

# Libro de Proceedings

**XI Congreso Nacional de Materiales**

**Zaragoza 23-25 junio 2010**

**Boletín  
Extraordinario  
SOCIEMAT**

**Editora  
Paloma Fernández**

**Editor Invitado  
Jose Ignacio Peña**



ISSN: 1989-2535



INHIBICIÓN MEDIANTE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS DE INTERCAMBIO IÓNICO 217

*J.M. Vega, N. Granizo, I. Díaz, B. Chico, J. Simancas, D. de la Fuente, M. Morcillo*

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS SEM/EDX Y METALOGRAFÍAS PARA LA DATACIÓN Y RESTAURACIÓN DE UNA PIEZA DE ORFEBRERÍA RELIGIOSA DEL SIGLO XIX 221

*M. Bethencourt, A. Gómez*

EFFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON LÁSER EN EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Mg/Al 225

*A. Pardo, R. Arrabal, M.C. Merino, P. Casajús, M. Mohedano, F. Viejo*

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA DEGRADACIÓN A NIVEL SUPERFICIAL EN MATERIALES COMPUESTOS TERMOESTABLES 229

*O. Sahuquillo, M. D. Salvador, F. Segovia, E. Rayón*

### Capítulo 6 – Polímeros

[Descargar](#)

MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL COPOLÍMERO DE ETILENO-ACRILATO DE BUTILO (EBA) CON GRUPOS FOTOESTABILIZANTES HALS. ESTUDIO DE FOTOESTABILIDAD 234

*L. López-Vilanova, A. Fontecha, M.R. Calvo, I.A. Real, E. Espí, C. Peinado, F. Catalina*

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO MIMÉTICO A LA CUTINA VEGETAL 238

*J.A. Heredia-Guerrero, A. Heredia, R. García-Segura, J.J. Benítez*

INCIDENCIA DEL ADHESIVO TERMOFUSIBLE EN BASE EVA EN EL BUEN ENCOLADO DE CANTOS DE CHAPA DE MADERA NATURAL EN EL SECTOR DEL MUEBLE Y LA MADERA 242

*M.V. Navarro Bañón, F.J. Melero Muñoz, R. Fernández Reyes, J.M. Martín Martínez*

## APLICACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS SEM/EDX Y METALOGRAFÍAS PARA LA DATACIÓN Y RESTAURACIÓN DE UNA PIEZA DE ORFEBRERÍA RELIGIOSA DEL SIGLO XIX

*M. Bethencourt<sup>1</sup>, A. Gómez<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio de Ensayos, Corrosión y Protección, Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas (CACYTMAR), Institutos de Investigación, Campus Universitario de Puerto Real, Avda. República Saharaui s/n, 11510 Puerto Real, manuel.bethencourt@uca.es

<sup>2</sup>Centro de Intervención en el Patrimonio Histórico, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Camino de los Descubrimientos, 1, Isla de La Cartuja, 41092 Sevilla

**Resumen:** En este trabajo se presentan los estudios analíticos de los materiales metálicos y de la técnica de ejecución del Palio Procesional de la Virgen del Mayor Dolor de Aracena. Se emplearon técnicas de análisis mediante SEM/EDX, observación a microscopio óptico metalográfico y análisis químico mediante espectrometría de emisión de chispa. Se analizaron 12 muestras correspondientes a los distintos elementos decorativos que componen el Palio, incluyendo piezas originales sin restaurar, originales intervenidas y piezas de sustitución. Los resultados obtenidos han permitido, por un lado, conocer la composición y estado del Palio con vistas a la selección de los procesos de restauración más idóneos. Por otro lado, se ha podido establecer la técnica de ejecución del mismo, a través de la constancia en la pieza de la llamada plata Ruolz, que confirma los indicios documentales sobre la manufactura del bronceista y platero barcelonés Francesc de Paula Isaura i Fargas (1824-1885).

**Palabras clave:** metalografía, análisis químico, microscopía electrónica de barrido, orfebrería religiosa.

### 1. INTRODUCCIÓN

La investigación de la estructura de los materiales metálicos y la tecnología de fabricación de objetos del Patrimonio Cultural, puede proporcionar información sobre su datación, lugar de origen y probable uso. Pero, además del innegable interés como herramienta para la documentación, existen otras muchas razones para estudiar la estructura de estos materiales. Las investigaciones derivadas de dicha estructura pueden informar sobre la mejor estrategia de preservación a seguir, o el tratamiento de restauración y conservación a emplear [1].

En este trabajo se han analizado muestras procedentes del Palio de Nuestra Señora del Mayor Dolor, Patrona de Aracena (antiguo Palio de la Hermandad de La Macarena), que presentaban indicios documentales de haber sido tratadas mediante la técnica de plata Ruolz en los talleres de Isaura [2]. Esta técnica de plateado mediante procedimientos electrolíticos, patentada por George Richards Elkington y perfeccionada por el conde Henri de Ruolz-Montchal en 1840, revolucionó las técnicas tradicionales de fabricación de objetos de plata. El bronceista y platero barcelonés Francesc de Paula Isaura i Fargas (1824-1885), preocupado por estar al día en los avances tecnológicos de la época, adquirió los derechos de explotación de la patente de Ruolz-Montchal para España y comenzó a aplicarla con gran éxito en su taller catalán. Se trata de una técnica novedosa cuya aplicación en el campo de la platería conseguía disminuir los costes de fabricación de objetos de plata mediante un ahorro considerable de la cantidad de plata empleada en la ejecución.

### 2. MATERIAL Y MÉTODO

El material estudiado fue suministrado por el Centro de Intervención del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH) de la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía. Consistió en doce muestras procedentes del Palio de Nuestra Señora del Mayor Dolor. Una vez en el laboratorio, las muestras se enjuagaron con agua destilada y etanol, y se almacenaron debidamente en una campana de desecación con gel de sílice. Posteriormente, las muestras fueron examinadas, medidas y pesadas en una balanza de precisión Mettler Toledo modelo AB204-S/Fact. A continuación, se fotografiaron mediante el empleo de una cámara digital Olympus modelo SP550-UZ y una lupa binocular reglada Nikon modelo 102 conectada a CCD con tarjeta de digitalización de imagen Kappa, modelo CF 11 DSP. Este análisis inicial permitió establecer el estado de conservación de las muestras y detectar, en su caso, la presencia de productos de corrosión adheridos sobre las mismas. Antes y después de los estudios metalográficos se emplearon técnicas no destructivas de análisis y caracterización del material: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX). Los estudios de microscopía se realizaron en un Microscopio de Electrónico de Barrido QUANTA 200 de Philips, con filamento de emisión termoiónica y acoplado a un sistema de microanálisis Phoenix EDX. El análisis metalográfico de las muestras constituyó la principal herramienta para la ejecución del estudio. Con el fin de seleccionar los métodos de preparación y ataque más apropiados, se realizó una búsqueda bibliográfica previa. Los métodos obtenidos eran testados inicialmente con probetas modernas de composición similar. Una vez preseleccionados aquellos

que cumplieren con los requisitos de sencillez y calidad de los resultados, se realizaron ensayos con pequeñas probetas obtenidas de las muestras suministradas por el IAPH. Dado que el metal base en todos los objetos era latón 60Cu-40Zn, se ensayaron disoluciones de persulfato amónico acuoso, peróxido de hidrógeno-amoniaco, cloruro férrico acuoso, cloruro férrico alcohólico, cloruro férrico en glicerol, disolución saturada de óxido de cromo (VI) y ferricianida potásica. Puesto que las películas existentes muchas de las probetas era de plata, se ensayaron disoluciones de tiourea acidificada, peróxido de hidrógeno-amoniaco, persulfato de amonio con cianuro de potasio o dicromato potásico acidificado. Sin embargo, el poco espesor de las películas de plata (1/2-1  $\mu\text{m}$ ) no permitió obtener resultados visibles. En zonas del envés de las muestras se realizó de análisis químico mediante Espectrómetro de Emisión de Chispa con detector CCD Spectro Lab Jr. El método de ensayo empleado se basa en la verificación del equipo con patrones certificados, medida de la muestra en diferentes puntos y cálculo del valor medio y de la incertidumbre asociada a la medida. Con el fin de obtener valores cuantitativos promediados, cada muestra se pinchada en cinco ocasiones. Los resultados así obtenidos se comparaban con los resultados semicuantitativos procedentes de EDX.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El examen visual de las piezas permitió agruparlas en tres grupos, en función de los diferentes estados de conservación observados. De cada grupo se seleccionó una muestra para extraer una porción en la que llevar a cabo aquellos análisis que fuesen destructivos:

- M1: porciones de varal con un espesor promedio de 0,50 mm. de aspecto heterogéneo, con zonas donde permanecían restos de lámina plateada, y zonas donde el metal base estaba descubierto (Figura 1a). El estado general de conservación de la muestra era malo, y pese a que permanecían zonas de plateado, en otras aparecían productos de corrosión de color verdeazulado y blanco, y grandes picaduras.

- M2: porciones de varal original con un espesor promedio de 0,50 mm, en buen estado de conservación. Presentaban un aspecto plateado brillante en la cara vista y plateado mate en la cara posterior, con ausencia de productos de corrosión sobre la superficie (Figura 1b).

- M3: porciones de varal con un espesor promedio de 0,40 mm, en buen estado de conservación. Presentaban un aspecto plateado brillante por la cara vista y plateado mate por la cara posterior, con ausencia de productos de corrosión sobre las caras (Figura 1c).



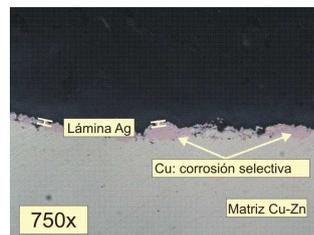
**Figura 1.** Aspecto general de la cara vista de la muestra representativa de cada grupo: (a) M1, (b) M2, (c) M3.

En la Tabla 1 se muestra, a modo de ejemplo, el valor promedio de la composición nominal (% en peso) para el metal base de una muestra de M1. Todas las muestras presentaron una composición química muy similar, aproximada a un latón 60Cu-40Zn, con pocas trazas de otros elementos.

elem.	Si	Pb	Sn	Mn	Fe	Zn
%	.013	.030	.024	.007	.032	41.232
Co	Cr	As	Cd	Ni	Al	Cu
.010	.002	.012	.006	.001	.013	58.583

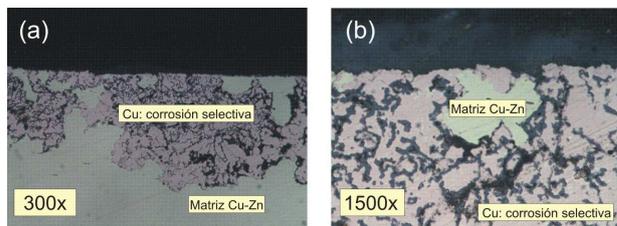
**Tabla 1.** Composición nominal de una muestra de M1.

Una vez seleccionado el procedimiento de ataque metalográfico más adecuado al material, se procedió al examen de las secciones transversales de cada muestra. En la cara vista de las muestras M1 se observó, previamente al ataque metalográfico, una matriz metálica de tonalidad amarilla (identificada mediante EDX como latón), y una delgada lamina blanca de 0,5  $\mu\text{m}$  (identificada mediante EDX como plata) (Figura 2). Se revelaron, además, zonas heterogéneas de desaleación o corrosión selectiva con pérdida de Zn y enriquecimiento local en Cu, que le conferían un aspecto rosáceo. Estas zonas son más importantes en la cara posterior. La superficie de las muestras en ambas caras se encontraba muy erosionada, y solo había restos del plateado original en la cara vista.



**Figura 2.** Imagen a microscopía óptica de la cara vista en M1 previa al ataque metalográfico. Detalle de restos de la lámina de plata, y zonas de desaleación ricas en cobre.

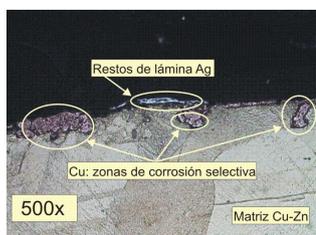
En la cara posterior no apareció resto alguno de plata. Sin embargo, se observaron grandes zonas que habían sufrido un proceso de desaleación o corrosión selectiva (Figura 3), mucho más severo que en la cara vista.



**Figura 3.** (a) Microscopía óptica de la cara posterior de M1, previa al ataque metalográfico. (b) Detalle de zona de corrosión selectiva rica en cobre con restos de matriz.

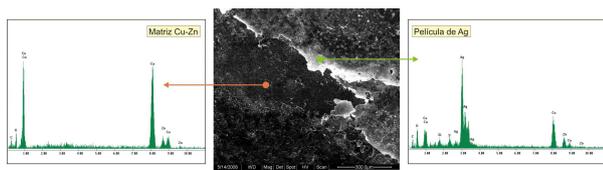
Tras el ataque metalográfico, se observaron granos de tamaño heterogéneo pero no deformados (Figura 4). El diferente tamaño de los granos induce a pensar que el

objeto se fabricó en molde, que provocó un enfriamiento a distinta velocidad y cristalización en diversos tamaños de grano. La ausencia de deformación en los granos en las zonas curvadas de la muestra, indica que en el proceso de fabricación del objeto no hubo trabajo en frío (ej. repujado). El ataque resaltó la presencia de zonas de desaleación, y de la lámina de plata en la cara vista de la muestra.



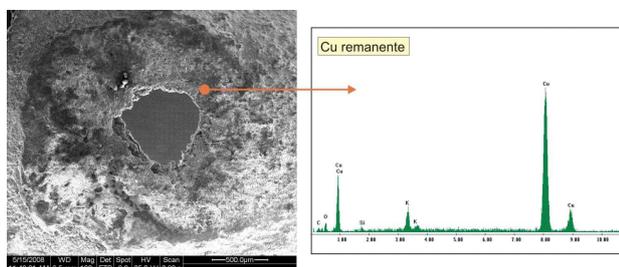
**Figura 4.** Microscopía óptica de una muestra M1 tras el ataque con  $\text{FeCl}_3$ .

Del estudio superficial mediante SEM/EDX de muestras M1 cabe destacar la presencia de una lámina de plata sobre la superficie de latón (Figura 5). En algunas zonas esta lámina estaba parcialmente desprendida.



**Figura 5.** Imagen SEM de M1 en la cara vista. Espectros EDX correspondientes a la matriz de latón y a los restos de la lámina superficial de plata.

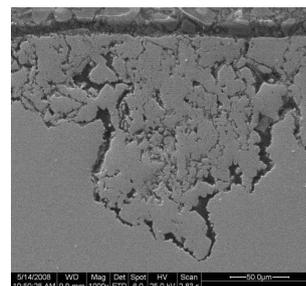
Sobre la superficie de muestras M1 se localizaron picaduras (Figura 6). El análisis EDX del material circundante mostró exclusivamente la presencia de cobre, indicando que estas picaduras son el resultado de los procesos de corrosión selectiva que, de forma generalizada, aparecen en las muestras M1.



**Figura 6.** Imagen SEM de una picadura sobre M1. El espectro EDX correspondiente al material adyacente revela la presencia exclusiva de cobre.

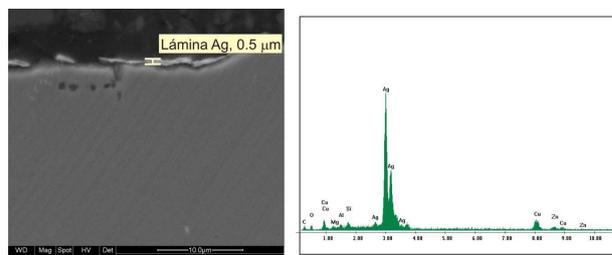
En la imagen SEM tomada en la sección transversal de la muestra M1 (Figura 7), se observa la presencia de grandes zonas enriquecidas en cobre, como resultado de

un proceso de desaleación. Este proceso es más evidente en la cara posterior de M1.



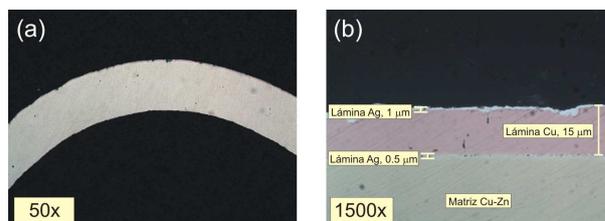
**Figura 7.** Imagen SEM de una zona de corrosión selectiva rica en cobre en la cara posterior, rodeada de la matriz de latón, en una muestra M1.

El análisis mediante SEM/EDX de la sección transversal de M1 certificó la presencia de una matriz de Cu-Zn, y, en algunas zonas, restos de la lámina de plata de  $0,5 \mu\text{m}$  de espesor (Figura 8).



**Figura 8.** Imagen SEM de muestra M1 (8000x) y EDX correspondiente a lámina de plata.

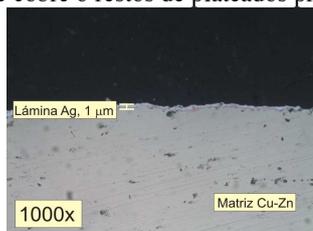
En la cara vista de las muestra M2 se observó una matriz de latón, una primera y delgada lamina blanca de  $0,5 \mu\text{m}$  de espesor de plata, una lámina de tonalidad rosácea de  $15 \mu\text{m}$  de espesor de cobre y una segunda lámina blanca de  $1 \mu\text{m}$  de espesor de plata (Figura 9). En la cara posterior, sin embargo, se observó exclusivamente una fina lámina de plata depositada directamente sobre la matriz de latón (Figura 10). Tras el ataque metalográfico, la apariencia de la matriz de latón en la muestra M2 es similar a M1, diferenciándose claramente de esta en la presencia de las láminas alternas de plata y cobre (Figura 11).



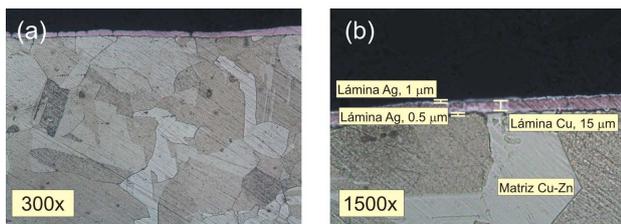
**Figura 9.** Microscopía óptica de muestra M2, previa al ataque metalográfico. (a) Vista general, (b) detalle de las láminas alternas de cobre y plata en la cara vista.

Finalmente, las muestras M3 presentaron exclusivamente una matriz metálica de latón, y una delgada lamina de plata de  $2-3 \mu\text{m}$ , muy desprendida en algunas zonas. No se

observó en ninguna de las caras la presencia de láminas intermedias de cobre o restos de plateados previos

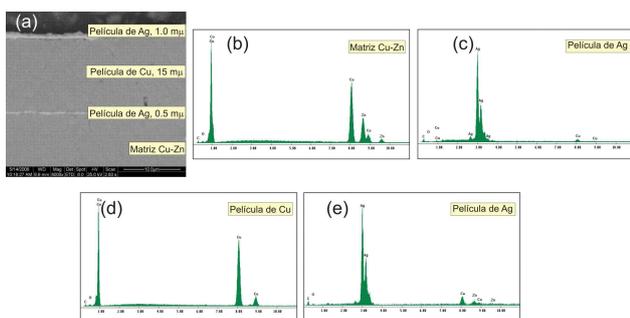


**Figura 10.** Imagen a microscopía óptica de una muestra M2, previa al ataque. Detalle de la lámina de plata en la cara posterior.



**Figura 11.** (a) Imagen a microscopía óptica de una muestra M2, tras el ataque con  $\text{FeCl}_3$ . (b) Detalle de las láminas de plata y cobre en la cara vista.

La imagen SEM, tomada en la sección transversal de una muestra M2 (Figura 12a), permite observar en detalle la estructura de las distintas láminas encontradas en la cara vista. Estas han sido identificadas, mediante EDX (Figura 12 b,c,d,e) y desde el interior hacia el exterior de la muestra como: (b) matriz de latón, con picos característicos de Cu y Zn, (c) lámina de plata pura, relativamente homogénea, y con 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, (d) lámina de cobre puro, muy homogénea y con unas 15  $\mu\text{m}$  de espesor, (e) lámina de plata pura, relativamente homogénea, de 1  $\mu\text{m}$  de espesor.



**Figura 12.** (a) Imagen SEM de una muestra M2 (8000x). EDX correspondientes a (b) matriz, (c) lámina de plata, (d) lámina de cobre (e) lámina de plata

#### 4. CONCLUSIONES

De los resultados se pueden concluir, para cada grupo de muestras, lo siguiente:

- M1: porciones de varal original sin intervención. En mal estado de conservación, con desarrollo de óxidos de cobre y de cinc sobre la superficie, y presencia de procesos de corrosión selectiva, más severos en la cara posterior, que dan lugar a la pérdida de Zn y enriquecimiento local en Cu. Los restos de la lámina de plata en la cara vista, afectada en algunas zonas por los

procesos de erosión y de migración de óxidos desde la matriz metálica, mantienen un espesor constante de 0,5  $\mu\text{m}$ . Se trata probablemente de un grupo de piezas originales del Palio, tratadas inicialmente mediante un proceso de plateado electrolítico con la técnica Ruolz, y sin intervenciones posteriores, que dio lugar a la deposición de una lámina de plata uniforme. La total ausencia de plata en la cara posterior se puede deber a un sellado previo de esta superficie durante el tratamiento electrolítico, que evitase la reducción y deposición de las sales de plata sobre la misma, con el consiguiente abaratamiento de los costes. La ausencia de esta lámina de plata podría ser la causa del aumento de los procesos de corrosión selectiva en esta cara.

- M2: porciones de varal original con intervención. Buen estado de conservación, con ausencia de óxidos de cobre y de cinc sobre la superficie, y recubiertas en ambas caras por una lámina de plata, brillante en la cara vista y mate en la posterior. El examen transversal en la cara vista ha mostrado la presencia de una primera lámina de plata de 0,5  $\mu\text{m}$ , otra lámina uniforme de unas 15  $\mu\text{m}$  de cobre puro y una tercera lámina uniforme de plata de 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Estamos ante un grupo de piezas originales similares a M1 intervenidas posteriormente, primero mediante un tratamiento electrolítico en un baño con sales de cobre, y posteriormente con un nuevo tratamiento de plateado. El tratamiento con cobre cumpliría una triple función: favorecer la adherencia de la nueva lámina de plata, aumentar la consistencia de la pieza, y sellar defectos superficiales. La presencia de láminas de plata bien adheridas en ambas caras, ha evitado los fenómenos de corrosión selectiva, al actuar como capa protectora.

- M3: porciones de varal de reposición. Buen estado de conservación, con ausencia de óxidos de cobre y cinc sobre la superficie, y recubiertas en ambas caras por una lámina de plata, brillante en la cara vista y mate en la posterior, con un espesor de entre 2-3  $\mu\text{m}$ , superior a la de las muestras M1 y M2, pero mal adherida a la superficie de latón. Estas muestras no presentan indicios de intervenciones posteriores. La apariencia general de la muestra, el espesor del latón y el de la lámina de plata, indican una manufactura de origen diferente a las muestras M1 y M2, y de peor calidad.

En los tres grupos de muestras examinadas, la heterogeneidad en el tamaño de los granos indicaría una fabricación en molde del varal de latón, provocando por un enfriamiento a distinta velocidad y la recristalización en diversos tamaños. La ausencia de deformación en los granos en las zonas curvadas de la muestra, indica que en el proceso de fabricación del objeto no hubo trabajo en frío.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el CICYT, en el proyecto Ref. CTM2009-08668.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Scott, D.A., "Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals", Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute, 1991.
- [2] Maestre, V., LOCVS AMCENVS, n° 1, 1995, pp. 209-225.