

Detalle de micrografía de bronce atacado con cloruro férrico.

Imagen: ©Ángel García Abajo.

# Recubrimientos metálicos que no lo son: cuando la naturaleza imita al hombre

Ángel García Abajo\*

\*Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural  
Instituto Nacional de Antropología e Historia

## Resumen

Desde el inicio de la metalurgia el hombre ha recubierto un metal con otro por diferentes razones: aparentar que se trata de un metal más noble, mejorar sus propiedades mecánicas o su resistencia a la corrosión. Las técnicas desarrolladas para producir estos recubrimientos son muy diversas y han ido variando a lo largo de la historia. Sin embargo, hay ocasiones en las que diversos fenómenos naturales generan capas de recubrimientos metálicos que se confunden con aquellos realizados por la mano del hombre. El estudio de estos recubrimientos implica el uso de técnicas de análisis invasivas, ya que los análisis no invasivos como la fluorescencia de rayos X (XRF) no tienen la capacidad de discriminar entre el recubrimiento y el sustrato sobre el que está aplicado, y tampoco tienen la capacidad de aportar información a propósito de la naturaleza y la técnica de manufactura del mismo. El presente trabajo trata de ser una breve guía sobre cómo identificar algunos de estos pseudorecubrimientos metálicos y cuál es su naturaleza.

## Palabras clave

Recubrimiento, corrosión, segregación inversa, pseudodorado, pseudorecubrimiento.

## Abstract

*Since the beginning of metallurgy the humanity has covered one metal with another, for different reasons; to give it a noble metal appearance, to improve its mechanical properties, or to increase its corrosion resistance. The techniques developed to produce these coatings are very diverse and have varied throughout history. However, there are occasions when various natural phenomena layers of metallic coatings are confused with those made by the hand of man. The study of these coatings implies the use of invasive analysis techniques. The non-invasive analysis such as X-ray fluorescence (XRF) do not have the ability to discriminate between the coating and the substrate on which it is applied, nor do they have the ability to provide information of the nature and manufacturing technique of it. The present work tries to be a brief guide about how to identify some of these metallic pseudocoatings and to understand their nature.*

## Keywords

*Coating, corrosion, inverse segregation, pseudogilding, pseudocoating.*



El hombre siempre ha buscado recubrir con diferentes metales otro tipo de materiales, podemos encontrar múltiples ejemplos en escultura de madera, elementos orgánicos como el cuero, etcétera. En patrimonio cultural es común encontrar metales recubiertos por metales, pátinas u otro tipo de recubrimientos. Las razones para recubrir un metal con otro material fundamentalmente son de tres tipos:

1. Mejora de las propiedades mecánicas. Estos recubrimientos se aplican para optimizar propiedades como la dureza o la resistencia al desgaste, entre otras.
2. Proteger de la corrosión. Estos recubrimientos tienen como fin resguardar al metal del sustrato, que es susceptible de corroerse ya que no forma una capa pasiva protectora, con otro material que sí forma una capa de óxido para ese fin.
3. Mejorar la apariencia visual del objeto. Por lo general consisten en recubrir con un metal noble (como oro, plata o cobre), otro metal que no lo es. El objetivo de estos recubrimientos es dotar al objeto de un valor superior, ya sea como lujo o como falsificación. Dentro de este grupo entrarían también aquellos recubrimientos no metálicos cuyo fin es dar al objeto un color determinado, como las pinturas y las pátinas.

Como se puede ver en la figura 1 el campo de los recubrimientos es extremadamente amplio y complejo, como para poder abarcar el tema en un sólo artículo.

En el presente trabajo se aborda un grupo determinado de “recubrimientos metálicos” o “pseudorecubrimientos”, que se producen de manera accidental debido a las condiciones en las que se da el proceso de manufactura del objeto, o bien son producto del proceso de deterioro del metal.

Existen diversos estudios sobre estos pseudorecubrimientos, que muestran que son muy fácilmente confundibles con recubrimientos efectuados por la mano del hombre. Estas investigaciones se centran de forma aislada en alguno de estos pseudorecubrimientos. El objetivo del presente trabajo es describir y agrupar estos últimos, con el fin de servir como una breve guía sobre su apariencia, naturaleza, y forma de identificarlos.

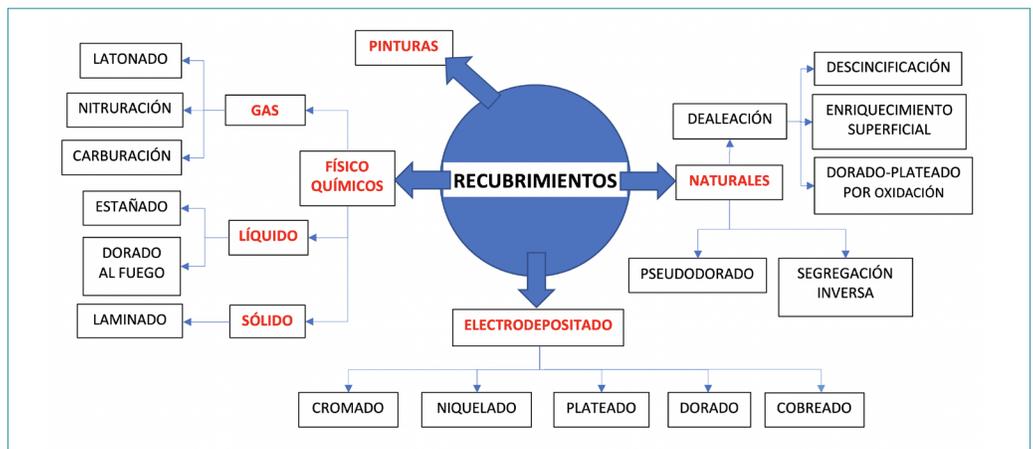


Figura 1. Clasificación de los recubrimientos aplicados sobre metales. Aquí sólo se abordan los recubrimientos naturales o pseudorecubrimientos. Imagen: ©Ángel García Abajo.



## El estudio de recubrimientos

Para el estudio de los recubrimientos metálicos se requiere por lo general del uso de técnicas invasivas como la metalografía, debido a diferentes razones:

1. Frecuentemente el recubrimiento consta de varias capas, ya que, si éste ha sido aplicado haciendo uso de calor, se producirá un frente de difusión.<sup>1</sup> También es frecuente que se encuentre más de un recubrimiento, que puede ser de naturaleza o temporalidades distintas. En otras ocasiones existen productos de corrosión depositados sobre el recubrimiento.

Todo esto hace que exista una estratigrafía determinada en la superficie metálica, muy similar a la que se pueda encontrar en el estudio de obras pictóricas.

Por esas razones es necesario caracterizar cuál es la secuencia de estos estratos, tarea que es prácticamente imposible si no se toma una muestra o se realiza un corte estratigráfico.

2. Muchos de los metales empleados en los recubrimientos son nobles, como el oro o la plata. Estos metales son muy densos, por lo que la capacidad de penetración de técnicas de análisis como la fluorescencia de rayos X (FRX) se ve muy limitada.

A esto hay que añadir que las capas de recubrimientos metálicos pueden llegar a ser muy gruesas (de decenas a cientos de micras), por lo que la capacidad de penetración de las técnicas de análisis superficiales no invasivas se ve muy menguada.<sup>2</sup>

3. Los metales son sustancias muy inestables y muy reactivas con el medio ambiente, de tal forma que los mismos procesos de corrosión y deterioro de los metales, y en especial cuando está presente un metal noble, producen que la composición química de la capa superficial se altere, perdiéndose grandes cantidades del metal menos noble de la aleación y dando lugar a lo que se conoce como "enriquecimiento superficial", fenómeno por el que parece haber una mayor concentración del metal más noble en la superficie.

La medición FRX, al ser superficial, mostrará una concentración mucho mayor del metal más noble de la aleación de la que realmente existe en el objeto.

4. Las técnicas de análisis superficiales no invasivas aportan muy poca información acerca de la microestructura u otra posible característica que pueda revelar cuál fue la técnica utilizada para la aplicación del recubrimiento en cuestión.

<sup>1</sup> El calor favorece el movimiento atómico, de tal forma que los átomos de metal del recubrimiento se difunden a través de la estructura atómica del metal a recubrir, penetrando en el mismo y formando un frente de difusión. La extensión del mismo depende de los metales participantes y de la temperatura y el tiempo de calentamiento.

<sup>2</sup> La penetración en metales muy densos como el oro, plomo o platino, es de 10 µm o menos. En materiales más ligeros puede llegar a varios milímetros.



Los análisis FRX y la espectroscopía de rayos X de energía dispersa de rayos X (EDS) sólo aportan información sobre la composición química del metal o aleación. No se puede obtener aquella acerca de la microestructura del metal, por lo tanto, no es factible determinar la técnica de manufactura o los mecanismos de corrosión y deterioro que afectan a la pieza.

Ese último aspecto es de especial importancia para poder conocer la naturaleza de un pseudorecubrimiento, ya que el estudio de la microestructura es fundamental para definir si existe un recubrimiento metálico, y si éste se debe a un fenómeno natural o artificial.

Es por tanto imprescindible el estudio metalográfico con toma de muestra para realizar el análisis adecuado de un recubrimiento metálico.

Ahora bien, el estudio metalográfico, al ser de tipo invasivo, ha de ser respetuoso con la apariencia visual del objeto, de tal forma que la toma de la muestra debe de ser lo más pequeña posible y efectuarse en un lugar que no afecte a la apariencia del objeto.<sup>3</sup>

De preferencia, la extracción se hará con un arco de sierra de joyero o con una herramienta mecánica, siempre y cuando no se produzca un exceso de calentamiento por fricción. Se desaconseja el uso de gubias o cualquier otro objeto similar, ya que deforman excesivamente la microestructura del metal.

De no ser esto viable, se debe desistir de practicar el análisis metalográfico, aunque ello suponga una gran pérdida de información.

### **Pseudorecubrimientos**

Un pseudorecubrimiento metálico se puede definir como una capa metálica, o de apariencia metálica, que se encuentra en el exterior del objeto y que difiere del metal sobre el que se encuentra, tanto en composición como en microestructura, y cuya formación se debe a un proceso natural, ya sea de tipo químico o físico. Dentro de esta definición se pueden distinguir:

1. Aquellos pseudorecubrimientos que se formaron de manera fortuita durante el proceso de manufactura del objeto debido a las condiciones en las que se fabricó el mismo.

Dentro de esta categoría se encuentran la carburación y decarburación accidental y la segregación inversa.

2. Aquellos pseudorecubrimientos que se originaron posteriormente a la elaboración del objeto debido a procesos de corrosión y deterioro. En tal caso, la naturaleza del pseudorecubrimiento se debe tanto a causas relacionadas con la composición química y microestructura del objeto, como a las condiciones ambientales en las que se encuentra.

Dentro de este grupo se incluyen ciertos fenómenos producidos por procesos de corrosión como de desaleación, entre los que se encuentran la descincificación y el enriquecimiento superficial. También la formación de productos de corrosión como el pseudodorado.

---

<sup>3</sup> El tamaño de la muestra depende del tipo de objeto y características como la dimensión.



A continuación se describe cada uno de estos pseudorecubrimientos, especificando en qué tipo de aleaciones y en qué circunstancias se producen, cómo se forman y cómo se puede distinguirlos.

### Pseudorecubrimientos producidos por el proceso de manufactura

#### *Carburación/decarburación accidental*

*¿En qué metales aparece?*

Hierro y aceros elaborados por forja.

*¿En qué tipo de piezas aparece?*

En cualquier pieza de hierro y acero (armas blancas, herramientas, clavos, etcétera) elaboradas por forja, por lo que es muy común observarlo en piezas de contexto arqueológico.

*¿En qué consiste?*

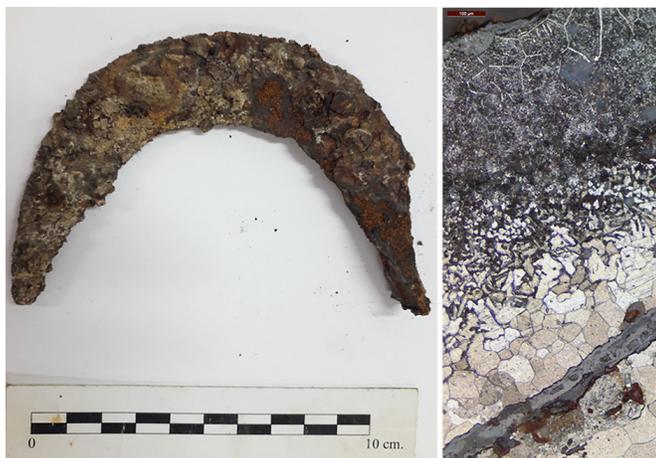
El hierro se alea con carbono, con el fin de obtener un acero, mucho más duro y que tiene la capacidad de ser templado.

Desde la antigüedad, objetos como armas o herramientas de corte (hoces, tijeras, guadañas, entre otras) se han sometido a un proceso intencional, conocido como carburación, en especial aquellos fabricados a partir de hierro obtenido por reducción directa.

La finalidad del carburado era aumentar la dureza del filo o de la superficie de corte, incrementando el contenido en carbono, que a la vez permitía el temple, mientras que el interior del objeto, al tener una menor cantidad de carbono, le otorga cierta flexibilidad y ductilidad que impiden que la herramienta se fracture ante un impacto.

Para ello, tras forjar el objeto, se introducía al mismo en una atmósfera rica en carbono y a alta temperatura por un determinado tiempo. La formación del recubrimiento es, por lo tanto, por difusión sólido (carbono)-sólido (hierro).

El medio carburante podían ser las mismas brasas del carbón vegetal utilizadas por el herrero para generar calor.



**Figura 2.** Carburado intencional de una hoja de una hoz. El espesor de la capa carburada que aparece en el exterior, en color gris oscuro, es de más de 300  $\mu\text{m}$ . Micrografía X200, campo claro, atacada con Nital.

Imagen: ©Ángel García Abajo.

Se consigue así una capa de acero muy dura y resistente al desgaste, con un contenido rico en carbono (en muchas ocasiones superior al 1%) (figura 2), de un espesor considerable. Esta capa acerada en el exterior del objeto se encuentra sobre un hierro mucho más blando y con un contenido en carbono mucho menor (Scott, 1992).

El carburado en muchas ocasiones es intencional, sin embargo, en otras es puramente accidental y se debe a que el herrero dejó el objeto de hierro depositado sobre un foco de calor que genera carbono. Al estar a alta temperatura por cierto tiempo (generalmente un periodo corto), se produce algún enriquecimiento superficial de carbono, quedando la pieza con cierto grado de acerado en la superficie.

También puede observarse el fenómeno contrario, conocido como decarburado, en el que un objeto acerado pierde parte, o todo, el carbono que contiene en su superficie, debido a que ha estado expuesto a alta temperatura dentro de una atmosfera oxidante, es decir, al aire (figura 3).

*¿Cómo se identifica a simple vista?*

No presenta ninguna característica apreciable a simple vista.

*¿Cómo se identifica al microscopio?*

El carburado en general, se reconoce al microscopio, por la existencia de una capa en el exterior muy rica en carbono, fundamentalmente formada por perlita y cementita (más de un 1% de carbono), o de martensita, si el objeto fue sometido a un temple después del carburado (figuras 2, 3B Y 4). Tal capa tiene un color gris o pardo, debido a la presencia del bifásico de perlita, compuesto por láminas alternas de cementita y ferrita.

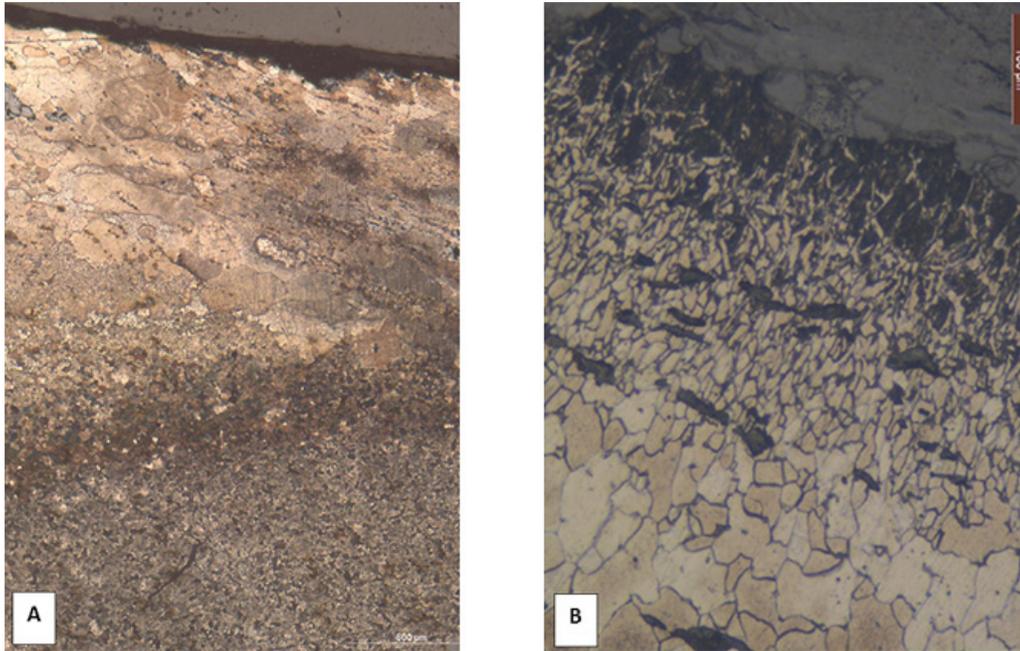
Las capas de carburados intencionales (figura 2) son por lo general mucho más gruesas y tienen un contenido de carbono mayor que las de los carburados accidentales (figuras 3B y 4). Por otro lado, las capas de carburado accidental suelen aparecer sólo en una de las caras del objeto, la que estuvo en contacto con las brasas de carbón (figura 4), mientras que los carburados intencionales, se dan en ambas caras de la superficie del objeto, ya que casi siempre el hierro se enterraba dentro de las brasas.

Por último, los cristales en los carburados accidentales son diferentes a los del interior (figura 4B). Suelen ser más grandes y presentar una morfología alargada y orientados hacia el exterior. Esto se debe al proceso de recristalización y crecimiento excesivo de grano, producido por efecto del calor en la cara carburada.

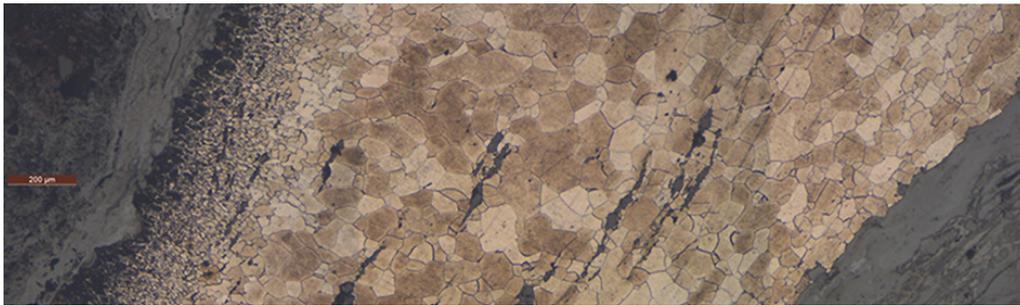
El decarburado es el fenómeno contrario al carburado y consiste en la pérdida superficial de carbono, por lo que se origina una capa menos rica en carbono en la superficie del metal. Se observa al microscopio, como una serie de granos de ferrita (menos de 0.08% de carbono), de gran tamaño, y alargados, que se forman por la pérdida de carbono en superficie y la recristalización de la microestructura al permanecer el objeto al rojo y expuesto al aire (figura 3A).

En ambos casos, tanto en el carburado (ganancia de carbono, para obtener una superficie más acerada), como en el decarburado (pérdida de carbono para obtener una superficie menos acerada), los porcentajes de carbono en el exterior son diferentes que en el interior y por tanto varían las propiedades mecánicas.





**Figura 3.** Superficies de dos clavos. *A)* Clavo decarburado, se observan grandes granos de ferrita, producidos por la recrystalización y pérdida de carbono. Micrografía X50, campo claro, atacada con Nital. *B)* Clavo carburado accidentalmente. Delgada capa de colonias de perlita (aproximadamente 0.7-0.8% de carbono), formadas en el exterior debido a la absorción de carbono. Micrografía X200, campo claro, atacada con Nital. Obsérvese que el espesor de esta capa es considerablemente menor que el de la capa de carburado intencional de la figura 2, y que los granos de ferrita recrystalizaron y están orientados perpendicularmente a la superficie, debido al efecto del gradiente de calor. *Imagen: ©Ángel García Abajo.*



**Figura 4.** Sección de un clavo, sólo una de las caras presenta carburación y recrystalización. Micrografía X100, campo claro, atacada con Nital. *Imagen: ©Ángel García Abajo.*

### **Segregación inversa**

*¿En qué metales aparece?*

Principalmente en bronce de estaño (Cu-Sn) y bronce arsenicales (Cu-As).

*¿En qué tipo de piezas aparece?*

En objetos de fundición, con mayor facilidad cuanto mayor es el tamaño del objeto, por ejemplo, en campanas. También aparece en bronce que solidificaron lentamente.

*¿En qué consiste?*

El fenómeno se produce en objetos que han sido conformados por fundición y colada, y se origina por las condiciones en las que se da el proceso de solidificación (figura 5).

El metal fundido, al verterse en el molde, comienza a solidificar, formándose una mezcla sólido-líquido, en la que la fase sólida se hace más rica en uno de los aleantes (el que solidifica a mayor temperatura), mientras que el líquido se enriquece en el que solidifica a menor temperatura, y que por lo tanto permanecerá líquido a temperaturas más bajas.

En los bronce de estaño (aleación Cu-Sn), el sólido se enriquece en cobre, formando la fase  $\alpha$  primaria, mientras que el metal que aún permanece fundido se va enriqueciendo cada vez más en estaño.

Conforme el metal va solidificando, se produce un fenómeno físico paralelo: la contracción.

Al solidificar parcialmente el metal fundido, el sólido empieza a sufrir una contracción, disminuyendo el volumen. Esto fuerza al metal que aún permanece en estado líquido (y que se ha enriquecido en estaño), a ser expulsado hacia el exterior.

Según se va enfriando el metal los remanentes del bronce líquido, muy rico en estaño, se proyectan hacia la parte externa, hasta que finaliza el proceso de solidificación, formando un recubrimiento abundante en el aleante de menor punto de fusión. En el caso del bronce se trata de un recubrimiento de estaño (Scott, 1992).

Tal tipo de recubrimiento de estaño no se debe confundir con el de la hojalata (que es de estaño sobre hierro), ya que en la hojalata sí se trata de un recubrimiento intencional con fines decorativos y de protección anticorrosiva.

En la hojalata el estaño se adiciona sobre el hierro. En la segregación inversa, el estaño es parte de la aleación inicial del bronce, y se separa (segrega) de la aleación por un mecanismo de solidificación-contracción.

*¿Cómo se identifica a simple vista?*

El objeto presenta un color plateado. Como ya se dijo, ese fenómeno es frecuente en campanas. En el vitral del “fundidor de campanas” (siglo XIII) de la catedral de York, en Inglaterra, las campanas representadas en el mismo presentan tonos dorados, propios de un bronce, y plateados, propios de la segregación inversa.



### ¿Cómo se identifica al microscopio?

Al microscopio (figura 5, B) se observa que el interior del objeto presenta una microestructura dendrítica, propia de una fundición, casi siempre formada por dendritas muy poco ramificadas, debido a una solidificación y enfriamiento lentos.

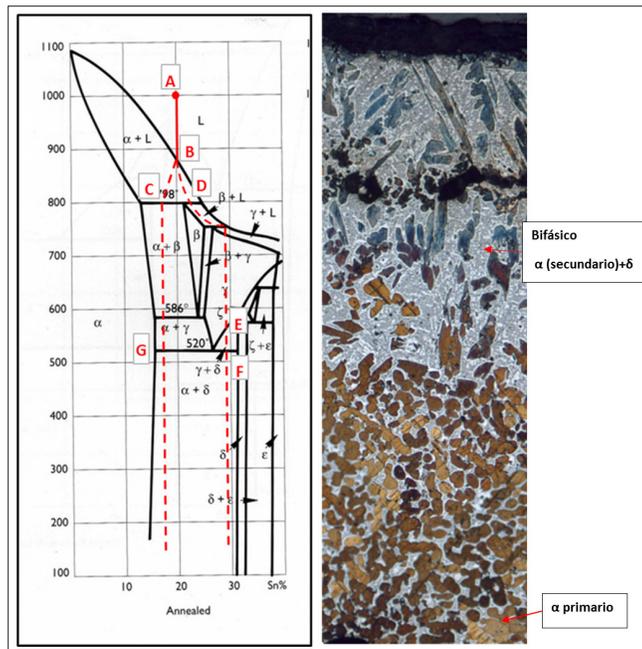


Figura 5. Diagrama de fases del bronce (Cu-Sn) para una aleación 80% Cu-20% Sn. En (A), el metal se encuentra fundido a 1000°C, al verterse en el molde comienza a enfriarse y a 875°C empieza la solidificación (B), entre los 875°C y los 798°C, coexiste la fase sólida  $\alpha$  (primaria) y el remanente líquido, que se enriquece en estaño (D). A 798°C, termina la solidificación (C), pero el líquido es expulsado por la contracción del metal, formando finalmente un bifásico  $\alpha$  (secundario)+ $\delta$ , muy rico en estaño (E y F). En G se marca la transición de cambio de fase de alfa+gamma a alfa+delta (que es la que se puede ver a temperatura ambiente) y se da al enfriarse la aleación por debajo de los 520°C. Micrografía X50, campo claro, atacada con cloruro férrico. Imagen: ©Ángel García Abajo.

Las dendritas (en el caso de los bronce de estaño), están constituidas por la fase  $\alpha$  (primaria), formada por la solidificación de la aleación por encima de los 798°C.

Los espacios interdendríticos están ocupados por el bifásico  $\alpha$  (secundario) y fase  $\delta$ . Este bifásico, más rico en estaño, se forma al solidificar el líquido remanente, por debajo de los 798°C y es más abundante en el exterior del objeto, formando lo que aparenta ser un recubrimiento.

Tal pseudorecubrimiento se caracteriza por presentar una microestructura formada casi en exclusiva por el bifásico  $\alpha$  (secundario) y fase  $\delta$ , en donde el porcentaje de estaño se eleva a valores próximos al del eutéctico (27% Sn).

### Dealeación. Descincificación

#### ¿En qué metales aparece?

Latón (Aleación Cu-Zn).

#### ¿En qué tipo de piezas aparece?

Objetos sometidos a condiciones ambientales especiales, como ambientes ricos en cloruros (piezas de arqueología subacuática), y en atmósferas con presencia de amoníaco.

*¿En qué consiste?*

La descincificación es un fenómeno de corrosión que se da en latones. El zinc es menos noble que el cobre y por esta razón se comporta como ánodo frente al cobre. El mecanismo de la descincificación todavía no está bien definido.

Parece ser que en principio se produce la dilución tanto del cobre como del zinc. Posteriormente el cobre se redeposita, al tener carácter catódico frente al zinc, pasa a disolución.

La descincificación se da en ciertas aleaciones y ciertos medios, en especial en agua de mar. La adición al latón de un 1% de estaño (latón del almirantazgo) mejora la resistencia del metal a la descincificación (Fernández, 1984).

*¿Cómo se identifica a simple vista?*

Superficialmente el objeto presenta el color del cobre y un aspecto poroso.

*¿Cómo se identifica al microscopio?*

Se observa una capa externa de grosor variable, de color rojizo y aspecto poroso.

En el interior del objeto, donde todavía no ha llegado la corrosión, el latón permanece inalterado, presentando un color amarillo, y la microestructura correspondiente al proceso de manufactura de la pieza.

El análisis químico del metal muestra que el zinc prácticamente ha desaparecido de la capa descincificada mientras que, en el interior de la pieza, que no se encuentra afectada por la corrosión, el contenido en zinc es alto (figura 9).

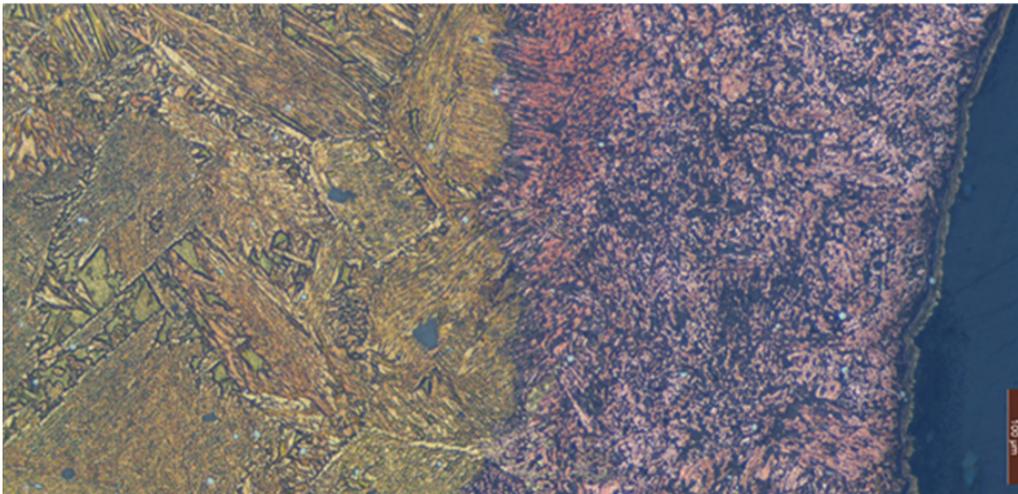


Figura 6. Latón templado en el que se ha producido un fenómeno de corrosión por descincificación. Micrografía X200, campo claro, atacada con cloruro férrico. Imagen: ©Ángel García Abajo.



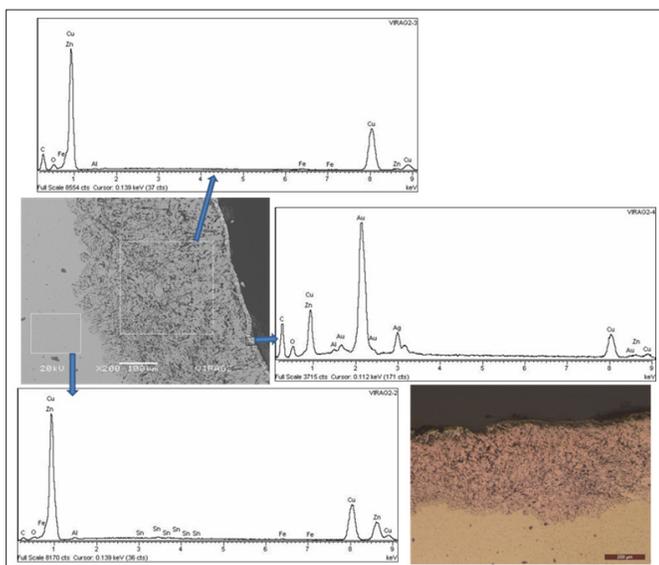


Figura 7. Análisis químico, mediante EDS de la muestra de la figura 6. En el interior del metal, el contenido en zinc es considerable (abajo). En la capa afectada por la descincificación, el zinc desaparece casi por completo (en medio). Por último, sobre la capa descincificada se observa que se aplicó un dorado (arriba).  
 Imagen: ©Ángel García Abajo.

### ***Dorado o plateado por oxidación. Enriquecimiento superficial***

*¿En qué metales aparece?*

Plata y sus aleaciones (Ag-Cu, etcétera), tumbagas (aleaciones Au-Ag-Cu) y aleaciones de oro.

*¿En qué tipo de piezas aparece?*

Cualquier objeto elaborado con estos metales: orfebrería, numismática, hilos metálicos, etcétera. En cualquier entorno, arqueológico (terrestre y subacuático) o atmosférico.

*¿En qué consiste?*

Es un fenómeno muy similar a la descincificación.

Tomando como ejemplo la plata, ésta suele estar aleada con cierta cantidad de cobre, el cobre actúa como ánodo frente a la plata, por lo que el cobre se corroe y se pierde en la superficie de la aleación.

La diferencia en los contenidos de cobre entre la superficie y el interior del objeto, puede superar los 10 puntos porcentuales (Condamín y Picon, 1972). Por esta razón, los análisis superficiales (FRX) de objetos de plata y tumbagas no se pueden considerar concluyentes ya que puede haber fuertes variaciones respecto al interior por la pérdida del aleante.

Este fenómeno se conoce como enriquecimiento superficial de la plata. El término no es del todo correcto, ya que el aumento porcentual de la plata en la superficie no responde a un incremento real de la cantidad de plata, sino que se debe a una disminución en términos absolutos de la cantidad de cobre en la superficie.

Como ya se dijo, el pseudorrecubrimiento se debe a un fenómeno de corrosión natural. Sin embargo, tal proceso también fue utilizado por los pueblos prehispánicos para conseguir un dorado o plateado superficial de forma intencional, y se conoce como “plateado por oxidación” (*deplecting gilding*) (Hosler, 1994).

Consistía en utilizar una aleación con un alto contenido en cobre y un bajo porcentaje de oro o plata como aleación de partida (figura 8). Tal aleación se calentaba con el fin de oxidar la fase rica en cobre de la aleación. Posteriormente, el metal se sumergía en un baño con “ciertas hierbas” (Lechtman, 1988) con el fin de eliminar el cobre oxidado. El resultado final es una superficie rica en plata.

Existen muchos trabajos de arqueometalurgia experimental (Ramírez *et al.*, 2013) en los que se ha recreado el proceso de calentamiento-oxidación-decapado, obteniéndose una capa superficial dorada o plateada.

*¿Cómo se identifica a simple vista?*

Depende mucho del porcentaje de cobre. En todos los casos el aspecto externo del objeto es el de la plata o del oro.

Para aleaciones con un contenido en cobre menor al del punto eutéctico (figura 8), al estar la fase  $\alpha$  rica en cobre (ánodo), que es la que se pierde, formando granos, y el bifásico  $\alpha$  secundario +  $\beta$  (rica en plata), en los límites de grano, el objeto es bastante estable y manipulable (figura 9).

Para aleaciones cobre-plata con bajos contenidos en cobre (como es el caso de la plata 925), se forma primero la fase  $\beta$  primaria rica en plata, que actúa como cátodo, mientras que el bifásico  $\alpha$ +  $\beta$  secundario, que en este caso actúa como ánodo, se encuentra en los límites de grano, por lo que, al perderse el cobre, aparecen múltiples grietas intergranulares y la pieza suele presentar una alta fragilidad (figura 9).

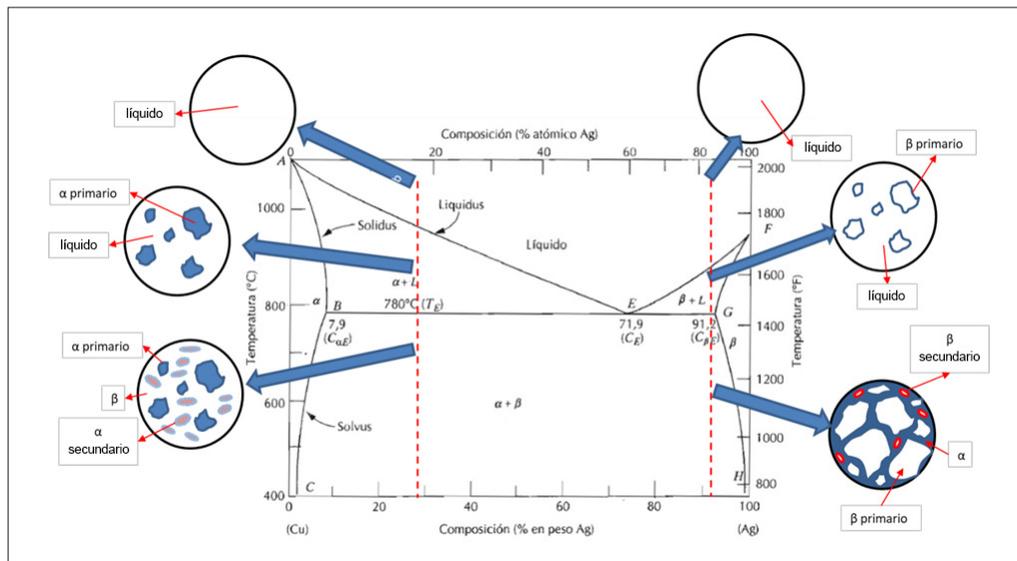


Figura 8. Diagrama de fases Ag-Cu para aleaciones con un porcentaje en cobre menor al 71.9% (punto A), se forma primero la fase  $\alpha$  primaria, rica en cobre, que actúa como ánodo, mientras que el bifásico  $\alpha$  secundario +  $\beta$ , con un mayor contenido en plata, se forma por debajo de los 780°C, ocupando los límites de grano. Para aleaciones con más de un 71.9% de plata (punto b), se forma primero la fase  $\beta$  primaria, que actúa como cátodo, frente al bifásico que ocupa los límites de grano que, al ser más rica en cobre, se corroe, perdiéndose éste. Imagen: ©Ángel García Abajo.



*¿Cómo se identifica al microscopio?*

Para aleaciones con menos del 71.9% de plata (alto contenido en cobre) se precian los granos de fase  $\alpha$  primaria corroídos, mientras que el bifásico, más rico en plata, aparece inalterado ocupando los límites de grano (figura 9).

Para aleaciones con un alto contenido de plata, superior al 71.9% (bajo contenido en cobre) los granos o dendritas de fase  $\beta$  primaria se encuentran inalterados. El bifásico que ocupa los límites de grano, que en este caso funciona como ánodo, se corroe y se diluye, apareciendo abundantes grietas intergranulares, que hacen que el objeto sea extremadamente frágil (figura 10).



Figura 9. Microestructura de unas pinzas prehispánicas de aleación cobre (76%)-plata (24%). Los granos de fase  $\alpha$  primaria se encuentran corroídos. Mientras que el bifásico, más rico en plata, ocupa los límites de grano y se encuentran intactos, confiriendo estabilidad a la pieza. Micrografía X500, campo claro, sin atacar.

*Imagen: Ángel García Abajo, 2015.*

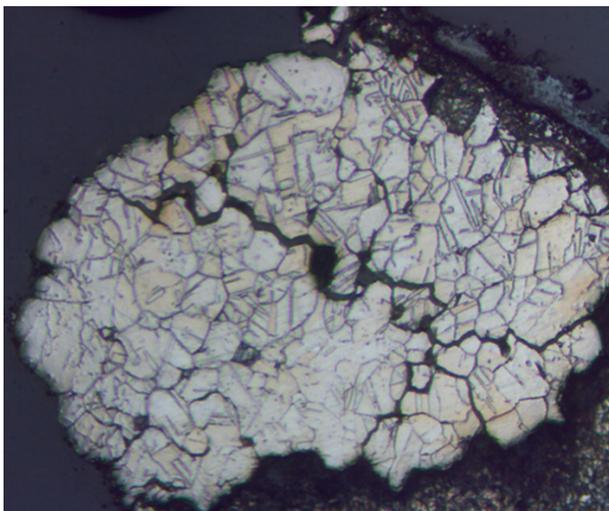


Figura 10. Aleación cobre (4%)-plata (96%). Los granos de fase  $\beta$  primaria muy rica en plata se encuentran inalterados. El bifásico que se forma, más rico en cobre y que ocupa los límites de grano, se corroe dando lugar a la aparición de grietas intergranulares, por lo que el objeto se vuelve frágil y quebradizo. Micrografía X100, campo claro, atacada con nitrato amónico y agua oxigenada.

*Imagen: Ángel García Abajo, 2015.*

### ***Pseudodorado***

#### *¿En qué metales aparece?*

En metales como el cobre o el bronce que presentan un recubrimiento artificial de plomo o de aleación plomo-estaño, o bien, en objetos hechos íntegramente en aleación estaño-plomo.

#### *¿En qué tipo de piezas aparece?*

Aparece en piezas de contexto arqueológico terrestre, en medios muy específicos; generalmente en lugares propensos a estar anegados de agua y con abundante materia orgánica.

#### *¿En qué consiste?*

Es un fenómeno poco frecuente, debido a que sólo se da en determinadas aleaciones y en condiciones muy específicas.

Fue descrita por primera vez por Oddy en monedas recuperadas de las cloacas romanas del río Tíber (Ingo *et al.*, 2006).

Parece ser que afecta a objetos de aleaciones de plomo-estaño (Berger, 2014), o aquellos con un recubrimiento de plomo, o plomo estaño (Ingo *et al.*, 2006; Mezzi *et al.*, 2013).

Aparecen en medios que tienden a estar anegados de agua, con deficiencia de oxígeno (anaerobios), y con abundante cantidad de materia orgánica. Este medio es el indicado para la proliferación de bacterias sulfato-reductoras (Little y McNeil, 1999) que son las causantes de la formación de una capa de pirita (sulfuro de cobre) en la superficie del metal, a expensas del plomo.

Se desconoce con exactitud cuál es el proceso de formación de esta capa de pirita formada por un proceso de corrosión biológica y qué papel desempeña el plomo y el estaño en ese proceso.

En Ciudad de México, el subsuelo presenta un nivel freático muy bajo, debido a que la ciudad está construida sobre una laguna. Esto hace posible que en determinadas zonas se encuentren objetos afectados por pseudodorado.

#### *¿Cómo se identifica a simple vista?*

La capa de pirita, que en realidad es una capa de corrosión, presenta un aspecto muy similar a la de un dorado.

#### *¿Cómo se identifica al microscopio?*

Se observa una capa superficial, de color dorado, formada por encima del plomo o de la aleación plomo-estaño (figura 11).

### **Conclusiones**

Es bastante frecuente encontrar en los objetos metálicos arqueológicos o patrimoniales recubrimientos de diferentes tipos. La mayoría de ellos son intencionales.

Para caracterizar los recubrimientos, es estrictamente necesario recurrir a técnicas invasivas, ya que esas capas tienen una estratigrafía que difícilmente se puede caracterizar mediante ensayos de tipo superficial.



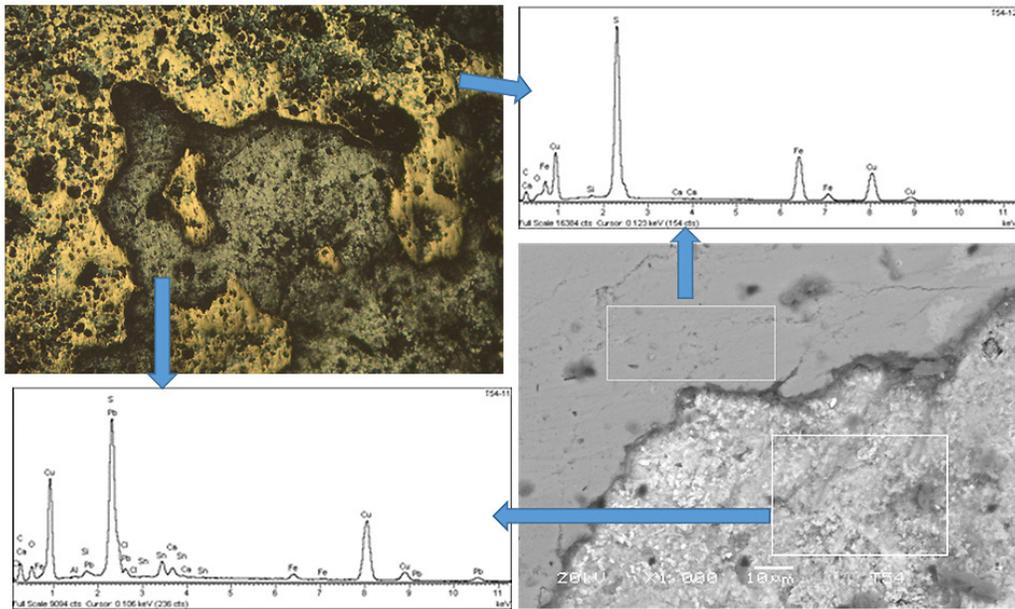


Figura 11. Medalla afectada por pseudodorado. El metal base es cobre con un recubrimiento plomo-estaño. La capa de color dorado que se encuentra en la superficie está formada por pirita ( $\text{CuS}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}$ ). Imagen: ©Ángel García Abajo.

Pero también en no pocas ocasiones, esos recubrimientos son originados de manera fortuita por el mismo proceso de manufactura del objeto, tal y como es el caso de la carburación, la decarburación o la segregación inversa.

Estos recubrimientos accidentales son por sí solos indicativos de cuál fue el proceso de manufactura del objeto, y en el caso de la segregación inversa, también son los responsables de la apariencia estética del mismo. Por ello se deben respetar y preservar.

El segundo grupo de pseudorrecubrimientos, lo constituyen aquellos que se formaron por el mismo proceso de deterioro del objeto, tales como la descincificación, el enriquecimiento superficial y el pseudodorado.

Este tipo de pseudorrecubrimientos son fruto de un proceso de corrosión que afecta el aspecto visual de la obra. Queda pendiente el debate de la conveniencia o no de conservarlos o no.

La finalidad del texto es la de servir de breve guía para la identificación y comprensión del mecanismo de formación, materiales y entorno en los que aparecen cada una de estas pseudopátinas.

\*



### Agradecimientos

Agradecer las facilidades prestadas, colaboración y apoyo al ingeniero Mario Monroy, de la Subdirección de Laboratorios y Apoyo Académico del INAH, por su colaboración en la investigación con el MEB/EDS.

A los responsables del laboratorio de enseñanza de la ENCRyM, Luz Esperanza López Méndez e Ignacio Castillo González, por su ayuda en lo referente a los estudios de microscopía óptica.

A los siguientes restauradores y arqueólogos que tuvieron bajo su resguardo las piezas que han servido para ilustrar este trabajo:

A las restauradoras Jannen Contreras, Gabriela Peñuelas Guerrero y a Daniela Lira, del Taller de Metales de la ENCRyM.

A la Dra. Katia Perdigón Castañeda y la Rest. Sara Fernández Mendiola, restauradoras de la CNCPC.

Al arqueólogo José Antonio López Palacios, de la CNCPC-INAH.

Al Dr. Sergio Escribano Ruiz y al Mtro. Eneko Orueta Iradi, del grupo de investigación del patrimonio construido de la Universidad del País Vasco (Vitoria-Gasteiz, España).

### Referencias

Berger, Daniel (2014) "Composition and decoration of the so-called 'Zinnfigurenstreifen' found in Magdeburg, Saxony-Anhalt, Germany", *Restaurierung und Archäologie* (7): 65-80.

Condamín, J. y Picon, J. C. (1972) "Changes suffered by coins in the course of time and influence of these on the results of different methods of analysis", *Royal Numismatic Society* (8): 49-80.

Fernández, José A. (1984) *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas/Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

Hosler, Dorothy (1994) *The Sounds and Colors of Power: The Sacred Metallurgical Technology of Ancient West Mexico*, Cambridge, MIT press.

Ingo, G.M. , De Caro, Tilde, Ricucci, Cristina, y Khosroff S. (2006) "Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys", *Applied Physics A*, 83 (4): 581-588.

Lechtman, H. N. (1988) "Traditions and styles in Central Andean metalworking" en Robert Maddin, *The Beginning of the Use of Metals and Alloys: Papers from the Second International Conference on the Beginning of the Use of Metals and Alloys, Zhengzhou, China, 21-26 October, 1986*, Cambridge, MIT Press, pp. 344-378.

Little, M. B., y McNeil, M.B. (1999) "The use of mineralogical data in interpretation of long-term microbiological corrosion processes: sulfiding reactions", *Journal of the American Institute for Conservation*, 38 (2): 186-199.

Mezzi, Alessio, Ricucci, Cristina, De Caro, Tilde, Faraldi, Federeica, Veleri, C., y Caschera, D. (2013) "Unusual surface degradation products grown on archaeological bronze artefacts", *Applied Physics A*, 113 (4): 1121-1128.

Ramírez, José, Carrera, Jorge, Noguez, María Eugenia, y Salas, Guillermo (2013) "La difusión en el dorado por oxidación de una aleación cobre-oro-plata", *Revista Colombiana de Materiales* (5): 84-90.

Scott, D. A. (1992) *Metallography and Microstructure an Ancient and Historic Metals*, Los Angeles, Getty Foundation.

