

## Estudio y estado de conservación de elementos metálicos de vidrieras de la Catedral de León<sup>(\*)</sup>

J. Peña-Poza\*, T. Palomar\*, M. García-Heras\*,\*\* y M.A. Villegas\*\*

### Resumen

En este trabajo se ha estudiado un conjunto de elementos metálicos de acero (barras de sujeción) y plomo (perfiles en H y de recibo a muros) procedentes de vidrieras de la Catedral de León. El principal objetivo consistió en evaluar el estado de conservación de estos materiales mediante el diagnóstico de los procesos de degradación y corrosión, con el fin de establecer los criterios más adecuados de conservación. Además, también se evaluó la resistencia mecánica de otros elementos metálicos utilizados en los acristalamientos exteriores instalados para proteger las vidrieras tras su restauración. Los materiales se estudiaron mediante microscopía óptica (MO), observación metalográfica, análisis químico por vía húmeda, microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX) y ensayos de tracción mecánica. Los resultados obtenidos sirvieron para establecer pautas de intervención en los trabajos de restauración, así como para determinar algunos aspectos tecnológicos del proceso de producción de los materiales.

### Palabras clave

Acero; Plomo; Degradación; Conservación; Vidrieras; Catedral de León.

## Study and conservation state of metallic elements of stained glass windows from the Cathedral of Leon

### Abstract

A sample set of metallic elements of steel (supporting rods) and lead (H-shaped comes and that used to fix other elements to walls) from stained glass windows of the Cathedral of Leon (Spain) has been studied in this paper. The main objective was to assess the state of conservation of these materials by diagnosing degradation and corrosion processes, in order to establish the most adequate conservation criteria. In addition, mechanical resistance of other metallic elements used in the external glazing system installed to protect stained glass windows after restoration was also evaluated. The materials were studied by optical microscopy (OM), metallographic examination, conventional wet chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), and mechanical drive tests. Resulting data were useful to establish intervention guidelines in restoration tasks, as well as to determine some technological aspects of the production process of materials.

### Keywords

Steel; Lead; Degradation; Conservation; Stained glass windows; Cathedral of León.

## 1. INTRODUCCIÓN

La Catedral de León conserva uno de los conjuntos más importantes de vidrieras históricas, no sólo del ámbito español sino también del ámbito europeo. Las vidrieras cubren la casi totalidad de los vanos del templo con una extensión cercana a los 1.800 m<sup>2</sup>. Los paneles más antiguos se fechan en el siglo XIII, aunque la mayoría de las vidrieras se realizaron en los siglos XIV y XV. Las últimas vidrieras originales

que se conservan en la catedral se instalaron en las capillas laterales del ábside hacia mediados del siglo XVI. En los siglos XVII y XVIII no hay constancia de ninguna restauración remarcable y no se realizaron vidrieras de nueva factura<sup>[1 y 2]</sup>.

Desde mediados del siglo XVIII, la Catedral de León comenzó a tener graves problemas estructurales hasta el punto de que parte de los muros de la nave central llegaron a derrumbarse. Esto hizo que a principios del siglo XIX el templo presentara un estado

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 5 de noviembre de 2009 y aceptado en su forma final el día 22 de enero de 2010.

\* Instituto de Historia. Centro de Ciencias Humanas y Sociales, CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid

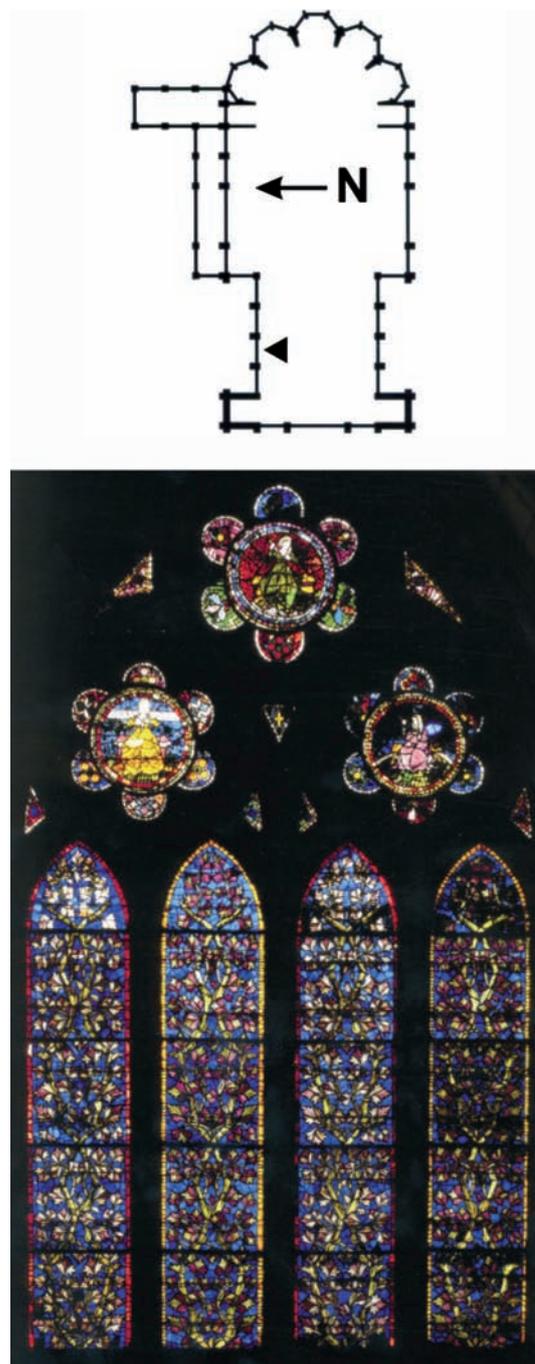
\*\* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM, CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

de ruina casi absoluto, lo que obligó al gobierno español a acometer, en 1858, un ambicioso programa de restauración del edificio, en el que también se incluyeron las vidrieras. Este programa acabó en 1901 y, desde entonces, las vidrieras no volvieron nunca a restaurarse<sup>[3]</sup>. Ha sido, sobre todo, en las últimas décadas del siglo XX, cuando las vidrieras han sufrido un mayor deterioro, al haber estado expuestas a un medioambiente muy contaminado, producido, principalmente, por el efecto sinérgico de una elevada humedad relativa y la presencia en el aire de gases contaminantes de características ácidas como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . Afortunadamente, la eliminación del tráfico rodado hace ya algunos años en los alrededores de la catedral, ha propiciado una disminución importante de los actuales niveles de contaminación.

Debido a los problemas de conservación originados por la elevada contaminación de finales del siglo XX, en 1993, se inició un programa integral de consolidación y restauración de las vidrieras, liderado por el *Taller de conservación de vidrieras de la Catedral de León* y con la financiación de la Junta de Castilla y León, que funcionó de manera intermitente hasta el año 2005. A partir del año 2006, los trabajos de restauración se vienen realizando dentro del *Proyecto Cultural Catedral de León (El sueño de la luz)*, que es fruto de un convenio entre la Junta de Castilla y León, el Cabildo de la Catedral y una entidad bancaria.

En general, tanto los estudios de carácter científico-tecnológico<sup>[4-6]</sup> como los de carácter iconográfico<sup>[1]</sup>, se han centrado en el vidrio como el material más importante de las vidrieras. Sin embargo, se ha prestado poca atención a otros elementos secundarios pero no menos importantes para la concepción de una vidriera, como pueden ser los elementos metálicos constituidos por barras de hierro y/o acero, que se emplean en los bastidores de sujeción de los paneles; o los perfiles de la red de emplomado, que se utilizan para engarzar los distintos fragmentos de vidrio y dar así consistencia a la composición iconográfica o geométrica<sup>[7 y 8]</sup>.

La investigación que se presenta en este trabajo se centra en el estudio de un conjunto de elementos metálicos de acero (barras de sujeción) y plomo (perfiles en H y de recibo a muros) procedentes de los trabajos de restauración emprendidos por el *Taller de conservación de vidrieras de la Catedral de León*, en las vidrieras n I, n II y n III, ventanas bajas del lado norte, en el año 2004 (Fig. 1). El principal objetivo consistió en evaluar el estado de conservación de estos elementos metálicos, para lo cual se llevó a cabo su caracterización arqueométrica y el diagnóstico de los procesos de degradación y corrosión que han tenido lugar en dichos materiales. Se evaluó, también, la resistencia mecánica de las pletinas de acero inoxidable utilizadas en la



**Figura 1.** Ubicación e imagen de la vidriera n II, vidriera baja del lado norte.

*Figure 1. Location and image of the stained glass window n II, low opening window from the North façade.*

sujeción del sistema de acristalamiento exterior instalado para la protección futura de las vidrieras. Esta investigación sirvió como soporte y asesoramiento científico, a los trabajos de restauración emprendidos por el taller mencionado, aportando pautas de intervención y estableciendo los criterios más adecuados en

las estrategias de conservación futura del importante conjunto de vidrieras que alberga la Catedral de León.

## 2. MATERIALES Y TÉCNICAS UTILIZADAS

### 2.1. Muestras seleccionadas

Para la realización de este estudio se seleccionaron dos barras de sujeción de acero y dos perfiles de la red de emplomado (Fig. 2). Las barras de sujeción de acero presentaron además sendos fragmentos de plomo en uno de sus extremos, los cuales se utilizaron probablemente para recibir las barras a la fábrica del muro. Cada barra lleva soldada una pieza de acero inoxidable que sirve para conectar la vidriera al acristalamiento exterior de protección instalado en la actualidad.

#### 2.1.1. Muestras de acero

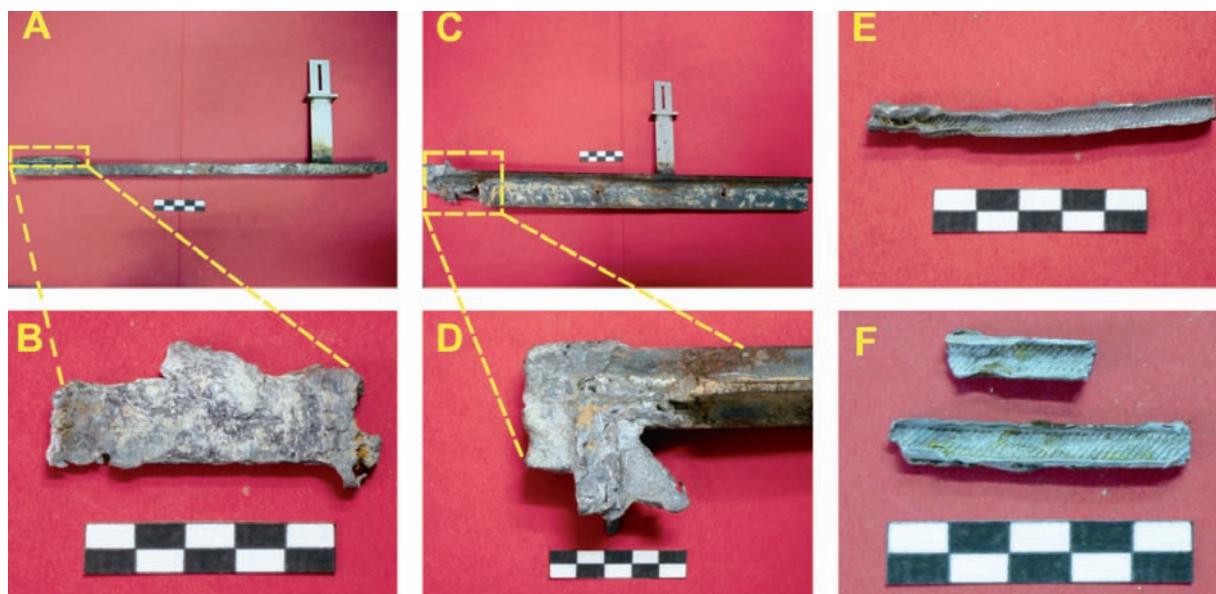
La Barra 1 es de sección rectangular y tiene unos 35 cm de longitud (Fig. 2 A)). Presentó una capa de

corrosión no homogénea y relativamente gruesa de tonalidades ocre-amarillenta, marrón y gris oscura. Según los restauradores, la pieza es, posiblemente, de época medieval y, por tanto, anterior a la restauración realizada a finales del siglo XIX.

La Barra 2 es de sección en T y tiene unos 37 cm de longitud (Fig. 2 C)). Presentó una capa de corrosión no homogénea de tonalidades amarillenta y marrón. Por toda la superficie se observaron restos de materiales pulverulentos que podrían proceder de la masilla utilizada para fijar los vidrios a la red de emplomado. Es una pieza que procede de la restauración de fines del siglo XIX, según el criterio de los restauradores.

#### 2.1.2. Muestras de plomo

Las muestras denominadas Plobar 1 y Plobar 2 (Figs. 2 B-D)) son muestras de plomo de recibo a la fábrica del muro y proceden de los extremos de las barras de acero 1 y 2, respectivamente. La muestra Plobar 1 aparece desprendida de la barra mientras que la muestra Plobar 2 permanece adherida a la barra



**Figura 2.** Fotografías de los materiales analizados. Escala en cm. A) Barra 1 de sujeción de acero con pletina de acero inoxidable soldada. B) Plomo de recibo a la fábrica del muro de la Barra 1. C) Barra 2 de sujeción de acero con pletina de acero inoxidable soldada. D) Plomo de recibo a la fábrica del muro de la Barra 2. E) Perfil de emplomado de sección en H, muestra Plomo 1. F) Perfil de emplomado de sección en H, muestra Plomo 2.

*Figure 2. Photographs of materials analyzed. Scale in cm. A) Supporting steel rod 1 with the stainless steel tool welded. B) Lead used to fix steel rod 1 to the wall. C) Supporting steel rod 2 with the stainless steel tool welded. D) Lead used to fix steel rod 2 to the wall. E) H-shaped lead came, sample Plomo 1. F) H-shaped lead came, sample Plomo 2.*

correspondiente. En ambos casos se trata de fragmentos de forma irregular que no mostraron signos evidentes de alteración, excepto una fina capa pulverulenta y blanquecina.

La muestra Plomo 1 es un perfil de emplomado de sección en H, con restos de soldadura de estaño en uno de sus extremos (Fig. 2 E)). La muestra Plomo 2 está compuesta por dos fragmentos de perfil de emplomado de sección en H (Fig. 2 F)). Ambas muestras presentaron una fina capa superficial blanquecina, más abundante en la muestra Plomo 2, cuyos fragmentos se cree que han estado cubiertos con masilla y, por tanto, no expuestos al ambiente. Según los restauradores, las muestras Plomo 1 y Plomo 2 proceden de la restauración de finales del siglo XIX.

### 2.1.3. Otras muestras

Las muestras denominadas Cosbar 1 y Cosbar 2 se obtuvieron por raspado de la superficie alterada de las barras de acero 1 y 2, respectivamente, para estudiar las fases cristalinas de la capa de corrosión mediante difracción de rayos X. Finalmente, mediante corte, se obtuvo un conjunto compuesto por un fragmento de cada barra de acero y su correspondiente pletina de acero inoxidable soldada. Este conjunto se sometió a ensayos de resistencia mecánica, para conocer su comportamiento en cuanto a la carga que podría soportar el sistema de acristalamiento protector y estudiar bajo qué condiciones se desprendería la soldadura o se rompería la pieza de acero inoxidable y/o la barra de acero. Para realizar los ensayos fue necesario fabricar y mecanizar un útil en acero inoxidable que se acoplara adecuadamente a cada uno de los conjuntos, de modo que la tensión de la tracción se ejerciera en la dirección correcta.

## 2.2. Técnicas utilizadas

Las muestras seleccionadas se estudiaron con las siguientes técnicas: microscopía óptica (MO), análisis metalográfico, análisis químico por vía húmeda, microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX) y ensayos de tracción mecánica.

Las observaciones de MO se realizaron con un microscopio óptico convencional de luz reflejada, Olympus modelo DP-11. El análisis metalográfico se realizó en las muestras de acero. Para ello, se cortó un fragmento de cada una de las barras de sujeción, se embutió en resina y se pulió. La estructura cristalina

se reveló con Nital al 2 % (disolución de 98 % en volumen de etanol y 2 % en volumen de ácido nítrico concentrado). Las observaciones metalográficas se efectuaron con un microscopio metalográfico Olympus modelo PME3, tanto con las muestras embutidas tal como se obtuvieron por pulido, como con las muestras embutidas y tratadas con Nital para resaltar y estudiar su estructura cristalina.

El análisis químico cuantitativo por vía húmeda se llevó a cabo en las dos muestras de acero y en las dos muestras de plomo asociadas a las barras de acero. Los perfiles de emplomado de las muestras Plomo 1 y Plomo 2 no se analizaron debido a la pequeña cantidad de muestra disponible, que no permitió la obtención de viruta suficiente para poder llevar a cabo el análisis.

En las muestras de acero, los contenidos de carbono y de azufre se determinaron por absorción infrarroja mediante combustión, con un equipo Leco modelo CS-244. El silicio y el fósforo se determinaron por colorimetría con un espectrofotómetro visible-infrarrojo próximo (VIS/NIR), Pye Unicam modelo 8670. El contenido de manganeso se determinó por espectrometría de absorción atómica con un equipo Varian, modelo 220/FS. El contenido de hierro se dedujo por diferencia a partir de las concentraciones determinadas cuantitativamente para los elementos mencionados. En las muestras de plomo se determinaron los elementos antimonio, estaño, hierro y calcio. Estas determinaciones se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica con el mismo equipo. Como en el caso del hierro, el contenido de plomo se dedujo por diferencia a partir de las concentraciones determinadas cuantitativamente para estos cuatro elementos. Con anterioridad, las muestras de plomo se analizaron en sólido semicuantitativamente por fluorescencia de rayos X (FRX), para decidir qué elementos debían cuantificarse por vía húmeda. Se utilizó un espectrómetro Philips modelo PW-1404 de FRX por dispersión de longitudes de onda, equipado con un tubo de rodio.

Para la observación mediante MEB, los fragmentos de las muestras seleccionadas se embutieron en resina y se pulieron en su sección transversal con el fin de poder estudiar, tanto la microestructura de la parte interna del metal, como su posible costra de corrosión. Previamente, las muestras fueron recubiertas con carbono como medio conductor. Se utilizó un equipo Jeol, modelo JXA-840, con tensión de aceleración de 15 kV. Los microanálisis por EDX se realizaron con un espectrómetro Rontec, con detector de silicio (litio), acoplado al MEB.

Los análisis mediante DRX se efectuaron con un equipo Siemens modelo D-5000, utilizando la radiación  $K\alpha$  del cobre (1,54056 Å), bajo condiciones de

trabajo de 40 kV y 30 mA. Los difractogramas se registraron entre  $2\theta = 10-80^\circ$ .

Por último, los ensayos de tracción mecánica se realizaron en una máquina de ensayos electromecánicos Minitest modelo EM2/100/FR, de 100 kN de capacidad. Los ensayos se llevaron a cabo a velocidades de 0,5-1 mm/min.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

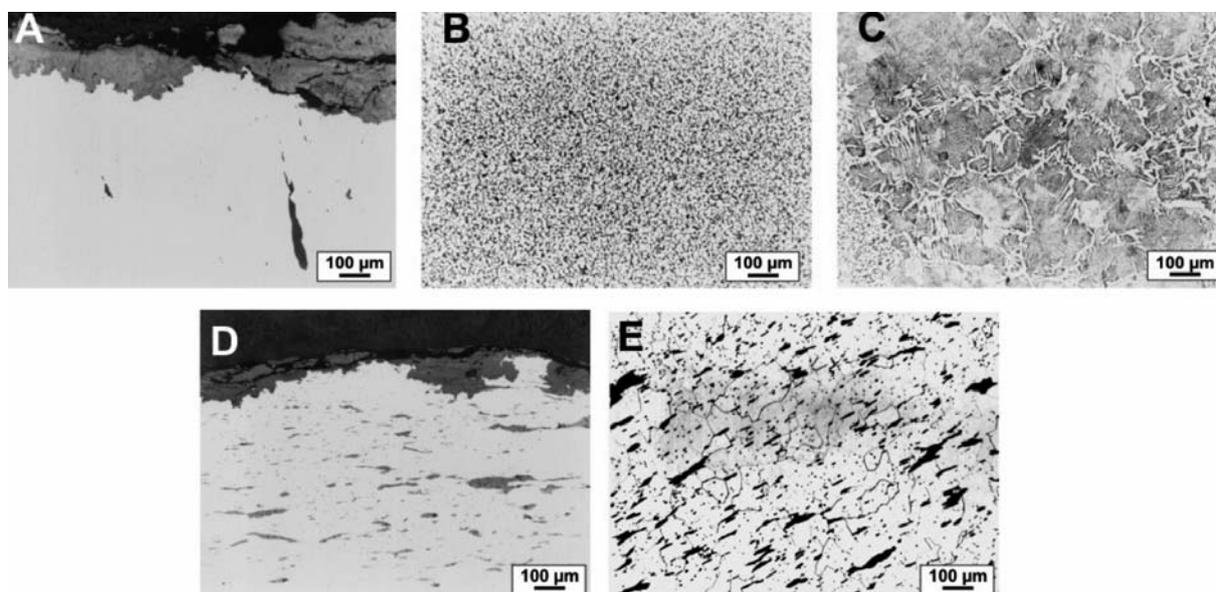
#### 3.1. Muestras de acero

##### 3.1.1. Análisis metalográfico

En la figura 3 A) se puede observar el borde del fragmento pulido de la muestra Barra 1. Toda la superficie presentó una capa continua y generalizada de productos de corrosión de hasta 250  $\mu\text{m}$  de espesor máximo y unos 150  $\mu\text{m}$  de espesor medio. La parte interna del metal apenas mostró inclusiones de naturaleza no metálica, como restos de escoria u otras impurezas. La imagen de la figura 3 B) corresponde a la muestra tratada con Nital. En ella, se observa una

estructura general de tipo ferrita/perlita de grano fino. La fase ferrítica aparece en las zonas claras con formas alargadas, mientras que la fase perlítica se muestra en las zonas más oscuras y está constituida por estructuras laminares de muy pequeño tamaño. La estructura ferrita/perlita se asocia al contenido de carbono del acero. También, se identificaron algunas áreas segregadas de estructura de Widmanstätten (Fig. 3 C)), en la que la fase ferrítica se ha expandido como consecuencia de un enfriamiento brusco del material. Este tipo de estructuras también se han identificado en barras de sujeción de vidrieras de la catedral de Sevilla de fines del siglo XV<sup>[7]</sup>. Estos datos permiten deducir que podría tratarse de un acero puldado o trabajado en caliente a golpes de forja. Este proceso produce un buen refinado del acero y una mejora importante de su resistencia<sup>[9]</sup>.

La Fig. 3 D) presenta el borde del fragmento pulido de la muestra Barra 2. Al igual que en la muestra anterior, en toda la superficie se observó una capa generalizada de productos de corrosión aunque, en este caso, el espesor era menor: unos 160  $\mu\text{m}$  de espesor máximo y alrededor de 60  $\mu\text{m}$  de espesor medio. Por el contrario, en esta muestra se apreció gran profusión de inclusiones no metálicas de morfología alargada y paralelas a la superficie. En la muestra tratada



**Figura 3.** Micrografías metalográficas de las barras de sujeción de acero. A) Sección transversal y capa de corrosión de la Barra 1. B) Estructura interna de la Barra 1 (atacada con Nital). C) Áreas segregadas de estructura de Widmanstätten en la Barra 1 (atacada con Nital). D) Sección transversal y capa de corrosión de la Barra 2. E) Estructura interna de la Barra 2 (atacada con Nital).

*Figure 3. Metallographic micrographs from supporting steel rods. A) Cross section and corrosion layer of sample Barra 1. B) Internal structure of sample Barra 1 (attacked with Nital). C) Segregated areas of Widmanstätten structure in sample Barra 1 (attacked with Nital). D) Cross section and corrosion layer of sample Barra 2. E) Internal structure of sample Barra 2 (attacked with Nital).*

con Nital (Fig. 3 E)), se observó una estructura generalizada de tipo ferrítico con áreas más escasas de estructura perlítica, y una alineación de las inclusiones, lo que permite deducir que, también, podría tratarse de un acero pudelado forjado en caliente. Se observa una calidad peor que la del acero de la Barra 1, como indica la abundante densidad de inclusiones no metálicas.

### 3.1.2. Análisis químico

La tabla I muestra los resultados del análisis químico por vía húmeda de las barras de acero. La Barra 1 presentó una composición química muy equilibrada que se corresponde con un acero de bajo contenido de carbono. Los contenidos de silicio y de fósforo indicaron que se trata de un acero al carbono bastante puro y con pocas inclusiones de escoria, como demostró la observación metalográfica. El contenido de manganeso se mostró en el orden de magnitud esperado para un acero al carbono de este tipo, aunque algo bajo en comparación con otros aceros al carbono, en los que es frecuente la presencia de manganeso en mayores porcentajes.

En cuanto a la muestra Barra 2, se trata, también, de un acero al carbono en el que se determinó un contenido muy bajo de este elemento. La proporción de manganeso puede estimarse como normal para un acero de este tipo. Sin embargo, los contenidos de silicio y de fósforo fueron muy elevados. Probablemente, estos elementos provienen de las abundantes inclusiones de escoria que presentó la muestra, como se puso de manifiesto en la observación metalográfica. El contenido que se determinó

**Tabla I.** Resultados del análisis químico por vía húmeda de las barras de sujeción de acero (% en peso)

*Table I.* Results of the wet chemical analysis of the steel supporting rods (wt. %)

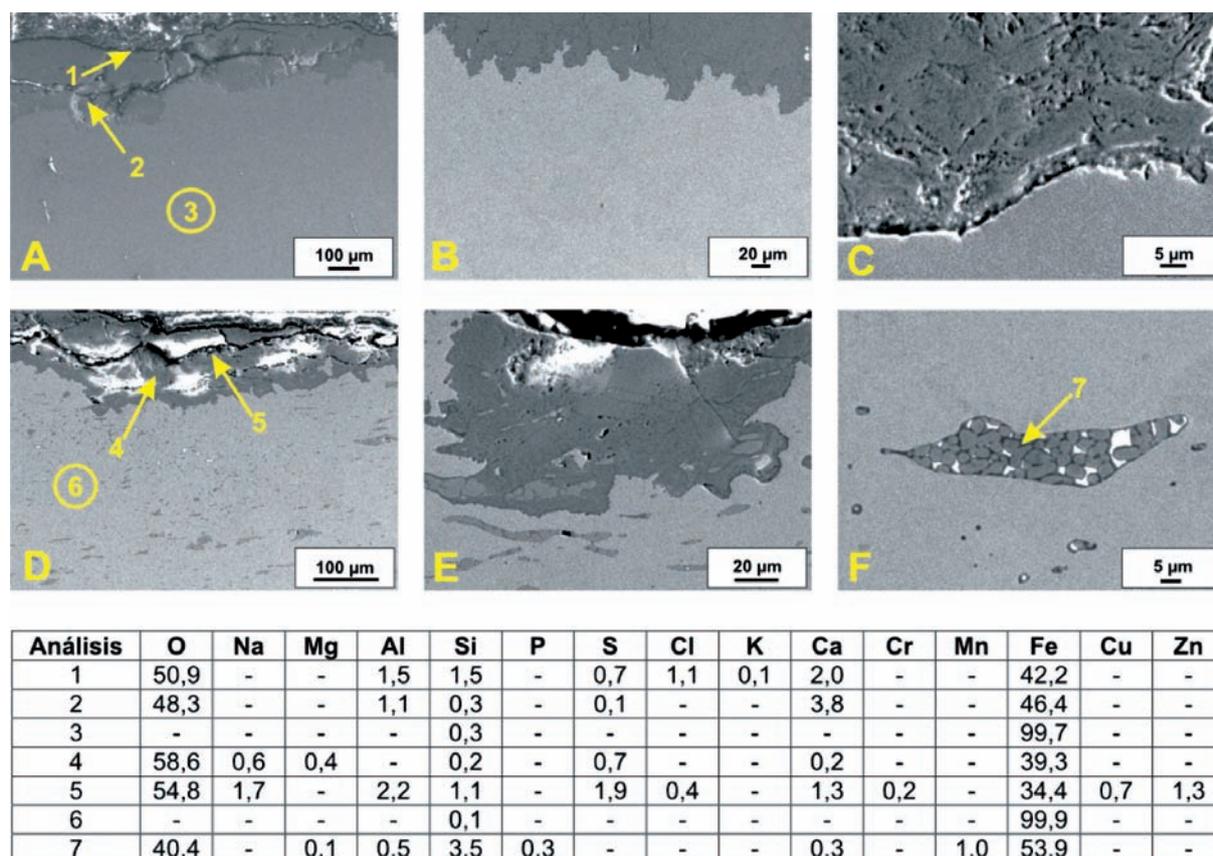
Elementos	Muestra	
	Barra 1	Barra 2
C	0,029	<0,010
Si	0,070	0,180
Mn	0,006	0,024
P	0,017	0,180
S	0,006	0,021
Fe	99,872	99,585

de azufre fue, asimismo, elevado. Estos resultados indican que el acero al carbono de la Barra 2 es de peor calidad que el de la muestra Barra 1.

### 3.1.3. Observaciones mediante MEB y microanálisis de EDX

En la figura 4 A) se muestra un campo general de la Barra 1 en cuya parte superior se observa el aspecto de la capa de corrosión y en la parte inferior el interior del acero. La capa de corrosión, en la que aparecieron algunas grietas, alcanzó hasta unos 250  $\mu\text{m}$  en aquellas zonas con mayor espesor. En la parte interna del acero no se observaron restos de escorias ni otro tipo de inclusiones no metálicas, presentando una microestructura limpia y homogénea, en general. Estas observaciones confirmaron los datos del análisis metalográfico. En la tabla adjunta a la figura 4 se recogen los resultados de los microanálisis EDX realizados en distintas zonas de la muestra. El microanálisis 1 corresponde a la superficie externa de la capa de corrosión e indicó la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, ya que los contenidos de hierro y de oxígeno fueron muy elevados ( $\sim 42\%$  y  $\sim 51\%$ , respectivamente). Asimismo, se detectaron otros elementos en cantidades minoritarias como aluminio, silicio, azufre, calcio y cloruros, que podrían provenir del acero (silicio, azufre) o, más probablemente, haberse depositado en la capa de corrosión como consecuencia de su interacción con el ambiente y los otros materiales de la vidriera (masillas o morteros). El microanálisis 2 corresponde a la capa de corrosión en su parte interna y también determinó la presencia mayoritaria de hierro y oxígeno ( $\sim 46\%$  y  $\sim 48\%$ , respectivamente) atribuibles, como en el caso anterior, a óxidos e hidróxidos de hierro que coexisten con pequeñas cantidades de otros elementos procedentes de la interacción con el ambiente o de otros materiales de la vidriera. En esta zona no se detectaron iones cloruros. Finalmente, el microanálisis 3, realizado en la parte interna del acero, indicó su composición nominal aproximada ( $\sim 99\%$  de hierro), la cual se halló en consonancia con los resultados del análisis químico por vía húmeda. En esta superficie no se detectó oxígeno, como corresponde a una zona exenta de productos de corrosión.

En la fig. 4 B) se observa el avance de la capa de corrosión y la morfología de su penetración en la matriz del acero inalterado. Dicho avance se produce, como es usual en los aceros al carbono, mediante ondas de diverso tamaño y orientación que se asocian formando áreas preferentes de avance en forma de entrantes más o menos agudos. La figura 4 C) muestra la intercara entre la capa de corrosión y la matriz



**Figura 4.** Micrografías de MEB de las barras de sujeción de acero. A) Sección transversal y capa de corrosión de la Barra 1. B) Avance de la capa de corrosión en la Barra 1. C) Intercara entre la capa de corrosión y la matriz del acero sin alterar en la Barra 1. D) Sección transversal y capa de corrosión de la Barra 2. E) Picadura de corrosión selectiva en la Barra 2. F) Microestructura de una inclusión de escoria en la Barra 2. En la tabla adjunta se recogen los resultados de los microanálisis EDX (% en peso atómico).

*Figure 4. SEM micrographs from supporting steel rods. A) Cross section and corrosion layer of sample Barra 1. B) Advance of the corrosion layer in sample Barra 1. C) Interface between the corrosion layer and the unaltered steel matrix in sample Barra 1. D) Cross section and corrosion layer of sample Barra 2. E) Pit of selective corrosion in sample Barra 2. F) Microstructure of a slag inclusion in sample Barra 2. The table enclosed displays EDX microanalysis results (atomic wt. %).*

del acero sin alterar. En ella, puede apreciarse la diferente microestructura de ambas zonas. La capa de corrosión apareció porosa, agrietada y de aspecto policristalino, mientras que el acero intacto se mostró homogéneo y con textura lisa.

En la figura 4 D) se muestra un campo general de la Barra 2 en cuya parte superior se observa la capa de corrosión y, en la inferior, el acero inalterado. La capa de corrosión alcanzó unos 160 µm en las zonas con mayor espesor. La matriz del acero presentó abundantes inclusiones de restos de escoria, que aparecieron, generalmente, paralelas a la superficie. Estas observaciones confirmaron los datos obtenidos en el análisis metalográfico. El microanálisis 4 (Fig. 4 D), Tab. adjunta) se realizó en la parte interna de la

capa de corrosión y presentó un contenido muy elevado en oxígeno (~59 %) y en hierro (~39 %), lo cual apunta a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro como consecuencia de la interacción del acero con el ambiente. Además, se detectaron otros elementos como sodio, magnesio y calcio, en proporciones minoritarias que, seguramente, provienen de otros materiales distintos del acero de la muestra; y silicio y azufre que podrían provenir de la aleación del acero, aunque es más probable que también tengan un origen exógeno. En el microanálisis 5 (Fig. 4 D), Tab. adjunta), realizado en una grieta de la capa de corrosión, se detectó hierro y oxígeno en porcentajes menores que en el microanálisis anterior (~34 % y ~55 %, respectivamente). Sin embargo, se detectaron

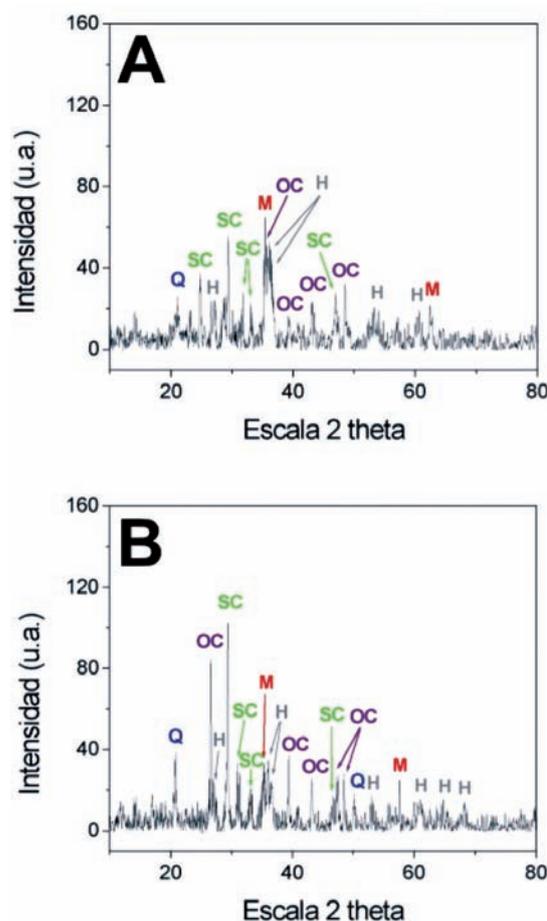
mayores contenidos de elementos minoritarios, entre ellos, los cloruros que, en general, pueden atribuirse a depósitos de suciedad que penetró a través de la grieta. Por último, el microanálisis 6, correspondiente al acero exento de escorias, determinó la presencia casi exclusiva de hierro con un 99,9 %. Estos datos resultaron coherentes con el análisis químico cuantitativo realizado por vía húmeda.

La figura 4 E) muestra una de las picaduras de corrosión selectiva del frente de avance de la capa de corrosión en el acero inalterado, en la que se apreció una textura rugosa y con microgrietas. Por otro lado, las inclusiones de escoria presentaron una interfase muy nítida con la matriz del acero y una microestructura interna heterogénea, en la que se apreciaron granos redondeados de distintos tamaños (Fig. 4 F)). El microanálisis de esta inclusión de escoria (Fig. 4 F)), análisis 7) determinó la presencia de oxígeno y de hierro, en porcentajes próximos a los de la capa de corrosión, y de otros elementos secundarios como silicio, manganeso, aluminio, fósforo, calcio y magnesio.

### 3.1.4. Análisis de las capas de corrosión por DRX

La figura 5 A) recoge el difractograma obtenido en la muestra Cosbar 1, correspondiente a la capa de corrosión superficial y a los depósitos de la Barra 1. Se identificaron dos fases de hierro: lepidocrocita ( $\text{FeOOH}$ ) y magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), formadas a partir de la matriz de hierro del acero de la barra por oxidación directa al aire, en el caso de la primera fase y por interacción con iones procedentes, probablemente, de otro material cercano a la barra de sujeción, en el caso de la segunda fase. También, se identificaron óxido de calcio y silicato de calcio, que se pudieron formar a partir de la extracción de iones del mortero o de la masilla. Por último, se identificó cuarzo que puede atribuirse a partículas de polvo adheridas en las oquedades porosas de la capa de corrosión.

En la figura 5 B), se recoge el difractograma obtenido en la muestra Cosbar 2, correspondiente a la capa de corrosión superficial y a los depósitos de la Barra 2. Las fases cristalinas identificadas fueron las mismas que se detectaron en la muestra Cosbar 1, por lo que su origen puede atribuirse a las mismas circunstancias y materiales de las inmediaciones de las barras de sujeción en las vidrieras. Aunque, en ambas muestras, las fases presentaron una cristalinidad baja, como se deduce del reducido número de cuentas registrado en los difractogramas, en la muestra Cosbar 2, el número de cuentas es ligeramente más elevado (menor de 80 en Cosbar 1 frente a algo más



**Figura 5.** Difractogramas de rayos X de las capas de corrosión de las barras de sujeción de acero. A) Muestra Cosbar 1. B) Muestra Cosbar 2. M Magnesioferrita (espinela) ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ). OC Óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ). H Lepidocrocita, óxido hidróxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ). SC Silicato de calcio [ $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}/\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ ]. Q Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

*Figure 5. X-ray diffractograms of corrosion layers from supporting steel rods. A) Sample Cosbar 1. B) Sample Cosbar 2. M Magnesium-ferrite (spinel). OC Calcium oxide. H Lepidocrocite. SC Calcium silicate. Q Quartz.*

de 100 en Cosbar 2) (Fig. 5). Esto podría deberse a que la calidad del acero de la Barra 2 resultó inferior a la del acero de la Barra 1, como demostraron tanto el análisis metalográfico como el análisis químico efectuado por vía húmeda. La proporción relativamente elevada de inclusiones de escoria del acero de la Barra 2 podría facilitar, tras periodos prolongados de exposición al ambiente, la meteorización superficial del acero, formando fases mejor cristalizadas en la capa de corrosión. En cualquier caso, en aceros semejantes con bajo contenido en carbono, sometidos

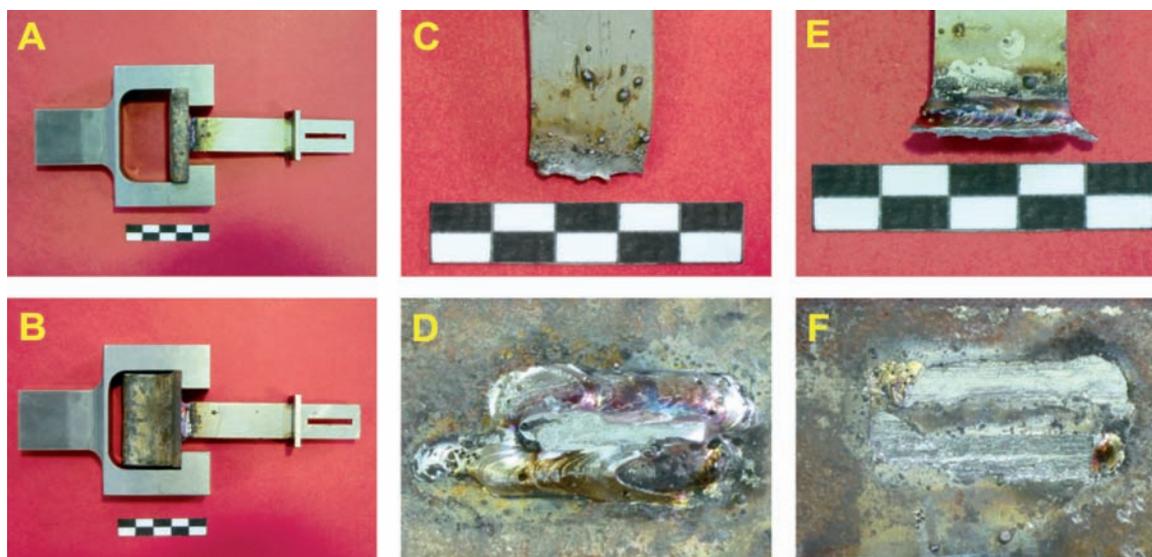
a ensayos de corrosión inducida por iones sulfato e iones cloruro, las fases que predominan, tras la corrosión producida por periodos de tiempo cortos, son lepidocrocita y goethita, mientras que, en periodos prolongados, predominan la lepidocrocita y la goethita, si el ritmo de corrosión es bajo, y la magnetita, si el ritmo de corrosión es elevado<sup>[10]</sup>. En ambas muestras, se identificó lepidocrocita, una de las fases de corrosión, junto a la goethita, de periodos de tiempo relativamente cortos. Sin embargo, en ninguna de las muestras se detectaron fases de ritmo elevado de corrosión como la magnetita, lo cual podría indicar que las barras de sujeción de acero, aquí analizadas, sólo han sufrido una corrosión de bajo grado a lo largo del tiempo en el que han permanecido expuestas al ambiente. A pesar de haberse determinado iones cloruros en algunos de los microanálisis mediante EDX de la capa de corrosión de ambas muestras, en el análisis por DRX no se detectó akaganeita ( $\beta$ -FeO·OH).

### 3.1.5. Ensayos de tracción mecánica

En la figura 6 A) y B) se muestra el útil de acero inoxidable que se elaboró para sujetar los conjuntos

compuestos por cada una de las barras de sujeción y su correspondiente pletina de acero inoxidable durante los ensayos de tracción. En el conjunto proveniente de la Barra 1, la fractura del conjunto se produjo por la pletina de acero inoxidable soldada a la barra (Fig. 6C) y no por la propia soldadura. La fuerza máxima que se alcanzó en el momento de la fractura fue de 25.649 N, que equivalen a 2.617,2 Kg. Este resultado indica que serían necesarios más de 2.600 Kg de carga para producir la fractura de la pletina de acero inoxidable soldada a la barra de acero. Se puede deducir que la soldadura se realizó en las condiciones adecuadas, en cuanto al electrodo utilizado y la formación del cordón de soldadura en sí mismo. En la Fig. 6D se muestra un detalle del cordón de soldadura, en el que todavía puede observarse un fragmento de la pletina de acero inoxidable en su parte central. El cordón es grueso y está prácticamente cerrado en todo el perímetro de la pletina, si bien se aprecian algunos defectos del cordón en la zona inferior derecha, en tono más oscuro.

Sin embargo, en el conjunto de la Barra 2 la rotura se produjo por la soldadura, la cual se despegó totalmente de la barra de acero. El hecho de que se produjera este tipo de rotura podría deberse, con toda



**Figura 6.** Fotografías de los conjuntos compuestos por las barras de sujeción y su pletina de acero inoxidable en los ensayos de tracción mecánica. Escala en cm. A) Barra 1 y útil de acero inoxidable. B) Barra 2 y útil de acero inoxidable. C) Pletina fracturada de la Barra 1 tras el ensayo. D) Cordón de soldadura de la Barra 1 tras el ensayo. E) Pletina de la Barra 2 tras el ensayo. F) Huella del cordón de soldadura de la Barra 2 tras el ensayo.

*Figure 6. Photographs of groups composed by supporting steel rods and their stainless steel tools in the mechanical drive tests. Scale in cm. A) Sample Barra 1 and the stainless steel piece. B) Sample Barra 2 and the stainless steel piece. C) Tool fractured of sample Barra 1 after the test. D) Weld cord of sample Barra 1 after the test. E) Tool of sample Barra 2 after the test. F) Trace of the weld cord of sample Barra 2 after the test.*

probabilidad, a que la soldadura tenía algún tipo de defecto. La fuerza máxima que se alcanzó en el momento de la rotura fue de 33.023 N, que equivalen a 3.369,7 Kg. Es decir, se necesitarían más de 3.300 Kg de carga para producir la rotura de la pieza por tracción. Como puede apreciarse en la figura 6 E), la pletina de acero inoxidable quedó con el cordón adherido a su extremo. La figura 6 F) presenta un detalle de la huella dejada por la soldadura en la barra de acero que quedó intacta. Se aprecia que, tanto a la izquierda como a la derecha de la soldadura, el cordón no estaba totalmente cerrado. Es posible, por tanto, que este defecto favoreciera el desprendimiento total de la soldadura durante el ensayo de tracción.

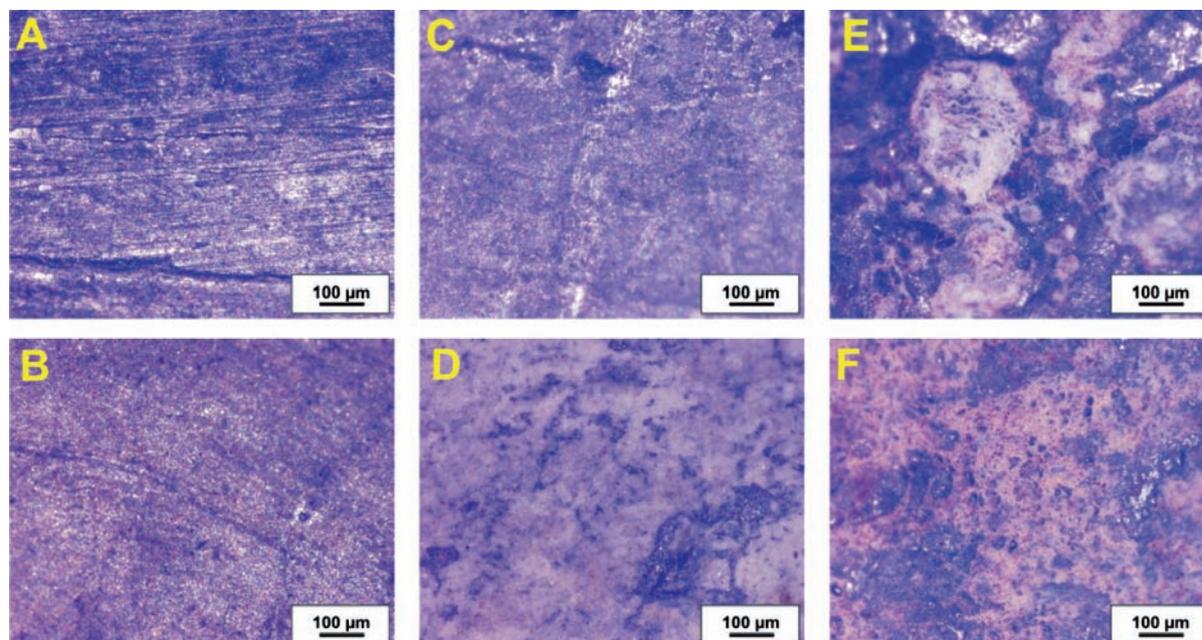
En ambas muestras la fractura no se produjo por la barra de acero, sino por la soldadura de la pletina o por zonas próximas a ella. Este hecho no resulta extraño ya que dichas zonas son las que han sufrido el tratamiento y choque térmico durante el proceso de soldadura y, en consecuencia, son las más susceptibles de ser afectadas por el ensayo de tracción mecánica. En cualquier caso, es importante señalar que las soldaduras ensayadas resistieron una carga muy considerable, que se situó muy por encima de la carga que deben soportar en la instalación del sistema de acristalamiento protector, que es de unos 25 Kg por panel.

## 3.2. Muestras de plomo

### 3.2.1. Observaciones mediante MO

En la observación de la muestra Plomo 1 (Fig. 7 A)) se apreció una superficie homogénea, brillante y sin signos evidentes de ataque químico o suciedad adherida. Tampoco se apreciaron costras de corrosión o depósitos insolubles. La superficie sólo presentó algunas líneas paralelas a la superficie del perfil de plomo. La zona del extremo con restos de soldadura de estaño, mostró también una superficie homogénea, brillante y sin productos depositados (Fig. 7B). En la muestra Plomo 2 se observó una superficie de iguales características que en la muestra Plomo 1 (Fig. 7C), aunque también se observaron abundantes manchas blanquecinas (Fig. 7D), que podrían corresponderse con restos de la masilla utilizada para engazar los vidrios al perfil o restos del mortero con el que los paneles se reciben al muro.

La Fig. 7E muestra la superficie externa del plomo de recibo a la fábrica del muro correspondiente a la Barra 1 (muestra Plobar 1). Esta superficie presentó una textura heterogénea de gran rugosidad en la que se observaron abundantes manchas blanquecinas que podrían atribuirse a restos de mortero. También



**Figura 7.** Fotografías de MO de la superficie de las muestras de plomo. A) Plomo 1. B) Plomo 1, zona con soldadura de estaño. C) Plomo 2. D) Plomo 2, zona con restos de masilla o mortero. E) Plobar 1, superficie externa. F) Plobar 1, superficie interna.

*Figure 7. OM photographs from surfaces of lead samples. A) Sample Plomo 1. B) Sample Plomo 1, zone with tin weld. C) Sample Plomo 2. D) Sample Plomo 2, zone with rests of putty or mortar. E) Sample Plobar 1, external surface. F) Sample Plobar 1, internal surface.*

presentó, en menor proporción, manchas rojizas que podrían corresponderse con depósitos de óxidos de hierro procedentes de la barra de acero. Por otro lado, la superficie interna también presentó una textura poco homogénea pero con menor rugosidad (Fig. 7F). En esta superficie también aparecieron manchas blanquecinas y rojizas, en similar proporción aproximadamente. La observación mediante MO del plomo de recibo de la Barra 2 mostró características muy similares.

### 3.2.2. Análisis químico

La tabla II muestra los resultados del análisis químico semicuantitativo por FRX y por vía húmeda en las muestras Plobar 1 y Plobar 2, correspondientes a los plomos de recibo a la fábrica de las barras de acero 1 y 2, respectivamente. En la muestra Plobar 1 el contenido de antimonio fue coherente con el obtenido en el análisis semicuantitativo previo por FRX. El porcentaje de estaño fue muy bajo, lo que indica que probablemente se trate de un plomo de primera utilización y, por tanto, bastante puro. Los contenidos que se determinaron de calcio y de hierro fueron tan bajos como cabría esperar en este tipo de material, aunque por FRX se detectaron cantidades más elevadas. Estos altos contenidos determinados por FRX deben asociarse a productos ajenos al plomo, que bien podrían provenir de restos de masilla o mortero,

**Tabla II.** Resultados de los análisis químicos por FRX y vía húmeda de las muestras de plomo de recibo al muro de las barras de acero (% en peso)

*Table II. Results of wet and XRF chemical analyses of the lead used to fix the steel supporting rods to walls (wt. %)*

Elementos	Muestra			
	Plobar 1		Plobar 2	
	Vía húmeda	FRX	Vía húmeda	FRX
Sb	0,100	0,17	0,170	0,16
Sn	<0,005	n.d.	0,690	0,73
Fe	0,003	0,48	0,002	0,11
Ca	0,008	1,62	0,005	1,00
Pb	99,884	95,90	99,133	96,10

n.d. no determinado

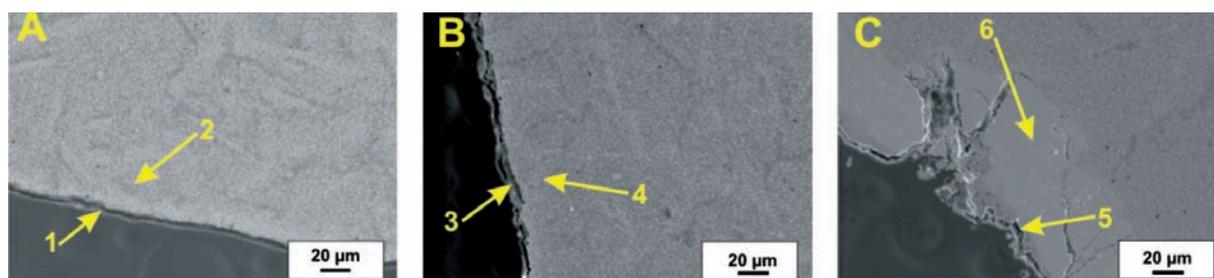
en el caso del calcio, y de las barras de sujeción de acero, en el caso del hierro.

En la muestra Plobar 2 el contenido determinado de antimonio fue el esperado según el análisis previo por FRX. La concentración de estaño fue bastante más elevada. Este dato podría explicarse porque era muy común que los perfiles de emplomado, cuando se producían roturas o reposiciones, se reciclaran sin prevenir que el estaño de las soldaduras se aleara, tanto con el plomo reutilizado, como con el nuevo que se añadía<sup>[11]</sup>. Los contenidos de calcio y de hierro se determinaron en el mismo orden de magnitud que en la muestra Plobar 1, aunque de igual modo se detectaron porcentajes mayores mediante FRX. Por lo tanto, en este caso también puede deducirse que, tanto el calcio como el hierro, podrían provenir de la contaminación superficial del fragmento de plomo por parte de la masilla y/o el mortero, así como de los iones hierro extraídos de la barra de sujeción de acero.

### 3.2.3. Observaciones mediante MEB y microanálisis de EDX

La observación del perfil Plomo 1 ratificó que la muestra no presenta signos evidentes de corrosión superficial ni depósitos atribuibles al efecto de la meteorización. En la figura 8 A) se puede observar la sección transversal de esta muestra, en la que se apreció que no existe una capa de corrosión en la interfase plomo/resina y que la matriz del metal es homogénea. El microanálisis de EDX 1 (Fig. 8 A), tab. adjunta) se realizó sobre el borde de la superficie externa de la muestra, detectándose plomo y oxígeno como únicos componentes (~47 % y ~53 %, respectivamente). Estos datos indican que se ha formado una delgada capa de pasivación de óxido de plomo que protege al metal de posteriores meteorizaciones. El microanálisis 2 (Fig. 8A, tab. adjunta) se efectuó en la matriz de la muestra e indicó la composición de un plomo prácticamente puro (~99,9 %).

El perfil Plomo 2 tampoco presentó signos evidentes de corrosión superficial, como puede apreciarse en la sección transversal que se muestra en la Fig. 7B. No obstante, el microanálisis 3 (Fig. 8 B)), tab. adjunta), realizado en la superficie externa de la muestra, determinó un contenido muy elevado de oxígeno (~73 %) y de calcio (~24 %), los cuales pueden atribuirse a la presencia de depósitos procedentes probablemente de la masilla. También se detectaron plomo y silicio en menor proporción (~2 % y ~1 %, respectivamente). Es muy probable que también aquí se haya formado una capa de pasivación de óxido de plomo, aunque dada la elevada concentración de calcio es probable que en la capa de pasivación se



Análisis	O	Na	Mg	Al	Si	Pb	Sn	Ca
1	52,7	-	-	-	-	47,3	-	-
2	-	-	-	-	-	99,9	-	-
3	73,2	-	-	-	0,8	2,1	-	23,9
4	-	-	-	-	-	92,7	7,3	-
5	80,7	4,8	0,2	0,1	0,6	12,0	-	1,6
6	-	-	-	-	-	99,9	-	-

**Figura 8.** Micrográficas de MEB de las muestras de plomo. A) Plomo 1, sección transversal. B) Plomo 2, sección transversal. C) Plobar 1, sección transversal. En la tabla adjunta se recogen los resultados de los microanálisis EDX (% en peso atómico).

*Figure 8. SEM micrographs from lead samples. A) Cross section of sample Plomo 1. B) Cross section of sample Plomo 2. C) Cross section of sample Plobar 1. The table enclosed displays EDX microanalysis results (atomic wt. %).*

hayan formado también carbonatos de plomo como la cerusita o la hidrocerusita<sup>[12 y 13]</sup>. El microanálisis 4 (Fig. 8 B), tab. adjunta) se realizó en la matriz del perfil y se detectó plomo (~93 %) y estaño (~7 %). La presencia de este último en el interior de la matriz sugiere que podría tratarse de un plomo reciclado, en el que se reutilizaron perfiles más antiguos y en los que no se eliminó el estaño usado en las soldaduras.

Por último, la figura 8 C) muestra una sección transversal del plomo de recibo a la fábrica del muro correspondiente a la Barra 1 (muestra Plobar 1). Esta muestra presentó una capa de alteración continua de unos 30-40 µm de espesor, con grietas perpendiculares a la superficie. La matriz de plomo apareció limpia y homogénea. El microanálisis de EDX realizado en la superficie externa de la capa de alteración (Fig. 8 C), análisis 5), determinó un contenido muy elevado de oxígeno (~81 %). En menor proporción, se detectaron también plomo (12 %), sodio (~5 %) y calcio (~2 %), así como pequeñas concentraciones de silicio, magnesio y aluminio. Estos resultados indican que se ha formado una pequeña costra con elementos procedentes del mortero en los que este plomo de recibo estuvo inmerso. Por el contrario, en el microanálisis 6 (Fig. 8 C), tab. adjunta), realizado en el interior del metal, se detectó un 99,9 % de plomo, lo cual apunta que se empleó un plomo bastante puro. La observación mediante MEB del plomo de recibo de la Barra 2 mostró características muy similares.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado un conjunto de elementos metálicos de acero (barras de sujeción) y plomo (perfiles en H y de recibo a muros) procedentes de vidrieras de la Catedral de León. De acuerdo con los resultados de los distintos análisis realizados, las barras de sujeción podrían haberse elaborado con un acero pudelado o trabajado en caliente a forja. La Barra 1 presentó una composición química equilibrada que se corresponde con un acero de bajo contenido de carbono y muy pequeña proporción de manganeso y azufre. Su estructura asociada es de tipo ferrita/perlita de grano fino, con algunas áreas segregadas de estructura de Widmanstätten y escasas inclusiones de naturaleza no metálica. Por el contrario, la Barra 2 es un acero de peor calidad, con un contenido muy bajo de carbono y concentraciones de silicio, fósforo y azufre ligeramente elevadas, las cuales deben relacionarse con las abundantes inclusiones de escoria identificadas en la muestra. Su estructura es prácticamente ferrítica, con muy escasas áreas perlíticas. Ambas barras mostraron en superficie una capa de productos de corrosión de ~ 250 µm en la Barra 1 y de ~ 160 µm en la Barra 2, en aquellas zonas de mayor espesor. En ambos casos, en la capa de corrosión se identificaron dos fases de hierro (lepidocrocita y magnesioferrita) como productos del acero, y óxido de calcio, silicato de calcio y

cuarzo, que se atribuyen a depósitos formados por elementos procedentes de otros materiales (masilla y/o mortero) y polvo. La presencia de lepidocrocita y la ausencia de magnetita sugieren que las barras de sujeción sólo han sufrido una corrosión de bajo grado a lo largo del tiempo de exposición al ambiente. La Barra 2 presentó una capa de corrosión de menor espesor que la Barra 1, así como un menor grado de cristalinidad de sus productos de corrosión. Estos datos, que en principio ratificarían la distinta cronología de las dos piezas, junto a la evidencia de que la Barra 2 se elaboró con un acero de peor calidad, según demuestra su composición química y la presencia de abundantes inclusiones de escoria, podrían indicar que en época medieval se elaboró un acero pudelado de mejor calidad que el empleado en la restauración de finales del siglo XIX.

Los ensayos de tracción mecánica, llevados a cabo con los conjuntos compuestos por cada una de las barras de sujeción de acero y su correspondiente pletina de acero inoxidable soldada, pusieron de manifiesto la resistencia de las soldaduras realizadas. En el caso de la Barra 1 el punto de máxima fuerza se produjo a más de 2.600 Kg y la fractura tuvo lugar por la pletina de acero inoxidable, quedando intacta la soldadura. En el caso de la Barra 2 el punto de máxima fuerza se produjo a más de 3.300 Kg. La fractura se produjo por desprendimiento total de la soldadura. Por consiguiente, los resultados demostraron que, tanto las pletinas de acero inoxidable como las soldaduras, resisten mecánicamente la carga que suponen los paneles de las vidrieras una vez instaladas con su sistema de acristalamiento protector.

Los perfiles de emplomado estudiados presentaron un estado de conservación aceptable. No se observaron capas de corrosión ni depósitos adheridos, salvo restos de masilla en la muestra Plomo 2. Los microanálisis químicos por EDX demostraron que son plomos bastante puros, especialmente el de la muestra Plomo 1, en cuya parte interna sólo se detectó plomo. En la parte interna de la muestra Plomo 2, además de plomo, se detectó un porcentaje relativamente elevado de estaño, que podría indicar que se trata de un perfil conformado con plomo parcialmente reutilizado. En la superficie de los dos perfiles se detectó plomo y oxígeno, lo que indica que en dichas superficies se ha formado una fina capa de óxido de plomo que ha pasivado el material, protegiéndolo de una posterior meteorización. Además, la presencia de una elevada concentración de calcio en la muestra Plomo 2 indica que, en la capa de pasivación, podrían haberse formado también carbonatos de plomo como la cerusita o la hidrocerusita.

La muestra Plobar 1, asociada al plomo de recibo a la fábrica del muro de la barra de sujeción 1, pre-

sentó una composición química de plomo casi puro, con muy bajo contenido de estaño, lo cual indica que probablemente se trata de un plomo de primera utilización. Por el contrario, la muestra Plobar 2, asociada a la Barra 2, presentó una composición de plomo con un contenido de estaño superior al de la muestra Plobar 1, que puede indicar que se trata de un fragmento conformado con plomo parcialmente reutilizado. Estos datos nuevamente inciden en la distinta cronología de las dos piezas y sugieren que, en época medieval, se utilizó un plomo más puro para fijar la barra de sujeción al muro, que en la restauración efectuada a finales del siglo XIX. En la superficie, aparte de plomo y oxígeno, que se atribuyen a la formación de una capa de pasivación protectora de óxido de plomo, se detectaron también otros elementos como sodio, calcio, silicio, magnesio y aluminio, probablemente procedentes de restos del mortero en los que el plomo de recibo estuvo inmerso.

Los resultados de este estudio han sido de gran utilidad para establecer pautas de intervención en los trabajos de restauración del conjunto de vidrieras de la Catedral de León. En general, los dos tipos de materiales metálicos, aceros y plomos, presentaron un estado de conservación bastante aceptable, lo cual hace aconsejable que, tras los trabajos de limpieza más adecuados, estos materiales se conserven y permanezcan en su posición original, realizando la misma función para la que fueron originalmente elaborados e instalados. En este sentido hay que resaltar que, aunque los elementos metálicos han sido considerados como secundarios, son de igual importancia que otros elementos en la concepción general de la vidriera y deberían conservarse del mismo modo, puesto que son un material de primera mano para documentar y estudiar en profundidad la historia y la tecnología de las vidrieras en España.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a Ángeles Robles, responsable del Taller de conservación de vidrieras de la Catedral de León cuando se realizó este estudio. También agradecen la financiación parcial de los Programas Consolider Ingenio 2010 (Ministerio de Ciencia e Innovación ref. TCP CSD2007-00058) y Geomateriales (Comunidad de Madrid ref. S2009/Mat-1629), así como el apoyo profesional de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural. J. Peña-Poza agradece un contrato GP1 de titulado superior de actividades técnicas y profesionales al Programa Consolider mencionado y T. Palomar una beca predoctoral FPU al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).

## REFERENCIAS

- [1] M. Gómez Rascón, *Catedral de León. Las vidrieras*, Ed. Edileasa, León, España, 2000. pp. 75-76.
- [2] A. Robles, Las vidrieras de la Catedral de León. Estado de conservación. Métodos aplicados para su conservación y protección, *Jornadas Nacionales sobre Restauración y Conservación de Vidrios*, J. M<sup>º</sup> Fernández Navarro y P. Pastor Rey de Viñas (Eds.), Fundación Centro Nacional del Vidrio, La Granja de San Ildefonso, España, 2000, pp. 65-78.
- [3] I. González Varas-Ibáñez, *La Catedral de León. Historia y restauración*, Universidad de León, León, España, 1993.
- [4] J. Leissner, *Mater. Construcc.* 46 (1996) 27-38.
- [5] N. Carmona, M. García-Heras y M.A. Villegas, *Coalition Newsletter* 9 (2005) 8-11.
- [6] N. Carmona, M.A. Villegas y J.M<sup>º</sup> Fernández Navarro, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5.936-5.945.
- [7] M. García-Heras, M.A. Villegas, E. Cano, F. Cortés y J.M<sup>º</sup> Bastidas, *J. Cult. Herit.* 5 (2004) 311-317.
- [8] J.G. Castaño, C. López y M. Morcillo, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 519-527.
- [9] F. A. Calvo, *Metalografía práctica*, Ed. Alhambra, Madrid, España, 1971.
- [10] A.L. Morales, *Rev. Metal. Madrid Suppl.* (2003) 28-31.
- [11] F. Cortés, *Mater. Construcc.* 50 (2000) 85-95.
- [12] L. Black y G.C. Allen, *Br. Corros. J.* 34 (1999) 192-197.
- [13] M. García-Heras, M. A. Villegas, J. M. A. Caen, C. Domingo y J. V. García-Ramos, *Microchem. J.* 83 (2006) 81-90.