



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Enrique Díaz Zuaza

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Santiago Urréjola Madriñán

CURSO ACADÉMICO: 2014-2015

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

El siguiente trabajo trata de estudiar y desarrollar las diferentes aplicaciones que puede proporcionar el método electroquímico para la limpieza y restauración de diferentes piezas u objetos de acero con claros signos de oxidación debido a la exposición de éstos durante largos periodos de tiempo a una atmósfera altamente corrosiva.

Una vez que en las piezas se hacen presentes los productos de la corrosión, lo que se busca es poner en práctica diversos métodos de limpieza de metales, poniendo especial atención en el método electroquímico, para comparar las ventajas e inconvenientes de unas técnicas sobre otras.

Para ello, primeramente se realiza una descripción y explicación de algunos conceptos teóricos como el fenómeno de la corrosión, la electroquímica o los diferentes métodos de recuperación de piezas que existen, para luego ser llevados a la práctica de forma experimental en el laboratorio.

Para finalizar, se analizan los resultados obtenidos y se sacan unas conclusiones comparando las ventajas e inconvenientes de tres métodos de limpieza: el electrolítico, el ultrasónico y el químico.

PALABRAS CLAVE

Electrolisis, corrosión, metales, oxidación, restauración.

AGRADECIMIENTOS

Dedico este trabajo a toda mi familia, a mis padres y a mi novia Carmen por el apoyo y ánimos que siempre me han dado durante estos cinco años de estudio y formación en la Escuela Naval Militar.

Agradezco el interés, la atención y el apoyo mostrado por mis tutores Santiago y Rosa durante el desarrollo y la realización de este trabajo.

También debo reconocer la ayuda prestada por el personal de la Escuela Naval Militar, en especial del Núcleo de Lanchas de Instrucción, que en mayor o menor medida, han contribuido a la realización de este trabajo.

Por último, quiero recordar también a todos mis compañeros de promoción que me han acompañado a lo largo de esta travesía que está a punto de terminar.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	8
1.1 Justificación y objetivos.....	8
1.2 Corrosión y deterioro de las piezas metálicas	9
1.2.1 Generalidades	9
1.2.2 Importancia económica de la corrosión	10
1.2.3 Corrosión metálica.....	10
1.2.4 La velocidad de corrosión.....	12
1.2.5 Productos de la corrosión.....	13
1.3 Electrolisis como vía para invertir el proceso de corrosión	14
1.3.1 Electrólisis	15
1.4 Aplicación práctica: “Lanchas de Instrucción” y corrosión.....	16
2 Estado del arte	18
2.1 Introducción	18
2.2 Métodos de limpieza de metales	18
2.2.1 Métodos electroquímicos. Restauración Catódica.....	19
2.2.2 Métodos químicos convencionales	20
2.2.3 Métodos físicos o mecánicos	22
2.2.4 Limpieza ultrasónica de metales.....	23
2.2.5 Limpieza con láser	24
3 Desarrollo del TFG.....	26
3.1 Metodología	26
3.1.1 Limpieza	26
3.1.2 Comprobación de resultados.....	26
3.2 Limpieza electrolítica de metales.....	28
3.2.1 Electrolito	29
3.2.2 Electrodo	29
3.2.3 Fuente de alimentación	30
3.2.4 Diseño de la celda electrolítica	30
3.2.5 Electrodo de trabajo	31
3.2.6 Pruebas realizadas.....	34
3.3 Limpieza ultrasónica de metales	50

3.3.1 Máquina de ultrasonidos	50
3.3.2 Montaje	51
3.3.3 Disolución limpiadora	52
3.3.4 Probetas y piezas utilizadas.	53
3.3.5 Pruebas realizadas.....	53
3.4 Limpieza química de metales.....	56
3.4.1 Producto desoxidante.....	57
3.4.2 Forma de uso.....	58
3.4.3 Precauciones de seguridad	58
3.4.4 Probetas y piezas utilizadas	59
3.4.5 Pruebas realizadas.....	59
4 Resultados	64
4.1 Introducción	64
4.2 Limpieza electrolítica.....	65
4.2.1 Ventajas	66
4.2.2 Desventajas	68
4.3 Limpieza ultrasónica	69
4.3.1 Ventajas	69
4.3.2 Desventajas	70
4.4 Limpieza química.....	70
4.4.1 Ventajas	71
4.4.2 Desventajas	71
5 Conclusiones y líneas futuras	74
5.1 Conclusiones	74
5.2 Líneas futuras	75
6 Bibliografía.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Esquema general de la corrosión del acero.....	9
Figura 1-2 Efectos de la corrosión electroquímica o húmeda sobre una de las probetas utilizadas en el laboratorio.	12
Figura 1-3 Esquema general de una cuba electrolítica con los electrodos, el electrolito y la fuente de alimentación.	15
Figura 1-4 Lanchas de Instrucción en la dársena de la ENM. Clase Rodman-66.	17
Figura 3-1 Productos de la corrosión presentes en una barandilla muy deteriorada de la explanada de la ENM.	27
Figura 3-2 Productos de la corrosión vistos al microscopio (laboratorio).	27
Figura 3-3 Probeta en estado inicial (laboratorio).	28
Figura 3-4 Misma probeta tras limpieza electrolítica (laboratorio).	28
Figura 3-5 Lámina de grafito utilizada como ánodo en los experimentos del laboratorio.	29
Figura 3-6 Transformador de corriente usado en el laboratorio.	30
Figura 3-7 Celda electrolítica utilizada en el laboratorio.	31
Figura 3-8 Probetas sometidas a estudio en el laboratorio. Ésta se corresponde con el metal desnudo y sin corrosión.	32
Figura 3-9 Micrografía de la superficie del metal en su estado original y sin corrosión.	32
Figura 3-10 Gancho pelicano (candelero).	33
Figura 3-11 Grillete giratorio (ancla).	33
Figura 3-12 Grillete disparador (balsa salvavidas).	34
Figura 3-13 Pasador.	34
Figura 3-14 Objetivo del microscopio utilizado para tomar todas las micrografías de este TFG.	36
Figura 3-15 Avance de la electrolisis en la prueba 1.	37
Figura 3-16 Estado final de la probeta 1 tras 3h 45 min de electrolisis.	37
Figura 3-17 Avance de la electrolisis en la prueba 2.	38
Figura 3-18 Estado original y final de la probeta 2.	38
Figura 3-19 Avance de la electrolisis en la prueba 3.	39
Figura 3-20 Estado original y final de la probeta 3.	39
Figura 3-21 Avance de la electrolisis en la prueba 4.	40
Figura 3-22 Estado original y final de la probeta 4.	40
Figura 3-23 Avance de la electrolisis en la prueba 5.	41
Figura 3-24 Estado original y final probeta 5.	41
Figura 3-25 Avance de la electrolisis en la prueba 6.	42
Figura 3-26 Estado original y final de la probeta 6.	42
Figura 3-27 Avance de la electrolisis en la prueba 7.	43

Figura 3-28 Estado original y final de la probeta 7.....	43
Figura 3-29 Avance de la electrolisis en la prueba 8.....	44
Figura 3-30 Estado original y final de la probeta 8.....	44
Figura 3-31 Avance de la electrolisis en la prueba 9.....	45
Figura 3-32 Estado original y final de la probeta 9.....	45
Figura 3-33 Avance de la electrolisis en la prueba 10.....	46
Figura 3-34 Estado original y final de la probeta 10.....	46
Figura 3-35 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 1 tras la electrolisis (gancho pelicano).....	47
Figura 3-36 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 2 tras la electrolisis (grillete giratorio del ancla).	48
Figura 3-37 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 3 tras la electrolisis (Gancho disparador de la balsa salvavidas).	49
Figura 3-38 Estado original (izquierda) y final (derecha) pieza 4 tras electrolisis (Pasador).	50
Figura 3-39 Máquina de ultrasonidos Elmasonic S 300 utilizada en el laboratorio.....	51
Figura 3-40 Montaje para limpieza con ultrasonidos empleado en el laboratorio.	52
Figura 3-41 Una de las probetas siendo sometida a limpieza ultrasónica.....	52
Figura 3-42 Desengrasantes utilizados en la disolución limpiadora (laboratorio).	53
Figura 3-43 Tensor de las lanchas de instrucción utilizado para comprobar la limpieza por medio de ultrasonidos.	53
Figura 3-44 Estado original y final tras la limpieza con ultrasonidos.....	54
Figura 3-45 Estado original y final tras limpieza con ultrasonidos.....	55
Figura 3-46 Estado original (izquierda) y final (derecha) del tensor tras la electrolisis.	56
Figura 3-47 Recipiente de desoxidante “Feronet” utilizado en el laboratorio.....	57
Figura 3-48 Piezas de las lanchas de instrucción utilizadas en los experimentos de limpieza química en el laboratorio.....	59
Figura 3-49 Estado original y final de la probeta tras el proceso de limpieza.	60
Figura 3-50 Micrografía en la que se aprecia el estado superficial de la probeta de acero 1 tras la limpieza química.	60
Figura 3-51 Estado original y final de la probeta tras el proceso de limpieza.	61
Figura 3-52 Micrografía en la que se muestra el estado superficial de la probeta de acero 2 tras la limpieza química.	61
Figura 3-53 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 1 (tope puerta) tras la limpieza química.....	62
Figura 3-54 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 2 (pasador) tras la limpieza química. Como se puede comprobar, no se aprecian cambios en su superficie.	62
Figura 4-1 Gráfica que muestra la duración de las diferentes pruebas realizadas en el laboratorio mediante la técnica electrolítica.....	65

Figura 4-2 Gráfica que representa el tiempo medio empleado en las pruebas con respecto al estado de corrosión inicial de cada pieza.66

Figura 4-3 Efecto decapante de la electrolisis en la parte anterior de varias de las probetas utilizadas en el laboratorio.67

Figura 4-4 Decapado de pintura en una de las probetas utilizadas.68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Productos de la corrosión del hierro (Tomada de [8])	14
Tabla 3-1 Composición del acero al carbono de las probetas.	31
Tabla 3-2 Experimentos de limpieza electrolítica desarrollados en el laboratorio.	35
Tabla 3-3 Experimentos de limpieza por ultrasonidos desarrollados en el laboratorio.	54
Tabla 3-4 Pruebas realizadas en el laboratorio mediante la técnica de limpieza química.	59
Tabla 4-1 Comparativa de los métodos de limpieza utilizados en el laboratorio.....	64

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación y objetivos

Es por todos conocido que los objetos metálicos que se encuentran expuestos a las condiciones ambientales tienden a oxidarse. No es de extrañar que ocurra esto, puesto que el estado natural de los metales es el oxidado. Es el ser humano quien los manipula para su provecho y los lleva hasta su forma reducida (metal sin oxidar), mientras que son las condiciones medioambientales las que hacen que vuelvan a su estado original (oxidado). Este fenómeno se debe principalmente, en el caso concreto de las piezas de origen férreo como el acero, al deterioro de las mismas por la acción corrosiva del medio.

La presencia de oxígeno y agua en el medio son factores más que suficientes como para provocar deterioro en los objetos [1], puesto que incrementan el proceso de corrosión del metal. Esta es la causa fundamental de dicho proceso.

Pero si nos trasladamos a un ambiente subacuático, marino, o a zonas que se encuentren en el litoral, las condiciones a las que se ven sometidos los metales son todavía más extremas. La presencia de una atmósfera con una elevada concentración de iones cloruro procedentes de las sales marinas, una elevada humedad relativa (superior al 80% para que se dé el fenómeno de condensación sobre la superficie de un metal [2]), temperaturas suaves que faciliten la condensación de gotas de agua sobre el mismo, lluvias, la exposición a los rociones y aerosoles marinos, la brisa o la acción de la luz, son pruebas más que evidentes de lo mucho que se puede ver acelerado el proceso de destrucción del metal en este tipo de medios.

Por todo esto, es evidente que el medio y el lugar concreto en que se encuentre cada pieza influyen de manera muy notable en la velocidad de corrosión del metal, así como en el deterioro y aspecto del mismo.

Por ello, la restauración de piezas y objetos metálicos puede ser necesaria para prolongar la vida de diferentes equipos o instrumentos, que se pueden encontrar por ejemplo a lo largo de un buque (claro ejemplo, en su conjunto, de objeto sometido durante toda su vida activa a las condiciones corrosivas del medio marino). Esta recuperación de piezas puede ser útil cuando la posibilidad de sustitución de las mismas por otras nuevas es mucho más costosa que la propia recuperación o cuando ya no existen recambios porque una pieza ha quedado descatalogada. Otra utilidad de las técnicas de recuperación de metales sería la de restauración de diferentes objetos antiguos que supongan un gran valor histórico o cultural, como en el caso de yacimientos subacuáticos pudieran ser, anclas, cañones, monedas...

En el caso que se trata, la restauración de los objetos metálicos, suele ser llevada a cabo normalmente por métodos de tipo químico, más convencionales, que se caracterizan por ser abrasivos,

de larga duración y que se basan en la eliminación de la capa de óxido que recubre la pieza. Además, y por sus características, generalmente estos métodos impiden el tratamiento de más de una pieza al mismo tiempo.

Sin embargo, existe la posibilidad de invertir el proceso de corrosión, causante del deterioro del metal, por la técnica que es el objeto de este trabajo: la técnica electroquímica. Ésta, constituye la base de la restauración catódica o electroquímica.

Una de las aplicaciones prácticas que se les podría dar a estos métodos en el ámbito naval dentro de la ENM es la de posibilitar la limpieza de pequeñas piezas de acero oxidadas de las Lanchas de Instrucción. Como ocurre en cualquier cuerpo en contacto con el mar y los agentes meteorológicos externos, muchas de las piezas metálicas que se encuentran a bordo de estos buques tienden a oxidarse con el paso del tiempo, por lo que se hace necesario tratar estos objetos y piezas mediante alguno de los posibles métodos existentes. Lo que se viene haciendo hasta ahora es la limpieza de los metales mediante productos químicos de tipo comercial. Con este TFG lo que se busca es el estudio y puesta en práctica de los métodos electrolíticos para llevar a cabo este trabajo de limpieza en sustitución de los métodos químicos.

Todo ello será desarrollado en profundidad a lo largo del trabajo para lo cual se han fijado los siguientes objetivos:

- Comprobación de la eficacia de la electrólisis como método de recuperación de metales.
- Comparación del método electroquímico con otros métodos existentes como son:
 - Limpieza química.
 - Limpieza por baño de ultrasonidos.
- Aplicación del método en piezas de las Lanchas de Instrucción.

1.2 Corrosión y deterioro de las piezas metálicas

1.2.1 Generalidades

La corrosión de los metales es entendida como la degradación de los mismos por reacciones químicas en su superficie debidas a componentes agresivos del medio [3].

La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno y de la concentración de los reactivos. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades del metal afectado que puede conllevar una pérdida de material. Dicha pérdida puede reflejarse como la velocidad de corrosión.

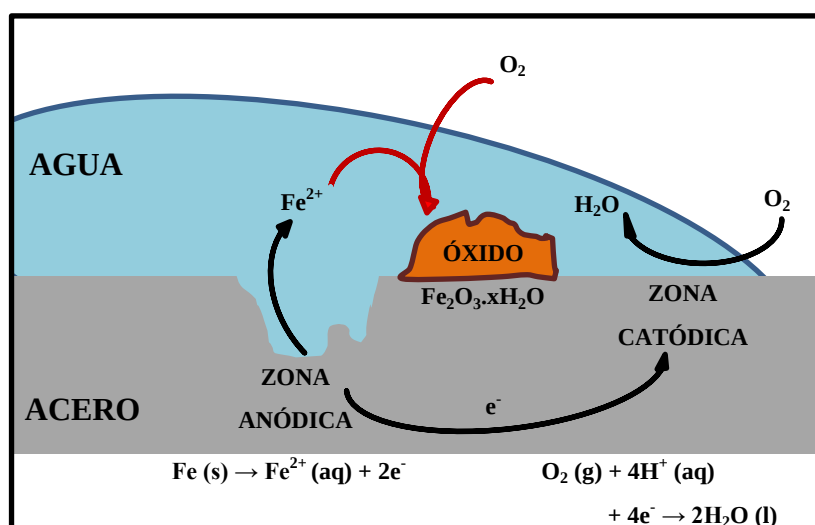


Figura 1-1 Esquema general de la corrosión del acero.

En los materiales metálicos este proceso de deterioro y degradación es normalmente de tipo electroquímico, es decir, que se produce una reacción en la cual existe una transferencia de electrones entre varias especies, una actuando como ánodo, otra como cátodo y un electrolito que sirve de puente entre las dos para el intercambio de electrones entre ambas [5].

A continuación, además de indagar en los detalles de la corrosión y la electroquímica, se verá que este fenómeno que se produce de forma natural por las condiciones ambientales, es uno de los que genera mayores gastos económicos para el ser humano.

1.2.2 Importancia económica de la corrosión

La corrosión es un fenómeno con una gran importancia económica, por ello es conveniente realizar estudios previos sobre las diferentes características de los materiales a la hora de fabricar o adquirir cualquier objeto, puesto que los costes derivados del mantenimiento de los mismos pueden ser mucho mayores que el propio coste de fabricación o adquisición.

La lucha contra este fenómeno y el mantenimiento del metal es lo que provoca los mayores gastos en el sector. Hay que tener en cuenta que el acero por ejemplo, se oxida muy rápidamente: 4 milímetros de pérdida al año.

Como curiosidad, y para ver la importancia del problema del que se está tratando, según el “Manual básico de corrosión para ingenieros” [5], elaborado en la Universidad de Murcia en 2004, se estima que cerca del 5% del Producto Interior Bruto (P.I.B.) de un país industrializado se gasta de forma directa e indirecta en la prevención y corrección de problemas relacionados con la corrosión.

Por citar otro ejemplo, según un estudio de la Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG) [6], el costo de la corrosión del acero en España a día de hoy supone cerca del 2,2% del PIB, más de 25.000 millones de euros, frente al 0,8% o 0,9% de los países de nuestro entorno. Si nos referimos a todos los metales en su conjunto, los costes superan los 48.000 millones de euros.

Otro estudio realizado en el año 2002 en EEUU, “Corrosion Costs and Preventive Strategies in The United States” [7] estima el coste de la corrosión de los metales en general en torno al 6% del PIB mundial (un 3% de costo directo y otro 3% de costos indirectos), según datos del estudio

Estas pérdidas se pueden dividir en directas e indirectas como a continuación se relaciona:

- Pérdidas directas:
 - Costes de mantenimiento.
 - Costes de reposición.
 - Costes por averías imprevistas.
 - Costes directos por daños accidentales.
- Pérdidas indirectas:
 - Interrupciones en la producción.
 - Pérdidas de producto.
 - Pérdidas de rendimiento.
 - Otras.

1.2.3 Corrosión metálica

La corrosión metálica se clasifica, según la forma de ataque al metal, en dos grupos claramente diferenciados:

- Corrosión a alta temperatura u oxidación directa.
- Corrosión electroquímica o corrosión húmeda.

1.2.3.1 Corrosión a alta temperatura

En este tipo de corrosión, el metal reacciona con el medio produciéndose un ataque de forma generalizada en toda la superficie del metal. Los óxidos actúan de forma simultánea de conductor iónico y electrónico, por lo que no existe transporte neto de carga eléctrica.

A esta forma de corrosión se le conoce como corrosión seca, puesto que no hay presencia de un electrolito ni humedad en el medio de reacción, además sólo es relevante a temperaturas elevadas, generalmente por encima de los 100 °C. El óxido producido forma una película sólida o cascarilla que protege al metal de oxidaciones posteriores. En este tipo de corrosión, el ánodo lo forma la interfase metal-óxido, mientras que el cátodo es la cara externa de la película de óxidos [8].

La corrosión a alta temperatura es la que se puede apreciar sobre tubos o piezas de instrumentos mecánicos que están en contacto con gases o fluidos a altas temperaturas.

1.2.3.2 Corrosión electroquímica

Conocida también como corrosión húmeda. Es exclusivamente de tipo electroquímica y se produce cuando sobre la superficie del metal existe una capa de electrolito (agua, disoluciones salinas, ácidos, bases...). El ataque de la corrosión no se produce sobre toda la superficie como en el caso de la corrosión a alta temperatura si no que sólo se ven afectadas las regiones anódicas. Se produce transporte de carga eléctrica desde el ánodo hacia el cátodo.

Este tipo de corrosión para que se produzca hace necesaria por tanto la presencia de un electrolito. La atmósfera en la que se desarrolla la reacción es aire húmedo que contiene partículas en suspensión, que al condensarse en la superficie del metal crea gotas que se convierten en un medio iónicamente conductor (electrolito).

Por lo tanto son necesarias las siguientes condiciones para que se produzca este tipo de corrosión [8-10]:

- Existencia de ánodo y cátodo en la superficie del metal.
- Presencia de un electrolito en la superficie del metal.
- Unión eléctrica entre ánodo y cátodo.
- Conducción iónica entre ánodo y cátodo.

La existencia de la disolución acuosa alrededor de la pieza metálica ocasiona la aparición de una diferencia de potencial entre dicha disolución y el metal, lo que provoca la extracción de iones del sólido y su paso a la disolución. Quedando de esta forma cargado negativamente el metal.



Figura 1-2 Efectos de la corrosión electroquímica o húmeda sobre una de las probetas utilizadas en el laboratorio.

Las ecuaciones de las reacciones para diversos medios son las siguientes [1]:

- $O_2 + 4 H_2O + 4 e^- \rightarrow 6 H_2O$ (En ambientes oxigenados).
- $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 H_2O$ (En ambientes ácidos anaeróbicos).

Por tanto el fenómeno de la corrosión para un metal genérico “M” se esquematiza de la siguiente manera:

- $4 M \rightarrow 4 M^+ + 4 e^-$
- $O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^- \rightarrow 6 H_2O$
-
- $O_2 + 4 H_3O^+ + 4 M \rightarrow 6 H_2O + 4 M^+$

1.2.4 La velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión da una idea de la pérdida de material con respecto a la unidad de superficie y al tiempo o sólo respecto al tiempo. Se expresa normalmente en miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd), aunque también puede encontrarse expresada en milímetros por año (mm/año) o milipulgadas por año (mpy, por sus siglas en inglés).

Como se vio ya en la introducción, las condiciones ambientales y el tipo de metal van influir de forma muy notable en el proceso de degradación del material, por lo que, se podrán encontrar velocidades de corrosión desde 0,1 mdd en una atmósfera rural hasta 8 mdd para una pieza de cobre sumergida en el agua del mar [11].

El consumo de iones hidronio (H_3O^+) hace aumentar la basicidad del medio [12] provocando la precipitación de óxidos hidratados del metal. Dichos óxidos abandonan con gran facilidad la superficie del metal disolviéndose en el electrolito que recubre la pieza. Esta es una de las principales causas por las cuales el medio afecta de gran manera en el deterioro de los metales.

Como también se dijo con anterioridad, la presencia de iones cloruros en el ambiente es muy perjudicial para las piezas, porque dichos iones forman sales solubles con gran facilidad y aceleran el proceso de degradación.

La velocidad de corrosión también está ligada a la naturaleza del metal. Así, cuanto más positivo es el potencial de un metal (más noble es), menor es la velocidad de corrosión, llegando en algunas ocasiones a no ser corroídos como el oro o la plata. De esta forma, metales como el hierro o el zinc son fácilmente corrosibles mientras que en otros como en la plata, en el platino o en el oro es muy difícil llegar a observar la corrosión.

En ocasiones se utilizan aleaciones metálicas ya que combinando diferentes metales se pueden conseguir mejores resultados y propiedades, reduciendo así la velocidad de corrosión. Debido al elevado coste de algunos metales, en la actualidad se han desarrollado métodos para aumentar la resistencia a la corrosión de forma económica por medio de diferentes aleaciones. Ejemplos de estas aleaciones son:

- *Aceros al carbono* para proteger tuberías, estructuras y recipientes. Para mejorar su resistencia se les añade cromo.
- *Aleaciones con base de níquel* a las que se le añade hierro y cromo.
- *Aceros inoxidables* que son aleaciones con base de acero y un alto contenido en cromo. Se les suele añadir níquel para aumentar su resistencia a la corrosión.

Este hecho debe de estar muy presente en los diferentes estudios que se realicen y a la hora de la recuperación electrolítica, puesto que la mayoría de piezas actuales están compuestas por aleaciones de varios metales diferentes. Esto hace necesario conocer la composición de las aleaciones para determinar con certeza sus propiedades.

1.2.5 Productos de la corrosión

Puesto que el objeto de este estudio es la recuperación de los metales deteriorados por medio de la inversión del proceso de corrosión, es necesario saber cuál es la composición de los diferentes productos obtenidos para lograr por la vía electroquímica dicha inversión, es decir: productos de la corrosión → metal original.

El estudio se centra en el caso de los materiales férricos, y en concreto del acero puesto que es el material más usado en la mayoría de barcos en la actualidad. Componentes como el casco, la superestructura, componentes de refuerzo estructural o elementos de unión, están fabricados de dicho material por su elevada resistencia mecánica y sus buenas propiedades físicas. Sin embargo, uno de sus mayores problemas es que el hierro se corroe con mucha facilidad formando óxidos e hidróxidos que causan deformaciones importantes en la superficie y en la forma de la pieza.

Entre los principales productos de la corrosión del hierro podemos encontrar [12]:

- Cloruros férrico y ferroso.
- Oxihidróxidos férricos.
- Óxido Verde.
- Oxicloruro férrico.
- Cloruro Sódico.
- Carbonato Cálcico.

A continuación, se muestran los diferentes productos de la corrosión del hierro, junto con su fórmula y color característico:

Compuesto	Fórmula	Color
Hidróxido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Verde pálido
Hidróxido férrico	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Rojo/Marrón
Oxihidróxidos	$n\text{-FeOOH}$	Pardo/Ocre/Rojo/Marrón
Óxido ferroso	FeO	Negro
Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4 (ó $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Negro/Verde
Óxido férrico	Fe_2O_3 ó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rojo oscuro/Marrón
Cloruro ferroso	$\text{FeCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
Cloruro férrico	$\text{FeCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
Oxicloruro	FeOCl	Marrón
Sulfuro ferroso	FeS	Negro
Sulfuro férrico	FeS_2	Amarillo
Carbonato ferroso	FeCO_3	Gris
Sulfato ferroso h.	$\text{FeSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Gris/Azul/Amarillo limón
Fosfato ferroso h.	$\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Azul/Verde
Silicato	FeSiO_3 ó FeSiO_4	Gris/Verde

Tabla 1-1 Productos de la corrosión del hierro (Tomada de [8])

Vistos los diferentes productos que se pueden originar tras el proceso de corrosión de este metal, se puede concluir que el ion cloruro, tan perjudicial para los metales, está presente en la mayoría de ellos. Y es más, la dispersión de estos iones, a diferencia de lo que ocurre en otros metales, se produce sobre toda la superficie del objeto y la porosidad y permeabilidad de los productos hacen muy difícil su extracción.

Varios estudios [12] demuestran que una vez que estos iones se introducen en la red cristalina del hierro, es prácticamente imposible eliminar los cloruros mediante procesos físico-químicos de lavado. Dada esta situación, lo más eficaz son los procesos que varían la composición química de los productos que contienen el ion cloruro para ser eliminado de la estructura interna del metal. Ejemplo de ellos son los basados en la electrolisis.

1.3 Electrolisis como vía para invertir el proceso de corrosión

Para llegar a ver el método electrolítico para la recuperación de superficies metálicas que se explicará a continuación, lo primero que se debe hacer es llegar a comprender bien los fundamentos de la electrolisis.

Se entiende por electroquímica: “ciencia que trata los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica, y de la producción de electricidad mediante la energía de reacciones químicas” [9]. También se puede entender como una rama de la ingeniería química a la que se acoplan ciertos aspectos de la ingeniería eléctrica y de la metalurgia.

En este caso, el estudio se centra en la parte de esta ciencia que posee aplicaciones útiles para la limpieza y restauración de superficies metálicas que han sufrido un proceso de corrosión.

1.3.1 Electrólisis

En términos generales se puede definir a la electrólisis como el proceso que utiliza la energía eléctrica para provocar una reacción de oxidación-reducción (redox) no espontánea y separar los elementos de un compuesto [11].

La conductividad eléctrica es llevada a cabo en el interior de cubas o celdas electrolíticas. Estas cubas son recipientes que contienen una disolución rica en iones libres que se comporta como un conductor eléctrico. En dicha disolución, también conocida como electrolito, se introducen dos electrodos que se conectan a una fuente de alimentación eléctrica que suministra corriente continua.

Los electrodos son las superficies sobre las que se desarrollan las dos semirreacciones redox. Podemos distinguir un Ánodo y un Cátodo:

- Cátodo: En este electrodo se produce la reducción, es decir, ocurre la captura de electrones por los cationes (iones con carga eléctrica positiva, que han perdido electrones). Se conecta al polo negativo de la fuente de energía.
- Ánodo: Es el electrodo en donde se produce la oxidación, es decir, se produce la liberación de aniones (iones con carga eléctrica negativa, que ganaron electrones). Se debe conectar al polo negativo de la fuente de energía.

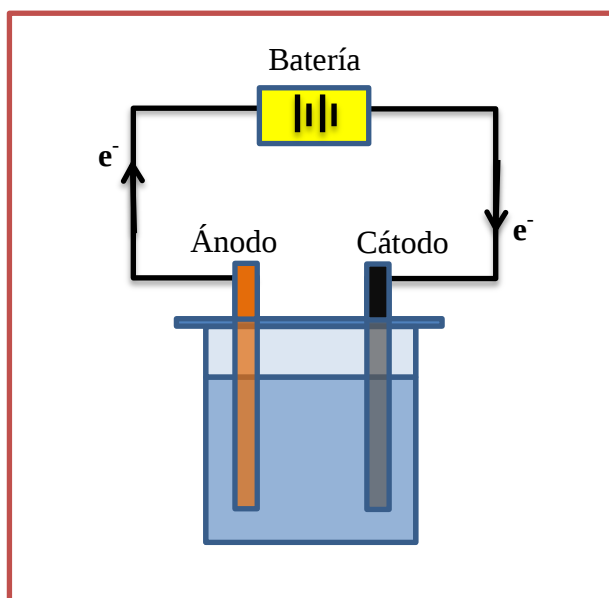


Figura 1-3 Esquema general de una cuba electrolítica con los electrodos, el electrolito y la fuente de alimentación.

La corriente eléctrica aportada suministra la energía que se necesita para separar los iones. De esta forma se incrementa su concentración en los electrodos, desplazándose los aniones hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. En los electrodos, se produce por tanto una transferencia de electrones dando lugar a la aparición de nuevas especies.

En nuestro caso se utilizará la electrolisis como método para la recuperación de superficies metálicas corroídas, aunque existen numerosos ejemplos de otras aplicaciones de esta técnica electroquímica. Entre ellas podemos destacar:

- Producción y refinado de diversos metales como Al, Li, Na, K, etc.
- Producción de compuestos como NaOH, HCl...
- Producción de hidrógeno a través de la electrolisis del agua.
- Electrometalurgia (Separar el metal puro de otros compuestos).
- Producción de hipoclorito para la cloración del agua de piscinas.
- Anodización y galvanoplastia para prevenir la corrosión en superficies metálicas.

1.4 Aplicación práctica: “Lanchas de Instrucción” y corrosión

Dado que el lugar en donde se realiza este trabajo se encuentra en la costa, la corrosión, como ya se vio con anterioridad, se puede ver todavía más acentuada. El problema de la corrosión es un tema de vital importancia para la Armada y toda la flota en general. El mantenimiento de las diferentes unidades y la lucha contra la corrosión, son objetivos importantes que se intentan conseguir siempre que sea posible para mantener la eficacia operativa de todos los buques, así como de los equipos y sistemas que estos llevan embarcados. No solo cumplir con la eficacia que se le presupone a todas las unidades es importante, si no que la imagen y el buen estado en el que se encuentren los componentes metálicos de cada buque, también es labor primordial.

Por ello, y centrándonos en los buques que se encuentran en la Escuela Naval Militar y que más contacto tienen con los alumnos, se ha tomado como ejemplo de lo anteriormente dicho a las Lanchas de Instrucción.

Aunque estos buques no están contruidos enteramente en acero, ya que su casco y estructura es de fibra de vidrio, poseen cierta cantidad de componentes situados tanto en cubierta como en máquinas que son de acero inoxidable. Esta aleación como su propio nombre indica posee ciertas propiedades que hacen que el proceso de corrosión muy difícilmente se produzca sobre ellas. Aun así, siempre es posible, que aparezca algún punto de óxido sobre su superficie.

El método empleado para limpiar los metales por el personal del núcleo de lanchas es por medio de componentes químicos de tipo comercial de acción rápida. Entre ellos destaca uno de la marca “Hempel”, en concreto el “F 800”. Es un líquido transparente, con una gran capacidad de limpieza de productos de corrosión. Otro, utilizado en la parte experimental de este TFG y que se desarrolla más adelante (ver punto 3.4.1), es el “Feronet”. El inconveniente de estos compuestos es que son muy agresivos para el metal y por ello deben de ser aplicados con poca frecuencia, ya que podrían llegar a degradarlo con su uso excesivo. Otro de sus inconvenientes es que por su modo de aplicación, los residuos una vez aplicado el producto desoxidante, van al agua del mar. Por su composición química, estos productos son contaminantes por lo que contribuyen a originar problemas medioambientales derivados de su uso. Además deben de ser aplicados en exteriores para que sequen al aire libre y para impedir que los vapores que exhalen sean nocivos para las personas que trabajen con ellos,

Entre las piezas de las Lanchas de Instrucción en las que se puede encontrar óxido de forma frecuente, destacan las siguientes:

- Ganchos pelicanos de los candeleros y pasamanos.
- Guías y cornamusas.
- Tornillería fija a cubierta y a la estructura.
- Grilletes giratorios del ancla y la cadena.
- Grillete disparador de las balsas salvavidas.
- Herramientas y material de maniobra.
- Tornillería y pernos de la zona de máquinas.

- Manguitos de los motores y auxiliares.

Muchas de estas piezas de pequeño tamaño, pueden ser tratadas por métodos electroquímicos con relativa facilidad esperando buenos resultados de limpieza y eliminación de productos de la corrosión.

Por ello se nos han proporcionado desde el núcleo de lanchas, diferentes componentes reales de las Lanchas de Instrucción con claros signos externos de corrosión, para ser tratados por el método electroquímico y poder evaluar los resultados obtenidos. Todo esto se puede ver mucho más detallado en el desarrollo experimental del trabajo.



Figura 1-4 Lanchas de Instrucción en la dársena de la ENM. Clase Rodman-66.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción

La constante y rápida evolución de las diferentes técnicas de recuperación de objetos metálicos ha desembocado en una gran variedad de posibles métodos prácticos de limpieza. Como cabe pensar, no existe un método que se considere el mejor de todos ellos, cada uno posee unas ciertas características, ventajas e inconvenientes. Todo ello hace que la elección del tratamiento de restauración del objeto sea en muchas ocasiones, compleja. A continuación, se exponen diferentes técnicas existentes en la actualidad, así como métodos de comprobación de los resultados y técnicas para tratar al metal ya recuperado y así evitar posteriores procesos de corrosión.

Numerosos trabajos realizados en los últimos años han estudiado los diferentes procesos de corrosión a los que se ven sometidos los metales y han intentado desarrollar técnicas para combatir la degradación de diferentes objetos mediante múltiples métodos. Muchos de esos estudios se centran en el campo de la arqueología, donde su objetivo es el de recuperar piezas y objetos antiguos de gran valor artístico y cultural que se encuentran en un estado de deterioro muy avanzado.

Métodos que se fundamentan en la electrolisis, han sido puestos en práctica con éxito en la limpieza de diversos objetos como anclas rescatadas del fondo del mar [14], vestigios de artillería de la época colonial como cañones [2], monedas de la época romana, etc. Dado que estos son objetos con cientos o incluso miles de años de antigüedad en un estado de degradación tan avanzado, por qué no pensar en utilizar estas técnicas en la recuperación de objetos de uso cotidiano con mucha menor edad. Las posibilidades de éxito en la restauración son incluso mayores contando con una menor edad de los objetos.

Es cierto que existen otros métodos, más convencionales y sencillos, como los mecánicos, otros más complejos en cuanto a su desarrollo experimental como los químicos u otros más avanzados y actuales como la limpieza ultrasónica o por láser.

Lo que se trata de averiguar ahora es si los métodos electroquímicos nos ofrecen en su conjunto unas ventajas mayores que el resto de métodos.

2.2 Métodos de limpieza de metales

A continuación se exponen diferentes métodos existentes en la actualidad que son utilizados en la restauración y limpieza de metales. Los que se abordarán en este trabajo son los siguientes:

- Métodos electroquímicos.
- Métodos químicos convencionales.
- Métodos físicos o mecánicos.
- Limpieza por ultrasonidos.
- Limpieza con láser.

2.2.1 Métodos electroquímicos. Restauración Catódica

Como se introdujo ya con anterioridad, una de las aplicaciones de la electroquímica es la de restaurar las condiciones iniciales de un metal por medio de la electrolisis al invertir el proceso de corrosión.

Por este método electrolítico, la pieza a recuperar asumirá el papel de cátodo en el interior de una cuba electrolítica mientras que se utilizarán otros materiales como el grafito para sumir la función de ánodo.

Lo más habitual es que los dos electrodos, ánodo y cátodo se encuentren inmersos en el electrolito para permitir pasar la corriente eléctrica entre ellos una vez que se cree una diferencia de potencial originada por la corriente continua de la fuente.

Tras conectar como en todas las electrolisis, el ánodo al polo positivo de la fuente y el cátodo (pieza a recuperar) al negativo, se produce sobre este último una reducción de los productos de la corrosión, es decir, los óxidos originados vuelven a su estado metálico. También cabe destacar que durante la reacción, se origina un burbujeo de hidrógeno [2] en la superficie de la pieza a tratar, favoreciendo así la limpieza de otros materiales que pudieran estar en contacto con la misma y evitando posteriores lavados mecánicos que la pudieran dañar.

Existen a su vez diferentes técnicas de limpieza según el tipo de objeto a tratar. Es posible encontrar piezas u objetos pequeños que tengan en su superficie productos de corrosión solubles en agua, en ese caso, la limpieza debe ser realizada en un medio no acuoso o con bajo contenido en agua. Por otro lado, piezas que se encuentren corroídas en su totalidad deben ser tratadas por inmersión total en la cuba, mientras que en otras ocasiones, cuando la corrosión está localizada en pequeños puntos, no será necesario sumergir completamente la pieza en la disolución.

De esta forma, existen dos métodos de restauración electroquímica diferentes con los que se obtienen excelentes resultados:

- Electrólisis en disolución
- Vía húmeda.

Los sistemas de Recuperación electrolítica de metales son capaces de recuperar del orden del 90-95% del metal [15], y puesto que para estabilizar una pieza de hierro, se deben eliminar del orden del 93% de los cloruros presentes en su microestructura [16], se puede interpretar ya antes de analizar los resultados experimentales, que este método resulta conveniente para la restauración de las piezas metálicas.

2.2.1.1 Electrólisis en disolución

El método consiste en la electrólisis de la pieza en una célula convencional como un recipiente de vidrio abierto. El ánodo generalmente está compuesto por una barra de grafito cerca de la pieza a tratar.

El electrolito dependerá de los productos de la corrosión existentes, y de si estos son solubles o no en el agua. Encontramos disoluciones de perclorato sódico (ClO_4Na), sulfato sódico (SO_4Na_2) o sosa (NaOH) [1].

Esta técnica ofrece buenos resultados cuando las piezas son pequeñas y de forma regular.

2.2.1.2 Vía húmeda

Esta técnica emplea como electrolito una célula de algodón o tela empapada con la disolución respectiva que rodea al objeto. A su vez, esta célula está rodeada por un ánodo rígido (grafito) o moldeable (papel de aluminio).

Este método aunque poco habitual, es utilizado en piezas de formas irregulares.

2.2.2 Métodos químicos convencionales

Tras ser explicados y analizados los procedimientos de recuperación de piezas por vía electroquímica, ahora se estudiarán otras posibilidades existentes basadas en métodos químicos convencionales.

Hasta el momento no se han encontrado métodos de limpieza de objetos de hierro que consigan una efectividad total. Por ello es necesario conocer en un primer momento la concentración de cloruros en diferentes puntos de la pieza a tratar para determinar el momento en que la limpieza del objeto ha sido efectiva. Normalmente se considerará que la estabilización del objeto ha sido efectiva cuando la concentración de cloruros en el baño de decloración es menor a 50 ppm [17].

Dentro de cualquier procedimiento para la eliminación de los productos de la corrosión de un objeto metálico, podemos distinguir tres etapas [1]:

- 1) Tratamiento previo a la limpieza.
- 2) Limpieza del objeto (Estabilización).
- 3) Consolidación de la pieza.

En la primera fase, lo que se busca es eliminar los posibles productos y adherencias ajenas a la naturaleza de la pieza. Esta parte de la restauración, debe ser llevada a cabo por expertos, ya que en el caso de piezas muy deterioradas, siempre se corre el peligro de ocasionar fracturas o fisuras en las mismas que impidan continuar con el resto del proceso. Entre los procedimientos más usuales se encuentran los siguientes:

- Frotación con cepillo.
- Uso de bisturíes y punzones.
- Uso de vibradores.

La segunda fase conlleva la limpieza de los productos de la corrosión. Existen diversos procedimientos para la estabilización de metales corroídos dependiendo de la naturaleza del objeto a restaurar y según el aspecto que presente este.

Por último, la tercera fase (Consolidación de las piezas) trata de preservar a las piezas de una posterior corrosión. Métodos como el secado térmico o al vacío eliminan el agua que pueda quedar en las superficies tras su lavado. Otros lo que buscan es impedir la corrosión por medio de recubrimientos anticorrosivos que serán mencionados más adelante.

MÉTODOS DE ESTABILIZACIÓN

Para conseguir estabilizar un objeto de hierro, cabe pensar en tres alternativas:

- Eliminar el oxígeno del aire o sustituirlo por un gas inerte.
- Mantener atmósferas secas y libres de humedad.
- Eliminar los cloruros presentes en los productos de la corrosión.

Las dos primeras alternativas, tanto por aspectos económicos, de tiempo o de tamaño, son completamente inviables, por lo que la mejor solución es la de eliminar los cloruros.

Como se ha dicho con anterioridad, es difícil encontrar un tratamiento específico que reúna las condiciones óptimas y más favorables para todo tipo de objetos. Por lo tanto se deberá elegir entre uno en concreto. A continuación, se explicarán los métodos más utilizados en la actualidad, quedando clasificados de la siguiente manera [12]

- **MÉTODOS DE LAVADO**
 - Lavado intensivo con agua
 - Sesquicarbonato sódico ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$)
 - Reducción alcalina con Sulfito sódico (Na_2SO_3)
 - Hidróxido de Litio (LiOH)
 - Amoníaco líquido (NH_3)
 - Otros: Tratamiento de las piezas con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) o con complexonas.
- **MÉTODOS DE REDUCCIÓN A ALTA TEMPERATURA**
 - Corriente de Hidrógeno a altas temperaturas

2.2.2.1 Lavado intensivo con agua

Este método consiste en la inmersión total y de forma continuada del objeto en baños de agua destilada que se renueva periódicamente. Es un método de estabilización muy lento pero que puede ser acelerado calentando y enfriando alternativamente los baños de agua. Lo que buscamos con esto es dilatar los poros y contraerlos para que el agua entre con mayor facilidad en el objeto y extraiga las sales de la corrosión.

Una variante del método [18], y quizás la más utilizada, consiste en la de utilizar en lugar de agua una disolución con un pH muy básico, resultado de diluir un 2% de NaOH. De esta forma el objeto queda estabilizado durante largos periodos de tiempo y se acelera la extracción de los cloruros. También se pueden utilizar carbonatos como el CO_3Na en lugar del NaOH, aunque el proceso será mucho más lento. Se debe tener en cuenta que siguiendo este método, en los últimos baños se debe eliminar los restos de NaOH [19].

2.2.2.2 Sesquicarbonato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Este método de desalación de objetos [20], consiste en colocar a la pieza de hierro en un recipiente de cristal y cubrirlo completamente en una solución al 5% de Sesquicarbonato Sódico en agua destilada durante un periodo de aproximadamente diez semanas. Resulta conveniente realizar cambios de la disolución para eliminar la concentración excesiva de cloruros y otros óxidos disueltos en ella.

2.2.2.3 Reducción con sulfito sódico en medio alcalino [21]

Está reconocido como el método más eficaz para piezas de hierro de origen marino aunque también se ha demostrado buenos resultados en piezas terrestres [17]. La pieza es sumergida en una disolución de sulfito sódico Na_2SO_3 en medio básico al 5%, comprobando la concentración de cloruros y renovando la disolución.

2.2.2.4 Hidróxido de litio

Este procedimiento [17] consiste en sumergir al hierro o acero en una disolución de LiOH entre el 0,2-0,4% en alcohol. De esta forma el hidróxido reacciona con los iones cloruro formando Cloruro de Litio que posee gran solubilidad en alcoholes.

Como ventaja, este método al no ser acuoso dificulta la aparición de corrosión tras la recuperación de la pieza y secado de la misma.

2.2.2.5 Amoníaco líquido

Existe la posibilidad de eliminar los óxidos y otros productos de la corrosión como los cloruros de una pieza de hierro sumergiéndola en amoníaco líquido.

Este método se basa en la similitud de propiedades entre el agua y este compuesto con la ventaja de que este último disuelve también compuestos insolubles en agua.

2.2.2.6 Corriente de hidrógeno a altas temperaturas [22]

El objeto a tratar se coloca en un horno con atmósfera de hidrógeno a más de 400°C, obteniendo buenos resultados en la extracción de cloruros y la reducción simultánea de los óxidos de hierro. Si la pieza está muy corroída, las temperaturas que se necesitan son todavía mayores, siendo necesario superar los 500°C.

Esta técnica tiene como inconvenientes, la dificultad de manipular un gas altamente inflamable como el hidrógeno, y el elevado coste de las instalaciones.

2.2.3 Métodos físicos o mecánicos

En ocasiones y con el fin de eliminar el óxido presente en las piezas (en la etapa anterior al repintado con tratamientos anticorrosivos), es necesario llegar a la chapa viva. Para este tipo de situaciones existen una serie de procesos de decapado físico que serán analizados a continuación.

El decapado físico consiste en el arranque de material de una superficie por medio de la abrasión [23]. Las técnicas más empleadas son las siguientes:

- Lijado.
- Cepillado.
- Chorro de arena o granallado.

2.2.3.1 Lijado

El lijado es el método más empleado para decapar las zonas con óxido. Esta técnica se puede llevar a cabo de forma manual o con la ayuda de una máquina lijadora.

El lijado a mano suele ser mucho más trabajoso y está recomendado para piezas u objetos con zonas de difícil acceso.

El empleo de máquinas lijadoras es mucho más cómodo y habitual, pero presenta el inconveniente del calentamiento del metal, pudiendo llegar a deformarse este cuando la abrasión es muy continuada sobre un mismo punto. Dependiendo de la pieza que se quiera recuperar, es posible encontrar lijadoras rotativas que emplean abrasivos tridimensionales como discos de láminas abrasivas o muelas de hojas abrasivas que desprenden los óxidos con gran facilidad.

2.2.3.2 Cepillado

Esta técnica se puede realizar a mano, frotando la zona a decapar del metal con un cepillo de cerdas metálicas. Otras formas posibles son por medio de lijadoras rotativas o taladros con cepillo giratorio de cerdas metálicas.

Este método está aconsejado cuando los óxidos se encuentran localizados en pequeñas zonas de fácil acceso. Su mayor ventaja con respecto al lijado es que los cepillos con cerdas de acero permiten adaptarse fácilmente a todo tipo de superficies, lo que hace posible el decapado de piezas irregulares y de diferentes formas.

2.2.3.3 Chorro de arena o Granallado

El chorro de arena o granallado es una técnica que utiliza aire para impulsar pequeñas partículas abrasivas sobre la superficie de un metal con la fuerza y velocidad suficiente como para eliminar los óxidos [23].

Los equipos que utilizan esta técnica poseen un sistema de aire comprimido, que al pasar por la pistola, generan efecto Venturi en su interior, que absorbe las partículas de arena, las mezcla con el aire y las proyecta sobre la superficie a gran presión.

Las partículas abrasivas suelen ser de arena de cuarzo, sílice o corindón. Recientemente estudios avalan el uso de otras partículas cerámicas como zircona (ZrO_2) o alúmina (Al_2O_3) [24].

Como inconvenientes del granallado se puede decir que es un proceso poco automatizado, donde prácticamente lo único que se controla es la presión con la que llegan las partículas a la boquilla del equipo, y el procesado se realiza girando la pieza manualmente para conseguir una cobertura total de la superficie [26].

Las ventajas que se pueden obtener con este método son las siguientes:

- Decapado rápido y sencillo.
- No existe aumento de temperatura excesivo en la zona a tratar.
- Mayor facilidad para eliminar óxidos en piezas pequeñas y en zonas de difícil acceso.
- Buen nivel de acabado superficial aunque aumenta la rugosidad de la pieza.
- Mejora las condiciones de adherencia de un revestimiento protector anticorrosivo que se aplicara después.

2.2.4 Limpieza ultrasónica de metales

La búsqueda de alternativas a los métodos clásicos de limpieza, produce que una de las tendencias que más se estén desarrollando en la actualidad sea la de los ultrasonidos, por lo que en el mercado se hace inevitable observar un continuo desarrollo de nuevos equipos [27].

Los baños de ultrasonidos están indicados para industrias del sector de la galvanotecnia y el tratamiento de metales, decapados de pintura, soldaduras...

Para recuperar la calidad de piezas sumergidas a baños galvánicos, la limpieza por ultrasonido es una de las mejores opciones existentes para ahorrar tiempo y energía consiguiendo la máxima calidad.

La limpieza de piezas mediante ultrasonidos se basa en el principio de Ondas de Alta Frecuencia (mayores de 20 kHz), producidas en el líquido en que se sumergen. La naturaleza de la energía ultrasónica proporciona el empuje necesario para romper los enlaces iónicos y mecánicos de las pequeñas partículas de residuos sobre la superficie.

Las frecuencias más utilizadas para este tipo de procesos se encuentran entre los 30 y 40 kHz [28].

Las ventajas que puede ofrecer este método son las siguientes [27]:

- *Calidad de la limpieza:* suelen conseguirse buenos acabados a nivel superficial aun cuando la pieza posee huecos o formas irregulares.
- *Ahorro de tiempo:* es posible eliminar capas de residuos de espesores importantes, consiguiéndose de forma rápida y respetándose el metal base.
- *Ahorro de detergentes y agua:* Se trabaja con concentraciones bajas de detergente (<2%) y el lavado es por inmersión.
- *Ahorro de mano de obra:* No es necesaria la presencia del operario.
- *Limpieza sin riesgos:* Está considerada como un método de limpieza no nociva para la persona y el entorno de trabajo. Además se evita el contacto y el uso de productos peligrosos como disolventes, ácidos, etc.

2.2.5 Limpieza con láser

Los métodos más extendidos y utilizados en la limpieza y recuperación de metales siguen siendo los físicos o mecánicos [29], puesto que son los que requieren menos conocimientos y presupuesto. Aun así, como ya se vio, estos no son los que ofrecen los mejores resultados ya que en muchas ocasiones resultan bastante invasivos y dejan con frecuencia huellas en los objetos a recuperar.

Métodos electroquímicos como los que se proponen en este trabajo ofrecen mayores ventajas, e incluso los químicos también lo hacen sobre los métodos mecánicos.

Aun así y debido al constante y rápido desarrollo de las técnicas de limpieza de objetos existe una enorme variedad de posibles metodologías prácticas [30], mucho más avanzadas y modernas, como los ultrasonidos o el Láser.

El objeto de este estudio no es el de indagar en aspectos físicos sobre el funcionamiento del láser y por lo tanto, no se adentrará en los fundamentos teóricos de este tipo de tecnología. Lo que se expone aquí es una breve introducción sobre la limpieza de metales siguiendo este método y las ventajas o desventajas que ofrece.

El láser es capaz de eliminar los productos de la corrosión, depositados sobre una pieza de metal tras años de deterioro, y hacerlo de forma selectiva sin intervenir manualmente sobre la pieza.

La ablación es como se conoce al principal fenómeno por el cual limpia el láser. Ablación laser es un término que designa una serie de procesos fisicoquímicos que alteran el material [30].

La restauración de metales por medio del láser es considerada como una técnica innovadora todavía en fase de experimentación. Ofrece algunas ventajas para la solución de algunos problemas de deterioro, frente a otras técnicas de limpieza más tradicionales.

Por lo tanto podemos considerar a esta técnica como un complemento más que como una sustitución de los métodos mecánicos o químicos convencionales.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Metodología

Para alcanzar los objetivos que se expusieron en el apartado anterior y poder valorar los resultados que se obtienen mediante el uso de diferentes técnicas de limpieza, se realizó un desarrollo experimental en el laboratorio.

El método que se ha estudiado en profundidad es el electrolítico puesto que es el punto central de este trabajo. Aún así, también se probó con otros dos métodos existentes como son el ultrasónico y el químico, con el objetivo de poder obtener una comparativa de éstos con el método electroquímico.

Por tanto, se llevaron a cabo las siguientes operaciones:

3.1.1 Limpieza

- Limpieza electrolítica de probetas metálicas.
- Limpieza electrolítica de piezas reales de las “Lanchas de Instrucción de la ENM”.
- Limpieza ultrasónica de probetas metálicas.
- Limpieza ultrasónica de piezas reales de las “Lanchas de Instrucción de la ENM”.
- Limpieza química de probetas metálicas.
- Limpieza química de piezas reales de las “Lanchas de Instrucción de la ENM”.

3.1.2 Comprobación de resultados

- Fotografías y micrografías antes, durante y después del proceso de limpieza.

Existen diferentes técnicas y métodos para valorar los resultados obtenidos tras la estabilización de un objeto metálico. Aunque existen varias formas de hacerlo, durante la realización de este TFG se ha optado por el método más sencillo, que consiste en el análisis visual de las piezas tratadas. La medida del potencial (ruido electroquímico) sería otra posibilidad para medir la corrosión de un objeto, así como las velocidades de corrosión o de limpieza del mismo, pero por falta de tiempo y equipos no se ha llegado a realizar dicha medición.

Hemos considerado únicamente el análisis visual puesto que en el entorno en que nos movemos (lanchas de instrucción), si una pieza externamente presenta una apariencia normal y libre de óxidos, se puede decir que es válida para su uso.

3.1.2.1 Análisis visual

La forma más sencilla de evaluar la situación en la que se encuentra un objeto con el que se va a trabajar o uno que ya ha sido sometido a un proceso de limpieza, ya sea mecánico, químico, ultrasónico o electrolítico, es por medio de un análisis visual.

Los productos de corrosión son muy fáciles de apreciar en los metales ya que se pueden observar a simple vista, sin la necesidad de tener que utilizar un microscopio. Como ya se vió, los colores predominantes en los productos de corrosión suelen ser los tonos rojizos, marrones, ocre o verdes, entre otros.

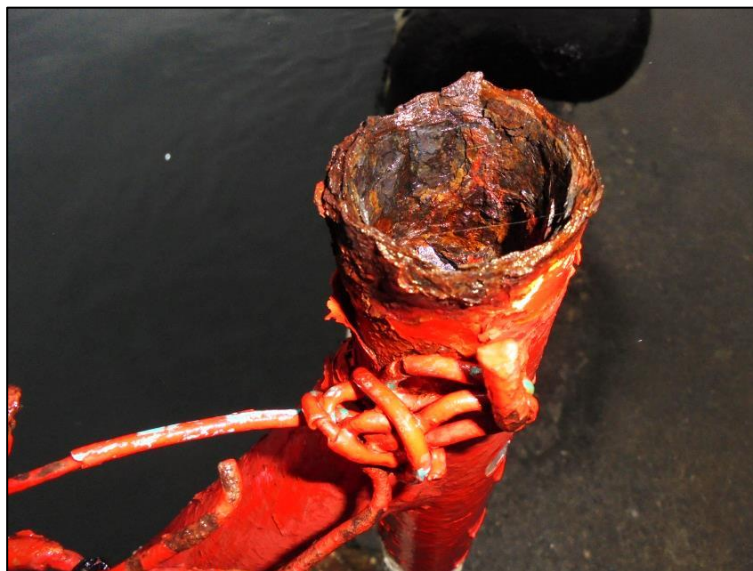


Figura 3-1 Productos de la corrosión presentes en una barandilla muy deteriorada de la explanada de la ENM.

Por tanto es fácil saber si un metal se encuentra en buen estado o no, únicamente viendo su apariencia externa. Sin embargo, en muchas ocasiones, aunque a simple vista la apariencia es buena, su estado real no lo es tanto y si lo que se quiere es hacer una observación exhaustiva del estado real de la pieza metálica, es necesario ver con más detalle su superficie. Esto se hace posible por medio del uso de microscopios.

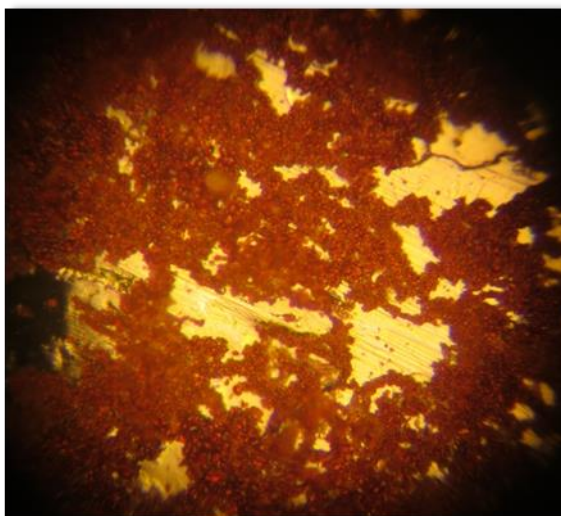


Figura 3-2 Productos de la corrosión vistos al microscopio (laboratorio).

El análisis de la superficie del metal por medio de micrografías, como es el caso de la figura 3-2, permite en muchas ocasiones saber cual es el estado real de oxidación de una pieza u objeto. Con

frecuencia, piezas que externamente parecen limpias, vistas al microscopio pueden ser totalmente diferentes y presentar un estado de oxidación muy avanzado.

Cabe destacar que las micrografías realizadas durante el desarrollo de este TFG sólo se han hecho para las probetas normalizadas, dada la incapacidad de tomarlas en piezas reales debido a su complicada morfología.

En otras ocasiones, si la oxidación es muy evidente, no se hace necesario recurrir a micrografías de las piezas para darnos una idea de cómo se encuentran.



Figura 3-3 Probeta en estado inicial (laboratorio).



Figura 3-4 Misma probeta tras limpieza electrolítica (laboratorio).

Ejemplo de lo dicho anteriormente son las imágenes que aquí se muestran, donde se puede ver una misma probeta de acero con claros signos de oxidación sometida a un proceso de restauración electrolítica en el laboratorio. La zona oscurecida, es la que se encontraba inmersa en el electrolito de la celda electroquímica.

3.2 Limpieza electrolítica de metales

La parte experimental de este trabajo se basó en la puesta en práctica del método de limpieza electrolítica con una serie de probetas y piezas reales de las lanchas de instrucción. Se llevaron a cabo diferentes pruebas en las que se anotó el tiempo necesario para lograr la limpieza completa del metal. También se dispone de diversas imágenes tanto a tamaño real, como obtenidas por medio del microscopio (micrografías) de las piezas y probetas, para observar el resultado obtenido y compararlo con el estado inicial que presentaba cada una.

Para ello, se tuvieron en cuenta diversos factores, que afectan a la realización de las pruebas, como son los siguientes:

- Electrolito empleado.
- Electrodo.
- Fuente de alimentación.
- Diseño de la celda electrolítica.
- Probetas y piezas utilizadas.
- Pruebas realizadas.
- Toma de imágenes y datos.
- Equipamiento.
- Otros.

A continuación se expone de forma detallada los diferentes aspectos que se han tenido en cuenta a la hora de preparar la cuba electrolítica en cada una de las pruebas.

3.2.1 *Electrolito*

En todas las pruebas se ha empleado el mismo electrolito. Se ha decidido por una disolución de Hidróxido de Sodio (NaOH) al 1% en agua destilada [1]. La cantidad empleada en cada una de las pruebas ha sido de 400 mL aproximadamente, para que el líquido llegue hasta una determinada altura en todas las piezas, aunque iba siendo reemplazada cada cierto tiempo para eliminar los residuos del electrodo de grafito que quedaban en suspensión así como los productos de corrosión que se iban acumulando en el fondo del recipiente.

La disolución se ha elaborado en el laboratorio de forma sencilla a partir de reactivos de laboratorio.

3.2.2 *Electrodos*

El electrodo utilizado como ánodo ha sido siempre el mismo. Se ha optado por una lámina de grafito que se iba reemplazando a medida que este se deterioraba. La lámina se corta en pequeñas tiras de unos 8 cm de largo por dos de ancho, de tal forma que quede sumergida lo máximo posible en la disolución (electrolito).

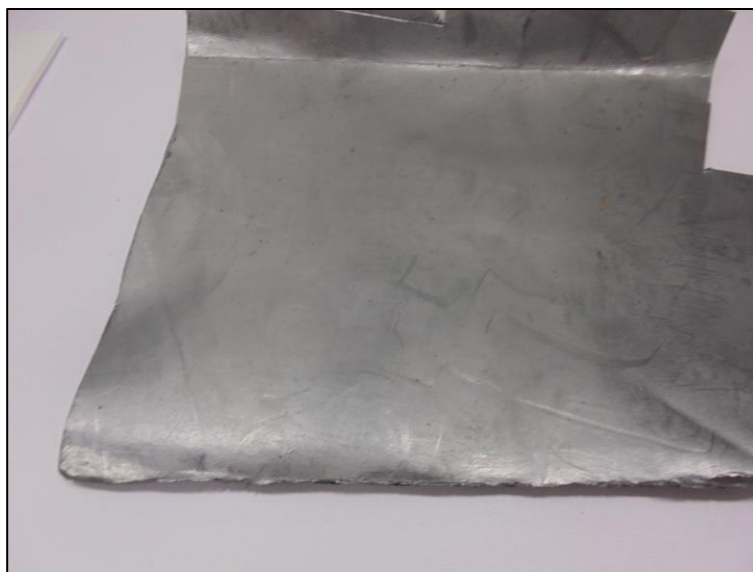


Figura 3-5 Lámina de grafito utilizada como ánodo en los experimentos del laboratorio.

El otro electrodo, el de trabajo (cátodo), como cabe suponer y ya se explicó con anterioridad, se corresponde con cada una de las piezas a limpiar.

Se ha podido comprobar en el laboratorio, que la separación entre los dos electrodos debe de ser la adecuada como para que el funcionamiento de la célula electrolítica sea el óptimo. Dos electrodos demasiado cercanos empeoran el rendimiento, puesto que se cierra el circuito entre ellos y los iones libres en el electrolito no entran a formar parte de la reacción química.

Por ello, la única condición indispensable en cuanto a los electrodos se refiere es que no pueden llegar a tocarse ya que es el electrolito quien debe cerrar el circuito.

3.2.3 Fuente de alimentación

La fuente de energía utilizada se corresponde con un transformador que convierte la corriente alterna de 220 V de la red principal, en corriente continua.

El transformador nos da la opción de modificar tanto la intensidad de corriente (Amperios) como el voltaje (Voltios), hasta un máximo de 3,1 A aproximadamente. Además, nos da la opción de realizar dos electrolisis al mismo tiempo, ya que tiene varias tomas independientes entre sí. Como regla nemotécnica se ha unido el cable rojo al polo positivo de la fuente, y el cable negro al polo negativo de esta.

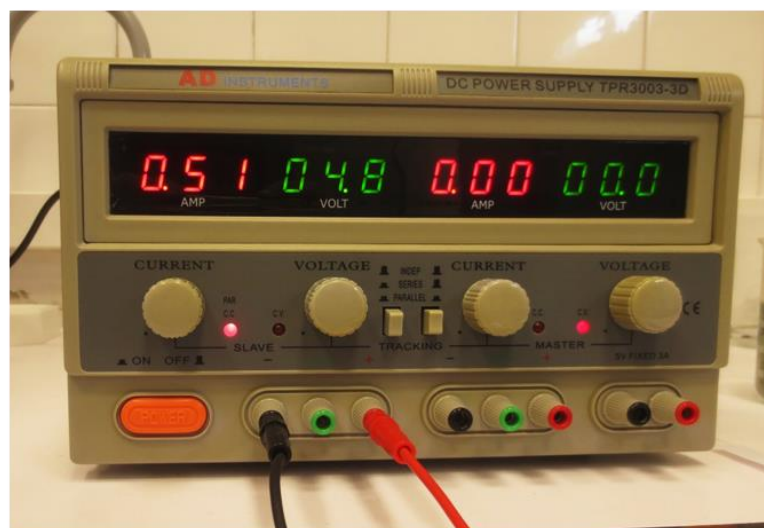


Figura 3-6 Transformador de corriente usado en el laboratorio.

De esta forma, y siguiendo los fundamentos de la electrolisis y la recuperación catódica, el cable rojo se conecta a la lámina de grafito (ánodo) y el cable negro a la pieza a restaurar (cátodo).

La corriente utilizada en las pruebas ha oscilado entre los 0,5 y 2,5 A, viéndose que a mayor de intensidad de corriente, menor es el tiempo que transcurre hasta la limpieza total de la pieza.

3.2.4 Diseño de la celda electrolítica

El material empleado por tanto para realizar cada uno de los experimentos es el siguiente:

- Fuente de alimentación.
- Cables de conexión (rojo y negro para facilitar ser diferenciados).
- Vaso de precipitados u otro recipiente para verter el electrolito.
- 400 mL aprox. de disolución de hidróxido de sodio al 1% NaOH.
- Electrodo de grafito (ánodo).

- Pieza a restaurar (cátodo).
- Pinzas en los extremos de cada cable para hacer contacto en los electrodos.

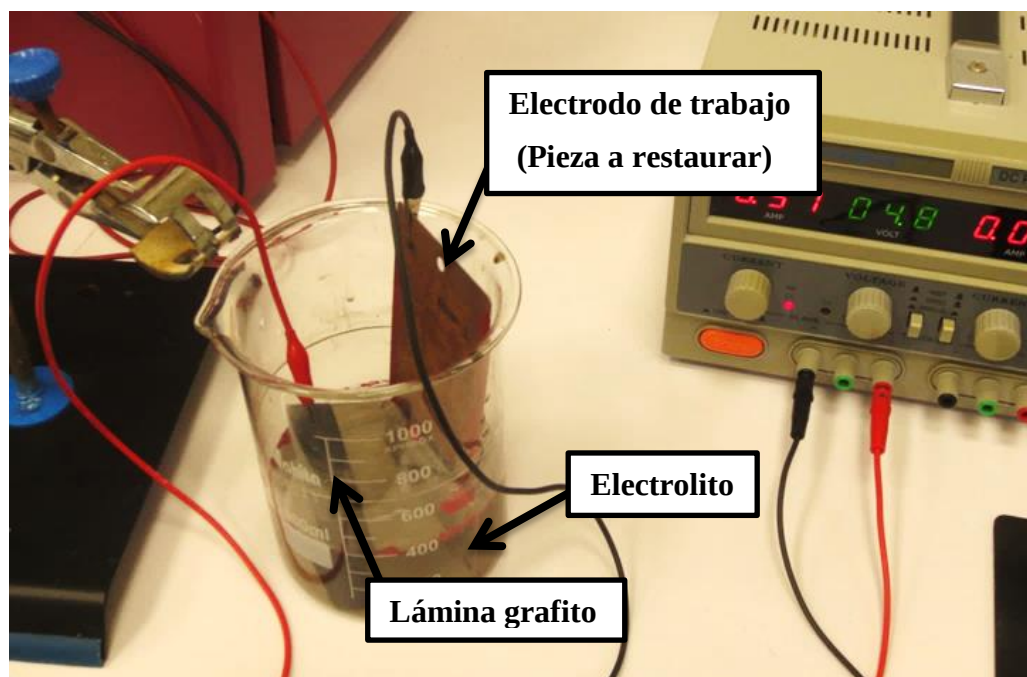


Figura 3-7 Celda electrolítica utilizada en el laboratorio.

3.2.5 Electrodo de trabajo

Se han llevado a cabo un total de trece experimentos por medio de esta técnica. En diez de ellos se han seleccionado como piezas a tratar, una serie de probetas con una capa de pintura en una de sus caras, y en la otra el metal desnudo con un estado de corrosión variable dependiendo de cada pieza. En los tres restantes experimentos, la electrolisis se ha llevado a cabo sobre tres piezas que se encontraban en un pañol procedentes del núcleo de lanchas.

3.2.5.1 Probetas metálicas

El metal utilizado en las probetas es acero de bajo contenido en carbono (aleación AP02). Cada probeta es un panel normalizado de 0,8 mm de espesor, 75 mm de ancho y 153 mm de longitud, cuya composición química expresada en %, se refleja en la siguiente tabla [8]:

Composición del acero al carbono (%)						
C	P	S	Mn	Si	Al	Fe
0,040	0,006	0,006	0,160	0,010	0,026	resto

Tabla 3-1 Composición del acero al carbono de las probetas.



Figura 3-8 Probetas sometidas a estudio en el laboratorio. Ésta se corresponde con el metal desnudo y sin corrosión.

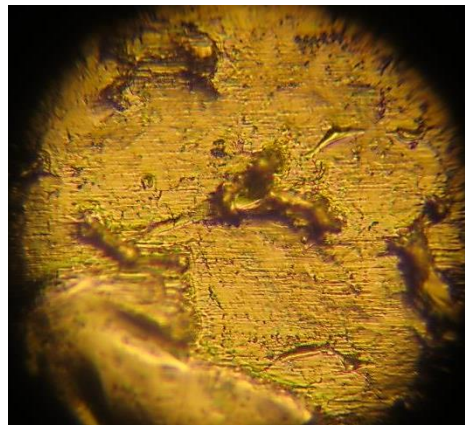


Figura 3-9 Micrografía de la superficie del metal en su estado original y sin corrosión.

Hay que destacar que las probetas que se han sometido a estudio en este trabajo presentaban un estado de corrosión y oxidación apreciable a simple vista. En cuanto a ese estado que presentaba cada una de las piezas, se han considerado tres categorías:

- “A”: Grado de corrosión bajo.
- “B”: Grado de corrosión intermedio.
- “C”: Grado de corrosión alto.

La superficie que se ha tratado en la limpieza electrolítica de cada una de las probetas es solamente una porción de su superficie total. Esto se ha hecho así para poder comparar como queda la zona que ha sido tratada con respecto a cómo estaba originalmente.

La superficie tratada en las probetas normalizadas, es decir, la parte de cada probeta que ha estado sumergida en el electrolito ha sido de 50 x 75 mm, lo que supone una superficie sumergida aproximada de 37 cm². Esto se garantiza llenando el vaso en el cual se realiza el experimento hasta un mismo punto, de forma que cada probeta queda sumergida hasta una determinada altura en el electrolito. Se ha hecho así para seguir un mismo patrón en todas las pruebas y sumergir siempre la misma zona, no siendo realmente importante si las piezas se sumergen más o menos.

3.2.5.2 Piezas reales lanchas

Se le aplicó limpieza electrolítica a cuatro piezas reales procedentes del núcleo de lanchas de instrucción de la E.N.M. Las tres primeras piezas son de acero inoxidable y se encontraban en diversas partes de la cubierta del buque, por lo que estaban sometidas a las condiciones ambientales externas. El

estado de oxidación en el que se encontraban era bastante leve salvo en alguna zona en la que la corrosión era más acentuada. La última de las piezas es un pequeño pasador con un estado de corrosión muy avanzado que se intentó limpiar primeramente por un producto desoxidante comercial (ver prueba 3.4.5.4) pero no fue efectivo. Las cuatro piezas eran las siguientes:



Figura 3-10 Gancho pelicano (candelero).



Figura 3-11 Grillete giratorio (ancla).



Figura 3-12 Grillete disparador (balsa salvavidas).



Figura 3-13 Pasador.

3.2.6 Pruebas realizadas

Se han realizado un total de catorce pruebas utilizando este procedimiento en el laboratorio. A continuación se incluye una tabla en la que se resumen los diferentes experimentos que se llevaron a cabo durante el desarrollo de este TFG.

	ESTADO CORROSI ÓN	TIEMPO TOTAL (MIN)	INTENSIDAD (A)	VOLTAJE (V)	DÍA
Prueba 1	A	225	0,5	5,2	20 ene
Prueba 2	B/C	175	1	6,6	20 y 21 ene
Prueba 3	C	720 (380)	1	7,6	21 y 22 ene
Prueba 4	B	110	1	7,2	22 ene
Prueba 5	B	360 (180)	1	7,2	22 y 23 ene
Prueba 6	A	98	1	7,6	23 y 26 ene
Prueba 7	B	380 (240)	1	7,8	26 ene
Prueba 8	C	140	1,5	9	04 y 05 feb
Prueba 9	A	45	2	11	05 y 08 feb
Prueba 10	B/C	70	2,5	11,8	08 feb
Pieza 1	A	310	1	6,2	27 ene
Pieza 2	A	780 (360)	1	6,8	27 y 28 ene
Pieza 3	A	320	1	7,3	29 ene
Pieza 4	C	280	1 – 2,5	10	26 y 27 feb

Tabla 3-2 Experimentos de limpieza electrolítica desarrollados en el laboratorio.

Los tiempos que se encuentran entre paréntesis dentro de la columna “TIEMPO TOTAL”, se refieren a que en ese tiempo la pieza ya estaba limpia y libre de corrosión, aunque por circunstancias diversas, la electrolisis continuó durante más tiempo hasta ser parada.

En cuanto a la intensidad, en un principio se optó por seleccionar una intensidad baja de 0,5 A, pasando por una intensidad mayor, de 1 V, hasta llegar en la última prueba a los 2,5 V, viéndose que el proceso se aceleraba notablemente en muchas de las piezas cuanto mayor era la misma. No se probó con intensidades mayores puesto que la reacción se produciría de forma muy violenta, dando lugar a un gran burbujeo durante la liberación del hidrógeno en la electrolisis, y además el electrodo de grafito se degradaría de forma muy rápida.

El voltaje que muestra la tabla es aquel en el que la reacción se encuentra estabilizada a una determinada intensidad de corriente, no obstante, a lo largo del tiempo de cada prueba, se han producido ligeras variaciones del mismo.

Las micrografías que a continuación se relacionan han sido tomadas en el laboratorio por medio de un microscopio utilizando para ello el objetivo de 40 aumentos.



Figura 3-14 Objetivo del microscopio utilizado para tomar todas las micrografías de este TFG.

3.2.6.1 Prueba 1

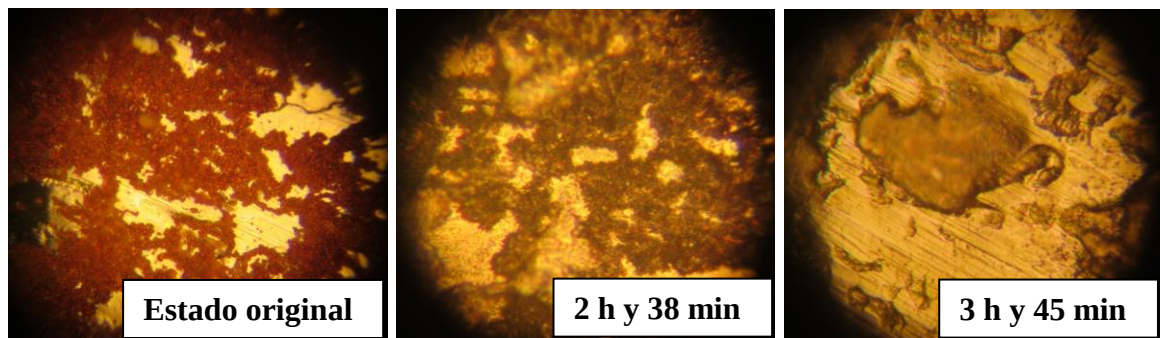


Figura 3-15 Avance de la electrolisis en la prueba 1.

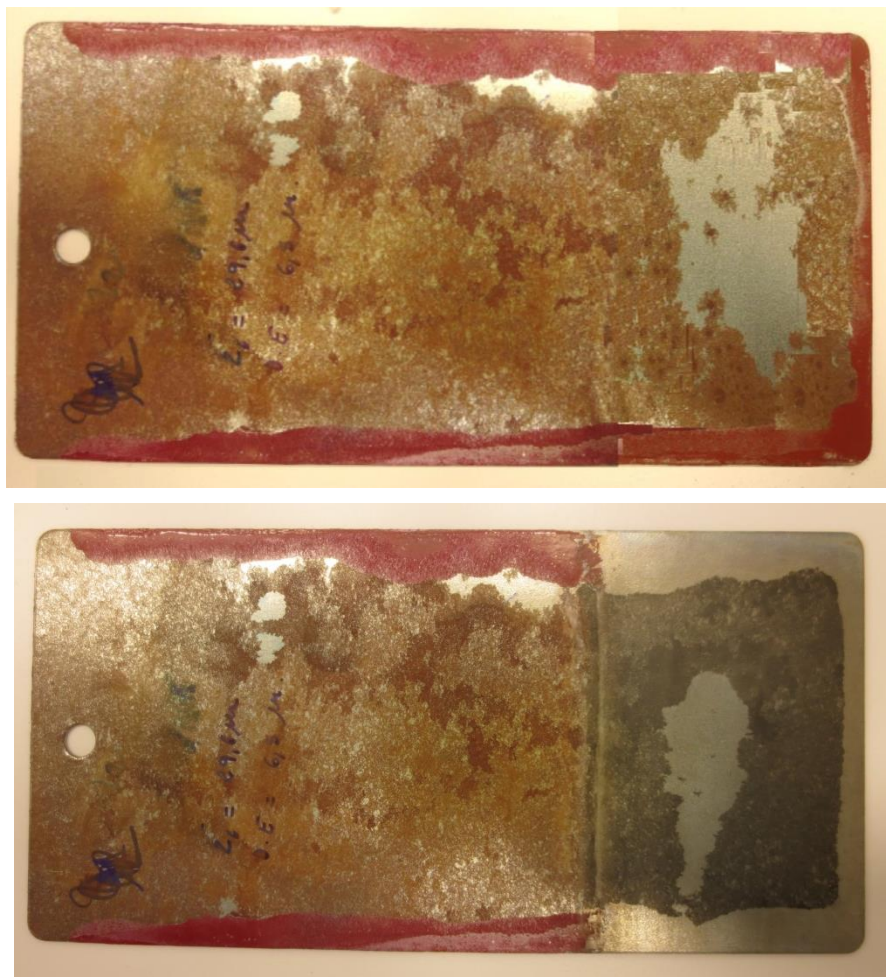


Figura 3-16 Estado final de la probeta 1 tras 3h 45 min de electrolisis.

3.2.6.2 Prueba 2

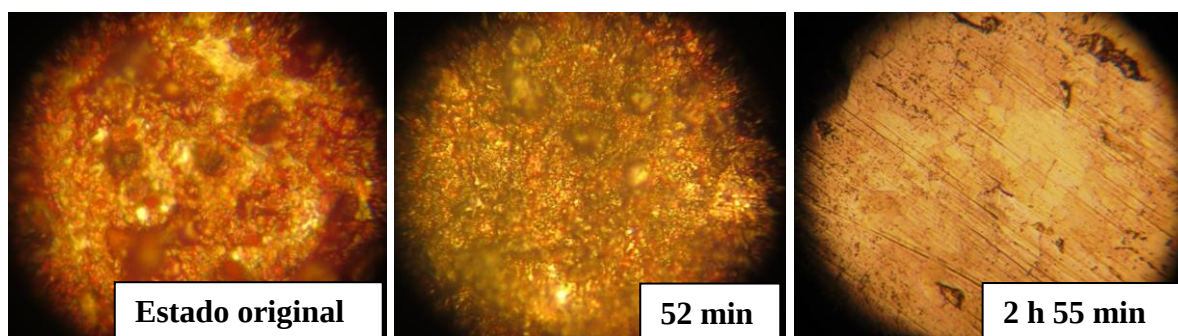


Figura 3-17 Avance de la electrolisis en la prueba 2.

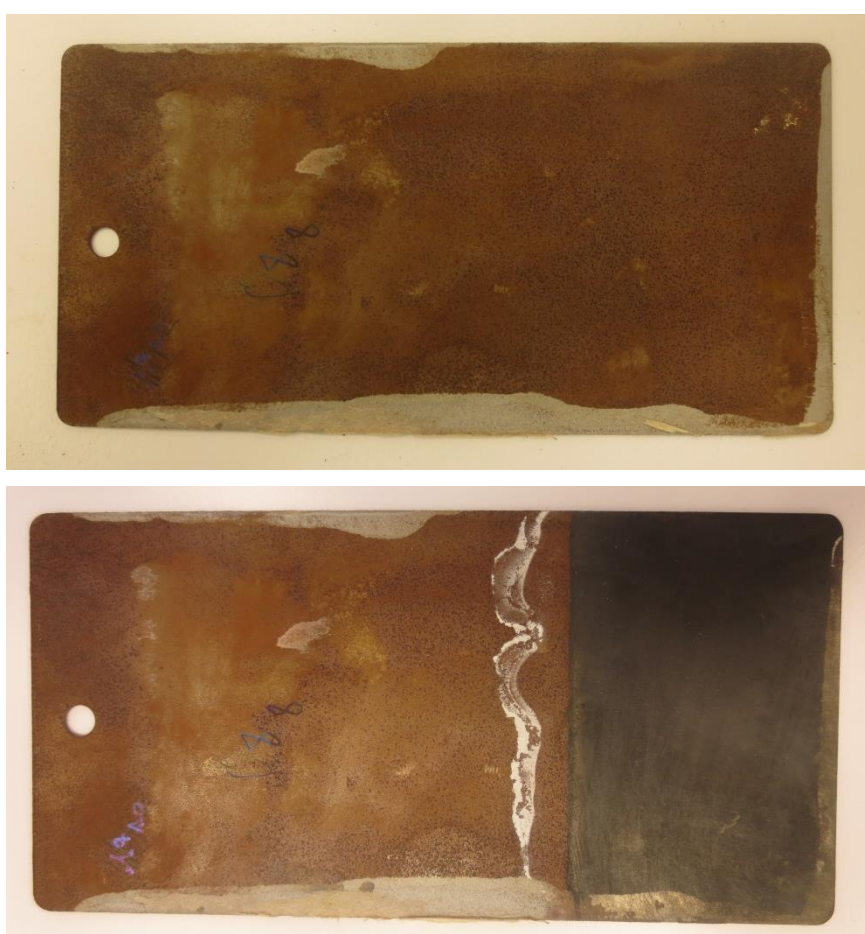


Figura 3-18 Estado original y final de la probeta 2.

3.2.6.3 Prueba 3

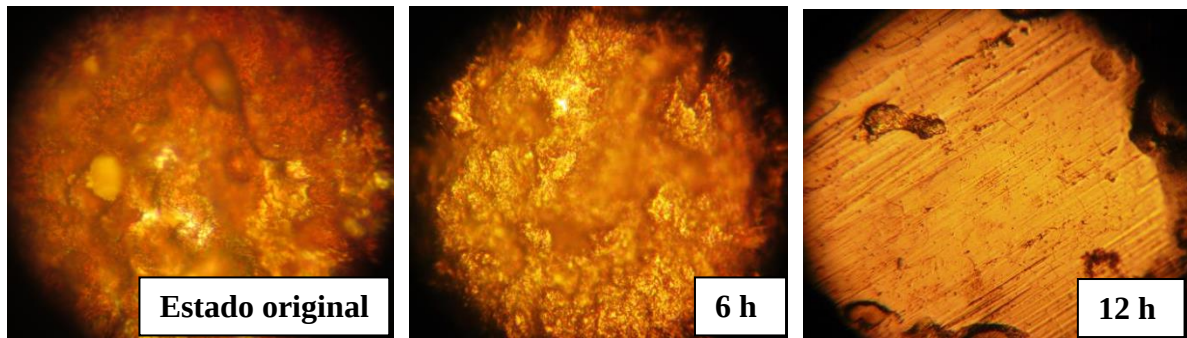


Figura 3-19 Avance de la electrolisis en la prueba 3.

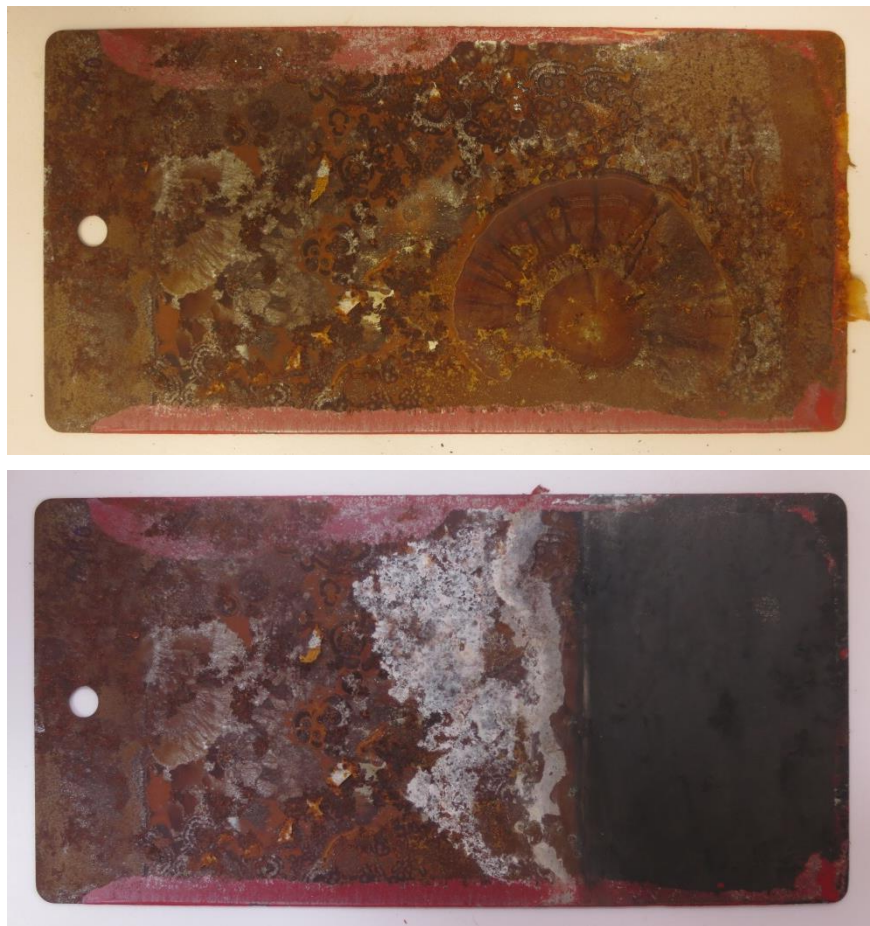


Figura 3-20 Estado original y final de la probeta 3.

3.2.6.4 Prueba 4

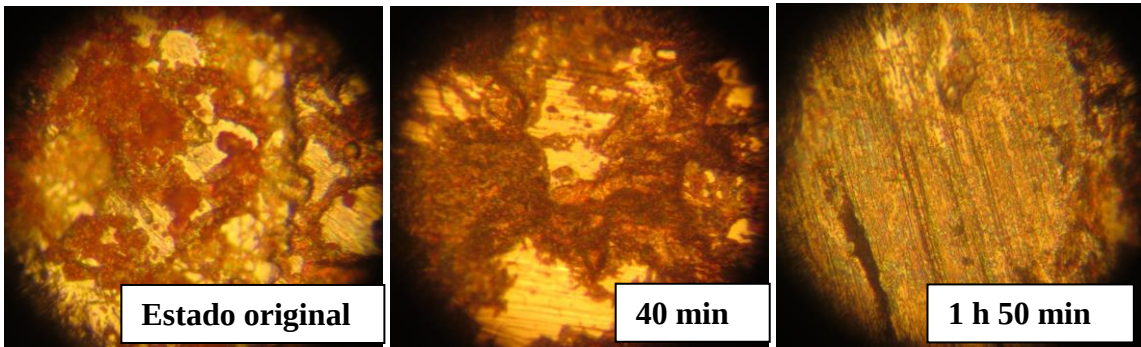


Figura 3-21 Avance de la electrolisis en la prueba 4.



Figura 3-22 Estado original y final de la probeta 4.

3.2.6.5 Prueba 5

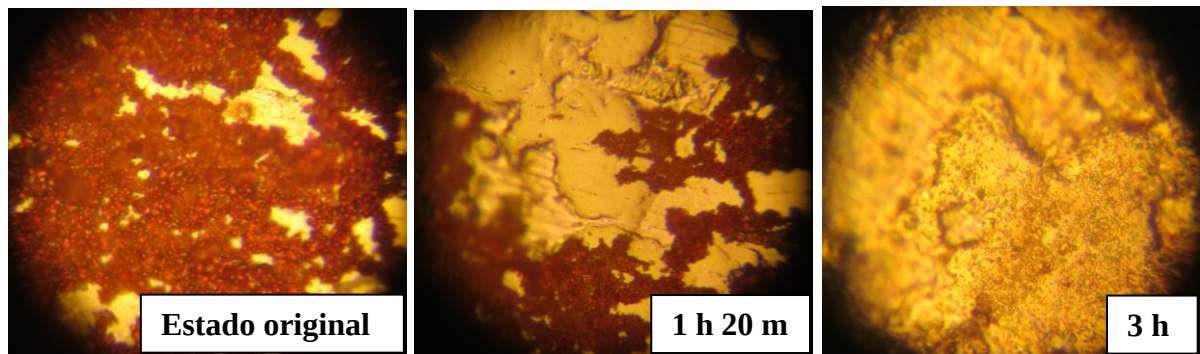


Figura 3-23 Avance de la electrolisis en la prueba 5.



Figura 3-24 Estado original y final probeta 5.

3.2.6.6 Prueba 6

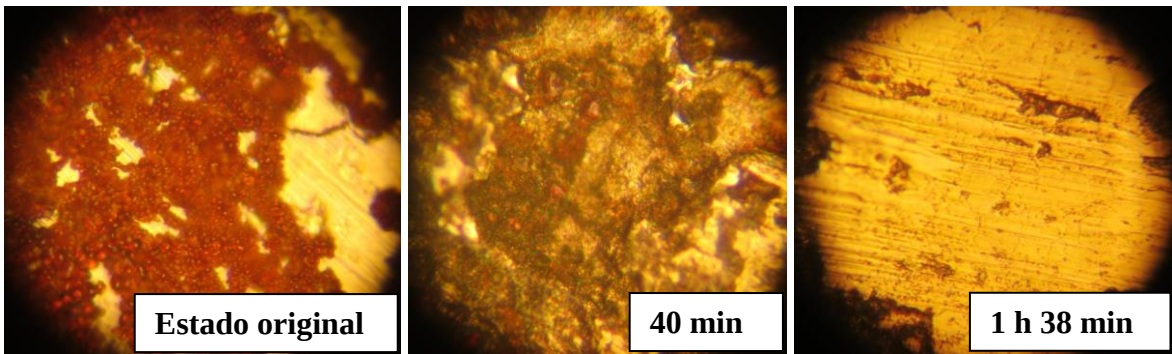


Figura 3-25 Avance de la electrolisis en la prueba 6.

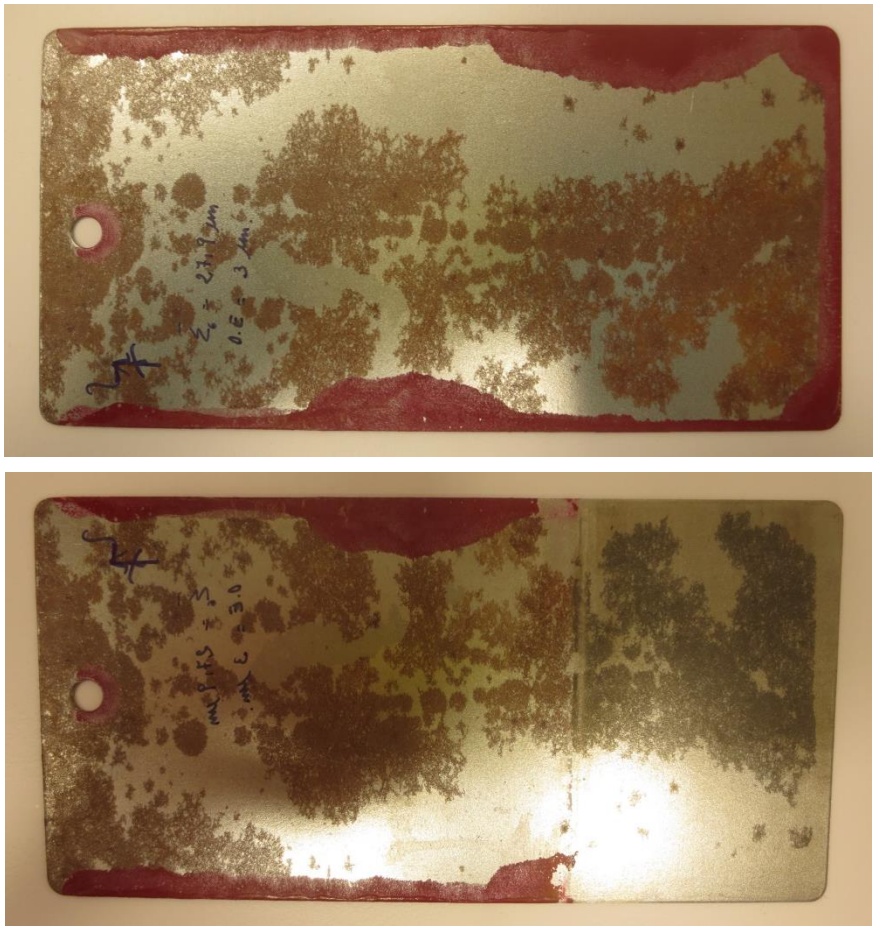


Figura 3-26 Estado original y final de la probeta 6.

3.2.6.7 Prueba 7

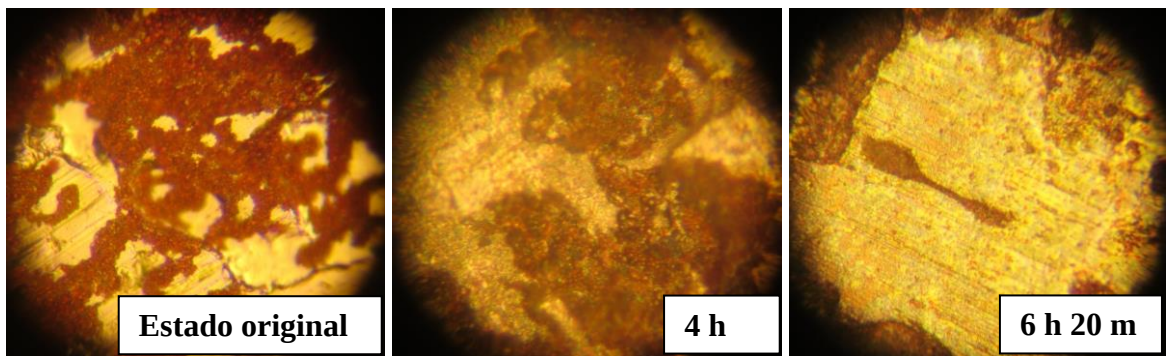


Figura 3-27 Avance de la electrolisis en la prueba 7.

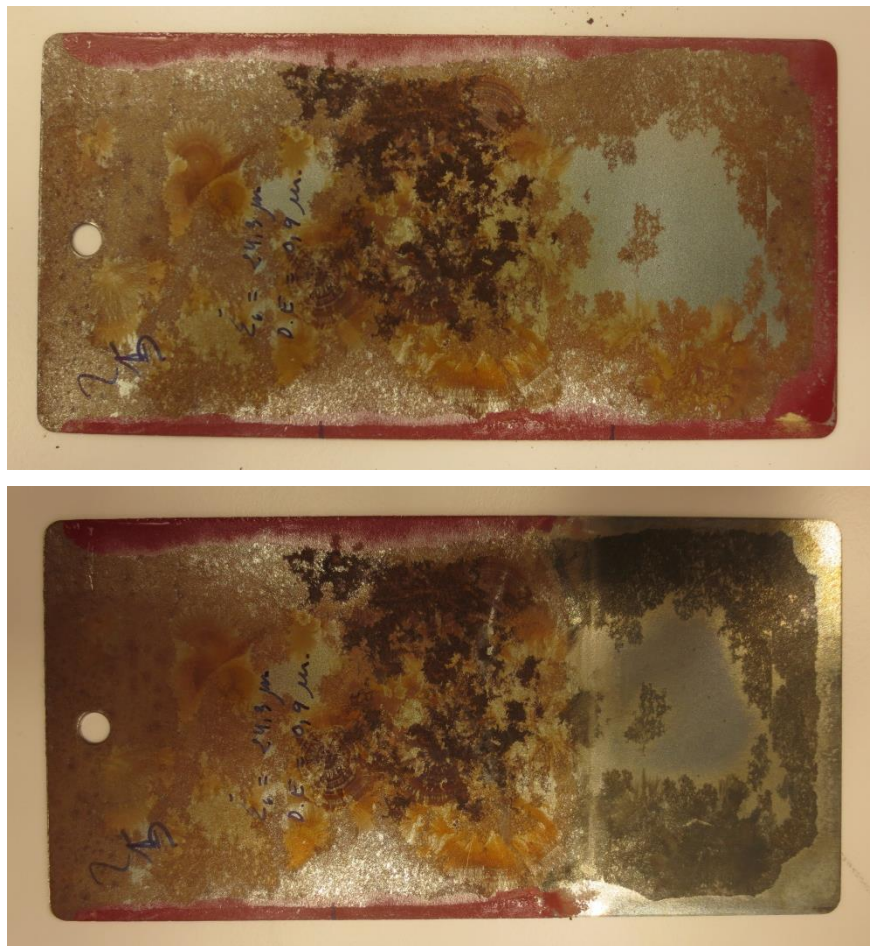


Figura 3-28 Estado original y final de la probeta 7.

3.2.6.8 Prueba 8

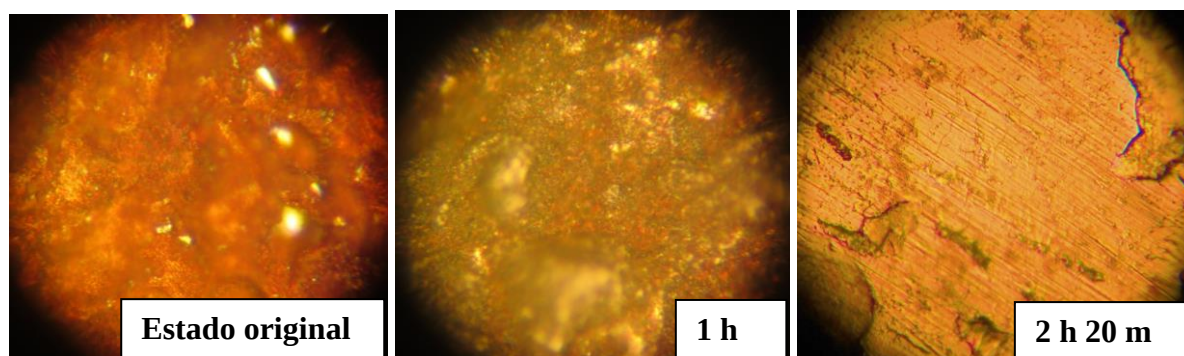


Figura 3-29 Avance de la electrolisis en la prueba 8.

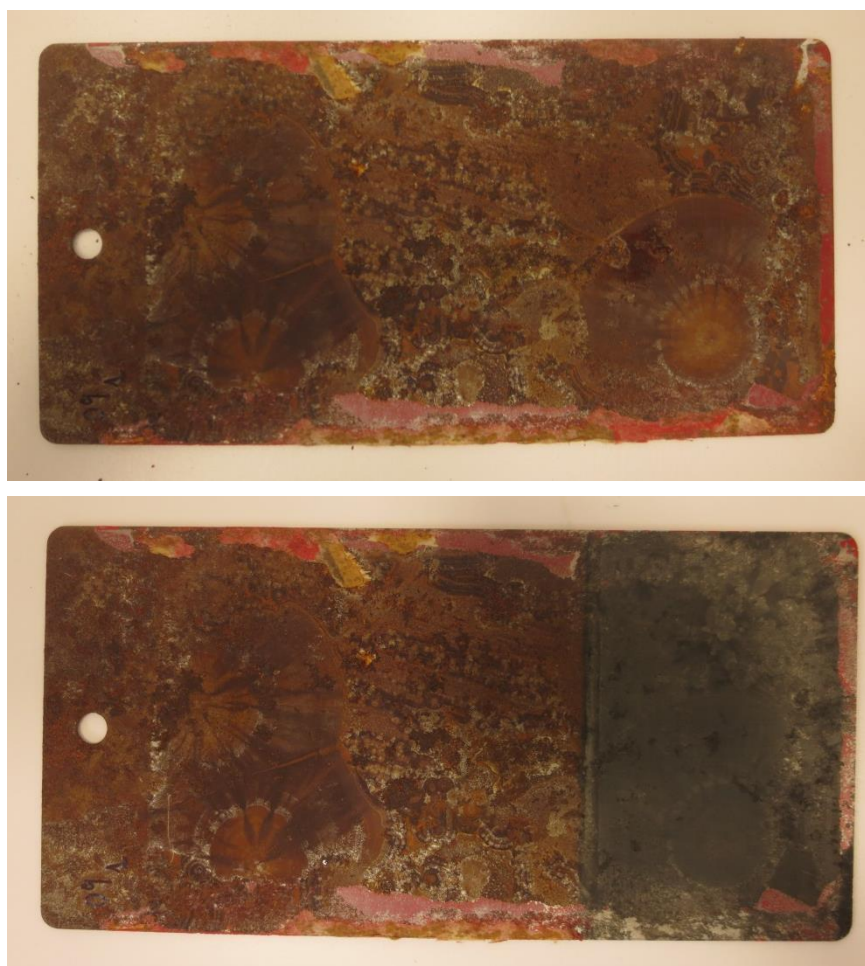


Figura 3-30 Estado original y final de la probeta 8.

3.2.6.9 Prueba 9

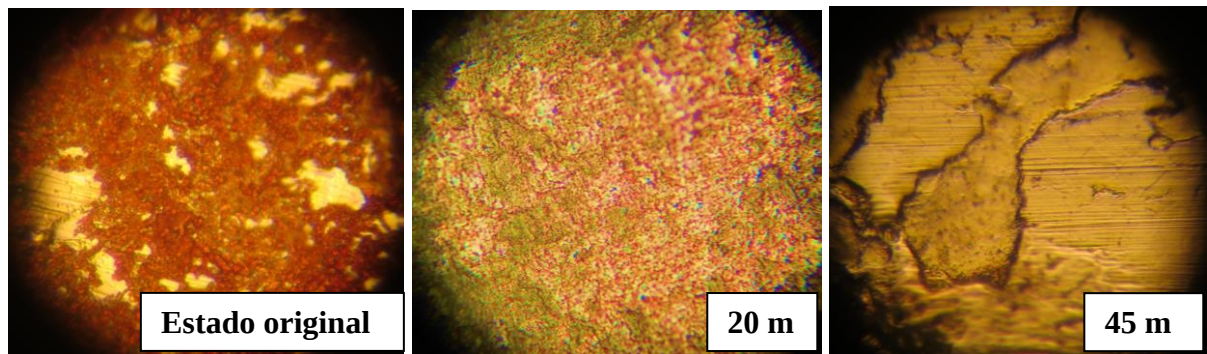


Figura 3-31 Avance de la electrolisis en la prueba 9.

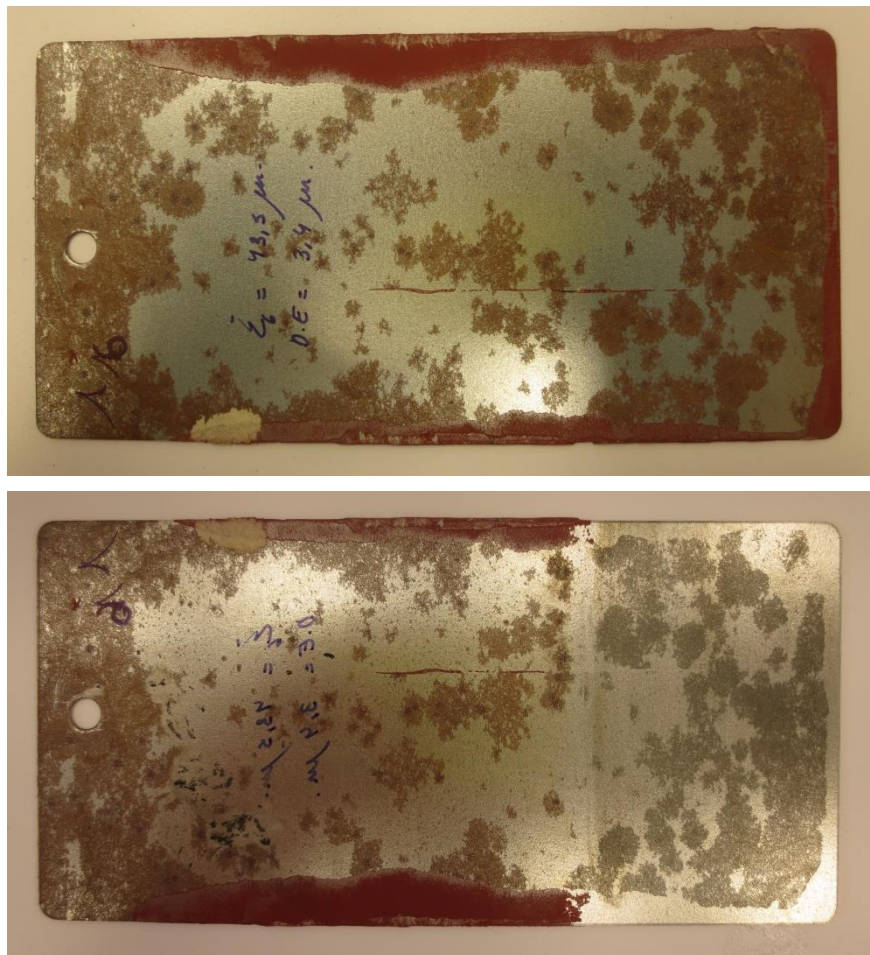


Figura 3-32 Estado original y final de la probeta 9.

3.2.6.10 Prueba 10

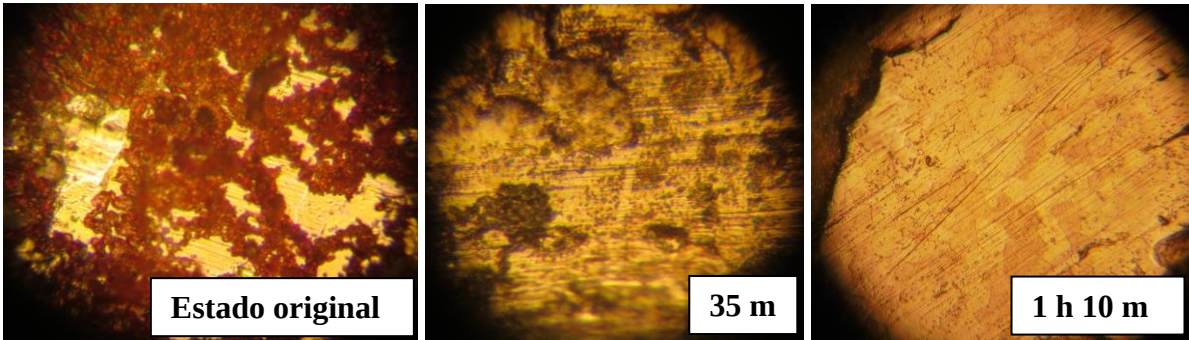


Figura 3-33 Avance de la electrolisis en la prueba 10.

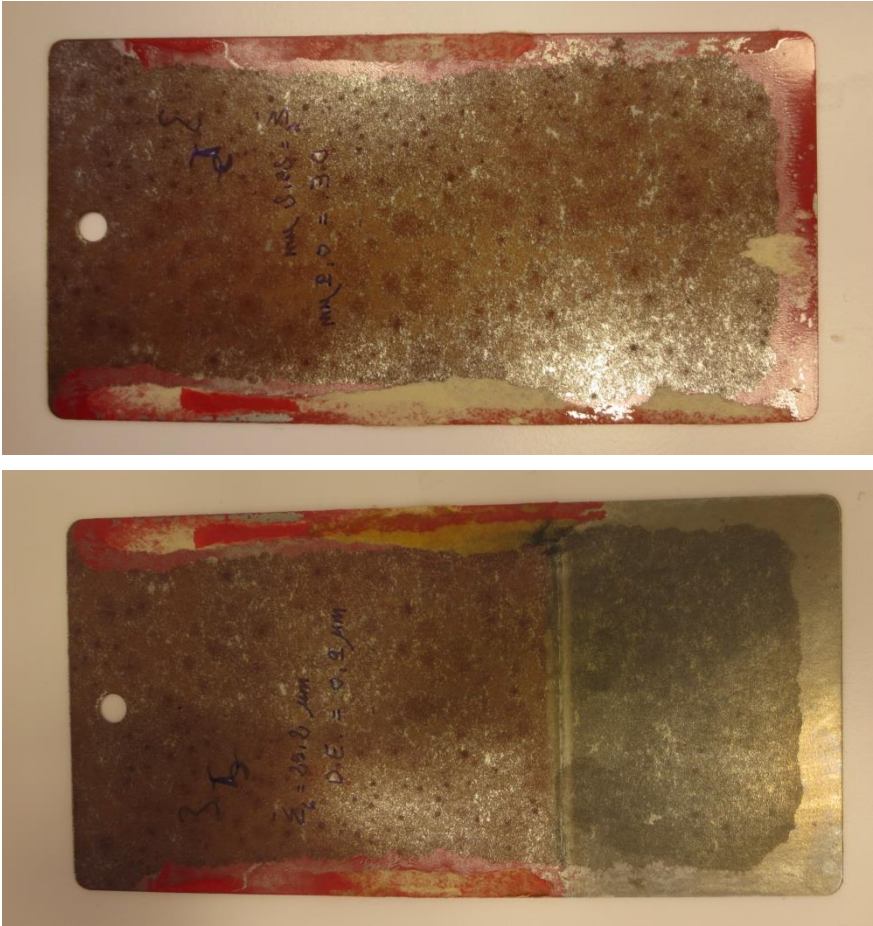


Figura 3-34 Estado original y final de la probeta 10.

3.2.6.11 Pieza 1. Gancho pelicano

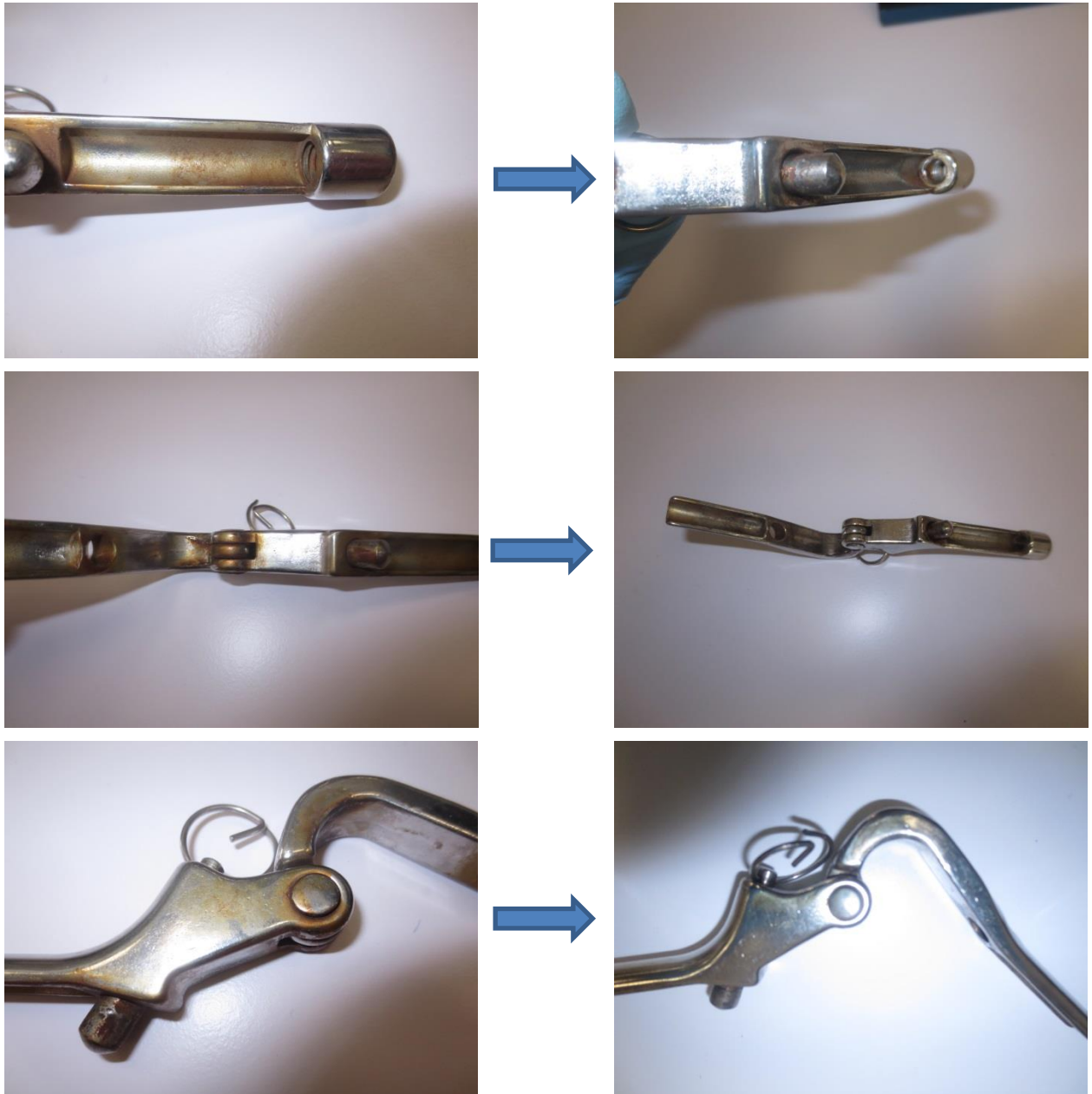


Figura 3-35 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 1 tras la electrolisis (gancho pelicano)

3.2.6.12 Pieza 2. Grillete giratorio

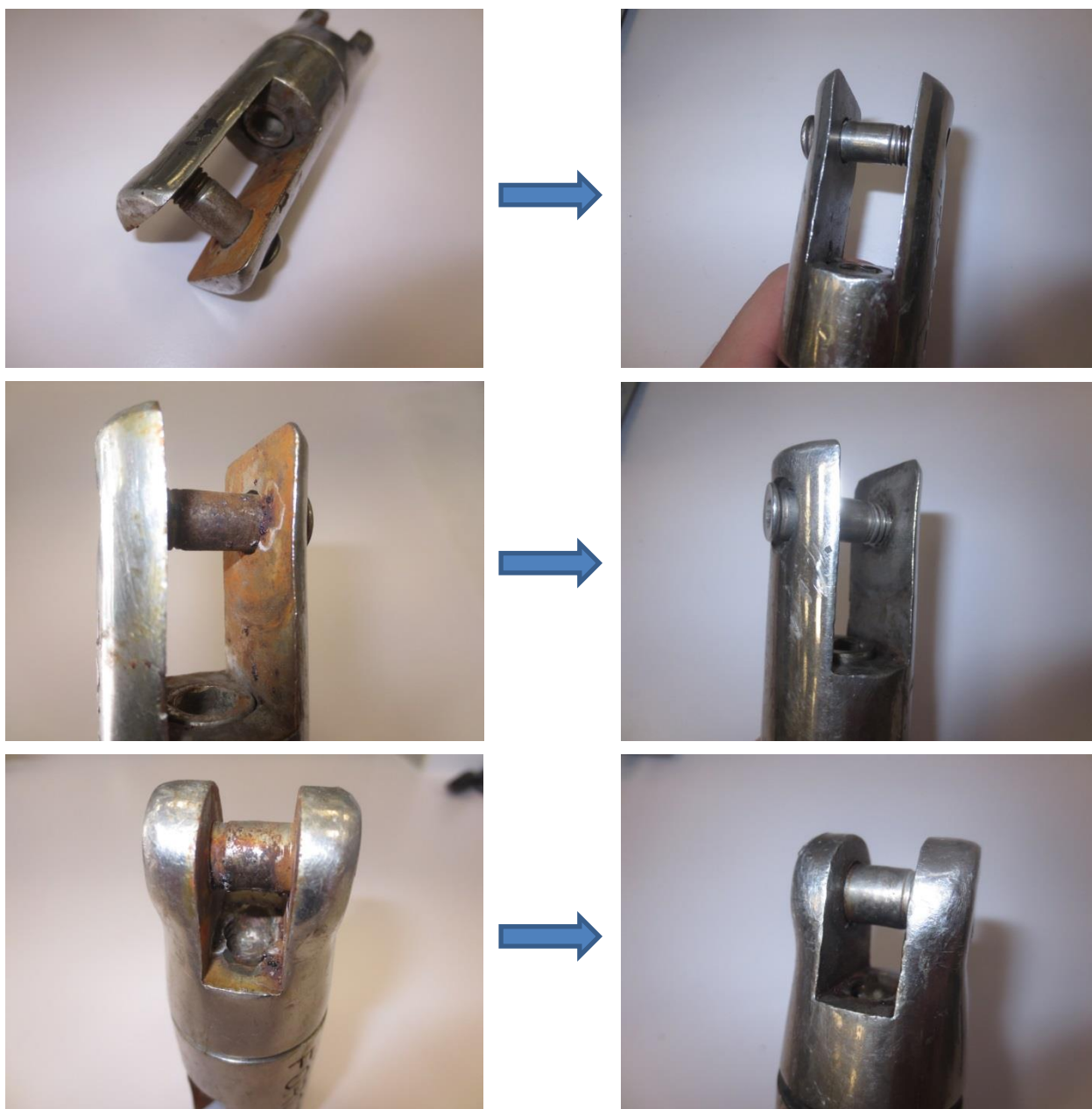


Figura 3-36 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 2 tras la electrolisis (grillete giratorio del ancla).

3.2.6.13 Pieza 3. Disparador balsa salvavidas

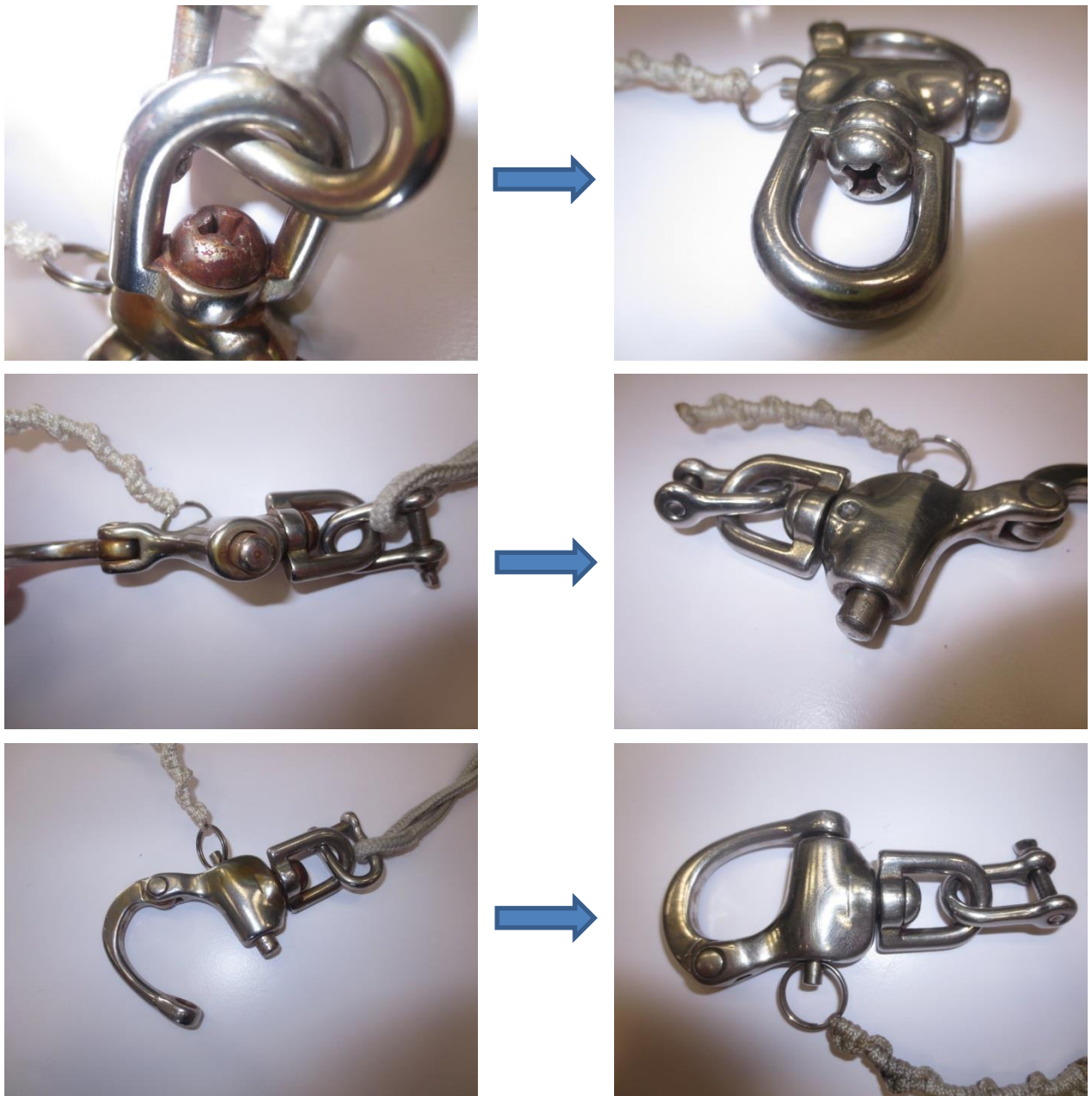


Figura 3-37 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 3 tras la electrolisis (Gancho disparador de la balsa salvavidas).

3.2.6.14 Pieza 4. Pasador

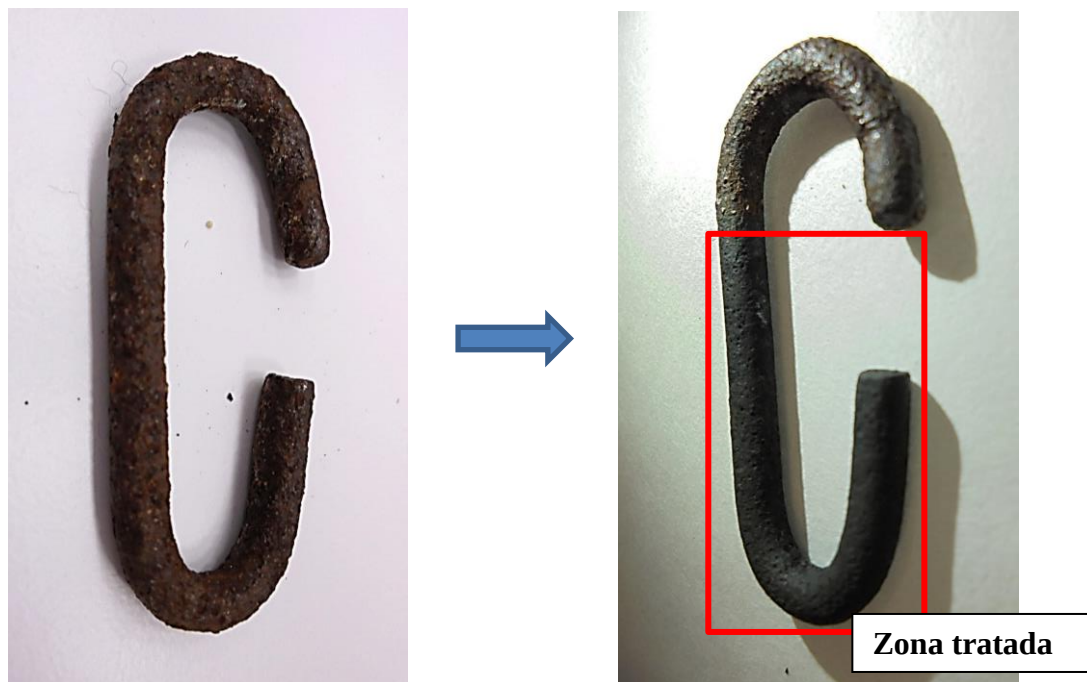


Figura 3-38 Estado original (izquierda) y final (derecha) pieza 4 tras electrolisis (Pasador).

3.3 Limpieza ultrasónica de metales

Aunque el objetivo del trabajo es comprobar la efectividad del procedimiento de limpieza electrolítico, se hace necesario comprobar el rendimiento y los resultados que se obtienen por otros métodos alternativos.

Dentro de la parte experimental del trabajo se llevaron a cabo varias pruebas de limpieza de metales por ultrasonidos con el objetivo de comparar los resultados obtenidos mediante esta técnica con los que se obtienen por electrolisis.

Se tomaron diversas imágenes tanto del montaje que se realizó como del estado en el que quedaron las probetas y piezas tras ser sometidas al tratamiento de limpieza por ultrasonidos. Además se anotó el tiempo total al que estuvieron sometidas cada una de las piezas y otros datos de interés.

Se tuvieron en cuenta varios factores para la realización de las pruebas como los que se enumeran a continuación:

- Máquina de ultrasonidos.
- Montaje.
- Disolución limpiadora.
- Probetas y piezas utilizadas.
- Pruebas realizadas.

3.3.1 Máquina de ultrasonidos

La máquina utilizada es un aparato de limpieza ultrasónica de la casa “Elma”, en concreto, la que se encuentra en el laboratorio es la “Elmasonic S 300”. Según el manual de usuario de la máquina,

ésta trabaja a una frecuencia ultrasónica de 37 kHz, tiene un consumo de energía total de 300 W, una potencia ultrasónica efectiva de 300 W y una potencia ultrasónica pico máxima de 1200 W.

La cuba de la máquina tiene un volumen útil de 20,6 L con unas dimensiones de 505x300x200 mm. (Ancho x fondo x alto) Su peso total es de 11 kg.

La máquina posee entre otras características las siguientes:

- Control electrónico de temperatura y tiempo.
- Sistema de transductores de alto rendimiento.
- Calentamiento seguro en seco.
- Desgasificación rápida.
- Auto-encendido por control de la temperatura.



Figura 3-39 Máquina de ultrasonidos Elmasonic S 300 utilizada en el laboratorio.

3.3.2 Montaje

Para llevar a la práctica las diferentes pruebas se ha procedido de la siguiente manera:

- Se llena la cuba con agua.
- Se comienza a calentar la misma hasta que el baño alcance una temperatura próxima a los 40° C. Para acelerar se pueden poner en marcha los ultrasonidos ya que elevan la temperatura del baño.
- Se produce la mezcla o disolución en la que se va a introducir la pieza a limpiar.
- Se introduce la disolución en un recipiente de plástico de forma que luego éste flote en la cuba llena de agua (baño “María”).
- Se introduce la pieza dentro de este recipiente de plástico.
- Se ponen en marcha los ultrasonidos hasta que la pieza se encuentre en el estado que se desee.

El motivo de por qué se introduce la pieza en un “baño María” en lugar de hacerlo sobre la propia cuba llena de la disolución limpiadora es por el elevado precio de cada uno de los productos utilizados y para no contaminar todo el baño tras cada limpieza.



Figura 3-40 Montaje para limpieza con ultrasonidos empleado en el laboratorio.



Figura 3-41 Una de las probetas siendo sometida a limpieza ultrasónica.

3.3.3 Disolución limpiadora

La disolución que ha sido empleada para eliminar la corrosión de las piezas de acero se compone de dos desengrasantes especiales para ser utilizados en técnicas con ultrasonidos y agua.



Figura 3-42 Desengrasantes utilizados en la disolución limpiadora (laboratorio).

Los desengrasantes reciben el nombre de “*Ultrasonic A*” y “*Ultrasonic 7*”. La disolución más idónea de ellos sería:

- 2,5 g de *Ultrasonic A*.
- 15 g de *Ultrasonic 7*.
- 1 L de agua (no es necesario que sea destilada).

3.3.4 Probetas y piezas utilizadas.

Las probetas han sido del mismo tipo que las utilizadas en la parte de limpieza electrolítica. En cuanto a las piezas reales, se ha cogido un tensor de acero inoxidable de las lanchas de instrucción que presentaba cierto grado de corrosión en algún punto de su superficie.



Figura 3-43 Tensor de las lanchas de instrucción utilizado para comprobar la limpieza por medio de ultrasonidos.

3.3.5 Pruebas realizadas

Se han llevado a cabo un total de tres pruebas usando esta técnica. Dos de ellas han sido con probetas y la restante con una pieza real de las lanchas de instrucción.

	ESTADO OXIDACIÓN	TIEMPO TOTAL	DÍA
PRUEBA 1	B	10 m	21 ENE
PRUEBA 2	B/C	38 m	23 ENE
TENSOR	A/B	1 h 15 m	08 FEB

Tabla 3-3 Experimentos de limpieza por ultrasonidos desarrollados en el laboratorio.

3.3.5.1 Prueba 1 ultrasonidos

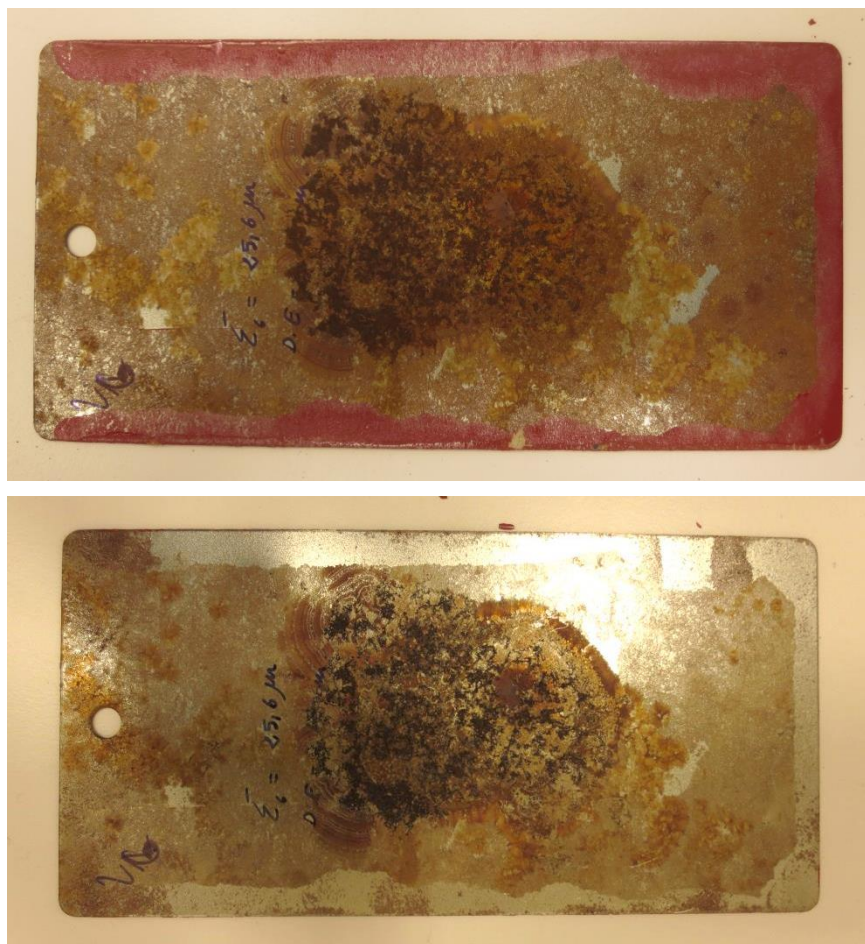


Figura 3-44 Estado original y final tras la limpieza con ultrasonidos

3.3.5.2 Prueba 2 ultrasonidos



Figura 3-45 Estado original y final tras limpieza con ultrasonidos.

3.3.5.3 Pieza 1 ultrasonidos. Tensor

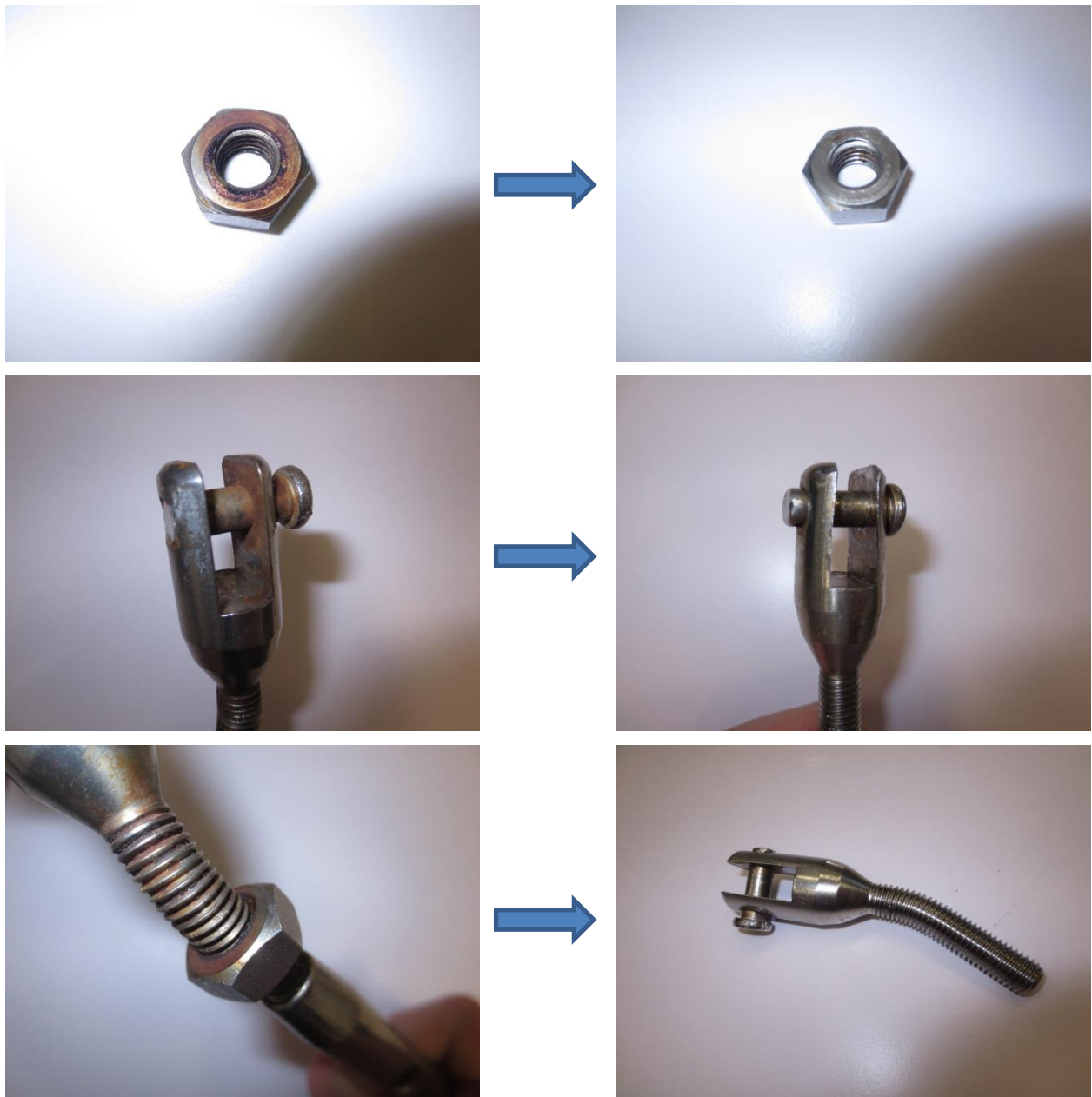


Figura 3-46 Estado original (izquierda) y final (derecha) del tensor tras la electrolisis.

3.4 Limpieza química de metales

Una vez puestos en práctica los métodos de limpieza de metales electrolíticos y ultrasónicos, se procedió a comprobar la efectividad que pueden ofrecer los métodos químicos de tipo convencional.

Dentro de este trabajo se han realizado varias pruebas de limpieza de metales por vía química para poder comparar posteriormente los resultados ofrecidos por unos métodos u otros.

Puesto que al final no se decidió por llevar a la práctica ninguno de los métodos clásicos de limpieza química vistos en el apartado “Estado del arte” (citados en el punto 2.2.2), se ha buscado una

alternativa más viable en cuanto a tiempo de proceso. Como ya se vió, algunos de estos métodos eran tediosos, con productos corrosivos y peligrosos y muy lentos. Cabe recordar que algunos de ellos necesitaban de varios días o incluso meses para llegar a estabilizar totalmente un objeto oxidado.

Por ello y por la falta de tiempo para poner en práctica alguno de estos métodos, se ha optado por utilizar un compuesto químico comercial de uso frecuente en la limpieza de metales en las Lanchas de instrucción.

Aunque el método de limpieza químico utilizado es extremadamente sencillo, a continuación se exponen varios aspectos a tener en cuenta:

- Producto desoxidante
- Forma de uso.
- Precauciones de seguridad.
- Probetas utilizadas.
- Pruebas realizadas.

3.4.1 Producto desoxidante.

El producto utilizado recibe el nombre de “*Minea Ferronet*”. Es un desincrustante líquido de carácter ácido, de elevado poder desoxidante, desengrasante y descalcificante [39].

El producto tiene una apariencia de líquido translucido, de olor característico y color rojizo anaranjado. Su principal componente es el ácido fosfórico en una concentración del 25% aproximadamente. Por esta razón su pH es de 0,75.



Figura 3-47 Recipiente de desoxidante “Ferronet” utilizado en el laboratorio.

3.4.1.1 Características y propiedades

Las características que se citan en la guía técnica del producto [39] son las siguientes:

- Elevado poder desincrustante de los residuos calcáreos.
- Eficaz como eliminador de óxido.
- Soluble totalmente en agua.

- Eficaz a cualquier temperatura, aunque su rendimiento aumenta al trabajar en caliente.
- No ataca a metales como hierro o cobre, pudiendo atacar débilmente metales ligeros como aluminio, zinc o estaño.

3.4.1.2 Empleo como desoxidante (eliminador de óxidos)

Se debe utilizar puro, aplicándose sobre la superficie del metal mediante brocha, esponja o pistola. Posteriormente se deja actuar un mínimo de 10 minutos y luego se aclara con agua desionizada. Se puede repetir la operación si existe una capa muy fuerte de óxido. No ataca al hierro ni a las superficies pintadas.

Si lo que se busca es la recuperación periódica de cubiertas en el sector náutico o naval, se debe emplear diluido al 25-50% en agua. Posteriormente se debe baldear para conseguir un buen aclarado.

3.4.2 Forma de uso

Como se ha visto, la forma de utilizar este producto químico es bastante sencilla; lo que se ha hecho en el laboratorio para comprobar sus propiedades limpiadoras es seguir las instrucciones que se recogen en la ficha técnica del producto.

El proceso se puede resumir en los siguientes pasos:

- Empapar un trapo o un papel con el agente desoxidante.
- Aplicarlo sobre la superficie del metal.
- Dejarlo secar un mínimo de 5-10 minutos.
- Aclarar los restos del componente con agua destilada.

3.4.3 Precauciones de seguridad

Como una gran parte de los productos químicos utilizados en la limpieza de diferentes superficies, éste desoxidante puede provocar algunos efectos adversos sobre quien lo manipula, por eso deben tomarse ciertas medidas de seguridad para evitar dichos efectos.

Entre algunos de los efectos que puede provocar su uso, destacan:

- Por inhalación: Tos, quemazón, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta, desmayos.
- Por ingestión: calambres abdominales, quemazón, confusión, dificultad respiratoria, dolor de garganta, debilidad, pérdida del conocimiento.
- Por contacto cutáneo: piel rojiza, sequedad, dolor, ampollas.
- Por contacto con los ojos: enrojecimiento, dolor, visión borrosa, inflamación del tejido ocular.

Por lo tanto sería útil tomar ciertas precauciones a la hora de manipular el agente químico para evitar cualquiera de estos incómodos y perjudiciales efectos. Ejemplos serían:

- Empleo de mascarilla filtrante.
- Empleo de guantes de protección contra productos químicos.
- Empleo de gafas de protección.

3.4.4 Probetas y piezas utilizadas

Las probetas utilizadas en los experimentos han sido las mismas que las empleadas en el método electroquímico y en el electrolítico (ver punto 3.2.5.1).

En cuanto a las piezas reales, se han tomado como muestras, dos piezas ofrecidas desde el núcleo de lanchas. Una presenta un estado de oxidación muy avanzado mientras que la otra presenta cloruros verdosos en su superficie.



Figura 3-48 Piezas de las lanchas de instrucción utilizadas en los experimentos de limpieza química en el laboratorio.

3.4.5 Pruebas realizadas

Se llevaron a cabo por tanto cuatro experimentos en el laboratorio para comprobar la capacidad limpiadora de este tipo de compuesto químico.

	ESTADO OXIDACIÓN	DÍA
PRUEBA 1	A/B	10 FEB
PRUEBA 2	B	10 FEB
PIEZA 1 (TOPE PUERTA)	B	20 FEB
PIEZA 2 (PASADOR)	C	20 FEB

Tabla 3-4 Pruebas realizadas en el laboratorio mediante la técnica de limpieza química.

3.4.5.1 Prueba 1



Figura 3-49 Estado original y final de la probeta tras el proceso de limpieza.

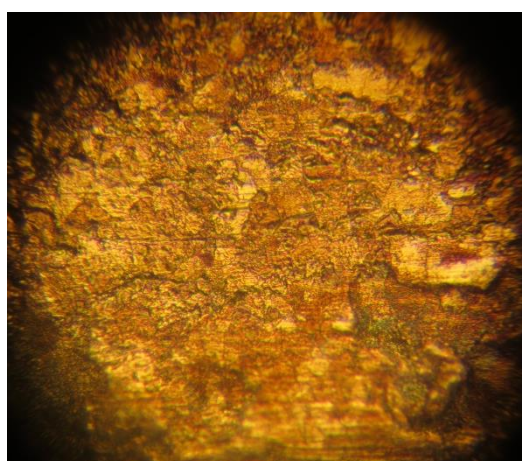


Figura 3-50 Micrografía en la que se aprecia el estado superficial de la probeta de acero 1 tras la limpieza química.

3.4.5.2 Prueba 2

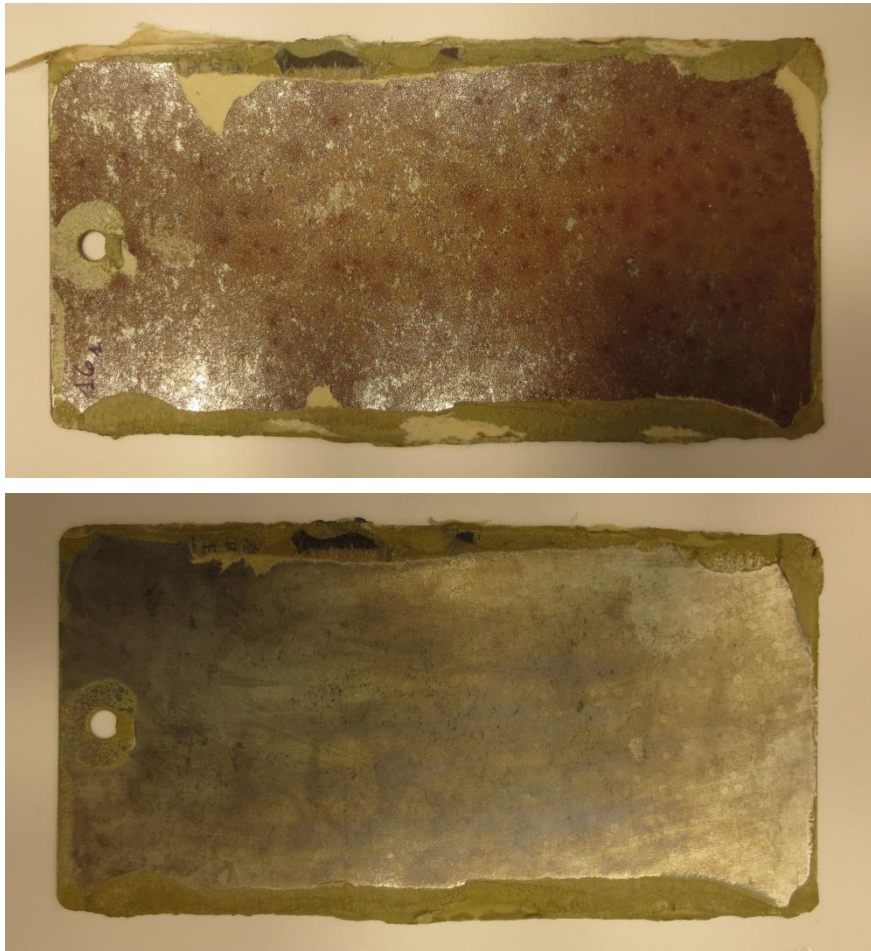


Figura 3-51 Estado original y final de la probeta tras el proceso de limpieza.

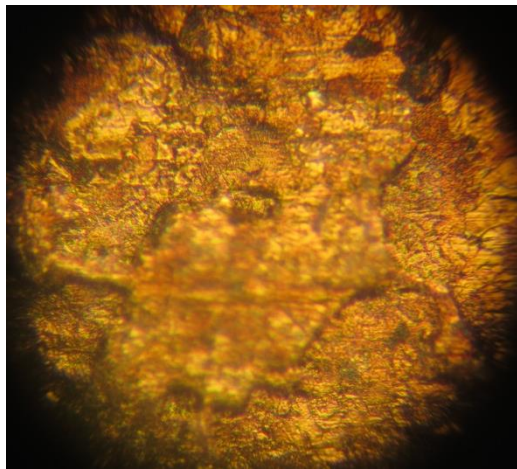


Figura 3-52 Micrografía en la que se muestra el estado superficial de la probeta de acero 2 tras la limpieza química.

3.4.5.3 Pieza 1. Tope puerta

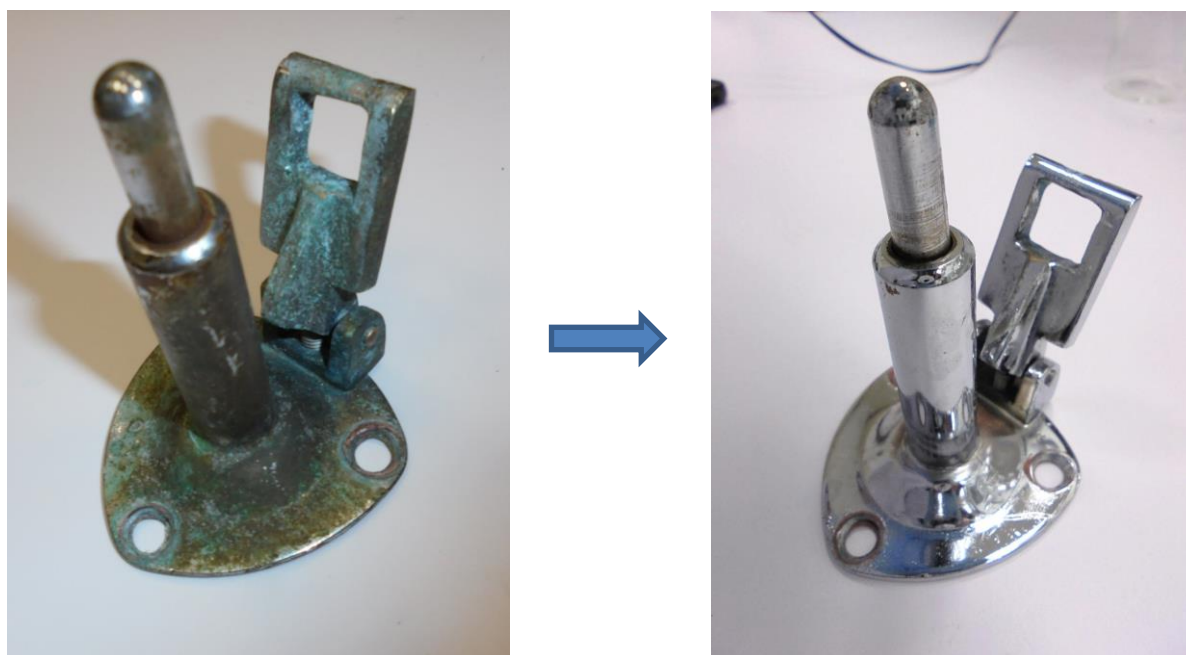


Figura 3-53 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 1 (tope puerta) tras la limpieza química.

3.4.5.4 Pieza 2. Pasador

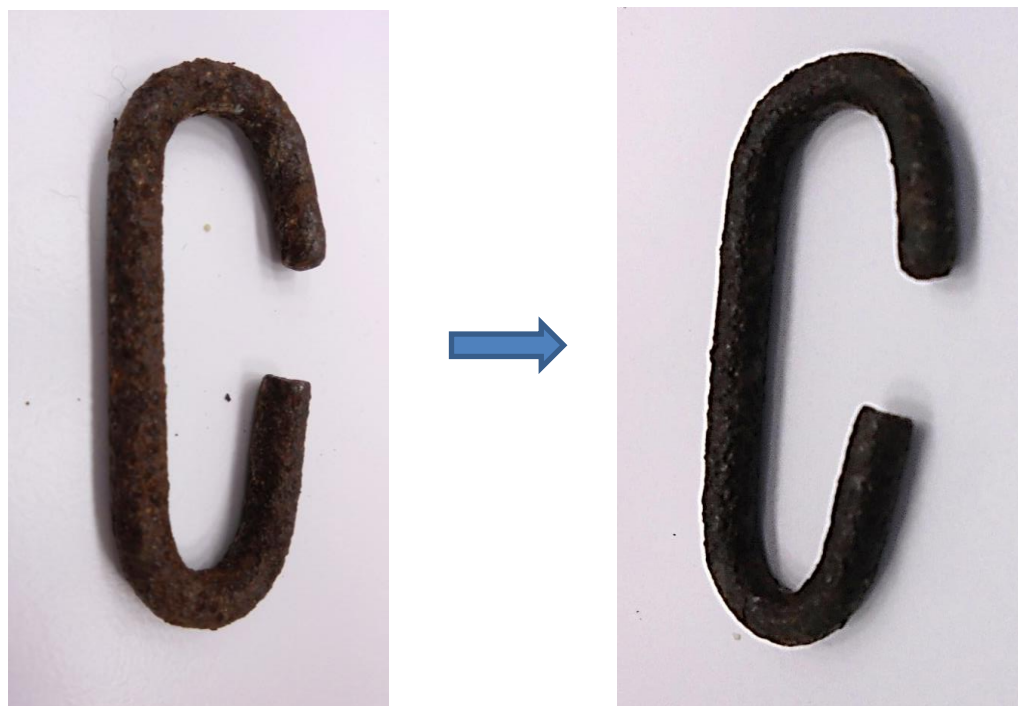


Figura 3-54 Estado original (izquierda) y final (derecha) de la pieza 2 (pasador) tras la limpieza química. Como se puede comprobar, no se aprecian cambios en su superficie.

4 RESULTADOS

4.1 Introducción

Como se expuso en el apartado anterior, se ha ensayado con diversas técnicas de limpieza de metales, con cada una de las cuales cabía pensar que se obtendrían resultados diferentes tanto en lo relativo a la duración del proceso como al acabado final obtenido. La finalidad de estos ensayos era comprobar las posibilidades que nos ofrece la técnica electrolítica como herramienta para la limpieza de piezas de acero oxidadas.

Se han realizado ensayos con las tres técnicas que se han considerado más oportunas para la limpieza de las superficies de acero: limpieza electroquímica, limpieza ultrasónica y limpieza química.

En la siguiente tabla, se puede ver de forma ilustrativa una comparación de los tres métodos de limpieza utilizados, viéndose en que campos tienen ventaja unos sobre los otros y en cuales no.

Para la comprensión de la tabla es necesario decir que:

- = ASPECTO POSITIVO (+).
- = ASPECTO INTERMEDIO.
- = ASPECTO NEGATIVO (-).

	LIMPIEZA ELECTROLÍTICA	LIMPIEZA ULTRASÓNICA	LIMPIEZA QUÍMICA
ACABADO	+		
PRECIO	+	-	
TIEMPO			+
SENCILLEZ			+
RESIDUOS	+	+	

Tabla 4-1 Comparativa de los métodos de limpieza utilizados en el laboratorio.

Decir que el punto “ACABADO” se considera como una media de los resultados obtenidos por cada tipo de limpieza en varios objetos con diferentes estados de corrosión inicial.

A continuación, se exponen los diferentes resultados que se han obtenido tras la puesta en práctica de estos métodos de limpieza.

4.2 Limpieza electrolítica

La valoración conjunta que se puede hacer tras la aplicación de esta técnica es del todo positiva. Los resultados obtenidos han sido buenos en general y podemos considerar este método como una alternativa totalmente viable para la limpieza de superficies metálicas.

Aquí se analizan los resultados obtenidos por medio de esta técnica, así como se valoran las ventajas e inconvenientes que se han podido observar en el laboratorio.

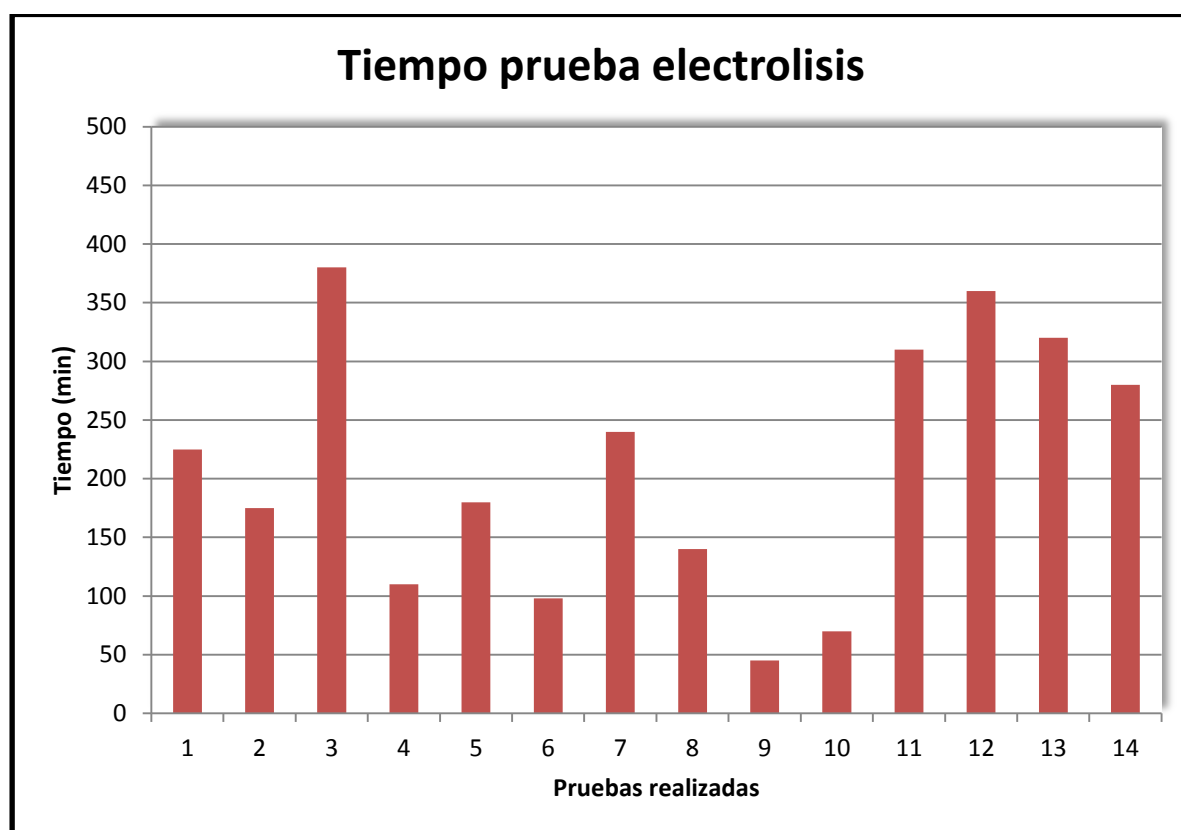


Figura 4-1 Gráfica que muestra la duración de las diferentes pruebas realizadas en el laboratorio mediante la técnica electrolítica.

Al hacer la media aritmética de los tiempos empleados en cada una de las pruebas realizadas por electrolisis se obtiene un tiempo promedio de 3 horas y 29 min.

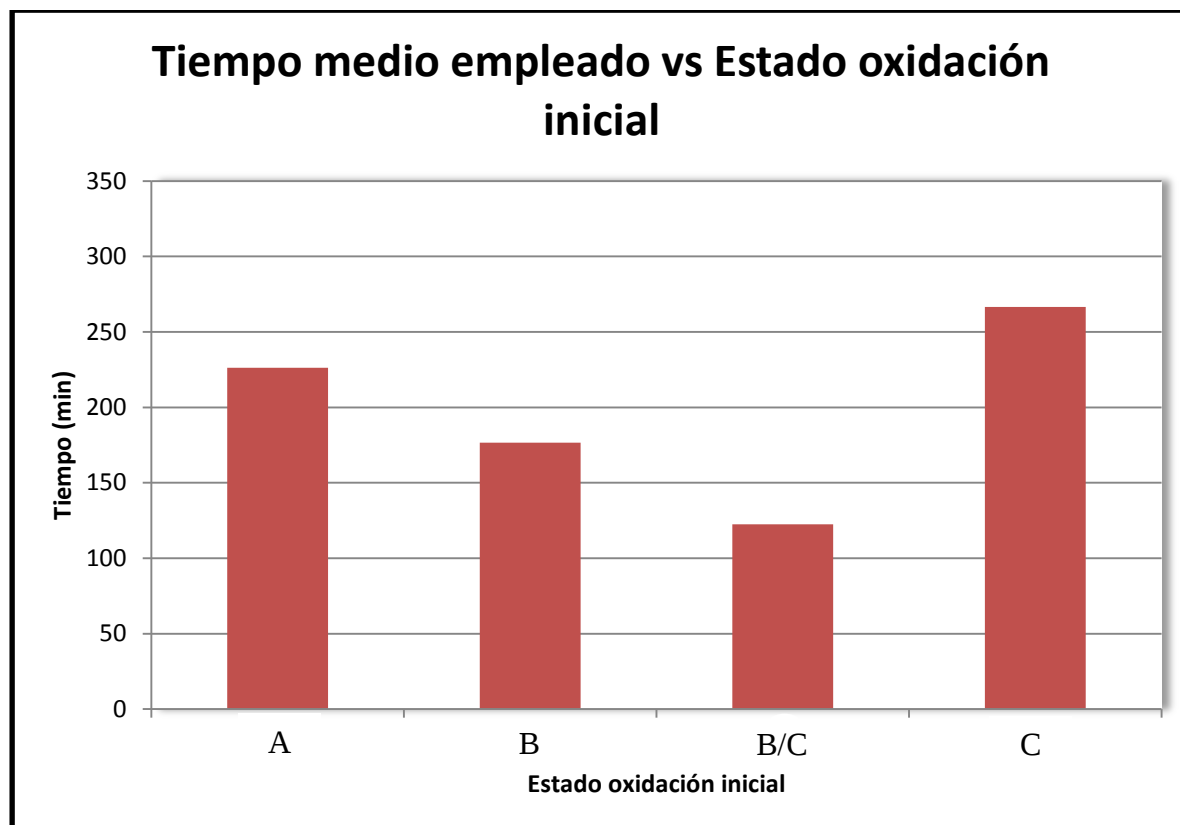


Figura 4-2 Gráfica que representa el tiempo medio empleado en las pruebas con respecto al estado de corrosión inicial de cada pieza.

4.2.1 Ventajas

Entre las ventajas que nos ofrece este método con respecto a otros, podemos concluir las siguientes:

- El procedimiento es barato.
- No se requieren demasiados conocimientos ni manos expertas.
- Se produce un gran ahorro de tiempo en la restauración.
- Con ellos se evita el uso de productos abrasivos que deterioren la superficie del metal.
- Gracias al fenómeno de reducción de los protones, se produce un desprendimiento de hidrógeno (en forma de burbujas) que es capaz por si mismo de limpiar la superficie del metal.
- No es necesario por tanto una limpieza previa de las piezas.
- Es efectivo en piezas con un estado de corrosión muy avanzado.
- No existe liberación de gases nocivos o irritantes.
- Gran resultado como decapante de pintura.

La limpieza electrolítica es, sin duda, uno de los procedimientos más baratos que podemos emplear puesto que los únicos gastos que se generan en cada experimento se derivan del electrolito utilizado, el electrodo empleado en el ánodo (grafito) y la corriente eléctrica usada en cada prueba. Un desglose de los precios de cada uno de estos elementos es el siguiente:

- Litro de agua desionizada: 1 € aprox.
- NaOH 1 Kg al 98 %: 2 € aprox.
- Lámina grafito (ánodo): 1,5 €/m aprox.
- Corriente eléctrica: 0,12 €/kWh

Como vemos, el precio total de la prueba es mínimo si lo comparamos con otros como puede valer una máquina de ultrasonidos o un compuesto químico específico.

Además, la limpieza electrolítica es un método sencillo, en el que no son necesarios unos conocimientos previos demasiado amplios.

El factor temporal en comparación con lo que ocurre en el método químico es muy importante. La restauración de una pieza por medio de la electrolisis es llevada a cabo, como ya se vio en la parte experimental, en cuestión de minutos o de pocas horas, variables dependiendo del estado de oxidación de la pieza y de la intensidad que se emplee. Sin embargo, por medio de un método tradicional, la estabilización de una pieza oxidada se efectuaría en días o incluso meses.

Al utilizarse un electrolito muy suave, en el que no hay presencia de productos abrasivos, tenemos como ventaja que la superficie del metal no sufre ningún deterioro adicional, fenómeno que si se produce en los métodos físico-químicos. Una limpieza exterior previa de las piezas a tratar tampoco es necesaria, ya que es el propio electrolito, y el desprendimiento de burbujas de hidrógeno durante la electrolisis quien se encarga de hacerla.

La liberación de gases irritantes o nocivos es inexistente en este método, cosa que si ocurre en otros métodos de tipo químico con agentes ácidos o básicos fuertes.

Una de las conclusiones positivas que se han podido extraer de esta técnica, aunque no era el objeto principal de este estudio, es que tiene una gran capacidad como decapante de pinturas sobre la superficie metálica. Esto se ha podido comprobar en el laboratorio puesto que las probetas utilizadas poseían en una de sus caras una capa de pintura utilizada en un trabajo anterior. La electrolisis era capaz de eliminar la pintura en pocos minutos, esto es en mucho menor tiempo que lo que tarde en reducir los óxidos.



Figura 4-3 Efecto decapante de la electrolisis en la parte anterior de varias de las probetas utilizadas en el laboratorio.



Figura 4-4 Decapado de pintura en una de las probetas utilizadas.

Por último cabe destacar, que aunque en otros métodos el estado de oxidación de una pieza es muy importante, puesto que muchos de ellos no son capaces de eliminar óxidos muy integrados en el sustrato metálico; la electrolisis si es capaz de hacerlo. El método es útil para objetos en los que el estado de corrosión es ya muy avanzado.

4.2.2 Desventajas

Como toda técnica, la limpieza electrolítica no sólo posee ventajas, también tiene algunos aspectos negativos que se han observado en la parte experimental como los que se relacionan a continuación:

- Ennegrecimiento de la superficie metálica. En ocasiones puede ser necesaria una limpieza posterior con un alcohol (que será siempre menos agresiva que una limpieza química).
- Duración de la limpieza.
- Utilización de la corriente eléctrica.

Como se puede comprobar en las imágenes tomadas en el laboratorio para cada una de las pruebas realizadas, el ennegrecimiento es uno de los factores a tener muy en cuenta a la hora de realizar la limpieza de un determinado objeto. Sin embargo, en piezas con óxidos recientes y no muy incrustados sobre el metal, se ha comprobado que este fenómeno no se llega a producir. Este factor tampoco puede ser considerado como un gran inconveniente o desventaja del método electroquímico, ya que con un posterior lavado con agua desionizada o alcohol, podríamos ya eliminar de forma sencilla la capa de grafito depositada sobre la superficie.

Si lo que premia es el aspecto estético por encima del funcional, se debe considerar que método utilizar, pero posiblemente éste no sea el método más aconsejable, puesto que por la presencia de grafito en el ánodo, el ennegrecimiento total o parcial de la pieza esta prácticamente asegurado.

La duración de una restauración por este método es corta si la comparamos con otros métodos de tipo químico convencional. Sin embargo, la limpieza por ultrasonidos puede llegar a ser en determinados casos mucho más veloz. Si bien es cierto que los resultados que se obtienen por ultrasonidos no siempre son los esperados.

Aunque ni la intensidad de corriente ni el voltaje utilizado en cada una de las pruebas es demasiado grande, debemos recordar que la cuba electrolítica no es más que un recipiente con un líquido al que se le conecta una fuente de energía eléctrica. Por ello mismo, ya se debe suponer que aunque el peligro que se entraña es pequeño, siempre existe.

4.3 Limpieza ultrasónica

Los resultados de las pruebas han sido buenos en un caso y peor de lo esperado en otros dos. Se ha comprobado por medio de la experimentación, que la limpieza ultrasónica es capaz de estabilizar de forma bastante aceptable óxidos recientes como los que se encontraban sobre la superficie del tensor de las lanchas de instrucción; pero no es capaz de eliminar productos de la corrosión de mucho tiempo, que se encuentren fuertemente incrustados en la superficie del metal (como era el caso de las probetas).

La limpieza ultrasónica es otra alternativa posible a utilizar para conseguir la estabilización de un objeto de acero u otro metal oxidado.

El objetivo de este trabajo no es la limpieza ultrasónica, y si lo es la electrolítica, por ello, lo único que se ha buscado es probar el funcionamiento de varios métodos diferentes, incluyendo el ultrasónico, para comprobar las ventajas y desventajas que ofrece la limpieza electrolítica respecto a éstos. Por esta razón, el número de experimentos llevados a cabo en la máquina de ultrasonidos ha sido mucho menor que por la técnica electrolítica. En concreto se ha realizado la limpieza de dos probetas y una pieza real de las lanchas.

Aún así, gracias a estos tres experimentos, se han podido obtener unas conclusiones sobre este tipo de limpieza, llegando a predecir cuales son los resultados que cabe esperar en futuras limpiezas, el tiempo necesario para las mismas, y que piezas son más o menos idóneas para ser estabilizadas mediante ultrasonidos.

A continuación se analizan ciertos aspectos positivos y negativos que se pueden concluir tras la realización de las pruebas en el laboratorio.

4.3.1 Ventajas

Entre los diferentes aspectos positivos vistos en el laboratorio que nos puede ofrecer esta técnica, destacan los siguientes:

- Método rápido y automatizado.
- Método sencillo.
- Método limpio que apenas produce residuos.
- Posibilidad de tratar varias piezas pequeñas de forma simultánea.
- Buenos resultados en determinadas superficies.

La limpieza ultrasónica es una técnica rápida si la comparamos con otras como es el caso de los métodos químicos convencionales o mismamente la recuperación electrolítica. Sin embargo, a pesar de ser más rápida, a igual estado de oxidación de una pieza y mismo tiempo de proceso, la recuperación electrolítica ofrece unos mejores resultados. La máquina de ultrasonidos ofrece además ciertas ventajas con respecto a otros métodos en lo que se refiere a automatización, ya que gracias a su temporizador, se puede dejar en funcionamiento durante un periodo de tiempo preestablecido tras el cual se apaga. La capacidad de seleccionar también la temperatura a la que se desee que esté el baño electrolítico, permite que la máquina funcione de forma casi independiente.

Como se puede comprobar, la limpieza electrolítica es un método bastante sencillo de poner en práctica. Las modernas máquinas permiten que el usuario sólo tenga que seleccionar tiempo y temperatura, preparar la disolución desoxidante y por último poner en marcha los ultrasonidos para que la pieza comience a limpiarse.

Como método es limpio y no produce prácticamente residuos. Al utilizar un recipiente al “baño María”, los residuos eliminados de la pieza no contaminan el agua con el se llena la cuba de la máquina. Por ello los residuos quedan inmersos en la disolución limpiadora presente en el recipiente y pueden ser guardados para ser entregados en un punto limpio.

Por su parte, la capacidad de la cuba de una de estas máquinas es bastante grande (de unos 20 L), por lo que es ideal para introducir varias piezas pequeñas al mismo tiempo y realizar una limpieza simultánea de las mismas, reduciendo así los tiempos de limpieza.

4.3.2 Desventajas

Como ocurre con la limpieza electrolítica, los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas nos permiten observar que todo lo que nos ofrece la limpieza ultrasónica no son sólo aspectos positivos. Por tanto, entre las desventajas de esta técnica que se han podido apreciar en el transcurso del trabajo destacan:

- Resultados no favorables en óxidos muy incrustados en el sustrato metálico.
- Utilización de la corriente eléctrica.
- Precio de los diferentes componentes.

Como ya se ha mencionado, los resultados que se han obtenido por medio de este método no han sido todo lo buenos que cabía esperar. Así como en la electrolisis, los resultados han sido positivos y muy parecidos en todas las piezas, tanto en las probetas como en las piezas reales de las lanchas de instrucción, en los ultrasonidos no ha sido así.

Se ha podido comprobar que los ultrasonidos son útiles y efectivos para eliminar óxidos y suciedad depositada en las piezas de forma muy reciente. Este es el caso de la pieza de las lanchas de instrucción (ver punto 3.3.5.3) limpiada por ultrasonidos, en la que se puede comprobar que el resultado si ha sido muy positivo.

Sin embargo, en las piezas en las que la corrosión es muy avanzada y el metal está ya muy deteriorado (ver puntos 3.3.5.1 y 3.3.5.2), como en las probetas que se han utilizado para comprobar esta técnica, los resultados no han sido favorables.

Se puede concluir por tanto, que la limpieza ultrasónica no es apta para la limpieza de cualquier tipo de superficie metálica, si no que es ideal para limpiar óxidos muy recientes.

Otra de las desventajas que se pueden destacar es que la máquina de ultrasonidos, al igual que la cuba electrolítica, está conectada a la corriente eléctrica por lo que aparte de ser un gasto adicional, esto supone ya por si mismo un riesgo.

Pero sin duda, el factor que hace que este método no sea tan bueno como en un principio parece serlo es el factor económico. Mientras que el precio que puede suponer una limpieza electrolítica es prácticamente mínimo, el de los ultrasonidos no lo es tanto. El precio de la máquina de ultrasonidos utilizada en el laboratorio supera los 1000 € y los recipientes con los productos limpiadores rondan los 20 € por botella. Como se puede comprobar, aunque el resultado en muchos casos sea excelente, el precio es bastante elevado.

4.4 Limpieza química

La limpieza química es otro método alternativo con el que se ha ensayado en este trabajo para comparar los resultados que ofrece esta técnica con respecto a la electrolítica.

Al igual que lo dicho en el análisis de resultados de la limpieza ultrasónica, el objetivo de este trabajo tampoco es indagar en la limpieza química. Lo que se ha buscado mediante unas pocas pruebas, es observar cuales son los resultados de una limpieza química con un producto utilizado de forma real en el sector naval, como es el caso de las Lanchas de instrucción.

No se ha puesto en práctica por tanto, ninguno de los métodos de limpieza química convencional expuestos en el estado del arte de este trabajo (ver punto 2.2.2) por la falta de tiempo y lo tediosos que

son muchos de ellos. Por ello se ha optado por usar un producto de acción rápida y resultados instantáneos como es el desoxidante *Ferronet*.

Los resultados obtenidos en tres de las cuatro pruebas han sido bastante positivos. Sin embargo en el pasador (3.4.5.4), no se ha producido ningún cambio significativo en su superficie. A continuación se mencionarán y explicarán algunas de las principales ventajas e inconvenientes observados en este tipo de limpieza.

4.4.1 Ventajas

Las ventajas de este tipo de limpieza son las siguientes:

- Buenos acabados.
- Rapidez en la limpieza.
- Sencillez.
- Producto barato.

Se ha comprobado que la limpieza con productos químicos comerciales como el desoxidante *Ferronet* (sus características pueden verse en el punto 3.4.1) proporcionan unos resultados muy buenos en cortos periodos de tiempo. La limpieza de una pieza de acero con bastante oxidación se produce en apenas 5 o 10 minutos, lo que supone que es el método de limpieza más rápido de los tres que se han puesto en práctica.

Los acabados que se consiguen (ver punto 3.4.5) son buenos en piezas con una oxidación ligera o moderada ya que el producto es capaz de eliminar los óxidos de una pieza de forma casi completa. Sin embargo, en piezas en las que el óxido ha degradado mucho la superficie del metal, los resultados observados son inexistentes.

Como método, es también el más sencillo de todos ellos, ya que la limpieza consiste únicamente en aplicar el desoxidante sobre la superficie oxidada, esperar a que seque y posteriormente proceder al lavado de la pieza con agua desionizada.

El producto utilizado es barato ya que su precio actual en el mercado ronda los 9 € por botella, permitiendo la limpieza de multitud de piezas y superficies por un bajo coste.

4.4.2 Desventajas

Vistas las ventajas, a continuación se citan algunos de los aspectos negativos de esta técnica de limpieza:

- Malos resultados en objetos muy corroídos.
- Provoca pérdida de brillo en la superficie metálica.
- Es un producto fuertemente ácido y corrosivo.
- Precauciones de seguridad.
- Malos resultados en cuerpos con huecos o morfología complicada.

Los resultados obtenidos en piezas con poco óxido son bastante buenos. Sin embargo, es necesario decir que este método no produce resultados tan buenos como lo hace la electrolisis en objetos que se encuentran totalmente corroídos. Ejemplo de esto último es lo ocurrido en la prueba de limpieza química del pasador (resultados de esta prueba en el punto 3.4.5.4), donde la apariencia final de la pieza es igual a como estaba antes de aplicársele el producto desoxidante.

La composición química del producto desoxidante utilizado se basa principalmente en el ácido fosfórico por lo que tiene un pH muy ácido. Esto hace que a la hora de realizar una limpieza, se deben de tener en cuenta una serie de precauciones de seguridad y consideraciones para la manipulación del producto (se pueden ver en el punto 3.4.3).

En cuanto al acabado que se obtiene, se puede decir que los óxidos son eliminados de la superficie de las piezas de forma casi completa con este producto. Sin embargo, debido a su carácter ácido su uso excesivo puede atacar la superficie y eliminar el brillo del metal. De hecho, en las probetas que se han tratado en el laboratorio (pruebas en los puntos 3.4.5.1 y 3.4.5.2) se puede observar que las zonas en donde se encontraba el óxido, tras el tratamiento, quedan una serie de manchas en las que se ha perdido el brillo del metal.

Cabe destacar también como punto negativo de la limpieza química, que los resultados, al contrario de lo que ocurre en superficies lisas, no son demasiado buenos en cuerpos con huecos o cavidades o donde la morfología del objeto es muy complicada y el líquido desoxidante no puede llegar a ellas para ser efectivo.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Durante el desarrollo de este trabajo se ha realizado un estudio detallado de las diferentes técnicas existentes para la limpieza de metales y se ha llevado a cabo una parte experimental que nos ha permitido poner en práctica todas ellas. Sobre todo se ha experimentado con la técnica electrolítica y se ha comparado con otras técnicas como son la química y la ultrasónica.

Las conclusiones a la finalización del trabajo han sido varias. Dentro de la parte experimental se ha podido comprobar las ventajas e inconvenientes de los tres métodos utilizados: el electrolítico, la limpieza por ultrasonidos y el químico.

Las conclusiones que se han obtenido desde un punto de vista general son las siguientes:

- El **método electroquímico** es un método de limpieza que ofrece unos buenos resultados en cualquier tipo de piezas de pequeño tamaño, en tiempos aceptables, sin generar prácticamente residuos y con un coste muy reducido. Según lo que se ha podido comprobar en la parte experimental, es el método idóneo y más efectivo para limpiar metales muy oxidados. Como inconveniente se puede decir que en ocasiones las piezas tratadas quedan de color negro debido al ánodo de grafito lo que implica un lavado posterior.
- El **método de limpieza por ultrasonidos** ofrece muy buenos resultados pero sólo en piezas de pequeño tamaño en las que el óxido es relativamente reciente. Además es un método fácil y con capacidad de automatización. Su principal inconveniente es el elevado precio de las máquinas y los productos limpiadores.
- El **método químico** también ofrece buenos resultados en piezas con una oxidación leve o moderada y es de fácil aplicación sobre superficies lisas. Sin embargo, no es efectivo en piezas con una corrosión muy severa o en piezas que tengan cuerpos huecos o de morfología complicada. Su mayor problema es que el producto químico utilizado es ácido y corrosivo, por lo que puede degradar mucho el metal con un uso excesivo del mismo. Además, su manipulación puede llegar a ser peligrosa.

Se ha podido comprobar que el método electrolítico es posible y ofrece muy buenos resultados para la limpieza de piezas de acero óxidadas, independientemente de su estado de oxidación. Al probarse el método en el laboratorio utilizando piezas reales de las lanchas de instrucción, se podría

considerar la implementación o la elaboración de cubas electrolíticas para la limpieza de pequeñas piezas de todo tipo. Es una alternativa totalmente viable para limpiar ciertos objetos en lugar de utilizar, como se viene haciendo hasta ahora, productos químicos corrosivos.

Tanto la electrolisis como la limpieza por ultrasonidos, al ser métodos en los que la pieza corroída se sumerge en una cuba, son mejores para piezas con morfología complicada. Por el contrario, la limpieza química es más adecuada para piezas grandes o superficies.

Aunque el método electrolítico es bueno, tampoco se pueden despreciar los otros existentes ya que cada uno cuenta con ciertas características, ventajas y desventajas, que los hacen ideales para tratar determinados objetos.

Se podría decir que los tres, son métodos complementarios dependiendo de la morfología y el tamaño de las piezas, ya que ninguno elimina a otro.

5.2 Líneas futuras

A continuación y para finalizar el TFG se proponen una serie de posibles líneas de trabajo futuras relacionadas con el tema que aquí se ha tratado, que serían interesantes de desarrollar y estudiar:

- Implementación de algún sistema de limpieza electrolítica automatizada.
- Mejora del rendimiento de la limpieza electrolítica considerando aspectos como los electrolitos empleados, electrodos, voltaje e intensidad, para reducir el tiempo de proceso.
- Limpieza electrolítica con otros electrolitos distintos al usado en este trabajo.
- Tratamiento posterior de las superficies, mediante pinturas anticorrosivas u otros métodos, una vez que hayan sido estabilizadas.
- Protección de superficies metálicas por galvanotecnia.
- Estudio de limpieza química de piezas corroídas por métodos químicos convencionales.
- Limpieza de piezas por métodos físicos.
- Limpieza de piezas en baños de ultrasonidos con otro tipo de productos.
- Limpieza de superficies por técnica Láser.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. España, Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos. Lucentum, vol. 4, pp. 185-190, 1985.
- [2] D. A. Recio, Proyecto restauración de vestigios de artillería: aspectos sobre la investigación y conservación de cañones con aleación de hierro de la ciudad de San Francisco de Campeche. Revista internacional de conservación, restauración y museología, 2013.
- [3] H. Kaesche, Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems. 2003.
- [4] F. C. Gómez de León, Manual básico de corrosión para ingenieros. 2006.
- [5] www.cianco.wordpress.com
- [6] G. H. Koch, Corrosion cost and preventive strategies in the United States. 2002.
- [7] S. Urréjola, Aplicación de la técnica de ruido electroquímico a los estudios de la corrosión. Tesis doctoral. Universidad de Vigo. 1999.
- [8] M. Pourbaix, Atlas of equilibria in aqueous solutions. NACE, 1974.
- [9] S. Lanchas, Evaluación del comportamiento de las pinturas mediante la técnica de ruido electroquímico. Tesis doctoral. Universidad de Vigo, 2012.
- [10] www.quimica.laguia2000.com.
- [11] J. M. Alonso, Metodología y técnicas de conservación de objetos arqueológicos de hierro. Tesis doctoral. Universidad de Granada, 1995.
- [12] M. A. Escampa-Abarca, Técnicas electroquímicas aplicadas a la conservación de un ancla del siglo XIX expuesta a la atmósfera marina en la ciudad de Campeche, México. Ediciones digitales, vol. 3.

- [13] Guía mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas. Parte 15.
- [14] H. Knight, Corrosion of iron. Monograph, London National Maritime Museum. pp. 53-50-55, 1982.
- [15] M. L. Almoraima, Extracción de cloruros de piezas arqueológicas metálicas recuperadas del fondo del mar. ph: boletín del instituto andaluz del patrimonio histórico, vol. 9, pp. 87-89, 2001.
- [16] N. A. North and C. Pearson, Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts, Studies in conservation, vol. 23, pp. 174-186, 1978.
- [17] N. A. North, Conservation of metals. Conservation of marine archaeological objects, 1987.
- [18] A. Scott, The restoration and preservation of objects at the British museum. Journal of the Royal Society of Arts, 1992.
- [19] A. Rinly and F. Schewiezer, Studies in conservation. 1981.
- [20] H. J. Plenderleith and A. E. Werner, The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair and restoration. Oxford University Press, 1971.
- [21] J. Ferrer, Preparación de superficies. 2008.
- [22] A.W. Momber, Y. C.Wong and E. Budidharma, Hidrodinamic profiling and grit blasting of low-carbon steel surfaces. Tribology International. 2002.
- [23] S. Barriuso, Modificación superficial de biomateriales metálicos (316 lvm y ti6al4v) mediante granallado, agua alta presión y laser peening: efecto en la microestructura, las propiedades mecánicas y la liberación de iones, 2014.
- [24] www.abrasivosymaquinaria.com/limpiezas-por-ultrasonidos
- [25] www.mefa-hi.com/ultrasonidos/preguntas-frecuentes
- [26] J. Barrio, Primeros resultados de la restauración mediante tecnología láser de metales arqueológicos. Ediciones digitales, vol. 3, 2011.
- [27] M. I. Folgado da Silveira, La práctica de la limpieza con láser en materiales metálicos: hierro, cobre y plata. 2013.
- [28] MINEA QUÍMICA S.L., Ficha técnica minea ferronet, 2010.