



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA MECÁNICA – DISEÑO Y MANUFACTURA

EL DORADO POR OXIDACIÓN:  
EL PUNTO DE VISTA DE LA DIFUSIÓN EN EL ESTADO SÓLIDO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
JOSÉ GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA

TUTOR PRINCIPAL  
JORGE CARRERA BOLAÑOS, FACULTAD DE INGENIERÍA, DIMEI

MÉXICO, D. F., MAYO DE 2013

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Arturo Barba Pingarrón  
Secretario: Dr. José Bernardo Hernández Morales  
Vocal: Dr. Jorge Carrera Bolaños  
1<sup>er</sup> Suplente: M. en. C. María Eugenia Noguez Amaya  
2<sup>do</sup> Suplente: Dra. Magdalena Trujillo Barragán

Lugar donde se realizó la tesis: Facultad de Química, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jorge Carrera Bolaños



---

**FIRMA**

*A María Aídee*

## Aprendre

Aprendre

que res no acaba si dintre meu abans no acaba,

que el sol no es pon sense tornada si en el teu cor esclata l'alba.

Aprendre que l'esperança és mentida si no hi ha cada dia un esforç pel nou demà.

Aprendre a estimar-se la vida quan la vida fa mal.

Aprendre

que si un infant mata la meva mà no és massa estranya,

què n'és, de trist, si un infant mata enllà i aquí mor la tendresa.

Aprendre que potser aquesta tristesa és només un refugi per no dir-se a un mateix

que és tant més trist, perquè és tan necessari, és tant més trist.

Aprendre

que en certesa res no tinc si no m'ho dónes.

A fer que el cor sempre es commogui pel fràgil gest de la bellesa.

Aprendre que sóc només si existeixes i és aquesta mesura la que vull i em defineix.

Aprendre per saber-se desprendre, vet aquí el vell secret.

Aprendre...

L. Llach

# Agradecimientos

Al Dr. Jorge Carrera Bolaños, por su claridad para dirigir los alcances y el rumbo de esta tesis.

A la M. en C. María Eugenia Noguez Amaya y al I.Q.M. Guillermo Salas Banuet, por su todo su apoyo y por las observaciones, comentarios y sugerencias para la realización de este trabajo.

A la Dra. Magdalena Trujillo, al Dr. José Bernardo Hernández y al Dr. Arturo Barba Pingarrón, por sus cuestionamientos. Estos enriquecieron e hicieron crecer esta obra.

Al I.Q. Iván Puente Lee, por su apoyo en las observaciones realizadas al microscopio electrónico de barrido y en los análisis químicos realizados por EDX, así como por sus valiosas sugerencias.

# El dorado por oxidación: el punto de vista de la difusión en el estado sólido

## Resumen

La técnica del dorado por oxidación, una variante del proceso conocido como dorado por agotamiento (*depletion gilding*), enriquecimiento superficial (*surface enrichment*), decapado diferencial (*differential pickling*) o coloreado (*mise en couleur*), consiste en enriquecer en oro la superficie de piezas de aleaciones oro-cobre u oro-plata-cobre. Esto se realiza a través de la oxidación del metal menos noble, el cobre, a una temperatura relativamente alta, seguida de un ataque químico selectivo para eliminar el óxido formado.

El procedimiento fue desarrollado, de manera independiente, por varias culturas alrededor del mundo a lo largo de la historia y ha perdurado hasta nuestros días, siendo sus más recientes aplicaciones la fabricación de materiales nanoporosos usados como sensores, para catálisis, o bien como base conductora para obtener otros materiales nanoestructurados.

Este proceso ha sido estudiado, descrito y reproducido por arqueólogos y tecnólogos desde principios del siglo pasado. Sin embargo, su enfoque ha sido más bien químico y microestructural, dejando de lado un aspecto importante para la realización del proceso: la migración de los átomos de los metales que forman las aleaciones, desde el seno de la pieza hacia la superficie, por difusión en el estado sólido.

En este trabajo se describen las técnicas de dorado usadas por algunas culturas antiguas para el acabado de sus piezas, haciendo énfasis en las de las sociedades prehispánicas americanas y se propone una clasificación para diferenciar las variantes técnicas del dorado por agotamiento utilizadas por sus orfebres. Asimismo, se mencionan las características generales del sistema de las aleaciones ternarias oro-plata-cobre y se presenta el análisis de la difusión isotérmica en estado sólido en sistemas multicomponentes monofásicos. Por otro lado, se muestran los resultados de la aplicación del proceso de dorado por oxidación a una pieza de aleación oro-plata-cobre y se presenta su evolución química y microestructural. Finalmente, se utilizan métodos numéricos en el análisis de estos resultados para la determinación de las interdifusividades del sistema estudiado, que se validan generando los perfiles de concentración elemental por dos diferentes técnicas y comparando los resultados con el perfil experimental original de cada componente.

Palabras clave: *dorado, oxidación, difusión en estado sólido, interdifusión, oro, tumbaga.*

# Gilding by oxidation: the point of view of solid state diffusion

## Abstract

The superficial gold-enrichment of objects fabricated from copper-gold or copper-silver-gold alloys can be achieved by the so called *depletion gilding* process (also known as *surface enrichment*, *differential pickling* or *mise en couleur*). The gilding by oxidation technique is a variant of this process, in which the enrichment is accomplished through oxidation of copper, the less noble metal in the alloy, at a relatively high temperature, followed by a selective etching to remove the oxide.

Throughout history, this technique was developed independently by several cultures around the world. It has lasted until today, being the fabrication of nanoporous materials used as sensors, for catalysis or as conductors to obtain others nanostructured materials, one of its latest applications.

The process has been studied, described and reproduced by archaeologists and technologists from early twentieth century, being their approach rather chemical and microstructural. They did not take into account an important fact for the process: the migration of the metal atoms that form the alloys, from within the piece to the surface, by solid state diffusion.

This work describes the gilding techniques used by some antique cultures in finishing their pieces, detailing the processes used by the American pre-Hispanic goldsmiths. Also sets a proposal of classification of depletion gilding processes in order to differentiate its technical variations.

The general characteristics of gold-silver-copper alloy system and the analysis of solid state isothermal diffusion in monophasic-multicomponent systems are presented.

Finally, the results of applying the gilding by oxidation process to a piece of copper-silver-gold alloy and its chemical and microstructural evolution are exhibited. Numerical methods are used in the analysis of these results in order to determine the interdiffusivities for the studied alloy, which are validated by generating the component concentration profiles by two different ways and contrasting them with the experimental values.

Keywords: *gilding*, *oxidation*, *solid state diffusion*, *interdiffusion*, *gold*, *tumbaga*.

# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Los metales como valores simbólicos                                    | 1         |
| 1.2. Las técnicas de dorado en el mundo antiguo                             | 2         |
| 1.3. Las técnicas de dorado en América precolombina                         | 4         |
| <b>2. El sistema de aleaciones Au-Ag-Cu</b>                                 | <b>8</b>  |
| 2.1. La superficie liquidus   | 8         |
| 2.2. La superficie solidus  | 8         |
| 2.3. La superficie solvus   | 8         |
| 2.4. Fases formadas   | 10        |
| 2.5. Transformaciones invariantes   | 10        |
| 2.6. Colores de las aleaciones  | 10        |
| 2.6.1. Primeras propuestas  | 10        |
| 2.6.2. El sistema de Munsell  | 11        |
| 2.6.3. El sistema CIELAB  | 12        |
| <b>3. La difusión isotérmica multicomponente en el estado sólido</b>        | <b>13</b> |
| 3.1. La técnica de Boltzmann-Matano   | 14        |
| 3.2. El enfoque de den Broeder  | 15        |
| 3.3. Análisis de pares difusores con trayectorias de difusión intersecantes | 16        |
| 3.3.1. El ejemplo de un caso ternario                                       | 16        |
| 3.3.2. La propuesta de Thompson y Morral                                    | 17        |



|  |           |
|--|-----------|
| 3.4. Utilización de un solo par difusor  | 19        |
| 3.4.1. El análisis de Dayananda y Behnke   | 19        |
| 3.4.2. La propuesta de Dayananda y Sohn  | 20        |
| 3.5. El programa <i>Multidiflux</i>  | 21        |
| 3.6. Generación de perfiles de concentración elemental por medio de combinaciones lineales de la función error | 22        |
| 3.7. Metodología usada en esta tesis   | 23        |
| <b>4. Procedimiento experimental</b>   | <b>24</b> |
| 4.1. Descripción general   | 24        |
| 4.1.1. Preparación metalográfica y microscopía óptica  | 25        |
| 4.1.2 . Microscopía electrónica de barrido y análisis por EDX  | 25        |
| 4.2. Selección y fabricación de la aleación  | 27        |
| 4.3. Caracterización de la probeta en estado de colada   | 27        |
| 4.4. Caracterización de la probeta en estado deformado y recristalizado  | 28        |
| 4.5. Caracterización de la probeta dorada por oxidación  | 29        |
| 4.6. Determinación de los perfiles de concentraciones elementales  | 30        |
| 4.7. Cálculo de la matriz de interdifusividades  | 30        |
| 4.8. Validación  | 31        |
| <b>5. Presentación, análisis e interpretación de resultados</b>  | <b>34</b> |
| <b>5.1. Caracterización de la probeta en estado de colada</b>  | <b>34</b> |
| <b>5.2. Caracterización de la probeta en estado deformado y recristalizado</b>                                 | <b>37</b> |
| <b>5.3. Caracterización de la probeta dorada por oxidación</b>   | <b>42</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5.4. Determinación del perfil de concentraciones elementales</b>  | <b>44</b> |
| <b>5.5. Cálculo de la matriz de interdifusividades</b>   | <b>45</b> |
| <b>5.6. Validación</b>   | <b>47</b> |
| 5.6.1. Cálculo de los perfiles de concentración elementales mediante el programa <i>Multidiflux</i>              | <b>47</b> |
| 5.6.2. Cálculo de los perfiles de concentración elementales mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn | <b>49</b> |
| <b>6. Conclusiones</b>   | <b>52</b> |
| <b>7. Recomendaciones para trabajos futuros</b>  | <b>53</b> |
| <b>Referencias</b>   | <b>54</b> |
| <b>Apéndice A. Lista de variables empleadas</b>  | <b>62</b> |
| <b>Apéndice B. Variables utilizadas por el programa <i>Multidiflux</i></b>                                       | <b>63</b> |
| <b>Apéndice C. Algoritmo de Dayananda y Sohn para calcular los perfiles de concentración elementales</b>         | <b>66</b> |

# 1. Introducción

Históricamente, el oro y las piezas doradas han formado parte de una colección de objetos con fuerte carga simbólica e ideológica (principalmente la religiosa), con un sentido para cada comunidad. En las sociedades antiguas, las cualidades de los metales estaban inmersas en la continuidad de la vida, las transformaciones y la regeneración del universo, de acuerdo a esquemas preestablecidos, contenidos en sus mitologías. La situación antropológica es importante no sólo porque ubica cultural y cronológicamente los objetos, sino porque contextualiza las funciones que éstos desempeñaban. En este capítulo se presentan algunas teorías sobre el simbolismo que el oro, la plata y el cobre pudieron haber tenido en las antiguas sociedades americanas precolombinas y las relaciones que existirían entre ellos. También se presentan las antiguas técnicas de dorado que fueron desarrolladas tanto en el viejo mundo como en el nuevo y, finalmente, se describe detalladamente la técnica seleccionada para ser estudiada en este trabajo.

## 1.1. Los metales como valores simbólicos

La simbología de los metales y de sus transformaciones puede estudiarse a través de las propiedades y los procesos que reproducen los esquemas cosmológicos, de los modelos del ciclo vital de los seres humanos y de los mecanismos establecidos por la comunidad para asegurar la estabilidad y la supervivencia de las sociedades (Falchetti, 1999).

Carmona (2004) propone que el primer simbolismo consiste en la elección misma de los metales utilizados para elaborar los objetos, por ser considerados de origen divino y celestial (principalmente las asociaciones con el sol y la luna como pareja celestial): en general, quienes los detentaran deberían tener una jerarquía social particular, ser iniciados, pertenecer a cierto estrato. Las dimensiones, la complejidad y la cantidad de objetos metálicos denotaban la pertenencia a una élite y el nivel de poder de sus poseedores. Londoño (2007) clasifica esos objetos en dos grandes tipos: los *simples* (narigueras, orejeras, pectorales y colgantes y herramientas) de uso común; y los *complejos*, de diseño vistoso y muy elaborado (adornos corporales, instrumentos musicales, emblemas de rango y poder, figuras para ofrendas sagradas y recipientes para consumo de sustancias rituales), destinados a personajes importantes. En las sociedades arcaicas el acceso al oro y la plata debió haber estado restringido a los nobles y gobernantes con *parentesco divino*.

En este orden de ideas, el oro ha sido identificado con el sol debido a su color y brillo, adquiriendo toda la simbología asociada a éste: masculinidad, sacralidad, inmortalidad, eternidad, resurrección, fecundidad, calor, luz y vida.

También por su color y brillo, la plata se asocia con la luna, lo femenino y la regeneración periódica, pues ésta última crece, decrece y finalmente desaparece durante tres noches cada mes. Al igual que la vida humana, el ciclo lunar concluye con la muerte.

Por otro lado, algunas propiedades del cobre lo asocian con la vida cíclica de la luna. El cobre posee la capacidad de transformarse: se oxida y opaca, se deteriora y muere. El cobre es *mortal* como los humanos y se opone al oro, inmortal como las deidades. Asimismo, la gama de tonos rojizos de este metal se relaciona con propiedades femeninas.

Además del color y el brillo, el olor es otra propiedad de los metales con asociaciones de género. El oro no posee un aroma especial, mientras que el cobre tiene un olor característico, que representa la fertilidad femenina, la transformación y la procreación. De esta manera, el oro y el cobre representarían propiedades masculinas y femeninas complementarias (Falchetti, 1999).

En este contexto, los seres humanos tienen la capacidad de apropiarse y de manipular estas propiedades simbólicas de los metales, al fabricar aleaciones, para favorecer la estabilidad social y mantener continuidad de la vida.

Los cambios en el cobre, proclive a la transformación, deberían ser completados con la fertilización del oro, combinando las propiedades femeninas y masculinas de los dos metales para iniciar las transformaciones que producirán la aleación. Los metales representarían *embriones* o *semillas* que producen un germen de vida a través de las transformaciones metalúrgicas.

Así, los procesos metalúrgicos siguen el modelo del desarrollo embrionario, simbolizado por las transformaciones de la luna una vez fertilizada por el sol. Sus etapas se corresponderían con las fases de la luna, con colores y olores particulares, con una etapa del desarrollo embrionario humano y con un comportamiento social particular. Por ejemplo, la luna menguante se asocia con la enfermedad, el deterioro y la putrefacción, con la sangre menstrual -considerada como peligrosa y contaminante-, con colores rojos oscuros y con olores fuertes y *malos*, lo que podría asociarse con los cambios en las coloraciones del cobre a través de los procesos de oxidación y con la posibilidad de su *destrucción* y *muerte*.

Los antiguos orfebres pudieron manipular tanto el color como el brillo de las aleaciones de oro, plata y cobre. El color, que va del rojo-naranja del cobre al amarillo del oro puro (ver sección 2.6 de este trabajo), pudo controlarse por la elección de la aleación (composición) o bien a través de tratamientos superficiales. El brillo fue controlado por la textura, que también puede modificarse por medio de tratamientos superficiales y va desde una superficie muy suave y brillante hasta una totalmente mate y rugosa.

Todo esto hace que la orfebrería bien pudiera considerarse como una actividad que buscaba causar emociones y vivencias colectivas -aprendidas culturalmente-, transmitiendo conceptos ideológicos (religiosos, políticos, etc.).

## 1.2. Las técnicas de dorado en el mundo antiguo

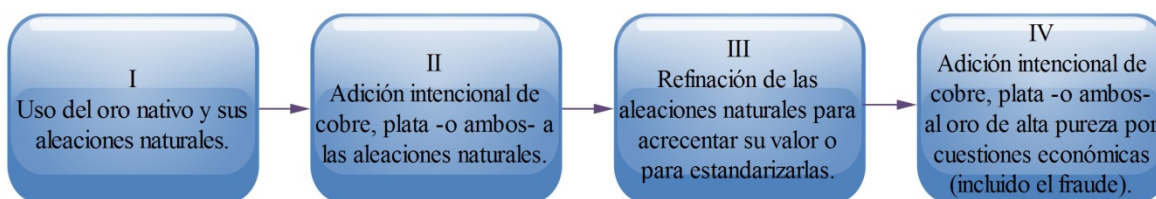
Cronológicamente, la humanidad ha pasado del uso del oro nativo y sus aleaciones naturales al de aleaciones con más bajos contenidos de oro, diseñadas con las propiedades y comportamientos deseados, determinados por el tipo de procesamiento aplicado -y su

correspondiente cambio en la estructura del material-. De acuerdo con Root (1961), existe una relación entre el contenido de oro de las aleaciones y el período en el que éstas fueron fabricadas y usadas por las diferentes culturas alrededor del mundo: de 300 a.C. hasta antes de 400 d.C. este contenido era del 55 al 90% en peso<sup>1</sup>, mientras que para el 400 d.C. era solo del 10% -55%. En correspondencia con lo anterior, Ogden (1993) propone el esquema de la figura 1.1 para enumerar las etapas generales de la utilización del oro por diferentes sociedades a lo largo de la historia.

El *dorado* -entendido como el proceso de proporcionar parcial o totalmente el color amarillo característico del oro puro a un objeto, con más bajo contenido de oro, para aumentar su valor estético y monetario y mejorar la resistencia de la superficie a la corrosión- sigue estos esquemas y ha sido utilizado por diversas culturas en muy diferentes lugares y tiempos a lo largo de la historia.

Probablemente, la primera técnica de dorado consistió en aplicar y bruñir una lámina de oro *-foil gilding-* directamente sobre una pieza del material seleccionado como sustrato (principalmente aleaciones y madera, aunque también piedra, hueso, concha, yeso, minerales y cerámica) para adherirla mecánicamente. Para favorecer la unión, la superficie debía ser rugosa y estar muy limpia. Sin embargo, si el espesor de la lámina era demasiado grande, se corría el riesgo de que ésta se arrugara sin seguir los cambios en el contorno del objeto, sobre todo en las superficies curvas internas. Aunque el caso más antiguo reportado del uso de esta técnica procede del Medio Oriente y está fechado alrededor del año 3000 a.C. (Oddy, 1993), ésta fue ampliamente utilizada en el viejo mundo: han sido encontrados objetos recubiertos con láminas de oro en lugares tan lejanos entre sí como los actuales Iraq (2,500 a.C.), Grecia (alrededor de 300 a.C.) y Gran Bretaña e Irlanda, de muy diversas épocas.

Con el desarrollo de métodos para refinar y martillar el oro en hojas muy finas (*pan de oro*), después del 3000 a.C., fue posible dorar piezas mediante la aplicación de un adhesivo para unir el pan u hoja de oro (*leaf gilding*) al material del sustrato. Cuando se utilizaban metales y aleaciones como base, la adhesión de la hoja de oro se podía mejorar si el conjunto se calentaba una temperatura relativamente baja por cierto tiempo. Esto promovía la difusión en el estado sólido entre el oro y el metal creándose, en su interfase, una delgada zona de aleación.



**Figura 1.1. Esquema de la utilización cronológica del oro y sus aleaciones propuesto por Ogden (1993).**

<sup>1</sup> Las concentraciones elementales se dan en % en peso, a menos que se indique otra cosa.

Alrededor del siglo IV a.C., los chinos desarrollaron el llamado *dorado al fuego* (*fire gilding*), que consistía en aplicar una amalgama de oro (mezcla de limaduras o pedazos de hoja de oro con mercurio, de consistencia pastosa) sobre una pieza metálica, cuya superficie había sido limpiada perfectamente. El calentamiento posterior por arriba de los 352°C provocaba la evaporación del mercurio, quedando sobre la superficie una capa de oro bien adherida, delgada y opaca. Para proporcionarle brillo era necesario bruñirla con hematita o ágata (Giumlia, 2005). El proceso se podía repetir varias veces hasta alcanzar un espesor considerable.

El *dorado por agotamiento* (*depletion gilding, surface enrichment, differential pickling, coloreado, mise en couleur, dealloying*) consistía en la oxidación selectiva de los metales menos nobles de una aleación base oro y su posterior eliminación, por medios físicos o químicos, para aumentar su contenido en la superficie (una descripción más detallada de este método se presenta en la sección 1.3 de este capítulo). Fue utilizado en el mundo antiguo para procesar una aleación natural de oro y plata -denominada *oro blanco* por los egipcios y *electrum* por los griegos y habitantes del Mediterráneo oriental-. El análisis de monedas griegas del siglo V a.C., fabricadas con *electrum*, ha demostrado la existencia de superficies enriquecidas en oro con concentraciones de más de 70% Au, mientras que la aleación contiene aproximadamente 35% Au (Grimwade, 1999). Los textos alquímicos contenidos en el llamado Papiro de Leiden X (de alrededor de 250 d.C.) proporcionan una receta para *colorear el oro*. De allí que Jacobson (1992) proponga que este proceso esté relacionado con la tarea alquímica de transmutar los metales en oro. Un caso especial es el denominado *Bronce Corintio* (*Corinthian Bronze, aes Corinthiacum*), mencionado por fuentes de la antigüedad (Plinio el Viejo, Plutarco, Cicerón). Todavía sigue abierta la discusión acerca de qué era este material, pues para alguno (Craddock, 1993) es un bronce negro patinado con incrustaciones de metales preciosos, mientras que para otro (Jacobson y McKenzie, 1992; Jacobson, 2000) se constituye de una aleación cobre-plata-oro.

Las técnicas de dorado están sin duda emparentadas tecnológicamente con el *irogane* (coloreado de aleaciones) japonés, practicado desde el siglo XIV. Particularmente lo es la técnica del *shakudo*, en la que una aleación oro-cobre con alrededor de 3 a 5% de oro era atacada químicamente (*nikomi-chakushoku*) para crear una capa negra-violácea, flexible y resistente, constituida por óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O). Existe la hipótesis de que las pequeñas partículas de oro inmersas en la capa coloreada tenían el tamaño crítico para absorber la parte roja de la región visible del espectro incidente, causando que la superficie se aprecie negra (Murakami, 1993).

### 1.3. Las técnicas de dorado en América precolombina

Cuando los conquistadores europeos llegaron al recién descubierto continente, quedaron deslumbrados por la cantidad de piezas de oro y plata puros que las diferentes culturas, a lo largo del Nuevo Mundo, poseían y utilizaban. Sin embargo, al fundir estas piezas en lingotes para su envío a Europa, se encontraron con que muchas de ellas estaban fabricadas, en realidad, con aleaciones de estos metales con cobre (a las aleaciones Au-Cu o Au-Ag-Cu se les conoce genéricamente como *tumbagas*, palabra de origen malayo que significa cobre y que en Europa

pasó a designar una aleación de este metal con otros). Esto ubica a las sociedades americanas precolombinas en la etapa IV del esquema de Ogden (1993) mencionado en la sección anterior.

Los orfebres precolombinos usaban, desde alrededor del año 1500 a.C. y hasta la conquista europea (Bray, 1993), sus propias versiones de algunas de las técnicas de dorado ya mencionadas anteriormente y otras descritas aquí.

Se ha reportado el descubrimiento de algunos objetos arqueológicos fabricados con la técnica de dorado por aplicación de láminas (*foil gilding*) o de pan de oro (*leaf gilding*) en los actuales territorios de Costa Rica, Panamá, Colombia, Ecuador y Perú (Bray, 1993).

El *dorado por fusión* (*fusion gilding*) consistía en aplicar una aleación fundida, rica en oro, cuya temperatura de fusión sea considerablemente menor a la temperatura de fusión del oro puro (1064°C, 1337 K), sobre la superficie del objeto a dorar, generalmente hecho de cobre o de una aleación rica en este elemento. La aplicación podía ser por inmersión, en el caso de objetos pequeños a dorar totalmente, o esparcida a mano para dorar solo algunas superficies de la pieza. Cuando el metal fundido corría sobre el sustrato calentado, éste se fundía superficialmente, creando una fuerte unión en la interfase, lo que producía una capa dorada de espesor variable haciendo que fuera posible observar, en algunos casos, gotas o metal corrido. El procedimiento no fue muy común en la América precolombina. Solo se han reportado algunos objetos arqueológicos fabricados de esta forma en Ecuador, Perú y Colombia (Bray, 1993).

Para llevar a cabo el dorado por *reemplazo electroquímico* (*electrochemical replacement*) era necesario disolver oro en una solución acuosa de minerales que contuvieran, por ejemplo, sulfato de potasio y aluminio, nitrato de potasio y cloruro de sodio (Lechtman, 1979; 1984). Una solución así preparada sería demasiado ácida y, para evitar el ataque de los objetos a dorar que contenían cobre, era necesario neutralizarla hasta un pH de alrededor de 9 (por ejemplo con  $\text{NaHCO}_3$ ), haciéndose necesario calentar suavemente la solución al sumergir el objeto. La capa así producida tenía un espesor uniforme, de entre 0.5 y 2.0  $\mu\text{m}$ , y cubría los bordes delgados de los objetos y aún los agujeros para colgarlos. No existían arrugas ni traslapes, como en el caso del dorado por aplicación de lámina u hoja de oro. El calentamiento posterior producía una zona de difusión en estado sólido entre el oro y el cobre subyacente, mejorando la adhesión de la capa dorada. Solo se han reportado objetos dorados con esta técnica en Perú (Bray, 1993).

El dorado por agotamiento es mencionado por los Cronistas de Indias Gonzalo Fernández de Oviedo (1944), para el caso de los orfebres de la actual Panamá, y por Fray Bernardino de Sahagún (1969) para el caso de los aztecas. Se utilizaba en aleaciones que ya de por sí contenían oro y consistía en la eliminación selectiva de los metales químicamente más activos (menos nobles) de la aleación, haciendo que la superficie de la pieza se enriqueciera en oro. Aunque siempre se le menciona de manera genérica, luego de realizar una revisión bibliográfica se puede afirmar que existían 3 variantes principales de esta técnica: la primera, aplicada a las aleaciones con alto contenido de oro (desde alrededor del 40% Au), consistía en sumergir la pieza en una solución corrosiva, sin recocido, durante algún tiempo (Lechtman, 1984); en la segunda,

denominada *cementación*, se eliminaban los elementos aleantes por medio de un ataque, a alta temperatura, con sales ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) mezcladas con arcilla, la cual absorbe los productos de las reacciones químicas que se llevaban a cabo (Lewton-Brain, 1990); y la tercera, a la que se le comienza a conocer como *dorado por oxidación*, era utilizada en aleaciones con contenido de oro relativamente bajo (alrededor del 12 %Au) debiéndose repetir series de recocido -para oxidar los aleantes- y decapado -para eliminar los óxidos- en soluciones de ácidos vegetales, como los jugos de las plantas de la familia oxalis (Lewton-Brain, 1990; Rovira, 2004), específicamente la *oxalis pubescens* (Root, 1961); u orgánicos, como la urea (Emmerich, 1965) y el ácido acético (Tushingham, 1976). Dependiendo de la composición de la aleación, la temperatura de oxidación y el proceso de decapado (la acidez de la solución y de los tiempos de permanencia del objeto en ella), se podía producir una gama de colores que va del rojo al amarillo y aún zonas bicolors en las superficies tratadas. El espesor de las zonas doradas iba de 3 a 15  $\mu\text{m}$  (Rubalcaba *et al.*, 2004) aunque podía llegar hasta 30  $\mu\text{m}$  (Meeks, 1998).

Para Bray (1993) los orfebres prehispánicos de los actuales México, Costa Rica, Panamá, Colombia, Perú, Ecuador y Venezuela, optaron señaladamente por el dorado por agotamiento sobre los otros procedimientos aquí descritos, por cuestiones culturales y simbólicas más que por razones tecnológicas y de propiedades de las aleaciones. En las figuras 1.2 a 1.4 se muestran ejemplos de piezas arqueológicas, de diversas partes del continente, acabadas mediante esta técnica.

El dorado por agotamiento ha llegado hasta nuestros días, encontrándose entre sus aplicaciones la fabricación de materiales nanoporosos utilizados como sensores, en catálisis, o bien como base conductora para obtener otros materiales nanoestructurados (Yi *et al.*, 2004).



Figura 1.2. Representación de un hombre-murciélago (chamán). Tairona, Colombia, 900 d.C. - 1600 d.C. (Banco de la República, 2007).



Figura 1.3. Pendiente de guerrero águila, San Francisco Caxonos, México (Rubalcaba-Sil *et al.*, 2009).



Figura 1.4. Colgante de águila arpía, Pacífico Sur de Costa Rica, 700 d.C. – 1500 d.C. (Fernández, 2005)



Esta técnica ha sido estudiada, descrita y reproducida por arqueólogos y tecnólogos desde el primer tercio del siglo XX (Bergsøe, 1937; 1938). Sin embargo, su enfoque ha sido más bien químico (Lechtman, 1979; 1984; Ruvalcaba-Sil y Demortier, 1996; 1997; Ruvalcaba-Sil *et al.*, 2004), electroquímico (Pickering, 1983), microestructural (Forty, 1979), químico-microestructural (Solar, 1982; Scott, 1983; Gillies, 1985; Rehren y Temme, 1992; Meeks, 1998, Grimwade, 1999; Horz y Kallfass, 2000; Gómez y Escobar, 2010) o de difusión en la superficie de las piezas durante el ataque químico (Doña y González, 1993; Erlebacher *et al.*, 2001), dejando de lado el estudio de la difusión en estado sólido de los átomos en el seno de la aleación durante el recocido.

En esta tesis se estudia la difusión monofásica unidireccional, en estado sólido, de los elementos que componen una tumbaga. La hipótesis de este trabajo es que es posible determinar las interdifusividades a partir de los perfiles de concentración elementales, obtenidos experimentalmente durante el dorado por oxidación. Para ello, de acuerdo a la literatura consultada, se elige la aleación y se fabrica una pieza con la composición correspondiente. Luego, ésta se somete a los diferentes pasos en que consiste el dorado por oxidación. Aplicando algunos resultados recientes en el análisis de la difusión multicomponente a los perfiles de concentración elemental obtenidos se obtienen, por medio del programa *Multidiflux* (Dayananda y Ram-Mohan, 2004), las interdifusividades que describen el proceso para las condiciones de temperatura y tiempo a las que se sometió la pieza. Finalmente, como un método de validación de los procedimientos utilizados, los perfiles de concentración son recalculados por dos vías, contrastando los resultados generados con los experimentales.

## 2. El sistema de aleaciones Au-Ag-Cu

No obstante que los diagramas de fases están elaborados al equilibrio (cambios de temperatura muy lentos, del orden de  $1$  a  $2$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ), constituyen una buena herramienta para comenzar a analizar procesos fuera del equilibrio, como el que nos ocupa en esta tesis.

Aunque debido a su importancia industrial (y odontológica) este sistema ha sido estudiado ampliamente durante casi 100 años, para algún autor (Prince, 1988), existe la necesidad de utilizar técnicas experimentales modernas para establecer con más seguridad los datos de las superficies liquidus y solidus y para confirmar el mínimo en la curva eutéctica monovariante que presenta el sistema. Éste también presenta separación de la miscibilidad, la cual ha sido estudiada extensamente. Por otro lado, por debajo de los  $400^{\circ}\text{C}$  ( $673\text{K}$ ), se presentan algunas fases ordenadas formadas entre el Au y el Cu cuyo estudio requiere, todavía, de un extenso trabajo experimental.

Los diagramas de fases mostrados en este capítulo han sido tomados de Prince (1988) y han sido modificados para los propósitos de esta tesis.

### 2.1. La superficie liquidus

La figura 2.1 muestra la representación de la superficie liquidus en el diagrama ternario a través de líneas isotermas. La superficie comienza a descender a partir de los puntos de fusión de los elementos puros hasta llegar a una curva eutéctica, que comienza en el punto A, con una composición del líquido de 25.2% Cu, 32.7% Ag y 42.1% Au (25.2% at. Cu, 33.2% at. Ag y 23.4% at. Au) a  $800^{\circ}\text{C}$  ( $1073\text{K}$ ). La curva desciende hasta el punto eutéctico ternario (punto B) a  $767^{\circ}\text{C}$  ( $1040\text{K}$ ), con un líquido que contiene alrededor de 26.9% Au, 46.4% Ag y 26.7% Au (42.8% at. Cu, 43.5% at. Ag y 13.7% at. Au). De ahí, sube hasta el punto eutéctico binario Cu-Ag (punto C), con 28% Cu (39.9% at. Cu) a  $779^{\circ}\text{C}$  ( $1052\text{K}$ ).

### 2.2. La superficie solidus

La representación de la superficie solidus, mediante líneas isotermas, se muestra en la figura 2.2. La superficie baja a partir de los puntos de fusión de los metales puros, más bruscamente desde el vértice del cobre, menos desde el de la plata y suavemente desde el del oro.

### 2.3. La superficie solvus

En este sistema existe separación de la miscibilidad, de manera que la solución sólida  $\alpha$  se separa en dos soluciones ternarias:  $\alpha_1$ , rica en Cu y  $\alpha_2$ , rica en Ag. Las isotermas mostradas en la figura 2.3 representan este hecho. En ella se observa que al bajar la temperatura, las composiciones de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  se vuelven más extremas y que las aleaciones con mayor contenido de Au (hasta alrededor del 60% at. Au) también sufren este proceso.

## 2. El sistema de aleaciones Au-Ag-Cu

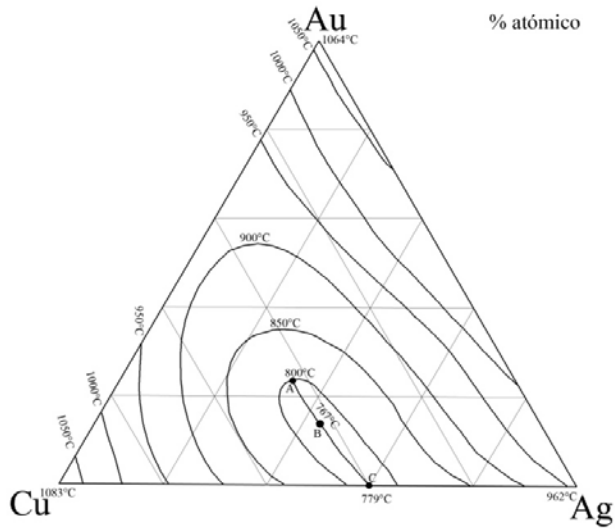


Figura 2.1. Proyección de la superficie liquidus del sistema Au-Ag-Cu a través de isoterms.

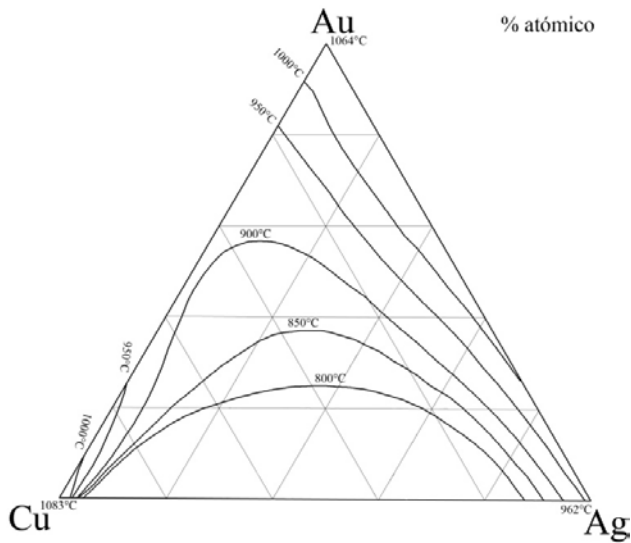


Figura 2.2. Proyección de la superficie solidus del sistema Au-Ag-Cu a través de isoterms.

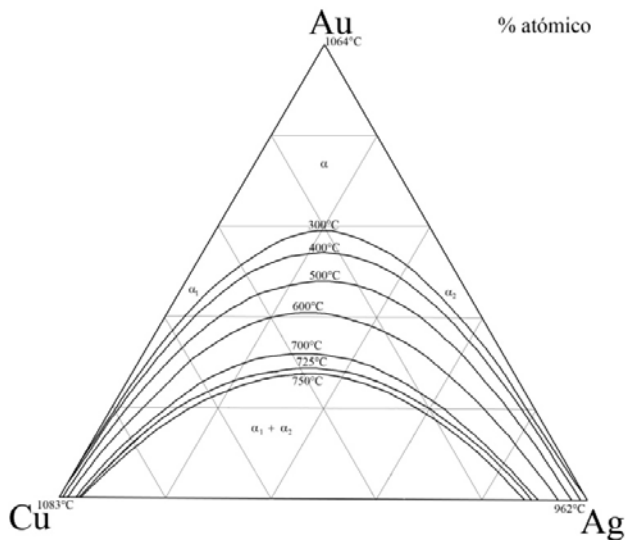


Figura 2.3. Proyección de la superficie solvus del sistema Au-Ag-Cu a través de isoterms, mostrando las zonas de separación de la miscibilidad y las composiciones extremas de las soluciones sólidas  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ .

## 2.4. Fases formadas

Aunque en este trabajo no se estudia la presencia de las fases ordenadas que se presentan en ciertas aleaciones del sistema Au-Ag-Cu, se incluye este apartado para completar la información sobre él. Desde hace mucho tiempo se sabe que, por la combinación de transformaciones orden-desorden y de la separación de la miscibilidad que se presentan en este sistema, algunas aleaciones Au-Ag-Cu pueden ser endurecidas por envejecimiento. La figura 2.4 presenta una sección isotérmica del diagrama, a 350°C (623 K); se pueden observar las zonas monofásicas y bifásicas donde se presentan las soluciones sólidas ordenadas AuCu I, AuCu II y AuCu<sub>3</sub>.

## 2.5. Transformaciones invariantes

Se ha realizado una gran cantidad de trabajo experimental para determinar las características de las transformaciones que tienen lugar en las aleaciones que nos ocupan. La tabla 2.1 presenta una lista de los puntos invariantes para las transformaciones que han sido determinadas en este sistema (Prince, 1988; Prince *et al.*, 1990; Prince *et al.*, 2006).

## 2.6. Colores de las aleaciones

### 2.6.1. Primeras propuestas

El color de las aleaciones es muy importante en la joyería y la odontología. Se han hecho varios intentos para correlacionar el color de las aleaciones Au-Ag-Cu con su composición. Los más antiguos reportados son los realizados por Tammann entre 1917 y 1919 (Roberts y Clarke, 1979) y el de Josef Leuser en 1949 (Roberts y Clarke, 1979; Cretu y van der Lingen, 1999).

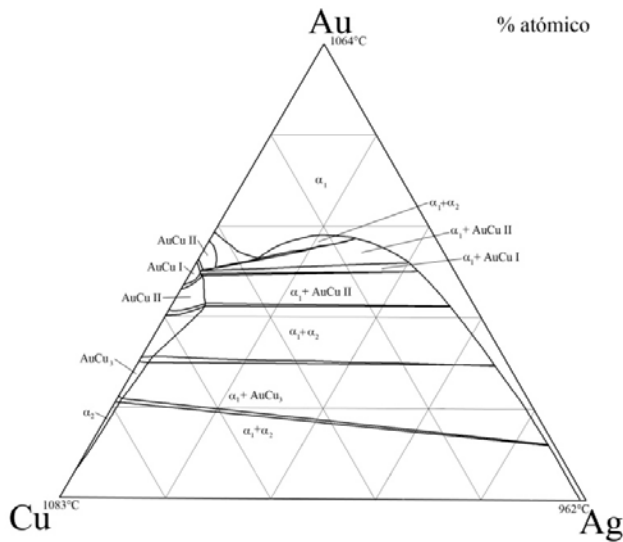


Figura 2.4. Sección isotérmica del diagrama Au-Ag-Cu, a 350°C (623 K), que presenta las zonas de existencia de las soluciones sólidas ordenadas AuCu I, AuCu II y AuCu<sub>3</sub> a esta temperatura.

**Tabla 4.1. Puntos invariantes de las transformaciones presentes en el sistema Au-Ag-Cu (Prince, 1988; Prince *et al.*, 1990; Prince *et al.*, 2006).**

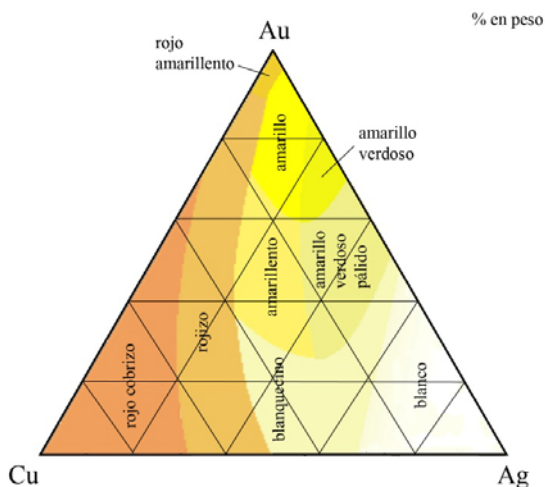
| Transformación   | Tipo       | Composición |      |      |             |      |      | Temperatura |      |
|--|------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|
|  |            | (% en peso) |      |      | (% atómico) |      |      | (°C)        | (K)  |
|  |            | Cu          | Ag   | Au   | Cu          | Ag   | Au   |             |      |
| $L \leftrightarrow \alpha_1 + \alpha_2$                              | Eutéctica  | 28.0        | 72.0 | 0.0  | 39.8        | 60.2 | 0.0  | 779         | 1052 |
| $L \leftrightarrow \alpha_1 + \alpha_2$                              | Eutéctica  | 26.9        | 46.4 | 26.7 | 42.8        | 43.5 | 13.7 | 767         | 1040 |
| $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \text{AuCu}_3$                  | Eutectoide | 8.8         | 1.3  | 89.9 | 22.5        | 2.0  | 74.5 | 387         | 660  |
| $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \text{AuCu II}$                 | Eutectoide | n.d.        | n.d. | n.d. | n.d.        | n.d. | n.d. | 374         | 647  |
| $\text{AuCu II} \leftrightarrow \alpha_1 + \text{AuCu I}$            | Eutectoide | n.d.        | n.d. | n.d. | n.d.        | n.d. | n.d. | 358         | 631  |
| $\alpha_2 \leftrightarrow \text{AuCu II} + \text{AuCu}_3$            | Eutectoide | 36.0        | 0.0  | 64.0 | 63.6        | 0.0  | 36.4 | 285         | 558  |
| $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \text{AuCu II} + \text{AuCu}_3$ | Eutectoide | 58.9        | 8.2  | 32.9 | 72.9        | 6.5  | 14.3 | 280         | 553  |

n.d.: no disponible

Estos trabajos reportan los resultados de la fabricación de un número determinado de aleaciones (1089, en el caso de Leuser), con diversas composiciones, contrastada con su correspondiente inspección visual. La figura 2.5 es una adaptación de la propuesta de Leuser.

### 2.6.2. El sistema de Munsell

En este sistema los colores se describen visualmente comparándolos con estándares, para encontrar la coincidencia más cercana. El color es descrito en términos de tres coordenadas: el *tono* (rojo, verde, azul, etc); el *chroma*, que representa la intensidad del color como la separación desde un eje blanco-gris-negro; y el *valor*, que describe la posición en la escala blanco-gris-negro (Cretu y van der Lingen, 1999).



**Figura 2.5. Distribución de los colores de las aleaciones Au-Ag-Cu de acuerdo a su composición, según Leuser (Cretu y van der Lingen, 1999).**

Las desventajas de todos estos sistemas son que la identificación del color depende de factores difíciles de controlar tales como la fuente de luz, las características del objeto, los cambios en la percepción del ojo humano y la habilidad y el criterio del observador. Además, los estándares de las aleaciones con bajos contenidos de oro están sujetos a la decoloración por oxidación.

### 2.6.3. El sistema CIELAB

Para evitar los inconvenientes mencionados y aumentar la objetividad, exactitud y reproducibilidad de las determinaciones del color en las aleaciones de oro, se han diseñado sistemas que lo describen de forma matemática, sin intervención del ojo humano. CIELAB es un sistema de medición de color desarrollado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) en 1976. Este método expresa el color como coordenadas tridimensionales  $L^*$ ,  $a^*$ , y  $b^*$ , que se obtienen directamente de las lecturas de un espectrofotómetro (con un poder de resolución entre cinco y diez veces mayor que el ojo humano) conectado a una computadora.  $L^*$  es la luminancia (brillo). Una condición en la que  $L^* = 0$  significa que la muestra no refleja nada de la luz incidente, mientras que  $L^* = 100$  implica que toda la luz incidente es reflejada. La coordenada  $a^*$  mide la intensidad de los componentes verde (negativo) o rojo (positivo) del espectro, mientras que  $b^*$  mide la intensidad de los componentes azul (negativo) o amarillo (positivo). El color de una muestra puede ser definido por medio de estas coordenadas como un punto en el espacio tridimensional representado en la figura 2.6.

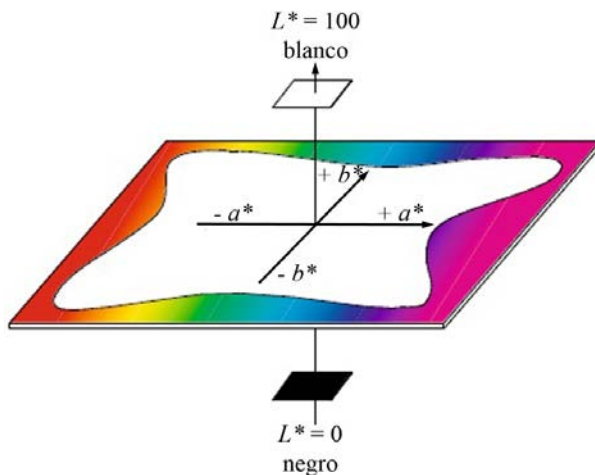


Figura 2.6. Representación del espacio tridimensional que muestra las coordenadas usadas por sistema CIELAB (Cretu y van der Lingen, 1999).

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

La difusión es un proceso cinético que conduce a la homogenización de los componentes químicos de una fase (Gliksman, 2000), llevándose a cabo en una gran variedad de sistemas de materiales (aceros, aleaciones de alta temperatura, recubrimientos, materiales compuestos) y en procesos (soldadura por difusión, revestimientos metálicos, tratamientos térmicos y modificación de las superficies) de interés científico e industrial. Aunque su estudio formó inicialmente parte de la física clásica, los conceptos sobre difusión son ampliamente usados en la investigación y procesamiento (diseño y control) de materiales.

Debido a que la densidad de flujo de materia de cada componente depende, en general, de los gradientes de todos los componentes, en la difusión multicomponente se presentan complejidades inesperadas y comportamientos inusuales, no reportados en la difusión binaria.

La descripción fenomenológica de la difusión multicomponente fue propuesta originalmente por Onsager (1943) y ha servido de base tanto para estudios teóricos como experimentales.

El llamado formalismo de Onsager consiste en la extensión de las leyes de Fick de la difusión a la difusión isotérmica de un sistema de  $n$  componentes<sup>2</sup>:

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad (3.1)$$

y

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad (3.2)$$

para  $-\infty < x < \infty$  y  $t > 0$ , donde  $n$  es el número de componentes del sistema;  $\tilde{J}_i$  y  $C_i$  son la densidad de flujo por difusión y la concentración del componente  $i$ , respectivamente;  $\tilde{D}_{ij}$  son los  $(n-1)^2$  coeficientes de interdifusión, o interdifusividades, independientes del sistema<sup>3</sup>;  $x$  es la posición y  $t$  el tiempo total de proceso para la difusión. Así, por ejemplo, la descripción de la difusión ternaria requiere de cuatro coeficientes de interdifusión dependientes de la concentración: dos *principales*,  $\tilde{D}_{11}$  y  $\tilde{D}_{22}$ , y dos *cruzados*,  $\tilde{D}_{12}$  y  $\tilde{D}_{21}$ , que representan las interacciones difusionales entre los componentes de la aleación (Dayananda y Sohn, 1999). En el

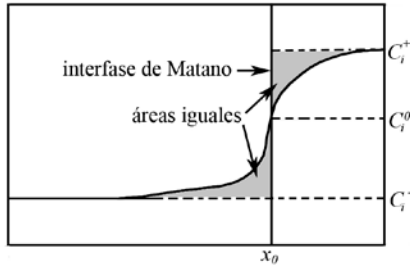
<sup>2</sup> Para más detalles sobre la nomenclatura utilizada, consultar en la lista de variables presentada en el apéndice A.

<sup>3</sup> Si se expresan las concentraciones en fr.at., entonces  $\sum_1^n C_i = 1$ . Por tanto existen  $n-1$  componentes independientes y uno dependiente, por lo que la matriz de interdifusividades de  $(n \times n)$  se reduce a una de  $(n-1) \times (n-1)$ .

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

caso de estudio de este trabajo, en  $t = 0$  y  $-\infty < x < 0$ ,  $C_i = C_i^-$ , mientras que para  $t > 0$ ,  $C_i(-\infty) = C_i^-$  y  $C_i(0) = C_i^+$ .

En realidad, las interdifusividades varían con la temperatura, la presión, la composición y hasta la orientación de los cristales. El estudio de su dependencia con la composición cobra importancia en los casos en que la diferencia entre las composiciones terminales,  $C_i^-$  y  $C_i^+$ , es grande (ver figura 3.1).



**Figura 3.1.** Perfil de concentración para el componente  $i$  y representación gráfica de la interfase de Matano. Para un componente dado, la masa del componente  $i$  desplazada por difusión desde la derecha del plano  $x_0$  es igual a la masa acumulada a la izquierda de esta interfase (modificada a partir de Shewmon, 1969)

En este capítulo se presentan diferentes técnicas propuestas a lo largo del tiempo para la determinación de los coeficientes de interdifusión isotérmica, dependientes de la concentración, en sistemas binarios. Posteriormente, se hace lo propio con la interdifusión en sistemas multicomponentes monofásicos.

#### 3.1. La técnica de Boltzmann-Matano

Para los sistemas binarios, el problema de la dependencia de la interdifusividad con la concentración de los componentes de las aleaciones fue abordado por L. Boltzmann -quien planteó la teoría- y C. Matano -quien desarrolló el procedimiento experimental-, dando origen a la que se conoce como técnica de Boltzmann-Matano (Kailasam *et al.*, 1999). En ésta, la distancia de un punto en el perfil de concentraciones experimental se mide desde la llamada interfase de Matano ( $x_0$ ) la cual define un plano sobre el que existe un equilibrio de masa: para el componente considerado, la cantidad de materia perdida por difusión en un lado de la interfase de Matano es igual a la cantidad de material ganada en el otro. Esto se representa gráficamente en la figura 3.1.

Matemáticamente, esta condición puede ser descrita como:

$$\int_{C_i^-}^{C_i^0} x dC_i = \int_{C_i^0}^{C_i^+} x dC_i \quad (3.3)$$

Una vez definida la interfase de Matano, se realiza un cambio de variable introduciendo en la segunda ley de Fick el denominado parámetro de Boltzmann-Matano,  $\lambda$ , definido como:



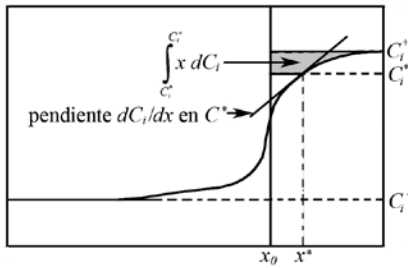
### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (3.4)$$

Así, sustituyendo esta variable en la segunda ley de Fick, se calcula la interdifusividad -para una concentración y un tiempo dados-, mediante la expresión:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2} \frac{dx}{dC_i} \Big|_{C_i^*} \int_{C_i^*}^{C_i^+} x dC_i \quad (3.3)$$

La figura 3.2 muestra, de manera esquemática, la interpretación gráfica de los términos de la ecuación (3.3).



**Figura 3.2.** Interpretación gráfica de los factores -ecuación 3.3- para el cálculo de la interdifusividad de acuerdo a la técnica de Boltzmann-Matano (modificada a partir de Shewmon, 1969).

El procedimiento para encontrar la ubicación de la interfase de Matano puede ser complicado e impreciso. Puesto que las distancias se miden con respecto a esta interfase, los errores en su determinación se propagarán en los cálculos subsiguientes. Además, cerca de los extremos de los perfiles de concentración, la integral en la ecuación (3.3) se hace muy pequeña, el gradiente de concentración  $dC_i/dx$  se desvanece y su inversa,  $dx/dC_i$ , no tiene límite, haciendo difícil e imprecisa su evaluación numérica e introduciéndose grandes errores en la determinación de la interdifusividad.

### 3.2. El enfoque de den Broeder

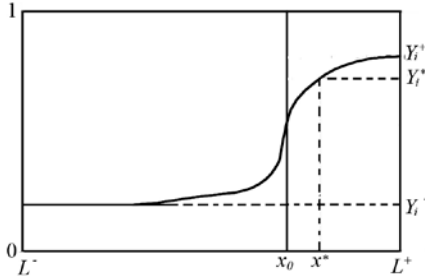
Para tratar de simplificar el análisis del problema, F. den Broeder (1969) introdujo el concepto de *concentración relativa*,  $Y_i$ :

$$Y_i = \frac{C_i - C_i^+}{C_i^- - C_i^+} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.6)$$

Con esto, la ecuación. (3.3.) puede ser reescrita como:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2} \frac{dx}{dC_i} \Big|_{C_i^*} \left[ (1 - Y_i^*) \int_{L^-}^{x^*} (C_i^* - C_i^-) dx + Y_i^* \int_{x^*}^{L^+} (C_i^+ - C_i^*) dx \right] \quad (3.7)$$

Las figuras 3.2 y 3.3 ayudan a identificar las variables contenidas en la ecuación (3.7).



**Figura 3.3.** Identificación de las variables usadas en la ecuación 3.7, propuesta por den Broeder (1969).

Aunque den Broeder consideró su planteamiento como equivalente a la técnica de Boltzmann-Matano, nunca lo comparó cuantitativamente con ésta. Kailasam *et al.* (1999) hicieron este trabajo, llegando a la conclusión de que, en la mayor parte de los casos, las modificaciones propuestas por den Broeder son más fáciles y rápidas de implementar, aunque los resultados son prácticamente idénticos a los obtenidos mediante la técnica de Boltzmann-Matano.

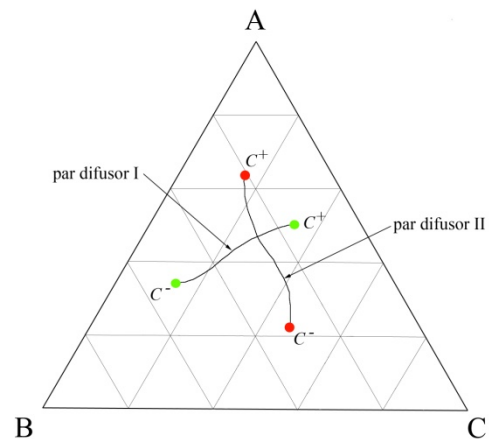
### 3.3. Análisis de pares difusores con trayectorias de difusión intersecantes

En este enfoque, la determinación experimental de los coeficientes de interdifusión de un sistema de  $n$  componentes necesita la preparación de, al menos,  $n - 1$  pares difusores diseñados para desarrollar una concentración común que corresponde a la intersección de las trayectorias de difusión existentes entre las concentraciones terminales,  $C_i^-$  y  $C_i^+$ , de cada aleación.

#### 3.3.1. El ejemplo de un caso ternario

Siguiendo el análisis de Dayananda (1983), en esta sección se explica la aplicación de este método a un sistema ternario hipotético A-B-C. Para esto, se deben construir dos pares difusores, llevar a cabo la difusión a alta temperatura y determinar las trayectorias de difusión a partir de los perfiles de concentración experimentales, como se representa en la figura 3.4.

**Figura 3.4.** Representación de las trayectorias de difusión para los pares difusores I y II mostrando una composición común en su intersección (Dayananda, 1983).



En este ejemplo, para el cálculo de los cuatro elementos del coeficiente de interdifusión  $\tilde{D}_{ij}$  en el punto de concentración común, se deben determinar y resolver dos ecuaciones independientes

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

determinadas al calcular las densidades de flujo de materia de los componentes, a partir de los perfiles de concentración elementales para los pares difusores I y II, como:

$$\tilde{J}_i = \frac{1}{2t} \int_{C_i^-}^{C_i^*} (x - x_0) dC_i \quad (i = 1, 2) \quad (3.8)$$

La ecuación 3.8 fue propuesta por Dayananda y Kim (1979), quienes reescriben la ecuación de continuidad considerando que la concentración de cada componente es función del parámetro de Boltzmann, que los perfiles de concentración elementales exhiben un comportamiento parabólico en función del tiempo y, finalmente, integrando entre  $C_i^-$ , en  $x = -\infty$ , y  $C_i^*$ , en  $x = x^*$ .

Combinando las ecuaciones (3.1) y (3.8) se tiene que:

$$\sum_{j=1}^2 \tilde{D}_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial x} = -\frac{1}{2t} \int_{C_i^-}^{C_i^*} (x - x_0) dC_i \quad (i = 1, 2) \quad (3.9)$$

Los gradientes de concentración -y las densidades de flujo de materia- se deben evaluar en la composición común para cada componente a partir de los perfiles de concentración. De acuerdo con la expresión (3.9) se generan cuatro ecuaciones independientes (dos por par difusor) que deben ser resueltas para obtener los cuatro elementos del coeficiente de interdifusión ternaria.

Dayananda propuso también un análisis alternativo en el que expresó la ecuación (3.9) en términos de las concentraciones relativas de los componentes (ecuación 3.6), de manera que no fuera necesario determinar la interfase de Matano:

$$\sum_{j=1}^2 \tilde{D}_{ij} \frac{\partial Y_j}{\partial x} = -\frac{Y_i^*}{2t} \int_L^{x^*} (1 - Y_i) dx + (1 - Y_i^*) \int_{x^*}^{L^*} (1 - Y_i) Y_i dx \quad (i = 1, 2) \quad (3.10)$$

A pesar de que es difícil y complicado calcular con precisión los gradientes de concentración, esta técnica ha sido ampliamente utilizada en sistemas de interdifusión ternaria y cuaternaria. Las limitaciones de este método incluyen el bajo nivel de precisión de los cálculos debido a la necesidad de resolver un sistema de ecuaciones establecidas experimentalmente y la poca información obtenida de un solo punto de concentración común para los  $n - 1$  pares difusores (Ugaste, 2000). Por otro lado, cuando las trayectorias de difusión se intersecan con bajos ángulos, los errores en el cálculo de los coeficientes de interdifusión pueden ser muy grandes, aún mayores al 100% (Dayananda, 1992). El método se vuelve impráctico para  $n \geq 4$  debido, principalmente, al hecho de que es muy difícil diseñar tres o más pares difusores cuyas trayectorias de difusión multidimensionales presenten un punto común de concentración.

#### 3.3.2. La propuesta de Thompson y Morral

Thompson y Morral (1986) propusieron el concepto de raíz cuadrada de la matriz de difusividades,  $[r]$ , para la determinación de los coeficientes de interdifusión. En forma matricial, la ecuación (3.2) puede escribirse como:

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [\tilde{D}] \frac{\partial[C]}{\partial x} \quad (3.11)$$

donde la composición se expresa como la matriz  $[C] = [C_1, C_2, \dots, C_{n-1}]$ . La matriz  $[r]$  está relacionada con  $[\tilde{D}]$  por:

$$[\tilde{D}] = [r][r] \quad (3.12)$$

Para la determinación de la matriz  $[r]$  se necesitan  $n - 1$  pares difusores. La cantidad de componente  $i$  que pasa a través de la interfase de Matano en un tiempo de difusión  $t$ ,  $S_i$ , está dado, de acuerdo con la ecuación (3.8) por:

$$S_i = \int_{c_i^-}^{c_i^0} (x - x_0) dC_i \quad (3.13)$$

Sustituyendo la solución a la segunda ley de Fick para difusividad constante en la ecuación (3.13) se encuentra que los elementos  $r_{ij}$  de la matriz  $[r]$  están relacionados con  $S_i$  por:

$$S_i = -\sqrt{\frac{t}{\pi}} \sum_{j=1}^n r_{ij} (C_j^- - C_j^+) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{ó} \quad [S] = -\sqrt{\frac{t}{\pi}} [r][\Delta C] \quad (3.14)$$

Po otro lado, evaluando la ecuación (3.9) en  $x_0$ , se obtiene que:

$$S_i = -2t \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij} \nabla C_j^0 \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad \text{ó} \quad [S] = -2t [\tilde{D}][\nabla C^0] \quad (3.15)$$

donde  $\nabla C_j^0$  es el gradiente de concentración del componente  $j$  en  $x_0$ . Combinando las ecuaciones (3.12), (3.14) y (3.15) y premultiplicando por la inversa de la matriz  $[r]$ , se llega a que:

$$\frac{[\Delta C]}{2\sqrt{\pi t}} = [r][\nabla C^0] \quad (3.16)$$

De esta manera, midiendo  $\Delta C_i$ ,  $\nabla C_i^0$  y  $S_i$  de los perfiles de concentración experimentales y utilizando las ecuaciones (3.14) y (3.16), se generan las  $2(n - 1)$  ecuaciones independientes para determinar los elementos de  $[r]$  y, por tanto, de  $[\tilde{D}]$ .

Para este método, Dayananda (1992), propone el siguiente procedimiento. Para un sistema ternario, se pueden emplear dos pares difusores con concentraciones similares para un componente en las aleaciones terminales, es decir,  $\Delta C_1 \cong 0$  para un par y  $\Delta C_2 \cong 0$  para el otro. Así, la ecuación (3.14) se simplifica a:

$$S_i = -\sqrt{\frac{t}{\pi}} r_{i1} \Delta C_2 \quad (i = 1, 2) \quad (3.17)$$

para el primer par y, para el segundo,

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

$$S_i = -\sqrt{\frac{t}{\pi}} r_{i2} \Delta C_1 \quad (i = 1, 2) \quad (3.18)$$

A partir de los elementos de  $[r]$  así calculados, se determinan los de  $[\tilde{D}]$  tomando en cuenta la ecuación (3.12). Dayananda menciona, además, que los errores derivados de suponer la difusividad como constante se pueden reducir minimizando las diferencias de concentración entre las composiciones terminales de cada par y promediando los datos determinados en cada uno de sus lados.

### 3.4. Utilización de un solo par difusor

Con el fin de evitar la realización de los complejos y tardados experimentos de difusión con trayectorias de difusión intersecantes -y los problemas descritos anteriormente- se han propuesto algunas alternativas para la obtención de los coeficientes de interdifusión en sistemas multicomponentes a partir de un solo par difusor y su correspondiente perfil de concentración elemental. Aquí se presentan algunas de ellas.

#### 3.4.1. El análisis de Dayananda y Behnke

Dayananda y Behnke (1991) plantean el uso de *coeficientes de interdifusión efectivos*,  $\tilde{D}_i^{eff}$ , determinados sobre un intervalo de concentraciones de la zona de difusión, como alternativa al uso de 2 o más pares difusores. Proponen reescribir la ecuación (3.1) como:

$$\mathcal{J}_i = -\tilde{D}_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.19)$$

donde  $D_i^{eff}$  es un, definido como

$$D_i^{eff} = \tilde{D}_{ii} + \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{D}_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial x}}{\frac{\partial C_i}{\partial x}} \quad (j \neq i) \quad (3.20)$$

que incluye las interacciones difusionales entre los componentes mediante los coeficientes de interdifusión cruzados.

Integrando la ecuación (3.8) sobre  $x$  entre  $x = \infty$  y  $x = x_0$ , considerando que:

$$d\tilde{\mathcal{J}}_i = \frac{1}{2t} (x - x_0) dC_i \quad (3.21)$$

y que  $\tilde{\mathcal{J}}_i(+\infty) = 0$ , llegan a que:

$$\int_{C_i^-}^{C_i^0} D_i^{eff} dC_i = \frac{1}{2t} \int_{C_i^-}^{C_i^0} (x - x_0)^2 dC_i \quad (3.22)$$

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

En su análisis, los autores calculan el *coeficiente de interdifusión efectivo promedio* de cada componente, a la izquierda de la interfase de Matano:

$$\tilde{D}_{i,L} = \frac{1}{2t} \frac{\int_{C_i^-}^{C_i^0} (x - x_0)^2 dC_i}{C_i^0 - C_i^-} \quad (3.23)$$

y haciendo un análisis similar, obtienen este coeficiente a la derecha de la interfase de Matano:

$$\tilde{D}_{i,D} = \frac{1}{2t} \frac{\int_{C_i^0}^{C_i^+} (x - x_0)^2 dC_i}{C_i^0 - C_i^+} \quad (3.24)$$

Finalmente, para obtener el valor de estas interdifusividades, proponen evaluar las integrales contenidas en las ecuaciones (3.23) y (3.2), a partir de una gráfica de  $C_i$  en función de  $(x - x_0)^2$ .

#### 3.4.2. La propuesta de Dayananda y Sohn

Dayananda y Sohn (1999) presentaron otro análisis en el que es posible determinar los coeficientes de interdifusión ternarios promedio, en intervalos de composición seleccionada a lo largo de la trayectoria de difusión, a partir de un solo par difusor.

Combinando las ecuaciones (3.1) y (3.8) e integrando sobre una región dada  $[x_1, x_2]$  se obtiene que

$$\int_{x_1}^{x_2} \tilde{J}_i dx = \int_{C_1(x_1)}^{C_1(x_2)} \tilde{D}_{i1} dC_1 - \int_{C_2(x_1)}^{C_2(x_2)} \tilde{D}_{i2} dC_2 = \bar{D}_{i1} [C_1(x_1) - C_1(x_2)] + \bar{D}_{i2} [C_2(x_2) - C_2(x_1)] \quad (i = 1, 2) \quad (3.25)$$

Donde  $\bar{D}_{i1}$  y  $\bar{D}_{i2}$  corresponden a los valores promedio de los coeficientes de interdifusión principales y cruzados, respectivamente, sobre el intervalo de composiciones en la trayectoria de difusión entre  $C_i(x_1)$  y  $C_i(x_2)$  y se definen como:

$$\bar{D}_{ij} = \frac{\int_{C_j(x_1)}^{C_j(x_2)} \tilde{D}_{ij} dC_j}{\int_{C_j(x_1)}^{C_j(x_2)} dC_j} \quad (i, j = 1, 2) \quad (3.26)$$

Ya que las interdifusividades son características de la trayectoria de difusión, éstas pueden tratarse como constantes en el intervalo de composiciones elegido. De esta manera, la ecuación (3.1) se puede escribir como:

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

$$\tilde{J}_i = -\bar{D}_{i1} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \bar{D}_{i2} \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (i = 1, 2) \quad (3.27)$$

Si ambos miembros de la ecuación se multiplican por  $(x - x_0)$  y se integran en el intervalo  $[x_1, x_2]$  se obtiene que:

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \tilde{J}_i (x - x_0) dx &= \bar{D}_{i1} \int_{C_1(x_1)}^{C_1(x_2)} (x - x_0) dC_1 - \bar{D}_{i2} \int_{C_2(x_1)}^{C_2(x_2)} (x - x_0) dC_2 \\ &= 2t \{ \bar{D}_{i1} [\tilde{J}_1(x_1) - \tilde{J}_1(x_2)] + \bar{D}_{i2} [\tilde{J}_2(x_1) - \tilde{J}_2(x_2)] \} \quad (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Las ecuaciones (3.25) y (3.28) proporcionan las cuatro ecuaciones necesarias para el cálculo de los coeficientes de interdifusión promedio,  $\bar{D}_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ), que pueden plantearse y resolverse si se conocen los perfiles de concentración experimentales en un intervalo dado y las densidades de flujo interdifusivo correspondientes (ecuación 3.8), información obtenida de un solo par difusor. Para asegurarse que las ecuaciones (3.25) y (3.28) generen relaciones independientes, los intervalos de composición deben seleccionarse de tal manera que incluyan segmentos no lineales de los perfiles de concentración elementales.

La desventaja que presenta el uso de estos enfoques es que la dependencia de los coeficientes de interdifusión con respecto a la composición no se expresa explícitamente.

### 3.5. El programa *Multidiflux*

Dayananda y Ram-Mohan (2004) publicaron, basados en los desarrollos antes presentados, el programa computacional *Multidiflux*, Version 1.2<sup>4</sup>, para el análisis de la difusión isotérmica multicomponente monofásica. Con él es posible obtener, a partir de los perfiles de concentración elemental determinados experimentalmente, las densidades de flujo de los componentes sobre toda la zona de difusión y las componentes principales y cruzadas de la interdifusividad, sobre intervalos de composición seleccionados a largo de la trayectoria de difusión. La información que aquí se presenta corresponde al manual del usuario de este software.

El programa permite establecer el número de puntos que se utilizarán para calcular la cantidad  $\partial C_i / \partial x$  por diferencias finitas, así como la posición de la interfase de Matano, en caso de que ésta sea conocida y no se desee calcular. También admite considerar la variación del volumen molar con la composición de la aleación, así como la partición de los perfiles de concentración en zonas y regiones para el análisis del proceso.

Los datos de entrada que solicita el programa incluyen el número de componentes, los perfiles de concentración experimentales para todos los componentes y el tiempo del proceso de difusión.

---

<sup>4</sup> El programa funciona en el intérprete de comandos del símbolo del sistema de Microsoft-windows®.

### 3. La difusión isotérmica multicomponente en estado sólido

El programa suaviza los datos dividiendo la zona de difusión en regiones, en las que es posible determinar el número de elementos que se interpolarán, representando las concentraciones de cada región mediante polinomios de interpolación de Hermite cúbicos. En los extremos de los perfiles de concentración se suponen pendientes iguales a cero.

Luego de ajustar los perfiles de concentración sobre cada partición de interpolación, se determina el plano Matano por una integración con un procedimiento de búsqueda de raíces, para determinar su localización, a través de la determinación de las áreas iguales o balance de masa con respecto al plano de Matano. Todas las integraciones se realizan usando el método de cuadratura de Gauss-Legendre de doble precisión. Las raíces se encuentran utilizando el algoritmo de Brent.

Para determinar las densidades de flujo locales y los coeficientes de interdifusión promedio en cada partición para la difusión, se utiliza el método propuesto por Dayananda y Sohn (1999), presentado en la sección 3.4.2.

La segunda ley de Fick (ecuación 3.2) se resuelve través del método del elemento finito. El número de elementos se fija en el archivo de entrada. Para representar la concentración de cada elemento, se usa un polinomio de Hermite y se evalúan las incógnitas nodales usando el método de residuo pesado de Galerkin. Luego se asocian los valores locales del coeficiente de interdifusión para cada valor de concentración. Cuando se han calculado los valores nodales de las concentraciones, se reconstruyen los perfiles a través de los mismos polinomios de interpolación.

Para incrementar la precisión se pueden utilizar, además del incremento en el número de elementos, funciones de forma lineales de Lagrange, funciones de forma cuadráticas de Lagrange, funciones de forma cúbicas de Hermite o funciones de forma quínticas de Hermite.

Al mismo tiempo que calcula el valor de los elementos de la matriz de interdifusividad, y utilizando estos mismos datos, el programa calcula los valores de los perfiles de concentración elemental.

### **3.6. Generación de perfiles de concentración elemental por medio de combinaciones lineales de la función error**

Dayananda y Sohn (1999) exponen, junto a su propuesta de determinación de los coeficientes de interdifusión promedio a través del análisis de un solo par difusor (sección 3.4.2), la posibilidad de generar los perfiles de concentración elemental a través de un algoritmo, descrito en el Apéndice C y recopilado de varias fuentes por los autores. El procedimiento incluye la construcción de funciones entre las interdifusividades promedio, consideradas como constantes sobre el intervalo de composiciones determinado, y las concentraciones de los componentes en los extremos y en las intersecciones de los perfiles de concentración con la interfase de Matano. Con estas funciones se construyen combinaciones lineales de la función error, frecuentemente



utilizada en la soluciones a la segunda ley de Fick para una temperatura y tiempo de difusión dados.

### **3.7. Metodología usada en esta tesis**

Para realizar este estudio, se fabricó una aleación Au-Ag-Cu que se doró por oxidación a alta temperatura, luego de lo cual se obtuvieron, experimentalmente, los perfiles de concentración elementales. Enseguida, se utiliza el programa *Multidiflux* de Dayananda y Ram-Mohan (2004) (sección 3.5) para calcular los elementos principales y cruzados de la interdifusividad a partir de estos perfiles. Finalmente, como una forma de validación, estos coeficientes se utilizan para generar los perfiles de concentración de cada componente mediante el propio programa *Multidiflux* y a través del algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999) (Apéndice C); los perfiles calculados se comparan con los perfiles medidos para validar la metodología de cálculo.

## 4. Procedimiento experimental

### 4.1. Descripción general

La parte experimental de esta tesis se llevó a cabo en las instalaciones de la Facultad de Química de la UNAM. La preparación metalográfica, la observación al microscopio óptico, la deformación y la recristalización se realizaron en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la propia Facultad, mientras que la observación al microscopio electrónico de barrido y el análisis por espectroscopía de raxos X por energía dispersiva (EDX) se efectuaron en las instalaciones de su Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI).

Estudiar el fenómeno de la difusión en estado sólido es una tarea laboriosa que involucra muchos pasos, lo que aumenta la posibilidad de existencia de errores experimentales que afectan la calidad de los resultados. Por tanto, cada etapa del proceso debe realizarse controladamente, con precisión y sumo cuidado.

Una vez seleccionada la composición de la aleación y fabricadas las piezas, éstas se caracterizan microestructural y químicamente. Se recurre a la preparación metalográfica estándar y a la microscopía óptica (ver sección 4.1.1) para la caracterización microestructural, mientras que se usa la microscopía electrónica de barrido para complementarla y realizar la caracterización química usando la espectroscopía de raxos X por energía dispersiva (EDX) (sección 4.1.2). Se eligió este método dada la abundante evidencia de la pertinencia del uso de técnicas electrónicas en el estudio y caracterización de piezas arqueológicas, muchas de ellas sujetas a dorado (Gillies y Urch, 1985; Fleming *et al.*, 1990; Rehren y Temme, 1992; Rovira, 1992; Ruvalcaba-Sil y Demortier, 1996; 1997; Horz y Kallfass, 2000; Adeva y González, 2004; Ruvalcaba-Sil *et al.*, 2004; Giumlia, 2005; Guerra, 2008; Cesareo *et al.*, 2010).

En cuanto a la microestructura, es común la presencia de dendritas en la microestructura de piezas coladas debido al subenfriamiento constitucional dado por la segregación del soluto y a su enfriamiento fuera del equilibrio. Para eliminar los obstáculos que los átomos de los componentes de la aleación pudieran encontrar en su migración durante la difusión, es necesario destruir estas dendritas homogenizando la pieza y, aún más, tener granos muy grandes, de manera que los límites entre éstos sean pocos. Para lograrlo, es conveniente deformar la probeta en frío y llevar a cabo un recocido de recristalización a alta temperatura por un tiempo considerable, cuidando de no cambiar la composición de la aleación por oxidación excesiva de la pieza.

Luego de caracterizar la pieza así obtenida, se somete a un calentamiento por cierto tiempo, a alta temperatura, para producir la oxidación del Cu y la difusión de los átomos de los tres componentes para enriquecer en Au y Ag la superficie de la probeta. La difusión en estado sólido es un proceso fuertemente dependiente de la temperatura, así que, para contabilizar correctamente el tiempo efectivo de difusión a la temperatura seleccionada, la probeta se debe enfriar bruscamente para detener la difusión de los componentes de la aleación al alcanzarse el tiempo establecido.

Enseguida, el espécimen se decapa en una solución altamente ácida (con ebullición ligera) para eliminar los óxidos de cobre, dejando expuesta la capa enriquecida en Au.

El proceso de oxidación y decapado se repite varias veces hasta alcanzar un espesor de capa dorada apreciable. Luego de observar nuevamente la microestructura, se determinan los perfiles de concentración de los componentes para calcular la matriz de interdifusividades mediante la utilización del Programa *Multidiflux* v. 1.2, desarrollado por Dayananda y Ram-Mohan (2004). Finalmente, se valida el procedimiento recalculando, a partir de los resultados, los perfiles de concentración mediante el propio programa *Multidiflux* y por medio de un algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999).

La figura 4.1 muestra el diagrama de flujo para la parte experimental propuesta en esta tesis, mientras que los apartados siguientes detallan las técnicas básicas utilizadas en la caracterización de la muestra y los pasos realizados.

##### **4.1.1. Preparación metalográfica y microscopía óptica**

La cara de interés de la muestra se pulió con lijas de agua de número 240, 320, 400 y 600, sucesivamente, para luego someterla a un pulido fino en paño de lona, usando como abrasivo alúmina de 1.0  $\mu\text{m}$ , con agua. Finalmente se llevó a cabo un pulido fino, con un paño de pelo fino, usando una suspensión de alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$ , hasta tener la superficie *a espejo*, eliminando todas las rayas de los pasos anteriores.

La probeta se enjuagó con agua y se le eliminan los restos de alúmina sumergiéndola en un vaso de precipitados con agua y aplicándole ultrasonido.

La superficie así pulida se atacó por inmersión, durante 2 min, en agua regia preparada de acuerdo con lo sugerido en la literatura: 5 ml de  $\text{HNO}_3$ , 25 ml de  $\text{HCl}$  y 30 ml de agua (LECO, 1991).

Luego de eliminar el reactivo de ataque con agua, se le aplicaron a la superficie algunas gotas de alcohol metílico y se le hizo pasar una corriente de aire a presión para su secado total, procediéndose a su observación al microscopio óptico. Para ello, se utilizó un microscopio marca Olympus, modelo PMG 3, con el sistema de adquisición de imágenes Pro-Image Plus, versión 4.5.

##### **4.1.2. Microscopía electrónica de barrido y análisis por EDX**

Con el fin de observar con mayor detalle la superficie de la cara de control de la probeta, preparada como se menciona en la sección anterior, se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca Jeol, modelo 5900LV. Para cuantificar los elementos de interés (Au, Ag y Cu), se realizaron análisis por EDX, utilizando el mismo microscopio, que cuenta con el sistema de microanálisis Link ISIS 300 para analizar los rayos X característicos.

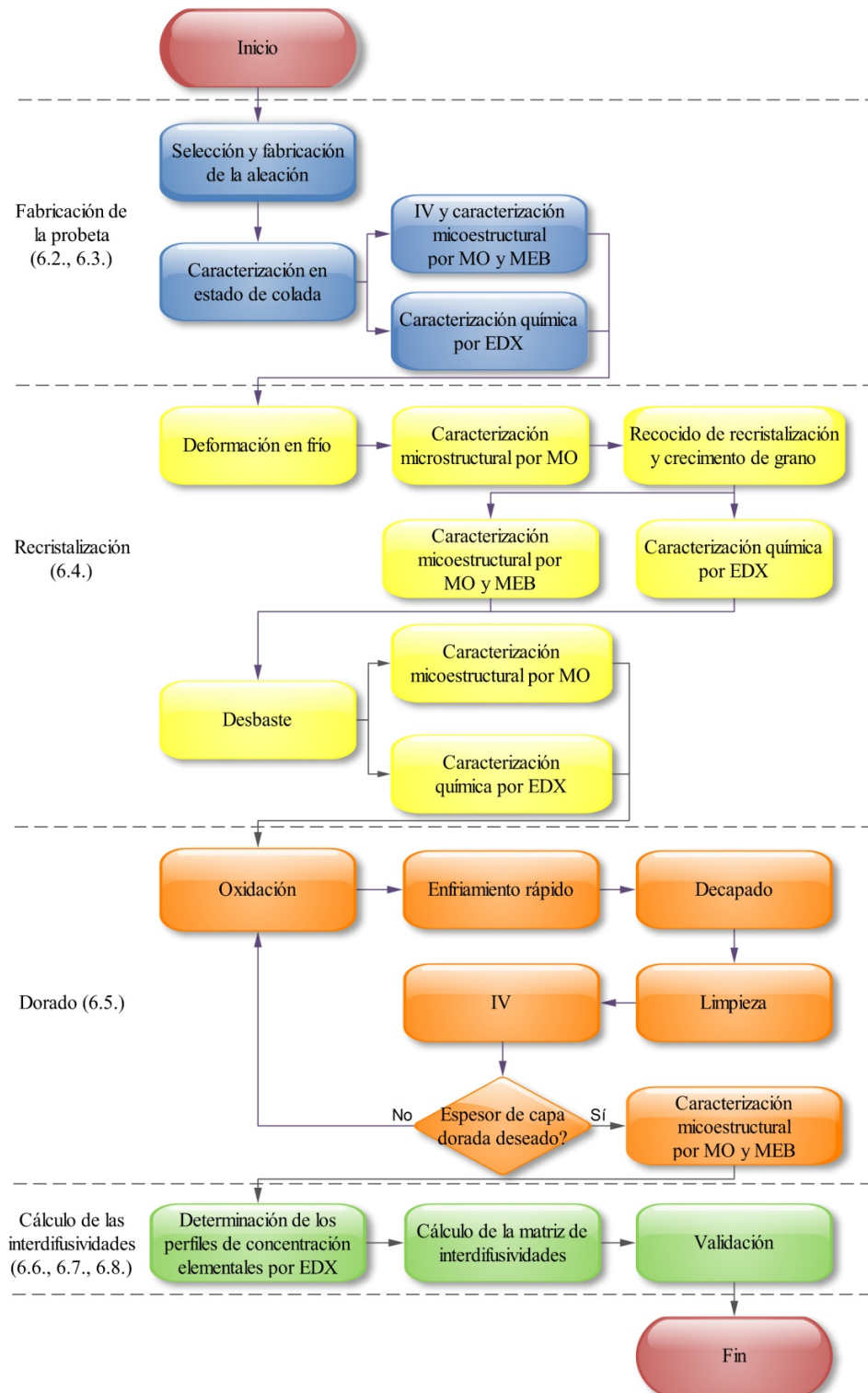


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la propuesta experimental y computacional de esta tesis. IV: inspección visual; MO: microscopía óptica; MEB: microscopía electrónica de barrido; EDX: espectroscopía de rayos X por energía dispersiva. Entre paréntesis, las secciones donde se describe cada etapa.

## 4.2. Selección y fabricación de la aleación

Se fabricaron dos probetas cúbicas de 10 mm por lado, considerando que la aleación resultante fuera monofásica –con el fin de no complicar excesivamente el análisis de los resultados– corroborándose la composición en el diagrama de fases ternario correspondiente (Prince, 1988). Se buscó, además, obtener al menos el contenido mínimo de Au planteado en la literatura para llevar a cabo el dorado por oxidación: 12% Au<sup>5</sup> según Lechtman (1984) y 15% Au de acuerdo con Jacobson (2000). El cálculo de la carga para la fusión de cada cubo se muestra en la tabla 4.1.

Se utilizaron Au y Ag comercialmente puros y Cu electrolítico para fabricar las probetas. Asimismo se usó un molde de hule de silicón para elaborar las ceras que servirían como modelo para llevar a cabo el vaciado de la pieza por fundición a la cera pedida.

Dados los costos del material –principalmente el del oro– se seleccionó una sola pieza para llevar a cabo la experimentación, mientras que la segunda se conservó como un duplicado de seguridad.

## 4.3. Caracterización de la probeta en estado de colada

Para facilitar la comprensión de los procedimientos que se describen en las secciones siguientes, en la figura 4.2 se presenta un esquema de la probeta mostrando la nomenclatura utilizada para las caras de la misma.

La pieza se inspeccionó a simple vista tratando de identificar sus características y detalles tales como color, rugosidad, presencia de óxido, homogeneidad, etc. Asimismo ésta se pesó y midió para calcular la merma promedio.

Posteriormente, la cara de control se sometió a la preparación metalográfica ya descrita para su observación al microscopio óptico. Finalmente, la probeta preparada se analizó al microscopio electrónico, cuantificándose los contenidos de Cu, Ag y Au en dos zonas de la superficie, elegidas al azar, para constatar que la composición fuera la indicada.

**Tabla 4.1. Balance de carga para la fusión de las probetas de aleación Au-Ag-Cu.**

| Elemento | Peso (g) | merma <sup>6</sup> (g) | Peso total (g) | Contenido(% en peso) |
|----------|----------|------------------------|----------------|----------------------|
| Au       | 1.588    | 0.032                  | 1.620          | 15                   |
| Ag       | 0.529    | 0.011                  | 0.540          | 5                    |
| Cu       | 8.470    | 0.169                  | 8.639          | 80                   |
| Total    | 10.587   | 0.212                  | 10.779         | 100                  |

<sup>5</sup> Todas las composiciones se reportan en % en peso, a menos que se especifique otra cosa.

<sup>6</sup> Se consideró una merma del 2%, de acuerdo a los joyeros fundidores consultados.

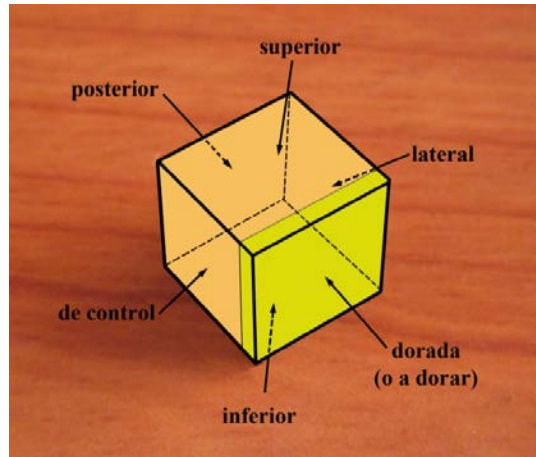


Figura 4.2. esquema que muestra la nomenclatura utilizada para la identificación de las caras de la probeta.

#### 4.4. Caracterización de la probeta en estado deformado y recristalizado

Dadas la geometría de la probeta y la sencillez de la prueba, la probeta se deformó por compresión, a temperatura ambiente, en la dirección perpendicular a la cara a dorar. Para hacerlo, se utilizó una máquina universal servohidráulica de ensayos mecánicos, marca MTS, modelo 810 que cuenta con el sistema de adquisición de datos Testlink 2.0. Para aplicar la carga se utilizaron placas de acero O1 templadas, mientras que, para mantener una forma regular y minimizar la deformación no homogénea de la pieza por efecto de la fricción, se colocaron hojas de teflón de 0.015 in (0.381 mm) de espesor, como se observa en la figura 4.3. La deformación total fue de alrededor del 40% en altura, con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Luego, para evitar la oxidación durante el recocido de recristalización y crecimiento de grano, la muestra se recubrió con varias capas de pintura refractaria de silicato de zirconio (figura 4.4). Previamente a la recristalización, la muestra terminó de secarse y se precalentó en un horno de inducción forzada, marca Fischer Scientific, modelo Isotemp, para eliminar toda la humedad remanente y prevenir alguna fractura del recubrimiento por choque térmico.

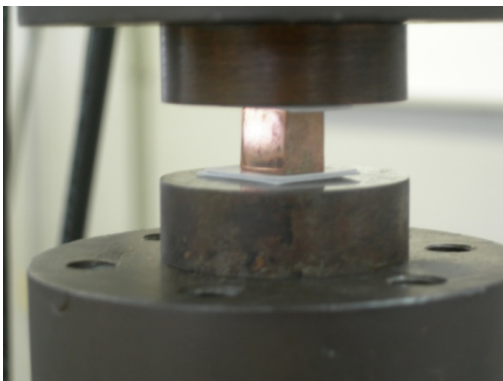


Figura 4.3. Arreglo de las placas compresoras, las hojas de teflón y la probeta para efectuar la deformación en frío.



**Figura 4.4. Probeta deformada, recubierta de pintura de zirconio para evitar oxidación excesiva durante el recocido de recristalización.**

La probeta se colocó en una mufla marca Barnstead Thermolyne, modelo 1300, a  $100^{\circ}\text{C}$  (373K). La temperatura se elevó gradualmente hasta llegar a los  $850^{\circ}\text{C}$  (1123K). Se seleccionó esta temperatura por ser lo suficientemente alta para favorecer que el proceso se llevara a cabo de manera eficiente, y estar lo suficientemente por debajo de la temperatura de inicio de fusión de la aleación ( $925^{\circ}\text{C}$ , 1198K), determinada en el diagrama de fases ternario correspondiente (Prince, 1988). Siguiendo a Ziebold y Ogilvie (1967), el tratamiento se realizó por 24 h.

Luego del tratamiento, la cara de control de la probeta se preparó siguiendo el procedimiento metalográfico descrito y se realizó la observación correspondiente, tanto al microscopio óptico como al electrónico de barrido, para observar el resultado de la recristalización y crecimiento de grano. Asimismo, se realizó un análisis químico puntual por EDX, para determinar los posibles cambios de composición sufridos por la aleación durante el proceso.

El análisis evidenció que, durante el tratamiento, se generaron involuntariamente tanto una capa de óxido, como también una capa dorada. Para eliminar ambas, la cara a dorar de la probeta se sometió a un desbaste hasta eliminar aproximadamente  $300\ \mu\text{m}$  de la cara a dorar, de acuerdo a las mediciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido.

Se procedió a medir el tamaño de grano recristalizado. Siguiendo a Vander (2008), en esta ocasión se utilizó una mezcla de solución acuosa de NaCN con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por 15 s. Revelados los granos, se procedió a su observación y medición en el microscopio óptico.

Finalmente, se garantizó la homogeneidad química de la pieza antes de ser sujeta al dorado, llevando a cabo una nueva determinación de las composiciones químicas elementales sobre la cara de control, por medio del análisis con EDX -un barrido sobre una línea de  $100\ \mu\text{m}$  de longitud, a cada  $\mu\text{m}$ -.

#### **4.5. Caracterización de la probeta dorada por oxidación**

Utilizando la información reportada en la literatura para determinar las condiciones experimentales (Ruvalcaba-Sil *et al.*, 2004; Jacobson y McKenzie, 1992), la probeta se oxidó en la mufla ya mencionada a  $700^{\circ}\text{C}$  (973K), por espacio de 1 h sin protección alguna.

Inmediatamente después de transcurrido el tiempo de permanencia en la mufla y con el objeto de detener el proceso de difusión de los componentes de la aleación y contabilizar correctamente el

tiempo efectivo del proceso, la probeta se enfrió rápidamente, sumergiéndola en un recipiente con agua a temperatura ambiente.

Tomando en cuenta las observaciones de Lewton-Brain (1990), Rovira (2004) y Root (1961) en cuanto al posible uso de los jugos de las plantas de la familia *oxalis* para decapar las piezas doradas por oxidación y siguiendo a Rauscher (1996), se preparó una solución acuosa que contenía  $125 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de NaCl y  $125 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de ácido oxálico di-hidratado, cuyo pH resultó menor a 1. La probeta se sumergió por 10 min en esta solución con ebullición suave.

Para eliminar los residuos de óxido, la pieza se limpió cepillándola con una solución de blanco de España en agua preparada al momento (Rauscher, 1996), hasta que no quedaran rastros visibles de óxido de cobre.

La pieza se revisó a simple vista para determinar sus características y registrar si la capa enriquecida ya era visible. Si esto no sucedía, el proceso de dorado (que comprende las operaciones de oxidación, temple, decapado y limpieza) se repetía. Se requirieron cuatro ciclos, al final de los cuales se consideró tener una superficie enriquecida en Au lo suficientemente grande como para ser medida con precisión, considerando haber dado suficiente tiempo para la difusión de los componentes de la aleación.

La probeta se montó en baquelita para poder ser manipulada adecuadamente y para evitar que, durante el pulido, se dañara la capa dorada. El montaje se realizó de manera que la cara de control quedara libre, preparándola metalográficamente para poder observar y medir transversalmente, tanto al microscopio óptico como al electrónico de barrido, la capa dorada.

#### **4.6. Determinación de los perfiles de concentraciones elementales**

Utilizando las capacidades de microanálisis del microscopio electrónico de barrido, se realizó un barrido lineal sobre la cara de control, a intervalos de  $1 \mu\text{m}$  desde la superficie dorada hasta  $100 \mu\text{m}$  hacia el centro de la pieza, con el fin de determinar los perfiles de concentración de los elementos constituyentes de la aleación: Au, Ag y Cu.

#### **4.7. Cálculo de la matriz de interdifusividades**

Una vez obtenidos los datos de los perfiles de concentración para cada elemento, se transformaron a unidades de fracción atómica para realizar los cálculos. Se utilizó el programa de computadora *Multidiflux*, (Dayananda y Ram-Mohan, 2004), para calcular la matriz de interdifusividades de la aleación en las condiciones de composición, tiempo (4 h) y temperatura ( $700^\circ\text{C}$ ,  $973\text{K}$ ) aquí descritas.

El programa requiere, como entradas, las variables detalladas en el Apéndice B. En total se realizaron 8 corridas con los juegos de variables correspondientes, como puede apreciarse en la tabla 4.2. En todos los casos se decidió mantener el control de salida del programa en el mínimo para tener más claridad durante la realización de los cálculos. Arbitrariamente se asignaron los índices 1 al Cu, 2 a la Ag y 3 al Au, considerándose este último como el componente



dependiente. En cuanto a la interpolación, para todas las corridas se consideró la distancia total del perfil de concentraciones (100  $\mu\text{m}$ ), sin divisiones, dado que se trata de una difusión monofásica y el perfil no presenta discontinuidades ni saltos abruptos, con el número mínimo de elementos de interpolación. Para las tres primeras corridas, se trató con 3 puntos para calcular la primera derivada de los perfiles de concentración, pero para tener una mayor precisión, en los últimos 6 ensayos, se cambió a 5 puntos. Siempre se dejó al programa calcular esta derivada, sin proponer un archivo de lectura. El plano de Matano elegido para realizar los cálculos fue siempre el del componente 1 (Cu), mientras que se supuso constancia en el volumen molar de la aleación. Siguiendo estudios previos (Dayananda, 1993; 1999), las diferencias más importantes entre las corridas tienen que ver con las divisiones de los perfiles de concentración en un número diferente de zonas de difusión. Para las tres primeras pruebas se consideró solo una zona; mientras que para las pruebas 4 y 7 las divisiones fueron 2; para la 5 fueron 3 zonas; para la 6, 10; y para la 8, 4. Para evitar una complejidad innecesaria, en ningún caso se subdividieron estas zonas en regiones de difusión. El tiempo de difusión efectivo (a 700°C -973K-) fue de 4h (14400 s). Para obtener los coeficientes de difusión en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , se utilizó un factor de escala de  $1\cdot 10^{-12}$ . Finalmente, con el objeto de evaluar si el número de puntos calculados para los perfiles de concentración influye en los resultados, se comenzó con 300 puntos para la corrida 1, utilizándose 101 puntos para la corrida 2 y 100 puntos para las pruebas subsecuentes -lo que coincide con el número original de puntos de los perfiles experimentales-.

#### 4.8. Validación

Una vez determinada la matriz de interdifusividades, se recalcularon los perfiles de concentración elementales por medio del propio programa *Multidiflux* y también a partir de las ecuaciones recopiladas por Dayananda y Sohn (1999), las cuales son funciones de los elementos de la matriz de interdifusión, de las composiciones en la superficie dorada y el centro de la pieza, de la posición, de la ubicación del plano de Matano y del tiempo (ver Apéndice C). Los perfiles de concentración así calculados se contrastan con los experimentales para buscar semejanzas que validen los procedimientos utilizados.

**Tabla 4.2. Valores de variables introducidas al programa *Multidiflux* para el cálculo de los elementos de la matriz de interdifusividades (para identificar cada variable, consultar el Apéndice B).**

| No. | Variable  | Corrida       |   |   |   |    |   |   |   |
|-----|---|---------------|---|---|---|----|---|---|---|
|     |   | 1             | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 |
| 1   | Control de salida   | 1             |   |   |   |    |   |   |   |
| 2   | Número de componentes   | 3             |   |   |   |    |   |   |   |
| 3   | Archivo de los perfiles de concentración experimentales   | Au15_Au50.dat |   |   |   |    |   |   |   |
| 4   | Índice del componente dependiente   | 3             |   |   |   |    |   |   |   |
| 5   | Control de difusión monofásica/multifásica  | 0             |   |   |   |    |   |   |   |
| 6   | Número de divisiones de los perfiles de concentración para su interpolación                                   | 1             |   |   |   |    |   |   |   |
| 7   | Límites de la región  | 0 - 100       |   |   |   |    |   |   |   |
|     | Número de elementos de interpolación  | 3             |   |   |   |    |   |   |   |
| 8   | Número de puntos a utilizar para calcular la primera derivada de los perfiles de concentración                | 3             |   | 5 |   |    |   |   |   |
| 9   | Control de lectura de archivo de los valores de la primera derivada de los perfiles de concentración          | 0             |   |   |   |    |   |   |   |
| 10  | Nombre del archivo que contiene la primera derivada de los perfiles de concentración                          | --            |   |   |   |    |   |   |   |
| 11  | Selección del plano de Matano para una concentración dada   | 1             |   |   |   |    |   |   |   |
| 12  | Volumen molar de cada componente de la aleación ( $\text{fr.at} \cdot \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | 1.0, 1.0, 1.0 |   |   |   |    |   |   |   |
| 13  | Número de zonas de difusión en que se divide el perfil de concentración                                       | 1             |   | 2 | 3 | 10 | 2 | 4 |   |

Tabla 4.2. Valores de variables introducidas al programa *Multidiflux* para el cálculo de los elementos de la matriz de interdifusividades (continuación).

| No.      | Variable  | Corrida  |     |     |   |          |         |          |         |  |
|----------|---|----------|-----|-----|---|----------|---------|----------|---------|--|
|          |   | 1        | 2   | 3   | 4 | 5        | 6       | 7        | 8       |  |
| 14       | Número de regiones de difusión en que se divide cada zona de difusión | 1        |     |     |   |          |         |          |         |  |
|          | Límites de cada zona  | 0 - 100  |     |     |   | 0 - 30   | 0 - 10  | 0 - 84   | 0 - 79  |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 10 - 20 |          |         |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 20 - 30 |          |         |  |
|          |   |          |     |     |   | 30 - 60  | 30 - 40 |          | 79 - 84 |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 40 - 50 |          |         |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 50 - 60 |          |         |  |
|          |   |          |     |     |   | 60 - 100 | 60-70   | 84 - 100 | 84 - 95 |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 70-80   |          |         |  |
|          |   |          |     |     |   |          | 80 - 90 |          |         |  |
| 90 - 100 |   |          |     |     |   |          |         |          |         |  |
| 15       | Tiempo de difusión  | 14400    |     |     |   |          |         |          |         |  |
| 16       | Factor de escala  | 1.00E-12 |     |     |   |          |         |          |         |  |
| 17       | Control de salida   | 300      | 101 | 100 |   |          |         |          |         |  |

## 5. Presentación, análisis e interpretación de resultados

### 5.1. Caracterización de la probeta en estado de colada

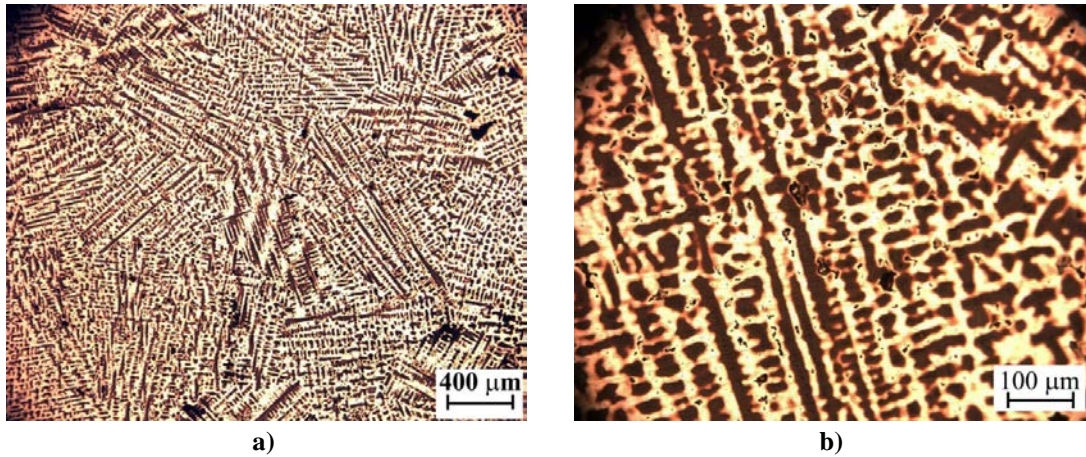
En la inspección visual, se observó que la pieza fabricada tenía una superficie amarilla-rojiza con oxidación evidente, como se aprecia en la figura 5.1. La probeta se midió y pesó, dando como resultado un peso de 10.66 g y dimensiones de 10.03 X 10.66 X 11.39 mm, resultando una merma promedio del 1.15%.

Las figuras 5.2a) y 5.2b) muestran que la estructura de la probeta, preparada metalográficamente y observada al microscopio, fue dendrítica, como corresponde a una pieza de colada. En ambas figuras es posible observar el cambio de orientación de las dendritas, indicando el límite de grano en la microestructura. El espaciado dendrítico secundario (EDS) se determinó mediante la técnica de intersección y fue de 19.94  $\mu\text{m}$ . Este tipo de estructuras están asociadas a una solidificación rápida, fuera del equilibrio termodinámico, y a intervalos de solidificación amplios ( $\Delta T = T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$ ) que, para este caso y de acuerdo al diagrama de fases ternario consultado (Prince, 1988), fue de alrededor de 50°C (50 K). Adicionalmente se observa algo de porosidad - gases atrapados durante la solidificación-.

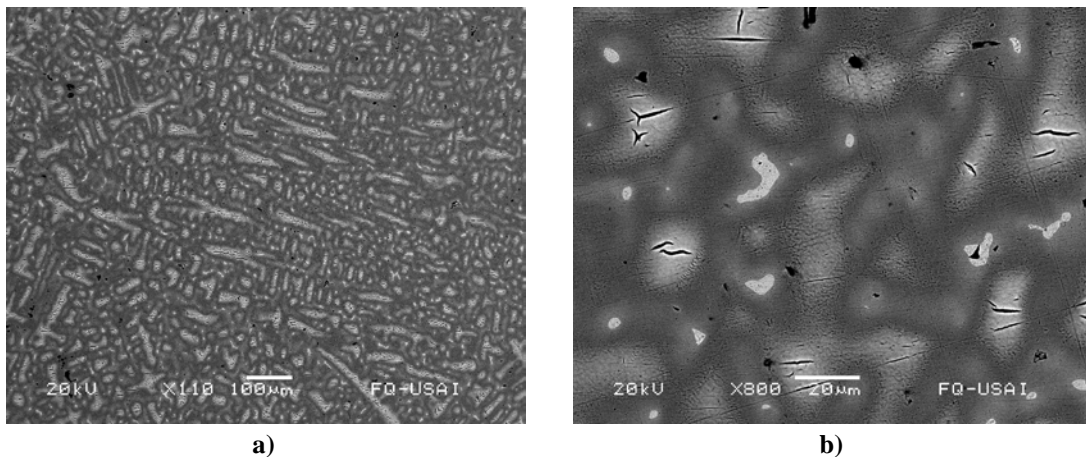
Las figuras 5.3a) y 5.3b) muestran las imágenes de la cara de control, observada al microscopio electrónico. Se distingue la misma estructura dendrítica observada en el microscopio óptico. En la figura 5.3b) se pueden ver tres tipos de zonas: una clara con límites difusos; otra clara con límites bien definidos; y la matriz, de color más oscuro. En estas imágenes es posible observar, además, alguna porosidad generada durante la solidificación. Para determinar la distribución de los elementos estudiados, se realizaron un barrido lineal y un mapeo sobre las mismas áreas de la cara de control de la probeta. El barrido lineal se llevó a cabo sobre la trayectoria mostrada en la figura 5.4, con una longitud aproximada de 100  $\mu\text{m}$ . La figura 5.5 exhibe los resultados. Correlacionando cada espectro con las regiones sobre la línea de la figura 5.4, se observa que las zonas claras de bordes difusos, mencionadas anteriormente, corresponden a una alta concentración de Au; las claras bien definidas, a un alto contenido de Ag y las zonas más oscuras, a la matriz rica en Cu.



**Figura 5.1. Probeta de la aleación Au-Ag-Cu estudiada, en estado de colada.**



Figuras 5.2. a) Microestructura óptica de la probeta de colada. b) Detalle. El cambio en la dirección de las dendritas indica el límite de grano. Reactivo de ataque: agua regia.



Figuras 5.3. Microestructura de la probeta de colada al microscopio electrónico de barrido. a) Imagen de la estructura dendrítica; b) detalle a mayores aumentos mostrando segregación en tres fases, cada una con una composición específica, y algunas porosidades. Reactivo de ataque: agua regia.

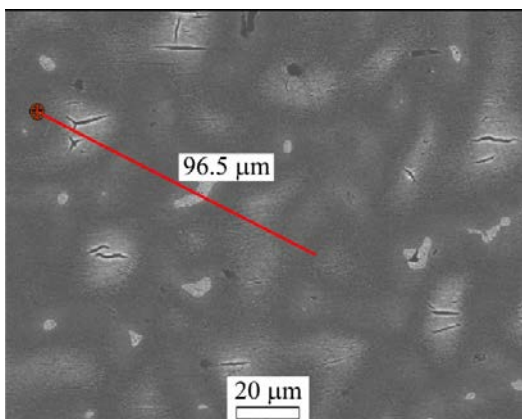


Figura 5.4. Imagen de la probeta de colada que muestra la trayectoria del barrido lineal llevado a cabo para determinar la distribución de los elementos estudiados.

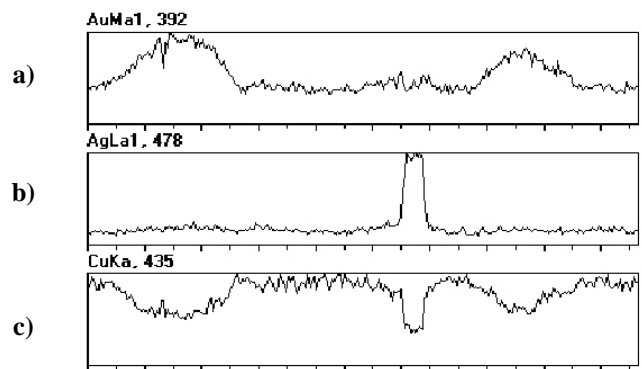
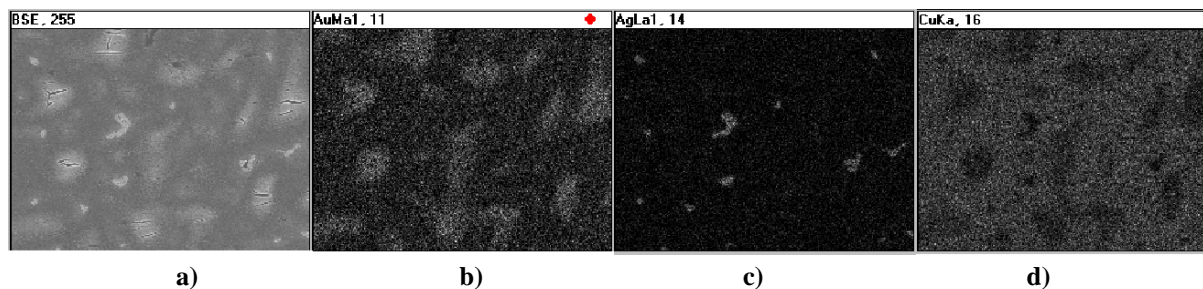


Figura 5.5. Espectros obtenidos en el barrido lineal de la muestra de colada para a) Au, b) Ag y c) Cu.

El mapeo se llevó a cabo sobre la misma área. El resultado, mostrado en la figura 5.6, confirma lo expresado en el párrafo anterior.



**Figura 5.6.** Mapeo de los elementos estudiados en la muestra de colada. a) Imagen original. En tono más claro se remarcan las zonas ricas en: b) Au, c) Ag y d) Cu.

Por otro lado, para determinar la composición promedio de la probeta, se cuantificaron los elementos de interés en dos zonas -de 3.33 mm X 2.58mm- de la superficie de control preparada, elegidas al azar. Los espectros resultantes son muy similares. Las composiciones químicas resultantes en el análisis de cada región son muy parecidas, como puede apreciarse en la tabla 5.1.

Estas composiciones se aproximan bastante a las proyectadas inicialmente. La diferencia se debe, muy probablemente, a la oxidación del Cu durante la fusión y su eliminación como óxido en la escoria, lo que dio como resultado el aumento relativo de los otros dos elementos.

De cualquier manera se puede afirmar que, luego de la homogenización que tendrá lugar en el recocido de recristalización, se logrará obtener una aleación prácticamente monofásica de solución sólida (de Au en Cu) rica en cobre,  $\alpha_1^7$ , de composición por arriba del mínimo recomendado para realizar el dorado por oxidación (Lechtman, 1984; Jacobson, 2000). La figura 5.5 muestra la ubicación de la composición promedio obtenida, sobre el diagrama de fases correspondiente.

**Tabla 5.1.** Composición química promedio, determinada por EDX, en dos regiones de la probeta en estado de colada, elegidas al azar.

| Elemento | Composición química (% en peso) |          |          | Desviación estándar (% en peso) |
|----------|---------------------------------|----------|----------|---------------------------------|
|          | Región 1                        | Región 2 | Promedio |                                 |
| Au       | 15.88                           | 15.65    | 15.77    | 0.12                            |
| Ag       | 5.82                            | 5.92     | 5.87     | 0.05                            |
| Cu       | 78.30                           | 78.42    | 78.36    | 0.06                            |

<sup>7</sup> De acuerdo al propio diagrama de fases, se estima que se obtendrá 97% de  $\alpha_1$  y solo 3% de  $\alpha_2$ .

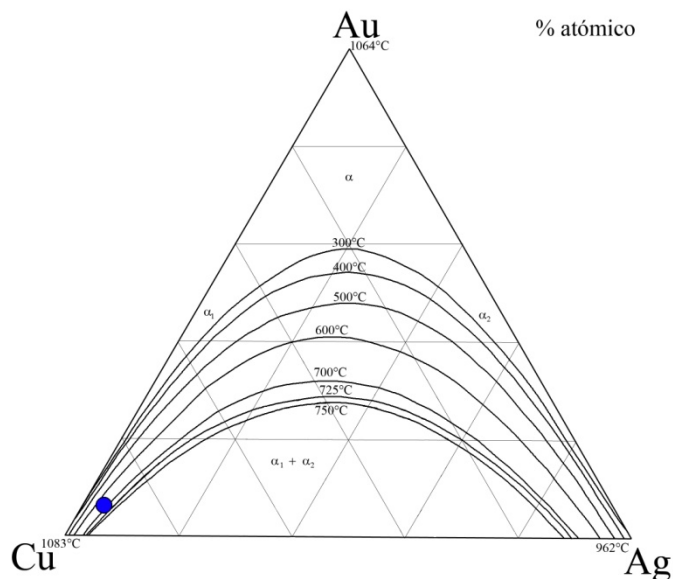


Figura 5.7. Ubicación de la composición química promedio de la probeta –representada por el punto azul– sobre el diagrama de fases ternario Au-Ag-Cu.

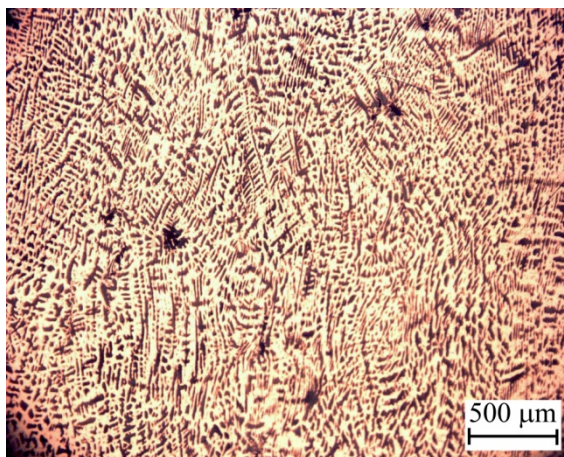
## 5.2. Caracterización de la probeta en estado deformado y recristalizado

La deformación plástica de la probeta alcanzó un 44% con respecto a su altura inicial, siendo el esfuerzo ingenieril máximo aplicado de 718 MPa.

A pesar del uso de placas de teflón se produjo alguna deformación compleja, no homogénea, quedando las paredes de control, lateral, superior e inferior del cubo (ver figura 4.2), ligeramente curvadas, lo que favorece menores tiempos de recristalización, pues se promueve la creación de una mayor cantidad de defectos cristalinos –mayormente dislocaciones–.

Por otro lado, la geometría final de la pieza favorece la difusión unidireccional, al presentar dos caras (a dorar y posterior) con una superficie aproximadamente 2.4 veces mayor que las otras cuatro.

Nuevamente, la superficie de control de la pieza se preparó metalográficamente para su observación al microscopio óptico. El resultado se muestra en la figura 5.7: las dendritas ya descritas, pero ligeramente torcidas por efecto de la deformación.



**Figura 5.7.** Microestructura de la pieza deformada mostrando dendritas curvadas por efecto de la deformación plástica (atacada con agua regia).

**Figura 5.9.** La probeta luego del recocido de recristalización y crecimiento de grano. Alrededor se observa el recubrimiento de pintura refractaria de silicato de zirconio y, sobre algunas zonas de la cara descubierta, una capa tornasol de óxido.



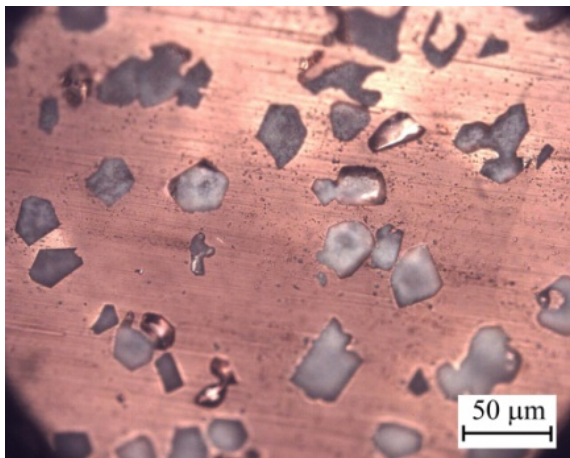
Luego de llevar a cabo el recocido de recristalización, la probeta se dejó enfriar al aire. Al retirar el recubrimiento, se observó la presencia de una capa de óxido color tornasol, en varias zonas de la probeta, fácilmente desprendible (figura 5.9), implicando que la pintura de zirconio fue demasiado porosa, permitiendo la penetración del oxígeno hasta la superficie de la probeta, generándose la oxidación descrita.

Una vez fría, la cara de control de la pieza se sometió al procedimiento de preparación metalográfica estándar para comprobar la homogeneidad de la microestructura y medir el tamaño de grano resultante. Al microscopio óptico (500X) se observó una gran cantidad de partículas angulosas de color gris oscuro, con forma irregular, de borde bien definido, angulosas y de tamaño uniforme (figura 5.10). Se pensó que estaban constituidas por CuO (óxido de cobre II, óxido cúprico o tenorita). Adicionalmente, se detectó una incipiente capa dorada muy porosa, de color más amarillo que la probeta. Para estudiar todo más a detalle y corroborar las composiciones químicas, la probeta se sometió a observación por microscopía electrónica de barrido.

La muestra se analizó con microscopía electrónica de barrido. Se realizó una observación a 500X (figura 5.11), identificándose que las formas irregulares mencionadas pueden ser, en realidad,

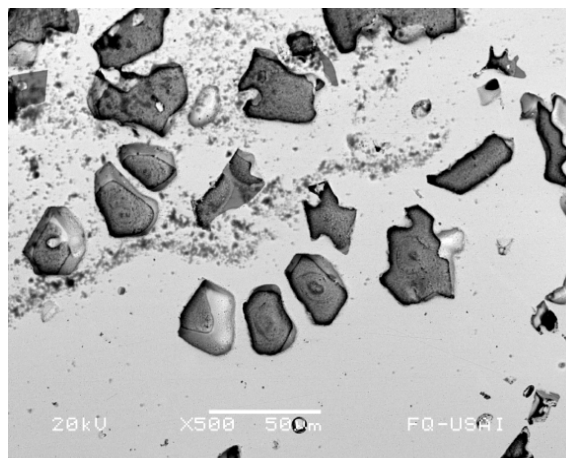


cavidades resultantes de arrancar las partículas durante el pulido de la pieza, algunas aún con restos de ellas.



**Figura 5.10.** Microestructura de la probeta luego del recocido de recristalización y crecimiento de grano. Se observan partículas irregulares en gran cantidad que se suponen de óxido de cobre II (Reactivo de ataque: agua regia).

**Figura 5.11.** Imagen de la probeta observada al microscopio electrónico de barrido. Se observan cavidades producidas al arrancar las partículas, posiblemente constituidas por CuO.



Para corroborar esto, se realizó un barrido lineal sobre la cara de control, en la dirección mostrada en la figura 5.12. La figura 5.13 muestra la topografía de la superficie (a) y los perfiles de concentración para Au (b), Ag (c) y Cu (d). Si se compara la imagen de la figura 5.13 con las depresiones en la topografía de la probeta, se observa que éstas corresponden a las imágenes irregulares de color oscuro arriba descritas. Esto significa que, en realidad, las imágenes oscuras son huecos dejados por las partículas al ser arrancadas de la matriz durante el pulido.

En cuanto a la composición de los restos de las partículas, se llevó a cabo un análisis puntual sobre los restos de una de las partículas, dando como resultado la presencia de Cu (95.31%) y O (4.69%). Estos contenidos no coinciden con la estequiometría de los óxidos de cobre  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido de cobre I, óxido cuproso o cuprita) ni  $\text{CuO}$ , por lo que se propone que en las partículas habría una mezcla compleja de estos dos óxidos, además de Cu, producida durante el proceso de

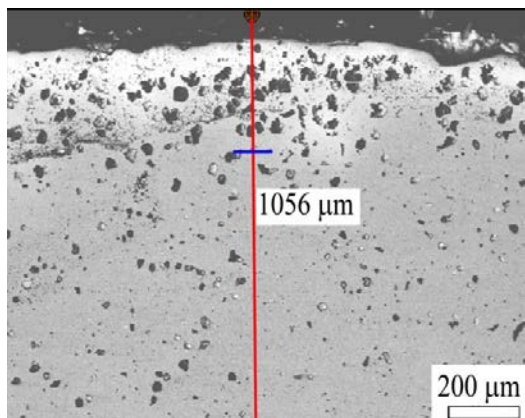


Figura 5.12. Imagen de la zona seleccionada para realizar un barrido lineal sobre la línea vertical.

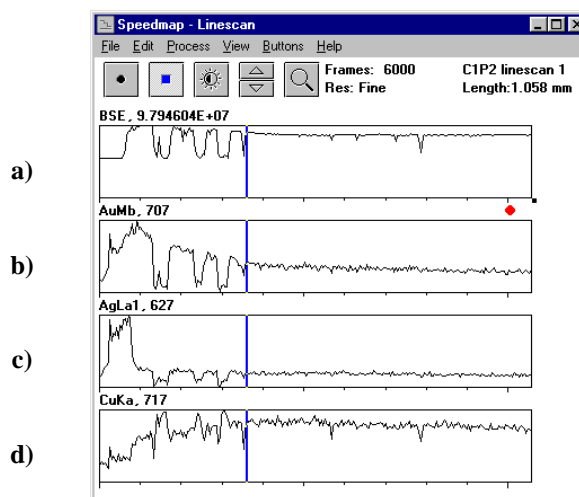
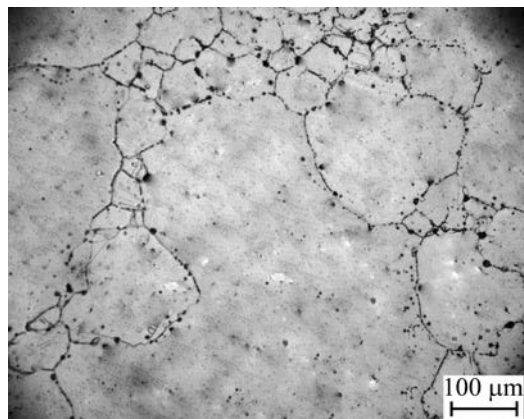


Figura 5.13. Resultados de barrido lineal realizado. a) Topografía de la superficie. Perfiles de concentración para: b) Au; c) Ag; y d) Cu.

recristalización y crecimiento de grano a alta temperatura, por falta de una atmósfera reductora o inerte.

En la figura 5.12 también se distingue la capa dorada no intencional mencionada párrafos arriba. Tiene un espesor irregular que mide 292  $\mu\text{m}$  en su parte más ancha y 87  $\mu\text{m}$  en la más angosta. En los perfiles de concentraciones para Au (b) y Ag (c) de la figura 5.13, se aprecia cómo, cerca de la superficie, el contenido de Au y Ag es más alto, disminuyendo hacia el centro de la pieza, con lo que aumenta proporcionalmente el de Cu. Para eliminar tanto esta capa enriquecida en oro y plata como los restos de partículas de óxidos, fue necesario desbastar la pieza alrededor de 300  $\mu\text{m}$ , de acuerdo a la ubicación de las líneas verticales de la figura 5.13 (y a su correspondiente línea horizontal azul de la figura 5.12) a partir de las cuales los contenidos elementales permanecen relativamente constantes.

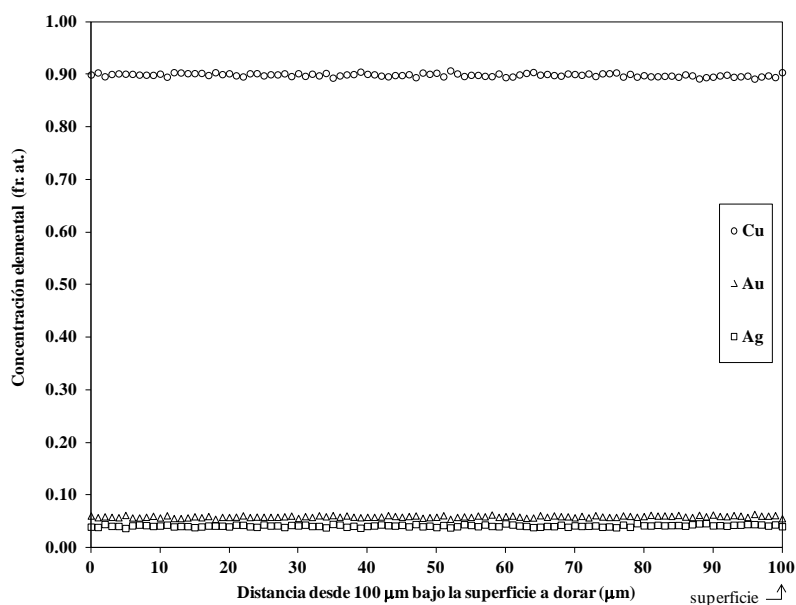
Una vez eliminada la capa enriquecida y los restos de óxidos, se procedió a medir el tamaño de grano. La figura 5.14 muestra la microestructura obtenida. Se observa la presencia de granos muy grandes (de hasta 653  $\mu\text{m}$ ) y de otros mucho más pequeños (de alrededor de 42  $\mu\text{m}$ ). Este fenómeno se conoce como *recristalización secundaria*, *crecimiento de grano discontinuo* ó *exagerado* (Shewmon, 1969). Aunque solamente es deseable la presencia de los granos más grandes, se consideró conveniente seguir adelante con la experimentación, ya que aún los granos más pequeños poseen un tamaño apreciable. Como se esperaba al realizar el desbaste, la cantidad de huecos y partículas correspondientes a los óxidos de cobre disminuyó considerablemente.



**Figura 5.14.** Microestructura de la probeta luego del desbaste y preparación metalográfica de la cara de control. Se observa la llamada recristalización secundaria: coexistencia de granos muy grandes con otros mucho más pequeños.

Para asegurarse de la eliminación total de la capa enriquecida, se realizó un nuevo barrido lineal sobre la superficie de control de la probeta, efectuándose el análisis por EDX cada 1  $\mu\text{m}$ . La figura 5.15 muestra los perfiles de concentración elemental obtenidos. Se aprecia la desaparición de la primera zona, alta en Au y Ag, y la relativa constancia de los contenidos de los 3 elementos.

Las concentraciones promedio determinadas sobre todos los datos (100 puntos) se exhiben en la tabla 5.2. Es de hacerse notar que la oxidación sufrida durante el recocido de recristalización fue superficial por lo que, al interior de la muestra, las concentraciones de los elementos permanecieron casi sin cambios.



**Figura 5.15.** Perfiles de concentración elemental en la pieza antes del proceso de dorado.

**Tabla 5.2. Concentraciones elementales promedio en la probeta, determinadas a partir del total de puntos de análisis de los perfiles antes del proceso de dorado.**

| Elemento                           | Au    | Ag   | Cu    |
|------------------------------------|-------|------|-------|
| Concentración promedio (% en peso) | 15.91 | 6.13 | 77.95 |
| Desviación estándar (% en peso)    | 0.42  | 0.28 | 0.55  |

### 5.3. Caracterización de la probeta dorada por oxidación

La pieza se oxidó introduciéndola, sin protección alguna, en la mufla a 700°C (973 K). Aún antes de cerrar completamente la compuerta, se observó el cambio de color inmediato de la superficie a un color rojizo correspondiente al Cu<sub>2</sub>O, de acuerdo con la reacción:



Rápidamente, las superficies adquirieron un color negro mate, indicativo de la presencia de CuO, producido directamente por la oxidación del cobre, o bien por la del Cu<sub>2</sub>O ya formado:



Cumplido el tiempo de permanencia para la oxidación (1 h), la pieza se sacó de la mufla, observándose que el CuO de color negro mate descrito cubría homogéneamente todas sus superficies.

Durante el enfriamiento rápido dado a la pieza, la capa de óxido se desprendió de las superficies de la probeta, quedando adherida solo en algunas zonas.

Luego, la pieza se sumergió en el baño ácido de decapado y se llevó a ebullición suave para eliminar los restos de óxido. El oxalato de sodio resultante (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) es poco soluble en agua, por lo que se obtiene como un precipitado blanco de cristales grandes (ecuación 5.4). Al principio, la solución ácida era transparente, pero al pasar el tiempo ésta adquirió un color azul claro y, finalmente, uno azul-verdoso. Esto indica que el cloruro cúprico, CuCl<sub>2</sub>, se disocia en la solución y que los iones Cu<sup>2+</sup> se solvatan, dando lugar a un complejo (ecuación 5.5).

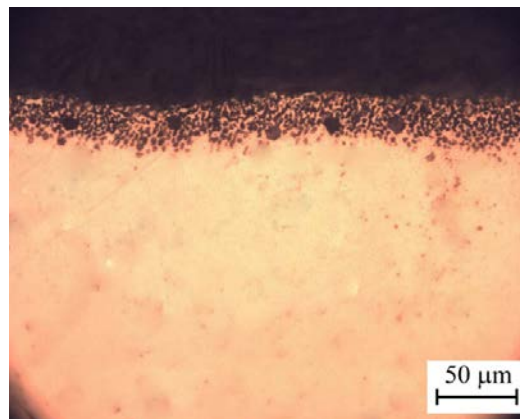


Por último, se realizó la limpieza con la solución de blanco de España, al final de la cual no se observaron rastros de óxido sobre las superficies.

Luego de repetir por cuatro veces el procedimiento de dorado, la probeta se observó a simple vista y al corroborar la existencia de una capa de color amarillo mate, rugosa, de anchura apreciable, que se observa en la figura 5.16. La probeta se montó en baquelita -para evitar causar daño a la capa enriquecida- y se preparó metalográficamente para observarse al microscopio óptico. La figura 5.17 muestra la imagen obtenida.



**Figura 5.16.** Capa enriquecida obtenida en la probeta luego de 4 ciclos de procesamiento, observada desde la cara de control.

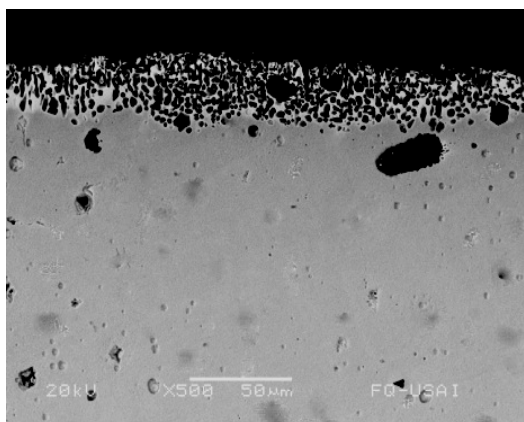


**Figura 5.17.** Capa enriquecida observada al microscopio óptico. El espesor promedio de la capa dorada es de 32  $\mu\text{m}$  (reactivo de ataque: agua regia).

El espesor de capa dorada es irregular, lo que concuerda con lo reportado en la literatura (Bray, 1993). El espesor máximo medido fue de 43.75  $\mu\text{m}$ , mientras que el mínimo fue de 22.5  $\mu\text{m}$ . Un promedio de mediciones del espesor en varias zonas arroja un valor de 32  $\mu\text{m}$ .

Como lo reportan otros estudios (Meeks, 1998; Yi, 2004) la capa enriquecida es muy porosa, resultado de la rápida y abundante pérdida de átomos de cobre cerca de la superficie. La figura 5.17 exhibe estos poros (reellenos de baquelita que, fundida y bajo presión, penetró durante el montaje de la probeta). Quizá la única manera de reducir la porosidad de la capa dorada sea su compactación -lo que ya realizaban los orfebres prehispánicos durante su bruñido-.

La pieza se observó al microscopio electrónico de barrido. En la figura 5.18 se aprecia la imagen resultante. Se aprecia mejor la porosidad de la capa enriquecida en oro y los huecos de las partículas de óxido descritas párrafos más arriba.



**Figura 5.18.** Imagen de microscopía electrónica de la capa superficial enriquecida. Se observa claramente su porosidad (atacada con agua regia).

#### 5.4. Determinación de los perfiles de concentración elementales

Para determinar los perfiles de concentración elemental finales se realizó un barrido lineal con EDX, desde la superficie y hasta 100  $\mu\text{m}$  hacia el centro de la pieza, en la zona mostrada en la figura 5.18. El análisis se realizó cada 1  $\mu\text{m}$ . Con los datos resultantes se trazaron los perfiles que se muestran en la figura 5.19. En la zona cercana a la superficie se aprecia una gran dispersión de los datos, sobre todo para los casos del Au y el Cu. Para poder llevar a cabo los cálculos planteados, se realizaron regresiones polinómicas de sexto orden, por mínimos cuadrados, para ajustar una línea de tendencia de concentración para cada elemento (mostradas como líneas en la figura 5.19). Es posible correlacionar el espesor de la capa enriquecida arriba reportada (alrededor de 30  $\mu\text{m}$ ) con el cambio en las pendientes de las líneas de tendencia graficadas (entre los 60 y 70  $\mu\text{m}$ ).

Llama la atención que la curva que representa el contenido de Cu en la zona de difusión va de una concentración mayor (0.90 fr. at.) a una menor (0.58 fr. at.), mientras que las curvas para el Au y la Ag van de una concentración menor a una mayor (de 0.06 a 0.27 fr. at. para el primero y de 0.04 a 0.15 fr. at. para la segunda. Este comportamiento del Au y la Ag (difundir en sentido contrario a su propio gradiente de concentraciones) se conoce como *difusión inversa* (*uphill diffusion*) y se explica por los cambios que la configuración de aleación en la zona de difusión, al nivel de la estructura cristalina, provoca en el gradiente del potencial químico,  $\partial\mu$ .

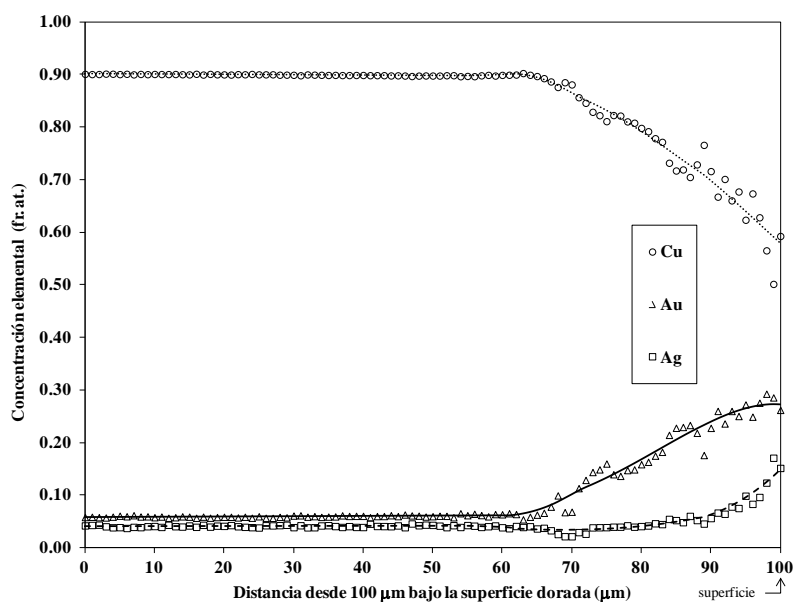


Figura 5.19. Perfiles de concentración elemental obtenidos luego de 4 h de difusión.

Como un criterio se tiene que, si:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} < 0 \quad (5.6)$$

entonces se presentará la difusión inversa (Bhadeshia, 2013).

### 5.5. Cálculo de la matriz de interdifusividades

Los valores de concentración así establecidos se utilizaron para calcular los elementos de la matriz de interdifusividades, así como el plano de Matano de cada componente, mediante la utilización del programa *Multidiflux*, desarrollado por Dayananda y Ram-Mohan (2004). Los resultados se muestran en la tabla 5.3.

En la figura 5.20 se muestra, sobre el diagrama ternario Au-Ag-Cu, la *trayectoria de difusión* de las composiciones -la variación de las concentraciones de los elementos a través de la zona de difusión- desde la concentración inicial hasta la final.

Las interdifusividades presentan una gran variación en sus valores, incluso de varios órdenes de magnitud, pues van de  $10^{-17}$  hasta  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Algunos son negativos. Como estos coeficientes de interdifusión no poseen un significado físico por sí mismos, se hace necesario contrastar gráficamente los perfiles de concentración, calculados a partir de ellos, con los determinados experimentalmente, para observar las implicaciones de sus valores (ver sección 5.6).

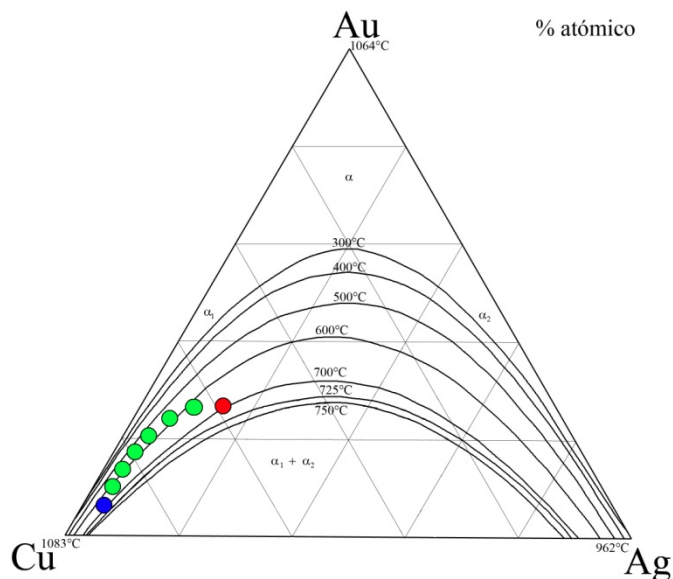


Figura 5.20. Ubicación de las composiciones elementales inicial (punto azul), intermedias (puntos verdes) y final (punto rojo), en la zona de difusión, sobre el diagrama de fases ternario Au-Ag-Cu.

## 5. Presentación, análisis e interpretación de resultados

En cuanto a los planos de Matano calculados, éstos fueron constantes: 84  $\mu\text{m}$  para el Cu, 95  $\mu\text{m}$  para la Ag y 79  $\mu\text{m}$  para el Au. Lo anterior confirma la aseveración de Kailasam *et al.* (1999) en el sentido de que, aunque es razonable suponer que en una aleación binaria la posición de los planos de Matano es igual para ambos componentes, en los sistemas en donde hay tres o más componentes interdifundiendo, esta suposición puede no ser válida.

**Tabla 5.3. Elementos de la matriz de interdifusividad y planos de Matano calculados mediante el programa Multidiflux.**

| Corrida | Zona de difusión | $D_{ij} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$ |                       |                       |                       | Posición de los planos de Matano ( $\mu\text{m}$ )                      |
|---------|------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
|         |                  | $D_{11}$  | $D_{12}$              | $D_{21}$              | $D_{22}$              |   |
| 1       | 1                | $7.30\cdot 10^{-14}$                            | $3.69\cdot 10^{-13}$  | $-3.98\cdot 10^{-14}$ | $-1.71\cdot 10^{-13}$ | Componente 1 (Cu): 84<br>Componente 2 (Ag): 95<br>Componente 3 (Au): 79 |
| 2       | 1                | $7.79\cdot 10^{-15}$                            | $9.88\cdot 10^{-15}$  | $5.89\cdot 10^{-16}$  | $1.31\cdot 10^{-15}$  |   |
| 3       | 1                | $7.79\cdot 10^{-15}$                            | $9.88\cdot 10^{-15}$  | $5.89\cdot 10^{-16}$  | $1.31\cdot 10^{-15}$  |   |
| 4       | 1                | $4.28\cdot 10^{-14}$                            | $1.18\cdot 10^{-14}$  | $2\cdot 10^{-14}$     | $-1.60\cdot 10^{-14}$ |   |
|         | 2                | $5.20\cdot 10^{-15}$                            | $3.57\cdot 10^{-15}$  | $7.42\cdot 10^{-16}$  | $1.64\cdot 10^{-15}$  |   |
| 5       | 1                | $-1.96\cdot 10^{-14}$                           | $-4.93\cdot 10^{-14}$ | $3.94\cdot 10^{-14}$  | $7.82\cdot 10^{-14}$  |   |
|         | 2                | $-1.21\cdot 10^{-13}$                           | $4.21\cdot 10^{-14}$  | $4.53\cdot 10^{-14}$  | $-5.01\cdot 10^{-15}$ |   |
|         | 3                | $5.20\cdot 10^{-15}$                            | $3.57\cdot 10^{-15}$  | $7.42\cdot 10^{-16}$  | $1.4\cdot 10^{-15}$   |   |
| 6       | 1                | $6.39\cdot 10^{-14}$                            | $3.97\cdot 10^{-14}$  | $-9.14\cdot 10^{-14}$ | $-5.54\cdot 10^{-14}$ |   |
|         | 2                | $6.60\cdot 10^{-14}$                            | $1.02\cdot 10^{-13}$  | $-8.36\cdot 10^{-14}$ | $-1.32\cdot 10^{-13}$ |   |
|         | 3                | $2.73\cdot 10^{-14}$                            | $4.81\cdot 10^{-14}$  | $-1.53\cdot 10^{-14}$ | $-3.35\cdot 10^{-14}$ |   |
|         | 4                | $3.59\cdot 10^{-13}$                            | $1.21\cdot 10^{-12}$  | $-1.20\cdot 10^{-13}$ | $-4.04\cdot 10^{-13}$ |   |
|         | 5                | $-3.06\cdot 10^{-14}$                           | $-5.35\cdot 10^{-14}$ | $1.26\cdot 10^{-14}$  | $2.59\cdot 10^{-14}$  |   |
|         | 6                | $2.11\cdot 10^{-15}$                            | $5.08\cdot 10^{-15}$  | $2.31\cdot 10^{-15}$  | $7.46\cdot 10^{-15}$  |   |
|         | 7                | $4.33\cdot 10^{-15}$                            | $-1.55\cdot 10^{-13}$ | $1.20\cdot 10^{-15}$  | $1.78\cdot 10^{-13}$  |   |
|         | 8                | $5.34\cdot 10^{-15}$                            | $-3.96\cdot 10^{-15}$ | $6.44\cdot 10^{-16}$  | $1.44\cdot 10^{-15}$  |   |
|         | 9                | $5.88\cdot 10^{-15}$                            | $3.82\cdot 10^{-15}$  | $6.71\cdot 10^{-16}$  | $2.16\cdot 10^{-15}$  |   |
|         | 10               | $7.15\cdot 10^{-15}$                            | $7.15\cdot 10^{-15}$  | $-6.23\cdot 10^{-16}$ | $-3.65\cdot 10^{-16}$ |   |
| 7       | 1                | $7.04\cdot 10^{-15}$                            | $6.53\cdot 10^{-14}$  | $1.15\cdot 10^{-15}$  | $2.51\cdot 10^{-14}$  |   |
|         | 2                | $6.67\cdot 10^{-15}$                            | $6.07\cdot 10^{-15}$  | $4.61\cdot 10^{-17}$  | $4.87\cdot 10^{-16}$  |   |
| 8       | 1                | $1.80\cdot 10^{-15}$                            | $1.15\cdot 10^{-13}$  | $-1.36\cdot 10^{-15}$ | $5.93\cdot 10^{-14}$  |   |
|         | 2                | $5.61\cdot 10^{-15}$                            | $2.10\cdot 10^{-15}$  | $6.87\cdot 10^{-16}$  | $2.25\cdot 10^{-15}$  |   |
|         | 3                | $6.40\cdot 10^{-15}$                            | $5.39\cdot 10^{-15}$  | $4.26\cdot 10^{-16}$  | $1.42\cdot 10^{-15}$  |   |
|         | 4                | $7.52\cdot 10^{-15}$                            | $7.11\cdot 10^{-15}$  | $-1.51\cdot 10^{-15}$ | $-1.36\cdot 10^{-15}$ |   |



## 5.6. Validación

Para comprobar la validez de los valores de los coeficientes de interdifusividad obtenidos, se calcularon los perfiles de concentración de cada componente mediante dos vías: utilizando el programa *Multidiflux* y mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999), descrito en el Apéndice C.

### 5.6.1. Cálculo de los perfiles de concentración elementales mediante el programa *Multidiflux*

Al mismo tiempo que el programa *Multidiflux* calcula las interdifusividades, éste genera el perfil de concentración para cada componente. Con esos datos, es posible graficar el perfil calculado junto con el perfil obtenido experimentalmente. Como un criterio de validez, se calculó el *error* - en unidades porcentuales- para cada punto del perfil, en función del valor absoluto de la diferencia entre el perfil experimental ( $C_i^{exp}$ ) y el calculado ( $C_i^{calc}$ ), como se define en la ecuación 5.6.

$$error_i = 100 * \frac{|C_i^{exp} - C_i^{calc}|}{C_i^{exp}} \quad (5.6)$$

En la tabla 5.4 se muestran los valores mínimo y máximo del error, calculados para cada componente en las 8 corridas realizadas. También se exhibe el promedio de este error, calculado para los 100 puntos de que consta cada perfil.

Se puede apreciar que, en general, los errores máximos no son muy grandes (menores o iguales al 13%), siendo la concentración de Ag la que presenta los valores más altos, seguida de la del Au, mientras que la del Cu exhibe los valores más bajos.

La corrida que menores errores promedio presenta es la 1: 0.26% para el Cu; 3.37% para la Ag; y 2.11% en el caso del Au. Esta corrida se llevó a cabo considerando 3 puntos para calcular la derivada del perfil de concentraciones, una zona de difusión y el cálculo de 300 puntos para el perfil de concentraciones (ver tabla 4.2.). La figura 5.21 muestra la coincidencia entre los perfiles de concentración elemental experimentales y calculados para esta corrida.

Los errores promedio más grandes se presentan para la corrida 2: 0.53% para el Cu, 4.48% para la Ag y 2.41% en el caso del Au. Para esta corrida se utilizaron 3 puntos para calcular la derivada del perfil de concentraciones, una sola zona de difusión y se calcularon 101 puntos para el perfil de concentraciones.

Dado que el único cambio en las variables usadas fue el número de puntos generados, este ligero aumento en el error promedio se puede explicar en términos de la no coincidencia de los puntos experimentales con los calculados sobre el eje de la distancia,  $x$ , ya que 101 no es un múltiplo de 100, mientras que 300 sí lo es.

**Tabla 5.4. Valores máximo, mínimo y promedio del error, para cada componente, calculados para los perfiles de concentración resultantes del programa Multidiflux (corridas 1 – 8).**

| Corrida | Componente | Error (%) |        |          |
|---------|------------|-----------|--------|----------|
|         |            | mínimo    | máximo | promedio |
| 1       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 13.04  | 3.37     |
|         | Au         | 0.00      | 8.65   | 2.11     |
| 2       | Cu         | 0.00      | 2.04   | 0.53     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.99  | 4.48     |
|         | Au         | 0.00      | 9.43   | 2.41     |
| 3       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.86  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |
| 4       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.86  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |
| 5       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.38  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |
| 6       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.86  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |
| 7       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.86  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |
| 8       | Cu         | 0.00      | 0.87   | 0.26     |
|         | Ag         | 0.00      | 12.86  | 3.54     |
|         | Au         | 0.00      | 8.76   | 2.32     |

De cualquier manera, la diferencia en los errores máximo y promedio no son muy grandes, de manera que, como puede verse en la figura 5.22, no hay diferencia apreciable entre los perfiles calculados para ambas corridas.

Los valores del error promedio calculados para todas las demás corridas son idénticos, de manera que se puede inferir que el número de puntos utilizado para calcular la derivada del perfil de concentraciones y el número de zonas de difusión consideradas no tienen, en este estudio, influencia en los resultados finales.

En cuanto al número de puntos interpolados para calcular los perfiles de concentración, al pasar de 300 a 100 (corrida 1 y 3 - 8, respectivamente), no se observa un aumento considerable en los valores del error promedio: de 0.26 a 0.26 para el Cu; de 3.37 a 3.54 para la Ag; y de 2.11 a 2.32 en el caso del Au. De lo que se desprende que un aumento en el número de puntos calculado no necesariamente aumenta significativamente la exactitud de los cálculos.

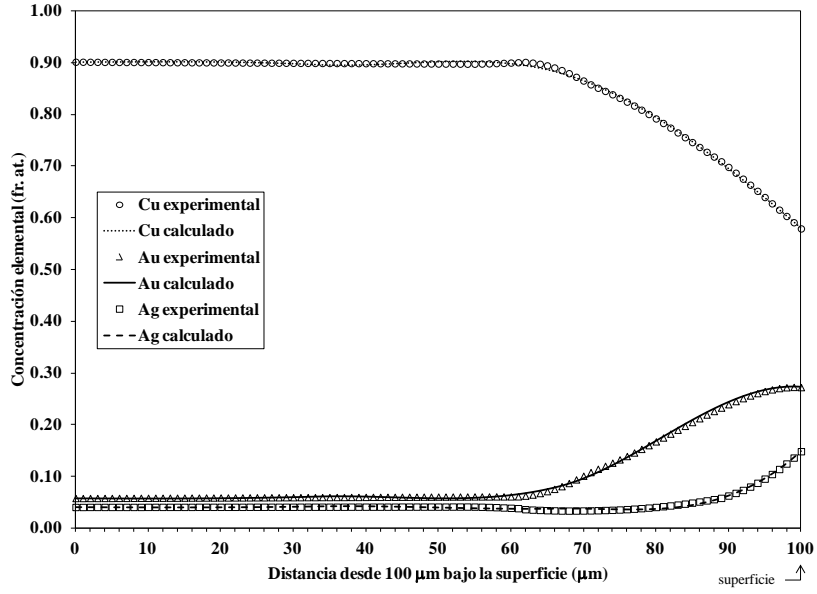


Figura 5.21. Perfiles de concentración elemental calculados mediante el programa Multidiflux para la corrida 1.

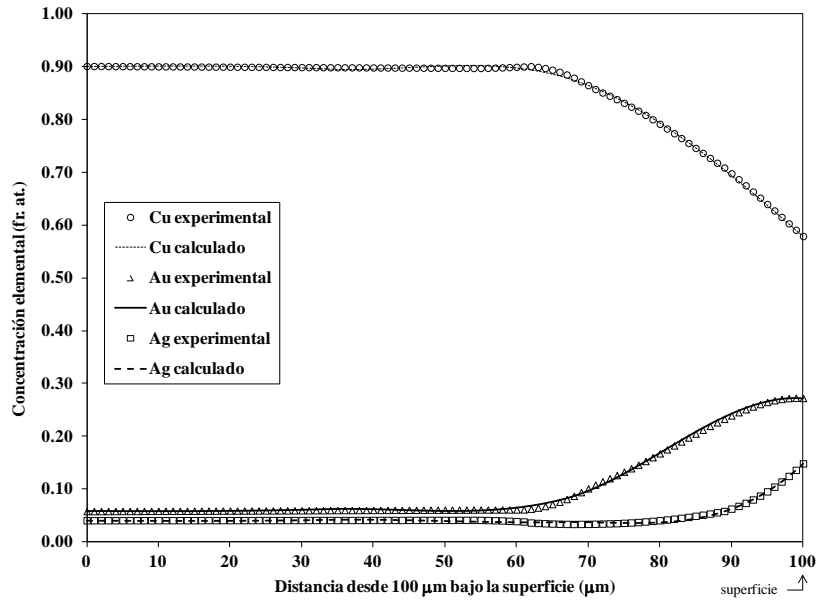


Figura 5.22. Perfiles de concentración elemental calculados mediante el programa Multidiflux para la corrida 2.

### 5.6.2. Cálculo de los perfiles de concentración elementales mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn

Por otro lado, se calcularon los perfiles de concentración elementales a partir de los valores de los elementos de la matriz de interdifusión obtenidos (ver tabla 5.3), utilizando las ecuaciones recopiladas y organizadas por Dayananda y Sohn (1999).

En este procedimiento, la distancia en los perfiles de concentración se consideró como una sola zona (corrida 9) y, siguiendo la literatura (Dayananda, 1993; 1999), como dos zonas (corrida 10), teniendo como línea divisoria el plano de Matano del Cu (84  $\mu\text{m}$ ).

Los cálculos se realizaron utilizando *Excel*. En el apéndice C se anexa, como un ejemplo, la hoja de cálculo de la corrida 9.

Los errores máximo y mínimo -definidos en la ecuación 5.6- así como el error promedio calculado sobre los 100 puntos del perfil experimental, se muestran en la tabla 5.5.

**Tabla 5.5. Valores máximo, mínimo y promedio del error, para cada componente, calculados mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999) (corridas 9 y 10).**

| Corrida | Componente | Error (%) |        |          |
|---------|------------|-----------|--------|----------|
|         |            | mínimo    | máximo | promedio |
| 9       | Cu         | 0.00      | 7.75   | 0.68     |
|         | Ag         | 0.03      | 28.16  | 7.35     |
|         | Au         | 0.04      | 17.46  | 4.01     |
| 10      | Cu         | 0.00      | 7.66   | 1.75     |
|         | Ag         | 0.02      | 30.31  | 8.05     |
|         | Au         | 0.04      | 68.49  | 15.27    |

Comparado con la utilización del programa *Multidiflux*, este procedimiento es menos exacto. Es posible observar que los errores máximos y promedios computados para este caso son mayores, para los tres componentes, a los calculados para el anterior. Comparando, por ejemplo, las corridas 9 y 1 (que consideran solo una zona de difusión), en el caso del Cu el error máximo resultó de 7.75 contra 0.87 y el error promedio de 0.68 contra 0.26; para la plata los errores máximos son 28.16 contra 13.04 y los promedios 7.35 contra 3.37; y para el Au los errores máximos fueron de 17.46 contra 8.65 y los promedios de 4.01 contra 2.11. Los errores mínimos se mantuvieron casi sin cambio, con valores cercanos o iguales a cero.

Por otro lado, la consideración de una sola zona de difusión, con respecto a dividir esta en dos zonas, conduce, en el caso del Cu, a una pequeña disminución en el error máximo que va de 7.75 a 7.66 y a un aumento en el error promedio al pasar de 0.68 a 1.75; para la Ag, el error máximo pasó de 28.16 a 30.31, mientras que error promedio aumento de 7.35 a 8.05; finalmente, para el Au, el aumento de los errores máximo y promedio fue el más alto, al pasar el primero de 17.46 a 68.49 y el segundo de 4.01 a 15.27.

Las figuras 5.23 y 5.24 presentan la comparación entre los perfiles de concentración elementales experimentales y los perfiles calculados mediante el procedimiento aquí estudiado, para una zona y dos zonas de difusión, respectivamente. En ellas es evidente la mayor desviación de los perfiles de concentración calculados, con respecto a los experimentales al considerar dos zonas de difusión (corrida 10). De todo lo anterior se desprende que, para este método, la división de la distancia en varias zonas de difusión cobra importancia, debido a que el procedimiento propuesto por Dayananda y Sohn utiliza combinaciones lineales de la función error y un promedio de los elementos de la matriz de interdifusividades calculado sobre cada zona, lo que resulta en una

simetría alrededor de los límites de cada zona y mayores errores en áreas con pronunciados cambios de concentración, como se aprecia en la figura 5.24.

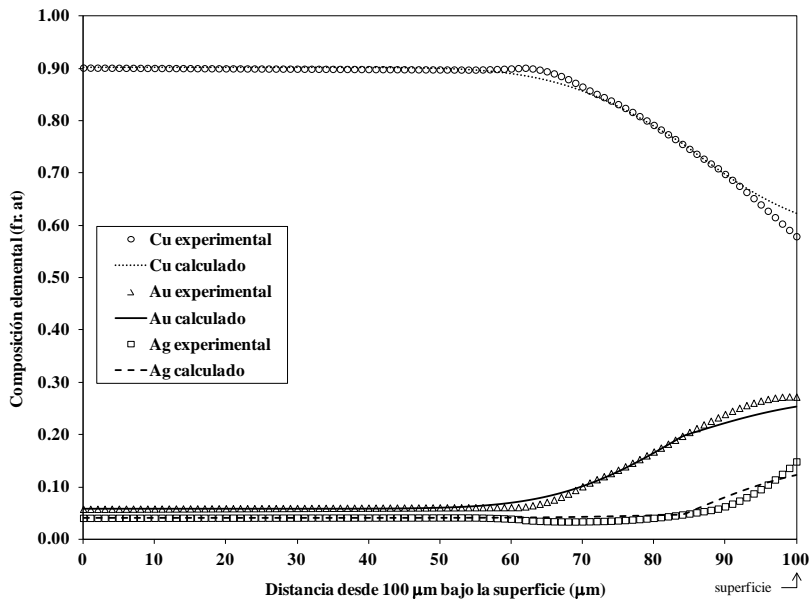


Figura 5.23. Perfiles de concentración elemental calculados mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999), considerando una sola zona de difusión.

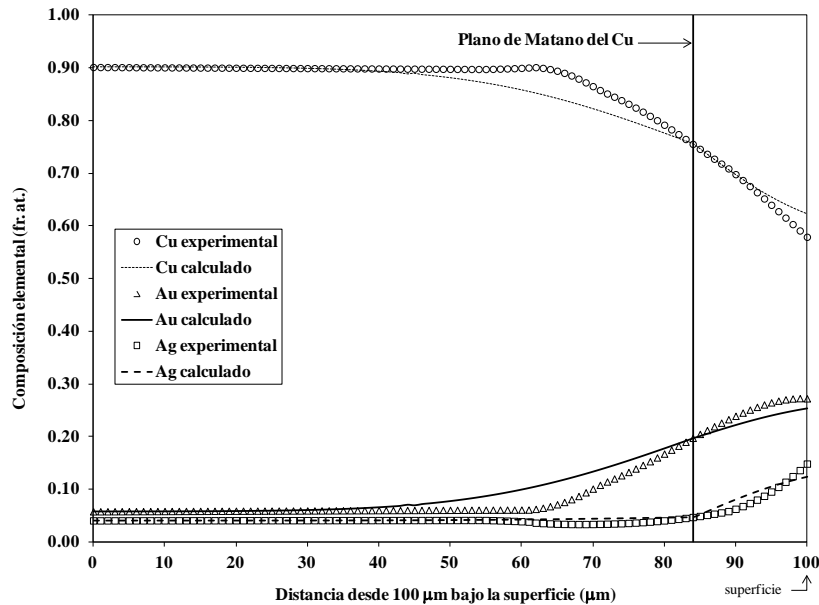


Figura 5.24. Perfiles de concentración elemental calculados mediante el algoritmo propuesto por Dayananda y Sohn (1999), considerando dos zonas de difusión.

## 6. Conclusiones

Debido, en parte, a la diferencia entre la reactividad química del cobre y la de la Ag y el Au, es factible llevar a cabo el dorado por oxidación en una aleación ternaria Au-Ag-Cu, con relativa facilidad, utilizando los procedimientos descritos en la literatura.

Desde el punto de vista de la difusión en estado sólido, resulta viable obtener los elementos de la matriz de interdifusividades a partir de los perfiles de concentración elementales, obtenidos en el proceso del dorado por oxidación.

El programa de computo *Multidiflux* permite obtener los elementos de la matriz de interdifusividades y modelar adecuadamente la difusión en estado sólido llevada a cabo en el proceso de dorado por oxidación de la aleación ternaria Au-Ag-Cu estudiada, con errores máximos relativamente bajos (iguales o menores al 13%), con respecto a los valores de concentración elemental experimentales.

Con respecto al uso del programa *Multidiflux*, se encontró que el aumento en los puntos de interpolación disminuye ligeramente las diferencias entre los perfiles de concentración elemental experimentales y calculados y que la elección de un número de puntos de interpolación no múltiplo de los experimentales aumenta tales diferencias. Ni el número de puntos usado para calcular la primera derivada del perfil de concentraciones, ni el número de zonas de difusión consideradas influyen significativamente en los resultados finales.

El procedimiento de Dayananda y Sohn produce diferencias más grandes con los perfiles de concentración experimentales (hasta de 68%) que el programa *Multidiflux*. La consideración de más de una zona de difusión, en este método, aumenta estas diferencias.

## 7. Recomendaciones para futuros trabajos

Se sugiere llevar a cabo el proceso de difusión en aleaciones de diferentes composiciones, tiempos y temperaturas, con el fin de verificar las posibles variaciones en los coeficientes de interdifusión.

Durante el recocido de recristalización es necesaria la utilización de una atmósfera reductora o inerte (Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), o incluso de vacío, para evitar la oxidación de las probetas. El uso de los recubrimientos refractarios, como la pintura refractaria de silicato de zirconio usada en este trabajo, no es recomendable pues resultan demasiado porosos, permitiendo la difusión de oxígeno hasta la superficie de las muestras.

No es necesario llevar a cabo el dorado por oxidación en varios pasos. Se puede dejar crecer el espesor de la capa oxidada y después eliminarla fácilmente en el decapado.

Para tener un acercamiento más completo del proceso, se podría acoplar al proceso de difusión en estado sólido el de oxidación que sufre la pieza.

Los procedimientos aquí descritos abren una amplia gama de posibilidades para el cálculo de las interdifusividades en sistemas de aleaciones diversos, con las implicaciones que esto tiene para el modelado, diseño y control de procesos térmicos y termoquímicos en los que la difusión juegue un papel determinante.

## Referencias

### Adeva, P. y González, P.

- 2004 Caracterización microanalítica mediante rayos X por dispersión de energía de piezas de orfebrería prehistórica. En Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 19-25.

### Bhadeshia, H.

- 2013 Course MP6, Kinetics and Microstructure Modelling, Lecture 4: Thermodynamics of Diffusion: Spinodals. <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/MP6-4.pdf>, consultado en marzo de 2013.

### Banco de la República

- 2007 *Museo del Oro. Patrimonio milenario de Colombia*. Coedición Banco de la República-Fondo de Cultura Económica, Treviso, Skira.

### Bergsøe, P.

- 1937 The Metallurgy and technology of gold and platinum among the pre-Columbian indians. *Ingeniørvidenskavelige Skrifter*, A44, Copenhagen.
- 1938 The gilding process and the metallurgy of copper and lead among the pre-Columbian indians. *Ingeniørvidenskavelige Skrifter*, A46, Copenhagen.

### Bray, W.

- 1978 Gold-working in ancient America. *Gold Bulletin*, 11 (4), 136-143.
- 1993 Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy. En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), *Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 182-192.

### Carmona, M.

- 2004 Simbología e ideología de los objetos de oro en Mesoamérica. En Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 323-327.

### Cesareo, R., Bustamante, A., Fabian, J., Calza, C., Dos Anjos, M., Lopes, R., Elera, C., Shimada, I., Curay, V. y Rizzutto, M.

- 2010 Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sican, Peru. *X-Ray Spectrometry*, 39 (2), 122-126.



**Craddock, P. y Giunlia-Mair, A.**

- 1993 Hsmn-Km, Corinthian bronze, *shakudo*: black-patinated bronze in the ancient world. En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), *Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 101-127.

**Cretu, C. y van der Lingen, E.**

- 1999 Coloured gold alloys. *Gold Bulletin*, 32(4), 115-126.

**Dayananda, M.**

- 1983 An Analysis of concentration profiles for fluxes, diffusion depths, and zero-flux planes in multicomponent diffusion. *Metallurgical Transactions A*, 14(9), 1850-1858.
- 1992 Diffusion in multicomponent alloys: challenges and problems. *Defect and Diffusion Forum*, 83, 73-86.
- 1993 Average effective interdiffusion coefficients in binary and multicomponent alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98, 521-536.

**Dayananda, M. y Behnke D.**

- 1991 Effective interdiffusion coefficients and penetration depths. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (9), 2187-2191.

**Dayananda, M. y Sohn, Y.**

- 1999 A new analysis for the determination of ternary interdiffusion coefficients from a single diffusion couple. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(3), 535-543.

**Dayananda, M. y Ram-Mohan, L.**

- 2004 Multidiflux, Version 1.2. A computational environment for the analysis of multicomponent diffusion in single phase diffusion couples for interdiffusion fluxes and interdiffusion coefficients and diffusion paths. <https://engineering.purdue.edu/MSE/Research/MultiDiFlux/index.html>, consultado en junio de 2011.

**den Broeder, F.**

- 1969 A general simplification and improvement of the Matano-Boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems. *Scripta Metallurgica*, 3(5), 321-325.

**Doña, J. y González, J.**

1993 Mechanism of surface diffusion of gold adatoms in contact with an electrolytic Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4714-4719.

**Emmerich, A.**

1965 *Sweat of the sun and tears of the moon*. West Hannover: University of Washington Press.

**Erlebacher, J., Aziz, M.J., Karma, A., Dimitrov, N. y Sieradzki, K.**

2001 Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*, 410 (6827), 450-453.

**Falchetti, A.**

1999 El poder simbólico de los metales: la tumbaga y las transformaciones metalúrgicas. Boletín de Arqueología – Fundación de Investigaciones Arqueológicas Nacionales, Año 14, No. 2, 53-82 (Consultado en <http://www.banrepcultural.org/node/83357>, mayo de 2012).

**Fernández, G.**

1944 *Historia general y natural de las Indias, islas y tierra firme del mar océano*. Tomo II, libro VI, capítulo VIII, párrafo X. Asunción: Editorial Guaranía.

**Fernández, P.**

2005 *Oro Precolombino de Costa Rica*. Fundación Museos-Banco Central de Costa Rica, San José.

**Fleming, S., Swann, C., McGovern, P. y Horne, L.**

1990 Characterization of ancient materials using PIXE Spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 49 (1), 293-299.

**Forty, A.**

1979 Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. *Nature*, 282 (6), 597-598.

**Gillies, K. y Urch, D.**

1985 XPS depth profile analysis of the surface decoration on a pre-Columbian gold gilded copper alloy pectoral. *Historical Metallurgy*, 19 (2), 176-185.

**Giumlia, A.**

2005 On surface analysis and archaeometallurgy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 239, 35-43.

**Glicksman, M.**

2000 *Diffusion in Solids. Field Theory, Solid-State Principles, and Applications*. USA: John Wiley and Sons.

**Gómez, D. y Escobar, J.**

2010 Caracterización metalúrgica de fragmentos de pectorales precolombinos, hallados en la vereda de Tajumbina municipio de La Cruz (Nariño-Colombia). Memorias del XI Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, organizado por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y la Universidad de Santiago de Chile, Viña del Mar, 2 al 5 de noviembre (CD-ROM).

**Grimwade, M.**

1999 The surface enrichment of carat gold alloys – Depletion Gilding. *Gold Technology*, (26), 16-23.

**Guerra, M.**

2008 An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of x-ray based techniques. *X-Ray Spectrometry*, 37 (4), 317–327.

**Horz, G. y Kalfass, M.**

2000 The treasure of gold and silver artifacts from the Royal Tombs of Sipan, Peru. A study on the Moche metalworking techniques. *Materials Characterization*, 45 (4-5), 391-420.

**Jacobson, D. y McKenzie, J.**

1992 Transmutation of base metals into gold: a solution to the essential mystery of alchemy. *Interdisciplinary Science Reviews*. 17 (4), 326-331.

**Jacobson, D.**

2000 Corinthian bronze and the gold of the alchemists. *Gold Bulletin*, 33(2), 60-66.

**Kailasam, S., Lacombe, J. y Glicksman, M.**

1999 Evaluation of the methods for calculating the concentration-dependent diffusivity in binary systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (10), 2605-2610.

**Lechtman, H.**

- 1979 A pre-Columbian technique for electrochemical replacement plating of gold and silver on copper objects. *Journal of Metals*, 31 (12), 154-160.
- 1984 Pre-Columbian surface metallurgy. *Scientific American*, 250 (6), 56-63.

**LECO**

- 1991 Metallography principles and procedures. USA: LECO Corporation.

**Lewton-Brain, C.**

- 1990 Some notes on depletion gilding. <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>. Consultado el 5 de marzo de 2012.

**Londoño, S.**

- 2007 Simbolismo y estética en la metalurgia antigua de Colombia. En *Museo del Oro. Patrimonio milenario de Colombia*. Coedición Banco de la República-Fondo de Cultura Económica, Treviso, 26-27.

**Meeks, N**

- 1998 Pre-Hispanic goldwork in the British Museum: some recent technological studies. *Boletín Museo del Oro*, 44-45, 107-138.

**Murakami, R.**

- 1993 Japanese traditional alloys. En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), *Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 85-94.

**Oddy, A.**

- 1993 Gilding of metals in the Old World. En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), *Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 172-181.

**Ogden, J.**

- 1993 Aesthetic and technical considerations regarding the colour and texture of ancient goldwork. En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), *Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments*, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 39-49.

**Onsager, L.**

- 1945 Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New York Academy of Science*. 46, 241-265.

**Pickering, H.**

- 1983 Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science*. 23 (10), 1107-1120.

**Prince, A.**

- 1988 Silver-Gold-Copper. En Petzow, G. y Effenberg, G. (Eds.), *Ternary Alloys*. New York, VCH Publishers, 165-176.

**Prince, A., Raynor, G. y Evans, D.**

- 1990 *Phase diagrams of ternary gold alloys*. London, Institute of Metals, 7-42.

**Prince, A., Velikanova, T. y Turchanin, M.**

- 2006 Silver–Gold–Copper. En Effenberg, G y Ilyenko, S. (Eds.), *Landolt-Börnstein Data Base New Series, Group IV, Physical Chemistry, Noble Metal Systems. Selected Systems from Ag-Al-Zn to Rh-Ru-Sc*. Vol. 11B, 10-41. Consultado en <http://77link.springer.com/book/10.1007/b96200/page/1> en julio de 2012.

**Rauscher, G.**

- 1996 Vergoldungsmethoden vorspanischer Indianerkulturen im nordwestlichen Südamerika. *Metall*, 50 (3), 174-178.

**Rehren, T. y Temme, M.**

- 1992 Pre-Columbian gold processing at Putushio, South Ecuador: The archaeometallurgical evidence. En Scott, D. and Meyers, P. (Eds.) *Archaeometry of pre-Columbian sites and artifacts*. Proceedings of a Symposium organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, March 23-27, 267-284.

**Roberts, E y Clarke, K.**

- 1979 The colour characteristics of gold alloys. *Gold Bulletin*, 12 (1), 9-19.

**Root, W.**

- 1961 Pre-Columbian metalwork of Colombia and its neighbors. En Samuel K. Lothrop and others (Eds.), *Essays in pre-Colombian art and archaeology*. Cambridge, Harvard University Press, 242-257.

**Rovira, S.**

- 1992 Pre-Hispanic goldwork from the Museo de America, Madrid: A new set of analyses. En Scott, D. and Meyers, P. (Eds.) *Archaeometry of pre-Columbian sites and artifacts. Proceedings of a Symposium organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, March 23-27*, 321 -350.
2004. Un fragmento de placa dorada precolombina procedente de Ecuador: estudio analítico. En Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 83-90.

**Ruvalcaba-Sil, J. y Demortier, G.**

1996. Elemental concentration profile in ancient gold artifacts by ion beam scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 113 (1-4), 275-278.
1997. Scanning RBS-PIXE study of ancient artifacts from South America using a microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 130 (1-4), 297-302.

**Ruvalcaba-Sil, J., Torres, L., Franco, F. y Ortíz, E.**

- 2004 Superficies enriquecidas de objetos en oro. ¿Dorado por depleción o corrosión superficial? Estudio de corrosión y oxidación en aleaciones de oro. En Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 41-47.

**Ruvalcaba-Sil, J., Peñuelas, G., Jannen Contreras, J., Ortiz, E. y Hernández, E.**

- 2009 Technological and material features of the gold work of Mesoamerica. *ArcheoSciences*, 33, 289-297.

**Sahagún, B.**

- 1969 *Historia General de las cosas de la Nueva España*. Tomo III, adiciones al libro nono, capítulo XV, *De la manera de labrar los plateros*, párrafos 23-26. Porrúa: México, D.F.

**Scott, D.**

- 1983 Depletion gilding and surface treatment of gold alloys from the area of ancient Colombia Nariño. *Historical Metallurgy*. 17 (2), 99-115.

**Shewmon, P.**

- 1969 *Transformation in metals*. New York, McGraw-Hill, 121-122.

**Solar, T. y Grimwade, M.**

- 1982 The art of depletion gilding. *Aurum*, 12, 37-45.

**Thompson, M. y Morral, J.**

1986 The square root diffusivity. *Acta Metallurgica*, 34(11), 2201-2203.

**Tushingham, A.**

1976 *Gold for the Gods*. Toronto, Royal Ontario Museum.

**Ugaste, Ü.**

2000 The problem of experimental investigation of interdiffusion in multicomponent systems. *Solid State Phenomena*, 72 (Diffusion and Reactions), 157-164.

**Vander, G.**

2008 Metallography of precious metals.  
[http://www.georgevandervoort.com/mic\\_met\\_pdf/PreciousMetals.pdf](http://www.georgevandervoort.com/mic_met_pdf/PreciousMetals.pdf).  
Consultado en mayo de 2012.

**Yi, D., Kim, Young-Ju, K. y Erlebacher, J.**

2004 Nanoporous Gold Leaf: “Ancient Technology”/Advanced Material. *Advanced Materials*, 16 (21), 1897–1900.

**Ziebold, T. y Ogilvie, R.**

1967 Ternary diffusion in copper-silver-gold alloys. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, 239 (7), 942–953.

# Apéndice A

## Lista de variables empleadas

| Símbolo                | Descripción   | Unidades  |
|------------------------|---|---|
| $C_i$                  | Composición o concentración del componente $i$ en la aleación.  | fr. at.   |
| $C_i^0$                | Composición o concentración del componente $i$ en la interfase de Matano  | fr. at.   |
| $C_i^+$                | Composición o concentración terminal del componente $i$ a la derecha de la interfase de Matano (sobre la superficie de tratamiento)   | fr. at.   |
| $C_i^-$                | Composición o concentración terminal del componente $i$ a la izquierda de la interfase de Matano (hacia el centro de la probeta).   | fr. at.   |
| $\tilde{D}_{ij}$       | Interdifusividades o coeficientes de interdifusión ( $i, j = 1, 2, \dots, n - 1$ )  | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
|                        | interdifusividades principales ( $i, j = 1, 2, \dots, n-1; i = j$ )   | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
|                        | interdifusividades cruzadas ( $i, j = 1, 2, \dots, n-1; i \neq j$ )   | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
| $\bar{D}$              | interdifusividad promedio sobre el intervalo de composición seleccionado en el trayecto de difusión de $C_i(x_1)$ a $C_i(x_2)$  | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
| $\bar{\tilde{D}}_{ij}$ | interdifusividades principales promedio sobre el intervalo de composición seleccionado en el trayecto de difusión de $C_i(x_1)$ a $C_i(x_2)$ ( $i, j = 1, 2, \dots, n-1; i = j$ ) | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
|                        | interdifusividades cruzadas promedio sobre el intervalo de composición seleccionado en el trayecto de difusión de $C_i(x_1)$ a $C_i(x_2)$ ( $i, j = 1, 2, \dots, n-1; i \neq j$ ) | $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$             |
| $\tilde{J}_i$          | densidad de flujo de interdifusión del componente $i$   | fr. at. $\cdot \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\lambda$              | parámetro de Boltzmann-Matano   | $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$             |
| $n$                    | número de componentes en el sistema difusivo  | adimensional                                    |
| $t$                    | tiempo de recocido durante el proceso de difusión isotérmica  | s   |
| $x$                    | distancia sobre el eje normal a la superficie de tratamiento  | $\mu\text{m}$                                   |
| $x_0$                  | posición de la interfase de Matano sobre el eje normal a la superficie de tratamiento   | $\mu\text{m}$                                   |
| $Y_i$                  | concentración relativa del componente $i$   | adimensional                                    |



## Apéndice B

### Variables utilizadas por el programa

#### *Multidiflux*, v. 1.2.

Para utilizar el programa *Multidiflux* es necesario crear un archivo de entrada (\*.inp) que contenga las características del sistema y el valor de las variables necesarias para realizar los cálculos. Los datos solicitados se enumeran en la tabla B.1. También se incluye una breve descripción de éstos y el significado de sus valores (Dayananda y Ram-Mohan, 2004). Ya que no es posible tener acceso a los nombres que se usan para las variables dentro del programa, éstas se identifican con numerales.

**Tabla B.1. Variables de entrada requeridas por el programa *Multidiflux*, v. 1.2. y significado de sus valores.**

| No. | Variable  | Función  | Valores posibles | Significado  |
|-----|---|--|------------------|--|
| 1   | Control de salida   | Determina la cantidad de información mostrada en la ventana de comandos durante el funcionamiento del programa.  | 0                | Información mínima                                 |
|     |   |  | 1                | Máxima información                                 |
| 2   | Número de componentes   | Número de componentes presentes en el par difusor analizado.   | 2                | Aleación binaria                                   |
|     |   |  | 3                | Aleación ternaria                                  |
|     |   |  | $n$              | Aleación con $n$ componentes                       |
| 3   | Archivo de los perfiles de concentración experimentales                     | Nombre del archivo que contiene el perfil experimental de concentraciones elementales en el par difusor analizado. Debe estar organizado en columnas. En primer lugar $x$ ( $\mu\text{m}$ ), seguida de las composiciones (% at.) de los componentes presentes $C_1, \dots, C_n$ . | *.dat            |  |
| 4   | Índice del componente dependiente   | Índice del componente dependiente, de acuerdo al orden establecido   | $1, \dots, n$    |  |
| 5   | Control de difusión monofásica/multifásica                                  | Los cálculos se realizan considerando la difusión de los componentes en una sola fase o en varias fases <sup>8</sup>   | 0                | monofásica   |
|     |   |  | 1                | multifásica  |
| 6   | Número de divisiones de los perfiles de concentración para su interpolación | Número de regiones en que se divide la distancia total de difusión para interpolar los perfiles de concentración. Por medio de interpolación de Hermit se obtiene un ajuste cúbico para cada región  | 1                | Selección de la distancia de difusión total        |
|     |   |  | $a$              | La distancia de difusión se divide en $a$ regiones |

<sup>8</sup> En la actualidad el programa solo funciona en la opción monofásica.

**Tabla B.1. Variables de entrada requeridas por el programa *Multidiflux*, v. 1.2. y significado de sus valores (continuación).**

| No. | Variable   | Función   | Valores posibles               | Significado  |
|-----|--|---|--------------------------------|--|
| 7   | Número de elementos de interpolación y límites para cada región                                      | Se establece el número de elementos de interpolación, así como los límites ( $\mu\text{m}$ ), para cada región especificada en la variable 6  | 1                              | Se considera la región completa  |
|     |  |   | $b$                            | La región se subdivide en $b$ elementos  |
| 8   | Número de puntos a utilizar para calcular la primera derivada de los perfiles de concentración       | Se establece el número de puntos a usar para calcular $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ usando un esquema de diferenciación finita. Este número debe ser menor al número de puntos existentes en cada región.   | 3, 5, 7, 9                     |  |
| 9   | Control de lectura de archivo de los valores de la primera derivada de los perfiles de concentración | Lectura del archivo (deriv_nodos_data.out), definido por el usuario, que contiene los valores de $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ en los límites de cada región definida en la variable 7  | 0                              | No leer. El programa calculará la primera derivada de los perfiles de concentración en los límites de cada zona de interpolación |
|     |  |   | 1                              | Leer   |
| 10  | Nombre del archivo que contiene la primera derivada de los perfiles de concentración                 | Se define el nombre del archivo que contiene $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ . Solo cuando el valor de la variable 9 sea 1, éste será leído   | *.inp                          |  |
| 11  | Selección del plano de Matano para una concentración dada  | Se selecciona el plano de Matano del componente para realizar los cálculos de la densidad de flujo y los coeficientes de interdifusión. También es posible definir un plano introduciendo su posición ( $\mu\text{m}$ )   | 0                              | Plano de Matano definido por el usuario  |
|     |  |   | 1                              | Plano de Matano del componente 1   |
|     |  |   | $n$                            | Plano de Matano del componente $n$   |
| 12  | Volumen molar de cada componente de la aleación  | Se introduce el volumen molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\mu\text{m}^{-3}$ ) de cada componente para determinar el volumen molar de la aleación en la zona de difusión. Con él se calcula la densidad de flujo ( $\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Si se supone un volumen molar constante, la densidad de flujo resultante estará en $\text{fr.at.}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | 1.0, 1.0, 1.0                  | El volumen molar se supone constante   |
|     |  |   | $V_m^i$ ,<br>$i = 1, \dots, n$ | Volumen molar de cada componente   |

**Tabla B.1. Variables de entrada requeridas por el programa *Multidiflux*, v. 1.2. y significado de sus valores (continuación).**

| No. | Variable  | Función   | Valores posibles | Significado   |
|-----|---|---|------------------|---|
| 13  | Número de zonas de difusión en que se divide el perfil de concentración | Se dividen los perfiles de concentración en zonas de difusión sobre las cuales se calcularán los elementos de la matriz de interdifusividades.  | 1                | Se considera todo el perfil de concentración              |
|     |   |   | $c$              | El perfil de concentración se divide en $c$ zonas         |
| 14  | Número de regiones de difusión en que se divide cada zona de difusión   | Se especifican los límites de cada zona ( $\mu\text{m}$ ) y en número de regiones de difusión en los que se subdivide cada zona de difusión   | 1                | Se considera toda la zona de difusión                     |
|     |   |   | $d$              | La zona de difusión se divide en $d$ regiones de difusión |
| 15  | Tiempo de difusión  | Se introduce el tiempo efectivo de difusión a alta temperatura (s)  |                  |   |
| 16  | Factor de escala  | Dadas las unidades de las variables involucradas en el cálculo de las densidades de flujo y los coeficientes de interdifusión, se requiere un factor de escala para obtener las unidades deseadas             | 1                | Interdifusividades en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|     |   |   | $10^{-12}$       | Interdifusividades en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$    |
| 17  | Control de salida   | Se determina el número de puntos de densidad de flujo y concentración resultantes que contendrán los archivos de salida. Estos puntos estarán espaciados uniformemente a lo largo de la distancia de difusión |                  |   |

## Apéndice C

### Algoritmo para calcular los perfiles de concentración elementales

Dayananda y Sohn (1999) han mostrado que es posible describir la difusión ternaria isotérmica monofásica en estado sólido a partir de las interdifusividades promedio. Dada la dependencia de la concentración de uno de los componentes con respecto a las de los otros dos, cuando se consideran fracciones atómicas, sólo se requieren dos expresiones para el cálculo de los perfiles de concentración.

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1 \quad (\text{C.1})$$

En este caso, se seleccionaron los índices 1 para Cu, 2 para Ag y 3 para Au.

En este procedimiento, los coeficientes de interdifusión se consideran como un promedio constante en el intervalo de composiciones seleccionado. Los perfiles de concentración elementales se generan por combinaciones lineales de la función error -de uso común en la resolución de problemas de difusión- con variables construidas a partir de los 4 elementos de la interdifusividad promedio, determinados en la sección 4.7, y de las diferencias de composición determinadas experimentalmente.

El algoritmo propuesto por los mencionados autores se utilizó para validar las interdifusividades calculadas. En las siguientes secciones se presentan las ecuaciones recopiladas por estos autores, a partir de diversas fuentes, para calcular cada variable.

Este procedimiento inicia con la división del intervalo de composiciones seleccionado en el trayecto de difusión  $[C_i^-, C_i^+]$  en dos:  $[C_i^-, C_i^0]$  y  $(C_i^0, C_i^+]$ .

Para el primer intervalo,  $[C_i^-, C_i^0]$  se calcula la interdifusividad promedio,  $\bar{D}$  a partir de los valores de las interdifusividades promedio correspondientes,  $\bar{D}_{ij}$ , como:

$$\bar{D} = \sqrt{(\bar{D}_{11} - \bar{D}_{22}) - 4\bar{D}_{12}\bar{D}_{21}} \quad (\text{C.2})$$

Luego se calculan las funciones  $u$  y  $v$  de acuerdo con las ecuaciones:

$$u = \bar{D}_{11} + \frac{1}{2}(\bar{D}_{22} - \bar{D}_{11} + \bar{D}) \quad (\text{C.3})$$

$$v = \bar{D}_{22} + \frac{1}{2}(\bar{D}_{11} - \bar{D}_{22} + \bar{D}) \quad (\text{C.4})$$

Se asigna la composición del componente 2 en el plano de Matano a la constante  $f$ :

$$f = C_2^0 \quad (\text{C.5})$$

y se calculan las variables  $d$  y  $e$  como:

$$d = \frac{1}{\bar{D}} [\bar{D}_{21}(C_1^+ + C_1^0)] - [\bar{D}_{11} - \bar{D}_{22} + \bar{D}] \left[ \frac{C_2^0 - C_2^+}{2} \right] \quad (C.6)$$

$$e = \frac{1}{\bar{D}} [\bar{D}_{21}(C_1^0 + C_1^+)] - [\bar{D}_{11} - \bar{D}_{22} - \bar{D}] \left[ \frac{C_2^+ - C_2^0}{2} \right] \quad (C.7)$$

Se asigna la composición del componente 1 en el plano de Matano a la variable  $c$ :

$$c = C_1^0 \quad (C.8)$$

Y se calculan las variables  $a$  y  $b$  de la siguiente manera:

$$a = \frac{1}{\bar{D}} [\bar{D}_{12}(C_2^+ + C_2^0)] - [\bar{D}_{22} - \bar{D}_{11} - \bar{D}] \left[ \frac{C_1^+ - C_1^0}{2} \right] \quad (C.9)$$

$$b = \frac{1}{\bar{D}} [\bar{D}_{12}(C_2^0 + C_2^+)] - [\bar{D}_{22} - \bar{D}_{11} - \bar{D}] \left[ \frac{C_1^0 - C_1^+}{2} \right] \quad (C.10)$$

Finalmente, se determina el parámetro de Boltzmann:

$$\lambda = \frac{|x - x_0|}{\sqrt{t}} \quad (C.11)$$

y se construyen las funciones de los perfiles de concentración utilizando las combinaciones de la función error:

$$C_1 = a \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{u}}\right) + b \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{v}}\right) + c \quad (C.12)$$

y

$$C_2 = d \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{u}}\right) + e \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{v}}\right) + f \quad (C.13)$$

La composición de componente 3 se determina por medio de la ecuación (12.1)

Ahora, para el caso de del intervalo  $[C_i^0, C_i^+]$ , se calculan  $\bar{D}$ ,  $u$ ,  $v$ , utilizando las interdifusividades promedio correspondiente a este intervalo, de acuerdo con las ecuaciones (C.2) a (C.4).

Las variables  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  y  $f$ , se calculan mediante las ecuaciones (C.5) a (C.10), pero sustituyendo la variable  $C_i^+$  por  $C_i^-$ .

Finalmente,  $C_1$  y  $C_2$ , para este intervalo, se computan mediante las ecuaciones (C.12) y (C.13), mientras que  $C_3$  se calcula usando la ecuación (C.1).

Los cálculos fueron hechos mediante una hoja de cálculo de *Excel*. A manera de ejemplo, la tabla C.1 muestra los cálculos realizados para la corrida 9.



