

Aplicación de tratamiento electroquímico a baja intensidad de corriente para la extracción de cloruros en objetos arqueológicos de hierro de procedencia subacuática. Observación de la evolución de fases mineralógicas mediante XRD-Rietveld

M. Bethencourt*, M.L.A. Gil**, C. Fernández-Lorenzo** y A. Santos***

Resumen Con objeto de optimizar una metodología adecuada para la conservación de una pieza de hierro arqueológico de fundición, se ha aplicado un tratamiento electrolítico a bajas intensidades de corriente, demostrando su efectividad en la extracción de iones cloruro de la estructura de akaganeita, principal producto de corrosión del hierro en medio marino. La monitorización del proceso se ha comprobado aplicando el método *Rietveld* a los patrones XRD de muestras extraídas de la superficie corroída antes y después del tratamiento. Este método ha permitido la determinación inequívoca de la akaganeita y la composición química de este oxihidróxido de hierro no estequiométrico. Dicha identificación se corrobora mediante SEM y EDS. Después del tratamiento electrolítico la akaganeita no está presente en la muestra.

Palabras clave Conservación de objetos de hierro. Extracción de cloruros. Difracción de rayos X. Análisis de *Rietveld*. Akaganeita.

Application of low current intensities electrolytic treatment for the chlorides extraction in underwater archaeological objects of iron. Observation of the mineralogical phases evolution through XRD-*Rietveld*

Abstract With the purpose of optimising a suitable methodology for the conservation of an archaeological object of iron, a low current intensities electrolytic treatment has been applied, to a piece of cast iron, proving to be effective in the extraction of chloride ions from the structure of akaganeite, principal corrosion product of iron in the marine medium. The monitoring of the electrolytic treatment has been proven by applying the "Rietveld" method to the patterns XRD of samples extracted from the corroded surface before and after the treatment. This method has permitted the unequivocal determination of the akaganeite and its chemical composition. This identification has been corroborated by means of SEM and EDS. After the electrolytic treatment, akaganeite was not present in the sample.

Keywords Conservation of iron objects. Extraction of chlorides. X ray diffraction. Rietveld analysis. Akaganeite.

1. INTRODUCCIÓN

Los objetos arqueológicos de hierro de fundición provenientes de yacimientos marinos, están recubiertos de gruesas concreciones de naturaleza cal-

cárea proveniente de material esquelético de organismos marinos. Esta capa interacciona con especies metálicas en difusión Fe^{2+} y Fe^{3+} procedentes del metal subyacente^[1] produciendo modificaciones químicas en su composición. El resultado es

(*) Departamento de Ciencia de Los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad De Ciencias Del Mar. Universidad De Cádiz.

(**) Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.

(***) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. Avda. República Saharaí S/N. 11510 Puerto Real. Cádiz. España.

una envoltura mineral compacta adaptada a la superficie del objeto. En el interior de la concreción, el objeto sufre un proceso de corrosión que transforma el hierro en compuestos químicos distribuidos en fases uniformes desde el núcleo metálico remanente hasta la zona exterior grafitizada, compuesta por H_2O , $FeO(OH)$, SiO_2 , Fe_3C , cloruros de hierro y grafito^[2]. En función del tiempo de inmersión y de las condiciones físico-químicas del entorno^[3], en el núcleo del metal estarán presentes ferrita y perlita no corroídas o parcialmente corroídas, en secciones contiguas a la zona grafitizada. En ambientes con un exceso de iones cloro libres, estos iones se incorporan en la primera monocapa de algunos productos de corrosión. Si el objeto arqueológico se seca parcialmente al aire, los componentes del cloruro de hierro se descomponen para formar Fe_2O_3 , $FeCl_3$, HCl y $FeO(OH)$, que proporcionan unas condiciones ideales para la corrosión. El proceso de degradación total está determinado en gran medida por dichos iones Cl^- que están presentes en la zona grafitizada en concentraciones de entre el 6-12 % en peso^[1].

El fin de todo tratamiento de conservación de hierro arqueológico de origen marino es eliminar los cloruros de los productos de corrosión. Un examen de diferentes técnicas de limpieza de cloruros, ha mostrado que el paso limitante en la liberación de los mismos, es su difusión desde los productos de corrosión^[4]. El aumento de la velocidad de difusión de los Cl^- en los productos de corrosión se consigue transformando los compuestos de hierro en otros más densos mediante su reducción. Dicha reducción se puede llevar a cabo por varios medios, siendo la electrólisis uno de los más eficaces^[5]. En la electrólisis, la aplicación de intensidades bajas de corriente minimiza la evolución de hidrógeno en el cátodo, aumentando la velocidad de extracción de los Cl^- , al incrementar el área disponible para su difusión. Adicionalmente, el empleo de intensidades de corriente bajas permite conseguir la consolidación de la zona grafitizada debido a la reducción de los oxhidróxidos de hierro que la componen, principalmente akaganeita $Fe^{3+}O(OH) (Cl)_x$, que se transforma inicialmente en goetita a $FeO(OH)$ y posteriormente en magnetita Fe_3O_4 o $FeO \cdot Fe_2O_3$ ^[6]. Este compuesto, más denso, favorece la difusión de los iones cloruros desde el interior de la pieza y consolida la parte metálica externa evitando posteriores oxidaciones.

En este trabajo se estudian los cambios cuantitativos producidos por el método electrolítico en la composición de una bala de cañón de hierro fundi-

do, empleando bajas densidades de corriente. A diferencia de otros estudios, los productos de corrosión del hierro han sido analizados desde un punto de vista estructural y mineralógico, lo que ha permitido utilizar el análisis de los patrones de difracción de rayos X para comprobar la eficacia del tratamiento electrolítico en la extracción de cloruros. El análisis de los patrones de difracción de rayos X se ha llevado a cabo mediante el método *Rietveld*, superando el inconveniente que tiene el uso de tales perfiles en el análisis primario de los productos de corrosión de hierro, debido al solapamiento de picos de difracción que presentan los diferentes óxidos y oxihidroxidos.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El objeto estudiado ha sido una bala de cañón procedente de un pecio de principios del siglo XVII. Una vez recogido, el objeto fue inmediatamente sumergido en disolución $NaOH$ 0,5 M. La masa total del objeto era 1,6 kg. 0,4 kg correspondían a la concreción calcárea de 2 cm de espesor, que se eliminó mecánicamente. El diámetro de la bala de cañón de hierro fundido era de 6 cm, con una película de productos de corrosión de 1 cm de espesor. La bala de cañón original fue dividida en cuatro secciones equivalentes. Para evitar el contacto con la disolución electrolítica se protegieron las superficies internas con una película de resina EPOFIX STRUER 40200029.

El objeto fue situado en una celda electrolítica como cátodo, rodeado de un ánodo de aluminio perforado para facilitar la circulación del electrolito, constituido por una disolución de $NaOH$ 0,5 M. El voltaje fue suministrado por una fuente SILVER ELECTRONICS EP-925 d.c.. El rango de potencial en el cátodo durante el experimento permaneció entre $-0,94$ V y $-0,88$ V frente al electrodo $Ag/AgCl$, estando estos valores localizados en la zona de inmunidad del diagrama de *Pourbaix*.

La intensidad del cátodo se mantuvo aproximadamente a 50 mA por medio de una resistencia insertada entre la fuente de corriente y el cátodo. La disolución del baño se renovó periódicamente con objeto de mantener la concentración de cloruros por debajo de 50 ppm. Estas condiciones se mantuvieron durante dos meses, y el tratamiento se dio por finalizado cuando la concentración de cloruros en la disolución permaneció por debajo de 50 ppm durante una semana.

Para el análisis de los componentes presentes en las muestras se han usado los espectros de difracción de polvo de rayos X (XRD) registrados mediante un difractor PHILIPS con un monocromador de grafito ($\text{CuK}\alpha$) a 40 kV y 40 mA. Los datos se tomaron por encima del 2θ en un rango 3° - 80° , empleando un tamaño de paso de 0,015 y una cuenta de 2 s por paso. En el análisis cuantitativo de los diferentes componentes de los espectros de difracción de rayos X se ha empleado el método *Rietveld* y en el tratamiento de los datos por este método se ha utilizado el programa *Fullprof*. Para todos los minerales identificados se han realizado análisis cuantitativos, así como refinamientos de los parámetros del perfil y de celda. Además, en el caso de las fases no-estequiométricas, se refinaron también las coordenadas atómicas y el factor de ocupación. La bondad del ajuste ("G of F") fue menor que 2, en todos los refinamientos.

La composición química del núcleo metálico del objeto se ha realizado mediante un Espectrómetro de Chispa SPECTROLAB Jr. de Spectro. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 820-SM, equipado con un analizador de energía dispersiva (EDS) LINK AN-10000.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla I se muestra la composición nominal del núcleo de la bala antes del tratamiento de electrólisis, obtenida mediante Espectrómetro de Chispa.

Los resultados del análisis de los espectros de difracción de rayos X se presentan en la tabla II. Estos resultados muestran unos componentes formados por α -Fe, cementita (C_3Fe) y cuarzo (SiO_2). El análisis, siguiendo el método *Rietveld*, ha permitido determinar la contribución, expresada en % en peso (incluida desviación estándar asociada), de los tres minerales al total de las reflexiones presentes en el perfil y conocer la contribución específica de algunos componentes a la intensidad del pico de difracción principal, localizado a $2,03 \text{ \AA}$ ($2\theta = 44,62^\circ$). Esa intensidad máxima es el resul-

Tabla I. Composición nominal del núcleo metálico de la bala de cañón

Table I. Nominal composition of the nucleus of the ball

Elemento	Fe	Si	Mn	P	Cu	C
%	94,356	0,267	0,110	0,014	0,002	5,251

Tabla II. Fases minerales presentes en el interior de la bala antes de la electrólisis

Table II. Mineral phases present in the interior of the ball before the electrolysis

Reflexiones Bragg	Nombre mineral	Compuesto	Peso %	Desviación estándar
Fase 1 (Ph1)	cuarzo	SiO_2	6,80	0,76
Fase 2 (Ph2)	cementita	C_3Fe	8,77	0,63
Fase 3 (Ph3)	hierro-alfa	α -Fe	84,43	0,13

tado de la presencia de α -Fe y de cementita, minerales que tienen un espaciado (d) similar.

La estructura interna se corresponde con la de un hierro gris de fundición (Fig. 1), mostrando escamillas de grafito (líneas oscuras) y relleno perlítico (cementita y α -Fe). Algunas partes del grafito están combinadas con hierro, formando cementita. Estos son los constituyentes típicos de muchos de los hierros de fundición históricos^[7] y son consistentes con la composición determinada mediante el espectrómetro y el análisis de los patrones de XRD. Esta composición interna permanece inalterada tras la electrólisis.

Por otro lado, el resultado de las metalografías en porciones del objeto antes del tratamiento electrolítico se muestra en la figura 2. En la misma se observan láminas de grafito primario o grafito de tipo C, también conocido como "grafito espuma", característico de fundiciones hipereutécticas. Esta denominación se debe a que durante el enfriamiento en el intervalo entre la línea de *liquidus* y la de la eutéctica, solamente aparece este tipo de grafito, que al ser menos denso que el hierro, tiende a flotar.

Este dato se confirma analizando la composición química del objeto, con un contenido de carbono equivalente, superior a 4,3. Es decir, que considerando la contribución, no sólo de carbono sino también de silicio y de fósforo, la fundición resulta ser hipereutéctica. Por otro lado, en las metalografías se vuelve a observar la presencia de una matriz de perlita.

Se han realizado análisis de fase cuantitativo para cada componente, antes y después del tratamiento. En la figura 3 a) se muestra un ejemplo del ajuste *Rietveld* correspondiente a las fases minerales de la superficie corroída antes de la electrólisis. En la figura 3 b), se observa uno de los tipos de morfología más frecuentes que presenta este mineral^[6], en forma de punta de cigarro. También el

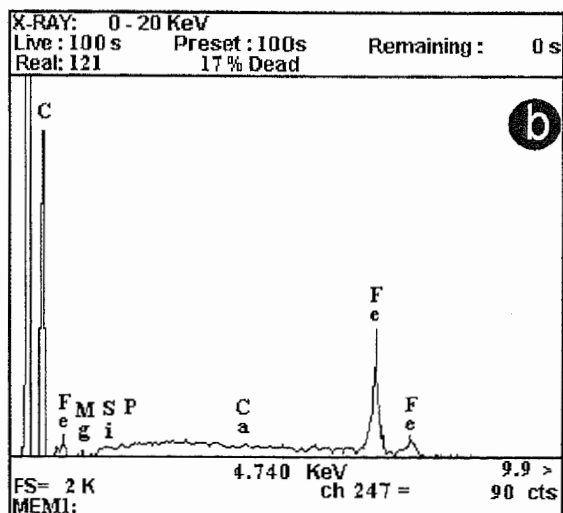
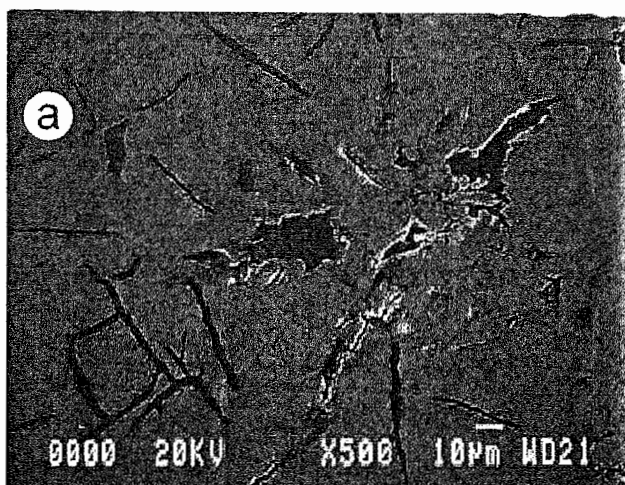


Figura 1. a) Imagen SEM del interior de la bola, mostrando escamillas de grafito (líneas oscuras) y relleno perlítico (cementita y α -Fe) y b) el correspondiente análisis EDS.

Figure 1. a) SEM image of the interior of the ball, showing flakes of graphite (dark lines) and perlite filling (cementite and α -Fe), and b) the corresponding EDS analysis.

análisis químico mediante el espectro EDS correspondiente muestra la presencia de iones Cl^- en su composición (Fig. 3c).

Las características del análisis realizado con el programa *Fullprof* permiten determinar sin ambigüedad los minerales presentes, pese al solapamiento de picos que presentan algunos de ellos entre sí. En este sentido, el caso más notorio es la presencia de akaganeita con estequiometría $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})(\text{Cl}_{0,19})$ y su contribución en el perfil, para todas aquellas reflexiones propias de este mineral, que viene reflejado por el 45,30 % en peso. La intensidad de las reflexiones localizadas a $3,33 \text{ \AA}$ ($2\theta = 26,685^\circ$) y $2,54 \text{ \AA}$ ($2\theta = 35,18^\circ$) son el resultado de la contribución de akaganeita, ade-

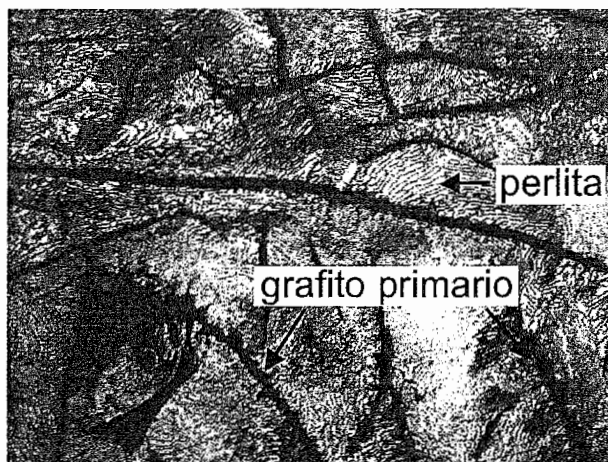


Figura 2. Metalografía característica de una fundición hipereutéctica (x400).

Figure 2. Characteristic metallographs of a hypereutectic casting (x400).

más de la presencia de cuarzo para el primer pico y de magnetita para el segundo. Otros componentes del perfil son siderita y plagioclasa (albita). La magnetita y la siderita son productos típicos de los procesos de corrosión durante la formación de las concreciones, mientras que el cuarzo y la albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, son compuestos presentes en los sedimentos marinos donde la bala ha experimentado el proceso de corrosión-concreción. El ajuste del perfil, para las fases no-estequiométricas, ha permitido el refinamiento de las coordenadas atómicas y el factor de ocupación. Tras el tratamiento electro-lítico las fases presentes se muestran en la tabla III. El análisis *Rietveld* discrimina la presencia de goetita, ya que este mineral presenta reflexiones que están solapadas con las del cuarzo. No obstante el resultado más sobresaliente es la ausencia de akaganeita.

Tabla III. Fases minerales de la superficie corroída tras la electrólisis

Table III. Mineral phases of the corroded surface after the electrolysis

Reflexiones Bragg	Nombre mineral	Compuesto	Peso %	Desviación estándar
Fase 1 (Ph1)	Plagioclasa	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	8,53	0,49
Fase 2 (Ph2)	Goetita	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	9,19	0,37
Fase 3 (Ph3)	Magnetite	$\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$	23,23	0,37
Fase 4 (Ph4)	Cuarzo	SiO_2	59,04	0,75

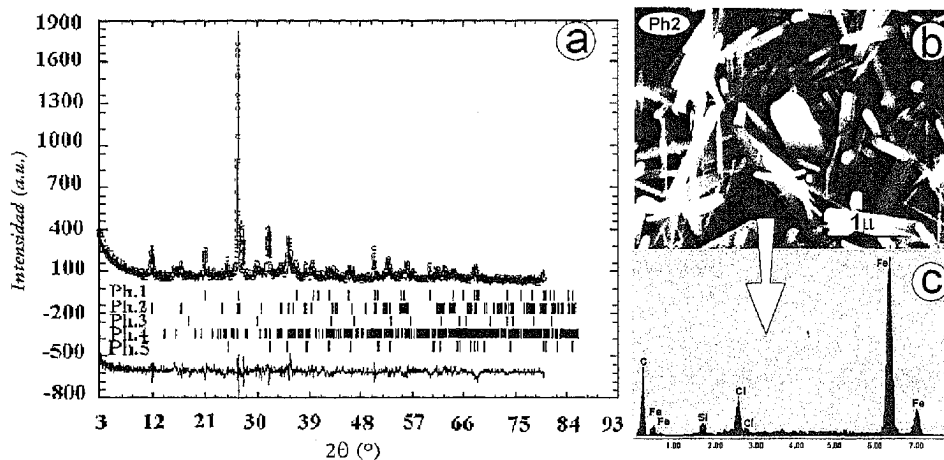


Figura 3. a) Resultados del ajuste de XRD-Rietveld a la superficie corroída antes de la electrolisis. Ph1: cuarzo, Ph2: akaganeita, Ph3: magnetita, Ph4: plagioclasa (albita), Ph5: siderita b) imagen SEM mostrando akaganeita y c) el EDS correspondiente.

Figure 3. a) Results of the XRD-Rietveld fit of the corroded surface before the electrolysis. Ph1: quartz, Ph2: akaganeite, Ph3: magnetite, Ph4: plagioclase (albite), Ph5: siderite, b) SEM image and showing akaganeite and c) the corresponding EDS.

La ausencia de cloruros en los espectros EDS ofrece información acerca de la efectividad del tratamiento electrolítico en la extracción de los mismos, puesto que se puede interpretar teniendo en consideración que la extracción de cloruros causa la inestabilidad estructural de la akaganeita. Este hecho puede deducirse de la presencia de goetita y magnetita en el espectro XRD. Por un lado, la composición de goetita $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ corresponde al mismo oxihidróxido de hierro que akaganeita sin cloruros en su estructura. Por lo tanto, como resultado del tratamiento se ha inducido un cambio, tanto de la composición como de la estructura del oxihidróxido, tal y como se describe en la literatura^[8]. Por otro lado, el incremento de magnetita se debe a la conversión de akaganeita de acuerdo con la reacción de reducción $3\text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Según la bibliografía consultada^[2], esta reacción conduce a una disminución del volumen de, aproximadamente, $1,7 \text{ cm}^3$ por mol de akaganeita. Este incremento en la densidad habría facilitado la difusión de cloruros desde el objeto a la disolución durante el tratamiento electrolítico.

Finalmente en la tabla III, destaca también la ausencia de siderita en el perfil de rayos X. Este proceso se explica teniendo en cuenta la evolución de hidrógeno en el cátodo^[9], ya que esta fase se altera fácilmente en presencia de protones.

4. CONCLUSIONES

Se ha aplicado el método electrolítico a baja intensidad de corriente para la extracción de cloruros de una bala de hierro fundido procedente de un yacimiento subacuático.

La composición interna del objeto correspondía a $\alpha\text{-Fe}$, cementita y cuarzo, compuestos minerales de los principales elementos presentes (Fe, Si, C) que tienen su origen en el proceso de fundición. Esta composición permaneció inalterada tras el tratamiento.

El análisis de Rietveld de los patrones XRD de la superficie corroída antes del tratamiento, ha permitido la identificación de akaganeita, por deconvolución del pico de mayor intensidad, localizado a $3,33 \text{ \AA}$ ($2\theta = 26,685^\circ$), con una estequiometría $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})(\text{Cl}_{0,19})$. La presencia de este compuesto se ha confirmado mediante SEM y análisis elemental del espectro EDS correspondiente. Tras el tratamiento, las fases minerales que contienen hierro presentes en la superficie fueron goetita y magnetita. De este hecho, se deduce que la electrolisis ha producido la extracción de los cloruros de la pieza, dato que confirma el espectro EDS, induciendo la inestabilidad estructural de akaganeita y su desaparición. Por tanto, el análisis de Rietveld de los espectros XRD, se muestra como una herramienta muy útil que permite monitorizar

el tratamiento electrolítico, controlando la presencia de akaganeita en la muestra.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico de la Junta de Andalucía, Proyecto B022485SG11IH.

REFERENCIAS

- [1] M.R. AL AGHA, S.D. BURLEY y C. CURTIS, *J. Geol. Soc.* 152 (1995) 157-161.
- [2] C. Pearson, *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Butterworths, Londres, Inglaterra, 1987, pp. 145-147.
- [3] F. CORVO, C. ARROYAVE, M. AUTIÉ, J. MINOTAS, J. BALMASEDA, J. DELGADO y C. HACES, *Rev. Metal, Madrid*. Vol. Extr. (2003) 43-48.
- [4] J.L. RENDÓN y A. VALENCIA, *Rev. Metal, Madrid*. Vol. Extr. (2003) 9-14.
- [5] R. WALKER, *Br. Corros. J.* 31 (1996) 69-76.
- [6] R. CORNELL y R. GIOVANOLI, *Clays Clay Miner.* 38 (1990) 469-475.
- [7] B. WECKLER y H.D. LÜTZ, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 35 (1998) 531.
- [8] N.A. NORTH y M. OWENS, *Int. J. Naut. Arch. Und. Exp.* 10 (1981) 95-103.
- [9] T. CASANOVA y J. CROUSIER, *Corros. Sci.* 9 (1996) 1535-1541.