



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**FACULTAD DE QUÍMICA.**

**T E S I S:**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL DE ALEACIONES POR DIFUSIÓN AL ESTADO SÓLIDO, CONTRIBUYENDO A DILUCIDAR PROCESOS PREHISPÁNICOS DE CREACIÓN DE ALEACIONES Au-Pt.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA:**

**GUADALUPE DEL CARMEN VILLEGAS HERNÁNDEZ.**



**MÉXICO D. F.**

**2009.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: MARÍA EUGENIA NOGUEZ AMAYA.**

**VOCAL: GUILLERMO FAUSTO SALAS BANUET.**

**SECRETARIO: BALBINA OJEDA RAMÍREZ.**

**1er SUPLENTE: JOSÉ GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA.**

**2do SUPLENTE: HECTOR JAVIER VERGARA HERNÁNDEZ.**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE METALOGRAFÍA DEL EDIFICIO D, LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA.**

**ASESOR DEL TEMA: MARÍA EUGENIA NOGUEZ AMAYA.**

**SUSTENTANTE: GUADALUPE DEL CARMEN VILLEGAS HERNÁNDEZ.**

A Dios por que creo en él....

A mis padres Ana Elsa y Rodolfo por que por ellos soy lo que soy...

A mi tía Catita por que sabe quien soy y lo importante que ella es para mi....

A mis hermanos Beto y Chato por su amor incondicional.....

A la UNAM por forjarme.....

A mis profesores de carrera, a los que creyeron en mí como estudiante pero sobretodo a los que no lo hicieron.....

A mis amigos de la carrera por que fueron mi familia elegida: Aline, Huitzi (el Pervert), Edgar (el Pato), Judith (la Jocha), Erving (el Jocho), Lulú (pelusa) y a todos los demás que dejaron algo bueno en mi vida.

A la persona que me dijo "Te quedaste con el mejor sueño"...

A la memoria de mi abuelo Porfirio Villegas Téllez por que tus ojos azul profundo vivirán por siempre en mi corazón.

## **AGRADECIMIENTOS**

**En el desarrollo de esta tesis se contó con el apoyo otorgado por el Colegio de Profesores de la Facultad de Química y la Sección 024 de los AAAPAUNAM por haber ganado la cátedra “Fernando González Vargas”.**

A la M. en C. María Eugenia Noguez Amaya por su apoyo, consejos, sugerencias, paciencia por todo lo que aprendí a su lado.

### **A los profesores:**

Ignacio Beltrán Piña.

José Guadalupe Ramírez Vieyra.

Balbina Ojeda Ramírez

Guillermo Salas Banuet

Por los sabios consejos y las facilidades que me brindaron.

A las personas encargadas del microscopio electrónico de barrido:

Iván Puente Lee

M. en C. Guillermina González Mancera

A todas las personas que he conocido a lo largo de mi vida, que se han quedado y que se han ido, gracias por todo lo que me enseñaron.

# ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1	
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
Antecedentes	
1.- Aleaciones Au-Pt Prehispánicas	2
2.- Conceptos de Difusión en Estado Sólido	7
HIPÓTESIS	15
CAPÍTULO 2	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Generalidades	16
Materiales	17
Equipos y Herramientas	17
Procedimiento	18
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS I Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS I	
Grupo de piezas para la fabricación de la aleación 85%Au-15%Pt: R1, R2, R3 y L2.	20
Pieza R1	20
Pieza R2	24
Pieza R3	27
Pieza L2	30
RESULTADOS COMPARATIVOS	33
Discusión para las piezas R1 y L2	34
Discusión para las piezas R1 y R2	34

Discusión para las piezas R1 y R3	35
Discusión para el grupo de piezas en general	36
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS II Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS II	
Grupo DE piezas revestidas: D1 y D2	37
Pieza D1	37
Pieza D3	41
DISCUSIÓN DE RESULTADOS II	45
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
BIBLIOGRAFÍA GENERAL	50
APÉNDICES	52

## RESUMEN

El presente trabajo muestra dos experimentaciones, una es la fabricación de aleaciones 85%Au-15%Pt monofásicas por difusión al estado sólido con forja en caliente y la otra es la obtención de un revestimiento de platino sobre oro. Tienen como objetivo el ampliar los conocimientos de los posibles procesos ó técnicas usados por los prehispánicos sudamericanos (Ecuador y Colombia) de Tumaco-La Tolita en la manufactura de sus aleaciones. Tomando como base los conocimientos metalúrgicos, específicamente de la difusión en estado sólido y el comportamiento de la capa interdifusiva, se plantean diversas variables que se estudian y analizan en el desarrollo de estas aleaciones.

Se abordan primeramente los aportes tanto arqueológicos, metalúrgicos y arqueometalúrgicos directamente relacionados con las variables que se estudian, de ahí nace la idea de reproducirlas o simularlas experimentalmente. Se determina estudiar la influencia del tamaño de la partícula, el efecto de la difusión líquida, el aporte de la forja en caliente en distintas intensidades y la forma de obtener un revestimiento de platino sobre oro.

A partir de los resultados experimentales se determina que se puede obtener una aleación oro-platino homogénea mediante la difusión al estado sólido, sin llegar a la temperatura de fusión del oro en ninguna etapa del proceso. La forja en caliente es un proceso fundamental para unir por difusión las partículas tanto en la fabricación de aleaciones homogéneas como en la obtención de revestimientos.



# INTRODUCCIÓN

## Antecedentes

### 1.- Aleaciones Au-Pt Prehispánicas

La costa pacífica tropical del noroeste de Sudamérica, es una de las regiones más ricas y variadas del continente en el aspecto metalúrgico. Una de las principales áreas de influencia cultural prehispánica se localiza al norte de la línea ecuatorial en las regiones de la costa de Esmeraldas (Ecuador), Nariño y Cauca (Colombia) (Apéndice A). En la literatura arqueológica de ambos países se destaca la importancia de las culturas prehispánicas que se desarrollaron en esas áreas geográficas, las cuales fueron bautizadas con el nombre genérico de "Tumaco-La Tolita" o simplemente "La Tolita". La ubicación temporal de estos desarrollos culturales se encuentra entre el 500 a.C. y el 500 d.C. (Apéndice B). Para los inicios de este importante periodo en las costas de Esmeraldas y Tumaco, varios arqueólogos han planteado la posibilidad de una influencia de pueblos mesoamericanos, que habrían llegado a este territorio alrededor del 500 ó 400 a.C. en oleadas migratorias de Norte a Sur [1]. Durante la época prehispánica los indígenas explotaron principalmente los yacimientos de oro aluvial donde, con frecuencia, aparece mezclado con partículas de platino.

Los pobladores de Tumaco- La Tolita trabajaron el oro, el cobre y el platino para la fabricación de múltiples artículos. Entre los objetos corporales abundan aplicaciones faciales, narigueras, bezotes, orejeras, pendientes con diverso diseño, cuentas de collar, pezoneras, brazaletes y muchos otros más. Los elementos seguramente importantes en los rituales corresponden a máscaras, figurillas humanas o zoomorfas, cascabeles y aditamentos para vestidos o para piezas cerámicas. Otros

objetos fueron de uso utilitario, no menos importantes, como agujas, pinzas, alfileres y anzuelos.

El aspecto principal que llama la atención, desde el punto de vista metalúrgico, es que el Platino es un metal de alto punto de fusión  $1768^{\circ}\text{C}$ , temperatura imposible de alcanzar en esas épocas. Se conoce la habilidad de los prehispánicos para fundir y trabajar el oro nativo, por lo que se supondría que, a la temperatura de fusión del oro o un poco más baja, alrededor de  $1050^{\circ}\text{C}$ , por ser oro nativo mezclado con otros elementos, o a temperaturas más bajas aún, en estado sólido, los artesanos pudieron trabajar estos materiales aluviales.

Mediante observaciones, ensayos experimentales con aleaciones oro-platino y el estudio comparativo de sus microestructuras con las obtenidas para algunas piezas prehispánicas, se han establecido hipótesis sobre las técnicas de elaboración empleadas por los orfebres precolombinos.

Bergsoe P. [2] para formular una hipótesis del modelo de sinterización, realizó observaciones muy cuidadosas poniendo énfasis en las composiciones químicas y clasificando las piezas por color y composición. Después dedujo, según lo observado y clasificado, como podría haber sido la técnica de fabricación utilizada por los prehispánicos, textualmente menciona que:

**“Se mezclaron los pequeños granos de platino con un poco de polvo de oro y se colocaron pequeñas porciones sobre un pedazo de carbón de leña de madera...el oro funde y cubre el Pt...los granos se unen”.**

**“...por forja y calentamiento alternado se obtiene una mezcla homogénea”.**

Bergsoe también sugiere que con un martillo y un yunque es extremadamente fácil hacer piezas revestidas de Pt en Au, poniendo una aleación de platino sobre una de oro en forma de pequeñas láminas, calentando y cuando estuvieran a la misma temperatura se procedía a forjar en caliente para tener una pieza revestida, teniendo de un lado aleación de oro y del otro de platino. Sugiere que las aleaciones revestidas fueron empleadas para conservar el platino.

Scott D. y Bray Warwick [3], observaron y reportaron microestructuras de los objetos prehispánicos de Au-Pt, llegando a la conclusión de que después de la fusión de oro y de un trabajado mecánico en caliente sobre una pieza de Au-Pt, se rompen las partículas de platino formando glóbulos. En la investigación clasificaron en diversos grupos las piezas estudiadas.

- 1.- Platino Nativo.
- 2.- Aleaciones de Au-Pt sinterizadas\*.
- 3.- Aleaciones de Au Revestidas de Pt.
- 4.- Objetos Bimetálicos de Au-Pt.
- 5.- Objetos con inclusiones de platinoides incidentales.

Ampliando la parte de aleaciones revestidas estos autores especifican que:

Todas las piezas tienen una base de oro con una capa de platino de un lado o en ambos. Realizaron experimentación en el laboratorio, sinterizando sobre una aleación de oro pequeñas partículas de platino, después aplicaron forja en caliente, confirmando que la pieza puede ser revestida de esa forma.

---

\*la palabra “sinterizado” se usa en sentido amplio, indicando partículas unidas al estado sólido.

Handwerker Carol A. et al. [4] estudiaron pequeñas piezas encontradas en La Tolita y fabricaron aleaciones de Au-15%Pt. Sugieren otra secuencia de elaboración, donde probablemente, no se llegara a la fase líquida para la unión de las partículas de platino con el oro, sino que la unión se diera exclusivamente en estado sólido.

Bustamante Salazar N. et al. (5) elaboran una hipótesis de fabricación de variados objetos a partir de las explicaciones de Bergsoe P. Y Scott D., que respaldan.

Meeks N. et al. [6] estudiaron partes de una máscara (Apéndice C) en las que se encontraban aleaciones revestidas; descubrieron que existió plata, cobre, oro, platino y hierro en diferentes partes de la misma pero que seguramente fue hecha a base de forja en caliente y en estado sólido. Mencionan también que la máscara no fue revestida en la misma proporción, sino que variaba la composición química, dependiendo de las tonalidades que los artesanos de esa época quisieran darle. Después de los análisis y los estudios realizados muestran una secuencia de fabricación tentativa:

1. Pequeños granos de platino fueron preparados por el método de Bergsoe P., mezclando platino aluvial con oro aluvial, que fueron seleccionados por la tonalidad; después se aplicó calor promoviendo el sinterizado.
2. Algunos de las partículas sinterizadas fueron forjadas y unidas formando una capa metálica u hoja metálica.
3. La capa metálica de platino fue cortada de acuerdo a la forma requerida.
4. La capa metálica de oro fue hecha de la misma forma con forja en caliente.

5. Se le hicieron cortes o ralladuras a las hojas obtenidas de cada metal para ponerlas una sobre otra y promover la unión utilizando forja y temperatura.

Noguez M. et al. [7] realizaron un trabajo experimental donde fabricaron dos aleaciones. Una tenía una composición de 60%Au-40%Pt y la otra 88%Au-12%Pt utilizando piezas rectangulares de 2mm o en forma de bandas con un espesor de 0.5mm para el Au y de 0.3mm para el Pt.

En la fabricación de las aleaciones se llevaron las partículas a una temperatura de 1100°C para fundir el oro y unir las todas. Las piezas se dejaron enfriar. Después se le practicó un trabajo mecánico (forja), con un martillo, una base de acero y un soplete a una temperatura de 950-1000°C, durante la forja las piezas eran dobladas y de ahí sometidas a un proceso de recocido de difusión y por último se le practicaban análisis en el microscopio electrónico de barrido. Clasificaron su trabajo en ciclos de difusión y golpes. La primera requirió 304hrs de difusión y 1410 golpes (forja) para llegar a su equilibrio bifásico. La segunda necesitó 192.36hrs y 240 golpes (forja) tendiendo una apariencia dorada al final y alcanzando su homogeneidad en composición ya que es una pieza monofásica.

Este último trabajo es el que se retoma para profundizar en varios aspectos de los procesos de obtención de aleaciones.

## **2. Conceptos de Difusión en estado sólido**

La difusión en estado sólido es un proceso característico y básico en el trabajo experimental a desarrollar. Partiendo del marco conceptual de la difusión se formulan las hipótesis de trabajo y se analizan los resultados.

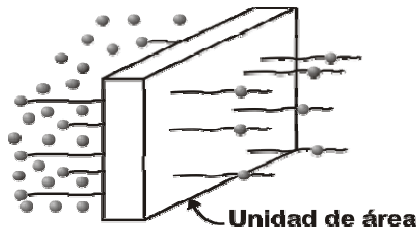
En este trabajo se usa la "Unión por Difusión" (Diffusión Bonding) para fabricar las aleaciones Au- Pt y para hacer revestimientos de Pt sobre ellas. Shirzadi Amir [8] la define como "un proceso para hacer un conjunto monolítico, a través de la formación de enlaces a nivel atómico, como resultado del cierre de las superficies debido a la deformación plástica a temperaturas elevadas que ayuda a la interdifusión en las capas superficiales de los materiales a unir". Él considera que es la presión ejercida sobre las superficies a unir la que tiene un papel clave en la unión a nivel de distancias interatómicas. Esta definición es útil para considerar la difusión que se realiza al forjar en caliente. Ho-Sung Lee et al. [9] utilizan este mismo concepto en la fabricación de aleaciones de Ti y recalcan que la unión por difusión es una función de la temperatura, tiempo, forma de presión y el contacto entre las superficies a unir.

Otra manera de visualizar la "Unión por Difusión" es mediante el proceso de soldadura por forja [10]. Este proceso se lleva a cabo calentando dos piezas metálicas para después unir las por medio de un martillado constante, este método es uno de los procesos más simples de la adhesión de los metales y más antiguos. La temperatura idónea para realizar la soldadura por forja es entre el 50 y 90% de la temperatura de fusión, para evitar que las piezas a unir adquieran una apariencia viscosa o produzcan chispas de fácil oxidación.

Los conceptos básicos de difusión son necesarios para interpretar la Unión por Difusión. Se mencionan a continuación.

La difusión es el transporte de materia debido a un potencial químico, usualmente, de donde hay mayor concentración a donde hay menor concentración, necesita una energía de activación: la temperatura, para que se realice.

La primera ley de Fick expresa la densidad de flujo, o sea el número de átomos que pasa a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo:



$$J_1 = -D_1 \frac{dC_1}{dZ}$$

**Figura 1.** Densidad de Flujo [11].      **Ecuación 1.** Ecuación de Flujo.

$J_1$  = Flujo de átomos 1 que atraviesan un área unitaria.

$D_1$  = Constante de proporcionalidad, llamada coeficiente de difusión.

$C_1$  = Concentración volumétrica del componente 1.

El signo negativo en la ecuación 1 indica que el flujo de las especies que se difunden es de concentraciones mayores a menores, haciendo que el signo de  $dC_1/dZ$  sea negativo; en consecuencia,  $J_1$  es positivo.

Como el flujo es en realidad proporcional al gradiente de potencial químico, se puede entender el aporte de otros tipos de energía, a la difusión. En presencia de energía mecánica debido a una deformación, el término del potencial químico incluye el cambio de energía interna relativa a las dislocaciones. Esto es, la deformación, origina dislocaciones, que almacenan energía interna y aumentan el potencial químico, lo que significa un mayor flujo de materia.

El coeficiente de difusión  $D$  se relaciona con la temperatura, de acuerdo con una ecuación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \frac{-Q}{R T}$$

**Ecuación 2.** Ecuación de Difusión.

Donde:

**Q** : Energía de activación de la difusión de las especies.

**R** : Constante universal de los gases ideales .

**T** : Temperatura absoluta .

**D<sub>0</sub>** : Constante para un sistema de difusión dado.

**D** : Coeficiente de difusión ó difusividad .

Los coeficientes de difusión del Au y del Pt a la temperatura de trabajo de 950°C, calculados con los datos de  $D_0$  y  $Q$ , a 85 % Au en Pt y a 95 % de Au para el Pt, según las tablas de Brandes y Brook [12] son los siguientes:

$$D_{Au} = 7.66 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

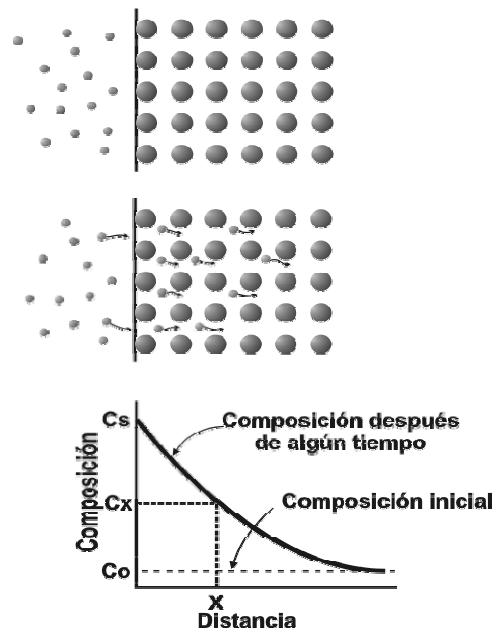
$$D_{Pt} = 1.95 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

El Coeficiente de difusión del Au es mayor, por lo que difundirá más rápido. Conforme aumenta la cantidad de Pt en el Au, la difusividad de este último baja, de tal manera que, por ejemplo con 98 % de Pt, a la misma temperatura de 950<sup>0</sup> C es  $2.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}.$ , de acuerdo con los datos de esas mismas tablas. Los coeficientes de difusión en el estado líquido son casi el doble, en el orden de magnitud, en comparación con los coeficientes a la temperatura del solidus, de



acuerdo con Verhoeven John D. [13]. Así, el coeficiente de difusión del Au a 950°C pasaría a ser del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ . Estos están indicados en el diagrama (Apéndice D). Esto implica que la difusión es más rápida en estado líquido.

La difusión requiere tiempo, se debe difundir una gran cantidad de átomos para producir una estructura uniforme, se podrán necesitar tiempos largos, aun a altas temperaturas. Los tiempos de tratamientos se pueden reducir usando temperaturas mayores o haciendo lo más pequeña que sea posible la distancia de difusión. Estas variables (temperatura, tiempo y distancia de difusión), están relacionadas en la segunda ley de Fick, o de difusión en estado no estacionario. Aquí se considera la diferencia de concentraciones en cierta distancia conforme pasa el tiempo. La concentración del soluto varía de un punto a otro del material con el tiempo.



**Figura 2.** Difusión en estado no estacionario [11].

La segunda Ley de Fick se expresa como:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Ó} \quad D \frac{d^2 c}{dx^2} = \frac{dc}{dt}$$

### **Ecuación 3.** Segunda ley de Fick.

Donde:

**D** = Coeficiente de Difusión.

**d<sup>2</sup>c/dx<sup>2</sup>** = Segunda derivada de la concentración con respecto a la posición.

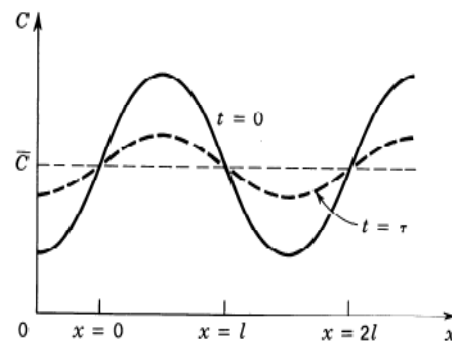
**dc/dt** = Gradiente de concentración con respecto al tiempo.

La segunda ley de Fick necesita condiciones de frontera para poder resolverse. Así, se pueden calcular tiempos, perfiles de concentración, distancias difusivas y analizar las relaciones entre estos parámetros.

Noguez et al. [7] mencionan haber usado tres diferentes situaciones de condiciones frontera: **sólido semi-infinito**, **variación sinusoidal** y  **saturación finita**, para calcular tiempos de difusión en la obtención de una aleación 85%Au 15% Pt monofásica homogénea, partiendo de metales puros. Ellos fijaron tamaños de partícula tipo arena y una temperatura de trabajo de 95°C. Los resultados obtenidos fueron muy altos (de 100 a 500 % mayores) en relación con los obtenidos experimentalmente. Esto significa que la difusión en la fabricación de estas aleaciones es más compleja, los modelos usados no reflejan las condiciones reales y no se ha tomado en cuenta la difusión durante la forja en caliente.

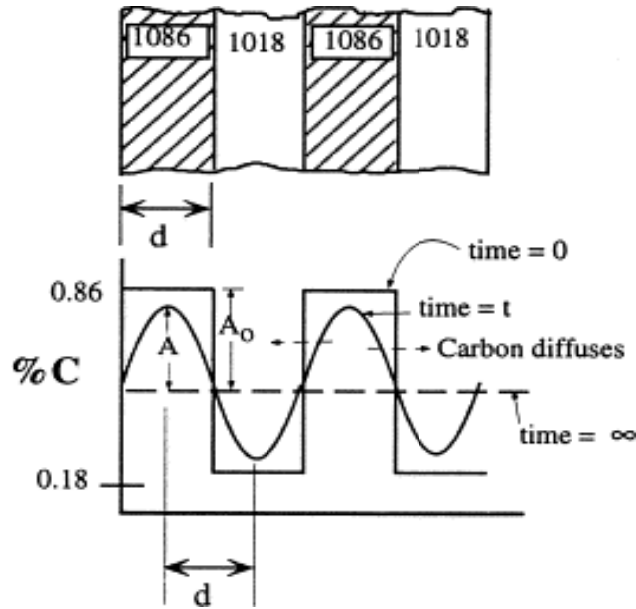
Verhoeven John D. y Howard F. C. [14] consideraron válido el modelo de la variación sinusoidal, llamado de homogeneización como la solución de la 2ª ley de Fick, en el caso de una forja en caliente con doblez.

En la homogeneización, se disminuye la amplitud de la concentración al transcurrir el tiempo, hasta alcanzar un estado de concentración promedio: Esto sucede en la homogeneización de un lingote fundido con una segregación interdendrítica. Ver Figura 3.



**Figura 3.** Perfiles de concentración sinusoidal, a  $t=0$  y después de la homogeneización  $t=\tau$  [11].

Verhoeven y Howard, analizando la manufactura de espadas de Damasco, calcularon los tiempos de homogeneización en C para placas de acero de diferente contenido de carbón, de un determinado grosor, intercaladas. Al realizarse la forja en caliente, se doblan las placas, reduciendo el espaciamiento "d" del modelo que se ilustra en la Figura 4. Su resultado es que a mayor número de dobleces, menor tiempo requerido para que se homogeneice la concentración de C en ambos aceros. Ellos realizaron experimentación que comprobó sus cálculos teóricos.



**Figura 4.** Modelo para el cambio en la composición de carbono entre las placas de acero durante la forja [14].

La expresión de esta función es:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -\frac{\pi^2 D t}{d^2}$$

**Ecuación 4.** Solución simplificada del modelo sinusoidal.

Donde:

**A<sub>0</sub>** = Amplitud inicial de la composición de carbono.

**A** = Disminución de la composición.

**D** = Coeficiente de Difusión.

**t** = Tiempo de homogenización.

**d** = Espesor de la placa.

**π** = Constante.

Este modelo no puede usarse de la misma manera en el trabajo de fabricación de aleaciones Au-Pt, porque las partículas no son láminas planas que se coloquen alternadamente, intercaladas, sino al azar. Sin embargo los resultados obtenidos al usar este modelo en la forja en

caliente con doblez, son un punto de referencia para valorar la difusión, como dependiente de las distancias, que se realiza durante ese procedimiento.

En la difusión sustitucional que es la que se realiza entre el Au y el Pt, el tamaño de los átomos que difunden es parecido. La difusión se produce aprovechando los defectos de vacancias que se producen con la temperatura. A mayor temperatura mayor número de sitios vacantes y mayor energía térmica o de activación, por lo tanto mayor difusión.

Al poner en contacto, a cierta temperatura dos metales sustitucionales para que difundan al estado sólido, ocurre la interdifusión, esto es que interpenetran. Este proceso ha sido estudiado por los metalúrgicos a lo largo de los años con el objeto de medir coeficientes de difusión de cada uno de los metales involucrados. En este trabajo no se tiene la intención de medir coeficientes, sin embargo, es útil mencionar que al analizar la interdifusión, Matano C., en Reed Hill [15] propone considerar una sección transversal en la pieza en donde ha habido flujos totales iguales de las dos especies atómicas. Él lo hace sobre las gráficas de concentración contra distancia de difusión, trazando una línea en donde las concentraciones son iguales, y mide detalladamente las áreas de los dos lados de la línea para precisar la igualdad de flujo. Tomando como base esta idea, se miden penetraciones de interdifusividad en el caso de los revestimientos en éste trabajo.

## HIPÓTESIS

Con el marco conceptual de la difusión en estado sólido y los estudios sobre las aleaciones prehispánicas, se establecen las siguientes hipótesis:

- La difusión al estado sólido, sin llegar a la fusión del oro en ninguna etapa del proceso, es suficiente para obtener una aleación homogénea macroscópica y microscópicamente.
- Al usar un tamaño de partícula inicial, pequeño, se acelerará el proceso difusivo. El tamaño de partícula pequeño para el Pt, ilustrará sobre el aparente rompimiento de éste, del que hablan Scott D. y Bustamante.
- La forja en caliente en diversas intensidades y con dobleces es una técnica, que contribuye de manera fundamental, en los procesos de unión por difusión.
- Los revestimientos de Pt en estas aleaciones pueden ser obtenidos ya sea partiendo de partículas sobre laminas metálicas o de lamina sobre lámina.

Al comprobar estas hipótesis se avanzará en el conocimiento de otras alternativas para la fabricación de las aleaciones sinterizadas y revestidas por los prehispánicos de Tumaco-La Tolita.

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

### **Generalidades.**

Este trabajo de investigación experimental se desarrolla para obtener aleaciones con una composición 85%Au-15%Pt (aleación isomorfa) y para obtener aleaciones de Au revestidas con Pt.

La determinación de las variables a controlar se basó en los resultados del trabajo anterior [7], en la literatura recopilada y en la necesidad de aportar datos experimentales que apoyen la influencia de la forja en caliente para reducir el tiempo en los ciclos de difusión. Los resultados pretenden responder los temas siguientes:

- 1.- La posibilidad de producir la aleación homogénea exclusivamente al estado sólido por Difusión, sin llegar a la temperatura de fusión del oro para unir las partículas.
- 2.- La influencia del tamaño de partícula y su comportamiento en la obtención de la aleación homogénea.
- 3.- La contribución de la forja en caliente y el tipo de forja con doblez o sin doblez para acortar los tiempos de difusión, hasta obtener la aleación homogénea.
- 4.- La técnica de obtención de revestimientos de Pt ya sea usando aleación sobre aleación ó partículas sobre aleación.

Para responder los temas anteriores se fabricaron seis piezas y se dividen en dos grupos:

Grupo de piezas para la fabricación de la aleación 85%Au-15%Pt: **R1, R2, R3 y L2.**

Grupo de piezas revestidas: **D1 y D3.**

Las piezas R1, R2, R3 fueron hechas con partículas en forma de recortes (1x2x0.5mm); L2, se fabricó con partículas en forma de limaduras (0.01mm de espesor aproximadamente) y D1 y D3 formadas con láminas y partículas en forma de recortes del tamaño de las muestras R superpuestas.

## **Materiales**

Se usaron metales comercialmente puros: Oro y Platino de 99.98%. El peso total de cada pieza fue de 1g.

## **Equipos y herramientas:**

- 1.- Mufla Thermoline Sybron 2000 Furnace.
- 2.- Microscopio óptico Olympus PMG 3, programa Image Pro-Plus versión 4.5.
- 3.- Microscopio electrónico de barrido Jeol 5900-LV, microanálisis Oxford Isis. MEB.
- 4.- Cámara Digital Nikon modelo Coolpix 7600.
- 5.- Martillo Stanley 51-081 16oz.
- 6.- Yunque de hierro gris.
- 7.- Soplete con cartucho de gas butano/propano Linmex Gas.
- 8.- Celda de Carga Load cells force / Torque sensor TM
- 9.- Máquina Universal de Pruebas Mecánicas, Load Cell, MTS system Corporation. Model 661.23B-01.

## **Procedimiento**

Las tablas 1 y 2 muestran en forma resumida el procedimiento que se siguió con cada pieza.



**Tabla 1.** Procedimiento para las piezas R1, R2, R3 y L2.

<b>Pieza</b>	<b>Proceso</b>	<b>Tiempo de fusión (min.)</b>	<b>Forja</b>	<b>Ciclos de Trabajo</b>
R1	F-D	45	Fja + cd	D-Fj y D-Fj-D
R2	D		Fjm + cd	D-Fj y D-Fj-D
R3	F-D	90	Fjl	D-Fj y D-Fj-D
L2	F-D	90	Fjm + cd	Fj y D-Fj-D

**Tabla 2.** Procedimiento para las piezas D1 y D2.

<b>Pieza</b>	<b>Proceso</b>	<b>Forja</b>	<b>Tiempo de difusión (hrs.)</b>
D1	D	Fjl	4 hrs. de D
D3	D	Fjl	4 hrs. de D

**F** = Fusión, Temperatura 1100°C.

**D** = Difusión en estado sólido, Temperatura 950°C.

**Fj** = Forja.

**Fja** = Forja alta, 5200Kgf.

**Fjm** = Forja media, 4700Kf.

**Fjl** = Forja ligera, 4400Kgf.

**cd** = con doblez.

El cálculo y la clasificación de la forja (Apéndice E) se realizó en la celda de carga donde se midió la fuerza en Kg. Partiendo de ahí se clasificaron en forja alta, media y baja. Para designar la intensidad de la forja que se le practicaba a cada pieza se tomó como base la experiencia en la pieza R1. La cantidad de dobleces y de golpes para cada pieza se basó

en la resistencia que oponen a ser dobladas o unidas, palpada y observada por el operario, dependiendo de ella, la cantidad de dobleces aumentaba o disminuía y la intensidad de la forja era aplicada. Aunque la diferencia en las intensidades de la forja no excede el 10%, sí se refleja la influencia de ésta en los tiempos de homogeneización.

Durante el proceso de cada pieza se establecieron ciclos de recocido de difusión de 10 o 20hrs, después de cada ciclo la pieza fue sometida a microscopía óptica y electrónica, ésta última utilizada para determinar la composición química a la que se llegó.

El análisis de Au y Pt por microscopía electrónica se realizó en áreas predeterminadas por microscopía óptica: las más segregadas y las más homogéneas. El análisis final de las piezas R1, R2, R3 y L2 fue efectuado por medio de un mapeo en MEB de aproximadamente 50 análisis puntuales a cada pieza, tratando de abarcarla completamente.

Las piezas se prepararon metalográficamente con el procedimiento convencional de pulido hasta alúmina 0.3 micrones. El reactivo de ataque fue agua regia (60% HCl concentrado reactivo Baker's ACS y 40% HNO<sub>3</sub> concentrado reactivo Baker's ACS). Se cuantificó el peso inicial y el peso final de cada pieza (R1, R2, R3 y L2), debido a que el oro es un material blando, para determinar la influencia de la pérdida de peso en cada proceso.

La forja fue realizada por una sola persona, la pieza era calentada por el soplete a una temperatura de 1100°C y este se retiraba antes de dar el golpe, para entonces la temperatura de la pieza decaía a 730°C, un 63% de la temperatura de fusión. Esta proseguía hasta que la pieza alcanzaba una temperatura de 100°C.

## RESULTADOS I

**Grupo de piezas para la fabricación de la aleación 85%Au-15%Pt: R1, R2, R3 y L2.**

### Pieza R1.

En la tabla 3 se observa el registro general de fabricación para la pieza R1. Se desglosan las variables utilizadas y los acumulados correspondientes.

**Tabla 3:** Registro general de fabricación para la pieza R1.

<b>C.</b>	<b>T. de D. (hrs)</b>	<b>Desarrollo del Proceso</b>	<b>A.</b>	<b>T. Ac. (hrs)</b>	<b>G. (Forja)</b>	<b>G. Ac.</b>	<b>Db.</b>	<b>Db Ac.</b>
1	10	D-Fj-A	8	10	90	90	2	2
2	10	D-Fj-A	3	20	70	160	2	4
3	20	D-Fj-A	19	40	290	450	7	11
4	20	D-Fj-A	27	60	360	810	12	23
5		Fj-A	17		435	1245	13	36
6	20	D-A	11	80				
7	10	D-Fj-A	11	90	200	1445	8	44
8	20	D-Fj-D-A	20	110	75	1520	5	49
9	20	D-Fj-D-A	50	130	60	1580	2	51

**C.** = Ciclos de Trabajo.

**D** = Difusión en estado sólido

**T. de D.** = Tiempo de Difusión.

**Fj** = Forja

**A.** = Puntos de análisis en el MEB.

**A** = Análisis

**T. Ac.** = Tiempo Acumulado.

**G.** = Golpes.

**G. Ac.** = Golpes Acumulados.

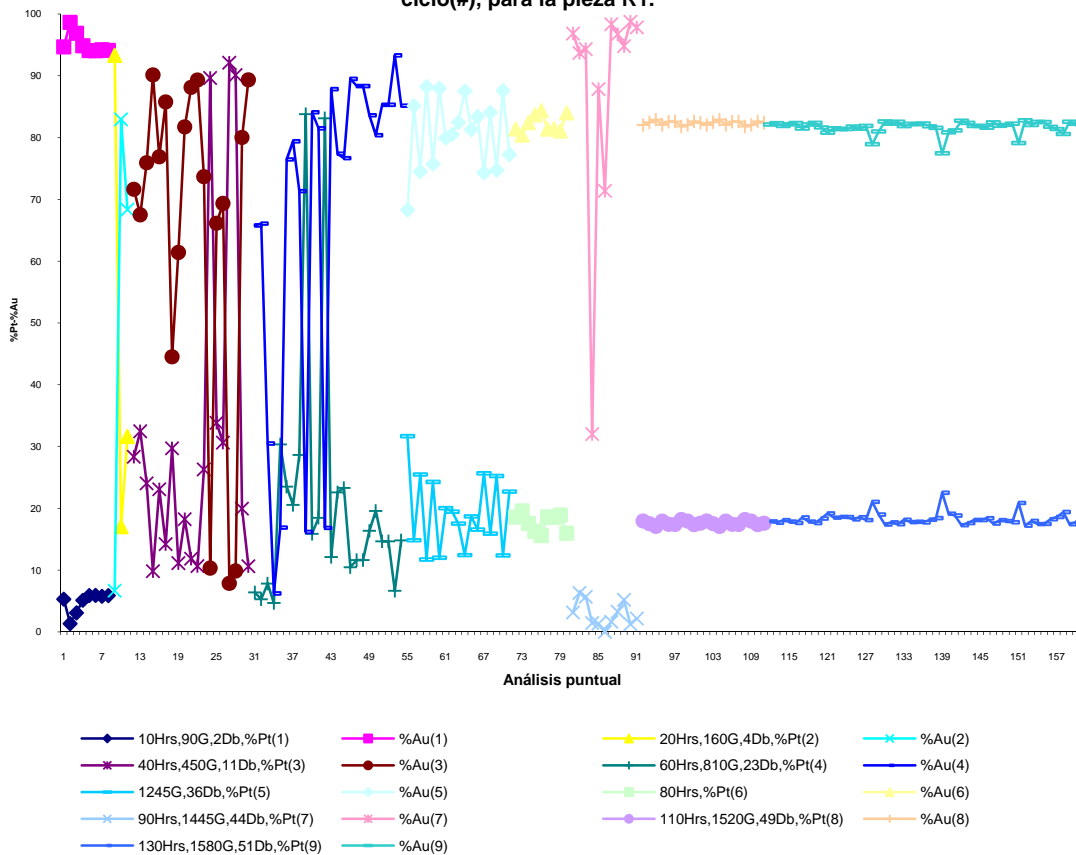
**Db.** = Dobleces.

**Db Ac.** = Dobleces Acumulados.

La composición química obtenida por análisis en el MEB se determinó después de la forja en los primeros 7 ciclos, dando la oportunidad de visualizar las zonas no homogéneas que aún se encontraban. En los últimos 2 ciclos, el análisis se hizo después de la difusión en los granos ya totalmente recocidos, de apariencia uniforme, esto permite ver ya la acción conjunta de la forja y la difusión.

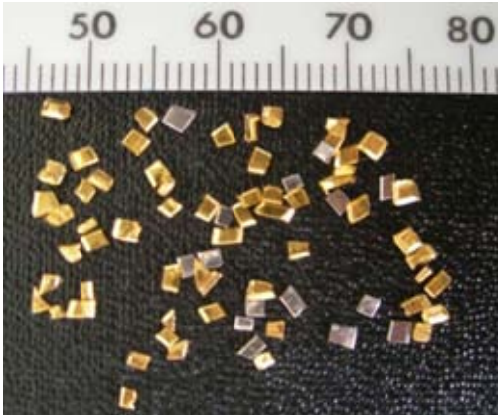
La gráfica 1, muestra la influencia y el efecto de las variables controladas en la experimentación. El eje de las ordenadas es la composición química obtenida a lo largo del proceso y el de las abscisas es el número de análisis realizados, un total de 163 análisis. Al principio de ésta gráfica se nota como el Pt y el Au son localizados separadamente en la pieza después del primer ciclo (10hrs, 90G, 2Db). A partir del segundo ciclo (20hrs, 160G, 4Db) y hasta el quinto ciclo (1245G, 36Db) las composiciones de Pt en Au y de Au en Pt varían. Partiendo del sexto ciclo (80hrs) se encuentra la tendencia a la composición química buscada de la pieza y se llega a la homogeneidad visual. En el séptimo ciclo (90hrs, 1445G, 44Db) los análisis fueron enfocados a la búsqueda de sitios sin homogeneizar. Después del octavo ciclo (110hrs, 1500G, 49Db) se observa ya el alcance del equilibrio químico en toda la pieza. La composición promedio final alcanzada es 18.27%Pt y 81.73%Au. La pieza tuvo un peso final de 0.21g.

**Gráfica 1. Influencia del tiempo(Hrs), forja(G) y doblé(Db) acumulados, en cada ciclo(#), para la pieza R1.**

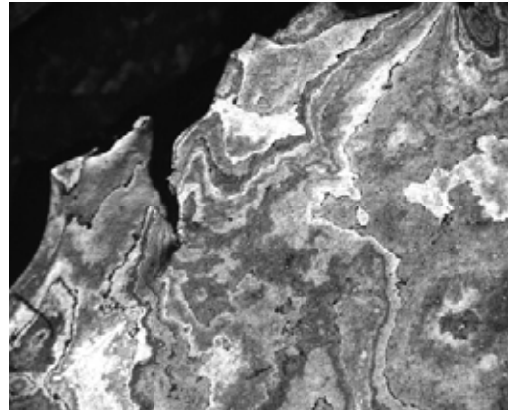


En las siguientes imágenes se ilustran diversas etapas de la fabricación de la pieza R1. La imagen 1 muestra las partículas de oro y platino iniciales, antes de cualquier ciclo. En la imagen 2 (correspondiente al cuarto ciclo), se notan las líneas de forja y en ellas las áreas separadas de Au, de Pt y de aleación. En las imágenes 3 y 4 (correspondientes al último ciclo) se observan ya granos de solución sólida. En la imagen 5 se ve el aspecto de la pieza final. El aspecto visualmente homogéneo fue notorio a partir de las 80hrs (sexto ciclo) y microscópicamente se encontró a las 110hrs (octavo ciclo).

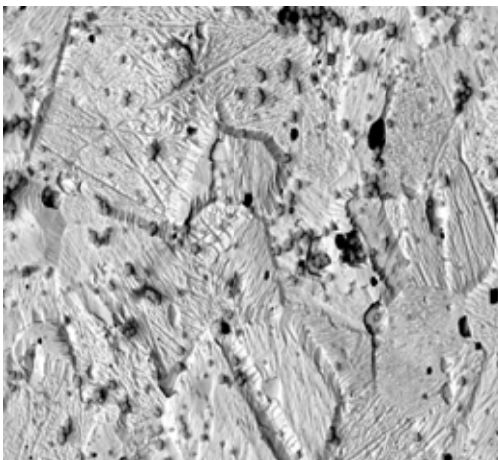
**Imagen 1.** Recortes iniciales para R1.



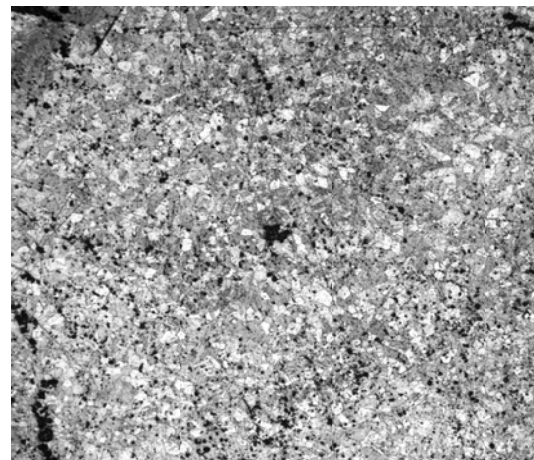
**Imagen 2.** 60hrs de difusión, 50x.



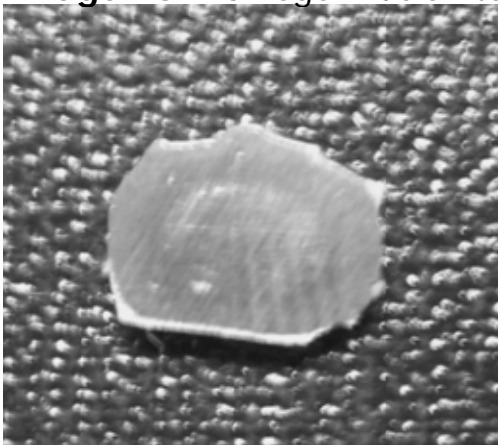
**Imagen 3.** Homogenización total, 130hrs, 4500x, MEB.



**Imagen 4.** Homogenización total, 130hrs, 100x.



**Imagen 5.** Homogenización total macro.



## Pieza R2.

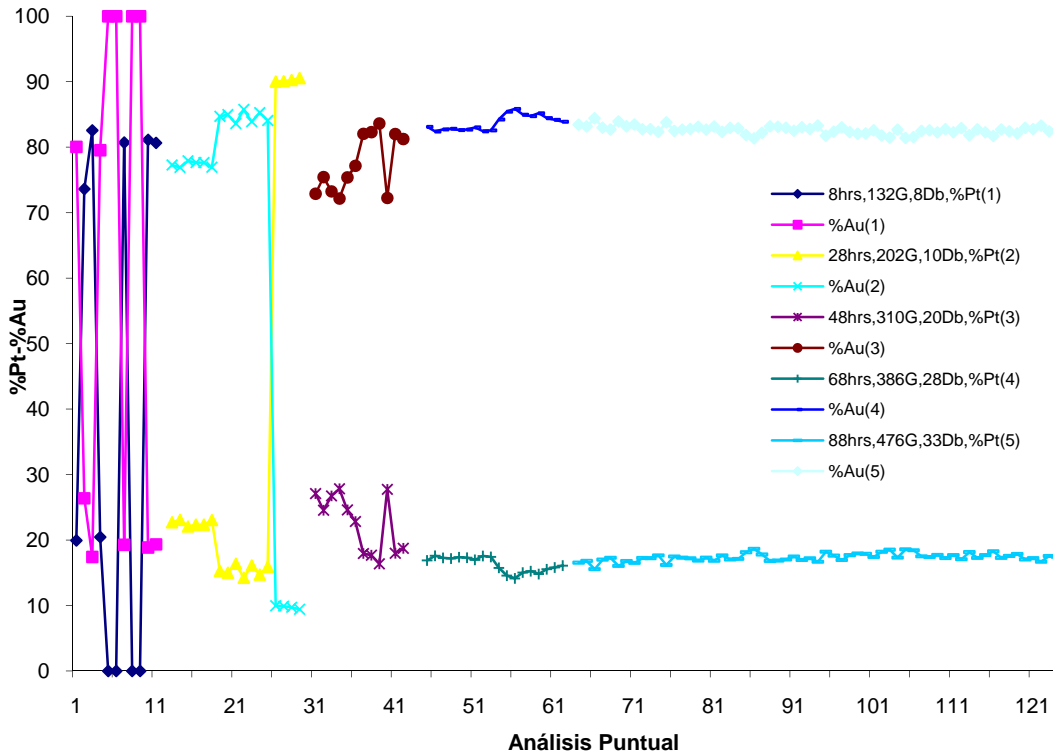
La tabla 4 presenta la secuencia del proceso de la pieza R2, las siglas usadas son las mismas que en la tabla 3, los ciclos, a excepción del primero fueron concluidos con difusión por la experiencia de la pieza R1. Los datos se ilustran en el gráfico 2.

**Tabla 4:** Registro general R2.

C.	T. de D. (Hrs.)	Desarrollo del Proceso	A.	T. Ac. (Hrs.)	G. (Forja)	G. Ac.	Db.	Db Ac.
1	8	D-Fj-A	12	8	132	132	8	8
	10							
2	10	D-Fj-D-A	17	28	70	202	2	10
	10							
3	10	D-Fj-D-A	12	48	108	310	10	20
	10							
4	10	D-Fj-D-A	18	68	76	386	8	28
	10							
5	10	D-Fj-D-A	61	88	90	476	5	33

Se observa en el gráfico 2 que en los primeros tres ciclos la composición química es variada. La tendencia a la homogeneización total de la pieza R2 empieza en el cuarto ciclo (68hrs, 386G, 28Db). La pieza R2 se observó visualmente homogénea a partir del tercer ciclo (48hrs, 310G, 20Db). La composición química deseada fue alcanzada en el quinto ciclo (88hrs, 476G, 33Db) con un promedio de 17.36%Pt y 82.64%Au. Se tiene un peso final de 0.44g al final del quinto ciclo.

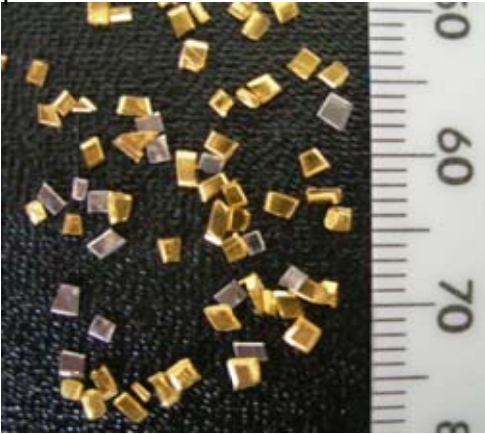
Gráfico 2. Influencia del tiempo(Hrs), forja(G) y doblé(Db) acumulados, en cada ciclo(#), para la pieza R2.



Se presentan imágenes de la pieza R2 en etapas representativas. La imagen 6 muestra el inicio de la pieza R2. En la imagen 7 (segundo ciclo) se observan claramente dos coloraciones que indica la presencia de partes no homogéneas de la muestra. En la imagen 8 (segundo ciclo) las partículas de Pt se muestran evidentemente separadas de la matriz de Au. En la imagen 9 (quinto ciclo) se presenta la pieza ya homogénea con depresiones debidas al doblé con apariencia de puntos brillantes. En la imagen 10 (quinto ciclo) se exhiben los granos homogéneos de la aleación.



**Imagen 6.** Recortes iniciales para R2.



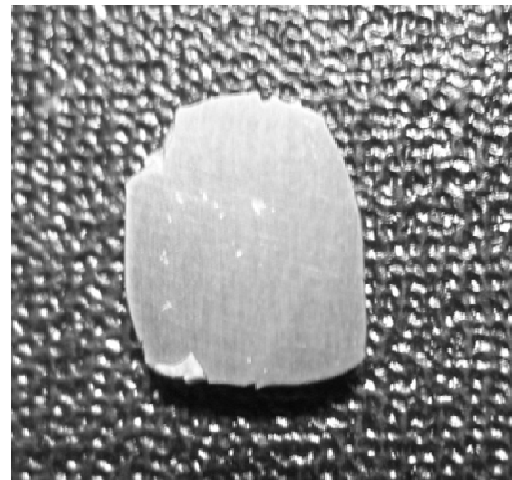
**Imagen 7.** 28hrs, forjado, visión macro.



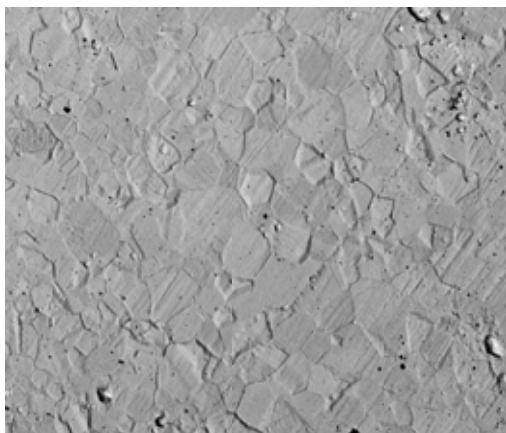
**Imagen 8.** 28hrs de difusión, 100x.



**Imagen 9.** Homogenización total 88hrs.



**Imagen 10.** Homogenización total 88hrs, 500x MEB.



### **Pieza R3.**

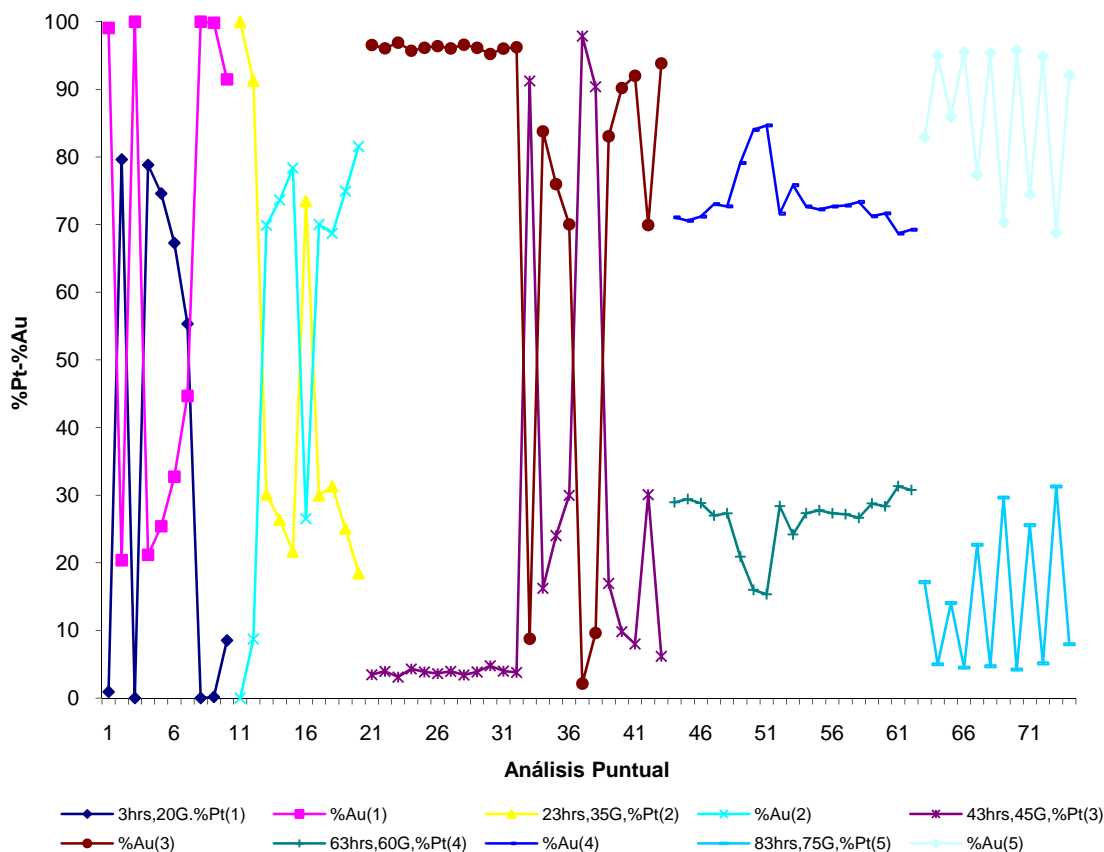
La tabla 5 indica el procedimiento empleado en cada ciclo de trabajo. Con excepción del primer ciclo, los demás se llevaron a microscopía electrónica de barrido después de difusión.

**Tabla 5:** Registro general R3.

<b>C.</b>	<b>T. de D. (Hrs.)</b>	<b>Desarrollo del Proceso</b>	<b>A.</b>	<b>T. Ac. (Hrs.)</b>	<b>G. (Forja)</b>	<b>G. Ac.</b>
1	3	D-Fj-A	10	3	20	20
	10					
2	10	D-Fj-D-A	10	23	15	35
	10					
3	10	D-Fj-D-A	23	43	10	45
	10					
4	10	D-Fj-D-A	19	63	15	60
	10					
5	10	D-Fj-D-A	12	83	15	75

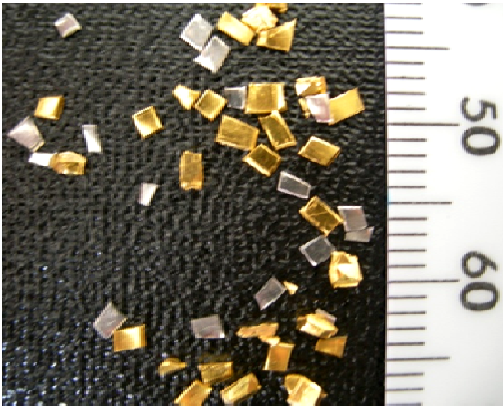
Se observa en el gráficos 3 el comportamiento de la pieza R3 con respecto al tiempo de difusión acumulado y al trabajo de forja realizado respectivamente. El proceso se dio por terminado al no poder adelgazar más la pieza. Aun con cinco ciclos de trabajo (83hrs, 75Db) de recocido de difusión no se obtuvo la homogenización en la composición de equilibrio, más que en algunas pequeñas regiones, donde se ve el inicio de la aleación.

Gráfico 3. Influencia del tiempo(Hrs) y la forja(G) acumulados, en cada ciclo(#), para la pieza R3.



Las imágenes representativas exhiben la evolución de la pieza R3. La imagen 11 muestra la parte inicial de R3 partiendo de recortes de Au y Pt. Las imágenes 12 y 13 correspondientes al tercer ciclo (43hrs, 45G) demuestran que las partículas Pt quedaron embebidas en la matriz de Au. Estas mismas imágenes evidencian la formación de la aleación alrededor de cada recorte de Pt. En las imágenes 14 y 15 se observa que después de los cinco ciclos de trabajo (83hrs, 75G), con forja sin doblez, no se puede alcanzar la homogeneidad en composición química ni la homogeneidad visual. Se tuvo un peso final de 0.30g.

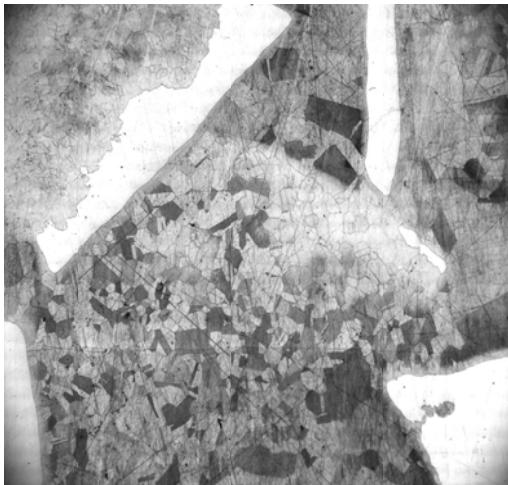
**Imagen 11.** Inicio de R3.



**Imagen 12.** Vista macro,  
43hrs.



**Imagen 13.** 43hrs, 50x.



**Imagen 14.** 83hrs, macro.



**Imagen 15.** 83hrs, 50x.



## Pieza L2.

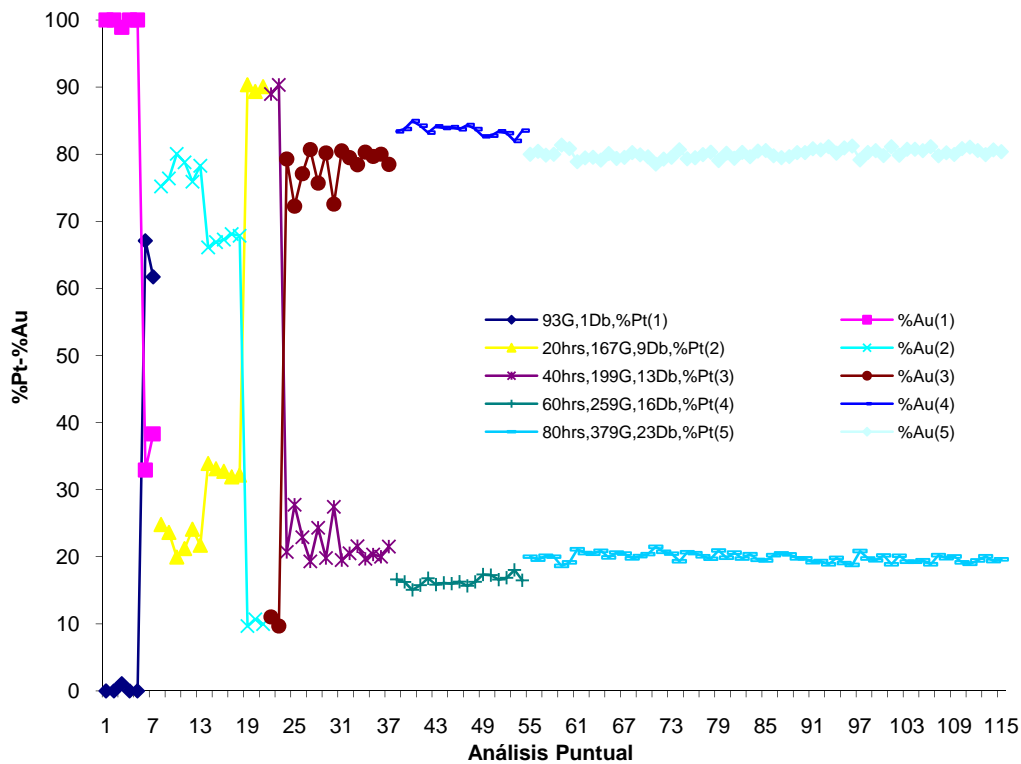
La tabla 6 plantea la línea desarrollada para la pieza L2, la nomenclatura es la utilizada en las tablas de registro general anteriores.

**Tabla 6:** Registro general L2.

<b>C.</b>	<b>T. de D. (Hrs.)</b>	<b>Desarrollo del Proceso</b>	<b>A.</b>	<b>T. Ac. (Hrs.)</b>	<b>G. (Forja)</b>	<b>G. Ac.</b>	<b>Db.</b>	<b>Db. Ac.</b>
1		Fj-A	7		93	93	1	1
	10							
2	10	D-Fj-D-A	14	20	74	167	8	9
	10							
3	10	D-Fj-D-A	16	40	32	199	4	13
	10							
4	10	D-Fj-D-A	17	60	60	259	3	16
	10							
5	10	D-Fj-D-A	61	80	120	379	7	23

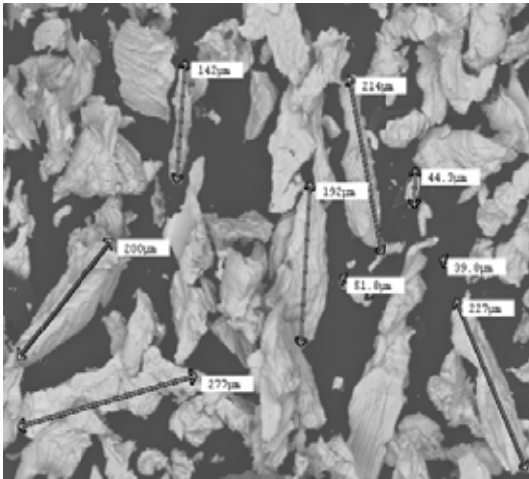
En el gráfico 4 se muestra el comportamiento de la pieza L2 a lo largo de todo el proceso. Se observa que en el tercer ciclo (40hrs, 199G, 13Db) se manifiesta ya la tendencia a la composición química deseada, aunque todavía se encuentran dos pares de puntos distantes de la composición química. Se logra la homogeneización total en composición química en el cuarto ciclo (60hrs, 259G, 16Db) y la homogeneidad visual se obtuvo en el segundo ciclo (20hrs, 167G, 9Db) teniendo una composición final promedio de 19.91%Pt y 80.09%Au. La pieza tuvo un peso final de 0.44g.

**Gráfico 4. Influencia del tiempo (hrs), la forja (G) y el doblé (Db) acumulados, en cada ciclo(#), para la pieza L2.**



Se muestran y describen imágenes representativas de la pieza L2. La imagen 16 muestra el tamaño de las partículas en forma de limaduras de Au y Pt utilizadas para la fabricación de la pieza L2. La imagen 17 indica cómo queda el aglomerado antes de iniciar los ciclos de trabajo y se observa a simple vista como su tonalidad es homogénea en toda la pieza. Las imágenes 18 y 19 correspondientes al segundo ciclo (20hrs, 167G, 9Db) señalan que existen pequeñas partículas de Pt que se aglomeran dentro de la matriz de Au. La imagen 20 correspondiente al cuarto ciclo de trabajo (60hrs, 259G, 16Db) muestra el inicio de la homogeneización en composición química. La imagen 21 correspondiente al quinto ciclo (80hrs, 379G, 23Db) exhibe la homogeneización y la visión final de la pieza L2.

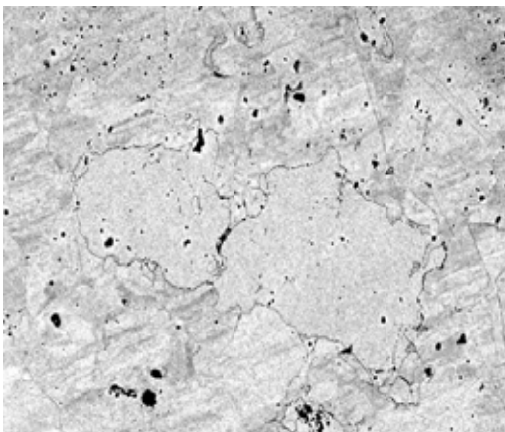
**Imagen 16:** Inicio de la pieza L2.



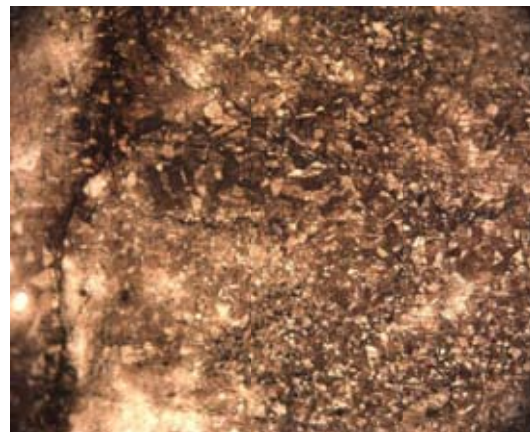
**Imagen 17.** Aglomerado de L2, 20x.



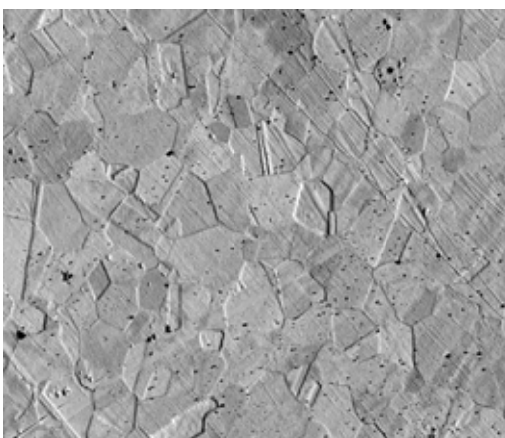
**Imagen 18.** 20hrs de difusión 200x.



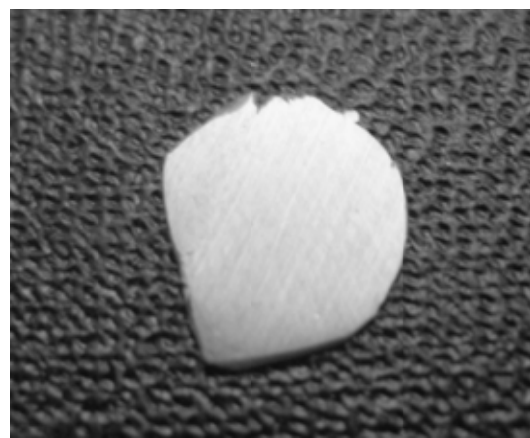
**Imagen 19.** 20hrs de difusión, 600x, MEB.



**Imagen 20.** 60hrs homo. total, 500x, MEB.



**Imagen 21.** Homogeneización total, 80hrs.



## RESULTADOS COMPARATIVOS

### Grupo de piezas para la fabricación de la aleación 85%Au-15%Pt

**Tabla 7.** Resultados comparativos de las piezas R1, R2, R3 y L2.

<b>Pieza</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>L2</b>
<b>Tamaño de Part. (mm)</b>	1 x 2 x 0.05	1 x 2 x 0.05	1 x 2 x 0.05	0.01
<b>Proceso</b>	F-D	D	F-D	F-D
<b>Homog. Quim. (Hrs.)</b>	110	68		60
<b>Homog. Visual (Hrs.)</b>	80	48		20
<b>Golpes Ac.</b>	1580	476	75	379
<b>Tipo de Forja</b>	Fja	Fjm	Fjl	Fjm
<b>Db. Ac.</b>	51	33		23
<b>Peso Final (g)</b>	0.21	0.44	0.30	0.44
<b>%Pt</b>	18.272	17.356		19.905
<b>%Au</b>	81.727	82.643		80.094



## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS I**

### **Discusión para las piezas R1 y L2**

Las piezas R1 y L2 se utilizan para comparar el efecto del tamaño de partícula inicial. Si bien era predecible que una partícula de tamaño pequeño incrementara la difusión, al acortar las distancias, se decidió observar si las partículas pequeñas se dispersaron o aglomeraron durante el proceso. El proceso de aglomeración se observó en la pieza L2 donde, las partículas del Pt en forma de limadura, tienden a unirse (ver imágenes 18 y 19). Esta observación es contraria a lo que Scott y Warwick establecen en su estudio de piezas prehispánicas. Ellos afirman que el Pt se rompe en glóbulos mientras se desarrolla la aleación, sin embargo, se toma en cuenta que hicieron su conclusión sobre una pieza prehispánica fabricada con platino aluvial que contiene impurezas de hierro y otros platinoides (Paladio, Iridio, Rodio, Rutenio y Osmio) que pueden influir en el comportamiento de la partícula de Pt, afectando la temperatura de fusión del Pt (bajan la temperatura) y los bordes de grano en la aleación ( se vuelve mas frágil). La idea de Scott y Warwick se puede explicar con la imagen 15 de la pieza R3 donde parece verse que el Pt se rompe en glóbulos, pero no es así, lo que sucede es que se está empezando a formar la aleación Au-Pt, por difusión, e inicia por las zonas en contacto de menor espesor. El tamaño de partícula utilizado por la pieza L2 reduce el tiempo requerido, en más del 50%, para llegar a una homogeneización en composición química, en comparación con la pieza R1. Reduce también el tiempo para tener la homogeneidad visual hasta en un 70%.

### **Discusión para las piezas R1 y R2**

Las piezas R1 y R2 se discuten por su proceso, para la pieza R1 se utilizó el de Fusión-Difusión (**F-D**) y para la pieza R2 el de Difusión (**D**).

Se esperaría que al utilizar el proceso de **F-D** la pieza tardaría menos tiempo en homogeneizarse químicamente, contrario a lo esperado, el proceso de **D** fue mucho más rápido. La pieza R2 se homogeneizó químicamente en la mitad del tiempo que la pieza R1. El tipo de forja para la pieza R1 fue forja alta (1580 golpes, 51 dobleces) y para la pieza R2 fue forja media (476 golpes, 33 dobleces) ver tabla 7. Esto indica que un exceso de golpes y dobleces, deja al descubierto más zonas sin homogeneizar. Los tiempos donde inició la composición química homogénea (80hrs para R1, sexto ciclo de trabajo (ver gráfico 1) y 68hrs para R2, cuarto ciclo (ver gráfico 2)) muestran una semejanza de tiempos (12hrs de diferencia), se observa que, la difusión en estado líquido inicial de la pieza R1 (45min) no ayudó al proceso de homogeneización. Se nota que los procesos de R1 y R2 no son necesariamente comparables por la variable mencionada de la forja, es indudable que la pieza R2 demuestra que los prehispánicos pudieron haber obtenido exclusivamente al estado sólido las piezas descubiertas. Estos resultados comprueban que la difusión por forja es fundamental para la fabricación de las aleaciones, ya que, reduce el tiempo de homogeneización para llegar a la composición química deseada. No se ha encontrado en la literatura un estudio detallado, desde el punto de vista de difusión en estado sólido con la energía mecánica (la fuerza de la forja) como factor externo que aumente la difusión. La literatura de "unión por difusión" indica la importancia de la presión ejercida para alcanzar dicha unión, pero no la analiza en el variado contexto en el que se pudiera realizar.

### **Discusión para las piezas R1 y R3**

Las piezas R1 y R3 se comparan para el efecto de la forja sin doblez. La forja en caliente, sin doblar, hace imposible el poner en contacto las diferentes secciones de la pieza y por tanto no se puede obtener una

aleación químicamente homogénea. Sin doblar la pieza, seguramente se necesitará un tiempo muy grande para homogeneizarla en composición química ya que tampoco es factible seguir forjándola más por el riesgo de romperla. Verhoeven menciona el efecto favorable en la reducción de tiempos al acortar las distancias de difusión durante la forja con doblez. Esta situación se observa en la pieza R1.

### **Discusión para el grupo de piezas en general**

Al comparar las composiciones químicas finales se observa que la pieza R2 fue la que más se aproximó a la composición deseada. Todo esto se ve detalladamente en la tabla 7 donde se muestran los resultados de una manera comparativa. Se observa que ninguna de las cuatro piezas llegó a la composición de 85%Au-15%Pt, solo se aproximan. Esto se explica con la pérdida de peso, que se da, en más de un 50% en cada aleación, debido al proceso de preparación metalográfica. Puesto que el Au es un metal muy blando este se quedó adherido en lijas y paños lo que provocó su pérdida, en comparación con el Pt, que es menos blando y se encontró en una proporción mayor a la deseada.

## RESULTADOS II

### Grupo de piezas revestidas: D1 y D2

Para entender los resultados de las piezas D1 y D2 se retoma la tabla 2, la cual, muestra el proceso para las piezas revestidas.

#### Pieza D1.

En las imágenes 22 y 23 se muestran los recortes iniciales para la fabricación de las laminillas de Au y Pt, éstas se observan en la imagen 24. El revestido de Pt sobre el Au se logró al colocar las láminas una sobre otra y forjar en caliente imagen 25. La pieza se cortó transversalmente y se obtuvo la pieza D1. La imagen 26(A) muestra la pieza D1 antes del recocido de difusión y la 26(B) el análisis lineal que se obtuvo por el MEB. La muestra fue sometida a recocido de difusión durante 4hrs con el objeto de que la zona de interdifusión se ampliara, después se observó en el microscopio electrónico de barrido, imagen 27(A) y se obtuvo el análisis lineal imagen 27(B), para identificar la capa de interdifusión formada. En la imagen 27(A) resaltan los grandes poros que se forman del lado del Au, indicativos de la difusión, alineados detrás de la zona de interdifusión. La tabla 8 muestra las longitudes de la capa interdifusiva antes y después del recocido de difusión (4hrs).

**Tabla 8.** Capa interdifusiva para la pieza D1.

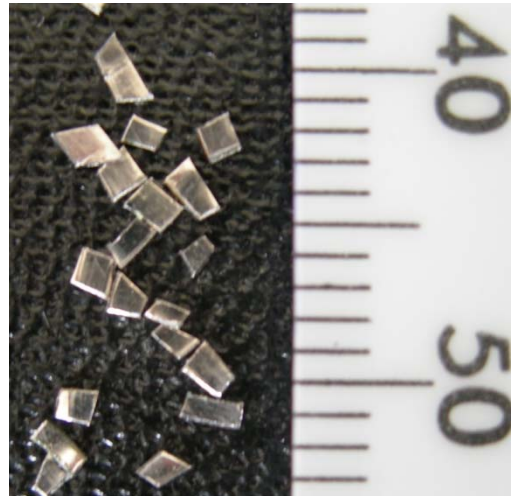
<b>Recocido de difusión (4hrs)</b>	<b>Espesor de la capa interdifusiva (<math>\mu</math>)</b>
Antes	6.1
Después	20.66

Los cálculos para obtener estos valores se muestran en el apéndice F.

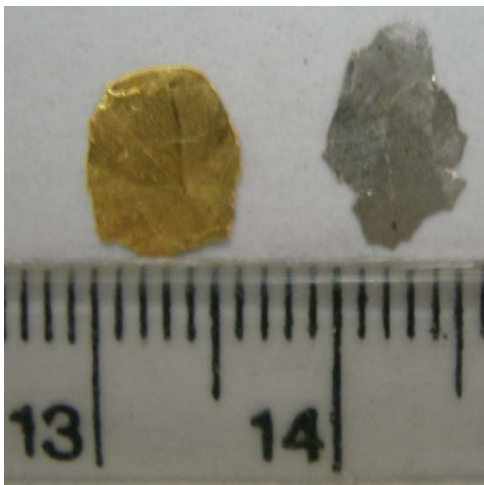
**Imagen 22.** Au inicial para D1.



**Imagen 23.** Pt inicial para D1.



**Imagen 24.** Laminillas Au y Pt para la pieza D1.

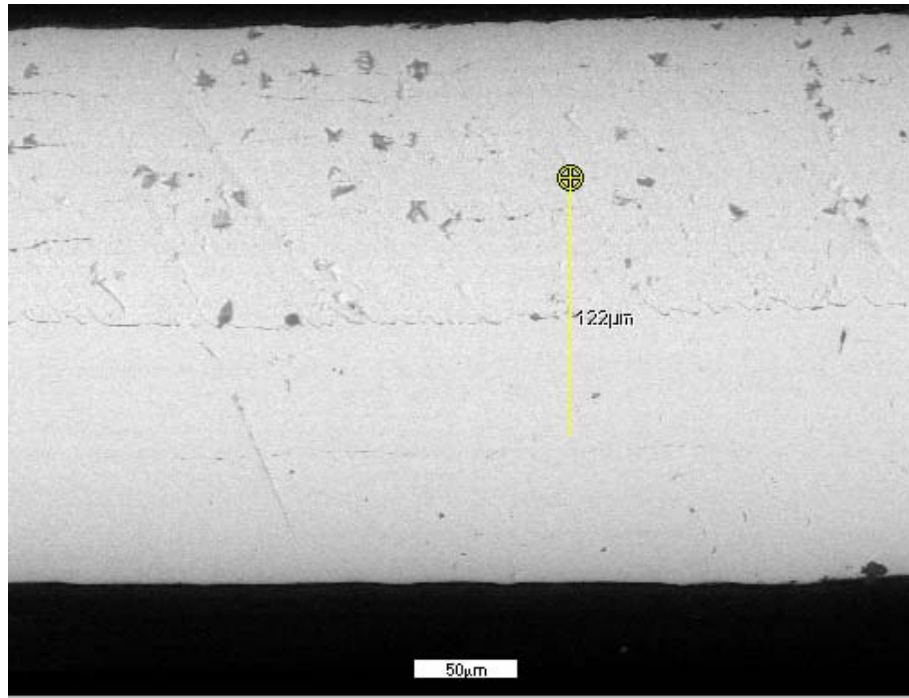


**Imagen 25.** Unión Au-Pt mediante forja en caliente.

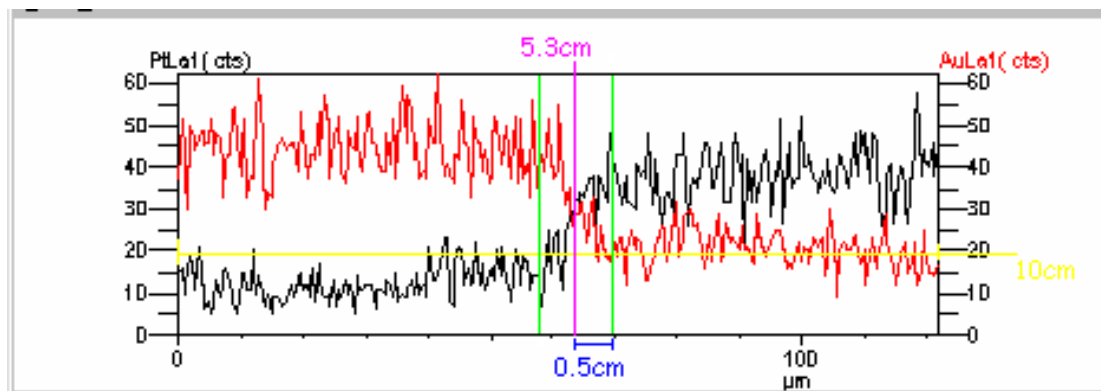


**Imagen 26.** D1 antes del recocido de difusión, MEB (A) y análisis lineal (B). En esta última se encuentran las líneas usadas para la medición de interdifusividades.

**A)**

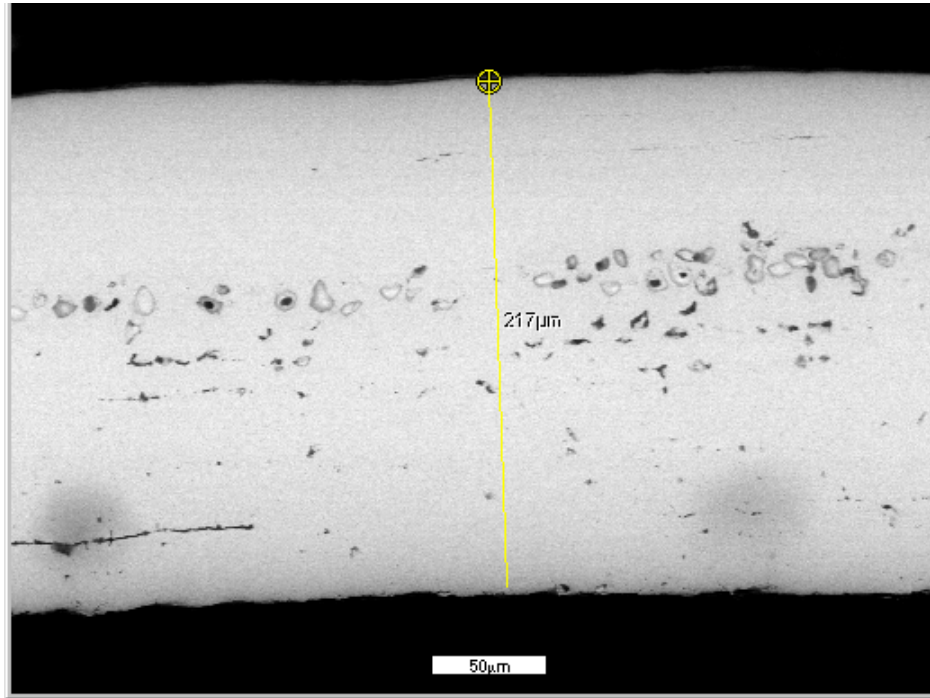


**B)**

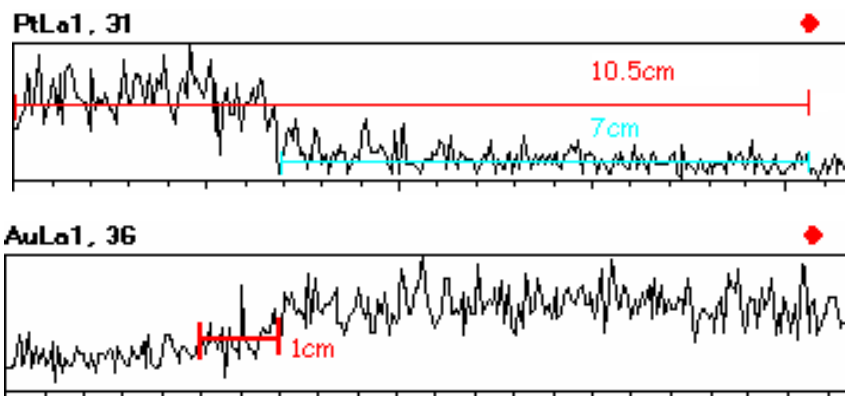


**Imagen 27.** D1 después de 4hrs de difusión, MEB (A) y análisis lineal (B). Esta ultima muestra las líneas de medición de interdifusividades.

**A)**



**B)**



### **Pieza D3.**

El revestido de Pt sobre la aleación 82%Au-18%Pt se logró colocando las partículas en forma de recortes de Pt bajo la aleación en forma de lámina y aplicando forja en caliente sobre ésta. La imagen 28 muestra la aleación utilizada y los recortes de Pt antes de aplicar forja en caliente. La imagen 29 exhibe el revestido de Pt en la aleación. La imagen 30 señala que el revestido no fue uniforme. La imagen 31(A) muestra el espesor de la pieza D3 y la 31(B) el análisis lineal a lo largo del espesor.

Después de someter la pieza D3 al recocido de difusión durante 4hrs, se forman las porosidades que se muestran en la imagen 32 en la región rica en Au. Se observa también la formación de una interfase enriquecida con Pt. Las imágenes 33(A) y 33(B) señalan el crecimiento de la capa interdifusiva.

La tabla 9 muestra la influencia del recocido de difusión al incrementar el espesor de la capa interdifusiva en la pieza D3.

**Tabla 9.** Capa Interdifusiva para la pieza D3.

<b>Recocido de difusión (4hrs)</b>	<b>Espesor de la capa interdifusiva (<math>\mu</math>)</b>
Antes	21.82
Después	32

Los cálculos para obtener estos valores se muestran en el apéndice F.



**Imagen 28.** Inicio de D3.



**Imagen 29.** Vista macro D3.

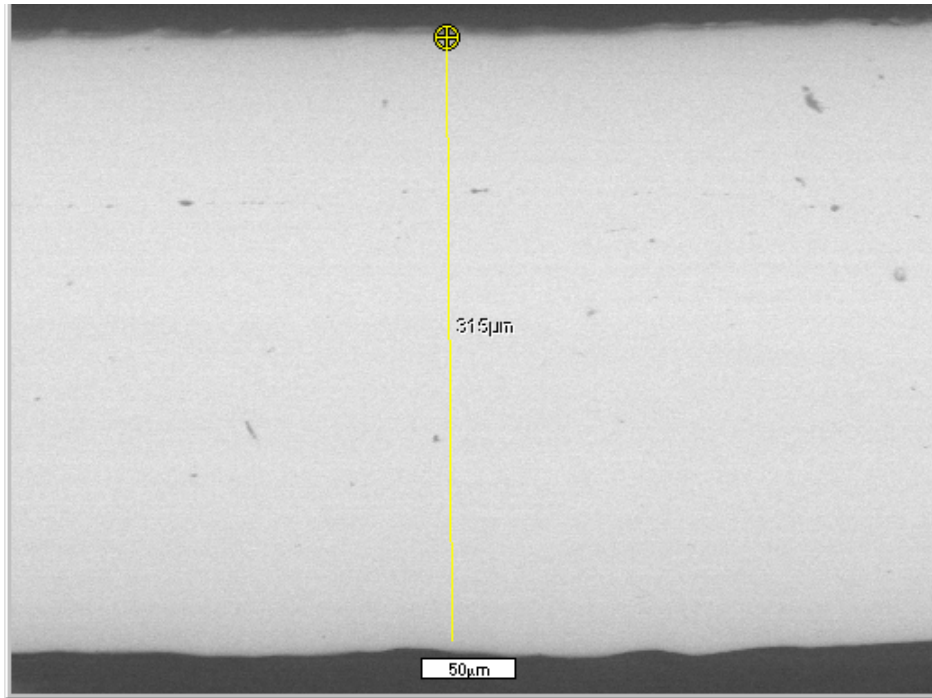


**Imagen 30.** Antes del recocido de difusión, 200x.

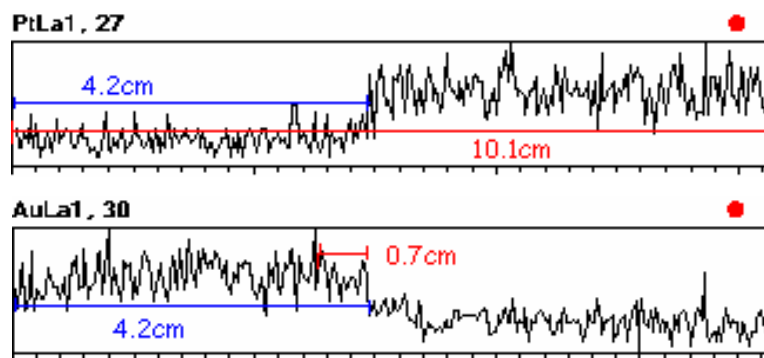


**Imagen 31.** D3 antes de Difusión, MEB (A) y análisis lineal (B). Se observan las mediciones hechas para el cálculo de la capa interdifusiva.

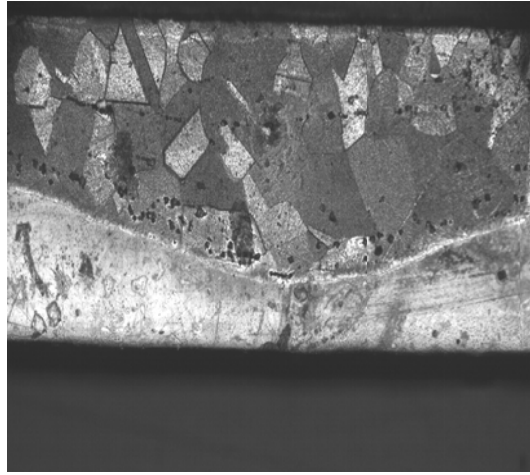
**A)**



**B)**

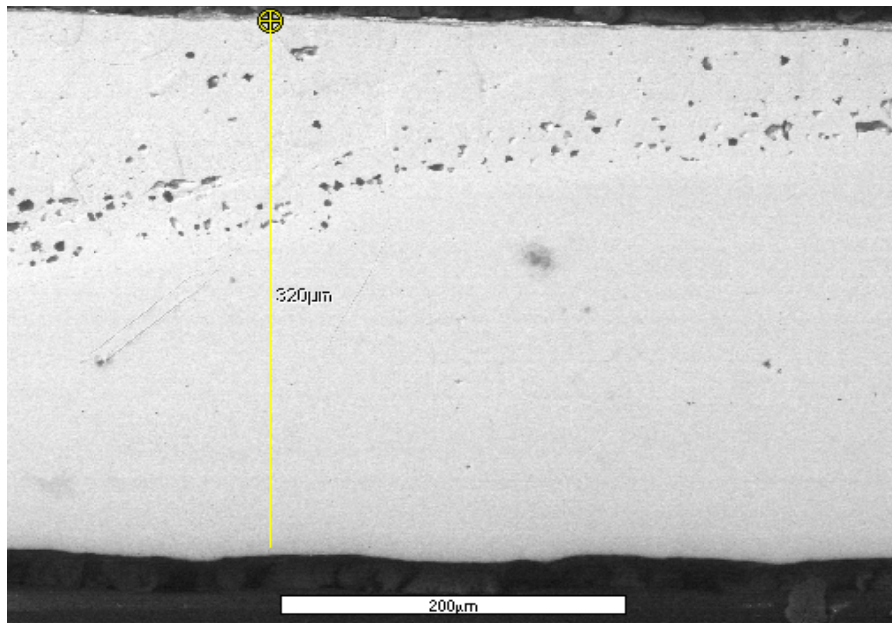


**Imagen 32.** Después del recocido de difusión, 200x.

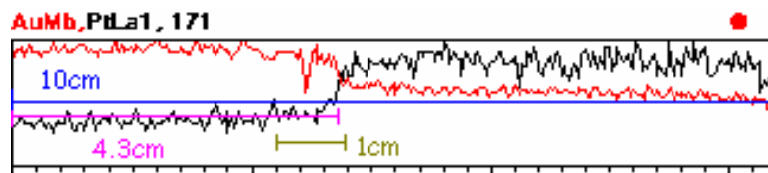


**Imagen 33.** D3 después de 4hrs de Difusión, MEB.

**A**



**B)**



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS II

Con D1 se demuestra que los recortes de Pt y Au se pueden unir, tanto recortes de Au con Au como recortes de Pt con Pt, por simple difusión y forja en caliente, formando láminas que sirven para hacer revestimientos de una sobre la otra. Éstas en sí, son la simulación de las aleaciones de las que hablaba Bergsoe en su análisis de los revestimientos de platino en oro u oro en platino. Si los prehispánicos partieron de arenillas encontradas en depósitos aluviales para hacer sus revestimientos bien pudieron sinterizar sus partículas ricas en Pt y en Au antes de unir las sin llegar nunca a una fusión. La diferencia con Bergsoe es que no es necesario que las partículas ricas en Pt se unan previamente con Au fundido para después usarlas como revestimiento. Esta experimentación demuestra que la sinterización de las partículas de Pt sí es posible sin llegar a la temperatura de fusión del Au que es de  $1064^{\circ}\text{C}$ . Se ve también que el calor y la forja son suficientes para tener una aleación revestida que es el segundo aspecto que hace notar Bergsoe.

Los análisis lineales nos permiten ver, hasta cierto punto, el aspecto difusional del revestimiento. Usando una medición aproximada del espesor de interdifusividad (gradientes de concentración del Au y del Pt) medida directamente sobre el análisis lineal (ver imagen 26(B)) y relacionada a la imagen 26(A) se logra cuantificar dicho espesor. Antes del recocido de difusión tiene un valor de  $6.1\mu$  y después incrementa su valor a  $20.66\mu$ . Estos resultados significan primero que la forja misma en caliente provoca una interdifusión que es cuantificable y en segundo lugar que el recocido de difusión aumenta esta zona en un 300% durante 4hrs en recocido de difusión.

En D3 se pretende dar otra alternativa al revestido usando las partículas de Pt directamente. Scott y Bray publicaron que las partículas de Pt

podían colocarse sobre la aleación de Au y martillar en esa posición. Ellos calentaron cuidadosamente hasta que se logró un inicio de difusión para que el Pt, al alargarse por la forja sobre la superficie, formara el revestido. En esta experimentación se colocaron las partículas de Pt debajo de la aleación de Au que se quería recubrir, al forjar en caliente sobre ésta, el efecto que se logró fue un revestido bastante uniforme a simple vista, a nivel microscópico el revestido no fue tan uniforme (imágenes 30 y 32). Esto plantea una nueva alternativa para la fabricación de aleaciones revestidas para los prehispánicos. El análisis de la zona de interdifusión resulta más complejo y se debe a que se parte de una aleación 88%Au-12%Pt y es el oro el que inicia la difusión, aunque con una difusividad menor, debido a la presencia del Pt. El método de medición aproximado para el cálculo de la zona de interdifusión usado en la pieza D1, da como resultado, una zona de interdifusión antes del recocido con un espesor de  $21.82\mu$  y  $32\mu$  después del mismo. La zona de interdifusión aumento un 146% en un tiempo de 4hrs de recocido de difusión.

El hecho de que la zona de interdifusión, antes del recocido de difusión, sea tan elevada en comparación con D1, se atribuye a que el método usado es poco preciso, sobre todo cuando se parte de una aleación. La forja en caliente promueve una zona de interdifusión, lo que provoca el inicio del revestido. Amerita abrir una línea de investigación para la medición de las zonas de interdifusividades sobre todo provocadas por forja, usando aleación o metal puro. Esto no era el objetivo en este trabajo.

## CONCLUSIONES

1. Por difusión al estado sólido (recocido y forja) es posible obtener una aleación homogénea química y visualmente. El método de unión por difusión abre otra alternativa en la fabricación de aleaciones para la época prehispánica.
2. Mientras mas pequeño sea el tamaño de partícula, para el proceso de difusión al estado sólido, el tiempo de homogeneización visual y en composición química se reduce.
3. Las partículas de platino se sinterizan por forja en caliente, sin llegar a la temperatura de fusión del oro. No se necesita el oro para unirlos.
4. Poniendo la lámina de aleación sobre las partículas, para hacer el revestimiento, se da la unión por forja sin necesidad de un recocido de difusión previo.

Para obtener las aleaciones revestidas por forja se pueden utilizar:

- Dos laminas metálicas
  - Una lámina metálica y partículas del metal a revestir
5. La forja en caliente con doblez contribuye sustancialmente a la difusión al estado sólido, tanto en la fabricación de las aleaciones como en los revestimientos.
  6. El método de fabricación de aleaciones exclusivamente por difusión al estado sólido, el de la obtención del revestimiento, colocando la lámina sobre las partículas, así como el que las partículas de Pt se puedan unir entre sí por forja, son técnicas no reportadas que contribuyen a ampliar la gama de los posibles procesos usados por los prehispánicos en la fabricación de sus aleaciones Au-Pt.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.- "Orfebrería Prehispánica en la Costa Pacífica de Colombia y Ecuador "Tumaco-La Tolita"". Diógenes Patiño Castaño. Boletín Museo del Oro No. 22 septiembre-diciembre 1988. Pp. 17-31.

2.- "The Metallurgy and Technology of Gold and Platinum Among the Precolumbian Indians". Paul Bergsoe, Ingenior Videnskabelige Skifter No. A46. DNKS Copenhagen 1937. Pp. 5-48.

3. - "Pre-Hispanic Platinum Alloys: Their Composition and Use in Ecuador and Colombia", David A. Scott and Warwick Bray. Archaeometry of Columbian Sites, Proceedings of the Symposium organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute. 1994. Pp. 285-322.

4. - "Fabrication of Platinum-Gold Alloys in Pre-Hispanic South America: Issues of Temperature and Microstructure Control". Carol A. Handwerker, Heather N. Lechtman, Ryna B. Marinenko, David S. Bright and Dale E. Newbury. Material Research Society. 1991. Pp. 649-664.

5.- "Tecnología del Platino en la Fabricación de Orfebrería Precolombina". Nohora Bustamante Salazar, Lisette Garzón Bonilla, Armando Bernal Romero, Carlos Hernández Rodríguez. Boletín del Museo de Oro 54, enero-diciembre 2006. Pp.26-45.

6. - "The Technology of Early Platinum Plating: a Gold Mask of the La Tolita Culture, Ecuador". N. Meeks, S La Niece and P. Estévez. Archaeometry 44, 2 (2002). Pp. 273-284.

7. - "About the Pre-Hispanic Au-Pt "Sintering" Techniques for Making Alloy". M. Noguez, R. García, G. Salas, T. Robert and J. Ramírez. International Journal of Powder Metallurgy Vol 43 Issue 1, 2007 Pp27-33.

8.- "Diffusion Bonding". Amir Shirzadi. Comunicado de la Universidad de Cambridge.

9.- "Fabrication of Titanium Parts by Massive Diffusion Bonding". Ho-Sung Lee, Jong- Hoon Yoon, Yeong-Moo Yi. Journal of Materials Processing Technology 201. 2008. Pp. 280-284.

10.- "Forge Welding". Definición libre en internet.

11.-

[www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Lnavea/metalurgia%20fisica/MF%20Capitulo%203.ppt](http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Lnavea/metalurgia%20fisica/MF%20Capitulo%203.ppt)

12.- "Smithells Metals Reference Book" ,Ed. E. A. Brandes y G. B. Brook, Butter Worth Heinemann.1998. Pp. Mechanisms of diffusion 13-75.

13.- "Fundamentals of Physical Metallurgy", John D. Verhoeven. Ed. John Wiley and Sons. 1975. Pp. 154.

14.- "Carbon Diffusión Between the Layers in Modern Pattern-Welded Damascus Blades". John D. Verhoeven and Howard F. Clark. Materials Characterization 41. 1998. Pp. 183-191.



15.-"Principios de Metalurgia Fisica". Reed Hill. Compañía editorial continental. 1977. Pp: 360.

## **BIBLIOGRAFÍA GENERAL**

1.- "Ascient Platinum Technology in South America. Its Use the Indian Pre-Hispanic Times". David A. Scott and Warwick Bray. Institute of Archaeology, University of London. Pp. 147-157.

2. - "Technical Examination of Ancient South American Metals: Some Examples from Colombia, Peru and Argentina". David A. Scott. Boletín Museo del Oro No 44-45 Enero-Diciembre 1998.Pp78-105.

3 .- "Orfebrería Prehispánica de las Llanuras del Pacífico de Ecuador y Colombia". David A. Scout y Jean François Bouchard, Traducción de María Eugenia Sanint Revista del Museo del Oro No 22. Septiembre-diciembre 1988. Pp. 3-16.

4.- "Arqueología y Metalurgia en el Occidente de México. El Bronce Mesoamericano: Orígenes, Desarrollo y Difusión".Transformaciones Mayores en el Occidente de México Coordinado por Ricardo Ávila Palafox, Universidad de Guadalajara. Dorothy Hosler. Pp. 115-125.

5.- "Platino en el Ecuador Precolombino". Patricia Estévez de Romero, Programas Culturales, Banco Central del Ecuador. Boletín Museo del oro No. 44-45.Enero-diciembre 1998. Pp. 159-181.

6.- "Huaquería, Procedencia, y Fantasía: Los Soles de Oro del Ecuador". Karen Losen Bruhns, Boletín Museo del Oro No. 44-45, enero-diciembre 1998. Pp. 183-205.

7.- "Metalurgia Prehispánica de Sudamérica". Palacios Tulio A. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. Noviembre 2001. Pp.101-115.

8.- "Aleaciones y Objetos Metálicos Mesoamericanos Aspectos Importantes". Salas G., Ramírez J., Noguez Ma. E. y Robert T. Memorias Mesa Redonda Tecnologías Metalúrgicas en América Prehispánica Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Noviembre 2001. Pp. 145-161.

9.- "Difusión en Metales", B. S. Bokshtein. Editorial Mir, Moscú 1980. Pp. 12-13.

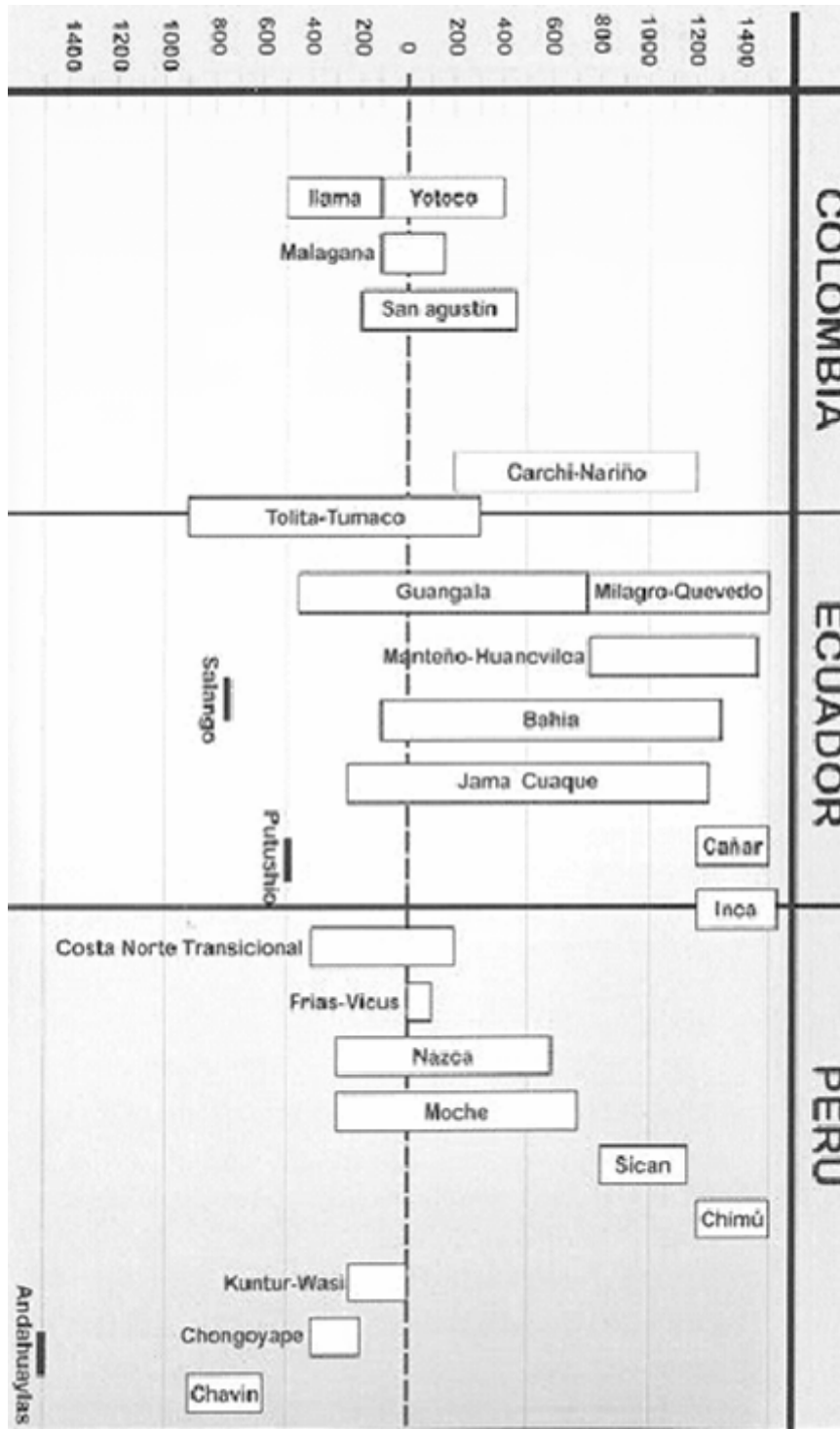
## APÉNDICE A

Zona donde se desarrolló el asentamiento de Tumaco-La Tolita, sur de Colombia región costera de Cauca y Nariño, extremo norte de Ecuador región costera del Pacífico conocida como Esmeraldas [1].



## APÉNDICE B

Asentamiento de la cultura Tumaco-La Tolita a través del tiempo, comparado con otros asentamientos en Colombia, Ecuador y Perú [15].



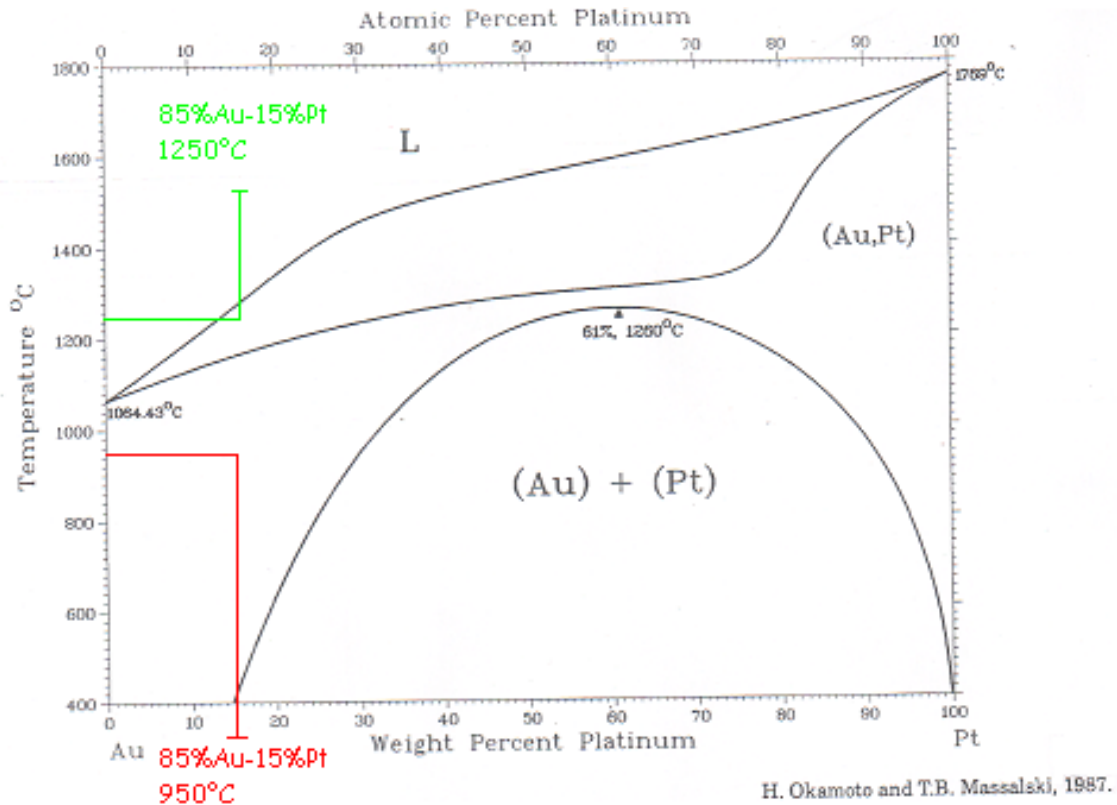
## APÉNDICE C

Mascara estudiada por Meeks N. et al [6], con algunas partes de aleación revestida.



## APÉNDICE D

Diagrama de fases para Au-Pt. Se exhibe la composición buscada, la temperatura del recocido de difusión se señalan Los coeficientes de difusión calculados.



Coeficientes de Difusión evaluados como un sólido en temperatura de trabajo (950°C) y a la temperatura del liquidus (1250°C).

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Coeficiente de difusión de Au en Pt a 950°C:

$$D = 0.53 e^{-\frac{55.13 \times 10^3}{(1.987 \times 1223)}} = 7.44 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Coeficiente de Difusión de Au en Pt a 1250°C:

$$D = 0.53 e^{-\frac{55.13 \times 10^3}{(1.987 \times 1523)}} = 6.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

## APÉNDICE E

Cálculos de fuerza para medir la intensidad de la forja.

1.- Se utilizó la maquina universal de pruebas mecánicas y la celda de carga para medir la intensidad de la forja en cada golpe, las lecturas son dadas en mV.

2.- Se midieron los tres tipos de forja alta (Fja), media (Fjm) y ligera (Fjl) en tres conjuntos de lecturas de datos, uno para cada tipo de forja. Los datos se dan en tiempo y energía. Mediante una ecuación lineal utilizada para la conversión de unidades se transforman los mV a kN.

**Tabla (10)**

Conjunto de Datos	Núm. De Datos	Tipo de Forja
1	266	Fja
2	168	Fjm
3	315	Fjl

$$y = 2392.6(x) + 0.4615$$

**Ecuación 5.** Conversión de unidades (mV-kN).

Donde:

$y = \text{kN} = \text{Kilo Newton.}$

$x = V = \text{Volts.}$

3.- Se graficaron los datos obtenidos y mediante un análisis comparativo de los picos sobresalientes por cada golpe se sacó un promedio de cada barrido, después se transformaron los kN a Newton y para terminar a Kgf (Kilogramo fuerza). Se obtuvo la intensidad en cada tipo de forja.

**Fja** = 5200Kgf.

**Fjm** = 47004Kf.

**Fjl** = 4400Kgf.

Ejemplo de datos obtenidos del conjunto 1:

Tiempo (s)	Energía (mV)	V	kN	N	Kgf
0.1	6.68E-04	6.6761E-07	0.46309732	463.097322	4538.35375
0.2	5.18E-04	5.1775E-07	0.46273876	462.73876	4534.83985

0.3	1.72E-03	1.7167E-06	0.46560726	465.607264	4562.95119
-----	----------	------------	------------	------------	------------

## APÉNDICE F

**D1.** Cálculos “aproximados” de la zona de interdifusión sobre imágenes.

### ANTES DEL RECOCIDO DE DIFUSIÓN:

En la imagen 26A:  $3.25\text{cm} = 122\mu \therefore 1\mu = 0.028\text{cm}$

En el análisis lineal (imagen 26B):  $10\text{cm} = 122\mu \therefore 1\text{cm} = 12.2\mu$

### INTERFAZ:

Imagen 26B:  $5.3\text{cm} \times 12.2\mu = 64.66\mu$ .

$64.66\mu = 1.81\text{cm}$  en la imagen 26A.

### ZONA DE INTERDIFUSIÓN:

En la imagen 26B:  $0.5\text{cm} \times 12.2\mu = 6.1\mu$ .

$6.1\mu \times 0.028\text{cm} = 0.17\text{cm}$  en la imagen 26A.

### DESPUÉS DE 4HRS DEL RECOCIDO DE DIFUSIÓN:

En la imagen 27A:  $6.75\text{cm} = 217\mu \therefore 1\mu = 0.031\text{cm}$

En el análisis lineal (imagen 27A):  $10.5\text{cm} = 217\mu \therefore 1\text{cm} = 20.66\mu$

### INTERFAZ:

En la imagen 27B:  $7\text{cm} \times 20.66\mu = 144.6\mu$

$144.6\mu \times 0.031\text{cm} = 4.49\text{cm}$

### ZONA DE INTERDIFUSIÓN:

En la imagen 27B:  $1\text{cm} \times 20.66\mu = 20.66\mu$

$20.66\mu \times 0.031\text{cm} = 0.64\text{cm}$  en la imagen 27A.

El revestido sin difusión solo con forja en caliente tiene un espesor de  $6.1\mu$  en imagen 26A después de 4hrs de recocido de difusión su espesor es de  $20.66\mu$  en imagen 27A.



**D3.** Cálculos "aproximados" de la zona de interdifusión sobre imágenes.

**ANTES DEL RECOCIDO DE DIFUSIÓN:**

En la imagen 31A:  $9cm = 315\mu \therefore 1\mu = 0.0285cm$

En el análisis lineal (imagen 31B):  $10.1cm = 315\mu \therefore 1cm = 31.18\mu$

**INTERFAZ:**

En la imagen 31B:  $4.2cm \times 31.18\mu = 130.95\mu$ .

$130.95\mu = 3.732cm$  en la imagen 31B.

**ZONA DE INTERDIFUSIÓN:**

En la imagen 31B:  $0.7cm \times 31.18\mu = 21.82\mu$ .

$21.82\mu \times 0.0285cm = 0.6218cm$  en la imagen 31A.

**DESPUÉS DE 4HRS DEL RECOCIDO DE DIFUSIÓN:**

En la imagen 33A:  $8.4cm = 320\mu \therefore 1\mu = 0.026cm$

En el análisis lineal de la imagen 33B:  $10cm = 320\mu \therefore 1cm = 32\mu$

**INTERFAZ:**

En la imagen 33B:  $4.3cm \times 32\mu = 137.6\mu$

$137.6\mu \times 0.026cm = 3.57cm$

**ZONA DE INTERDIFUSIÓN:**

En la imagen 33B  $1cm = 32\mu$

$32\mu \times 0.026cm = 0.832cm$  en la imagen 33A.

El revestido antes del recocido de difusión solo con forja en caliente tiene un espesor de  $21.82\mu$  en imagen 31A después de 4hrs de recocido de difusión su espesor es de  $32\mu$  en imagen 33A.