

CONSERVACIÓN DE CAÑONES
DEL PERIODO COLONIAL, QUE
FORMAN PARTE DEL PATRIMONIO
CULTURAL DE LA CIUDAD DE SAN
FRANCISCO DE CAMPECHE

♦ *Diana Arano Recio* ♦

RESUMEN

La ciudad de San Francisco de Campeche fue uno de los puertos más importantes de la Península de Yucatán, México, durante el periodo colonial. Su importancia lo convirtió en un punto atractivo para filibusteros y corsarios. Como colonia española heredó la artillería y objetos manufacturados en metal utilizados para la navegación y otros utilizados como parte de la vida cotidiana importados desde el viejo continente que ahora son considerados patrimonio cultural. ¶ Actualmente existe una necesidad de preservar aproximadamente cien cañones que se encuentran en exhibición al aire libre ante las condiciones ambientales de la ciudad de San Francisco de Campeche, bajo un clima cálido subhúmedo. ¶ Con el objeto de indagar sobre aspectos de manufactura, el estado de degradación y tratamientos de estabilización de herrumbre se han utilizado técnicas de análisis electroquímico y de superficie, así como metalografías in situ en cañones manufacturados en hierro colado gris que se encuentran actualmente en exhibición en el Museo de Arqueología del Fuerte de San Miguel. ¶ Como una primera aproximación, se evaluó un tratamiento de formación de capa de productos de corrosión estables y la utilización de un convertidor de herrumbre obteniendo como resultado el disminuir hasta en un orden de magnitud la velocidad de corrosión en los cañones.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

La ciudad de San Francisco de Campeche demuestra su magnificencia con los ejemplos de arquitectura civil, militar y religiosa que reinan por su centro histórico y los barrios antiguos, además de innumerables bienes muebles como los archivos tanto parroquiales como históricos, ejemplos de arte sacro y la artillería que se exhibe en museos y en las calles de la ciudad. Por lo anterior, la Organización de las Naciones Unidas para la Educación (UNESCO) la declaró patrimonio mundial de la humanidad en 1999.

La artillería en la península de Yucatán era procedente de la colonia española, razón por la cual heredamos su tecnología y desarrollo en este ámbito. Se cree que las piezas que se conservan actualmente en la ciudad de San Francisco de Campeche, fueron

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

fabricadas en su mayoría en España, aunque es posible tener algunas piezas originarias de Inglaterra y Francia dados los ataques de corsarios de estas naciones (Díaz Fuentes, 2008).

En la presente investigación se utilizan técnicas de análisis comúnmente utilizadas en ingeniería de materiales aplicadas al estudio de la degradación de hierro colado en cañones manufacturados durante el periodo colonial de la ciudad de San Francisco de Campeche, México y una primera evaluación de un método de estabilización de herrumbre.

LOS CAÑONES DE SAN FRANCISCO DE CAMPECHE

En la ciudad de San Francisco de Campeche actualmente existen 97 ejemplares de cañones del periodo colonial inventariados por la sección de arqueología subacuática del Centro INAH Campeche. Estos ejemplos de artillería se encuentran en exhibición en diferentes puntos de la ciudad, delimitando los barrios antiguos, decorando el malecón, en algunas glorietas en las salidas de la ciudad, en exhibición en los mu-

seos del Centro INAH Campeche y otros bajo custodia de la Armada de México y del Ejército Mexicano.

UNIVERSO DE ESTUDIO

Como objeto de estudio se seleccionaron 10 cañones de los 20 que se encuentran en exhibición al aire libre en el Museo de Arqueología del Fuerte de San Miguel; 9 de ellos se ubican en el techo del fuerte y uno afuera, en el costado este de la edificación. Estos cañones fueron estudiados en el museo con la previa autorización del Centro INAH Campeche. La selección de cañones del Fuerte de San Miguel se realizó con base en sus diferencias morfológicas y a su estado de conservación.

-NOTAS CORROSIVAS-

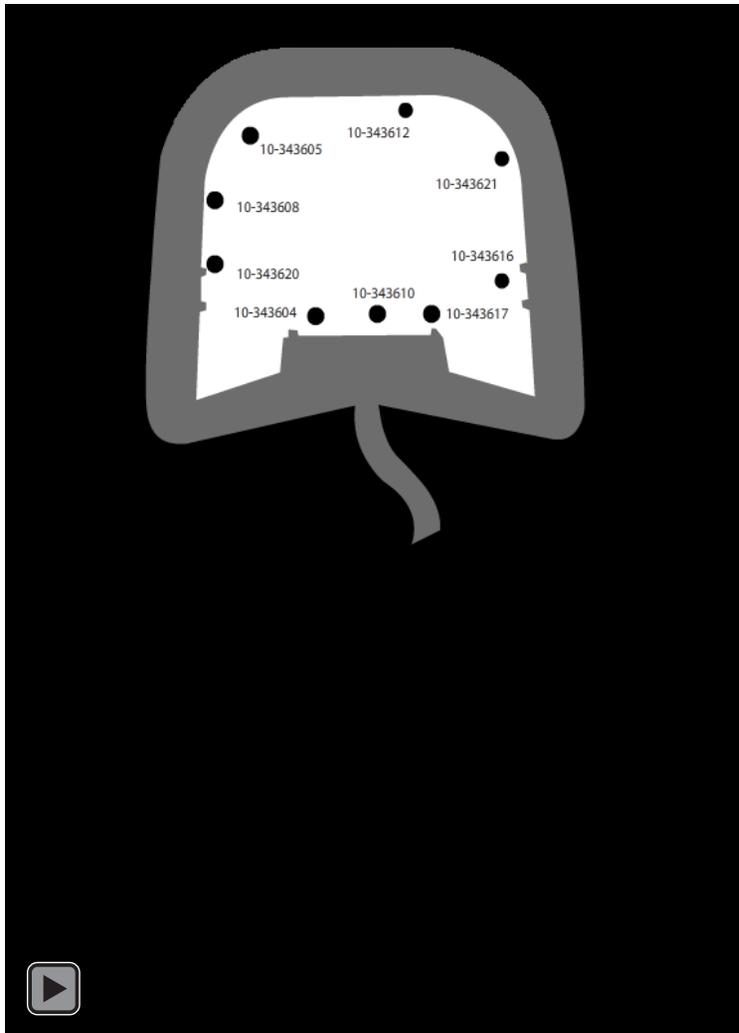


FIGURA. 1 Distribución de los cañones analizados en el Fuerte de San Miguel, Campeche

menú

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

METODOLOGÍA

Para cumplir con los objetivos de la presente investigación se seleccionaron como técnicas de análisis a la metalografía, la Difracción de Rayos X, la Microscopía Electrónica de Barrido, la Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X y la Polarización Potenciodinámica.

La primera fase de la experimentación fue el análisis de la microestructura constitutiva de los cañones por medio de la metalografía; posteriormente se indagó y clasificó la composición de los productos de corrosión con el apoyo de la técnica de Difracción de Rayos X, la Microscopía Electrónica de Barrido y la de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X; y por último se estudió el comportamiento electroquímico del metal desnudo y de los productos de corrosión previa y posteriormente al tratamiento de estabilización con la técnica de polarización potenciodinámica.

La manera de estudiar la microestructura del metal constitutivo fue realizando una metalografía in

-DIANA AZANO-

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

situ. Se realizaron tres metalografías en cada uno de los diez cañones seleccionados del Fuerte de San Miguel, una cerca de la culata, una en la parte central y otra cerca de la boca. Como solución de ataque se seleccionó al NITAL que es comúnmente utilizada en hierro colado. El NITAL es una solución diluida de ácido nítrico en etanol o metanol que ataca preferencialmente las fases de ferrita y perlita (Radzikowska, 2004; ASM, 2004; Ruxanda et.al., 2004).

Para identificar y clasificar los productos de corrosión se decidió utilizar las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Rayos X.

Para el estudio del comportamiento electroquímico, previo y posterior al tratamiento de estabilización, se efectuó una polarización potenciodinámica a una velocidad de 40 mV/min y se aplicó un sobrepotencial con respecto al potencial de celda teniendo como sobre potencial inicial -700 mV y polarizando hasta 700 mV sobre el potencial de celda.

De acuerdo a las pruebas realizadas dentro del proyecto "Determinación del grado de deterioro y

aplicación de métodos de preservación de piezas metálicas consideradas como patrimonio cultural de la ciudad de Campeche" FOMIX CAMP-2005-C01-026 se ha seleccionado el método de estabilización que dio mejores resultados para ser aplicado en el cañón 001 ubicado en el Centro de Investigación en Corrosión de la UAC. El tratamiento de estabilización se resume en los siguientes puntos:

1. Este método es aplicado por zonas de 25 cm² aproximadamente, para controlar mejor el proceso.
2. Se eliminan mecánicamente los productos de corrosión sin llegar a tocar la superficie del metal con ayuda de un mototool (herramienta eléctrica rotatoria con accesorios para desbaste, lijado y pulido) Dremel[®] y discos de carburo de silicio.
3. Se aplica ácido nítrico 0.1 M sobre la superficie y se deja que reaccione con el metal ayudando mecánicamente con un cepillo a la eliminación de hojuelas de grafito y de inclusiones no-metálicas.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

4. Se retira el exceso de ácido o el remanente con ayuda de papel absorbente y se deja seca la superficie.
5. Inmediatamente se aplica sobre la superficie una solución de ácido tánico a 5% en alcohol metílico.

La evaluación de los métodos de estabilización de productos de corrosión se realizó aplicando el procedimiento antes mencionados en el cañón 001, previamente analizado con técnicas electroquímicas. Posteriormente al tratamiento, se evaluó el comportamiento electroquímico de los productos resultantes con la técnica de Polarización Potenciodinámica.

También fueron utilizadas las técnicas de análisis de Microscopia Electrónica de Barrido, de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X y de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X.

RESULTADOS OBTENIDOS (ARANO, 2008)

MICROESTRUCTURA DE LOS CAÑONES

Con este estudio fue posible corroborar que los cañones están manufacturados en hierro colado gris, que su composición reside entre los intervalos 2.5-4.0% de carbono, 1.0-3.0% de silicio, 0.2-1.0% de manganeso, 0.02-0.25% de azufre y 0.02-1.0% de fósforo. Presentando una morfología de grafito de los tipos A, B y C (Kumar Sinha, 2003).

La microestructura de los cañones consta de una matriz continua de ferrita con colonias de perlita y la presencia de hojuelas de grafito. En ocho de los once cañones se presenta la intrusión de steadita (001, 10-343612, 10-343621, 10-343617, 10-343616, 10-343604, 10-343608 y 10-343605) que es una fase eutéctica con fosforo binario. La formación de la fase perlita, se trata del crecimiento de laminillas de cementita entre ferrita.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

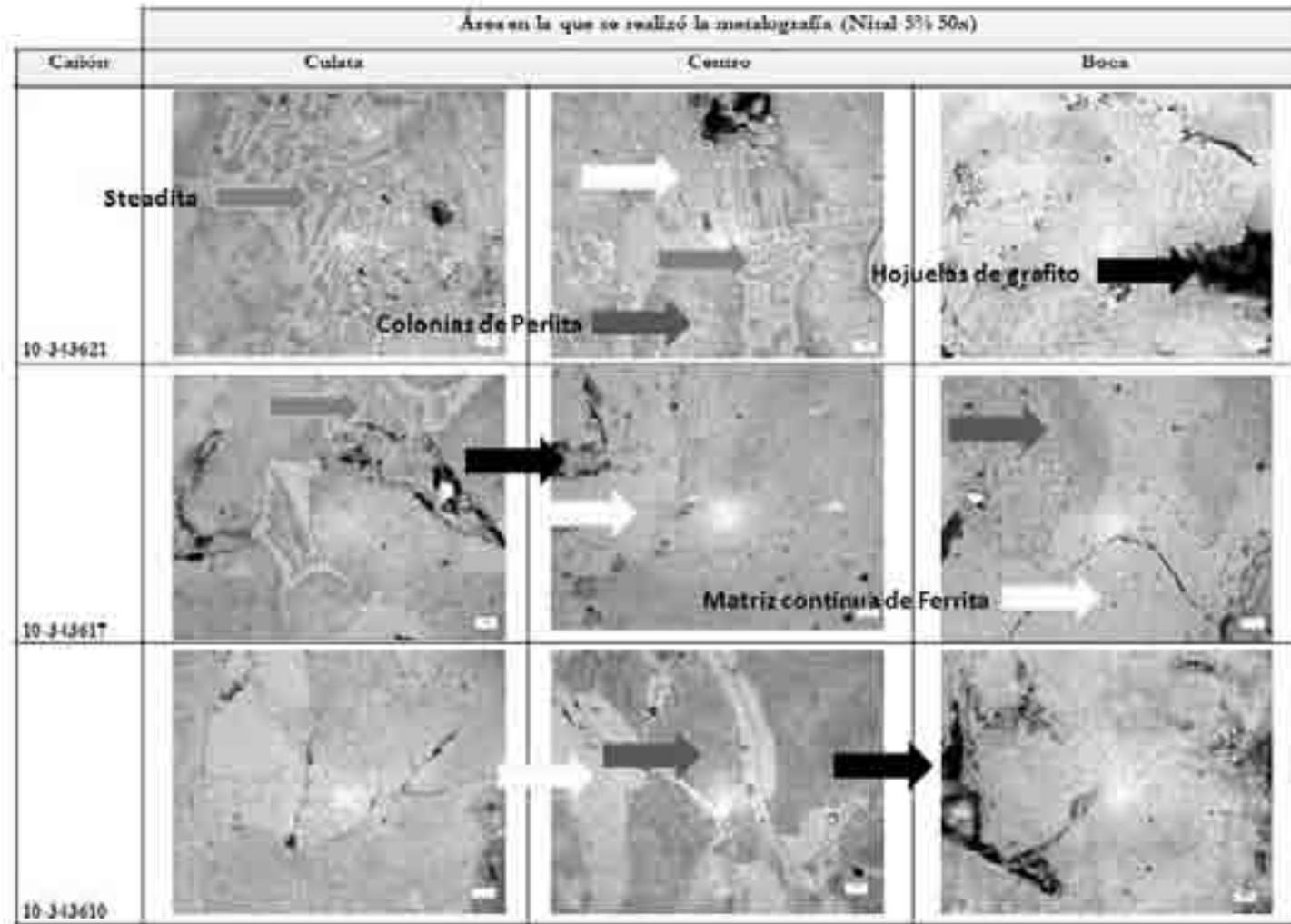


FIGURA 2. Metalografías realizadas en los cañones 10-343621, 10-343617 y 10-343610.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con la técnica de Difracción de Rayos X se logró identificar las fases cristalinas de 8 de los once cañones. Las dos fases cristalinas que estuvieron presentes en todos los cañones analizados fueron la Goethita FeO(OH) y la Maghemita - C $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el cuarzo estuvo presente solamente en los cañones expuestos en el Fuerte de San Miguel y la excepción en cuanto a esta fase fue el cañón 001, mismo que presentó hierro y Lepidocrocita $\gamma\text{-Fe}_3\text{O(OH)}$, fases que no presentaron ninguno de los otros cañones.

Tabla 1 Fases cristalinas presentes en los nueve cañones analizados

Fases Cristalinas						
Cañón	Cuarzo SiO ₂ Hexagonal	Goethita FeO(OH) Ortorrómico	Maghemita-C $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Cúbica	Akaganeita $\beta\text{-FeO(OH)}$ Tetragonal	Hierro Fe Cúbico	Lepidocrocita $\gamma\text{-Fe}_3\text{O(OH)}$ Ortorrómico
001	-----	X	X	X	X	X
10-343612	X	X	X	X	-----	-----
10-343621	X	X	X	X	-----	-----
10-343617	X	X	X	X	-----	-----
10-343610	X	X	X	X	-----	-----
10-343616	X	X	X	X	-----	-----
10-343620	X	X	X	X	-----	-----
10-343604	X	X	X	-----	-----	-----
10-343605	X	X	X	-----	-----	-----

Como se observa en la Tabla 1, los cañones expuestos en el Fuerte de San Miguel presentan una composición muy similar por varios factores; el tipo

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

de aleación del que están compuestos es la misma (hierro colado gris), la condiciones atmosféricas a las que han estado expuestas en los últimos años han sido las mismas y la última es que estos cañones han sido estabilizados con la misma metodología (lavado con hexametáfosfato de sodio, estabilización de herrumbre con ácido tánico y aplicación de barniz de protección).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

Con esta técnica se analizaron ocho de los once cañones. En cada muestra se obtuvieron perfiles de composición elemental con la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X.

Los elementos que se presentan en mayor proporción son el carbono, el oxígeno, el hierro y el sílice. En el cañón 10-343621 el calcio y el manganeso también presentan un porcentaje mayor a 1%; y en los cañones 10-343610 y 10-343616, el calcio también presenta un porcentaje mayor a 1%. Los elementos sílice, calcio, cloro, manganeso, magnesio, azufre, fósforo,

sodio y potasio se pueden considerar como elementos depósitos o migrantes del ambiente circundante, mientras que el oxígeno y el hierro son parte de la composición natural de los productos de corrosión.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN ANTE LAS CONDICIONES CLIMÁTICAS DE CAMPECHE

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

El potencial de corrosión en la superficie oxidada de los diferentes cañones nos da un valor de la estabilidad de los mismos, y quedan ordenados del menos estable al más estable, asimismo, utilizando el método de Extrapolación de Tafel se puede obtener un valor de velocidad de corrosión y con este valor, también establecer diferencias en lo que respecta a su deterioro y por lo tanto priorizar los elementos para una intervención de restauración.

Otra diferencia en cuanto al comportamiento electroquímico en los cañones es que en 5 de los

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

11 cañones (10-343610, 10-343617, 10-343621, 10-343612 y 10-343616) a cierto potencial ocurre un incremento súbito en la densidad de corriente. Este puede deberse a una inestabilidad en el sistema. Los cañones 001, 10-343604, 10-343605, 10-343608, 10-343620 y 10-343623 no presentaron ningún aumento repentino en la corriente y su porcentaje de cloro en peso es menor o igual a 0.4%.

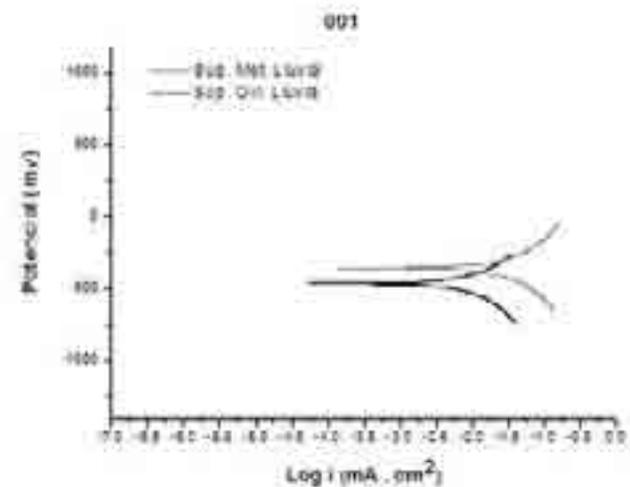
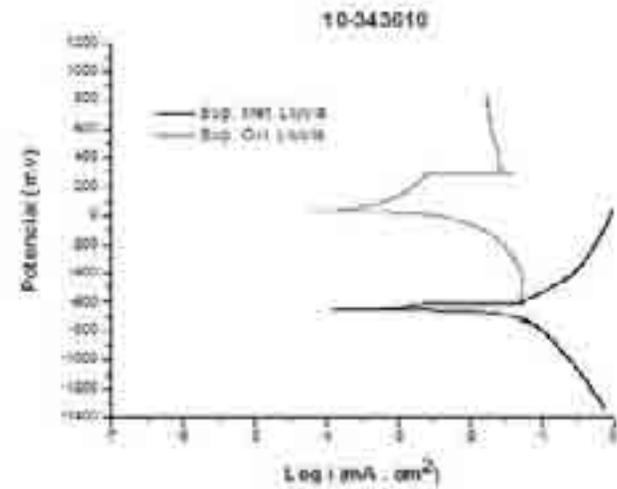
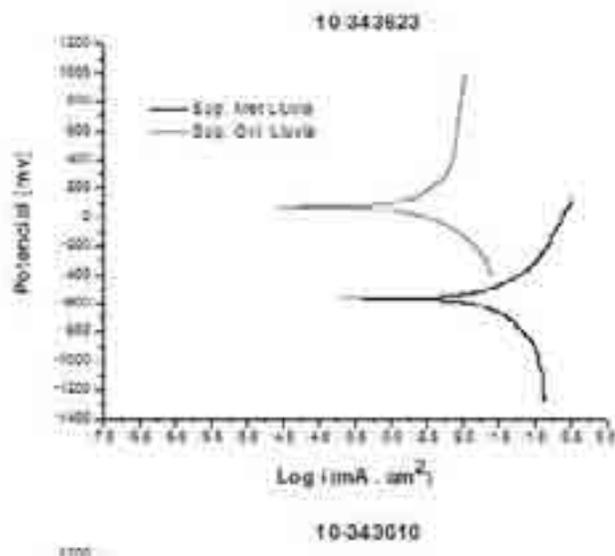


FIGURA 3. Curvas de polarización de los cañones 10-343623, 10-343610 y 001

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

Tabla 2 Parámetros obtenidos de la Polarización Potenciodinámica: Rp Resistencia a la Polarización Lineal y Velocidad de Corrosión

No de Inv	Polarización Potenciodinámica							
	Superficie metálica				Superficie oxidada			
	Potencial de corrosión (mV)	Rp(ohms/cm2)	I Corr (mA/cm2)	Velocidad de corrosión (mm/año)	Potencial de corrosión (mV)	Rp(ohms/cm2)	I Corr (mA/cm2)	Velocidad de Corrosión (mm/año)
001	-427	6590.88	0.009549	0.1113	-356.32	2089.26	0.0302	0.322
10-343612	-573.18	2209.78	0.08912	0.3885	62.18	15360.07	0.005623	0.06554
10-343621	-560	-----	0.0316	0.03685	17.5	-----	0.001585	0.01847
10-343617	-607	10.25.98	0.05888	0.6863	50	46436.69	0.005012	0.05841
10-343610	-573.88	985.52	0.08912	1.03885	62.18	12696.29	0.005623	0.06554
10-343616	-550.91	5261.8	0.01778	0.2072	-79.2	21573.98	0.005011	0.0584
10-343620	-554.41	2248.95	0.05623	0.6554	-188.25	2345.79	0.04466	0.5206
10-343604	-578.74	1725.22	0.05011	0.5841	116.77	44594.54	0.005128	0.05977
10-343608	-570	5156.4	0.01479	0.1724	322	2345.79	0.000125	0.001467
10-343623	-565.98	2683.9	0.06309	0.7354	72.18	38680.93	0.03548	0.4135
10-343605	-564.34	2584.63	0.03235	0.3771	1.29	13373.01	0.01348	0.1572

ESTUDIOS REALIZADOS POSTERIORMENTE AL TRATAMIENTO DE ESTABILIZACIÓN

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

La figura 4 muestra las curvas de polarización obtenidas de mediciones sobre el cañón 001 después de haber sido tratado con el ácido nítrico y el tánico en agua de lluvia. Se observa un claro ennoblecimiento del potencial de corrosión así como un decremento de orden de magnitud de la densidad de corriente cuando se compara con los resultados de polarización efectuados en las superficies sin tratamiento.

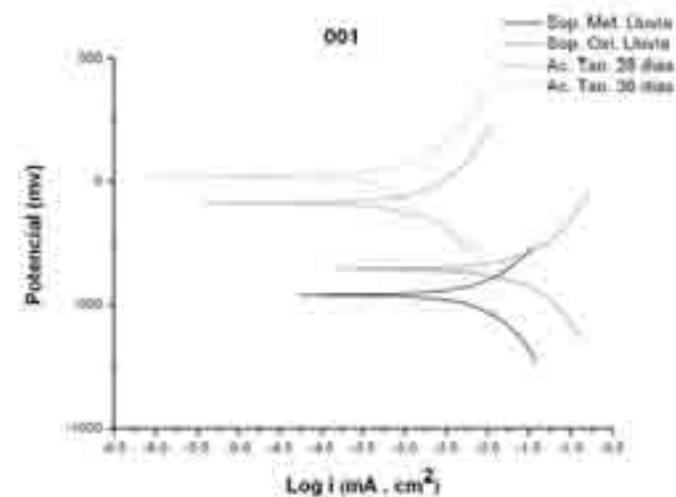


FIGURA 4 (Derecha) Curva de polarización del cañón 001, incluye polarización con tratamiento de estabilización a 28 y 36 días de aplicado el tratamiento.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

De la polarización potenciodinámica y utilizando el método de extrapolación de Tafel se obtuvieron los valores de velocidad de corrosión en mm/año, los cuales reportan una variación respecto al potencial de corrosión de -356.32 mV con una velocidad de corrosión de 0.3220 mm/año previo al tratamiento, mientras que a los 28 días de haberse aplicado el tratamiento, el potencial se ennoblece hacia el valor de -86.13 mV y la velocidad de corrosión disminuye a 0.0116 mm/año; a los 36 días los resultados son aún más optimistas teniendo un potencial de corrosión de 18.33 mV y una velocidad de corrosión de 0.0043 mm/año.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

Al estudiarse la superficie tratada con ácido nítrico y ácido tánico con el Microscopio Electrónico de Barrido se puede observar la formación de una capa homogénea de tanatos de hierro (Novegil-Anleoa et.al., 2005), que es la responsable de disminuir la ci-

nética en las reacciones de corrosión observada durante las pruebas de Polarización Potenciodinámica posteriores al tratamiento.

En las micrografías que fueron tomadas 4 meses después de la aplicación del tratamiento se observa la formación de compuestos que hacen más homogénea la superficie del cañón.

El análisis elemental con la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X, nos indica un aumento en la concentración de carbono debido a la formación de complejos amorfos de tanatos de hierro. El ácido tánico posee una estructura molecular $C_7H_5O_4$, es por ese alto contenido de carbono en el ácido tánico que en la formación de tanatos de hierro se ve reflejado el aumento de carbono en los productos de corrosión.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

FIGURA 5. Micrografía del cañón 10-343620 previamente al tratamiento de estabilización y del cañón 001 3 días y 4 meses después del tratamiento de estabilización.



CONCLUSIONES

Se determinó la microestructura de los cañones en cuestión, tanto identificando al hierro colado gris como a la aleación que los constituye. A pesar de estar constituidos básicamente por la misma aleación, se puede suponer que hay variaciones en la composición química de la aleación así como en el proceso de manufactura. Lo anterior se vio reflejado en algunas diferencias microestructurales entre los 11 cañones analizados, lo que desde el punto de vista arqueológico y de restauración abre la posibilidad de haber estado manufacturados en diferentes talleres, lo que implica diferente contexto histórico.

En lo que respecta a la composición de los productos de corrosión se establece que las fases predominantes en los cañones estudiados corresponden a Goethita FeO(OH) y la Maghemita $\text{-Fe}_2\text{O}_3$, presentes en todos los cañones y el Cuarzo SiO_2 y la Akaganeita -FeO(OH) se presentaron en 8 de los 9 cañones analizados con Difracción de Rayos X. Lo anterior nos habla de que la composición en los pro-

ductos de corrosión es similar probablemente debido al tiempo que llevan en exhibición en el Fuerte de San Miguel (más de 15 años expuestos).

Se comprobó que el tratamiento de estabilización evaluado con la técnica de Polarización Potenciodinámica aumenta el potencial de corrosión, haciéndolo más noble, de -356.32 mV a -86.13 mV a los 28 días de la aplicación y a 18.33 mV a los 36 días. También disminuyó un orden de magnitud a la densidad de corriente, lo cual implica disminuir 10 veces su velocidad de corrosión.

A pesar de haber obtenido información favorable acerca de la aplicación de un tratamiento de estabilización, siempre es recomendable que cuando se intervenga una pieza considerada patrimonio cultural se apliquen las técnicas de análisis y estudio propuestas en la presente investigación y otras utilizadas comúnmente en el área de ciencia e ingeniería de materiales. Además, de hacer un registro detallado de todas las acciones encaminadas a la preservación de ese bien cultural.

AGRADECIMIENTOS

- Instituto Nacional de Antropología e Historia Centro INAH Campeche
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada a DEAR a través del proyecto FOMIX CAMP-2006-01-23492
- Proyecto FOMIX CAMP-2005-C01-026
- Proyecto SEP-2004-C01-46434 CONACYT
- Fundación Desarrollo Educacional de Campeche FUNDEC
- Centro de Investigación en Corrosión CICORR
- Universidad Autónoma de Campeche UAC
- CINVESTAV-MERIDA
- Departamento de Física Aplicada
- Dra. Patricia Quintana
- Mtro. Daniel Aguilar
- Dr. Pascual Bartolo Pérez
- Universidad Autónoma de México IF UNAM
- Dr. Jesús Arenas
- Mtro. Roberto Hernández
- Mtro. Diego Quintero

BIBLIOGRAFÍA

ARANO RECIO, DIANA

- 2008 *Conservación de cañones de fundición de hierro del periodo colonial, que forman parte del patrimonio cultural de la ciudad de San Francisco de Campeche*, Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Universidad Autónoma de Campeche.

ASM INTERNATIONAL THE MATERIALS INFORMATION COMPANY

- 2004 *Metallography: An Introduction*, ASM Handbook Metallography and Microstructures. USA ;, vol. 9.

DÍAZ FUENTES, BELINDA

- 2008 Comunicación personal Sección de Arqueología Subacuática Centro INAH Campeche. Campeche.

RADZIKOWSKA, JANINA M.

- 2004 *Metallography and Microstructures of Cast Iron*, Metallography and Microstructures, ASM Handbook. USA, ASM International, vol. 9.

RUXANDA, DORU M. STEFANESCU AND ROXANA

- 2004 *Solidification Structures of Steels and Cast Irons*, Metallography and Microstructures, ASM Handbook. USA, ASM International, vol. 9.

- CONSERVACIÓN DE CAÑONES.-

KUMAR SINHA, ANIR

2003 *Physical Metallurgy Handbook*. USA, McGraw- Hill.

NOVEGIL-ANLEOA, F. J; J. J. BELTRÁN; J. MINOTASA; K. E. GARCÍA; A. L. MORALES, B Y G. PÉREZ.

2005 *Acción de los convertidores de herrumbre en óxidos de hierro*. 01, Revista colombiana de Física, vol. 37.