

Capítulo 7

Análisis de dos casos de corrosión: Acero inoxidable en una industria generadora de energía y planchas calcográficas de cobre

María Criado, Eduardo Otero, Santiago Fajardo, Pedro Pablo Gómez, José María Bastidas

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España

mcriado@icmm.csic.es, s.fajardo@cenim.csic.es, pedropg@cenim.csic.es,
bastidas@cenim.csic.es

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.92>

Referenciar este capítulo

Criado M, Otero E, Fajardo S, Gómez PP, Bastidas JM. *Análisis de dos casos de corrosión: Acero inoxidable en una industria generadora de energía y planchas calcográficas de cobre*. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 131-155.

Resumen

Se han analizado las causas de corrosión prematura aparecida en la soldadura de acero inoxidable AISI 316L de un circuito de refrigeración a los ocho meses de estar en servicio en una industria generadora de energía. Se ha determinado el contenido de ferrita- δ y se han realizado ensayos metalográficos y electroquímicos. También se han aplicado las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El estudio se ha completado realizando ensayos bacteriológicos, demostrando que las bacterias que causan la corrosión de las tuberías son *desulfovibrio* y *thiocapsa*.

De forma paralela, se exponen los resultados obtenidos del estudio de la conservación preventiva de materiales que forman parte del patrimonio cultural metálico español. Se ha estudiado el deterioro y empañamiento de planchas calcográficas de cobre de 200 años de antigüedad pertenecientes a la Colección de la Calcografía Nacional. Posteriormente, se ha trabajado en la búsqueda de nuevos inhibidores de corrosión, menos contaminantes que los actualmente existentes para el cobre. Se han ensayado los inhibidores orgánicos, quinolinol, floroglucinol y resorcinol, en medios alcalinos que contenían glucosa y formaldehído. El medio con glucosa produce el mejor acabado superficial del cobre. El orden de eficiencia de la inhibición de la corrosión es quinolinol > floroglucinol > resorcinol.

1. Acero inoxidable en una industria generadora de energía

1.1. Introducción

Un circuito de refrigeración con agua de mar que operaba a temperatura ambiente, presentó corrosión localizada a los 8 meses de estar en servicio. El circuito se había fabricado con tubería de acero inoxidable AISI 316L de 25 pulgadas de diámetro y 8,5 mm de espesor de pared, había sido ensamblado *in situ* mediante soldadura transversal utilizando acero inoxidable AISI 308L. El electrodo utilizado en la soldadura longitudinal en el taller fue de acero AISI 316L. Después de 8 meses de estar en servicio se observó corrosión por picadura en las tuberías, preferentemente a lo largo del cordón de soldadura transversal, lo que hizo necesario desmontar el circuito, limpiar la zona afectada por corrosión y volver a soldar, en esta ocasión utilizando un electrodo de acero inoxidable AISI 316L. Pasados otros 10 meses en servicio se volvieron a detectar fallos, aparentemente idénticos a los primeros, localizados en el cordón de soldadura transversal y, también, en dos bandas paralelas a ≈ 8 mm y ≈ 15 mm del cordón de soldadura transversal. Asimismo, las tuberías presentaban picaduras en las soldaduras longitudinales. El resto de la superficie interna de la tubería estaba cubierta por una capa delgada de color marrón y puntos dispersos de color negro.

Debido a la aparente similitud observada en la corrosión de las tuberías después de 8 y 10 meses en servicio y dado que en el tiempo más largo, tanto el metal base como el cordón de las soldaduras transversal y longitudinal eran de acero inoxidable AISI 316L, se decidió llevar a cabo un estudio de las muestras tomadas de los 8 primeros meses de fallo en servicio. Se consideró que esto podría enriquecer la investigación dado que la información que se podría obtener sobre el comportamiento de los dos materiales, el acero AISI 316L (metal base y soldadura longitudinal) y el acero AISI 308L (soldadura transversal), era superior. La observación mediante

microscopía óptica de la superficie interna de las picaduras reveló la presencia de productos residuales en forma de filamento, productos de color blanco, etc.

Es conocido que los electrodos que se utilizan en soldadura de acero inoxidable deben tener una composición química y unas propiedades mecánicas adecuadas y ser resistentes a la corrosión. Uno de los parámetros que se debe considerar, desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, es el contenido de ferrita- δ y su distribución en la matriz de austenita. Un porcentaje de ferrita- δ menor del 5% se distribuye en la matriz de la aleación formando pequeñas islas, de tal forma que solamente aquella que aparece sobre la superficie es atacada. Cuando el porcentaje de ferrita- δ supera el 8-9%, esta fase tiende a formar redes continuas en la matriz de austenita que favorecen la corrosión del cordón de soldadura.

Hay dos formas de ataque en un cordón de soldadura de acero inoxidable. Una formando bandas metalúrgicas situadas a cada lado de la soldadura y a pequeña distancia que ocasionan ataque localizado, conocido como “deterioro de la soldadura” (weld decay), y otra como ataque en “filo de cuchillo” (knife-line) en el que la zona próxima a la soldadura sufre corrosión. Ambos tipos de ataque están relacionados con la precipitación de carburos en los límites de grano.¹

El objetivo de este trabajo es determinar las causas del fallo prematuro por corrosión de la soldadura de las tuberías de acero inoxidable AISI 316L que forman parte de un circuito de refrigeración con agua de mar.

1.2. Materiales

La Tabla 1 muestra la composición química de los tres materiales ensayados. Se cortaron probetas del metal base, del cordón de soldadura transversal realizado *in situ* y del cordón de soldadura longitudinal realizada en taller. Las soldaduras se habían realizado por el procedimiento GTAW (gas tungsten arc welding).

Material	Elemento, % en peso							
	C	Si	S	Mn	Cr	Ni	Mo	P
Base	0,03	0,44	0,02	1,23	16,63	10,50	2,20	0,03
Soldadura Transversal	0,03	0,47	0,01	1,51	19,02	10,82	0,56	0,02
Soldadura Longitudinal	0,03	0,47	0,01	1,22	17,32	11,43	2,20	0,02

Tabla 1. Composición química del metal base y de los cordones de soldadura transversal y longitudinal

Se midió el contenido de ferrita- δ utilizando un ferritómetro de la marca, Forster, modelo 1054. Se siguió la norma ASTM A262 Practica A para determinar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Se realizaron curvas cíclicas de polarización anódica a una velocidad de polarización de 0,16 mV/s, de acuerdo con la norma ASTM G61, comenzando en el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta que la densidad de corriente alcanzó el valor de 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de ese valor se invirtió el sentido de la polarización hasta que se cerró el ciclo de histéresis. Se utilizó un potencióstato EG&G PARC, modelo 273A, en la configuración clásica de tres electrodos. Un electrodo saturado de calomelanos (ESC) se utilizó como referencia. Las probetas utilizadas como electrodo de trabajo tenían una superficie de 1 cm^2 y se embebieron en una resina epoxi de curado en frío para proteger los bordes laterales y la parte trasera. Como contra electrodo se utilizó una malla de platino. La superficie objeto de estudio se pulió mecánicamente utilizando SiC de tamaño de grano, de forma sucesiva, 120, 400 y 600. En la realización de los ensayos electroquímicos se utilizaron dos electrolitos, agua de mar natural y agua de mar artificial, de acuerdo con la norma ASTM D1141. Se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de

barrido (SEM) y energías dispersivas de rayos X (EDX), utilizando un microscopio JEOL JXA-840 equipado con un sistema LINK AN 10000. Se realizó análisis de la superficie de las muestras mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500, con un ánodo de magnesio MgK $\alpha_{1,2}$ como fuente de rayos X ($h\nu = 1253,6$ eV) con un haz de energía primaria de 15 kV y una corriente electrónica de 20 mA. La presión en la cámara de análisis se mantuvo a 10^{-9} Torr durante las medidas.

1.3. Resultados

La Figura 1 muestra resultados metalográficos típicos de las tres zonas analizadas: el metal base con las picaduras situadas en una franja de ≈ 8 mm de la sección transversal del cordón de soldadura, Figura 1a); el cordón transversal de soldadura con picaduras, Figura 1b); y el cordón longitudinal de soldadura con picaduras, Figura 1c). El ataque es selectivo y preferentemente se corroe la ferrita- δ , afectando tanto al cordón de soldadura como al metal base. El ataque parece propagarse siguiendo las bandas de segregación.

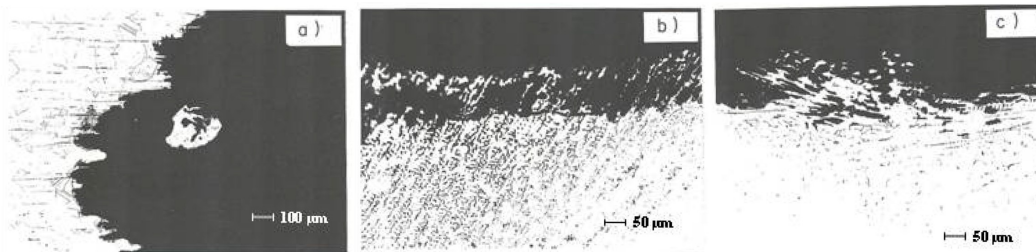


Figura 1. a) Picadura en el metal base. b) Picadura en el cordón de soldadura transversal. c) Picadura en el cordón de soldadura longitudinal

La Figura 2a) muestra una micrografía típica de SEM de los productos residuales existentes en el interior de una picadura en un cordón transversal de soldadura. Los productos parecen tener forma de filamento. La Figura 2b) muestra una micrografía de SEM de los puntos negros existentes en la superficie interna de una tubería, se observa la presencia de corpúsculos esféricos.

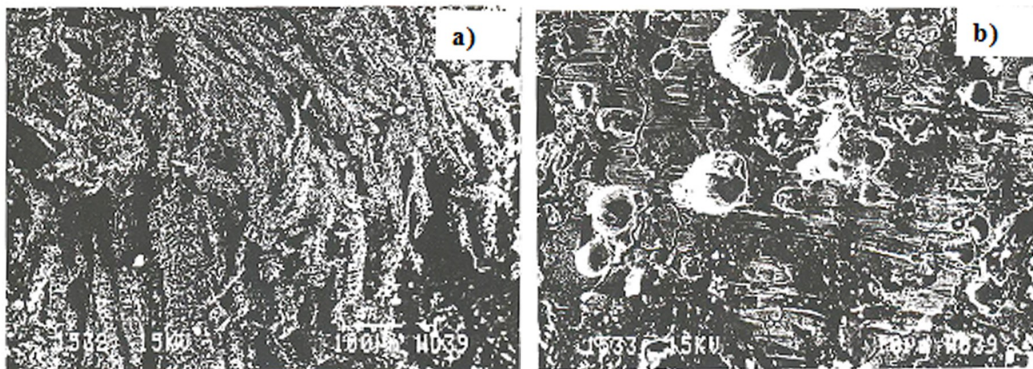


Figura 2. a) Micrografía de SEM de productos con forma de filamento en el cordón de soldadura transversal. b) Micrografía de SEM de los puntos de color negro

La Figura 3a) muestra una micrografía de SEM de la misma zona a la indicada en la Figura 2a) pero a mayores aumentos. El ataque selectivo de los productos residuales les confiere una apariencia como de un esqueleto. La Figura 3b) muestra una micrografía de SEM de un corpúsculo esferoidal, detectado debajo de los puntos negros situados en la franja de ≈ 15 mm del cordón transversal de soldadura, en el que se ha detectado corrosión localizada.

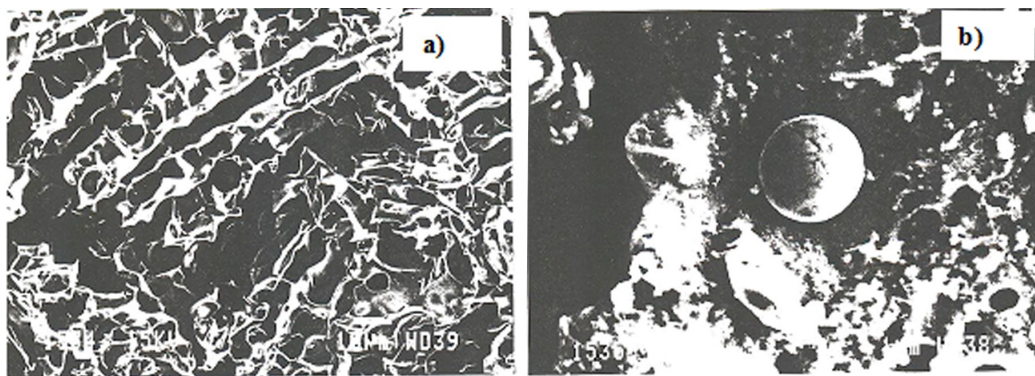


Figura 3. a) Micrografía de SEM de productos con forma de filamento en el cordón de soldadura transversal. b) Micrografía de SEM de los corpúsculos esferoidales en una picadura en un punto de color negro

Los espectros de EDX mostraron la presencia de un elevado contenido de silicio, aluminio, calcio, potasio y azufre. Se observó que los componentes mayoritarios eran fósforo y potasio. Así, los resultados de los espectros EDX sugieren la existencia de fosfatos de potasio, calcio y magnesio en los productos esferoidales en la superficie interna de las tuberías.

La Tabla 2 muestra el porcentaje de ferrita- δ en el metal base y en los cordones de soldadura transversal y longitudinal.

Material	Ferrita- δ , %
Metal base	0,4
Soldadura Transversal	3,4
Soldadura Longitudinal	4,6

Tabla 2. Contenido de ferrita- δ en el metal base y en los cordones de soldadura transversal y longitudinal. Los resultados son el promedio de cuatro determinaciones

El ensayo de sensibilización a la corrosión intergranular se ha llevado a cabo en tres zonas: Zona A: en el metal base, lejos de la soldadura, sin ataque intergranular; Zona B: una zona del cordón transversal de soldadura; y Zona C: zona del metal con picaduras situadas en una franja a ≈ 15 mm de distancia del cordón de una soldadura transversal. La Figura 4 muestra la variación del E_{corr} con el tiempo de inmersión en agua de mar de las probetas extraídas de las Zonas A, B y C. La Figura 5 muestra las curvas cíclicas de polarización anódica de probetas extraídas de las Zonas A, B y C. Zona A, Figura 5a); Zona B, Figura 5b); y Zona C, Figura 5c); después de 30 días de inmersión en agua de mar natural (línea de color negro) y en agua de mar artificial (línea de color rojo).

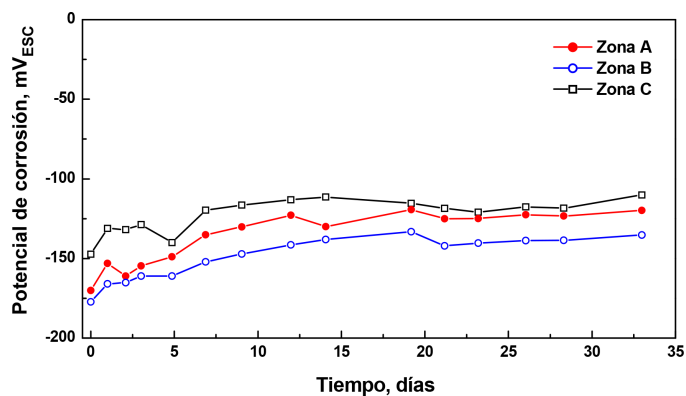


Figura 4. Variación del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo. Electrólito agua de mar natural

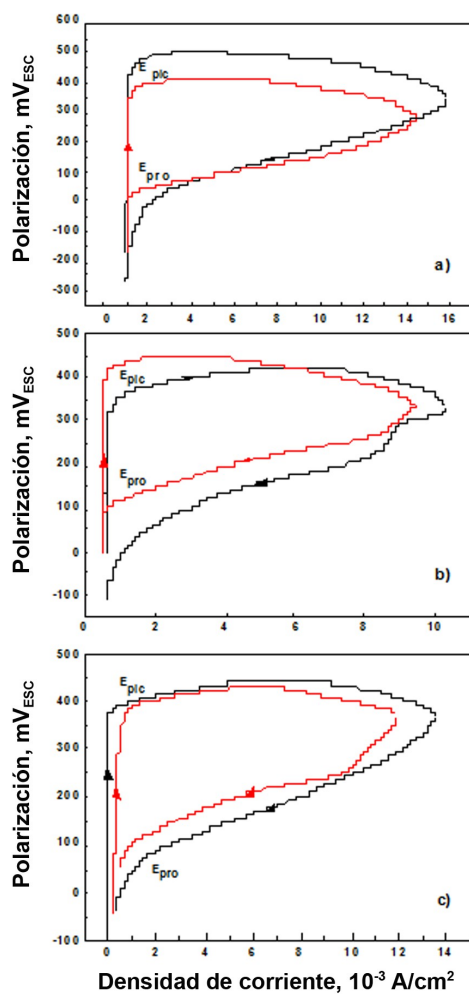


Figura 5. Curvas cíclicas de polarización anódica. a) Zona A; b) Zona B; y c) Zona C. Electrólito agua de mar natural (línea de color negro) y agua de mar artificial (línea de color rojo). Tiempo de ensayo 30 días

La Tabla 3 muestra la composición química de las diferentes probetas estudiadas utilizando la técnica de XPS. Esta tabla ha sido preparada utilizando los espectros XPS de alta resolución del Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Mo 3d, Ca 2p, Na 1s, Si 2p, O 1s, C1 2p y F 1s.² Los espectros se obtuvieron después de bombardear las muestras con iones argón durante 30 min.

Material	Composición atómica, %									
	Fe	Cr	Ni	Mo	Ca	Na	Si	O	Cl	F
Base	69	18	11	2	-	-	-	-	-	-
Mancha Marrón	13	6	3	-	10	9	-	55	4	-
Mancha Negra	5	-	-	-	10	12	9	53	5	6
Filamento	23	16	-	-	-	-	-	58	3	-

Tabla 3. Composición química de las muestras analizadas mediante XPS

1.4. Discusión

El análisis químico de los materiales indicado en la Tabla 1 confirma que los materiales satisfacen con la composición requerida. El uso del acero inoxidable AISI 308L en la soldadura transversal no parece ser la causa del deterioro de las tuberías, el mayor contenido en cromo de este acero que el metal base (AISI 316L) podría compensar su falta de molibdeno. Además, la variación del E_{corr} con el tiempo, Figura 4, es similar para los tres metales ensayados. Sin embargo, este resultado no es decisivo porque el E_{corr} de los materiales en agua de mar parece ser poco significativo desde el punto de vista de la corrosión.³

La observación con el microscopio óptico reveló la presencia de productos con una estructura atípica de productos de corrosión inorgánicos. Adicionalmente, los lugares en los que aparecieron las picaduras y su morfología están en concordancia con corrosión inducida por microorganismos (MIC).⁴⁻⁷ El fallo prematuro de las tuberías puede, por tanto, ser atribuido a un fenómeno de MIC.

Los estudios metalográficos revelaron la ausencia de defectos estructurales en el metal base. No se detectaron defectos en la soldadura tales como cavidades, uniones, inclusiones de fundentes, etc. En la zona afectada térmicamente (ZAT) en el cordón de soldadura no se observó la precipitación de carburos. Estos resultados indican que aunque no es acertado el uso de acero inoxidable AISI 308L como electrodo de aporte en la soldadura de acero AISI 316L, el par 316L/308L no ha sido la causa de la corrosión por picadura. De hecho, el estudio metalográfico muestra claramente que el ataque fue selectivo, iniciándose en la ferrita- δ precipitada o segregada en el metal base o en el cordón de soldadura (Figura 1). Estos resultados indican, también, que pueden ser atribuidos a un fenómeno de MIC.⁶

Los resultados obtenidos por SEM y EDX muestran, también, un ataque selectivo, dado que el níquel prácticamente desaparece de los productos residuales con forma de filamento, Figuras 2a) y 3a), y de la superficie interna de las picaduras. La técnica SEM muestra la presencia de corpúsculos esféricos y productos en los que el análisis con EDX indicó la presencia de azufre, hierro, fósforo y potasio. La aparición de fósforo se relaciona con un fenómeno de MIC.³ Adicionalmente, es difícil de imaginar que la presencia de los corpúsculos esféricos, Figura 2b), es resultado exclusivamente de las reacciones químicas o electroquímicas. Con respecto a la Figura 3b), la imagen es análoga a otras micrografías encontradas en la bibliografía para ilustrar la presencia de un fenómeno de MIC.⁸

El porcentaje de ferrita- δ en los cordones de las soldaduras longitudinal y transversal está en el rango de 3,4-4,6%, Tabla 2. Como se ha mencionado anteriormente, el porcentaje de ferrita- δ de los cordones de soldadura longitudinal y transversal se puede considerar adecuado.

Se acepta que la susceptibilidad de un metal a la corrosión localizada se puede evaluar mediante el potencial de picadura (E_{pic}) o el potencial de protección (E_{pro}).⁹ Cuanto mayor es el valor de la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$, mayor es la resistencia del metal a la corrosión localizada. La Tabla 4 se ha preparado con los resultados obtenidos de las curvas cíclicas de polarización de la Figura 5. De estos resultados, se puede concluir que la probabilidad de formación de picaduras, para las condiciones ensayadas en el laboratorio, es baja. En el caso menos favorable la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ es muy elevada 536 mV.

Electrólito	Zona	E_{corr} , mV _{ESC}	E_{pic} , mV _{ESC}	$E_{pic}-E_{corr}$, mV
Agua de mar natural	A	-126	480	606
	B	-159	410	561
	C	-93	480	573
Agua de mar artificial	A	-150	450	600
	B	-124	412	536
	C	-116	420	536

Tabla 4. Potencial electroquímico de las Zonas A, B y C

Los resultados obtenidos mediante la técnica de XPS también sugieren un fenómeno de MIC. En primer lugar, se corrobora el ataque selectivo. El níquel no se detecta en la composición de los productos residuales con forma de filamento. Si se acepta que solamente el hierro y el cromo forman parte de estos productos metálicos, en la proporción atómica indicada en la Tabla 3, la composición en peso de los productos filamentosos es 60% Fe y 40% Cr. El oxígeno no se ha considerado dado que se puede incorporar por la resina conductora utilizada para fijar los filamentos al portamuestras en la técnica XPS.

Se observan diferencias entre las manchas negras, situadas en la banda a una distancia de ≈ 15 mm de los puntos transversales de la soldadura, y la capa de color marrón, Tabla 3. En el primero, no se observaron elementos aleantes como cromo o níquel, mientras se detecta la presencia de flúor y especialmente de silicio. La ausencia de níquel en las manchas negras corrobora el ataque selectivo. Comparando la composición química, determinada utilizando la técnica de XPS, de la capa de color marrón y de las manchas de color negro, Tabla 3. Se observa la ausencia de sílice en la primera. Así, en zonas uniformes de la capa de color marrón, en ausencia visible de corrosión localizada, no hay sílice, la cual parece estar limitada a las manchas negras en las que se ha detectado corrosión localizada. Este resultado también concuerda con los datos de EDX, dado que los espectros de los productos residuales filamentosos y los productos existentes en el interior de las picaduras de color blanco indican la presencia de silicio, a veces como el elemento mayoritario.

La acumulación de silicio no tiene lugar exclusivamente como el resultado de un proceso de corrosión electroquímica. Sin embargo, como ya se ha comentado, numerosos estudios en la bibliografía asocian este resultado con un fenómeno de MIC.⁵ Se concluye que de la información suministrada por la técnica de XPS es una prueba adicional de la participación de las bacterias en la corrosión localizada de las tuberías de AISI 316L soldadas formando parte de un circuito de refrigeración con agua de mar.

Finalmente, para confirmar la presencia de microbios en el proceso de corrosión localizada, se realizó un estudio bacteriológico en el agua de mar que circulaba por el circuito. Se detectó la presencia de la bacteria del género sulfato reductoras *desulfovibrio* y la del género sulfuro-oxidante *thiocapsa*, corroborando un fenómeno de corrosión inducido por microorganismos.

1.5. Conclusiones

La corrosión localizada afecta tanto al metal utilizado en la soldadura transversal (tipo AISI 308L) como al metal base y al metal utilizado en la soldadura longitudinal, estos dos últimos del tipo AISI 316L, aunque el ataque es más severo en las soldaduras transversales. El tipo de ataque es selectivo, dado que los productos residuales con forma de filamento no contienen níquel. Productos en forma de filamento se encuentran frecuentemente en los fenómenos de corrosión inducidos por microorganismos (MIC). El ataque tiene lugar, preferentemente, siguiendo las bandas de ferrita- δ precipitada o segregada. Se observa la formación de corpúsculos esferoidales de baja consistencia. Corpúsculos de este tipo son habitualmente encontrados, también, en fenómenos de MIC. No se observaron diferencias estructurales en el metal base entre la zona afectada térmicamente (ZAT) y las zonas alejadas de la soldadura.

Se obtuvo una buena concordancia entre los resultados obtenidos utilizando las diferentes técnicas experimentales. En las condiciones experimentales del presente estudio las técnicas electroquímicas, E_{corr} y curvas cíclicas de polarización anódica, fueron las que menor información suministraron. El fenómeno MIC se atribuye a la presencia de las bacterias sulfato-reductora *desulfovibrio* y a la sulfuro-oxidante *thiocapsa*.

2. Planchas calcográficas de cobre

2.1. Introducción

Cuando una superficie de cobre pulida se expone a un ambiente interior “sin contaminación” inmediatamente se forma una película extremadamente delgada sobre ella de óxidos nativos. El espesor de esta película es el resultado de la difusión de iones cobre del metal a la parte más externa de dicha película. A medida que la película crece la difusión se hace más difícil, de tal forma que después de pocas horas el aumento es prácticamente nulo.¹⁰ Los procesos químicos, físico-químicos y electroquímicos se activan por la presencia de humedad y contaminantes que conducen al empañamiento y la aparición de manchas en la superficie del cobre.

Se acepta que el contaminante con mayor efecto en la corrosión atmosférica del cobre es el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Si un ambiente contiene sulfuros, el cobre se empaña debido a la incorporación de sulfuro cuproso (Cu_2S) en la película superficial. Contrariamente a la cuprita (Cu_2O) el Cu_2S contiene defectos estructurales que facilitan la permeación de iones cobre y así el deterioro del metal base.¹⁰

La humedad junto con el SO_2 son las principales causas de corrosión atmosférica en muchos metales. Sin embargo, en el caso del cobre el SO_2 es de importancia secundaria, se le considera en torno a cuatro órdenes de magnitud menos agresivo que el H_2S .¹¹ Se conoce que la concentración de SO_2 en ambientes interiores es considerablemente menor que en exteriores.¹² Se requieren elevados niveles de SO_2 para provocar un efecto considerable en la corrosión del cobre.¹³ En atmósferas urbanas la velocidad de corrosión del cobre en ambientes interiores es unas dos ordenes de magnitud inferior que en ambientes exteriores. Esta diferencia se atribuye

a la reducción del tiempo de humectación (tiempo durante el cual la superficie metálica permanece húmeda) y al contenido de iones del electrólito. En ambientes exteriores el paso de los años puede conducir a la formación de una capa verdosa conocida como “patina”, compuesta principalmente de sales básicas de cobre: sulfatos, carbonatos y cloruros, en proporciones variables dependiendo del tipo de ambiente. En interiores se forman delgadas películas que empañan la superficie del cobre, a veces con la apariencia de manchas, pero no es habitual observar verdaderas patinas, como en el caso exposiciones al exterior.

La Colección de la Calcografía Nacional, en la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando en Madrid, posee más de 7.000 planchas calcográficas, de las cuales 3.670 son del siglo decimoctavo y son de cobre. Los grabados de las planchas contienen restos de tinta, procedentes de los procesos de impresión, algunos de hace 200 años. Adicionalmente, todas las planchas están cubiertas (empañadas) por películas de color oscuro y algunas de ellas ($\approx 1\%$) muestran, también, zonas con productos pulverulentos de corrosión de color marrón oscuro o verdosos.

El objetivo de este trabajo es identificar los productos de corrosión existentes en las planchas calcográficas del siglo decimoctavo de la Colección de la Calcografía Nacional, con la intención de aplicar el tratamiento más adecuado para la restauración y conservación de tan valiosos trabajos de arte.

2.2. Materiales

Entre las planchas con productos pulverulentos de corrosión, se ensayaron seis y sus números de catálogo de la Colección de la Calcografía Nacional fueron: 2429, 2659, 2723, 3171, 3880 y D-157. Los productos pulverulentos se obtuvieron con la ayuda de una delgada espátula y se estudiaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRDA) y de espectroscopía infrarroja (IRS).

La composición química del cobre de las planchas calcográficas utilizadas en los ensayos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de electrones Auger (AES) fue (% en peso): 0,13 As; 0,13 Pb; 0,14 Sb; 0,04 Sn; 0,07 Ni; 0,006 Fe; 0,005 Zn; y el resto Cu.

La Figura 6 muestra un ejemplo de dos planchas calcográficas, una en buen estado Figura 6a) y la otra con empañamiento y productos pulverulentos de corrosión, Figura 6b).

Se utilizó la técnica XRDA para identificar los productos de corrosión, mediante un equipo Bruker D8 Advance diffractometer con Sol-X detector. Se utilizó el método del polvo policristalino. También se utilizó la técnica IRS, utilizando un equipo Nicolet con pastillas de bromuro de potasio (KBr).

La técnica AES en combinación con el bombardeo de iones argón se utilizó para caracterizar la superficie de las planchas calcográficas. En la técnica AES se utilizó un equipo JEOL Scanning Auger Microprobe, modelo JAMP-10S, con una presión base de 4×10^{-10} Torr, con una energía primaria de bombardeo de 10 kV y una corriente electrónica de 122 nA. Los espectros se integraron durante 300 ms. Se obtuvieron perfiles de profundidad con un bombardeo a 10 kV y 115 nA de iones argón.

Se utilizó el análisis de XPS utilizando un espectrómetro Leybold Heraeus LHS 10 con una energía de paso de 20 eV. El espectrómetro estaba equipado con un ánodo de Mg como fuente de rayos X ($h\nu = 1253,6$ eV). Varias regiones de energía 20 eV de interés se escanearon. Cada región

del espectro se promedió por un número de barridos para obtener una buena relación de señal-ruido. Aunque se observaron fenómenos de carga superficial en todas las muestras, las energías de ligadura (BE) aproximadas se pudieron medir refiriéndolas al pico del C 1s a 284,6 eV.



Figura 6. Fotografía de planchas calcográficas. a) Buen estado. b) Con productos pulverulentos de corrosión

Las técnicas AES y XPS requieren pequeñas muestras. Dado el valor artístico e histórico de las planchas calcográficas, estas técnicas se han aplicado solamente a muestras obtenidas de planchas calcográficas rotas o con desperfectos. Se cortaron cuatro muestras de 10 x 10 mm² de los fragmentos de las planchas calcográficas, dos de una zona sin grabado, etiquetadas como “smooth area”, y las otras dos de zonas con gran cantidad de líneas de grabado, que contenían tinta seca en el grabado, etiquetadas como “engraved areas”.

2.3. Resultados

La Figura 7 muestra el difractograma XRDA de la plancha 2723 que permite identificar nantokita (CuCl), cuprita (Cu₂O) y atacamita (CuCl₂ · 3Cu(OH)₂). La Tabla 5 incluye los compuestos identificados mediante las técnicas de XRDA e IRS de tres planchas calcográficas. En las tres planchas restantes no fue posible caracterizar los productos de corrosión debido a su baja cristalinidad.

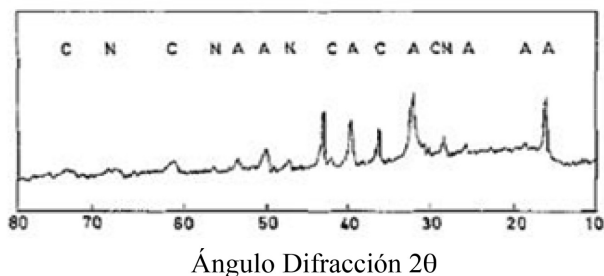


Figura 7. Espectro XRDA de productos pulverulentos de corrosión. A: atacamita (CuCl₂ · 3Cu(OH)₂); N: nantokita (CuCl); C: cuprita (Cu₂O)

Plancha Calcográfica	Compuesto, XRDA	Radical, IRS
2429	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	CO_3^- , OH^-
2659	$\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	CO_3^- , OH^-
2723	CuCl , Cu_2O	OH^-
3171	-	CO_3^- , OH^-
3880	-	CO_3^- , OH^-
D-157	-	-

Tabla 5. Compuestos y radicales identificados mediante las técnicas XRDA e IRS, respectivamente

La Figura 8 muestra los espectros de IRS de los productos pulverulentos de corrosión. A pesar de la complejidad de los espectros cuando coexisten varios compuestos químicos, las vibraciones correspondientes al enlace O-C-O pueden ser claramente apreciadas y, también a los número de onda mayor que $3500\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración del grupo OH^- . La Tabla 5 incluye los radicales identificados con la técnica IRS.

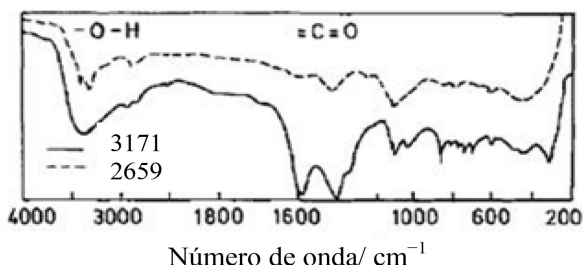


Figura 8. Espectro IRS de productos pulverulentos de corrosión

La técnica AES se ha aplicado para estudiar la película delgada de empañamiento en las dos áreas diferentes de una plancha calcográfica: a) una lisa sin grabado “smooth area”, y b) otra con grabado “engraved area” que retiene la tinta envejecida en el grabado.

La Figura 9 muestra un espectro AES de una película delgada de empañamiento de la “smooth area” obtenida entre 20,2 y 980 eV. Se confirma la presencia de Cu, Cl, C y O. Estos elementos coinciden con los constituyentes de los compuestos determinados por las técnicas XRDA e IRS. El espectro de la zona “engraved area” con restos de tinta no ofrece información adicional.

Los espectros AES conjuntamente con el bombardeo con Ar^+ se utilizó para caracterizar la composición elemental aproximada de la superficie, en función de la profundidad. Se realizaron 14 barridos sucesivos con una intensidad de los iones de 150 nA, registrando en cada barrido el correspondiente espectro. La Figura 10 muestra los valores de las intensidades relativas de los picos Auger para cada uno de los barridos. Se puede observar que las capas más externas están enriquecidas en Cl, C y O. El método no indica el estado de oxidación. La concentración de estos elementos disminuye con el bombardeo sucesivo con Ar^+ . En contraste, la concentración de Cu rápidamente aumenta con el número de barridos. Estos resultados indican que la capa de empañamiento es extremadamente delgada.

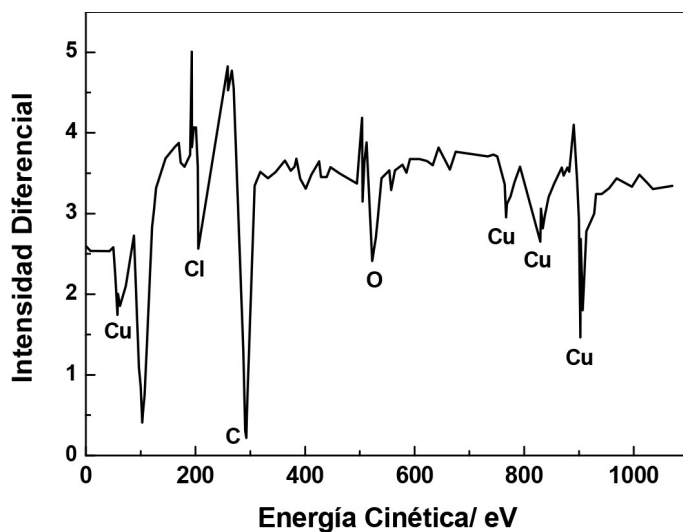


Figura 9. Espectro Auger de una capa de empañamiento de una zona lisa "smooth area". Se detecta Cu, Cl, C y O

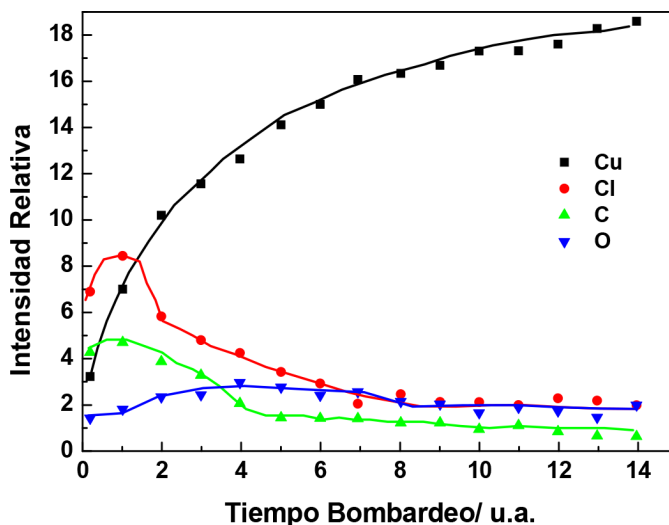


Figura 10. Variación de la intensidad relativa de los picos Auger en sucesivos barridos bombardeando con iones argón

La técnica XPS ha sido aplicada a las capas delgadas de empañamiento: a) una zona lisa "smooth area", y b) una zona grabada "engraved area". Se registraron los niveles del C 1s, O 1s, Cu 2p y el pico Auger Cu L₃VV, y se midieron las correspondientes energías de ligadura (BE), ver Tabla 6.

Zona	O 1s	Cu 2p	Cu L ₃ VV	Auger modificado
Zona Lisa	530,6	933,1	913,6	1848,9
Zona Grabada	530,5	932,9	915,5	1849,3

Tabla 6. Energías de ligadura (BE) (eV) y parámetro Auger modificado

La Figura 11 muestra los picos del Cu 2p y los respectivos Auger de las dos áreas objeto de estudio. Se observa que hay diferencias entre los niveles del Cu 2p y los picos Auger en la "smooth area" y en la "engraved area". Contrariamente, la contribución del "satélite" en el lado de mayor energía de ligadura en cada pico principal del Cu 2p en ambos "smooth area" y "engraved area" es de poca importancia, indicando que el Cu se encuentra en un estado de oxidación inferior a +2. No obstante, se pueden observar diferencias en la forma de la línea. La "smooth area" presenta como una desintegración de los picos, un fenómeno típico en muchas muestras de Cu, mientras la "engraved area" presenta picos bien definidos. A pesar de estas diferencias, el parámetro Auger modificado es esencialmente el mismo en ambas zonas lisa y grabada y concuerda con el valor dado en la bibliografía para el ion Cu^+ .^{14,15} Adicionalmente, se puede observar un pequeño hombro hacia los mayores valores de energía cinética en el pico Auger en la "engraved area", indicando una cierta participación de iones Cu^{2+} , esto esta en concordancia con la presencia de un satélite más intenso en el nivel Cu 2p.

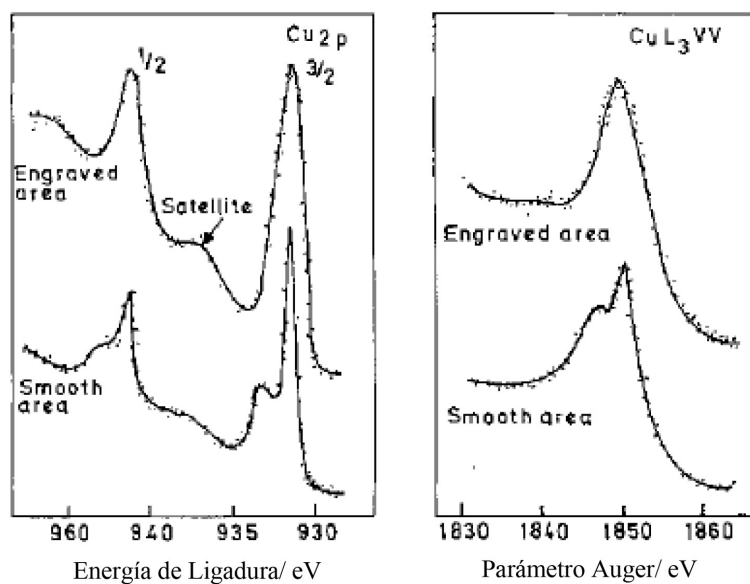


Figura 11. Energía de ligadura (BE) (eV) y parámetro Auger modificado de las zonas de las planchas calcográficas lisa (smooth area) y con grabado (engraved area)

La relación atómica O/Cu encontrada en la zona lisa es de 0,62 y se aproxima a la relación estequiométrica del Cu_2O . Por otro lado, en la zona grabada con tinta envejecida retenida, la relación es aproximadamente de 4 revelando un notable enriquecimiento en O. El espesor de la película de empañamiento en la zona lisa es del orden de 10-15 Å.

2.4. Discusión

La primera sorpresa que surge al analizar las planchas calcográficas es la ausencia de compuestos de azufre. Ninguno de los cuatro métodos analíticos utilizados ha detectado la presencia de azufre, sulfuros o sulfatos. Este resultado es interesante. Como se ha comentado anteriormente, los gases sulfurosos son los contaminantes que tienen un mayor efecto en la corrosión atmosférica del cobre, hasta ahora no se ha detectado la presencia de compuestos de

azufre después de 200 años en un ambiente interior. Esta ausencia de compuestos de azufre puede ser debida a la baja contaminación existente hasta hace 50 años, y desde entonces las planchas calcográficas han permanecido en el interior del Museo de la Calcografía Nacional.

En el caso de planchas calcográficas con una película de empañamiento, su estado concuerda con el que se podría esperar para la corrosión del cobre en ambientes interiores. Los resultados obtenidos con las técnicas AES y XPS son muy interesantes a este respecto. La técnica AES revela la existencia de los elementos Cu, Cl, C y O los cuales se encuentran en una película superficial muy delgada. La técnica XPS permite conocer la composición de esta capa, el cobre en su totalidad se encuentra en la forma de Cu^+ , con una pequeña participación de Cu^{2+} . Además, se ha determinado la relación atómica entre O y Cu siendo aproximadamente de 0,62 lo que sugiere que la película de empañamiento está compuesta mayoritariamente de Cu_2O .¹³

De la información obtenida con la técnica XRDA se deduce que los productos pulverulentos de corrosión en algunas planchas calcográficas están formados por Cu_2O , CuO , hidroxiclорuros y hidroxicarbonatos. La técnica IRS muestra, para los mismos productos de corrosión la presencia de enlaces O-C-O y grupos OH^- . La presencia de O-C-O en las muestras que se supone que han permanecido siempre en ambientes libres de contaminación, solamente puede ser atribuida a la presencia de CO_3^- el cual junto con la existencia de grupos OH^- permite deducir la existencia de carbonatos básicos de cobre en cuatro de las seis muestras, y que la técnica de XRDA solo los ha detectado en una de las planchas calcográficas (Plancha No. 2429).

Los hidroxiclорuros y los hidroxicarbonatos son compuestos frecuentes en la corrosión atmosférica del cobre en ambientes exteriores y, por tanto, su presencia es difícil de entender en ambientes interiores, a menos que alguna de estas planchas fuera almacenada en condiciones inadecuadas en algún momento en el pasado o haber sido salpicadas con agua, ya que la ausencia de patina en el cobre en atmósferas interiores es atribuida principalmente a la baja humedad relativa de estas atmósferas.

En este estudio las manchas existentes en la plancha calcográfica de la Figura 6b) (esquina inferior izquierda) con contornos bien definidos podría ser debido a "manchas de agua" (water stains),¹⁰ que habitualmente se producen en las superficies de estanterías o en laminas de material enrollado. Este tipo de manchas induce a pensar que los productos pulverulentos de corrosión existentes en algunas planchas calcográficas podrían ser debidos a salpicaduras accidentales de agua sobre las planchas durante sus 200 años de existencia.

Afortunadamente, en ambos casos las planchas con películas delgadas de empañamiento y aquellas que presentan productos pulverulentos de corrosión, el espesor y la composición de los productos identificados no parece presentar especial dificultad en su eliminación, y por esta razón las precauciones que deben ser tenidas en cuenta en el momento de seleccionar un posible tratamiento de limpieza para la restauración y conservación dependerá más de las propias planchas calcográficas que del estado de su superficie.

2.5. Conclusiones

Las cuatro técnicas experimentales utilizadas, XRDA, IRS, AES y XPS, permiten la caracterización de los productos de corrosión formados en las planchas calcográficas almacenadas durante 200 años de la Colección de la Calcografía Nacional. Se ha determinado la presencia de cobre, cloro, carbono y oxígeno en las películas delgadas de empañamiento. El espesor de estas películas,

determinado mediante la espectroscopia Auger en combinación con el bombardeo con iones argón, ha mostrado ser extremadamente delgado.

Los resultados obtenidos con la técnica de XPS han mostrado que las películas de empañamiento están compuestas básicamente de Cu_2O y su espesor es del orden de 10-15 Å. Los productos pulverulentos de corrosión existentes en algunas planchas calcográficas se pueden atribuir a salpicaduras accidentales de agua sobre las planchas en algún momento de sus 200 años de existencia. Las técnicas XRDA e IRS indican que los productos pulverulentos de corrosión están formados por Cu_2O , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl , y $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3. Limpieza del cobre utilizando soluciones alcalinas

3.1. Introducción

Los principales componentes de los baños electrolíticos utilizados en la limpieza del cobre son sustancias que hacen la solución moderadamente alcalina e impiden el empañamiento de la superficie. Se añaden agentes antiespumantes para mejorar la "humectabilidad", de una solución alcalina, esto es, su habilidad para penetrar en la superficie metálica y humedecer cualquier sustancia externa.

Las propiedades reductoras de los aldehídos y la glucosa en una solución de elevada alcalinidad son bien conocidas. Estas propiedades son la base los reactivos de Tollens y Fehling.¹⁶ Soluciones que contienen la sal de Roehelle (tartrato mixto de sodio y potasio), NaOH y un azúcar o un aldehído, se utilizan en la limpieza del cobre por dos razones, la mayor acción limpiadora de una solución de elevada alcalinidad y las propiedades reductoras del azúcar y los aldehídos, los cuales pueden ser una ventaja para el tratamiento del cobre, especialmente cuando esta cubierto por una película delgada de productos de corrosión debido a su exposición en un ambiente interior como es el caso de un museo.

El objetivo de este trabajo es ensayar dos nuevas soluciones que contienen glucosa D(+) o formaldehído para la limpieza del cobre. Los resultados se comparan con soluciones convencionales de limpieza del cobre que contienen carbonato, silicato, fosfato, etc. El estudio se completó utilizando tres inhibidores de corrosión.

3.2. Materiales

La composición química del cobre, de elevada dureza ($\text{HV} \approx 120$), fue (% en peso), $< 0,01$ As; $< 0,011$ Pb; $< 0,011$ Sb; $< 0,02$ Sn; $< 0,01$ Ni; $< 0,01$ Fe; $< 0,01$ Zn; $< 0,005$ P; y el resto Cu. Las muestras se pulieron hasta acabado espejo. Las probetas tenían un espesor de 1 mm y una superficie de 50 y 2 cm^2 , respectivamente, para la realización de los ensayos gravimétricos y electroquímicos.

Se ensayaron dos soluciones alcalinas. Solución A: 100 g de tartrato potásico tetrahidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 20 g NaOH y agua destilada hasta completar 750 ml. Finalmente, se añadieron 250 ml de formaldehído (HCHO) de pureza 37-40%. Solución B: 100 g de tartrato potásico tetrahidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 20 g de NaOH y agua destilada hasta completar 800 ml. Finalmente, se añadieron 100 g de glucosa D(+) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y la cantidad necesaria de agua destilada para completar un volumen total de 1000 ml.

Finalmente, se ensayo una tercera solución alcalina convencional definida de la forma siguiente: Solución C: 14 g/l Na_2CO_3 , 15 g/l Na_2SiO_3 , 6 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ y 2 g/l "Tween 20" (polioxi-etileno sorbitanmonolaurato) surfactante no iónico. El pH de las Soluciones A y B puede variar con el tiempo, y tiene que ser controlado periódicamente. Por debajo de pH 9 las propiedades reductoras del formaldehído y de la glucosa D(+) sobre el cobre desaparecen.

El estudio se completó ensayando tres inhibidores de corrosión, sugeridos en la bibliografía para la limpieza del cobre en soluciones alcalinas:¹⁶ Resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (RSL), floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenceno) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (PGL) y 8-quinolinol (8-hidroxiquinolina) $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ (8QL). Estas sustancias, reactivos para análisis, se añadieron a las soluciones alcalinas en la proporción de 1 g/l.

Las técnicas experimentales utilizadas en este estudio fueron: el potencial de corrosión (E_{corr}) medido a diferentes tiempos; la resistencia de polarización (R_p) para determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}); las curvas de polarización al final de los ensayos y a una velocidad de barrido de potencial de 0,1 mV/s; y ensayos gravimétricos de pérdida de peso (por triplicado). Un electrodo saturado de calomelanos (ESC) se utilizó como referencia en las medidas electroquímicas y una malla de platino como contra electrodo.

Se llevó a cabo un ensayo complementario con las nuevas Soluciones A y B, con el objetivo de a) estudiar el efecto de las Soluciones A y B en el acabado superficial del cobre, y b) estudiar las propiedades reductoras de las Soluciones A y B sobre el cobre, para ello se utilizaron probetas de cobre con tres acabados superficiales diferentes. El Lote I de probetas se pulió hasta acabado espejo. El Lote II se expuso durante tres años a una atmósfera interior de laboratorio, las cuales se empañaron. El Lote III presentaba empañamiento y manchas de corrosión.

3.3. Resultados y discusión

La Figura 12 muestra los resultados de pérdida de peso del cobre sumergido en las Soluciones A, B y C, en presencia y ausencia de inhibidor. La pérdida de peso originada por las tres soluciones ensayadas es pequeña, particularmente con las Soluciones A y B. La pérdida de peso fue del orden del límite de sensibilidad de la balanza analítica utilizada ($\pm 0,1$ mg). La pérdida de peso es inferior en las soluciones alcalinas estudiadas aquí que en soluciones ácidas en idénticas condiciones experimentales.¹² A efectos prácticos es innecesario el uso de inhibidores de corrosión. Se puede observar (Figura 12) que en la Solución B sin inhibidor, la pérdida de peso es inferior que en la Solución A sin inhibidor. Esto puede ser debido al hecho de que la glucosa D(+) tiene mayores propiedades reductoras que el formaldehído, como consecuencia de la participación de otros grupos orgánicos presentes en la cadena orgánica.

Si se supone que 3 mg/dm² es el límite máximo de pérdida de peso permitido para el cobre sin empañamiento sumergido en un baño de limpieza, ninguna de las soluciones ensayadas aquí produce esta velocidad de corrosión. La experiencia de los autores indica que cuando la corrosión del cobre es del orden de 3-10 mg/dm² el aspecto de la superficie del cobre no cambia. La Figura 12 muestra, también, que la pérdida de peso en las tres soluciones ensayadas, en presencia y ausencia de inhibidor, es prácticamente constante en el período de tiempo ensayado. Estos resultados tienen un interés práctico, debido a que el tratamiento del cobre puede continuar durante varios días, sin ataque adicional sobre el cobre. Esta conclusión concuerda con los datos electroquímicos.

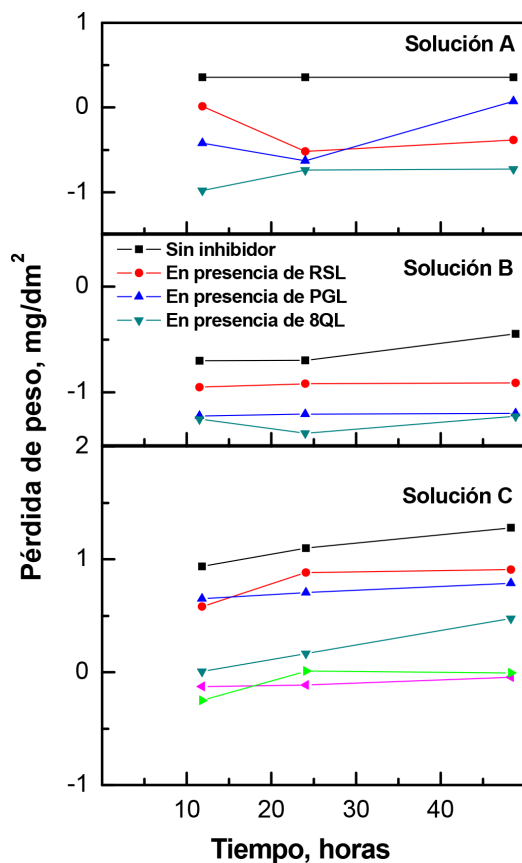


Figura 12. Pérdida de peso frente al tiempo en las Soluciones A, B y C en presencia y ausencia de inhibidor

La Tabla 7 incluye la eficiencia de los tres inhibidores de corrosión ensayados. La eficiencia se calculó mediante la relación: $(P_{sin} - P_{con}) \times 100 / P_{sin}$, donde P_{sin} y P_{con} son las pérdidas de peso sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente. La mayor eficiencia se obtuvo con el inhibidor 8QL, mayor del 90%. La acción protectora de estos inhibidores se puede atribuir a la presencia del grupo OH^- en la substancia orgánica, y la formación sobre el material de un producto de reacción entre el cobre, el inhibidor y la solución de NaOH.¹⁶

Solución	RSL, %	PGL, %	8QL, %
A	77	93	91
B	66	83	100
C	92	88	91

Tabla 7. Eficiencia inhibidora (%) calculada gravimetricamente después de 24 h de ensayo

La Figura 13 muestra los resultados del ensayo complementario utilizando tres acabados superficiales del cobre. En el Lote I el brillo de las probetas no cambia después de un tiempo de inmersión de 48 h. El empañamiento de las probetas del Lote II desaparece después de unos pocos segundos. Después de 12, 24 y 48 h de experimentación el aspecto superficial es excelente. Finalmente, el empañamiento en las probetas del Lote III desaparece después de

unos pocos segundos y se redujeron las manchas de corrosión con el aumento del tiempo de inmersión. Este fenómeno es más evidente en la Solución B que en la Solución A.

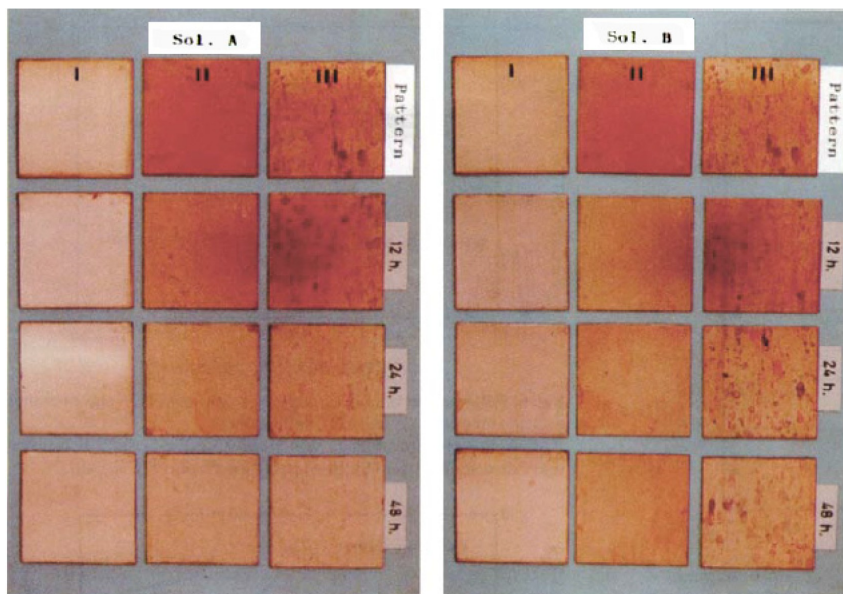


Figura 13. Evolución de la apariencia de la superficie del cobre con el tiempo de inmersión

Los ensayos electroquímicos se limitaron a los inhibidores 8QL y RSL, con la mayor y menor eficiencia, respectivamente. La Figura 14 muestra la variación del E_{corr} con el tiempo del cobre en las Soluciones A, B y C, en presencia y ausencia de inhibidor. El E_{corr} de la Solución B, en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL, es del orden de $-500 \text{ mV}_{\text{ESC}} < E_{\text{corr}} < -650 \text{ mV}_{\text{ESC}}$. Para la Solución A, en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL, está en el rango de $-680 \text{ mV}_{\text{SCE}} < E_{\text{corr}} < -900 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ hasta las 24 h. Finalmente, para la Solución C, sin y con el inhibidor RSL está situado en el rango $-300 \text{ mV}_{\text{ESC}} < E_{\text{corr}} < -400 \text{ mV}_{\text{ESC}}$ hasta 24 h. El E_{corr} fue prácticamente constante durante las 48 h de duración de los experimentos. Solamente la Solución C inhibida con 8QL, entre 24-48 h, mostró un cambio hacia potenciales más nobles, correspondiendo con una disminución en la i_{corr} y puede ser asociado con la formación de una capa sobre la superficie del cobre, como mostraron las probetas al final del ensayo.

Los resultados de densidad de corriente (i_{corr}) obtenidos aplicando $E_{\text{corr}} \pm 25 \text{ mV}$ no mostraron una clara tendencia, el cobre no sufrió ataque por las Soluciones A, B y C en presencia y ausencia de inhibidor, es decir cuando una polarización de $\pm 25 \text{ mV}$ se aplicó la respuesta en intensidad (ΔI) fue prácticamente inexistente y, en consecuencia, la i_{corr} fue despreciable.

Se aplicaron polarizaciones de $E_{\text{corr}} \pm 100 \text{ mV}$ para obtener resultados cuantitativos. Estas condiciones experimentales están lejos de las condiciones teóricas establecidas en la ecuación de Stern-Geary.¹⁷ La Figura 15 muestra la variación de la i_{corr} frente al tiempo del cobre en las Soluciones A, B y C, en presencia y ausencia de inhibidor. Estos resultados se obtuvieron mediante la aplicación de $E_{\text{corr}} \pm 100 \text{ mV}$ y cada resultado es el promedio de cinco lecturas. La Figura 15 debe ser considerada con precaución, y debe ser utilizada solamente con fines comparativos. Se observa un descenso en la i_{corr} del cobre por el efecto de los inhibidores RSL y 8QL en las Soluciones A y C. En la Solución B el efecto inhibidor de RSL y 8QL no está claro.

Asimismo, la i_{corr} disminuye con el tiempo de inmersión para la Solución A en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL. Estos últimos resultados concuerdan con los datos gravimétricos. Como se indicó anteriormente, en la Solución C inhibida con 8QL se puede observar una disminución en la i_{corr} entre 24-48 h. La Figura 15 muestra, también, el efecto inhibitor de RSL y 8QL en la Solución C. Desde un punto de vista práctico, estos resultados de la Solución C inhibida con RSL y 8QL muestra que la velocidad de corrosión es prácticamente constante en todos los experimentos y con muy bajo valor. Estos resultados concuerdan con los datos gravimétricos. De la comparación de los resultados de la Figura 15 se concluye que la menor densidad de corriente se produce con la Solución B, la mayor i_{corr} con la Solución C y una posición intermedia es ocupada por la Solución A.

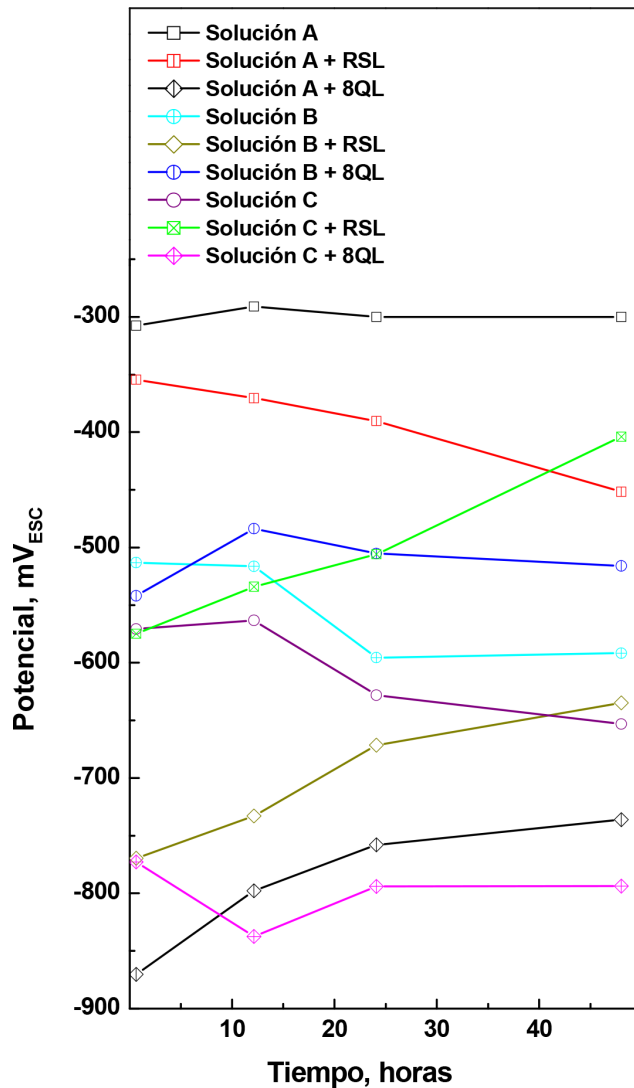


Figura 14. Variación del potencial de corrosión (E_{corr}) del cobre con el tiempo en presencia y ausencia de inhibidor

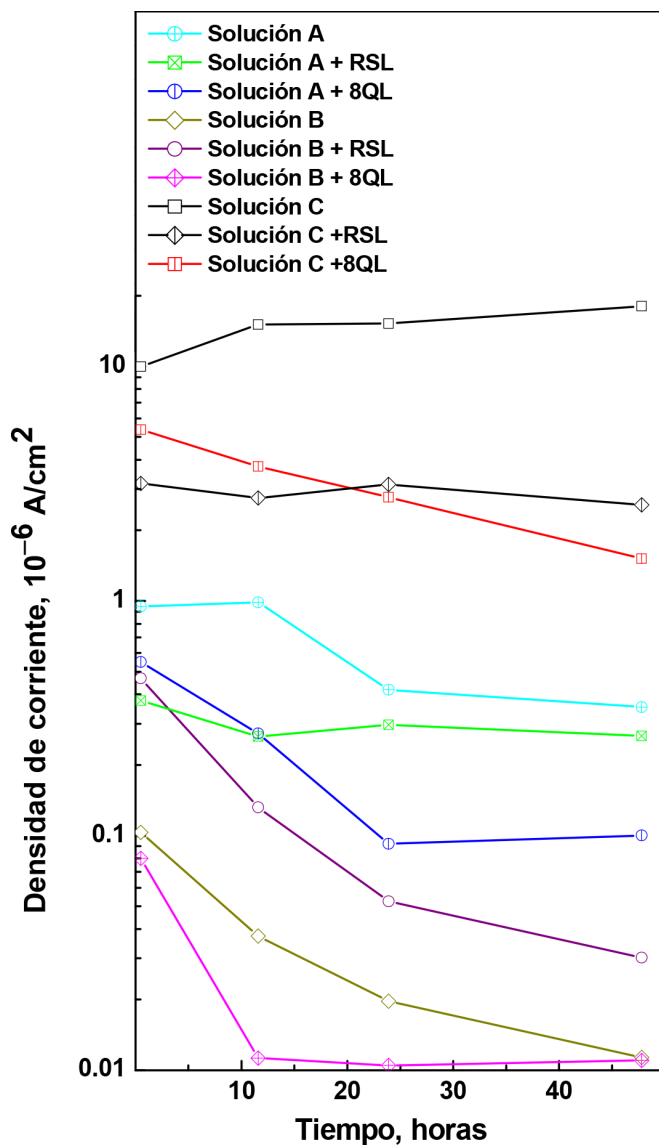


Figura 15. Variación de la densidad de corriente (i_{corr}) del cobre con el tiempo en presencia y ausencia de inhibidor

La Figura 16 muestra las curvas de polarización del cobre en las Soluciones A, B y C después de 48 h de inmersión, en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL. Si se asume que $10 \mu\text{A/cm}^2$ es el límite máximo de i_{corr} permitido para el cobre sumergido en un baño de limpieza para obtener un buen acabado superficial, las Soluciones A y B producen una densidad de corriente inferior a ese valor. La Solución C sin inhibidor produce un máximo de $18 \mu\text{A/cm}^2$ después de 48 h de inmersión. Se observa dispersión en los resultados con las Soluciones A y B, que pueden ser atribuidos a la complejidad de estas soluciones. Se observa, también, dispersión en presencia de inhibidor.

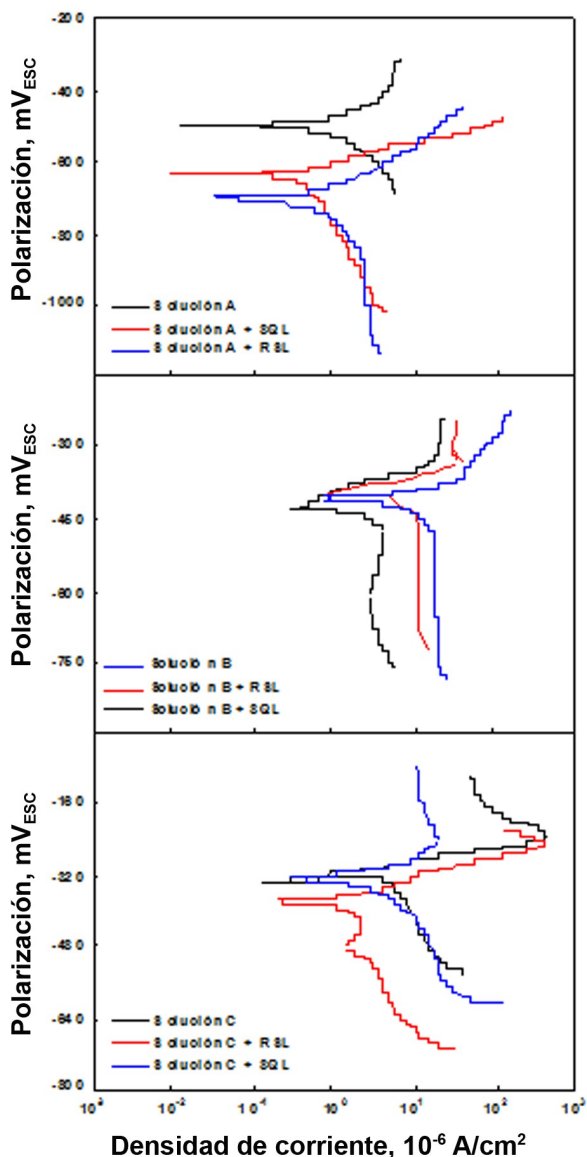


Figura 16. Curvas de polarización del cobre en: a) Solución A en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL; b) Solución B en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL; y c) Solución C en presencia y ausencia de los inhibidores RSL y 8QL

La Tabla 8 incluye los valores de las pendientes anódica y catódica de la Figura 16. En la Solución A, Figura 16a), ambos inhibidores RSL y 8QL actúan sobre la reacción catódica y, consecuentemente, pueden ser asociados a un mecanismo catódico. La Figura 16c) y la Tabla 8 muestran que el inhibidor 8QL actúa, principalmente, sobre la reacción anódica en la Solución C. Por otra parte, el inhibidor RSL modifica sensiblemente la reacción catódica. Consecuentemente, el mecanismo de inhibición de ambos inhibidores 8QL y RSL en la Solución C es diferente, 8QL actúa como anódico y RSL como catódico.

Solución	β_a , mV	β_c , mV
A	133	548
A+RSL	116	1130
A+8QL	128	3517
B	108	1833
B+RSL	73	265
B+8QL	77	153
C	41	343
C+RSL	54	461
C+8QL	244	548

Tabla 8. Pendientes anódica (β_a) y catódica (β_c) obtenida de la Figura 16

La Figura 16c) muestra que en presencia y ausencia de inhibidor cerca de $\approx -0,280 V_{SCE}$ se produce un pico en la corriente y una rápida disminución en la densidad de corriente seguido por un rellano en la densidad de corriente, indicando la formación de una capa pasiva. Resultados similares se pueden observar en la Figura 16b) para la Solución B en ausencia de inhibidor y en presencia del inhibidor RSL a potenciales más activos. Este fenómeno puede ser atribuido a la formación de Cu_2O .^{18,19}

3.4. Conclusiones

Las Soluciones A y B son excelentes para la limpieza del empañamiento del cobre. Esta conclusión es más evidente con la Solución B. A efectos prácticos, es innecesario utilizar inhibidores de corrosión. La Solución C es un buen baño de limpieza del cobre pero produce peores resultados que las Soluciones A y B. Con la Solución A ambos inhibidores RSL y 8QL actúan sobre la reacción catódica. En la Solución C, el inhibidor 8QL actúa como anódico y el RSL como catódico. Los resultados de pérdida de peso concuerdan con los electroquímicos. El orden de inhibición de los compuestos orgánicos es: quinolinol > floroglucinol > resorcinol.

Con la Solución C, en presencia y ausencia de inhibidor, y para la Solución B sin inhibidor y con el inhibidor RSL, se forma un pico en la densidad de corriente seguido de un rellano con baja densidad de corriente, indicando pasivación.

Agradecimiento

M. Criado y S. Fajardo expresan su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España por la financiación de sus contratos Juan de la Cierva y Programa JAE, respectivamente, cofinanciados por el Fondo Social Europeo. Los autores desean expresar su agradecimiento a V. López, J.L.G. Fierro y W. López por la ayuda en la obtención e interpretación de los resultados, y a la CICYT de España por la financiación del Proyecto DPI2011-26480.

Referencias

1. Hushimoto K. *Corrosion*. En Shreir LL, Jarman RA, Burstein GT (Eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford. 1995: 3:1-3:160.
2. Moulder JE, Stickle WF, Sobul PE, Bomben KD. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. En Chastain J (Ed.) Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota. 1992.
3. LaQue FE. *An essay on pitting, crevice corrosion, and related potentials*. Mater. Performance. 1983; 22: 34.
4. Moreno DA, Cano E, Ibars JR, Polo JL, Montero F, Bastidas JM. *Initial stages of microbiologically influenced tarnishing on titanium after 20 months of immersion in freshwater*. Appl Microbiol Biot. 2004; 64: 593. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-003-1472-7>
5. Ibars JR, Polo JL, Moreno DA, Ranninger C, Bastidas JM. *An impedance study on admiralty brass dezincification originated by microbiologically influenced corrosion*. Biotechnol Bioeng. 2004; 87: 855. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.20197>
6. Otero E, Bastidas JM, López V. *Analysis of the premature failure of welded AISI 316L stainless steel pipes originated by microbial induced corrosion*. Mater Corros. 1997; 48: 447. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19970480707>
7. Wagner D, Fischer W, Paradies HH. *Copper deterioration in a water distribution system of a country hospital in Germany caused by microbially influenced corrosion-II. Simulation of the corrosion process in two test rigs installed in this hospital*. Werkst Korros. 1992; 43: 496. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19920431006>
8. Weber GR. *Isolations and testing of metal corroding bacteria*. Mater. Performance 1983; 22: 24.
9. Bastidas JM, Polo JL, Torres CL, Cano E. *A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function*. Corros Sci. 2001; 43: 269. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00082-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00082-2)
10. Otero E, Bastidas JM, López W, Fierro JLG. *Charaterization of corrosion products on chalcographic copper plates after 200 years' exposure to indoor atmospheres*. Mater. Corros. 1994; 45; 387. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19940450704>
11. Otero E, Bastidas JM. *Study of two new aqueous alkaline copper cleaning solutions and comparison with a conventional bath*. Mater. Corros. 1996; 47: 511. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19960470906>
12. Bastidas JM, Otero E. *A comparative study of bezotriazole and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole as copper corrosion inhibitors in acid media*. Mater. Corros. 1996; 47: 333.
13. Otero E, Bastidas JM. *Cleaning of two hundred year-old copper works of art using citric acid with and without benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole*. Mater. Corros. 1996; 47: 133. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19960470303>
14. Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I, Siri GJ, Fierro JLG. *Joint use of XPS and auger techniques for the identification of chemical-state of copper in spent catalysts*. Surf. Interface Anal. 1992; 19: 548. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.7401901102>
15. Cano E, López MF, Simancas J, Bastidas JM. *X-ray photoelectron spectroscopy study on the chemical composition of copper tarnish products formed at low humidities*. J Electrochem. Soc. 2001; 148: E26. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1344547>
16. TrabANELLI G, Carassiti V. *Advances in Corrosion Science and Technology*. Vol. 1. Fontana MG, Staehle RW (Eds.), Plenum Press. Nueva York. 1970: 147.

17. Stern M, Geary AL. *Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. J Electrochem Soc. 1957; 104: 56.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2428496>
18. Adeloju SB, Duan YY. *Corrosion resistance of Cu₂O and CuO on copper surfaces in aqueous media*. Br Corros J. 1994; 29: 309.
<http://dx.doi.org/10.1179/000705994798267485>
19. Bastidas DM, Criado M, Fajardo S, La Iglesia VM, Cano E, Bastidas JM. *Copper deterioration: Causes, diagnosis and risk minimisation*. Int Mater Rev. 2010; 55: 99.
<http://dx.doi.org/10.1179/095066009X12506721665257>