

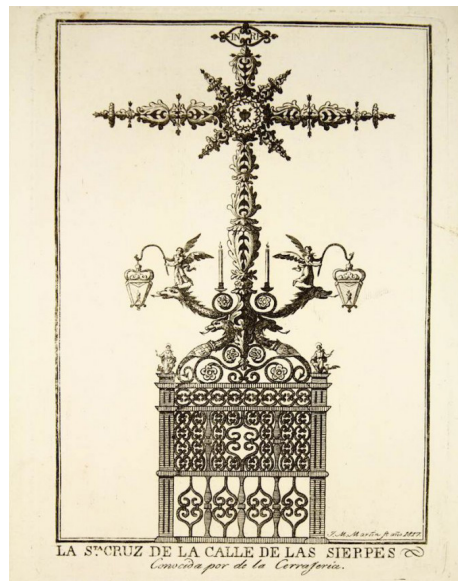
LA CRUZ DE CERRAJERÍA (SEVILLA): HISTORIA, PROCESO DEGRADATIVO, MATERIALES Y METODOLOGÍA DE RESTAURACIÓN

THE CRUZ DE CERRAJERÍA (THE LOCKSMITH'S CROSS) (SEVILLE): MATERIALS, DEGRADATION PROCESS AND RESTORATION METHODOLOGY

Francisco J. Alejandro Sánchez^a, Vicente Flores-Alés^a, Pilar Soler Núñez^b, José León Calzado^b

a, Departamento de Construcciones Arquitectónicas II. Universidad de Sevilla

b. Metis Conservación y Restauración.



Palabras clave: par galvánico; forja; oxidación; estratigrafía; pasivado

La Cruz de Cerrajería es un elemento urbano de culto elaborado con hierro forjado en 1692 por el maestro Sebastián Conde. Su exposición a los agentes ambientales, sus características estructurales y la inadecuada superposición de capas pictóricas han dado lugar a un importante proceso degradativo por corrosión. Técnicas de análisis instrumental (potenciometría, microscopía óptica y electrónica) han permitido identificar con exactitud las causas de deterioro, caracterizar el metal y evaluar su comportamiento ante los tratamientos de pasivación y estabilización. Se han podido de este modo argumentar experimentalmente las decisiones más adecuadas de cara a las actuaciones de restauración y protección frente a la corrosión, considerando las posibilidades de aplicación por la tipología y forma de las numerosas piezas que forman la Cruz de Cerrajería. El tratamiento objeto de estudio garantiza una protección adecuada, la evacuación del agua y previene los pares galvánicos.

Keywords: Restoration; galvanic couple; forging; oxidation; stratigraphy; passivated

The Cruz de Cerrajería is a wrought-iron cross forged in 1692 by the master locksmith Sebastián Conde. Its exposure to environmental elements, its structural characteristics and the inappropriate application of superimposed coats of paint have given rise to severe degradation due to corrosion. By means of instrumental analysis techniques, we were able to accurately identify the causes of the deterioration, determine the characteristics of the metal and evaluate its response to the application of passivation and stabilization treatments. Through an experimental approach we were able to determine the most appropriate solutions regarding the restoration and protection measures adopted to combat corrosion, considering the application possibilities according to the typology and shape of the numerous pieces that form the Cruz de Cerrajería. The treatment studied here guarantees the adequate protection of the cross, water evacuation and prevents galvanic couples.

*Texto original: castellano. Traducción al inglés: Autores.

*Original text: Spanish. English translation: Authors.

El culto a la Santa Cruz que existía en la Plazuela de la Cerrajería de Sevilla se remonta a los albores del siglo XVII (AA.VV., 1991), la devoción vecinal encontraba como objeto de culto una cruz de madera alzada en el centro de esta zona abierta la calle Sierpes (De La Torre Farfán, 1671) (Montoto, 1954). La fragilidad del material expuesto a la intemperie y la creciente devoción debieron ser cruciales para que en 1692 se encargase la cruz al maestro rejero Sebastián Conde (Orduña y Viguera, 2010). Ésta fue colocada con toda solemnidad el 1 de noviembre del mismo año tras su concurrida procesión en carroza conducida por la Hermandad del Santo Rosario desde las gradas de la Catedral de Sevilla (Velázquez y Sánchez, 1872), si bien la cruz ha cambiado de emplazamiento a lo largo de su historia, dándole hoy nombre a la plaza en la que se encuentra, la plaza de Santa Cruz. En 1729 se traslada al Convento de Ntra. Sra. de Consolación, ubicado en la calle

The worship of the Santa Cruz ("Holy Cross") located in the small Plaza de la Cerrajería square in Seville dates back to the early 17th century (AA.VV., 1991). Local residents worshipped a wooden cross erected in the centre of this open area in Sierpes street (De La Torre Farfán, 1671) (Montoto, 1954). The fragility of the material exposed to the elements and the growing numbers of worshippers must have prompted the decision to commission the master grille-maker Sebastian Conde to make a wrought iron cross (Orduña and Viguera, 2010). This cross was solemnly erected on 1 November of the same year, after it had been paraded before crowds on a float carried by the Brotherhood of the Holy Rosary from the steps of Seville Cathedral (Velázquez and Sánchez, 1872).

Sierpes, con el fin de facilitar el tránsito de la visita de los reyes a Sevilla (Ollero Lobato, 2010). En el compás del convento permaneció hasta que los vecinos imploraron su reubicación en rogativa por la prolongada sequía que estaban sufriendo (A.H.M.S. Sección V. V303. Exptes: 6-7). Volvió a moverse en 1796 y 1816 por cuestiones similares (fig. 1). En 1818 fue reinstalada debido a la solicitud de los vecinos dadas las gracias que milagrosamente solía conceder en tiempos de epidemias, enfermedades y sequías (A.H.M.S. Colección alfabética: Cruces en plazas de Sevilla. C 839/116.).

Sin embargo, en 1840 se apartará de aquel lugar definitivamente. En esta fecha un grupo de ciudadanos piden al Ayuntamiento la retirada de la cruz debido a las "irreverencias que se producían en su entorno" y al constituirse como un estorbo en el tránsito de los nuevos carruajes (Chaves Rey, 1894) (A.H.M.S. Colección alfabética: 839/116). Así, fue desmontada

Nevertheless, the location of the cross has changed throughout its history and today it lends its name to the square where it is located, Plaza de Santa Cruz. In 1729 it was moved to the Convent of Our Lady of the Consolation (*Ntra. Sra. de Consolación*), located on Sierpes street, in order to facilitate the transit of the King and Queen on their visit to Seville (Ollero Lobato, 2010). It remained at the convent until local residents implored for it to be moved to another location so that they could pray due to the prolonged drought they were suffering (A.H.M.S. (Municipal Historical Archive of Seville) Section V. V303 Files: 6-7). It was moved again in 1796 and then in 1816 for similar reasons (fig. 1). In 1818 it was restored to its original place at the request of local residents who claimed it gracious-

1. Grabado de la "Sta.Cruz de Cerrajería de la calle de la Sierpes". Biblioteca de la Universidad de Sevilla.

1. Engraving of the "Sta.Cruz de Cerrajería de la calle de la Sierpes". Library of the University of Seville.

2. 1916-1918, la cruz en el Museo Arqueológico provincial de Sevilla. (A.H.M.S (Archivo Histórico Municipal de Sevilla) 839/116).

2. The cross in the Provincial archaeological Museum of Seville (1916-1918) (A.H.M.S. (Municipal Historical Archive of Seville) C 839/116).



y expuesta en el Museo Provincial, donde permaneció hasta 1918 (fig. 2), pese a los ruegos que vecinos y ciudadanos elevaron al Ayuntamiento reclamando su regreso como desagravio ante las calamidades que estaban padeciendo. En 1916 el Ayuntamiento comienza a plantearse su recuperación como elemento urbano, instalándola en 1918 en el centro de la Plaza de Santa Cruz, donde hoy permanece (A.H.M.S. Colección alfabética: 839/116).

Al ser un altar público el conjunto está concebido como un ara, donde la cruz se alza triunfante revestida de una serie de elementos simbólicos que vienen a completar su significado sagrado (García Bernal, 2006). Entre estos motivos destacan por su presencia mayoritaria la hoja de acanto, utilizada en la cruz y en su base, como símbolos de la Pasión (Espiau Eizaguirre, 1993). Esta iconografía floral pasionista se completa con la distribución

de lirios en los lugares de las llagas y en la cartela y pasifloras, conocidas por su simbología como “flor de la Pasión”. Resultan especialmente llamativos los elementos figurativos como el corazón traspasado coronado de espinas que se abre en el centro, los ángeles lampareros que aportaban luz a la cruz, las serpientes y basiliscos que representan el pecado y los cuatro Evangelistas (Gestoso y Pérez, 1899), todo un alarde técnico que ha sido elogiado como “primor de hierroafiligranado que más parecía obra de orfebre que de herrero” (Mena, 1985). La complejidad técnica, la minuciosidad del trabajo le confieren un importante valor patrimonial, llegando a ser uno de los elementos más identificativos de la propia ciudad (fig. 3).

ESTADO DE CONSERVACIÓN

Básicamente la cruz está conformada por una estructura de hierro forjado en

una composición casi pura del metal y que debería tener un comportamiento resistente a la corrosión; sin embargo, durante la elaboración y mecanizado de la forja, la superposición de capas nunca es perfecta, quedando intersticios y poros en los que se propician los procesos de oxidación. En principio, esta reacción consiste en la conversión del hierro metálico en oxihidróxido férrico, aunque la realidad de la reacción global es mucho más compleja y consiste en un cúmulo de diferentes reacciones en las que se modifica este patrón básico de mineralización. A su vez, la descomposición de las capas más superficiales junto a la acción de la humedad había propiciado el desarrollo de extensiones de hongos que contribuyen al proceso degradativo por la generación de sustancias orgánicas que catalizan los procesos de alteración. La cruz poseía numerosos añadidos unidos a los originales y a la estructura

ly worked miracles in times of epidemic, disease and drought (A.H.M.S. (Municipal Historical Archive of Seville) Colección alfabética: Cruces en plazas de Sevilla. C 839/116).

However, in 1840 it was removed from the aforementioned location, never to return. In that year a group of citizens asked the City Council to remove the cross because of the “irreverences that occurred around it” and since it hindered the transit of new carriages (Chaves Rey, 1894) (A.H.M.S.) Colección alfabética: 839/116). As a result, it was removed and exhibited at the Provincial Museum, where it remained until 1918 (fig. 2), despite requests from local residents and citizens to the City Council demanding its return to help ease the calamities they were suffering. In 1916 the City Council began to consider its restora-

tion as an urban element. In 1918 it was installed in the centre of the Plaza de Santa Cruz, where it remains today (A.H.M.S.) Colección alfabética: 839/116). As a public altar the cross was conceived as ashrine, where the cross stands triumphant with a series of symbolic elements intended to complete its sacred significance (García Bernal, 2006). The most noteworthy of these motifs are the acanthus leaves that appear on the cross and on its base, as symbols of the Passion (Espiau Eizaguirre, 1993). This Passionist floral iconography is completed by lilies arranged in the places of the sores and on the cartouche, and pasifloras known by their symbology as “Passion flowers”. Especially striking are the figurative elements, such as the pierced heart crowned with thorns that opens in the centre, the lamp-bearing angels that

brought light to the cross, the serpents and basilisks representing sin and the four Evangelists (Gestoso and Pérez, 1899), a technical feat that has been praised as “an exquisite iron filigree more reminiscent of the work of a goldsmith than a blacksmith” (Mena, 1985). The technical complexity and great detail of the work confirm its great heritage value. In fact, it has become one of the most identifiable elements of the city itself (fig. 3).

STATE OF CONSERVATION

The cross is basically a wrought iron structure composed entirely of metal that was meant to be resistant to corrosion. However, in the processing and machining of the wrought iron, the overlapping of the layers was never perfect, leaving interstices and pores which facilitate oxidation processes.

interna mediante soldaduras. Esta suma de productos metálicos da como resultado la formación de pares galvánicos. La causa principal del deterioro de la cruz está asociada a su propia finalidad, pues es su condición de elemento urbano la que le obliga a permanecer expuesta a los agentes meteorológicos, que aceleran los procesos de corrosión. El estado de conservación en que la cruz llega a 2014 resulta altamente preocupante, puesto que el nivel de deterioro de las piezas decorativas, oxidación y pérdida de material y volumen era evidente, llegado este punto el Ayuntamiento de Sevilla toma la decisión de abordar una intervención de restauración en profundidad sobre el elemento. Un primer examen organoléptico en detalle y el muestreo realizado en puntos estratégicos revelaron que la principal causa de la degradación eran los pares galvánicos formados por piezas y soluciones introducidas en intervenciones anteriores,

In principle, this reaction consists of the conversion of metallic iron into ferric oxyhydroxide, although the overall reaction is actually much more complex and involves a series of different reactions in which this basic pattern of mineralization is modified. In turn, the decomposition of the more superficial layers together with the action of moisture had caused fungi to spread, thus contributing to the degradation process through the generation of organic substances that catalyse the processes of alteration. Numerous additional elements were welded to the original parts and to the internal structure. This sum of metallic products resulted in the formation of galvanic couples.

The main cause of deterioration of the cross is associated with its actual purpose as an urban element, being forcibly ex-

posed to environmental factors, which have accelerated corrosion processes. By 2014 the state of conservation of the cross was extremely worrying as evidenced by the severely deteriorated decorative pieces, due to oxidation and loss of material and volume. At this point, Seville City Council decided to undertake the wholesale restoration of the cross. An initial detailed organoleptic examination and sampling performed at strategic points revealed that the degradation was mainly caused by the galvanic couples formed by pieces and solutions introduced in previous interventions; this process occurs due to the union of different metals/alloys or two different metal pieces, giving rise to a difference in potential that, favoured by humidity, induces oxidation and subsequent corrosion processes. These galvanic couples caused a

un proceso que se genera por la unión de dos metales/aleaciones o piezas metálicas diferentes, dando lugar a una diferencia de potencial que, favorecida por la humedad, induce los procesos de oxidación y posterior corrosión. Estos pares galvánicos provocaban un efecto sinérgico junto con los factores atmosféricos cuyo resultado era un daño creciente y muy acentuado. Ello se había evidenciado de forma extendida en los volúmenes y ornamentos que componen la cruz, ocultando que la estructura interna se encontraba en pésimo estado al haber perdido gran parte de su sección resistente, poniendo en peligro su estabilidad y seguridad. La realización de un estudio de caracterización de la forja y de las capas de revestimiento superpuestas y la evaluación mediante ensayos de posibles tratamientos resultan fundamentales para el correcto conocimiento de la realidad de los materiales y para argumentar

posed to environmental factors, which have accelerated corrosion processes. By 2014 the state of conservation of the cross was extremely worrying as evidenced by the severely deteriorated decorative pieces, due to oxidation and loss of material and volume. At this point, Seville City Council decided to undertake the wholesale restoration of the cross. An initial detailed organoleptic examination and sampling performed at strategic points revealed that the degradation was mainly caused by the galvanic couples formed by pieces and solutions introduced in previous interventions; this process occurs due to the union of different metals/alloys or two different metal pieces, giving rise to a difference in potential that, favoured by humidity, induces oxidation and subsequent corrosion processes. These galvanic couples caused a

una correcta toma de decisiones a la hora de intervenir sobre el elemento. La necesidad de estabilización física y química de estos materiales, para mejorar su comportamiento frente a los agentes ambientales, constituye una batalla contra el tiempo y la naturaleza que se aborda con intensidad desde mediados del siglo XX, a partir de la investigación de los procesos de degradación y de la eficacia de los tratamientos. Si bien existen numerosos tratamientos, muchos de ellos son únicamente ensayos satisfactorios que continúan en fase de estudio y optimización (Alonso García, 1995), de ahí la necesidad de verificar previamente la viabilidad de los procedimientos a llevar a cabo y productos a aplicar en este tipo de intervenciones.

La estructura de la cruz soporta numerosos elementos ornamentales que encajan unos con otros, conformando la

synergistic effect coupled with the impact of atmospheric factors, resulting in increasing and very evident damage. Widespread damage had become very evident in the volumes and ornaments of the cross, concealing the poor state of the internal structure, which had lost much of its resistant section, thus undermining its stability and safety. The performance of a study on the characterization of the wrought iron and superimposed layers of coating, as well as the tests to evaluate possible treatments, are fundamental to obtain correct information on the real condition of the materials and to ensure correct decisions are taken when intervening on the element.

The physical and chemical stabilization of these materials is necessary in order to improve their response to [adverse] weather conditions. It is also a battle

imagen formal. A cada una de las piezas que se ensamblan entre sí se le han aplicado a lo largo del tiempo capas pictóricas de revestimiento, compuestas por bases de minio y sucesivos estratos de pintura industrial que, a pesar de su finalidad protectora original, ha tenido una función completamente antagónica. La aplicación de capas de pintura sobre el conjunto, no sobre las piezas a nivel individual ha provocado la formación de películas continuas que provocaban un efecto cazoleta con la consiguiente acumulación de agua sin posibilidad de evacuación. La descaimación de estos estratos y la fisuración que presentaba el minio fortalecían la mencionada retención de agua, que actuaba de electrolito favoreciendo el desarrollo de la corrosión por par galvánico hasta el punto de producir fragmentaciones y desprendimiento de volúmenes.

against time and nature that has been the object of intensive research since the mid-20th century, based on the investigation of degradation processes and the effectiveness of treatments. Although numerous treatments exist, many of them are only satisfactory trials that are still in the study and optimization phase (Alonso García, 1995); hence, the need to verify beforehand the feasibility of the necessary procedures and the products to be applied in these types of interventions. The structure of the cross supports numerous ornamental elements that fit together, constituting the formal image. Over time each assembled piece has been coated with layers of paint, made of a minium base and industrial paint that, despite originally being intended to provide protection, have had a completely antagonistic effect. The application of layers of paint on the whole structure, rather than on the individual pieces,

La consecuencia más preocupante de todo lo expuesto fue la inestabilidad de la estructura interna, que había sufrido una merma importante de material constitutivo original debido a la corrosión. Una vez desmontada la cruz en su totalidad se comprobó que el riesgo de desplome era evidente (fig. 4).

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo han sido fundamentalmente:

- Identificar las circunstancias que han dado lugar al proceso de degradación, incidiendo en las causas de los procesos de oxidación.
- Determinar los estratos pictóricos presentes en las piezas de forja y se han analizado de manera pormenorizada los recubrimientos de las piezas que presentaban elementos singulares,

has caused the formation of continuous films which have caused a "bowl" effect, resulting in the subsequent accumulation of water which cannot be evacuated. The scaling of these strata and the cracking of the minium increased the aforementioned retention of water, which acted as an electrolyte, favouring the development of corrosion due to the formation of galvanic couples, to the extent that it caused fragmentation and the lost of volum. The most worrying consequence of the foregoing was the instability of the internal structure, which had lost a substantial amount of original constituent material due to corrosion. Once the cross had been completely disassembled, the risk of collapse was evident (fig. 4).

OBJECTIVES

The main objectives of this study were as follows:

como es el caso de los restos de las decoraciones doradas encontradas en algunos motivos ornamentales.

- Definir el procedimiento óptimo del tratamiento protector seleccionado y el sistema de aplicación a partir de la realización de pruebas de viabilidad para la restauración. Los tratamientos de oxidación forzada desarrollados sobre las muestras férricas de elementos ornamentales tienen como objeto verificar la viabilidad del proceso de restauración propuesto por el equipo de restauradores, existiendo posibilidades diversas en función del tipo de material (Seara Morales & Vázquez Couto, 2014).

MATERIALES Y MÉTODO

Los tipos de muestras tomadas y su preparación dependieron del estudio a realizar:

- Identify the circumstances that have led to the process of degradation, addressing the causes of the oxidation reactions.
- Determine the layers of coating [paint] present on the wrought-iron pieces. A detailed analysis was performed of the coatings on the pieces with special features, such as the remains of gold decorations found on some ornamental motifs.
- Define the optimum procedure for applying the selected protective treatment and the application system based on the performance of feasibility tests for the restoration. The purpose of the forced oxidation treatments applied on the ferric samples of ornamental elements was to verify the viability of the restoration process proposed by the restoration team, with different options depending on the type of material (Seara Morales & Vázquez Couto, 2014).

- Estudio de pares galvánicos. La realización de mediciones de diferencias de potencial y determinación de pares galvánicos se hizo in situ con potenciómetro Silver Electronics UT2002.

- Análisis estratigráfico. Con relación a los estratos decorativos encontrados en algunos elementos, se tomaron fracciones de los mismos extraídas con bisturí. Realización de estratigrafías se realizaron embutiendo las muestras en resina de metacrilato, posteriormente se cortaron con disco de diamante y finalmente se pulieron con discos abrasivos rotatorios de diferente finura y refrigerados con agua. El estudio de las capas pictóricas se realizó mediante microscopía óptica con microscopio óptico stereozoom marca LEICA modelo S8 APO, con cámara de captura LEICA DC300 y soft-

ware IM50 (Image Manager) v.1.20.

- Análisis de capas singulares. Se desarrolló con microscopio electrónico JEOL JSM 6450-LV, equipado con sonda de energía dispersiva de rayos X (EDX), ventana de berilio ATW2 y software específico.

- Preparación de muestras para los tratamientos de pasivación. Las muestras objeto de análisis fueron seleccionadas por el equipo de restauradores a partir de piezas decorativas de la cruz de imposible restauración por su mal estado de conservación. Como operación previa se procedió a la eliminación de todas las capas de pintura, por su morfología y complejidad, estas se granallaron con arena silíceo (granulometría 0,073-0,425 mm), a velocidad controlada (65-110 m/s), que al impactar con la pieza produce

MATERIALS AND METHOD

The types of samples taken and their preparation depended on the study to be carried out:

- Study of galvanic couples. The measurement of differences in potential and the determination of galvanic couples were performed in situ using a Silver Electronics UT2002 potentiometer.

- Stratigraphic analysis. Fractions of the decorative layers found on some elements were extracted with a scalpel. The stratigraphic sections were obtained by embedding the samples in methacrylate resin and then cutting them with a diamond disc. Finally, they were polished using revolving grinding disks of different thickness and then cooled with water. The different coats of paint were studied by means of optical microscopy using a Leica S8 APO stereo zoom optical microscope, with a Leica DC300 camera for capturing images

and IM50 (Image Manager) v.1.20 software.

- Analysis of special layers. These layers were analysed using a JEOL JSM 6450-LV electronic microscope, equipped with an X-ray dispersive energy (EDX) probe, ATW2 beryllium window and specific software.

- Preparation of samples for passivation treatments. The samples analysed were selected by the team of restorers from the decorative pieces of the cross that could not be restored due to their poor state of conservation. First, all the layers of paint were removed; due to their morphology and complexity, these layers were sandblasted with silica sand (granulometry : 0.073-0.425 mm) at a controlled speed (65-110 m/s), which, upon impact with the piece, eliminated contaminants from the surface, paint remains and rust, as well as all other elements on the cross (fig. 8a), reaching a level of cleanliness called "white metal".



3



3. Imagen de la Cruz en la actualidad.

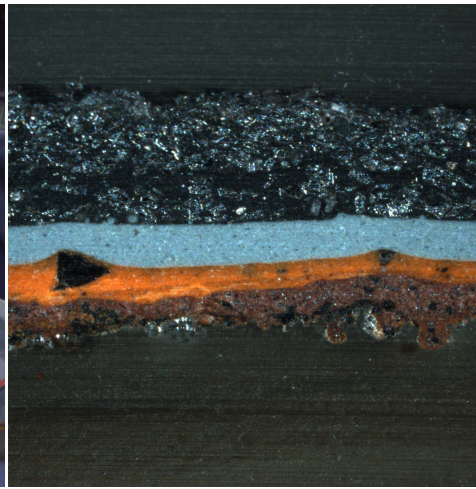
3. Image of the Cross currently.

4. Imagen de la estructura de la cruz en la que se observa la pérdida de material por corrosión.

4. Image of the internal longitudinal rod of the cross structure revealing the loss of material due to corrosion.



5



6

Tabla 1. Estructura y micraje de las capas de pintura.

Muestra	Número de capas	Espesor (micras)*
CC1	minio	100-150
	esmalte alquídico gris	200
	esmalte alquídico acabado metálico aspecto forja	500-600
CC2	minio	30-100
	capa blanca	40-120
	minio	10-50
	esmalte alquídico	100
	esmalte alquídico acabado metálico aspecto forja	300-450

Table 1. Paint layers' structure and thickness.

Sample	Number of layers	Thickness (microns)*
CC1	red lead paint	100-150
	grey alkyd varnish	200
	alkyd varnish with metallic finish and forging appearance	500-600
CC2	red lead paint	30-100
	white layer	40-120
	red lead paint	10-50
	alkyd varnish	100
	alkyd varnish with metallic finish and forging appearance	300-450

la eliminación de los contaminantes de la superficie para eliminación de restos de pintura y óxido al igual que todos los restantes elementos de la cruz (fig. 9a), alcanzando un nivel de limpieza denominado “metal blanco”.

METODOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE PASIVACIÓN

En todo momento se ha tenido como objetivo que el tratamiento de protección fuese generado por el propio metal, evitándose la aplicación de capas pictóricas sobre la forja, de este modo se puede conseguir que el metal ofrezca su color natural.

Una vez definido el tratamiento a aplicar, se ha determinado su intensidad y la secuencia de aplicación seguida que ha sido:

- Elaboración de las mezclas oxidantes $H_2O_2/NaCl$
- Realización de tratamientos de oxida-



7

5. Medición de diferencias de potencial sobre piezas degradadas. En la pantalla del potenciómetro se puede observar la medición en un punto que arroja valores por encima de -1500mV (riesgo alto).

5. Measurement of differences in potential on degraded parts. The potentiometer display showed the measurement at a point that presented values above -1500 mV (high risk).

6. Sección estratigráfica de la muestra CC1 con aumento 50X.

6. Stratigraphic section of sample CC1 at 50x magnification.

7. Capa de latón aparecida en piezas ornamentales florales.

7. Brass layer observed on floral ornamental pieces.

PASSIVATION TREATMENT METHOD

The objective at all times was for the protective treatment to be generated by the metal itself, avoiding the application of coats of paint on the wrought iron. In this way, the natural colour of the metal could be achieved. After defining the treatment to be applied, its intensity was determined and it was applied sequentially as follows:

- Preparation of oxidizing mixtures $H_2O_2/NaCl$.
- Application of hot forced oxidation treatments on samples of decorative steel elements previously subjected to shot blasting.
- Treatment through the stabilization of mixed passive oxidizers (tannins/phosphoric acid/alcohols/glycerine) for sample passivation (oxidative protection).

ción forzada en caliente sobre muestras de elementos decorativos de acero granallados previamente

- Tratamiento mediante convertidores de óxido o mezcla pasivante estabilizadora (taninos/fosfórico/alcoholes/glicerina) para la pasivación (protección oxidante) de las mismas.

Los convertidores de óxido son compuestos formulados especialmente y diseñados para ser aplicados sobre superficies metálicas oxidadas para convertir al óxido en algo no dañino y evitar que siga avanzando, están preparados para ser aplicados directamente sobre la superficie a tratar sin tener que lijarla primero. La preparación de la superficie consiste en eliminar el polvo mecánicamente, lavar para eliminar posibles depósitos de sal y desengrasar. Luego se aplica el convertidor, dejándolo curar durante 48 horas.

Los convertidores de óxidos pueden

modificar la resistencia a la oxidación, la velocidad de corrosión, el ampollamiento que sufren los recubrimientos metálicos y el comportamiento de las propiedades de adhesión de éstos sobre los sustratos metálicos. De acuerdo con la experimentación desarrollada por Atxola et al. (Axotla García et al., 2012), los ácidos tánico y fosfórico al ser disueltos en una mezcla de alcoholes isopropílico y terbutílico, muestran óptimos resultados como inhibidores de la corrosión.

DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS

Estudio de pares galvánicos

La causa fundamental del daño se encuentra en la corrosión por la formación de pares galvánicos en la estructura y elementos decorativos de la cruz. En el caso que nos ocupa, la progresiva oxidación y corrosión de los elementos da lugar a nuevos pares galvánicos por

phosphoric acids show optimum results as corrosion inhibitors when dissolved in a mixture of isopropyl and tert-Butyl alcohols.

DESCRIPTION OF RESULTS

Study of galvanic couples

The main cause of damage has been corrosion due to the formation of galvanic couples in the structure and decorative elements of the cross. In this case, the gradual oxidation and corrosion of the elements has led to the formation of new galvanic couples due to the heterogeneity of the altered material, resulting in a "high risk" situation (fig. 5). Foreseeable degradation can be estimated using the scale proposed in the "Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete" standard (A.S.T.M. C876, 2015), which establishes

la heterogeneidad del material alterado que provoca una situación de "riesgo alto" (fig. 5). La degradación previsible se puede estimar de acuerdo con la escala de la norma "Método de prueba estándar para la corrosión de los potenciales sin recubrimiento del acero de refuerzo en el hormigón" (ASTM C876, 2015), que establece:

> -200mV como riesgo bajo, de -200 a -350 mV riesgo impreciso y riesgo alto < -350mV, referido a electrodo de cobre.

Análisis estratigráfico

El estudio estratigráfico ha permitido observar la existencia de una capa de óxido, no eliminada en su momento, sobre la que se aplicó una mano de minio protector; a su vez, sobre esta aparece una capa de esmalte sintético grisáceo y, como capa de finalización, una gruesa capa de acabado de esmalte antioxidante que confiere un acabado

the following: > -200 mV, low risk; from -200 to -350 mV, imprecise risk; and < -350 mV, high risk, using a copper electrode as a reference.

Stratigraphic analysis

The stratigraphic study revealed the existence of a layer of oxide, which was not eliminated at the time, on which a protective coat of minium was applied. In turn, a layer of greyish synthetic enamel was observed on the aforementioned layer, completed by a final thick coat of antioxidant enamel finish that conferred a natural wrought iron-type metal finish of greater thickness than the other layers (fig. 6). The sequence of altered material and protective coating has negatively influenced the conservation of the cross, limiting the protective capacity of the coating.

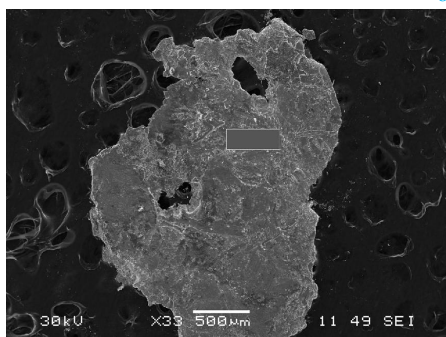
Rust converters are specially formulated compounds designed for application on rusted metal surfaces to convert the oxide into something non-harmful and prevent it further oxidation. They are prepared for application directly on the surface to be treated without the need to sand the surface beforehand. The preparation of the surface consisted in mechanically removing the dust, washing to eliminate any salt deposits and degreasing. The converter was then applied and the surface left to cure for 48 hours. Oxide converters can modify oxidation resistance, corrosion rate, blistering of metal coatings and the behaviour of the adhesion properties of such coatings on metal substrates. According to the experiment carried out by Atxola et al. (Axotla García et al., 2012), tannic and

Tabla 2. Composición química del estrato dorado.

Elemento	% Peso
Fe K	0.83
Cu K	75.46
Zn K	23.71
Total	100.00

Table 2. Chemical composition of golden layer.

Element	% Weight
Fe K	0.83
Cu K	75.46
Zn K	23.71
Total	100.00



8. Fotografía tomada con microscopio electrónico de muestra del estrato dorado, indicándose el punto analizado por EDAX.

8. Photograph of a sample of the gold layer taken with an electron microscope, indicating the point analysed by EDAX.

9. (a) Piezas de la cruz después de haber sido sometidas al granallado; (b) Tratamiento de oxidación previo; (c) 0, 1, 2, 3 y 4 baños de oxidación de izda. a dcha.; (d) Aplicación de la 1ª mano de pasivante; (e) Aplicación 2ª mano pasivante y (f) Estado final antes de aplicar barniz.

9. (a) Pieces of the cross after being subjected to shot blasting; (b) prior oxidation treatment; (c) 0, 1, 2, 3 and 4 oxidation baths from left to right; (d) application of the first passivating layer; (e) application of the 2nd passivating layer; and (f) final state before applying the varnish.

10. Fotografías del elemento central de la cruz, con la oxidación previa y con el tratamiento de pasivación y acabado con barniz incoloro.

10. Photographs of the central element of the cross, showing prior oxidation and with passivation treatment and colourless varnish finish.

metálico natural tipo forja de mayor espesor que el resto de capas (fig. 6). La secuencia de material alterado y revestimiento protector ha influido negativamente en la conservación del bien, limitando la capacidad protectora del revestimiento. Las mediciones realizadas sobre dos muestras arrojaron los resultados expuestos en la tabla 1.

Análisis de capas singulares

La presencia inesperada de capas doradas en algunos elementos de la cruz hizo que se caracterizara en material constituyente de las mismas (fig. 7), con el fin de identificar su naturaleza, el análisis de la muestra permitió identificar en este estrato la presencia mayoritaria de cobre y zinc (Tab. 2), lo que corresponde a una aleación de latón (fig. 8). Se ha detectado también la presencia de hierro, que puede proceder de acero del elemento metálico.

The measurements taken on two samples yielded the results shown in Table 1.

Analysis of special layers

The unexpected presence of layers of gold on some elements of the cross enabled the characterisation of the constituent material of the aforementioned layers (fig. 7) in order to determine their nature. The analysis of the sample revealed the majority presence of copper and zinc in this layer (Tab. 2), corresponding to a brass alloy (fig. 8). The presence of iron was also detected, possibly originating from the steel of the metallic element.

Evaluación de tratamientos de protección. Oxidación forzada y pasivación

Como se ha indicado, para lograr la pasivación es necesario conseguir previamente una oxidación homogénea en toda la superficie de las piezas. Para ello se ha seguido un procedimiento mediante oxidación a 50°C con una disolución al 3,5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) y peróxido de hidrógeno hasta alcanzar un nivel óptimo que permita su posterior pasivado (Barrita Rojas, 2007) (fig. 9b). A las probetas analizadas se les ha aplicado una secuencia de 1, 2, 3 y 4 baños respectivamente de este tratamiento con el objeto de evaluar la intensidad de tratamiento necesaria, determinándose que se alcanza una eficacia suficiente en la oxidación con tres baños (fig. 9c). El tratamiento seguido en la Cruz de Cerrajería para lograr la conversión del

Evaluation of protection treatments. Forced oxidation and passivation

As indicated, in order to achieve passivation it was first necessary to ensure homogeneous oxidation on the entire surface of the pieces. To this end, a procedure was followed consisting of oxidation at 50°C with a 3.5% solution in weight of sodium chloride (NaCl) and hydrogen peroxide until an optimum level was reached to allow its subsequent passivation (Barrita Rojas, 2007) (fig. 9b). A sequence of 1, 2, 3 and 4 baths of this treatment was applied respectively to the analysed samples in order to evaluate the necessary

óxido se llevó a cabo mediante lavado con agua destilada para eliminar los restos de NaCl del pretratamiento de oxidación, posteriormente se aplicó en la superficie de las piezas una preparación compuesta de ácido tánico y ácido fosfórico disueltos en una mezcla al 50% de alcohol isopropílico/terbutílico, utilizando glicerina como regulador de viscosidad para facilitar la aplicación (fig. 9d). Una vez aplicada una primera mano se estableció un período de reacción suficiente de 4 días (fig. 10a y 10b), se repitió el lavado con agua destilada, aplicándose una segunda mano de acabado con la preparación ácida (fig. 9e). Una vez finalizada la aplicación del convertidor se ha estimado que el estado superficial de las piezas ofrece un adecuado resultado desde el punto de vista de la protección obtenida y conforme con el acabado estético y



9a



9b

10a



9c



9d



9e



9f

10b



treatment intensity; it was determined that sufficient efficiency was reached in oxidation with three baths (fig. 9c). The oxide conversion treatment followed for the Cruz de Cerrajería was carried out by washing it with distilled water to remove remains of NaCl from the oxidation pre-treatment. Then, a tannic and phosphoric acid preparation dissolved in a 50% isopropyl/tert-Butyl alcohol mixture was applied to the surface of the pieces, using glycerine as a viscosity regulator to facilitate application (fig. 9d). After a first coat was applied, a sufficient reaction period of 4 days was established (fig. 10a

cromático pretendido por el equipo de restauración (fig. 9f).

La aplicación de la preparación de ácido tánico y ácido fosfórico tiene como finalidad la estabilización del hierro metálico en forma de tanato y fosfato respectivamente, compuestos químicos estables que propician la inalterabilidad del material, con la finalidad de garantizar la durabilidad de las piezas metálicas (Onofre-Bustamante et al., 2010). Para la mejor fijación y protección final del tratamiento se aplicó una capa de barniz a base de resinas alquídicas incoloro mate específico para hierro o aleaciones férricas.


CONCLUSIONES

La cruz llega al año 2014 en un estado de conservación que resulta

altamente preocupante debido a la oxidación y pérdida de material tanto de los elementos estructurales como de las piezas decorativas. La causa fundamental del daño se encuentra en la formación de pares galvánicos por la unión de piezas metálicas de diferente composición, aunque la aplicación de capas pictóricas protectoras sin una adecuada preparación del soporte y con espesores excesivos, han terminado generando zonas de embolsamiento de agua, en las que el proceso de corrosión se ha desarrollado de manera especialmente virulenta.

El proceso de restauración del metal se debe valorar en su originalidad, ya que ha tenido como objetivo que sea el propio material el que desarrolle un sistema protector por estabilización

química de su superficie, de este modo se evitan capas pictóricas que se pueden degradar con más facilidad y se consigue que el metal ofrezca su color natural, obtenéndose el acabado estético y cromático pretendido por el equipo de restauración.

El tratamiento con ácido tánico y ácido fosfórico ha generado una película pasivante continua formada a expensas del propio metal, de manera que se garantiza la continuidad de la misma en igual medida que una capa de pintura. El proceso de protección por un sistema previo de oxidación forzada y posterior pasivación debe garantizar un buen comportamiento con relación a los agentes medioambientales, facilitando la evacuación de agua y evitando la formación de pares galvánicos. 

and 10b) and washing with distilled water was repeated. A second finishing coat was then applied with the acid preparation (fig. 9e). After the application of the converter, it was estimated that the resulting surface condition of the pieces was adequate in terms of the protection obtained and according to the intended aesthetic and chromatic finish sought by the restoration team (fig. 9f).


The tannic and phosphoric acid preparation was applied to stabilize the metallic iron in the form of tannate and phosphate, respectively, both stable chemical compounds that promote the unalterable properties of the material, in order to guarantee the durability of the metallic pieces (Onofre-Bustamante et al., 2010). For stronger bonding and final protection of the treatment, a layer of colourless

alkyd resin-based varnish was applied specific for iron or iron alloys.

CONCLUSIONS

By 2014 the state of conservation of the cross was extremely worrying due to the oxidation and loss of material from both structural elements and decorative pieces. The main cause of damage was the formation of galvanic couples due to the union of metallic pieces of different composition, although the application of excessively thick protective coats of paint without adequate preparation of the base had led to the development of water pockets where corrosion has been especially virulent.

The metal restoration process must be evaluated taking into consideration its original purpose, since the objective has been for the actual material to develop its

own protective system through chemical stabilization of its surface, thus avoiding the need to apply coats of paint which can deteriorate more easily, and thus achieving a natural-colour metal, in line with the restoration team's objective of achieving an aesthetic and chromatic finish. Treatment with tannic acid and phosphoric acid induced the development of a continuous passivating film which formed at the expense of the metal itself, thus guaranteeing the continuity of the aforementioned film in the same way as a coat of paint. The process of protection by means of a prior system of oxidation and subsequent passivation must guarantee good performance with respect to environmental impacts, facilitating water evacuation and avoiding the formation of galvanic couples. 

BIBLIOGRAFÍA / REFERENCES

- AA.VV. (1993). *Diccionario histórico de las calles de Sevilla*. (Consejería de Obras Públicas y Transportes, Ed.). Sevilla. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10326/944>
- ALONSO GARCÍA, J. M. (1995). *Metodología y técnica de conservación de objetos arqueológicos de hierro*. Tesis doctoral inédita. Universidad de Granada.
- ASTM C876. (2015). *Método de prueba estándar para 15 Potenciales de corrosión del acero de refuerzo sin revestimiento en hormigón*. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/C876.htm>.
- AXOTLA GARCÍA, J., GARCÍA LEÓN, O., PINEDA BECERRIL, M., AGUILAR MÁRQUEZ, A., LEÓN RODRÍGUEZ, F. (2012). *Una alternativa ecológica en el recubrimiento de materiales mediante el uso de convertidores de óxidos aplicados en probetas de acero 1010 expuestas en ambiente salino*. In Asoc. Española de Ingeniería Mecánica (Ed.), XIX Cong. Nac. Ing. Mecánica (p. 72). Castellón.
- BARRITA ROJAS, V. M. (2007). *Evaluación de diversas formulaciones de convertidores de óxido aplicados en probetas de acero expuestas en ambiente ácido*. Tesis doctoral inédita. Universidad Autónoma de Méjico.
- CHAVES REY, M. (1894). *Páginas sevillanas, sucesos históricos, personajes célebres, monumentos notables, tradiciones populares, cuentos viejos, leyendas y curiosidades*. (Rasco, Ed.). Sevilla.
- DE LA TORRE FARFÁN, F. (1671). *Fiestas de la S. Iglesia Metropolitana y Patriarcal de Sevilla al nuevo Culto del Señor Rey S. Fernando*. (COAAT Sevilla, Ed.) (1995th ed.). Sevilla.
- ESPIAU EIZAGUIRRE, M. (1993). *El monumento público en Sevilla*. Servicio de Publicaciones del Ayuntamiento de Sevilla.
- FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. (2003). *La alteración del hierro por sales. Ayer y hoy. Problemas y soluciones*. Monte Buciero, 9, 207–322.
- GARCÍA BERNAL, J. J. (2006). *El fasto público en la España de los Austrias*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- GESTOSO Y PÉREZ, J. (1899). *Ensayo de un diccionario de los artífices que florecieron en Sevilla*. Sevilla: [s.n.].
- MENA, J. M. de. (1985). *Historia de Sevilla*. Plaza & Janes.
- MONTOTO, S. (1954, September 4). *La Virgen de Regla de la Calle de las Sierpes*. ABC de Sevilla. Sevilla.
- OLLERO LOBATO, F. (2010). *La arquitectura en Sevilla durante el Lustró Real (1729-1733)* en N. Morales & F. Quiles (Eds.), Sevilla y corte: las artes y el lustró real (1729-1733) (p. 357). Casa de Velázquez.
- ONOFRE-BUSTAMANTE, E., OLVEIRA, A., BARBA, A., RODRÍGUEZ, F. J., CARBONERAS, M., ÁLVAREZ, M., ESCUDERO, M. L. (2010). *Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión*. Revista de Metalurgia, 46(4): 360-369. <http://doi.org/10.3989/revmetalm.0959>
- ORDUÑA Y VIGUERA, E. (2010). *Rejeros españoles* (1915) ed. facsimil, Maxtor.
- SEARA MORALES, I., VÁZQUEZ COUTO, J. (2014). *Ejemplos de respaciones de la rejería en ventanas y balcones de la Ciudad Histórica de Santiago de Compostela* (Cuaderno Técnicos nº. 7). Santiago de Compostela.
- VELÁZQUEZ Y SÁNCHEZ, J. (1872). *Anales de Sevilla: reseña histórica de los sucesos políticos, hechos notables y particulares intereses de la tercera capital de la monarquía, metrópoli andaluza: de 1800 a 1850*. (Hijos de Fé, Ed.). Sevilla.

ARCHIVOS / ARCHIVES

- A.H.M.S. (Archivo Histórico Municipal de Sevilla). Sección V. V303. Expedientes 6-7.
- A.H.M.S. Colección alfabética: Cruces en plazas de Sevilla. C 839/116.
- A.U.S. (Archivo Universidad de Sevilla). Colección Montoto. Noticia de la Cruz de Cerrajería de Sevilla, 1817.
- Archivo de Fernando Marmolejo. Colección familiar. Dibujo, 1978.
- H.M.S. (Hemeroteca Municipal de Sevilla). ABC de Sevilla, 1929-2004.
- Fototeca Municipal de Sevilla. Fondos varios. Colección Loty. Museo de Artes y Costumbres Populares de Sevilla.
- Fototeca del Laboratorio de Arte. Universidad de Sevilla.