingreso del electrolito al recubrimiento, pero aun así parece que el efecto a la cual ingresa éste es muy bajo. La capa de óxidos presenta un comportamiento similar, el cual denota una estabilidad de la capa mencionada. También se observa una disminución de la superficie activa y un incremento de la resistencia a la transferencia de carga, sin embargo, esta es en el orden de 3000 ohm-cm², el cual es bajo en comparación con la **R_{tc}** de la probeta **bl_owa**, la resistencia del recubrimiento es baja ya que es del orden de 200 ohm-cm², mientras que la de los óxidos es de 800 ohm-cm².

La **Figura 4.5.4.1.C**, revela que el efecto del electrolito en el recubrimiento es bajo hasta las 96 horas, una vez concluido ese lapso, el recubrimiento se muestra poroso y permite el ingreso del agua de mar, lo cual es corroborado por el incremento de la capacitancia **C_{coat}**. Por otra parte, los óxidos se muestran estables durante 96 horas aunque permiten el ingreso del electrolito; la superficie activa se mantiene constante durante las primeras horas y posteriormente se incrementa justo en el instante que aumenta el efecto del electrolito en los óxidos. También se observa, que la **R_{tc}** disminuye en función del tiempo de exposición. Los valores de la resistencia del recubrimiento son de 40,000 ohm-cm², el

cual es un valor alto en comparación con el obtenido por la probeta bl_oxi, también la resistencia a la transferencia de carga es de 300,000 ohm-cm² del mismo orden que la mostrada por bl_owa.

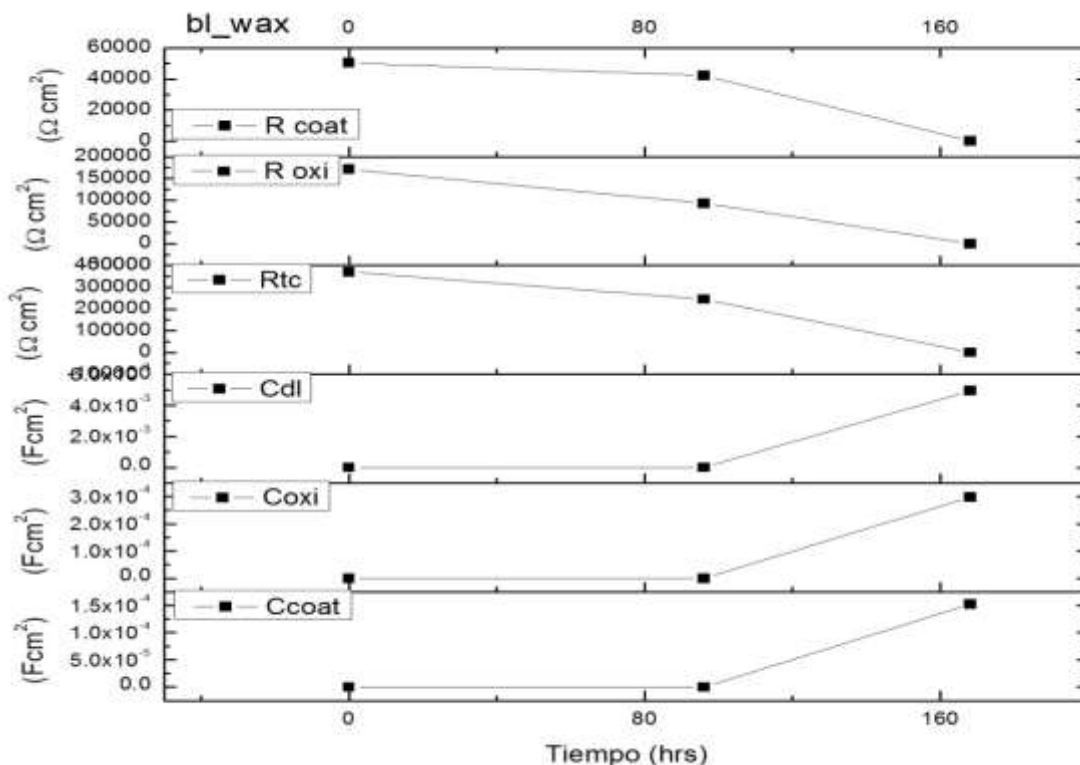


Figura 4.5.4.1.C Resultados obtenidos para la probeta recubierta con Renaissance Wax.

Los resultados de la probeta a la que le fue aplicado el recubrimiento formulado en la UCA, se muestran en la **Figura 4.5.4.1.D**. De éstos, se determina que el recubrimiento permite el ingreso del electrolito constantemente durante las primeras 96 horas, posteriormente se incrementa, lo cual indica la disminución de las propiedades protectoras del recubrimiento, que presenta un valor de aproximadamente 400 ohm-cm², el cual es bajo en comparación con lo mostrado por bl_owa y bl_wax. La **Ccoat** se incrementa en función del tiempo, lo cual corrobora lo expuesto con anterioridad. Por otra parte la constante de tiempo relacionada con la capa de óxidos, muestra el incremento de la **Coxi** y un comportamiento de la **Roxi**. La **Cdl** indica el aumento de la superficie activa; por último, se observa el incremento seguido de la disminución de la **Rtc** con valores del orden de 2000 ohm-cm².

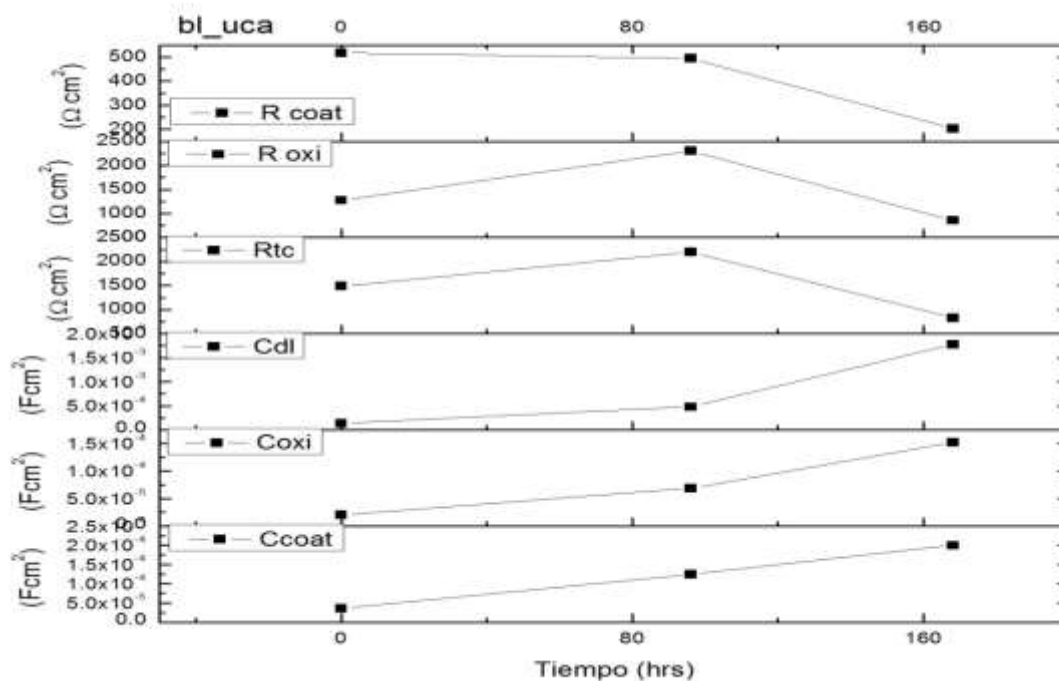


Figura 4.5.4.1.D Resultados obtenidos para la probeta recubierta con consolidante UCA.

Para concluir los análisis realizados se determina que de todos los sistemas, el recubrimiento Owatrol permite el ingreso del electrolito, sin embargo, es el que presenta el mayor valor de resistencia ($\approx 50\,000\ \Omega\text{cm}^2$) con el valor de capacitancia más bajo de todos los sistemas (del orden $10^{-9}\ \text{Fcm}^2$). La probeta **bl_wax**, muestra que el recubrimiento tiene buenas propiedades ya que la capacitancia y la resistencia del recubrimiento ($\approx 40,000\ \text{ohm-cm}^2$) se mantienen constantes durante 96 horas y posteriormente se degradan las propiedades protectoras. Por otra parte las probetas **bl_oxi** y **bl_uca** son las que muestran el menor valor de resistencia del recubrimiento, aproximadamente $200\ \text{ohm-cm}^2$ y $400\ \text{ohm-cm}^2$ respectivamente.

- **4.5.4.2 Probetas precorroídas**

A las probetas precorroídas con agua de mar durante quince semanas les fueron aplicados recubrimientos y los resultados obtenidos de EIS se modelaron por medio del circuito mostrado en la **Figura 4.5.4.A**. En las siguientes figuras se muestran los resultados del modelo.

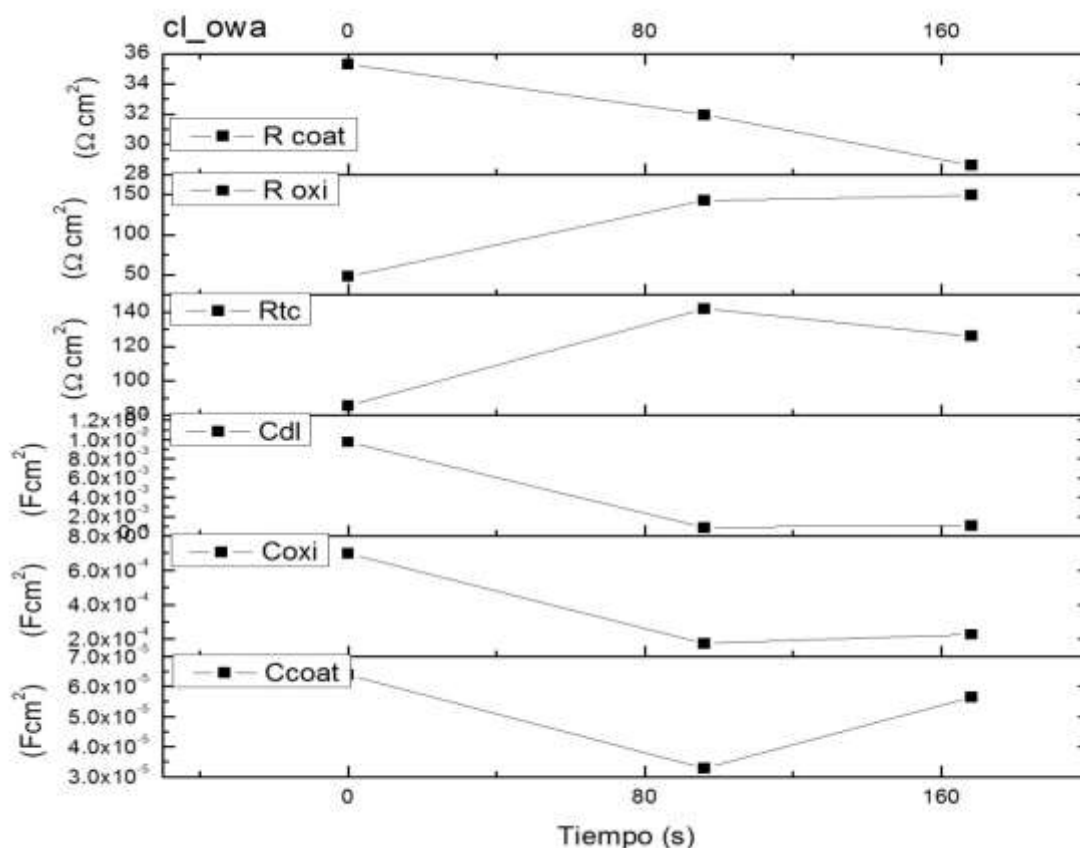


Figura4.5.4.2.A Resultados obtenidos para la probeta recubierta con Owatrol.

De la **Figura 4.5.4.2.A**, se deduce que existe la formación de caminos por medio de los cuales el electrolito accede al sustrato, denotado por la pendiente negativa de **R_{coat}**. La capacitancia del recubrimiento aumenta al cabo de 168 horas, la **R_{oxi}** se incrementa durante las primeras horas manteniéndose estable al final del experimento. Por otra parte, la capacitancia **C_{oxi}** muestra una disminución de su valor y la posterior estabilización de éste. Por último, se observa un incremento de la **R_{tc}** y la estabilización del área activa mostrada por **C_{dl}**. Los valores mostrados por **R_{coat}** son del orden de 32 ohm-cm², el cual es un valor bajo en comparación con lo obtenido anteriormente para el mismo recubrimiento, al igual que la resistencia de los óxidos y la **R_{tc}**.

Los resultados mostrados en la **Figura 4.5.4.2.B**, revelan que durante 96 horas se presenta la formación de caminos por medio de los cuales ingresa el electrolito a través del recubrimiento, incrementando de esta forma la capacitancia **C_{coat}**. También se observa, la estabilidad de la capacitancia de los óxidos y el incremento en su resistencia. Por último, se denota el incremento del comportamiento activo, donde el sustrato está en contacto con el electrolito en **C_{dl}**, y el incremento de la **R_{tc}**, nuevamente se observa que la resistencia del recubrimiento es baja aproximadamente 20 ohm-cm².

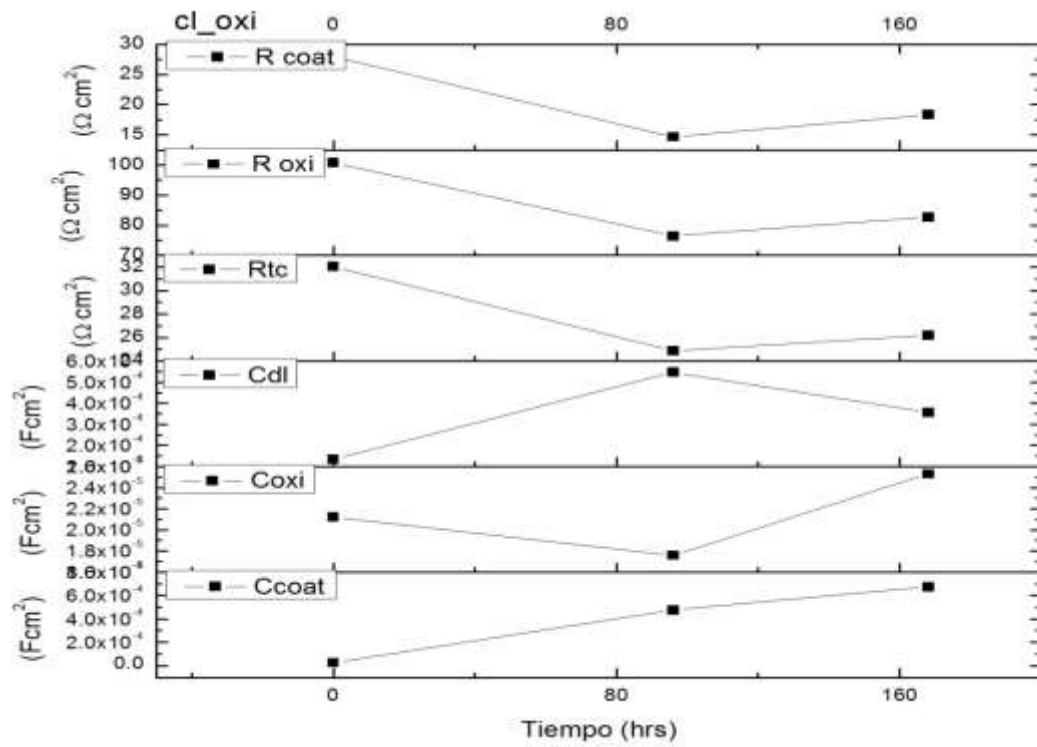


Figura 4.5.4.2.B Resultados obtenidos para la probeta recubierta con Oxino.

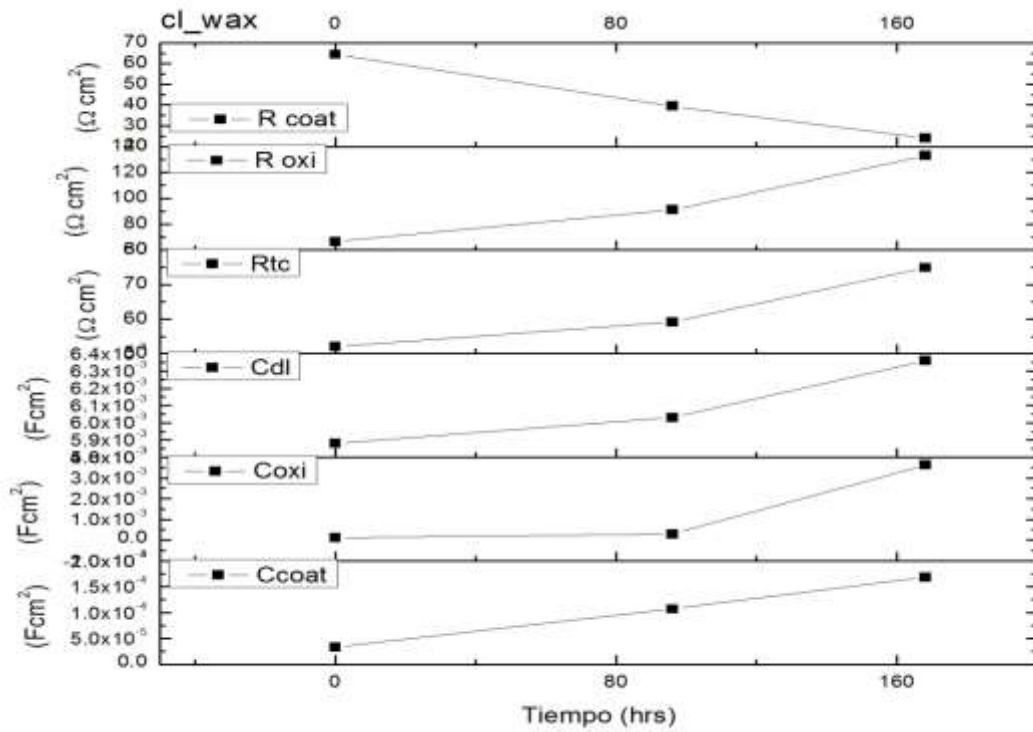


Figura 4.5.4.2.C Resultados obtenidos para la probeta recubierta con Renaissance Wax.

De la **Figura 4.5.4.2.C**, se determina que las capacidades protectoras del recubrimiento se ven disminuidas en función del tiempo de exposición ya que la **Rcoat** y **Ccoat** muestran el efecto del ingreso de electrolito en la capa protectora. La resistencia de los óxidos se incrementa, mientras que muestran una estabilidad durante 96 horas para posteriormente denotar el ingreso del agua de mar. Por último, se observa un incremento tanto de la superficie activa como de la resistencia a la transferencia de carga aunque el valor de esta es bajo ($\approx 70 \text{ ohm-cm}^2$), también se observa que el valor de la resistencia del recubrimiento es del orden de 50 ohm-cm^2 , el cual es mayor que el mostrado por la probeta **cl_owa**.

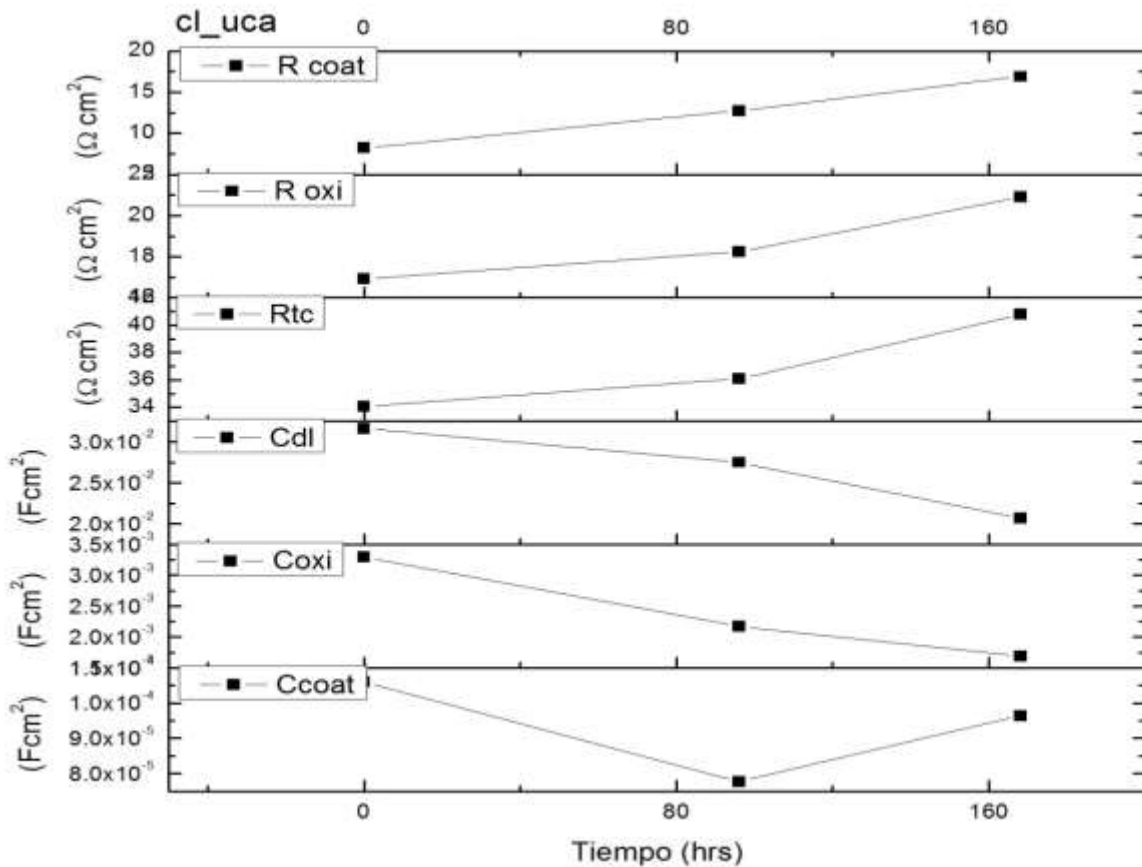


Figura 4.5.4.2.D Resultados obtenidos para la probeta recubierta con consolidante UCA.

Al analizar los resultados proporcionados en la **Figura 4.5.4.2.D**, se observa que la resistencia del recubrimiento muestra una pendiente positiva al igual que las resistencias de los óxidos y de la transferencia de carga. Caso contrario, las respectivas capacitancias disminuyen con el tiempo, lo que indica consistencia con las tendencias de las resistencias mostradas. Este comportamiento general indicaría, que el sistema UCA sería muy resistente a la corrosión; sin embargo, si se observan precisamente los valores de las

resistencias descritas, los valores promedio oscilan entre 20 y 40 ohm-cm^2 , lo que representa un sistema con muy pobres propiedades de efecto barrera. El hecho de que este sistema presente una tendencia positiva de protección, solamente indica una constante protección en el tiempo, ya que la diferencia de varias decenas de ohm-cm^2 no representan ninguna mejora.

Como conclusión de los análisis realizados, se puede resumir que la resistencia de los recubrimientos presenta valores muy bajos en comparación con los mostrados para los mismos en las probetas blanco. Los mejores resultados fueron los ofrecidos por la probeta **cl_wax** y **cl_owa** respectivamente, las probetas **cl_oxi** y **cl_uca**, muestran una baja resistencia de **Rcoat**, también se observa que la resistencia de los óxidos Roxi permanece casi constante en un rango de 100 ohm-cm^2 , lo cual indica una cierta estabilidad de esta capa, la resistencia a la transferencia de carga muestra valores muy bajos, lo cual indica que a pesar de la aplicación de recubrimientos esto no disminuiría los procesos corrosivos ya que el metal base sigue activo.

- **4.5.4.3 Probetas precorroídas con ECE**

Los resultados de **EIS** obtenidos de las probetas, a las que se les realizó el proceso de extracción cloruros y además les fueron aplicados recubrimientos, se modelaron por medio del circuito mostrado en la **Figura 4.5.4.A**; en las siguientes figuras se muestran los resultado obtenidos.

Se determina a partir de la **Figura 4.5.4.3.A**, que se presenta el ingreso de electrolito a la capa de recubrimiento, ya que la pendiente negativa de **Rcoat** en conjunto con el incremento de la capacitancia del mismo indican este deterioro. También se observa, el aumento de la resistencia de los óxidos con una disminución y posterior estabilización de la capacitancia de éstos. Por último, se observa un incremento de la superficie activa la cual al cabo de 168 horas disminuye y la disminución de la **Rtc** en función del tiempo de exposición al electrolito. Por otra parte, al observar los valores obtenidos se determina que la resistencia a la transferencia de carga ($\approx 600 \text{ ohm-cm}^2$) y el valor de la resistencia del recubrimiento ($\approx 400 \text{ ohm-cm}^2$) son mayores que los obtenidos en la probeta **cl_owa**, por lo tanto se presentó una mejora en el sistema tras el proceso de **ECE**.

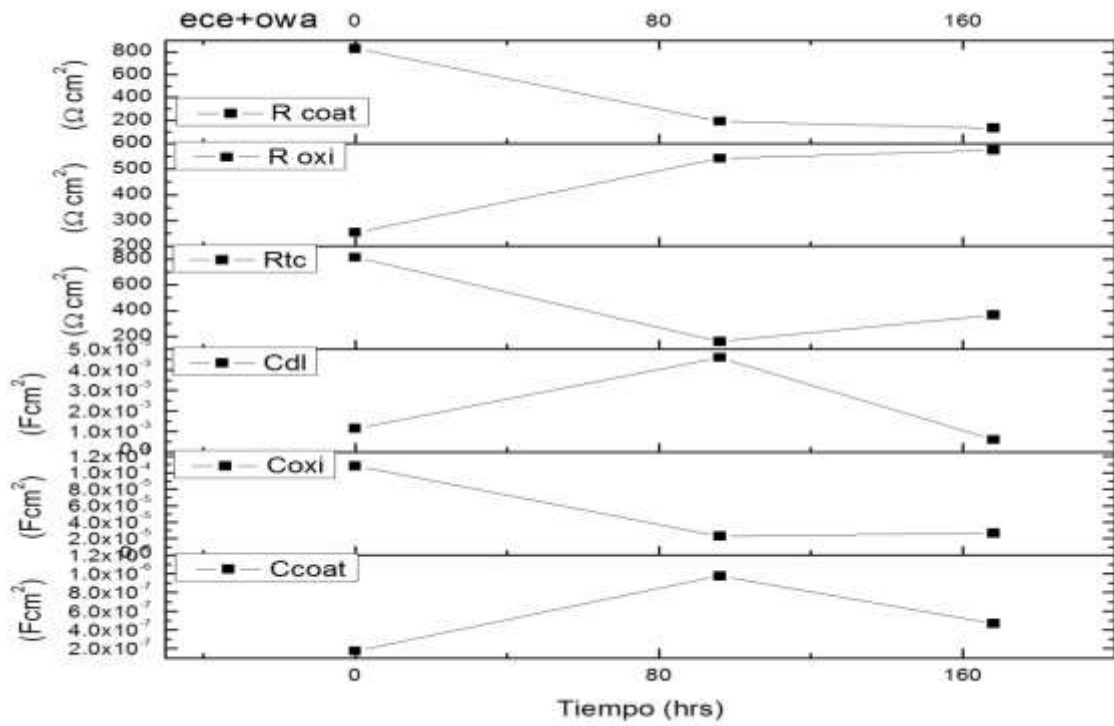


Figura 4.5.4.3.A Resultados para la probeta con Owatrol.

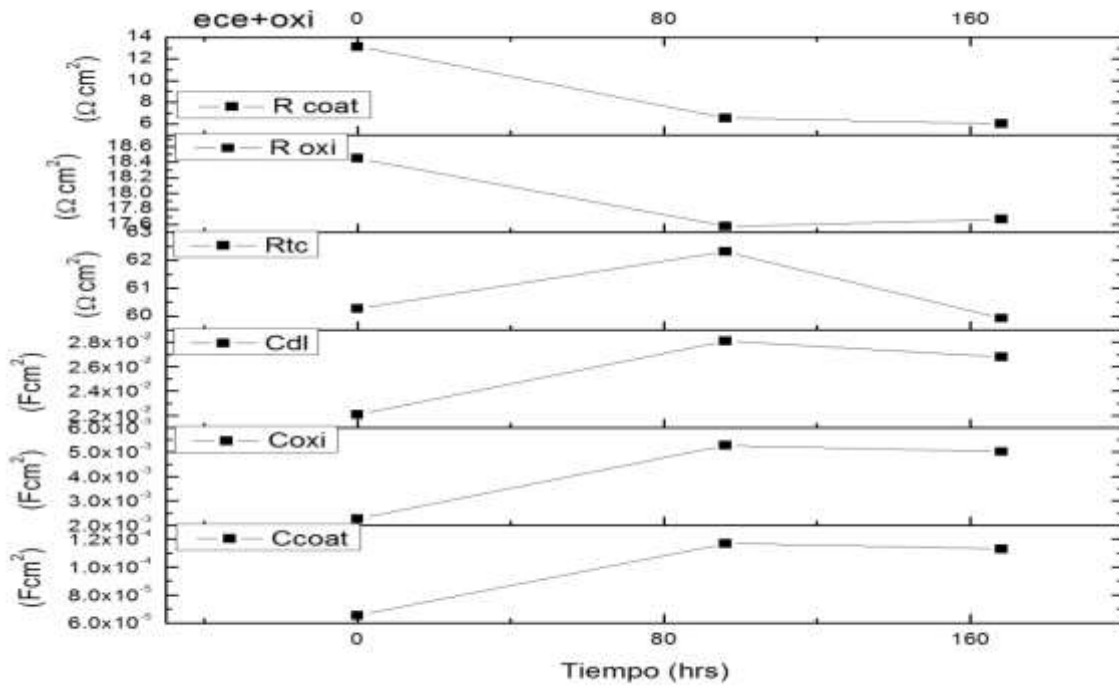


Figura 4.5.4.3.B Resultados para la probeta con Oxino.

De la **Figura 4.5.4.3.B** se observa también, un deterioro importante en el recubrimiento durante las primeras 96 horas, posteriormente parece estabilizarse. Por otra parte, el comportamiento de los óxidos mostrado por **Roxi** y **Coxi** revelan un comportamiento similar en el cual se presenta el efecto del ingreso de agua de mar a la capa de óxidos. Al observar la **Cdl**, se determina que existe un incremento de la superficie activa durante 96 horas y al cabo de 168 horas permanece casi constante. La **Rtc** se incrementa durante la primera etapa y posteriormente disminuye. Este recubrimiento presenta una resistencia muy baja aproximadamente de 10 ohm-cm².

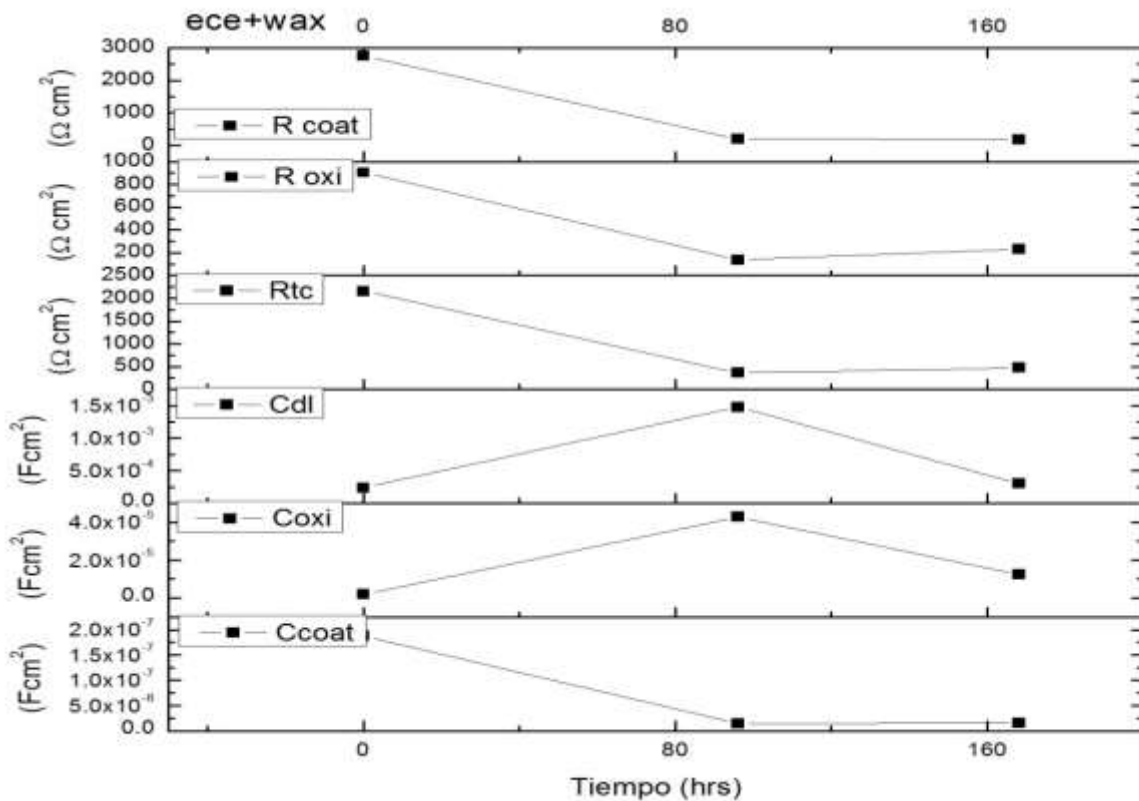


Figura 4.5.4.3.C Resultados para la probeta con Renaissance Wax.

Los resultados obtenidos de la **Figura 4.5.4.3.C**, revelan la degradación del recubrimiento en función del tiempo de exposición al electrolito y la posterior estabilización después de 96 horas. La capa de óxidos revela el ingreso de electrolito en ésta; por otra parte se observa un incremento de la superficie activa durante 96 horas y al cabo de 168 horas, se presenta el decremento de la misma, mientras que la resistencia a la transferencia de carga decae y se estabiliza en función del tiempo de exposición. Sin embargo, aunque el comportamiento descrito en esta probeta es similar a la de los casos anteriores, el grado de protección es muy diferente ya que la **Rcoat** es del orden cercano a los 1000 ohm-cm²,

mientras que la **Cdl** que representa la tendencia de la absorción del agua, disminuye hasta valores del orden de $1.0 \times 10^{-4} \text{ Fcm}^2$.

Para concluir con los análisis realizados por medio de la información obtenida, se determinó que los mejores recubrimientos son Renaissance Wax y Owatrol ya que a pesar de mostrarse porosos y permitir el ingreso de electrolito, sus valores de resistencia son altos ($\approx 1000 \text{ ohm-cm}^2$ y $\approx 400 \text{ ohm-cm}^2$, respectivamente) y la capacitancia es baja.

Por otra parte, si se observa el valor de **Rtc** en los sistemas anteriormente descritos y se compara con los valores obtenidos de la sección 4.5.4.3 se nota que esta resistencia se ha incrementado después del proceso de extracción de cloruros. En la siguiente **Tabla 4.I** se muestran los resultados de **Rtc**, para facilitar esta comparación.

Cloruros	Rtc (ohm-cm ²)	ECE	Rtc (ohm-cm ²)
cl_owa	≈ 120	ece_owa	≈ 400
cl_oxi	≈ 28	ece_oxi	≈ 61
cl_wax	≈ 70	ece_wax	≈ 1000

Tabla 4.I Muestra el valor de la **Rtc** para las probetas con ECE y con cloruros a las que se les aplicaron recubrimientos.

Por lo tanto, además de determinar que las propiedades protectoras del recubrimiento mejoran tras el proceso de extracción de cloruros, se observa que la resistencia a la transferencia de carga se incrementa considerablemente lo cual favorece la protección del material.

- **4.5.4.4 Probetas de material histórico con recubrimientos**

Para modelar los resultados se empleó el circuito equivalente de la **Figura 4.5.4.A**, los resultados se muestran en la **Figura 4.5.4.4.A** y **Figura 4.5.4.4.B**.

La **Figura 4.5.4.4.A** revela la existencia de porosidades por las cuales ingresa el electrolito en el recubrimiento y se pone en contacto con el sustrato metálico, ya que se observa una pendiente negativa en **Rcoat** y positiva en **Ccoat**. Por otra parte, la capa de óxidos es también porosa ya que permite que el agua de mar ingrese en esta capa, por último, la **Cdl** se incrementa denotando el aumento de la superficie activa, mientras que la resistencia a la transferencia de carga disminuye en función del tiempo de exposición. Para esta el valor de **Rcoat** es del orden de 40 ohm-cm^2 .

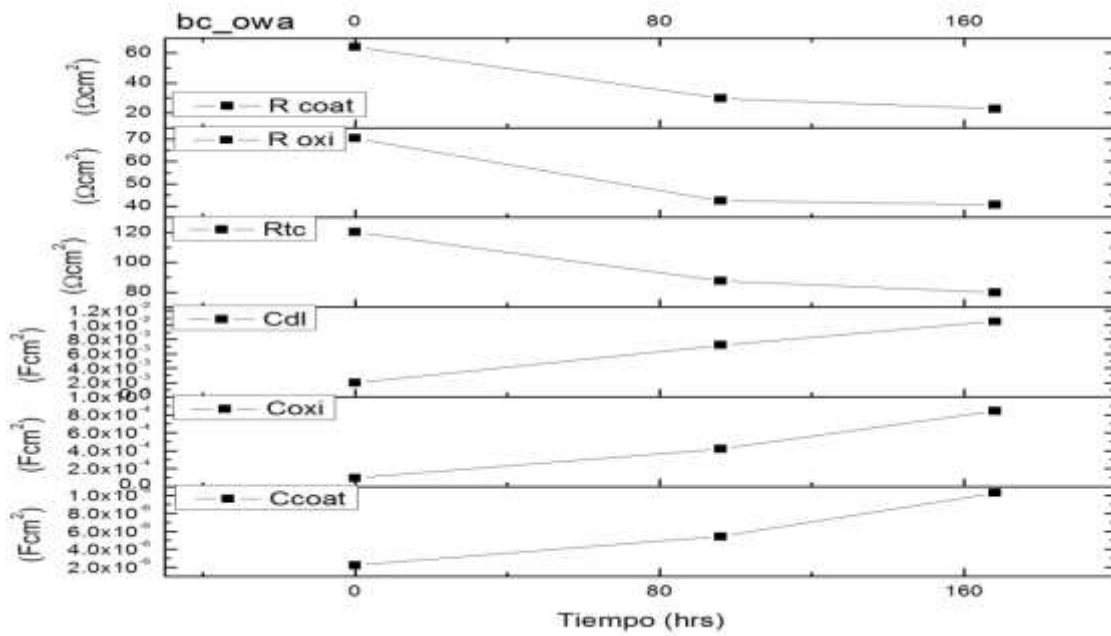


Figura 4.5.4.4.A Resultados para la probeta con Owatrol.

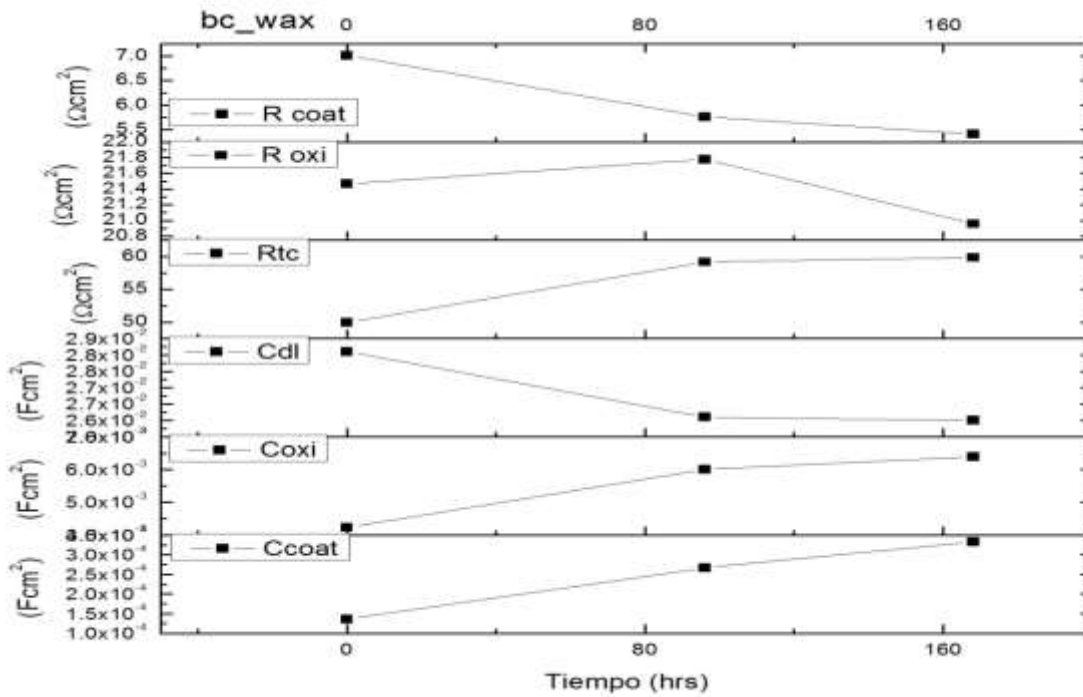


Figura 4.5.4.4.B Resultados para la probeta con Renaissance Wax.

Los resultados mostrados en la **Figura 4.5.4.4.B** muestran, que la resistencia del recubrimiento es baja aproximadamente 7 ohm-cm^2 siendo estos los valores más bajos obtenidos en el estudio, además se observa que el recubrimiento permite el ingreso del agua de mar en el sustrato. La **Roxi** se incrementa y disminuye al cabo de 168 horas, lo que en conjunto con la pendiente positiva la **Coxi** revela el ingreso del agua de mar en los productos de corrosión. Por último, se observa un decremento de **Cdl** durante 96 horas el cual se estabiliza al término de ese lapso. La **Rtc** muestra un comportamiento inverso a **Cdl** durante 96 horas, sin embargo, también se estabiliza.

- **4.5.4.5 Probetas de material histórico con ECE**

Se empleó el circuito de la **Figura 4.5.4.A**, para modelar los resultados obtenidos de las probetas con material histórico a las cuales se les realizó el proceso de extracción de cloruros y se les aplicaron recubrimientos.

En la **Figura 4.5.4.5.A** y **Figura 4.5.4.5.B** se muestran los resultados obtenidos.

Los resultados de la probeta a la que se le aplicó Owatrol como recubrimiento y además fue sometida a **ECE**, se muestran en la **Figura 4.5.4.5.A**. De estos resultados se determina que de los parámetros relacionados con la constante de tiempo del recubrimiento (**Rcoat** y **Ccoat**) indican el ingreso del electrolito en éste. Por otra parte, se observa un incremento en la capa de óxidos y la disminución de la capacitancia referente a estos durante las primeras 96 horas, posteriormente, se presenta el ingreso de agua de mar a la capa de óxidos, ya que **Roxi** disminuye y **Coxi** aumenta. Por último, se observa una disminución del efecto del electrolito con un aumento marcado en la **Rtc**, lo cual hará que disminuya la velocidad de corrosión del sistema. En este caso se observa que la resistencia del recubrimiento es del rango de 50 ohm-cm^2 , mientras que su resistencia a la transferencia de carga es de 100 ohm-cm^2 .

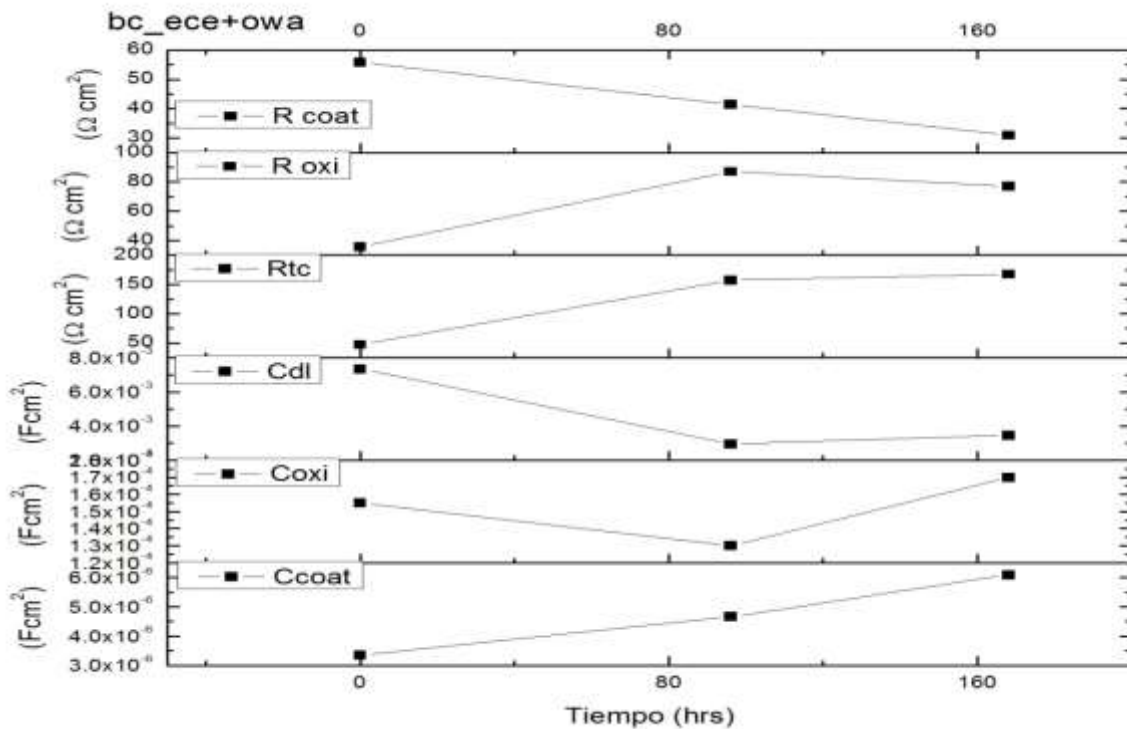


Figura 4.5.4.5.A Resultados obtenidos para la probeta bc_ace+owa.

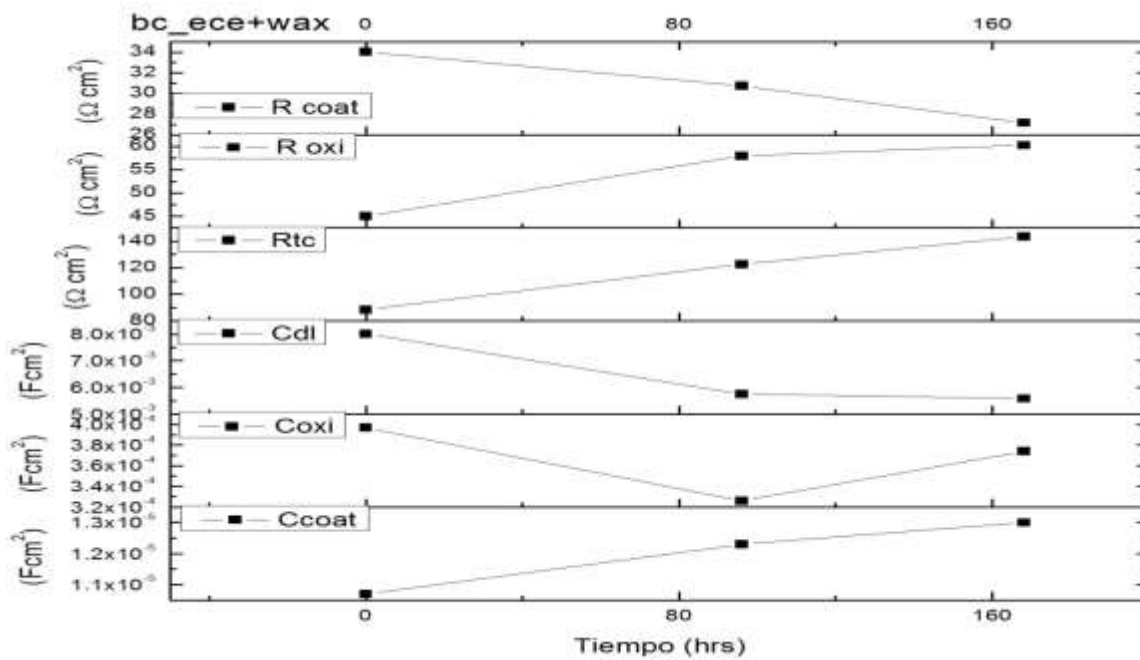


Figura 4.5.4.5.B Resultados obtenidos para la probeta bc_ace+wax.

La **Figura 4.5.4.5.B** muestra que el comportamiento de **Rcoat** ($\approx 32 \text{ ohm-cm}^2$) en conjunto con **Ccoat**, indican como era de esperar, que el recubrimiento se degrada en función del tiempo de exposición disminuyendo así sus propiedades protectoras, ya que permite que el electrolito se ponga en contacto con el sustrato metálico. Por otra parte se observa el aumento de la resistencia de los óxidos y una disminución de la superficie activa junto al incremento de la **Rtc**, la cual está en el orden de 100 ohm-cm^2 .

Al analizar los resultados obtenidos de la sección **4.5.4.4** y **4.5.4.5**, se concluye que los recubrimientos permiten que el material metálico se proteja del medio agresivo, sin embargo, existe una mayor resistencia a la transferencia de carga en aquellas probetas a las cuales se les extrajeron cloruros, lo cual reafirma, que las probetas con **ECE** son más estables, lo cual ha sido expuesto con anterioridad, en el **Capítulo 4** sección **4.4**.

Además a partir de los resultados de la sección **4.5.4.2** y sección **4.5.4.3** referentes a las probetas precorroídas de material moderno, se concluye que las probetas **ece_wax** y **ece_owa**, presentan un mejor comportamiento y una mayor resistencia a la corrosión que sus homólogas a las cuales no se les extrajeron iones cloruro. También se observa de las muestra **cl_oxi** y **ece_oxi**, que no existe una mejora sustancial al ser o no aplicado el procedimiento de **ECE**, cuando los óxidos generados tuvieron 15 semanas. Esto pone de manifiesto que la naturaleza del recubrimiento aplicado (composición y grosor) modifica los efectos del proceso de extracción de cloruros, por lo que, los beneficios obtenidos de este proceso tienen que ir complementados con condiciones adecuadas de los productos de protección.

Si se desea consultar de forma puntual los datos obtenidos en la sección **4.5** estos se encuentran en el Anexo.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, en función de los objetivos planteados y en la hipótesis de la misma, se han establecido las siguientes conclusiones:

1. Fue posible la caracterización del material histórico por medio de técnicas de superficie y analíticas para determinar la composición de éste, siendo esto algo muy importante ya que el proceso de conservación que se elija debe ir de acuerdo a la información obtenida de estos análisis. El material histórico seleccionado es un hierro gris con una matriz ferrítica-perlítica con hojuelas de grafito características de un acero hipereutéctico, además de presentar en mayor proporción productos de corrosión generados en medio marino como la akaganeita.
2. Se llevó a cabo la caracterización electroquímica de una serie de sistemas de protección, por medio de la aplicación de **EN**, **EIS** y **Rp** en recubrimientos tanto comerciales como en una formulación exclusiva para la conservación de material pétreo, la cual, debía ser caracterizada para determinar su posible aplicación en el campo de la arqueometalurgia. Por medio de los resultados obtenidos en esta caracterización, se revela que la aplicación de esta formulación no es viable, debido a su bajo desempeño respecto a propiedades resistivas y capacitivas. También se pudo establecer cuál de los recubrimientos de uso comercial presenta las mejores características protectoras, siendo este Renaissance Wax y Owatrol ya que presentan la mayor resistencia del recubrimiento respectivamente, para este tipo de sistemas, así como su comportamiento en función del tiempo de exposición al agua de mar sintética.

3. Se determinó el comportamiento de los óxidos formados en probetas precorroídas de material moderno (acero actual), en función de las semanas a las que estos estuvieron expuestos a agua de mar sintética, obteniendo que existe una notable disminución de la resistencia a la corrosión de los sistemas, así como una naturaleza porosa de la capa de óxidos, lo cual indica que la capa de productos de corrosión no genera una pasivación de la superficie del material y los fenómenos corrosivos se propician con una mayor velocidad, para este periodo de exposición y estas condiciones.
4. Por medio de la experimentación realizada en material moderno precorroído, fue posible aplicar el proceso de extracción de cloruros en el material histórico sin poner en riesgo su integridad, ya que los errores cometidos en el material moderno precorroído pusieron a la vista las precauciones que se debían seguir, es decir, se determinó que es de vital importancia determinar la corriente aplicada para que ésta no destruya ni desprenda los óxidos formados y adheridos a la superficie metálica.
5. Al aplicar las técnicas electroquímicas a las probetas precorroídas de material moderno con cloruros y a las que les fue aplicado el proceso de extracción, se determinó que el proceso de ECE genera un cambio en la superficie, aparentemente homogeneizándola en comparación con la superficie original observada en las probetas expuestas a agua de mar sintética. Es posible notar, que los sistemas tras el proceso de extracción de cloruros incrementan su resistencia a la corrosión, dificultando así la degradación del material. También se observó, una diferencia en las propiedades protectoras de los recubrimientos empleados cuando la probeta presenta cloruros y cuando estos han sido extraídos, siendo mayor la protección en los sistemas cuando se han extraído cloruros, sin embargo, la naturaleza del recubrimiento presenta un factor importante ya que el espesor y la composición del recubrimiento juegan un papel determinante, ya que se observó que no sólo el proceso de extracción genera una mejora constitutiva en el sistema, sino que los parámetros en conjunto *extracción-sistema de protección* es quien realmente demuestra si se ha logrado la protección adecuada del material.

6. Se aplicaron sistemas de protección a probetas de artillería de material histórico con cloruros y a las cuales se les realizó la extracción de éstos, determinando de este modo, que el material histórico con ECE es más estable que aquel al cual únicamente se le aplican sistemas de protección, ya que exhiben una menor velocidad de corrosión. Por lo tanto, se concluye que los sistemas al estar libres de cloruros presentan mejoras de la resistencia a la corrosión, sin embargo, el sistema de protección empleado es también un factor determinante, así como el tiempo de exposición al agua de mar sintética.

7. Con el uso de material moderno precorroído se logró, además de salvaguardar la integridad física de la bala de cañón, determinar las condiciones adecuadas para el proceso de extracción de cloruros por medio de reducción electrolítica, como lo son la densidad de corriente, la solución empleada, se pudo observar la variación de la resistencia a la corrosión en función del tiempo de exposición al agua de mar, por otra parte, al emplear probetas de material moderno precorroído, se obtuvieron los sistemas de protección que ofrecen los mejores resultados para esta aplicación.

Referencias

- [1] Fernández Ibañez, Carmelo. “*LA ALTERACIÓN DEL HIERRO POR SALES. AYER Y HOY. PROBLEMAS Y SOLUCIONES*”, Monte Buciero, 2003, núm 9, p. 277-302.
- [2] R. Robelo. “*Historia General de la Fortaleza de San Juan de Ulúa*”, Veracruz. Veracruz, Ver., S/N, 1953.
- [3] T. J. Zamudio-Zamudio, A. Garrido-Alfonseca, D. Tenorio. M. Jiménez-Reyes. “*Characterization of 16th and 18th century building materials from Veracruz City, Mexico*”. *Microchem. J.* 74 (2003) 83.
- [4] N. A. North. “*Conservation of Marine Archaeological Objects*”. Ed. Butterworths, Londres, Ed. Pearson. 1987.
- [5] MEMORIAS, “*Conversaciones sobre Patrimonio Cultural de México: febrero – marzo 2012*”. ENCRyM-INAH. México D.F. 2012, 127p.
- [6] Sanz Nájera, M. “*La Conservación en Arqueología*”, MUNIBE (Antropología y Arqueología), San Sebastián, 1998
- [7] Tenorio, Ma. Dolores. “*Aplicación de las técnicas nucleares al estudio y conservación del patrimonio cultural*”, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Edo. De México.
- [8] Montero Ruiz, Ignacio et al. “*Arqueometría, cambios y tendencias actuales*”, *Trabajos de Prehistoria*, Enero-Junio 2007, vol. 64, núm 1, p. 23-40
- [9] <http://imaisd.usc.es/riaidt/arqueometria/curso/CursoBienesCulturales.pdf> consultado el día 30 marzo de 2014 a las 17:24 hrs
- [10] Cerrud Sánchez S.M., Schouwenaars Franssens R, “*Corrosión y Protección*”, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2003
- [11] Smith W. F, Hashemi J., “*Foundations of Materials Science and Engineering*”, IV edición, Mc Graw Hill, ISBN 0-07-295358-6, 2006
- [12] Chang R., Goldsby K., “*Química*”, Álvarez Manzo R., Ponce López S. (revisión técnica), Jasso Hernán E., Sarmiento Ortega S. (traducción), 11° edición, Mc Graw Hill, ISBN: 978-607-15-0928-4, 2013
- [13] España Guisolphe, Tomás, et al. “*Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos*”. *Lucentum*. IV (1985). ISSN 0213-2338, p. 185-190

[14] Alonso García, José María, “*Metodología y técnicas de conservación de objetos arqueológicos de hierro: estudio cuantitativo y comparado de la estabilización de ocho objetos del yacimiento medieval de Medina Elvira (Granada)*” Dirección. Medina Flórez Víctor, Motos Guirao Encarnación, Universidad de Granada, Departamento de Pintura, 1995

[15] Degriigny C., Spiteri L., “*Electrochemical monitoring of marine iron artifacts during their storage/stabilisation in alkaline solutions*” En Proceedings of Metal 2004, (4-8 Octubre 2004, National Museum of Australia Canberra), 2004, p. 315-331

[16] D.L. Hamilton, “*Methods of conserving archeological material from underwater sites*” Conservation files: ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. Nautical Archeology Program, Texas A&M University, 1999

[17] Weizhen Ouyang, Xia Cao, “*A mathematical model for electrochemical chloride removal from marine cast iron artifacts*”, ACTA METALLURGICA SINICA, 2009, vol.22, núm. 2, p. 91-99

[18] Barrio J., Chamón J., Arroyo M., Pardo A.I., Catalán E., “*La conservación y restauración de los metales arqueológicos: propuestas metodológicas y arqueometría*” En: *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría*, (Madrid 8-10 de Octubre 2007) p.577-592

[19] Hamilton Donny, “*Conservation of Cultural Materials from Underwater Sites*”, *Archives and Museum Informatics* vol. 13 núm. 3-4, 1999, p. 291-323

[20] Guilminot, E.; Neff, D.; Remazeilles, C.; Reguer, S.; Kergourlay, F.; Pele, C.; Dillmann, P.; Refait, P.; Nicot, F.; Mielcarek, F.; Huet, N.; Rebiere, J.; “*Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater*”, *Studies in Conservation*, 2012 vol. 57, núm. 4, p.227-236

[21] Almoraima Gil M.L.; “*Extracción de cloruros de piezas arqueológicas metálicas recuperadas del fondo del mar*”, PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, ISSN 1136-1867, Año nº 9, núm. 35, 2001, págs. 87-89

[22] Almoraima Gil M.L.; Santos A.; Bethencourt M.; “*Use of x-ray and other techniques to analyse the phase transformation induced in archaeological cast iron after its stabilisation by the electrolytic method*” *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 494, núm. 1-2, p. 245-254

[23] <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6745/03CHAPTER2.pdf?sequence=3>
consultado el 12 de junio a las 17:45 hrs

- [24] <https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/es/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb/descripcion-de-la-tecnica-meb> consultado el 13 de junio a las 10:05 hrs
- [25] <http://almez.pntic.mec.es/~jrem0000/dpbg/1bch/tema1/micros-barr.JPG> consultado el 13 de junio a las 11:07 hrs
- [26] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html consultado el 13 de junio a las 11:22 hrs
- [27] Malainey Mary E.; *“A consumer’s guide to archaeological science analytical techniques”* Springer, 2011, ISBN 1571-5752
- [28] Callister W. D.; *“Fundamentals of Materials Sciences and Engineering”*, IV edición, Wiley, ISBN: 978-1118123188
- [29] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Apuntes11_18599.pdf consultado el 16 de junio a las 18:37 hrs
- [30] http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf consultado el 1 de julio a las 13:40 hrs
- [31] Creagh D.C.; Bradley D.A.; *“Radiation in art and archeometry”*, 2000, Elsevier Science, ISBN: 978-0444504876
- [32] A. Lasia, *“Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications”*, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248
- [33] Ramos Cortes, Claudia Guadalupe, *“Preparación de nanocompuestos de grafeno y su incorporación a recubrimientos híbridos sol-gel”* Dirección: Hernández Gallegos Miguel Ángel, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2013, México D.F.
- [34] Rodríguez Gómez F. J.; *“Resistencia a la polarización”*, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, México D.F. 2003. ISBN # UNAM 970-32-0540-2
- [35] Vazquez Vaamonde A.; Damborenea González J.; *“Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos”*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000, Madrid, ISBN: 978-84-00-07920-8
- [36] Hernández M.; Hernández Escampa M.; Abreu C. M.; Uruchurtu J.; Bethencourt M.; Covelo A.; *“Characterization of a historical cannon ballexposed to marine environment from the fortress of San Juan de Ulúa”*, Archeometry, Wiley, in press.

[37] Hernández Escampa M.; González J.; Uruchurtu Chavarín J.; “*Electrochemical assesment of the restoration and conservation of a heavily corroded archaeological iron artifact*”, Journal of Applied Electrochemistry, 2010, vol. 40, núm. 2, p. 345-356

[38] Carlin W.; Keith D.; Rodriguez J.; “*Less is more: measure of chloride removal rate from wrought iron artifacts during electrolysis*”, Studies in Conservation, 2001, vol. 46, núm. 1, p. 68-76

[39] Cottis R.; Turgoose S.; “*Electrochemical Impedance and Noise* “; NACE International, 1999, ISBN: 1-57590-093-9

[40] Covelo Villar Alba, “*Síntesis y Caracterización de recubrimientos Sol-Gel como pretratamientos de aleaciones de base aluminio*” Dirección: María del Carmen Pérez Pérez Universidad de Vigo, Departamento de Enxeñaría de Materiais, 2011.

Anexo

- Tablas de Circuitos eléctricos equivalentes

- **Tablas de Circuitos eléctricos equivalentes**

Material histórico

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Coxid	Roxid	Cdl	Rtc
bc_a1	0	10	2.39E-08	18.54	0.0049219	3703
	96	9.95	9.50E-05	13.9	2.99E-03	2084
	168	9.59	75.07E-05	11.35	0.0030766	3546
bc_a2	0	10.1	8.38E-08	14.13	0.0065776	1260
	96	6.002	2.17E-05	14.56	0.006657	576.4
	168	10.1	2.04E-03	10.23	0.0069104	1200
bc_b1	0	32.22	2.37E-03	65.7	6.43E-06	811.2
	96	25.72	4.37E-03	41.09	0.0030454	2605
	168	27.28	3.86E-03	20.72	0.0047747	3125
bc_b2	0	87.62	7.91E-06	24.87	0.0026412	4326
	96	25.72	4.37E-03	41.09	0.0030454	2605
	168	25.5	3.00E-03	60.3	0.0076198	5940

Tabla I Resultados del circuito equivalente para el material histórico.

Probeta blanco

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Coxid	Roxid	Cdl	Rtc
pl_bl	0	34.14	0.0001517	1431	0.0001644	2713
	96	19.52	0.001414	4200	9.25E-06	334200
	168	16.89	0.0009537	3412	0.0090061	2639

Tabla II Resultados del circuito equivalente para la probeta blanco de material moderno.

Probetas precorroídas

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Coxid	Roxid	Cdl	Rtc
pl_cl_4w	0	10	6.13E-07	16.89	0.016617	50296
	96	9.997	1.21E-06	15.6	2.81E-02	479.2
	168	9.998	0.00030735	10.41	0.021704	1051
pl_cl_5w	0	9.95	0.001579	42.1	0.00275	6123.2
	96	9.73	0.001533	38.7	0.002468	5780.4
	168	9.96	0.002274	36	0.003245	5521.2
pl_cl_6w	0	10.01	0.010375	53.57	0.0077	6001.4
	96	10.02	0.0010345	24.98	0.009944	5586.2
	168	9.898	0.00013278	23.64	0.0095953	6000
pl_cl_7w	0	21.84	0.0003019	76.9	0.010971	450.8
	96	9.996	4.52E-07	28.57	0.027122	97.28
	168	10	2.22E-07	23.54	0.029566	110
pl_cl_8w	0	9.946	1.78E-06	28.07	0.008432	308.7
	96	10	2.27E-06	29.25	0.016735	125.4
	168	10.1	2.13E-06	26.95	0.015367	122.4
pl_cl_9w	0	10	1.70E-04	56.25	0.0096601	232.9
	96	10	1.84E-07	25.94	0.012819	88.21
	168	13.1	1.65E-05	30.34	0.012834	131.1
pl_cl_10w	0	10	7.11E-07	32.3	0.010016	436.9
	96	9.821	4.66E-03	33.42	0.022713	94.71
	168	6.673	2.11E-04	30.68	0.02172	145.8
pl_cl_11w	0	9.95	7.46E-06	37.11	0.003298	106.1
	96	12.87	1.16E-04	12.67	0.014275	110.1
	168	10	1.12E-06	19.21	0.01447	156.4
pl_cl_12w	0	10	2.49E-05	36.29	0.001378	149.7
	96	10.04	7.31E-06	25.95	0.003151	190.9
	168	10	1.06E-06	18.59	0.004947	312.4
pl_cl_13w	0	9.44	1.03E-04	18.09	0.01214	73.66
	96	6.37	7.43E-03	33.9	0.01687	114
	168	16.44	1.23E-03	15.71	0.0091623	52.31
pl_cl_14w	0	10.54	7.65E-03	26.98	3.61E-05	270.9
	96	22.75	9.33E-04	22.66	0.002956	277.3
	168	25	2.55E-05	5.673	0.0046155	348.5
pl_cl_15w	0	25.14	4.59E-03	18.4	0.0014516	248.7
	96	24.47	2.00E-02	42.99	0.03327	163.9
	168	24.99	5.27E-04	14.14	0.0171	143.5

Tabla III Resultados del circuito equivalente para la probeta precorroída.

Sistemas de Protección

Probeta blanco

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Rcoat	Roxi	Rtc	Cdl	Coxi	Ccoat
bl_owa	0	15.1	356670	455930	539710	3.18E-08	1.35E-09	2.52E-09
	96	12.52	43014	30964	42864	4.12E-07	2.66E-08	6.19E-09
	168	11.87	44111	21438	22244	1.20E-06	2.43E-08	5.62E-09
bl_oxi	0	25.41	103.2	523.9	1682	5.46E-04	1.49E-04	9.86E-05
	96	22.46	108.8	626.7	2954	4.53E-04	1.55E-04	1.30E-04
	168	24.87	236.5	1370	4114	3.05E-04	1.16E-04	1.75E-04
bl_wax	0	13.14	50405	171390	370210	4.48E-07	3.97E-08	3.43E-09
	96	12.868	42155	93077	245020	4.94E-07	7.05E-08	1.11E-08
	168	74.59	48.73	134.4	78.83	4.94E-03	2.98E-04	1.52E-04
bl_uca	0	37.24	202.8	1273	1488	1.34E-04	2.01E-05	3.59E-05
	96	37.42	518.9	2301	2198	4.78E-04	6.87E-05	1.25E-04
	168	35.25	494.4	859.7	832.1	1.78E-03	1.52E-04	2.00E-04

Tabla IV Muestra los resultados obtenidos de la probeta blanco a la cual se le aplicaron recubrimientos.

Probetas precorroídas

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Rcoat	Roxi	Rtc	Cdl	Coxi	Ccoat
cl_owa	0	93.2	28.61	48.4	85.55	9.73E-03	6.98E-04	6.38E-05
	96	112.2	31.96	142.4	142	8.69E-04	1.74E-04	3.28E-05
	168	96.91	35.33	149.1	126	1.07E-03	2.27E-04	5.64E-05
cl_oxi	0	105.4	27.97	100.7	32.06	1.34E-04	2.12E-05	2.63E-05
	96	88.9	14.67	76.45	24.86	5.46E-04	1.76E-05	4.76E-05
	168	95.3	18.34	82.68	26.17	3.56E-04	2.53E-05	6.73E-04
cl_wax	0	110.5	24.07	66.63	52.06	5.88E-03	1.15E-04	3.29E-05
	96	77.6	39.44	91.08	59.16	6.03E-03	3.00E-04	1.07E-04
	168	80.65	64.43	133	74.91	6.36E-03	3.63E-03	1.68E-04
cl_uca	0	60.84	8.242	16.91	34.08	3.16E-02	3.30E-03	1.06E-04
	96	52.25	12.74	18.23	36.09	2.75E-02	2.17E-03	7.77E-05
	168	60.34	16.91	20.91	40.79	2.07E-02	1.69E-03	9.64E-05

Tabla V Muestra los resultados de las probetas precorroídas con recubrimientos.

Probetas precorroídas con ECE

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Rcoat	Roxi	Rtc	Cdl	Coxi	Ccoat
ece+owa	0	35.04	192.9	254	813.9	1.15E-03	1.08E-04	1.75E-07
	96	25	828.9	541.6	159.5	4.60E-03	2.30E-05	9.78E-07
	168	27.8	132.6	573.7	366.7	6.06E-04	2.67E-05	4.67E-07
ece+oxi	0	58.71	13.13	18.45	60.27	2.21E-02	2.27E-03	6.53E-05
	96	56.13	6.558	17.58	62.31	2.81E-02	5.28E-03	1.17E-04
	168	46.13	6.029	17.67	59.93	2.68E-02	5.02E-03	1.13E-04
ece+wax	0	46.5	2752	904.7	2157	2.39E-04	2.08E-06	1.88E-07
	96	46.62	195.8	137.7	367.3	1.48E-03	4.28E-05	1.45E-08
	168	45.14	189.6	230.6	476.5	3.05E-04	1.25E-05	1.57E-08

Tabla VI Muestra los resultados obtenidos de las probetas a las que se les realizo ECE.

Probetas de material histórico con recubrimientos

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Rcoat	Roxi	Rtc	Cdl	Coxi	Ccoat
bc_owa	0	12.77	64.31	70.37	120.4	1.97E-03	9.45E-05	2.24E-06
	96	8.029	29.69	42.47	87.59	7.22E-03	4.21E-04	5.44E-06
	168	16.89	22.58	40.67	79.85	1.05E-02	8.41E-04	1.03E-05
bc_wax	0	14.37	7.009	21.47	49.95	2.81E-02	4.23E-03	1.36E-04
	96	16.56	5.765	21.78	59.2	2.61E-02	6.00E-03	2.67E-04
	168	16.37	5.411	20.96	59.87	2.60E-02	6.39E-03	3.33E-04

Tabla VII Resultados del circuito equivalente obtenidos para el material histórico con recubrimientos.

Probetas de material histórico con ECE

Probeta	Tiempo [hrs]	Relect	Rcoat	Roxi	Rtc	Cdl	Coxi	Ccoat
bc_ece_owa	0	15.93	30.92	35.64	47.34	7.33E-03	1.55E-04	3.35E-06
	96	19.59	55.84	87.03	157.3	2.95E-03	1.30E-04	4.66E-06
	168	19	41.43	77.1	167.4	3.46E-03	1.70E-04	6.09E-06
bc_ece_wax	0	17.28	27.17	44.99	88.48	8.01E-03	3.97E-04	1.30E-05
	96	18.48	34.02	57.94	122.7	5.75E-03	3.26E-04	1.07E-05
	168	18.95	30.73	60.26	143.4	5.58E-03	3.74E-04	1.23E-05

Tabla VIII Resultados de las probetas de material histórico a las que se les realizó el proceso de extracción de cloruros y además se les aplicaron recubrimientos.

