



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

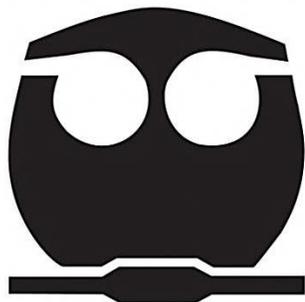
DIFUSIÓN, OXIDACIÓN Y ENRIQUECIMIENTO
SUPERFICIAL EN ORO EN ALEACIONES Cu-
12%Au.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

OSCAR RODRIGO VELÁZQUEZ MAYA



MEXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor. MARÍA EUGENIA NOGUEZ AMAYA

Vocal: Profesor. ARTURO ALEJANDRO SANCHEZ SANTIAGO

Secretario: Profesor. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA

1er Suplente: Profesor. JOSÉ GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA

2do Suplente: Profesor. BALBINA OJEDA RAMIREZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, U.N.A.M., Edificio D.

Asesor del tema:

M. en C. María Eugenia Noguez Amaya.

Sustentante:

Oscar Rodrigo Velázquez Maya.

Contenido

1	Introducción.....	7
2	Resumen.....	7
3	Hipótesis.....	8
4	Objetivo.....	8
5	Marco teórico.....	9
5.1	Arqueo metalurgia.....	9
5.2	Diagrama de fases.....	16
5.2.1	Diagrama de Fases de la aleación Au – Cu.....	17
5.3	Difusión.....	19
5.3.1	Mecanismo de Difusión.....	21
5.3.2	Primera Ley de Fick.....	23
5.3.3	Tiempo de difusión.....	23
5.3.4	Perfil de concentración (Segunda ley de Fick).....	24
5.3.5	Interdifusión Au-Cu y metodología para obtener el coeficiente de difusión.....	25
5.4	Modelo de descarburación (N. Birks [25]).....	28
5.5	Oxidación.....	32
5.5.1	Cinética de Oxidación.....	34
5.6	Difracción de Rayos X.....	37
6	Metodología de trabajo.....	38
6.1	Preparación de la muestra.....	39
6.2	Constante de oxidación.....	42
6.3	Difracción de rayos X.....	45
6.4	Preparación micro estructural.....	49
7	Resultados y discusión.....	50
7.1	Microscopia electrónica de barrido.....	51
7.2	Perfil de concentración con coeficiente de difusión Teórico.....	59
7.3	Perfil de concentración con el coeficiente de Difusión estadístico.....	61

<i>7.4. Perfiles de concentración mediante Multidiflux</i>	63
<i>7.5. Gráficos de todas las muestras.</i>	65
<i>8. Conclusiones.</i>	73
<i>9. Recomendaciones y trabajo a futuro.</i>	73
<i>10. Referencias bibliográficas.</i>	74
<i>Apéndice A</i>	77
<i>Apéndice B.</i>	78
<i>Apéndice C</i>	80
<i>Apéndice D</i>	87
<i>Apéndice E</i>	89

Listado de Figuras.

Figura. 1 Cerámico Mochica que exhibe una escena de producción metalúrgica (Donnan 1998).	12
Figura. 2 Horno para fundición de metales registrado en el Conjunto Arquitectónico 7. Cultura Moche.	13
Figura. 3 Piezas de Arqueo metalurgia con sus composiciones.	16
Figura. 4 Diagrama de fases de Au-Cu	18
Figura. 5 Energía de activación para la difusión. Se requiere de una energía alta para hacer pasar los átomos entre otros durante la difusión	20
Figura. 6 Difusión por vacancias.	22
Figura. 7 Difusión intersticial.	22
Figura. 8 Difusión de átomos en la superficie de un material, ilustrando el uso de la segunda ley de Fick	25
Figura. 9 Diagrama de Coeficientes de interdifusión vs %Atómico en Au a diferentes temperaturas	27
Figura. 10 Perfil de concentración con oxidación.	30
Figura. 11 Perfiles de concentración en aleaciones Pt-Ni	35
Figura. 12 Gráfico de los tipos de modelos de cinética de oxidación	36
Figura. 13 Proceso de difusión durante la oxidación de una aleación binaria	37
Figura. 14 Esquema de difracción de rayos X	40
Figura. 15 Pieza de Fundición, estructura dendrítica deformada; esta pieza se martilló inmediatamente después de la fundición, Ataque: Dicromato de Potasio, tiempo 3 segundos. 100X.	41
Figura. 16 Estructura de granos recristalizados después de haber sido deformados y dado un tratamiento de oxidación de 4 horas	42
Figura. 17 Tabla de tiempos temperaturas de tratamientos de oxidación	42
Figura. 18 Gráfico para obtener constante de oxidación. 750°C 3 hrs	43
Figura. 19 Gráfico para obtener constante de oxidación. 750°C 3 horas.	44
Figura. 20 Gráfico para obtener constante de oxidación. 850°C 1 hora.	44
Figura. 21 Valores de las constantes de oxidación a 750°C y 850°C.	45
Figura. 22 Difractograma del óxido a 750°C.	46
Figura. 23 Difractograma del óxido a 850°C.	47
Figura. 24 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 2 horas	51
Figura. 25 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 4 horas	51
Figura. 26 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 6 horas	52
Figura. 27 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 8 horas	52
Figura. 28 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 2 horas	53
Figura. 29 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 4 horas	53

Figura. 30 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C. Tiempo de permanencia en la mufla: 8 horas	54
Figura. 31 Tablas de Concentraciones (Cs,Co) de todas las muestras.	56
Figura. 32 Au Exp 2hrs 750°C	57
Figura. 33 Au Exp 4 hrs 750°C	57
Figura. 34 Au Exp 6hrs 750°C	57
Figura. 35 Au Exp 8hrs 750°C	57
Figura. 36 Au Exp 2hrs 850°C	58
Figura. 37 Au Exp 4hrs 850°C	58
Figura. 38 Au Exp 8hrs 850°C	58
Figura. 39 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 750°C	60
Figura. 40 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 850°C	61
Figura. 41 Tabla de ajuste de método experimental vs estadístico	61
Figura. 42 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 750°C 2 hrs.	61
Figura. 43 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 850°C 2 hrs.	62
Figura. 44 Gráfico de perfil de concentración Multidiflux de muestra 750°C 2 hrs	62
Figura. 45 Gráfico de perfil de concentración Multidiflux de muestra 850°C 2 hrs.	63
Figura. 46 Gráfico de perfil de concentración utilizando D Multidiflux de muestra 750°C 2 hrs.	64
Figura. 47 Gráfico de perfil de concentración utilizando D Multidiflux de muestra a 850°C 2 hrs.	65
Figura. 48 Tablas de Distancias de Co al 92.5% Cu y niveles de ajuste para todos los métodos utilizados.	67
Figura. 49 Au Exp 2hrs 750°C	68
Figura. 50 Au 2hrs 750°C	68
Figura. 51 Au Exp 4hrs 750°C	68
Figura. 52 Au 4hrs 750°C	68
Figura. 53 Au Exp 6hrs 750°C	69
Figura. 54 Au 6hrs 750°C	69
Figura. 55 Au Exp 8 hrs 750°C	69
Figura. 56 Au 8hrs 750°C	69
Figura. 57 Au Exp 2hrs 850°C	70
Figura. 58 Au 2hrs 850°C	70
Figura. 59 Au Exp 4hrs 850°C	70
Figura. 60 Au 4hrs 850°C	70
Figura. 61 Au Exp 8 hrs 850°C	71
Figura. 62 Au 8hrs 850°C	71

1 Introducción.

El estudio del enriquecimiento superficial en oro de aleaciones Cu-Au tipo prehispánicas andinas, reproduciendo composiciones y temperaturas supuestas, se ha venido realizando en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica mediante una simulación física de las mismas. Se ha logrado un ajuste aproximado de los perfiles de composiciones experimentales en Cobre y Oro superficiales usando un modelo difusional simple de sólido semi-infinito, sin embargo no se ha tomado en cuenta la presencia del óxido ni el cálculo del coeficiente de difusión en las aleaciones Cu-Au. En la literatura se encuentran estudios de oxidación del Cobre puro y de Cobre con impurezas, pero no existe alguno relacionado con aleaciones de Cu-Au. No se han encontrado en la literatura reportes del tipo de óxido formado en presencia de oro, ni de cálculos de difusión, tomando en cuenta la constante de oxidación del Cobre en este tipo de aleaciones.

2 Resumen.

En este trabajo se usa la difracción de rayos x y la termo gravimetría para obtener datos del o de los óxidos formados así como de la constante de oxidación de la aleación Cu-Au 12 % empleada, a las temperaturas y tiempos escogidos.

En el desarrollo de esta tesis se obtiene la determinación de coeficientes de difusión (interdifusión) de la aleación por medio de diferentes formas. Una, obteniéndolos de la literatura para la concentración y las temperaturas empleadas , los cuales se usan en la ecuación del modelo para la descuprización de un acero, tomando en cuenta el coeficiente de oxidación y así poder obtener los perfiles teóricos de concentración de la descuprización; otra, ajustando los coeficientes de la literatura con un método estadístico (por medio del cálculo de diferencias) el cual acopla los perfiles de concentración obtenidos con el modelo, a los experimentales, hasta obtener el coeficiente de difusión óptimo para el mismo, y finalmente, usando los datos experimentales en el programa Multidiflux que emplea un algoritmo sistematizado para encontrar uno o varios coeficientes

de difusión los cuales se usan también en la ecuación del modelo. Con estos 3 tipos de coeficientes se valida el uso del modelo de descarburación con oxidación de un acero, para una descuprización en una aleación sustitucional como lo es la aleación Cu-12%Au que se emplea en este trabajo, con su consecuente enriquecimiento superficial en Au.

3 Hipótesis.

El perfil de concentración de la capa descuprizada y enriquecida en oro mediante una oxidación atmosférica a una temperatura dada, en una aleación binaria Cu-Au se puede predecir con un modelo difusional de sólido semi-infinito similar al de descarburación con formación de óxidos en aceros.

4 Objetivo

- Calcular la constante de oxidación de la aleación Cu-12%Au para la temperatura de 750°C y 850°C.
- Conocer la composición del óxido formado a las temperaturas de trabajo.
- Comparar los coeficientes de Difusión reportados en la literatura, los obtenidos teóricamente, estadísticamente y los obtenidos mediante el programa Multidiflux.
- Evaluar la similitud del proceso de descuprización con formación de óxidos con el modelo de descarburación con óxido en un acero.

5 Marco teórico.

En este apartado, se muestra información sobre los antecedentes históricos metalúrgicos por los cuales se eligieron las aleaciones utilizadas en el desarrollo de este trabajo, así como algunos elementos de la información técnica que sirven de base para planear la experimentación y para poder desarrollar de manera adecuada las discusiones de los datos obtenidos experimentalmente.

5.1 Arqueo metalurgia.

La región andina albergó una de las tradiciones metalúrgicas más importantes de la antigüedad, la cual se desarrolló con toda independencia de los considerados centros de invención del Viejo Mundo. La avidez de los conquistadores europeos por la riqueza fácil de los tesoros contribuyó a resaltar la importancia que los metales preciosos tuvieron en las sociedades indígenas. Pero, si bien es cierto que los artesanos produjeron en oro y plata numerosos objetos de excelente manufactura, fue con el cobre el material con el que alcanzaron sus mayores logros técnicos y expresivos. Las cualidades físicas y químicas de este metal fueron aprovechadas para elaborar tanto instrumentos utilitarios como piezas ornamentales sin embargo estos tenían un significado más profundo que simples herramientas y ornamentos, ya que estos llegaban a tener una relación entre lo sagrado y lo religioso, además, fue el material de base para producir aleaciones con oro y con plata así como diferentes tipos de bronces.

Se considera que el oro fue el primer metal usado antes que ningún otro en los Andes Centrales debido a la influencia de la cultura Chavín aproximadamente entre 800 y 400 a.C. (Ver apéndice A) como un medio de culto en su conceptualización religiosa. En las áreas de dominio o influencia Chavín, la metalurgia se considera “orientada al oro” no exclusiva de oro. Se sugiere que la metalurgia de extracción del cobre de sus menas ocurrió en áreas no influenciadas por la Chavín, como el altiplano de la actual Bolivia y Perú en fechas 500 a.C. y

posteriores (mediados del Horizonte Temprano) y se convirtió en un bien apreciado y de intercambio en todos los Andes. En estas mismas fechas de Horizonte temprano 950 +/- 100 a.C. se reportan objetos de cobre cubiertos con oro con diversas técnicas que incluyen el enriquecimiento superficial. El oro y el cobre fueron los 2 primeros metales culturales usados en los andes. El mayor florecimiento de la Metalurgia ocurrió con la cultura Moche de inicios de d.C. a 750 d C., ya en el período Intermedio Temprano. Las aleaciones desarrolladas en este periodo se consideran importantes porque se continuaron usando en periodos posteriores: cultura Chimú e Inca y dominaron la metalurgia Andina hasta el tiempo de la llegada de los Españoles. La más importante de estas aleaciones desarrolladas fue la Cu-Au. Estos forman una solución completa al fundirse y al solidificar también, en un buen rango de composiciones, como se verá más adelante. Algunas de ellas contenían Plata, ya sea porque se encontraba con el oro o porque fue agregado intencionalmente, se les conoce como tumbagas. El uso primordial de estas aleaciones era por el enriquecimiento superficial en Oro. [1]

En los distintos ámbitos del extenso territorio andino la trayectoria que siguió la metalurgia adquirió particularidades propias. Pero en todas partes el impulso principal para la producción y para las innovaciones técnicas desarrolladas no residió, a diferencia de lo ocurrido en el Viejo Mundo, en la aspiración por obtener armas o medios de producción más eficientes. En el caso de los Andes los metales fueron causa de manera principal del despliegue de estatus social y en la esfera religiosa, como elementos de conexión con las potencias sobrenaturales. [2]. Como señalaría Heather Lechtman, la metalurgia andina fue, ante todo, una tecnología de comunicación [3]. A través de los materiales, del modo de procesarlos y de las prescripciones para su uso, se expresaron los fundamentos de la cosmovisión andina y los principios que regulaban el devenir del mundo, además de materializarse la ideología que gobernaba la vida cotidiana.

Los esfuerzos e inventiva se concentraron en lograr ciertas normas culturales –no físicas y químicas- para la transformación de los materiales. En la forma de

procesar la materia se encontraban principios culturales para ordenar y estructurar la realidad, de un modo similar a como lo hacía el lenguaje [4].

Un claro ejemplo de esta argumentación entre intereses sociales y comportamientos tecnológicos es el desarrollo de las técnicas de enriquecimiento superficial de los objetos, a través de los cuales los orfebres del norte peruano realizaron las mencionadas aleaciones de cobre con oro, cobre con plata o de cobre con oro y plata a la vez, e inventaron específicos y asombrosamente complicados procedimientos destinados a dorar o platear las piezas. Dichos procedimientos respondían a actitudes primordiales del sistema de creencias andino, dentro de las cuales el color de la superficie no era solo una cualidad visual, sino que implicaba exponer la esencia misma del metal. Dicho de otra manera, el tratamiento para lograr el color superficial representaba la manifestación externa de la naturaleza íntima de la aleación [5].

El color y la apariencia del metal eran importantes en el contexto de ceremonias y rituales, y más aún ya que la familia real Inca se decía descendiente de la unión del sol y la luna; la plata representaba las lágrimas de la Luna, mientras que el oro representaba el sudor del sol. Si los nobles y gobernantes incas aparecían con oro en la superficie, era porque también lo contenían internamente, estaban formados de cualidades celestiales. [6]

Los antiguos metalurgistas insuflaban aire a la combustión soplando por tubos. La práctica de elevar la temperatura mediante soplos, según concuerdan muchos investigadores, encamina los primeros pasos de la fundición de minerales en todo el mundo antiguo y su efectividad ha sido demostrada experimentalmente. El uso de sopladores quedó inmortalizada en una pieza de alfarería Moche, Figura 1, la cual data del año 500 d.C., en la cual se observan a cuatro figuras humanas en torno a una estructura en cúpula que representa un horno de fundición. Tres de los personajes tienen sopladores mientras el cuarto parece manipular los objetos [7].



Figura. 1 Cerámico Mochica que exhibe una escena de producción metalúrgica (Donnan 1998).

En la costa norte peruana, en el sitio Pampa Juárez, los metalurgistas Moche desarrollaron hacia siglos III y IV d.C. un tipo particular de hornillo, excavando en la arena una cámara elipsoidal de 37 cm de diámetro y 21 cm de altura máxima (Figura 2), revestida con una gruesa capa de arcilla y terminada con una bóveda de panes del mismo material [8]. Siglos más tarde, hacia 900 d.C., en la misma zona, en Batán Grande, se utilizaron pequeños hornos en forma de pera excavados en la tierra, con dimensiones típicas en el interior de 30 cm de largo por 20 cm de profundidad y 25 cm de ancho, los cuales operaban bajo ventilación forzada a través de sopladores [9]. Los investigadores descubrieron más de 50 de estos.



Figura. 2 Horno para fundición de metales registrado en el Conjunto Arquitectónico 7. Cultura Moche.

Si bien el carbón de leña fue el combustible ideal para el trabajo metalúrgico en la antigüedad, por su alto poder calorífico y su capacidad reductora para disociar las menas, al parecer los fundidores andinos aprovecharon varios productos, muchos cronistas mencionaron leña sin transformar, panes de taquia (estiércol de llama) y hasta arbustos resinosos como la yareta, la jarilla y el ichu. De acuerdo con Heather Lechtman, los hornos utilizados en Cerro de Pasco, Perú, a fines del siglo XIX funcionaban principalmente con taquia [10].

Los crisoles y los moldes que intervenían en las operaciones metalúrgicas se manufacturaban, por lo general, en cerámica. Los ingredientes básicos, como en la alfarería, eran la arcilla y los materiales anti plásticos, pero las exigencias funcionales obligaban a una preparación especial. Mientras que la cerámica común comienza a derretirse en torno a los 1000°Celsius, los refractarios deben resistir temperaturas mucho más altas y, además, acreditar cierta inmunidad química a la acción del metal caliente. Los metalúrgicos andinos y, por lo común,

las piezas, se encuentran muy fracturadas, tal vez como consecuencia del duro desempeño al cual fueron sometidos. Tienden a mostrar paredes gruesas, superficies termo-alteradas y adherencias de escoria o de metal. Los crisoles suelen adoptar la forma de pequeños cuencos y en muchos casos presentan muescas en torno a la boca, las cuales probablemente estaban destinadas a fijar varas de madera verde con las cuales los operarios movilizaban las piezas.

Una vez obtenido el metal, un objeto metálico puede fabricarse de diversas maneras. Una forma es obtener láminas con un equipo de martillo y yunque, alternando recocidos para devolverle al cobre su ductilidad. Esta técnica, en la cual se alcanzó gran maestría, fue la preferida en la costa norte peruana [11].

El cobre en estado líquido tiene la capacidad de mezclarse con otros metales, produciendo una aleación. Si bien estas mezclas pueden formarse de manera aleatoria, a partir del ingreso en el metal fundido de elementos minoritarios presentes en la mena de cobre de origen, los metalurgistas produjeron una variedad de aleaciones.

Los valores sociales que impulsaron el desarrollo de la metalurgia andina fueron en principal forma los aspectos religiosos. Tales valores se manifestaron, entre otros aspectos, a través del simbolismo subyacente de los colores del oro y de la plata y las superficies brillantes. De tal manera, se ha propuesto que en los Andes se crearon aleaciones como la de cobre con oro (tumbaga), los cuales exploraron y explotaron hasta sus límites la plasticidad, la ductilidad y maleabilidad de estos metales. Los orfebres prehispánicos construyeron un universo visual multiforme y polifacético, teniendo como temas principales la figura humana, los animales, las formas geométricas y la combinación de todos ellos. Así es como surgieron y se perfeccionaron en razón a la gama de colores con que podían dotar a un objeto. Heather Lechtman llevo a cabo minuciosos estudios y experimentos para conocer los procedimientos empleados por los antiguos metalurgistas [12]. Estableció que algunos objetos fueron dorados o plateados sirviéndose de lo que llamo baño de reposición electroquímico. El proceso, desarrollado por los Moche y aplicado solo en su área de influencia, consistía en sumergir el cobre en un baño electrolítico en

el cual, gracias a la acción de sales minerales, se encontraba disuelto el metal noble. Este se disociaba de la solución y se adhería al cobre, cubriendo sus superficies.

Otro sistema para embellecer las superficies es conocido como dorado o plateado por oxidación, en este caso la pieza se manufactura en un metal aleado, de modo que contenga en su interior una cantidad de oro o plata. Mediante un constante martillado de la superficie del objeto en contacto con el aire, se logra una oxidación parcial: el metal menos noble se deteriora y se elimina por el martillado, o bien con ayuda de sustancias corrosivas quedando expuesto solo el metal noble remanente. Este método fue utilizado con gran habilidad, alcanzando superficies verdaderamente doradas o plateadas a partir de bajos porcentajes de oro y plata al interior. Se han encontrado objetos que parecen de oro con apenas un contenido de 12% del aleante.

Además, la composición química del metal también era relevante, aunque esta no fuera apreciable a simple vista. Hay casos de piezas provenientes del área Andina, las cuales contenían hasta 30% de oro o plata aleada dentro de una pieza que parecía ser totalmente de cobre; el brillo y el color del oro y la plata no se podían apreciar sin un tratamiento especial de la superficie que los hiciera resaltar. Este fenómeno se puede explicar porque los antiguos habitantes de los Andes valoraban las cualidades divinas de los metales tanto en su composición interna como en su apariencia exterior [13] como ya se mencionó.

El aprecio por los bienes de metal no residió en la energía de trabajo y el conocimiento técnico aplicado en la producción, sino en las conexiones que las actividades metalúrgicas y sus productos mantenían con el rico universo mítico andino, muchos de cuyos elementos continúan vigentes hasta nuestros días. En los Andes, la naturaleza era concebida como una totalidad integradora en la cual los hombres estaban incluidos, poblada por una variada gama de entidades benefactoras, aunque también potencialmente peligrosas.

A continuación se muestra la Figura 3, tomada de [14] en donde se reportan algunas piezas con sus composiciones químicas, las cuales tienen un porcentaje menor al 30% en Au. En este trabajo se llevó a cabo la fabricación de una aleación con un contenido bajo de Oro (12% Peso), aunque de acuerdo con la referencia la mayor parte de las piezas con contenidos bajos de Oro son Cu- Au- Ag y no, únicamente Cu-Au.

Pieza	Lugar	Au[%Peso]	Cu[%Peso]	Ag[%Peso]
<i>Anillo</i>	Jordán, Ecuador	28.4	65.7	-----
<i>Fragmento</i>	Loja	10.63	88.97	-----
<i>Pendientes de Oro</i>	Girondo Colombia	27.7	86.7	2.7
<i>Algunos Objetos</i>	Cultura Chimú	≥12	88	-----

Figura. 3 Piezas de Arqueo metalurgia con sus composiciones.

5.2 Diagrama de fases.

El diagrama de fases es una herramienta muy útil y fácil de interpretar ya que con este se puede identificar las fases que se van a encontrar a una cierta composición y una cierta temperatura, es por ello que para la realización de este trabajo, es necesario conocer cómo es que se comporta la aleación en las composiciones y temperaturas de trabajo que se manejan.

El diagrama de fases, también conocido como diagrama de equilibrio, es esencialmente una expresión gráfica de la regla de fases.

Es un esquema que muestra las fases y sus composiciones en cada combinación de temperatura y composición de la aleación.

En general, cuando las fases de un compuesto no experimentan ningún cambio en función de la temperatura y si no se le suministra una energía al sistema, se dice que este se encuentra en equilibrio. Este puede ser estable sino es alterado por alguna de las variables (presión, temperatura y composición), que caracterizan al sistema; se dice que es inestable si el equilibrio desaparece y meta-estable si la fase se mantiene cuando tiene mayor energía que la necesaria.

5.2.1. Diagrama de Fases de la aleación Au – Cu.

El diagrama a utilizar en este trabajo es el diagrama Au-Cu el cual es un diagrama binario isomorfo, en la figura 4 se puede observar cómo es que a composiciones de Oro entre 0 y 40 % existe solubilidad total, teniendo una estructura monofásica a cualquier rango de temperatura. El sistema a estudiar va a ser Cu-12%Au, a esta composición, una de las más bajas reportadas en la literatura se llega a enriquecer hasta un 30-40% en peso de Oro.

El diagrama Cobre-Oro a composiciones de oro superiores al 40% tiene fases intermetálicas, y regiones de solubilidad parcial, así como de solubilidad total.

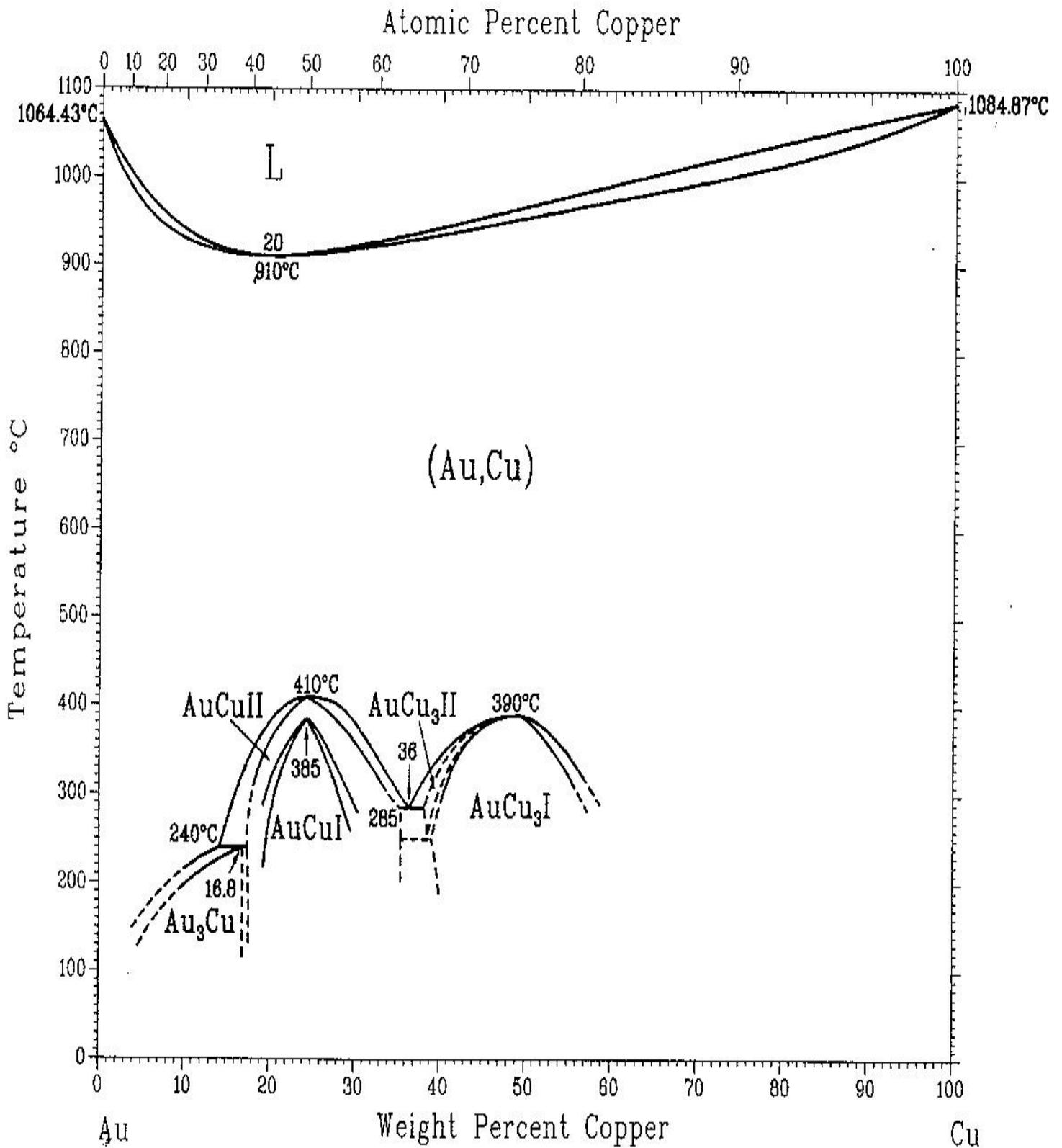


Figura. 4 Diagrama de fases de Au-Cu

5.3. Difusión.

En este trabajo se parte de aceptar que tanto la oxidación superficial con su subsecuente enriquecimiento superficial, pueden caracterizarse por modelos difusivos. Algunos trabajos previos han iniciado con éxito este acercamiento [15] [16] que aquí se pretende comprobar y profundizar.

La difusión en los metales es el desplazamiento de los átomos en un cuerpo cristalino a distancias que superan medidas interatómicas de la sustancia dada. En la base de la difusión en los metales está el proceso atómico en el cual todo átomo efectúa movimientos al azar, es decir una serie de saltos entre las diferentes posiciones de equilibrio en la red cristalina. La noción de “difusión” no se aplica a los átomos aislados, sino que a un flujo macroscópico de la sustancia. Las traslaciones macroscópicas de la sustancia son el resultado de un enorme número de traslaciones pequeñas de átomos aislados. La fuerza motriz de la difusión es el gradiente del potencial químico $d\mu/dx$, el cual puede ser causado por diferentes motivos. Por ejemplo en los tratamientos termoquímicos el gradiente de potencial químico esta predeterminado por el gradiente de concentración.

Las vibraciones térmicas que tienen lugar en solidos permiten que algunos átomos se muevan. La difusión de los átomos en metales y aleaciones es particularmente importante si consideramos el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos; como ejemplo se pueden citar la formación de núcleos y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frio y la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida.

La capacidad de los átomos para difundirse aumenta con la temperatura, Figura 5, ya que los átomos aumentan su energía térmica, esto es expresado mediante la ecuación de Arrhenius.

$$D = D_0 * \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde:

D_0 = Factor de frecuencia (cm^2/seg)

R = Constante de los gases ideales (cal/mol K)

T = Temperatura absoluta (K)

Q = Energía de Activación (cal/mol)

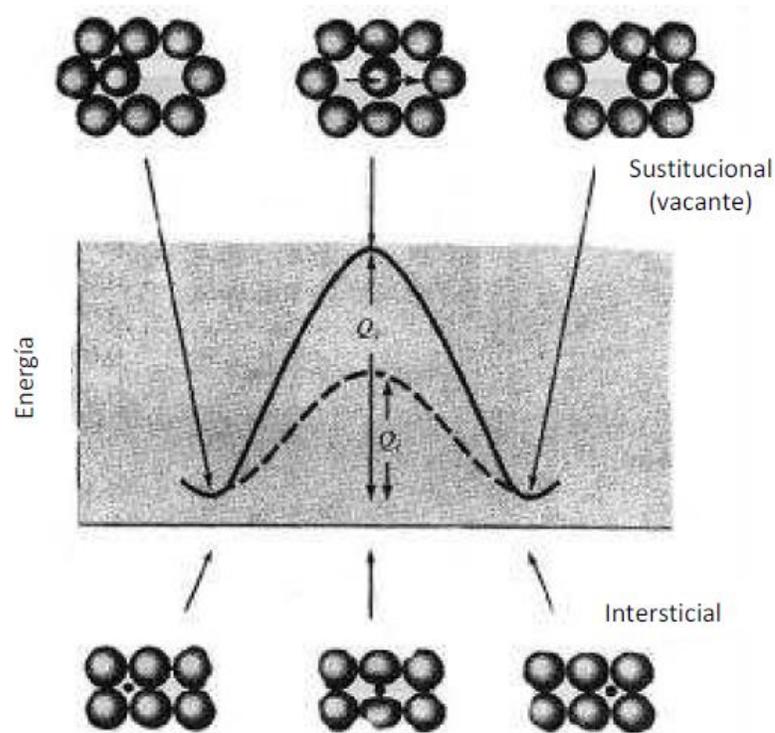


Figura. 5 Energía de activación para la difusión. Se requiere de una energía alta para hacer pasar los átomos entre otros durante la difusión

Esta ecuación se deduce a partir de un análisis sobre la probabilidad de que los átomos tengan energía adicional Q necesaria para moverse. La razón de movimiento está relacionada con el número de átomos que se mueven.

Un átomo que difunde debe moverse entre los átomos circulantes para llegar a su nuevo sitio. Para que esto ocurra, deberá proporcionársele energía, como se ve de una manera esquemática en la difusión por vacancias e intersticial (Figura 6 y 7).

5.3.1 Mecanismo de Difusión.

Para describir el proceso de difusión en un cuerpo cristalino (de metal) hay muchas interpretaciones del mecanismo de difusión, en este trabajo se va a abordar los mecanismos que estén relacionados.

5.3.1.1 Difusión por vacancias.

En toda red cristalina, sobre todo a temperaturas elevadas, hay vacancias (huecos). Las vacancias brindan la posibilidad de que la difusión se produzca por la movilidad entre un átomo y una vacancia (Fig. 6). El paso de los átomos se efectúa en dirección contraria a la del movimiento de las vacancias. El mecanismo de vacancias se realiza durante la auto difusión y la formación de soluciones solidas de sustitución.

El mecanismo de difusión por vacancias se ve confirmado, de modo conveniente, por el efecto Kirkendall [16]. Las frecuencias de intercambio de los átomos de diversas clases con las vacancias pueden ser diferentes.

Muchos procesos termoquímicos están condicionados por la difusión de elementos tales como Al, Sr, Cr, Si, Au, Cu etc., que forman solución solida de sustitución con el elemento base. En la capa de difusión a veces aparece la porosidad, la cual en algunos casos se puede explicar por el efecto Kirkendall: el átomo más rápido deja vacancias que no llena el átomo más lento. Se usan pares difusores para determinar el coeficiente de interdifusión mediante el procedimiento del experimento de Kirkendall.

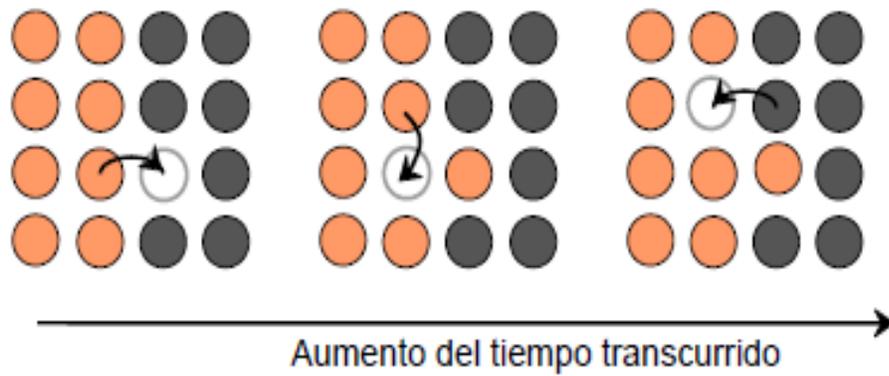


Figura. 6 Difusión por vacancias.

5.3.1.2 Difusión intersticial

Cuando en la estructura cristalina está presente un pequeño átomo pasará de un sitio intersticial a otro. Para este mecanismo no es necesario que existan vacantes, ya que el número de sitios intersticiales es mucho mayor que el de vacantes. Se espera que la difusión intersticial sea rápida.



Figura. 7 Difusión intersticial.

5.3.2 Primera Ley de Fick

La descripción matemática de la difusión está basada en las suposiciones expresadas por Fick en el año 1885, él escribió las ecuaciones principales de la difusión, considerando la penetración de la sustancia difundidora en la matriz de una manera análoga a cuando en un cuerpo hay conducción de calor. La primera ley de Fick, obtenida para la difusión estacionaria, cuando la concentración del elemento difundidor no depende del tiempo, tiene la forma:

$$I = D \left(\frac{\delta C}{\delta X} \right) \quad \text{Ecuación 2.}$$

La primera ley demuestra que el flujo de la sustancia durante la difusión estacionaria es proporcional al gradiente de concentración y está dirigido hacia la disminución de la concentración.

El coeficiente de proporcionalidad, se denomina constante de difusión o difusividad y caracteriza la velocidad de difusión. Este depende de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia difundidora y de la matriz (Ecuación 1)

5.3.3 Tiempo de difusión.

La difusión requiere tiempo; las unidades para el flujo son átomos/cm²*s. Si un gran número de átomos debe difundir para producir una estructura uniforme, pudiera requerirse periodos grandes, incluso a temperaturas altas. Puede reducirse el tiempo para los tratamientos térmicos mediante temperaturas más altas o haciendo que las distancias de difusión (relacionadas con Δx) sean lo más pequeñas posibles [17].

5.3.4 Perfil de concentración (Segunda ley de Fick).

La segunda ley de Fick, que describe el estado dinámico de la difusión de átomos, es la ecuación diferencial, tal como se muestra en la ecuación 3:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) \quad \text{Ecuación 3.}$$

Cuya solución depende de las condiciones límites para una situación en particular. Para las condiciones de:

- Concentración uniforme [$C = C_o ; x > t = 0$]
- Concentración en la interfase entre óxido y superficie constante.

$$[C = C_s ; x = X ; t > 0]$$

- La composición del centro de la muestra es invariante; son condiciones de solido semi infinito.

La solución se expresa en la Ecuación 4.

Dos suposiciones que se cumplen en una gran parte de los casos son:

- El coeficiente de difusión no varía con respecto al tiempo ni la concentración.
- El aporte de la difusión en el borde de grano es despreciable.

$$\frac{C_o - C_x}{C_o - C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde:

C_s = Concentración constante de los átomos a difundir en la superficie del material.

C_o = Concentración invariante en el centro de la pieza.

C_x = Concentración en difusión en una posición x por debajo de la superficie después de un tiempo t .

Estas concentraciones se ilustran en la figura 8.

El modelo se usa para penetración o pérdida de átomos en la superficie como es el caso de este trabajo

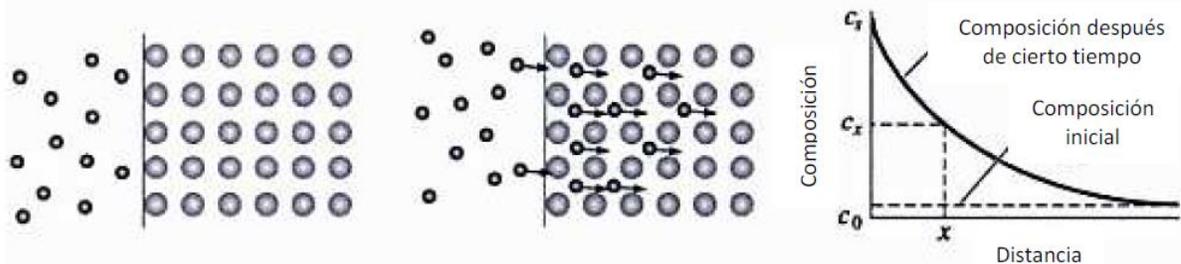


Figura. 8 Difusión de átomos en la superficie de un material, ilustrando el uso de la segunda ley de Fick

5.3.5 Interdifusión Au-Cu y metodología para obtener el coeficiente de difusión.

Estudios de la interdifusión en aleaciones binarias Oro-Cobre han sido reportados desde el año de 1940[16]. Bruni y Meneghini [17] publicaron datos de la formación de soluciones sólidas en aleaciones Cobre-Oro y calcularon los coeficientes de interdifusión. Thompson y Dewey [18] llegaron a medir los coeficientes de interdifusión en condiciones de 650°C y 70 horas de permanencia en un horno. Jost [19] llegó a medir la velocidad de interdifusión ocurrida en un alambre de cobre bañado en oro en un rango de temperaturas de 301-616°C y encontrando como resultado la siguiente ecuación 5:

$$D = 1.06E - 03 * \exp\left(-27.4 \frac{kcalmol^{-1}}{RT}\right) cm^2/s \quad \text{Ecuación 5.}$$

De igual forma, Jost [20] logro medir la velocidad de interdifusión ocurrida en aleaciones Oro-Cobre con una composición de 25.6% Oro, además de ocupar Oro puro en un rango de temperatura de 443-740 °C y encontró como resultado la siguiente ecuación 6:

$$D = -5.8E - 4 * \exp\left(-27.4 \frac{kcalmol^{-1}}{RT}\right) cm2/s \quad \text{Ecuación 6.}$$

Tanaka y Matano [21,22] midieron velocidades de interdifusión en aleaciones Cobre-Oro utilizando técnicas de Rayos X y resistencias eléctricas, siendo reportadas para intervalos de temperatura de 400-950°C, estas aleaciones reportan un porcentaje de oro de un 10% . Jost en su libro [23], menciona que las aleaciones utilizadas por Matano contenían 2.4 a 3.5 % de oro. Todos estos resultados pueden resumirse en la siguiente expresión, ecuación 7:

$$D = 6.8E - 6 * \exp\left(-22.5 \frac{kcalmol^{-1}}{RT}\right) cm2/s \quad \text{Ecuación 7.}$$

Du Mond y Youtz [24] reportaron coeficientes de interdifusión ocurriendo a una velocidad de 53-10 cm²/s a temperatura ambiente entre cobre fino y depósitos de vapor de oro.

Mooradian y Norton examinaron la interdifusión que existía en rangos de temperatura de 150-500°C entre electro depósitos alternos de cobre y oro pero no calcularon los coeficientes de interdifusión.

En años más recientes, el interés en los coeficientes de interdifusión de sistemas binarios ha sido seguido estudiado. Los coeficientes de interdifusión fueron medidos en función de la composición, todo esto se resume en la Figura 9 la cual muestra una serie de valores graficados, obtenidos por autores ya mencionados y por investigadores que siguieron estudiando los coeficientes de interdifusión de Oro-Cobre, en alguno casos se trata de aleaciones ternarias, sin embargo se tienen datos suficientes, los cuales fueron tratados estadísticamente, llevando a

cabo un gráfico muy útil pues ayuda a determinar el coeficiente de interdifusión que existe en los sistemas Oro-Cobre a diferentes composiciones de oro y a diferentes temperaturas.

En este trabajo se va a utilizar como herramienta el gráfico ya que será una referencia de inicio para poder obtener los perfiles de concentración en las muestras, así también va a ayudar observar que tan disperso está ese valor del coeficiente, ya que se va a realizar un método estadístico y por medio de algoritmos computacionales, para poder obtener el coeficiente de interdifusión más cercano a los resultados obtenidos. En el Apéndice C se hace una ejemplificación de cómo leer este gráfico.

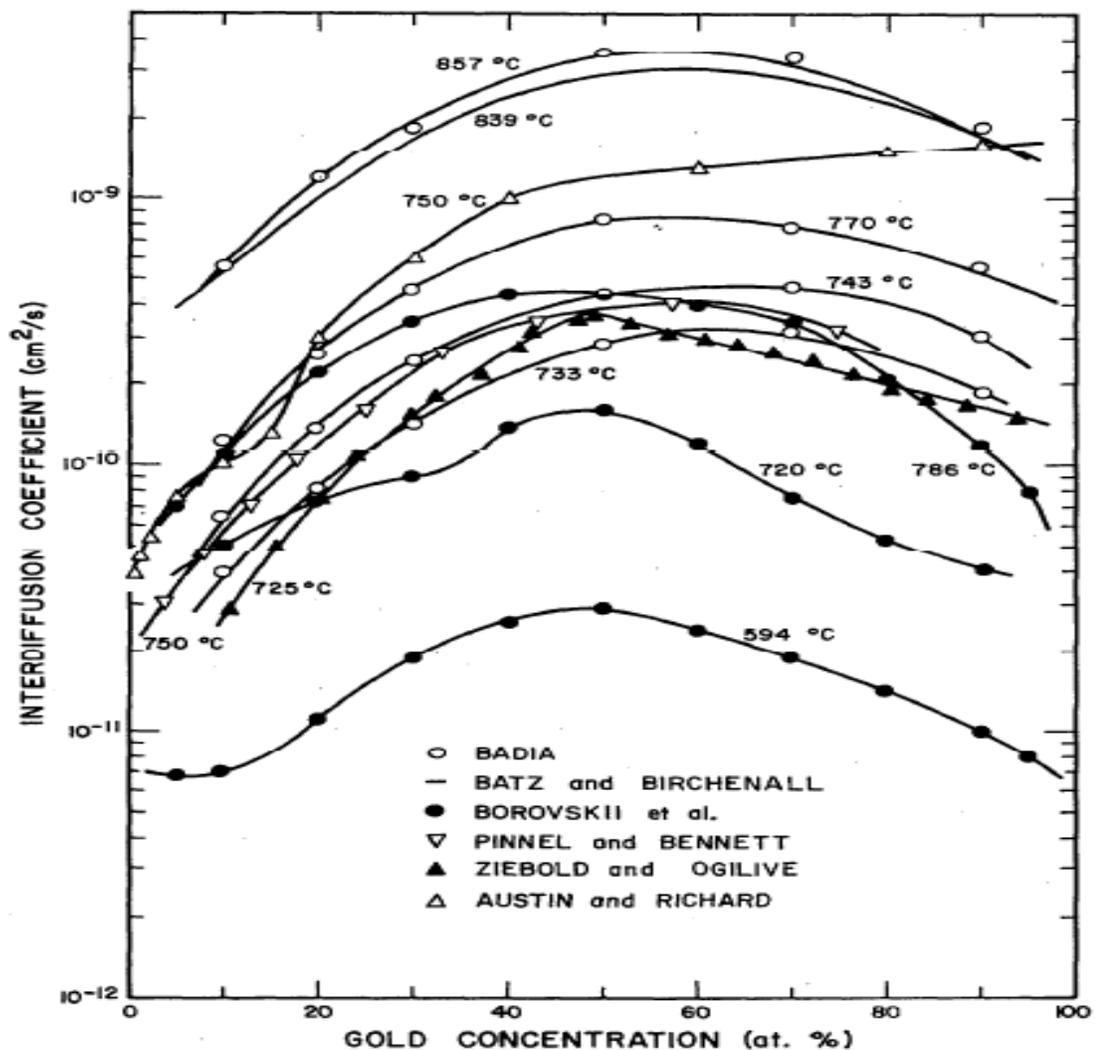


Figura. 9 Diagrama de Coeficientes de interdifusión vs %Atómico en Au a diferentes temperaturas

5.3.7. Programa Multidiflux.

Dayananda y Ram-Mohan publicaron, basados en los desarrollos antes presentados, el programa computacional Multidiflux versión 1.2, para el análisis de la difusión isotérmica multi componente 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 los componentes principales y de la interdifusividad, sobre intervalos de composición seleccionados a lo largo de la trayectoria de difusión. El cálculo de perfiles lo efectúa usando el método de diferencias finitas. Para más información checar Apéndice E.

5.4 Modelo de descarburación (N. Birks [25])

Con frecuencia, durante el calentamiento de los aceros a alta temperatura se modifica la composición de la capa periférica de las piezas introducidas dentro del horno de tratamiento térmico por acción de las atmósferas de los hornos.

Debido a la acción del oxígeno del aire o de gases oxidantes, se produce en los aceros la oxidación del hierro de las capas superficiales con formación de óxido de hierro, que envuelve todo el material y que, cuando se presenta en gran cantidad, se separa con relativa facilidad.

Este óxido origina importantes pérdidas de material y da lugar a irregularidades superficiales, que impiden el suministro de elementos con pequeñas tolerancias dimensionales.

La oxidación conduce a pérdidas irre recuperables de metal, a un empeoramiento del estado de las capas superficiales.

La descarburación es la pérdida de carbono en la superficie del acero debido a un calentamiento prolongado o al empleo de temperaturas de austenización

demasiado elevadas, que origina luego una difusión de carbono del interior al exterior, que tiende a reemplazar el carbono perdido. Al producirse la descarburación, el carbono se difunde de una región de gran concentración a otra de menor concentración. La intensidad de la descarburación depende de la presión parcial de los elementos carburantes de la atmosfera y de la presión parcial de carbono del acero. La descarburación disminuye la dureza, la resistencia al desgaste y a la fatiga.

El modelo de descarburación es amplio, para condiciones, isotérmicas y no isotérmicas y contempla también la oxidación a temperaturas menores de A1. El modelo combina características de oxidación a alta temperatura y de la teoría de difusión para asumir un mecanismo o modelo de descarburación para aceros de medio carbono. El objetivo es calcular con precisión la capa descarburada para poder minimizarla en los procesos térmicos a los que se somete el acero.

Se considera el acero calentado en fase austenita, arriba de A1, en donde el acero se oxida y descarbura simultáneamente. El modelo usado para representar lo que sucede se ilustra en la Figura 10, la superficie del acero se oxida continuamente a alta temperatura para formar una escama de óxido, el carbón forma CO y CO₂, gaseosos, que escapan a la atmósfera. Se asume que la escama formada en la superficie es permeable a los gases que escapan a la atmósfera. El contenido de C en la superficie escama/metal se asume en equilibrio con el potencial de oxígeno en la escama, que correspondería al equilibrio hierro-wustita. El perfil de la concentración de C varía desde la baja concentración en la superficie hasta el contenido original dentro del acero.

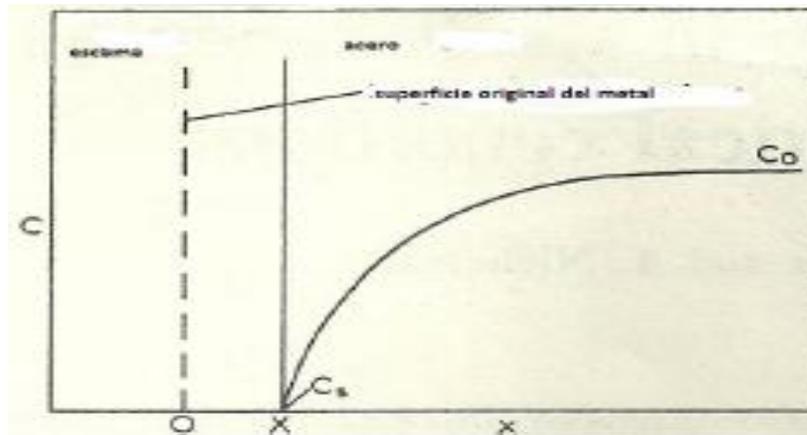


Figura. 10 Perfil de concentración con oxidación.

La descarburación no se extiende al centro de la pieza, ya que son condiciones de sólido semi infinito, además se asume que el coeficiente de difusión no varía con la concentración y que el aporte de la difusión en borde de grano es despreciable.

Considerando la capa de óxido es necesario modificar las condiciones a la frontera.

Condiciones a la frontera

$$C = C_0 \quad ; \quad x = \infty$$

$$C = C_s \quad ; \quad x = X$$

$$C = A + B * \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_0 = A + B * \operatorname{erf}(\infty) \rightarrow C_0 = A + B \rightarrow A = C_0 - B$$

$$A = C_0 - B$$

$$C_s = A + B * \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow C_s = C_0 - B + B * \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_s - C_0 = -B + B * \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow C_0 - C_s = B \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)$$

$$B = \frac{C_o - C_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)}$$

Sustituyendo

$$C = C_o - \frac{C_o - C_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)} + \frac{C_o - C_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)} * \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C - C_o = \left(\frac{C_o - C_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)} * \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \right)$$

$$C_o - C = \frac{C_o - C_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)} * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Donde $Kc = \frac{x^2}{2t} \rightarrow X = (Kc * 2t)^2$

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{Kc}{2D}\right)^{0.5}}$$

Ecuación 8. Descarburación de Birks

Esta ecuación 8 de descarburación, es aplicable en este proyecto ya que en un trabajo anterior a este [25] se demostró que ignorando la constante de oxidación, la ecuación presenta valores aproximados a las concentraciones obtenidas experimentalmente debido a que en esta aleación se tiene un metal menos noble (Cu) que se oxida (como lo hace el carbono en el acero) y es del tipo monofásica (como lo es el acero en fase austenita), como se muestra en el diagrama de fases en la figura 4 el cual presenta solubilidad sólida total en la composición que se maneja (Cu-%12Au); se utiliza la ecuación 8 para poder obtener los perfiles de concentraciones.

Además en este trabajo se obtiene la constante de oxidación a 750°C y 850°C, así también se determina el rol de los óxidos que se producen en la superficie.

5.5 Oxidación.

La oxidación involucra la interacción entre el metal y el oxígeno (u otro gas) presente en el ambiente. En algunos casos la oxidación es particularmente afectada por las características estructurales del metal o aleación.

El empobrecimiento superficial del Cu por oxidación, que da lugar al enriquecimiento superficial de Au, cuando el material se lleva a una temperatura para calentar la aleación al aire, es similar al proceso de descarburación en un acero. En esencia es un proceso de oxidación a alta temperatura y de difusión en el estado sólido.

En la oxidación a alta temperatura, los óxidos son componentes no estequiométricos y semiconductores, estos semiconductores pueden ser: tipo-p, el cual puede tener vacancias en su red metálica o un exceso de aniones en posiciones intersticiales. Tipo-n, el cual puede tener un exceso de iones metálicos contenidos intersticialmente, o vacancias en la red.

Cuando una aleación Cu-Au se lleva a alta temperatura, el cobre se oxida para producir óxido de cobre; la capa de óxido de cobre queda usualmente adherida a

la superficie. El Cu en la superficie estará en equilibrio con el potencial de oxígeno de la capa de óxido de cobre a esa temperatura.

La oxidación del Cu ha sido estudiada ampliamente y reportada en la literatura. Para una oxidación entre 350°C y 1050°C en presiones de oxígeno al ambiente, se forma una capa de Cu₂O y, en condiciones favorables, se forma también el CuO.

Se reporta que a rangos altos de temperatura (800°C-1000°C) el Cu₂O crece predominantemente; se considera que la difusión del Cu y / o el oxígeno a través de la red cristalina del óxido es el paso determinante en su velocidad de formación.

A rangos intermedios (500°C- 800°C) se considera que el Cu₂O sigue predominando y entra una contribución de difusión en borde de grano además de la de la red. También se reportan estudios de cinética donde se muestra que la constante de oxidación se ve influenciada por la pureza del Cu

La oxidación de aleaciones es un poco más compleja debido a los aleantes y la afinidad que estos tengan con el oxígeno, los tipos de óxidos, las difusividades en los óxidos, etc.

En la clasificación que se maneja para el análisis de la oxidación de aleaciones Cu-Au esta es considerada en el grupo de elemento con aleante noble.

Este grupo incluye elementos como Au, Ag, Pt que no forman óxidos estables en condiciones normales, con elementos como Cu, Ni, Co, etc., que forman óxidos estables. Un ejemplo estudiado ampliamente es el de la aleación Pt-Ni, el cual sufre un proceso similar al de las aleaciones Cu-Au.

En la aleación Pt-Ni se conoce la baja solubilidad del oxígeno en el Pt y una energía libre de formación de NiO negativa. Al estar exponiéndose la aleación a la atmósfera oxidante, el óxido se forma en la superficie y hay una migración de Ni para formar el NiO. El Pt no forma óxido e inevitablemente se concentrará en la

intercambiará óxido-metal, en donde el Ni quedará empobrecido. En la Figura 11 se muestra el esquema

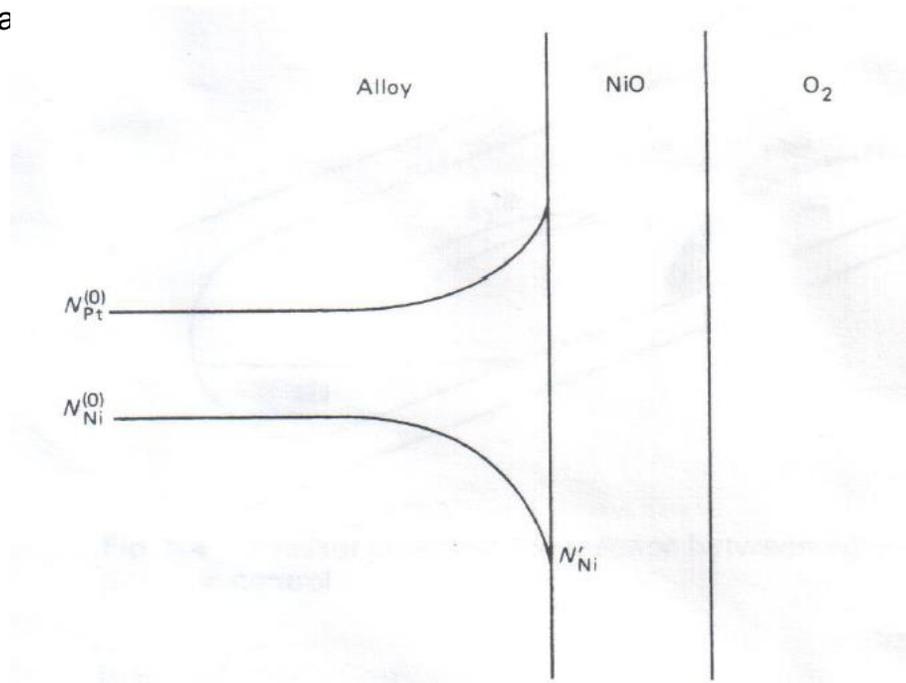


Figura. 11 Perfiles de concentración en aleaciones Pt-Ni

5.5.1 Cinética de Oxidación.

Cuando un metal es atacado por el oxígeno (u otro gas reactivo), el producto de la reacción es el óxido del metal que, si no llega a ser volátil, cubrirá con una capa la superficie del metal y esta capa puede ser protectora o no protectora. Una capa no protectora no detendrá el acceso continuo de oxígeno al metal; aunque la rapidez de crecimiento de la capa de óxido dependerá fuertemente de las propiedades del metal y del óxido formado así como de la temperatura a la cual se encuentran expuestos.

Un método generalmente usado para conocer el mecanismo de oxidación es determinando la rapidez de incremento de peso a diferentes temperaturas, ya que a medida que la oxidación procede, la capa de óxido aumenta su espesor y la cantidad de metal disminuye. Así es como puede calcularse fácilmente el incremento de la profundidad del óxido con el tiempo a causa de la oxidación.

La formación y crecimiento del óxido varía con la temperatura y el tiempo de exposición al gas o gases reactivos, como se representa en la figura 12 dependiendo de esos parámetros se pueden observar cuatro tipos de comportamiento cinético: (1) parabólico, (2) logarítmico, (3) lineal y (4) cúbico.

Estas leyes cinéticas básicas han sido utilizadas para describir la rapidez de oxidación en metales puros, pero es importante considerar que en la práctica los problemas de oxidación generalmente involucran aleaciones aunque el crecimiento de capa de óxido complica los mecanismos de oxidación. Estos comportamientos cinéticos se observan también en las aleaciones aunque estas leyes están basadas en modelos de oxidación simples.

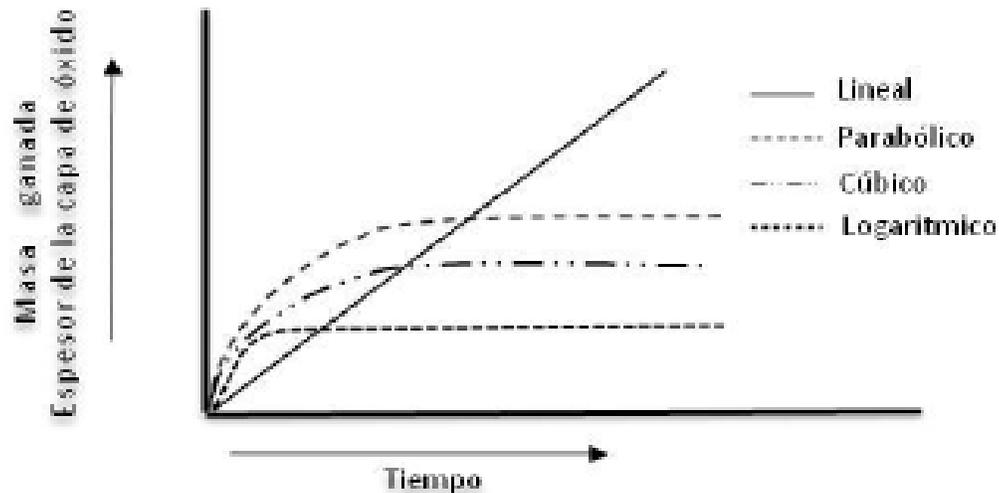


Figura. 12 Gráfico de los tipos de modelos de cinética de oxidación

Cuando se trata de una aleación binaria, se debe entender que los componentes de esta tienen diferentes afinidades por el oxígeno y por lo tanto no difunden con la misma velocidad y cantidad en el óxido, entonces las composiciones de la aleación y de la capa de óxido cambiarán de forma compleja con el tiempo.

Puede suceder que, si el oxígeno difunde dentro de la aleación se obtienen como producto, la precipitación del óxido del metal menos noble como un óxido interno.

En general se acepta que la oxidación en aleaciones binarias se puede presentar en tres etapas; como puede verse en la Figura 13: en la etapa I se tiene el periodo de transición, donde la relación de cationes en el óxido es aproximadamente la misma que en la aleación. Para la etapa II: estado estable, la morfología y composición del óxido están determinados por la termodinámica y difusión del sistema aleación – óxido. Finalmente la etapa III es iniciada por factores mecánicos ya que eventualmente la capa contiene los elementos aleantes en la misma proporción que la aleación [26].

La rapidez de oxidación es guiada por el transporte de una o más especies a través de una específica capa en el óxido formado y en algunas aleaciones, como consecuencia se tiene que la rapidez de oxidación puede acercarse a la ley parabólica.

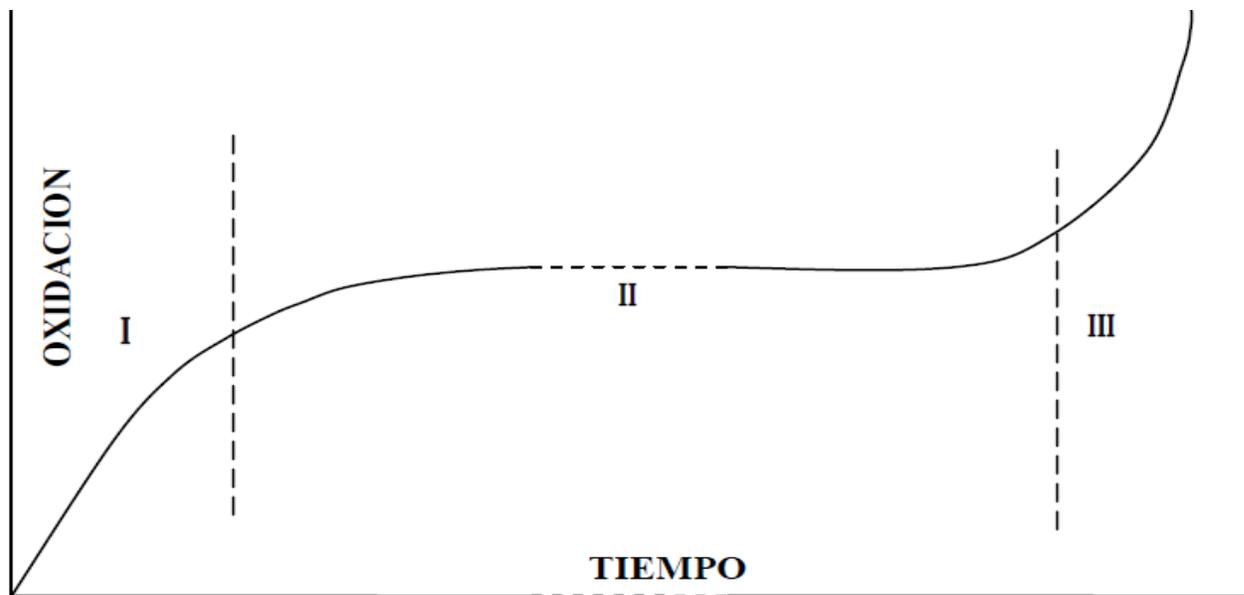


Figura. 13 Proceso de difusión durante la oxidación de una aleación binaria

Para la obtención de la constante de oxidación, se realiza un estudio por análisis térmico, el cual consiste, en someter la aleación a una termo balanza, la cual está en una atmosfera controlada, se introduce una pieza apropiada una temperatura deseada, en un tiempo determinado, para el cálculo de la constante de oxidación.

5.6. Difracción de Rayos X.

Para que se difracten los rayos X se debe de cumplir la ley de Bragg, expresión formulada en 1913, la cual establece que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción, y que la diferencia de camino óptico recorrido por el haz incidente y el haz difractado es igual al número entero de longitud de onda:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 9. Ley de Bragg}$$

Como existen diferentes planos se debe lograr cumplir la ley de Bragg para toda la familia de planos y solo aquellos dispersados darán lugar a rayos difractados. Fig. 14.

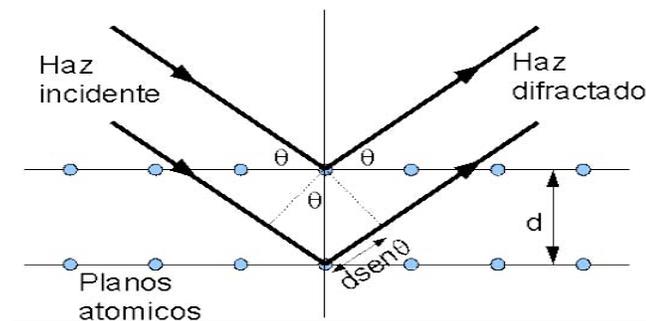


Figura. 14 Esquema de difracción de rayos X.

Según el estado en el que se presenta el material bajo estudio, se puede generalmente diferenciar entre mono cristales y poli cristales.

Los estudios cristalográficos realizados con mono cristales han permitido el conocimiento de la distribución atómica en un gran número de materiales solidos cristalinos. Sin embargo, no siempre es posible obtener cristales que puedan ser estudiados con las técnicas cristalográficas convencionales de mono cristal, ya que en ocasiones el compuesto se resiste a dar cristales aceptables, por lo que se puede obtener información estructural solo a partir de difractogramas de materiales poli cristalinos [27].

En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente con partículas cristalinas en cualquier orientación. Aunque la mayoría de los cristales de la muestra no producen difracción, normalmente hay los suficientes cristales orientados correctamente para que la intensidad de la difracción sea lo bastante importante como para registrar la información de las reflexiones. De esta manera el patrón de difracción obtenido recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ), lo cual proporciona información acerca de la geometría de la celda elemental mientras que las posiciones atómicas se descifran a partir del análisis de las intensidades de los máximos de difracción.

Para este trabajo se utiliza la difracción de rayos X para poder determinar qué tipo de óxido es el que permanece estable al formarse la capa de óxido a una temperatura dada, en este caso se manejan las temperaturas de 750 °C y 850 °C.

Una vez que sea determinado el tipo de óxido u óxidos estables, esta información servirá para determinar el equilibrio en la superficie y la diferencia que pueda existir con la oxidación del cobre puro.

6 Metodología de trabajo.

En este capítulo se describe la metodología desarrollada en el presente trabajo, para poder obtener los datos necesarios para el cálculo de los perfiles de concentración y los de análisis de oxidación, que se utilizan para evaluar el modelo de descarburación con oxidación como el adecuado para el tratamiento del proceso de descuprización con oxidación y enriquecimiento de Oro.

6.1. Preparación de la muestra.

Es necesario fabricar la aleación con la cual se va a trabajar, es por ello que se utilizó Oro puro y Cobre 99.999%. Las cantidades para poder fabricar los 4 botones de aleación con los que se va a trabajar se muestran a continuación:

Botón 1	Peso (g)
Au	0.2222
Cu	1.6294

Botón 2	Peso (g)
Au	0.3720
Cu	2.7280

Botón 3	Peso (g)
Au	0.3903
Cu	2.8622

Botón 4	Peso (g)
Au	0.3836
Cu	2.8130

Todas ellas teniendo una composición de Au 12% y Cu 88% en peso.

Todos los botones recién salidos de fundición, tienen una estructura dendrítica tal como se puede observar en la Figura 15.

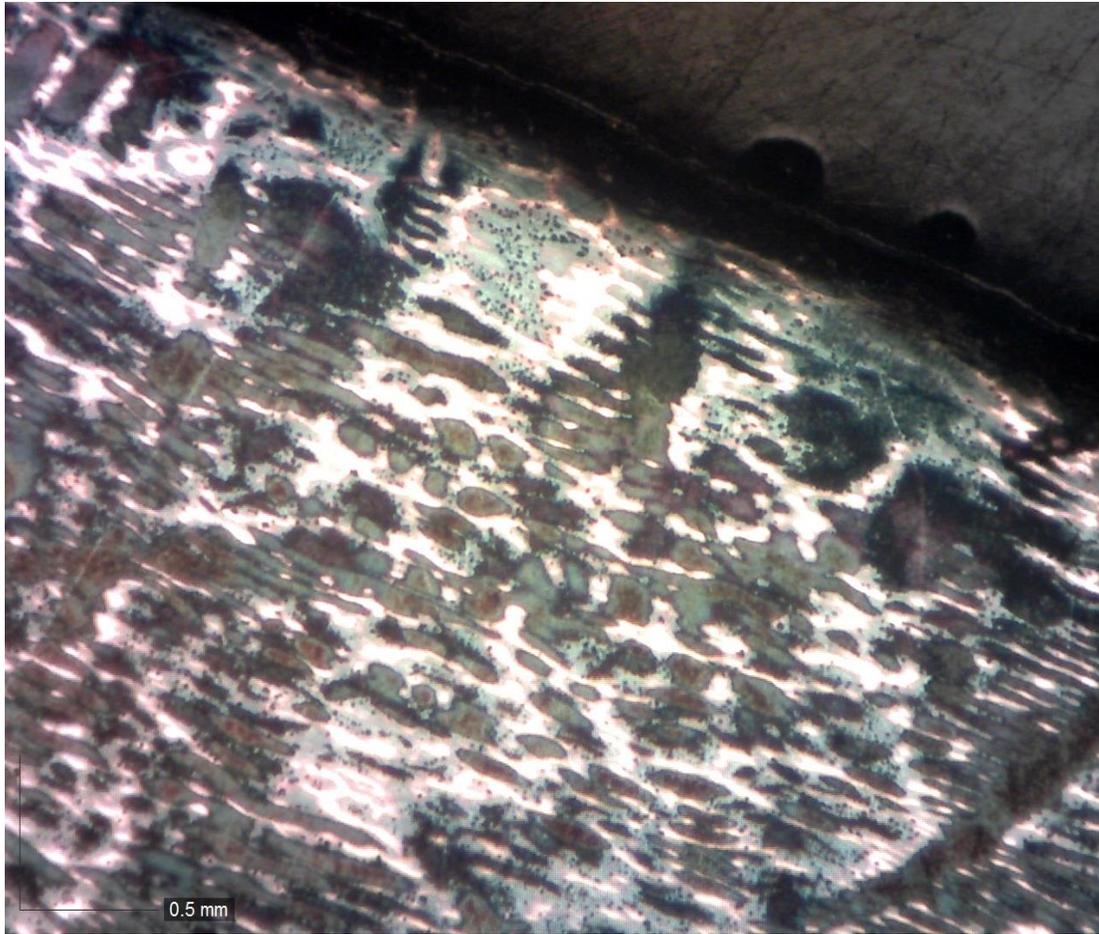


Figura. 15 Pieza de Fundición, estructura dendrítica deformada; esta pieza se martilló inmediatamente después de la fundición, Ataque: Dicromato de Potasio, tiempo 3 segundos. 100X.

Los botones son sometidos a martilleos, después de que estos hayan salidos del crisol donde se hizo la fusión, esto para poder inducir toda la fuerza motriz para que estas llegaran a formar estructuras completamente homogéneas. Tal como se muestra en la Figura 16, donde se logran resolver maclas de recristalización.

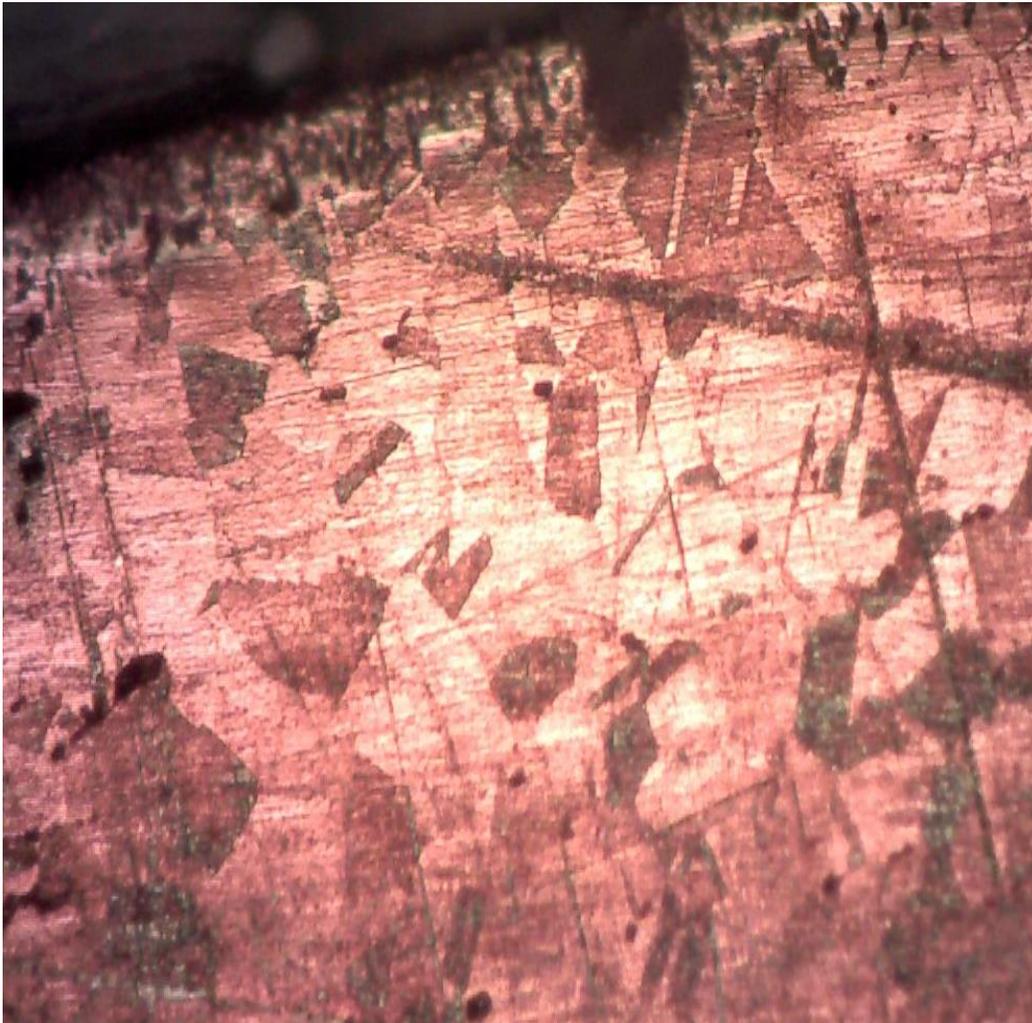


Figura. 16 Estructura de granos recristalizados después de haber sido deformados y en un tratamiento de oxidación de 4 horas. Ataque: Cianuro de Sodio 5 min + Agua oxigenada 30 seg. 100X.

Las botones de aleación, son cortadas en pequeños fragmentos de aproximadamente 1 cm^2 , estos son sometidos a diferentes tratamientos de oxidación en la mufla, como se muestra en la figura 17.

750°C	2 hrs	4 hrs	6 hrs	8 hrs
850°C	2 hrs	4 hrs	6 hrs	8 hrs

Figura. 17 Tabla de tiempos y temperaturas de tratamiento de oxidación

6.2 Constante de oxidación.

Se cortan, otras muestras de 1 cm², para someterlas a un estudio de termo gravimetría con el objeto de conocer la constante de oxidación a las 2 temperaturas de tratamiento. La Termo balanza usada es Ohaus MB 23, ahí se lleva a cabo un estudio de cinética de oxidación, el cual consiste en someter la muestra a la temperatura de trabajo, en este caso a las temperaturas de 750 °C y 850°C. Esto se realiza en condiciones controladas de oxidación constante a una muestra sólida metálica, con una rapidez de calentamiento de 10°C por minuto en un ciclo de 25° hasta los 750°C y 850°C respectivamente, todo esto en un ambiente controlado de aire y así permanecer por 3 horas para 750°C (al observar que la cinética de oxidación de la muestra puede determinarse a partir de una hora de calentamiento se decidió realizar el análisis de 850°C a un tiempo de 1 hora). De esta manera se recolectan los datos de ganancia de peso por el óxido y se construyen gráficos con los cuales se va a llegar a obtener las constantes de oxidación para su uso en la ecuación de descarburación de Birks (ecuación 8).

Las muestras tienen un área de aproximadamente 4 mm². esta área será requerida ya que la constante de oxidación esta reportada por área superficial de la muestra.

En la gráfica 18 se representan los datos que se obtienen de la termo balanza la cual indica cómo es que a medida que va pasando el tiempo se empieza a generar una capa de óxido mayor, teniendo una tendencia exponencial en los tiempos de 0 a 40 minutos, ya después de este tiempo empieza a tener una tendencia lineal donde ya la capa crece más lentamente.

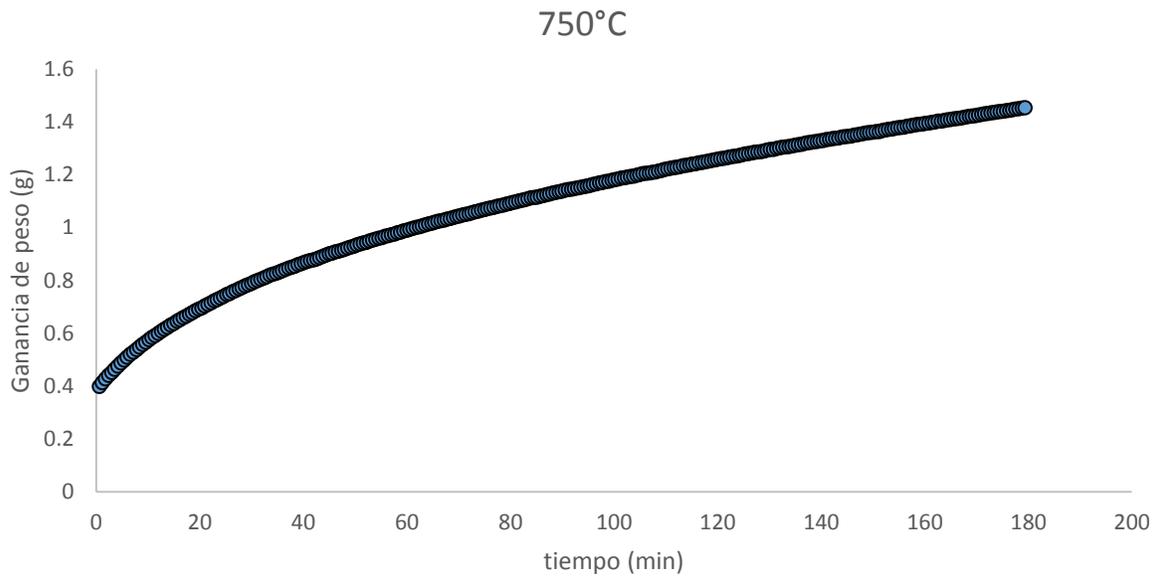


Figura. 18 Gráfico para obtener constante de oxidacion.750°C 3 hrs

Para poder calcular la constante de oxidación es necesario realizar un tratamiento matemático a todas los valores de ganancia de peso y después graficar: Es necesario linealizar lo más posible el gráfico, es por ello que se va a elevar la ganancia de peso sobre el área de la muestra al cuadrado, teniendo así una aproximación de una línea recta para poder determinar una pendiente de esta línea, con lo cual se obtiene la constante de oxidación. Esto se realiza para 750°C y 850°C.

A continuación se muestran las figuras 19 y 20 con los datos linealizados y con su respectiva ecuación para poder obtener la constante de oxidación.

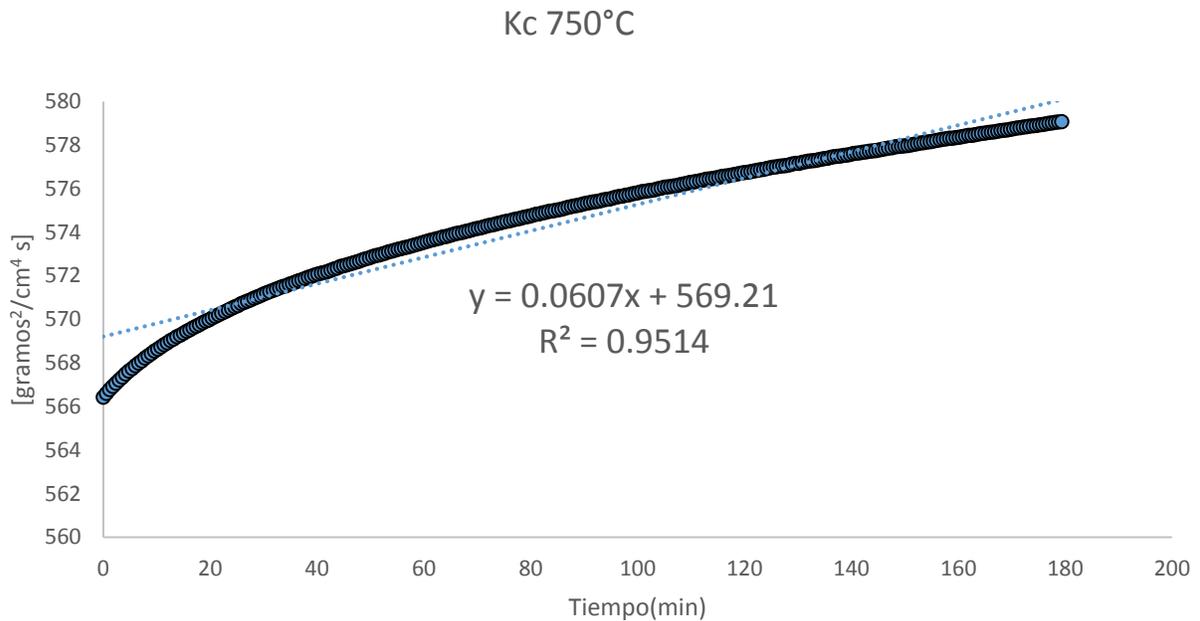


Figura. 19 Gráfico para obtener constante de oxidación. 750°C 3 horas.

La constante de oxidación para una temperatura de 750°C es igual a 6.07E-2 gr²/cm⁴s, esta constante en la que se utiliza para los cálculos de los perfiles de concentración de las muestras de 750°C. Este mismo tratamiento se realiza para obtener la constante de oxidación a 850 °C.

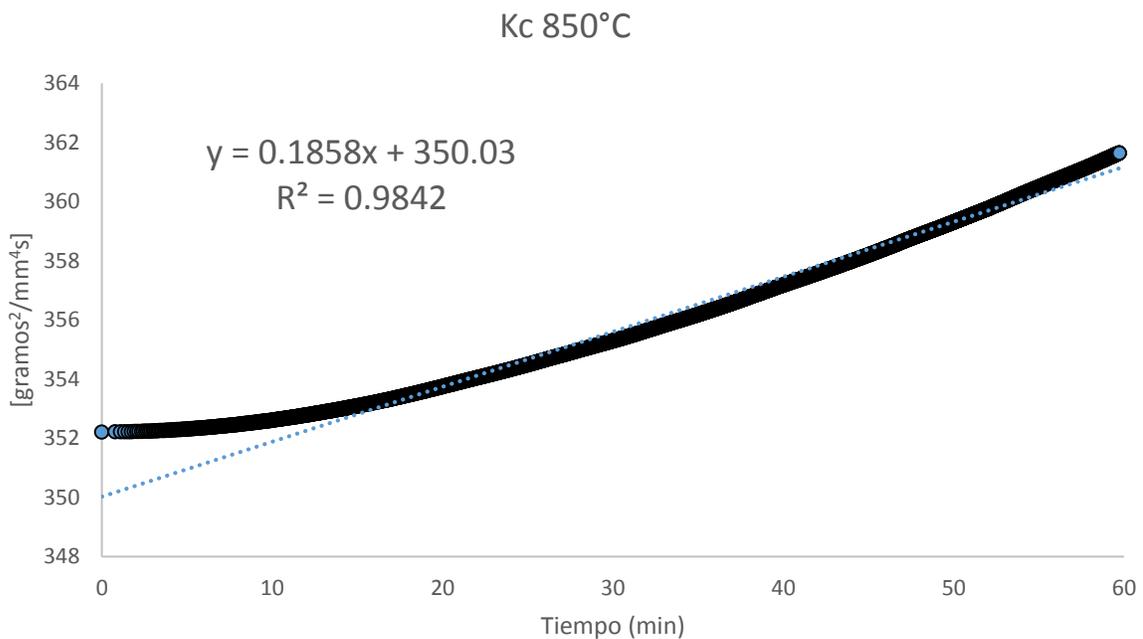


Figura. 20 Gráfico para obtener constante de oxidación. 850°C 1 hora.

En la figura 21 se muestran los valores de las constantes de oxidación y se observa que son valores muy pequeños.

Temperatura	Constante de oxidación [gr ² /cm ⁴ s]
750°C	6.07E-2
850°C	1.858E-1

Figura. 21 Valores de las constantes de oxidación a 750°C y 850°C.

6.3 Difracción de rayos X.

Se colectaron las escamas de óxidos formados a cada temperatura y las muestras obtenidas, de aproximadamente 100 mg, se llevaron al instituto de Geología y a la USAI para realizar un análisis de difracción de rayos X en una maquina PANalytical X-RAY modelo 2012, que realizan difracción por el método de polvos.

Este análisis da como resultado la caracterización del tipo de óxido u óxidos que llega(n) a formarse en la aleación Cu-12%Au a las temperaturas de 750°C y 850°C en la superficie, y permite saber que óxido es más estable a estas temperaturas. Este dato debería servir para evaluar la Cs (concentración superficial), del Cu en los cálculos teóricos, ya que es el óxido que permanece adherido en la superficie

Los difractogramas obtenidos se muestran en las figuras 22 y 23.

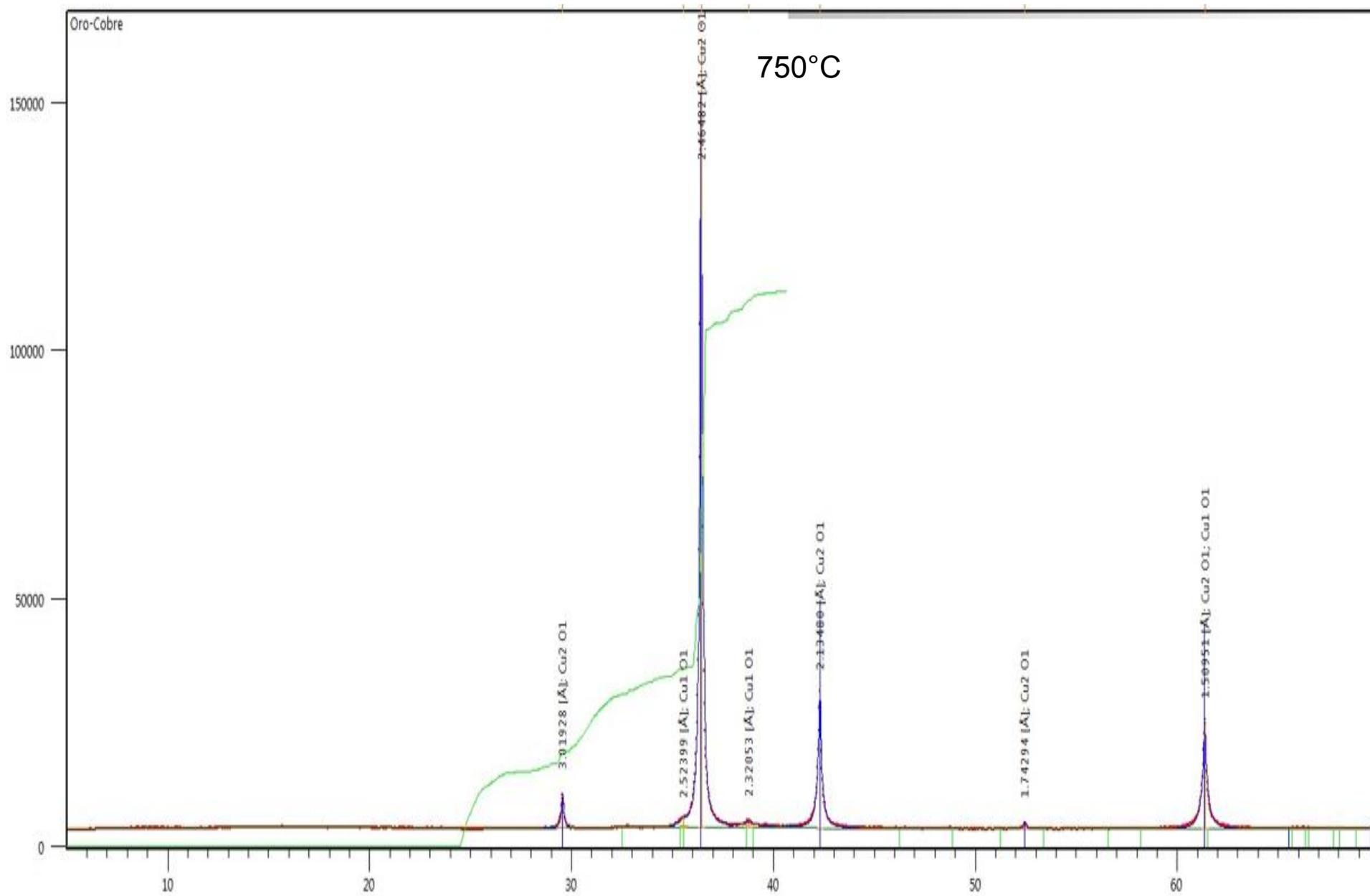


Figura. 22 Difractograma del óxido a 750°C.

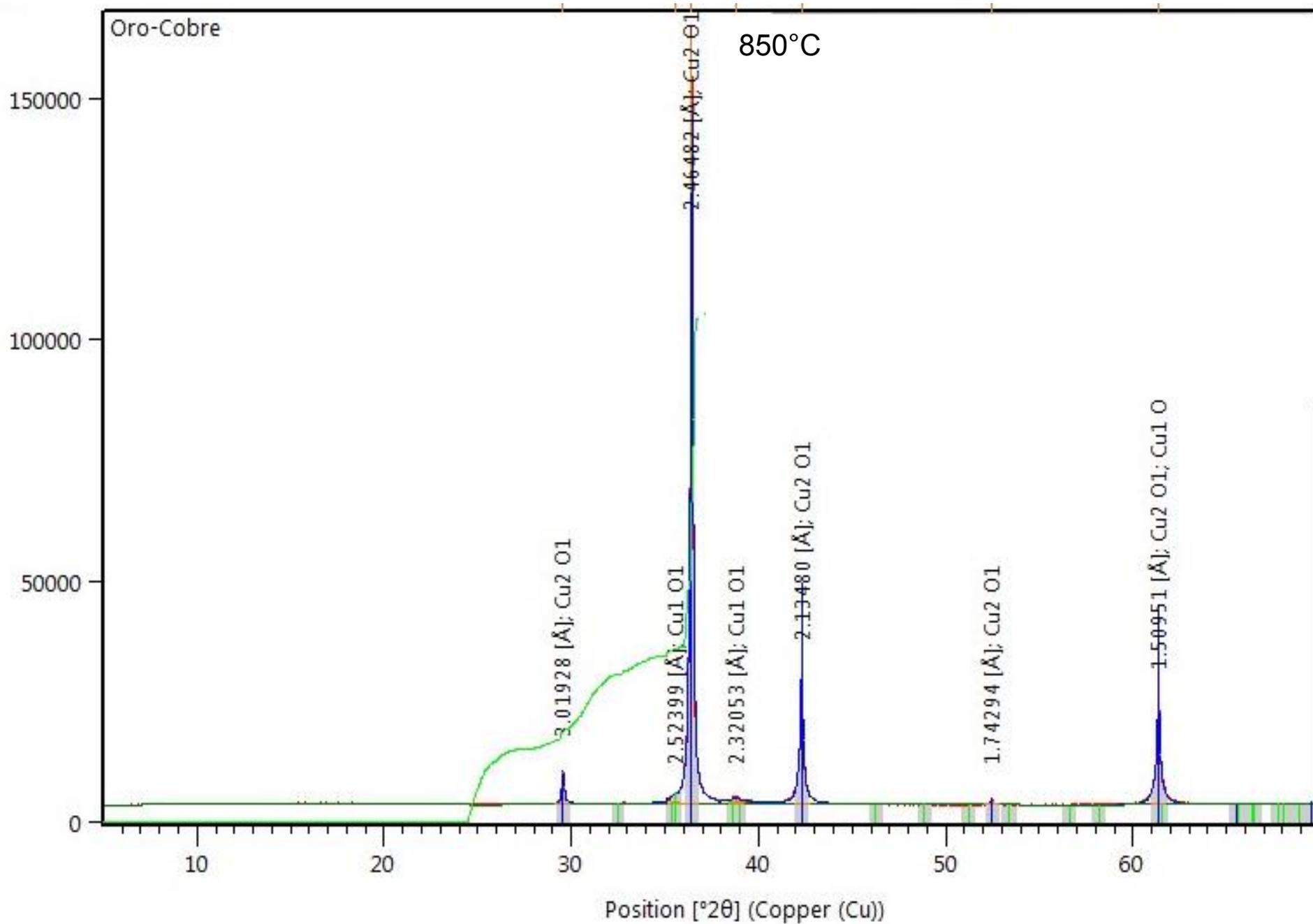


Figura. 23 Difractograma del óxido a 850°C.

En los dos análisis de difracción de rayos X a ciertas posiciones 2 Theta tanto de 750°C como de 850°C se encuentran las mismas distancias interplanares lo cual indica la presencia del mismo compuesto, en este caso el óxido, a continuación se muestra una tabla indicando el tipo de óxido según sea la posición 2 Theta.

Cu₂O

Angulo 2 Theta	Distancia [Å]
29	3.01928
36	2.46482
42	2.13480
52	1.74294

CuO

Angulo 2 Theta	Distancia [Å]
35	2.52399
39	2.32053

El estudio marca un porcentaje Cu₂O de un 90% mientras que un 10% de CuO a una temperatura de 750°C, de la misma forma se obtuvo un 95% en Cu₂O y un 5% de CuO a una temperatura de 850°C, lo cual concuerda con la literatura, ya que la cuprita (Cu₂O) es más estable a un rango de temperaturas de 350°C a 1050 °C. Sigue el mecanismo de oxidación de cinética parabólica, esto se puede demostrar con los gráficos de ganancia de peso, vs tiempo, figuras 19 y 20 en los cuales se observa cómo es que empieza a crecer de manera acelerada el óxido en toda la pieza hasta que este empieza a mantenerse en niveles constantes de crecimiento.

6.4. Preparación micro estructural.

Ya concluidos los tratamientos de oxidación en los diferentes tiempos a las diferentes temperaturas, es necesario templar la muestra para poder detener la difusión que se esté llevando a cabo en ella, para esto se sumergen en agua a temperatura ambiente, cada vez que estas son inmersas en el agua, liberan una cascara de óxido, la cual es característica según sea la temperatura. Las piezas ya secas, son montadas en resina, para su posterior preparación metalográfica.

La preparación metalográfica consiste en los siguientes pasos:

1) Pulido grueso:

Serie de lijas:

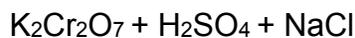
80 120 240 320 400 600 1000 1500 2000

2) Pulido fino:

- Paño grueso
- Paño fino

3) Ataque para poder observar la capa de dorado

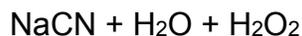
Solución de dicromato de potasio (2gr) + ácido sulfúrico [concentrado] (8ml) + cloruro de sodio [solución saturada] (4ml) + Agua (100ml)



Se ataca en un tiempo de 1 segundo, si se deja mucho tiempo la solución en la muestra esta llega a oscurecerse teniendo que repetir el pulido grueso a partir de la lija 600.

3.1) Ataque para observar los granos después de la homogenización y recristalización.

Solución de Cianuro de sodio (1 gr) en agua destilada (10ml) y agua oxigenada (30%).



El ataque se realiza con mucho cuidado debido a que esta solución es muy peligrosa para la salud, es por ello que es necesario utilizar guantes y mascarilla o de igual forma en una campana extractora.

Se somete la muestra en unas gotas de la solución de cianuro de sodio, teniendo en otro frasco agua oxigenada, la cual se aplicara por medio de frotar un algodón humedecido de agua oxigenada, de manera continua se debe frotar, para que así se puedan resaltar los granos de la muestra.

Las muestras son observadas en microscopia óptica (Olympus PMG 3) y electrónica (Jeol Modelo 5900 LV), con microanálisis Oxford Isis. El microanálisis es semicuantitativo, las imágenes están en modo de electrones retro dispersados (BSE).

7 Resultados y discusión.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido (Imágenes y perfiles de composición química), los datos de las constantes de oxidación y las constantes de oxidación y los resultados de Difracción de Rayos X, además de que se muestran los perfiles de composición obtenidos con diferentes coeficientes de difusión, los cuales fueron obtenidos mediante métodos teóricos (los reportados en la literatura), estadísticos y por medio del programa Multidiflux 1.2.

7.1. Microscopia electrónica de barrido.

En Microscopia Electrónica de Barrido se analizaron todas las muestras con los diferentes tratamientos de oxidación, teniendo así perfiles de concentración experimentalmente. En las figuras 24 a 30 se muestran las fotografías al MEB de las regiones donde se realizaron los microanálisis.

Muestras a 750°

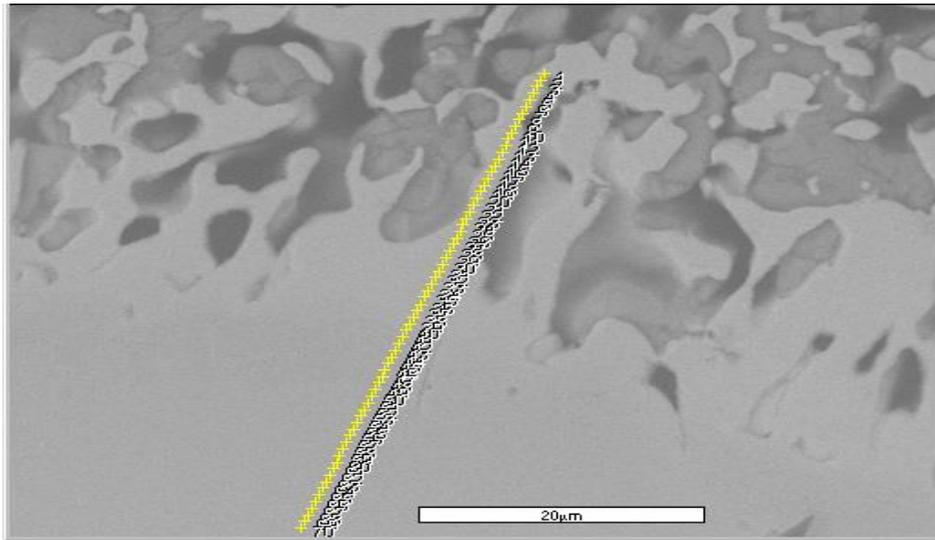


Figura. 24 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C.

Tiempo de permanencia en la mufla: 2 horas

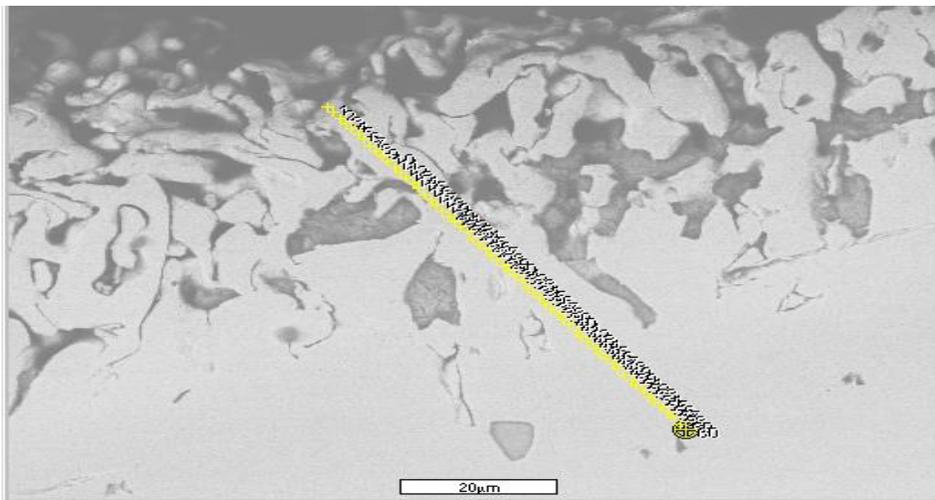


Figura. 25 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C.

Tiempo de permanencia en la mufla: 4 horas

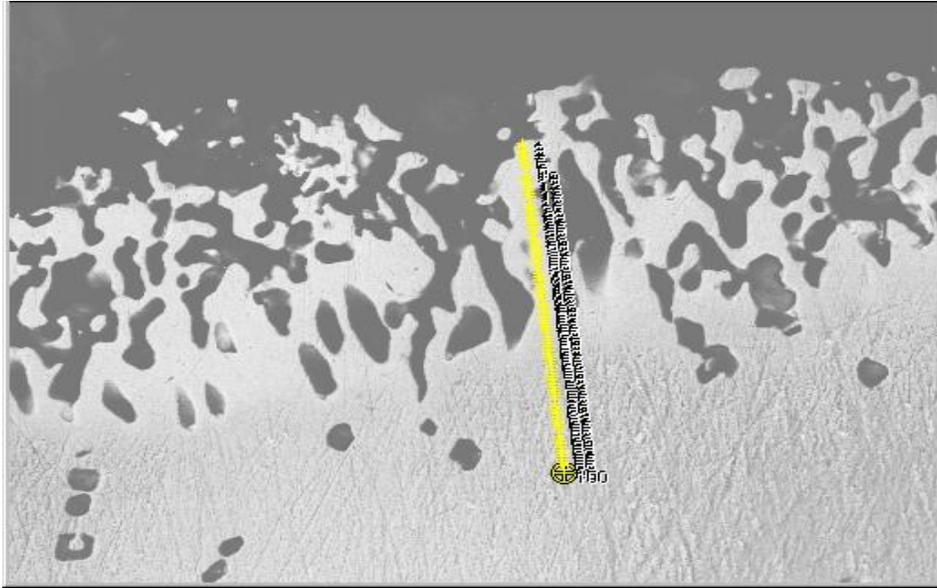


Figura. 26 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C.
Tiempo de permanencia en la mufla: 6 horas

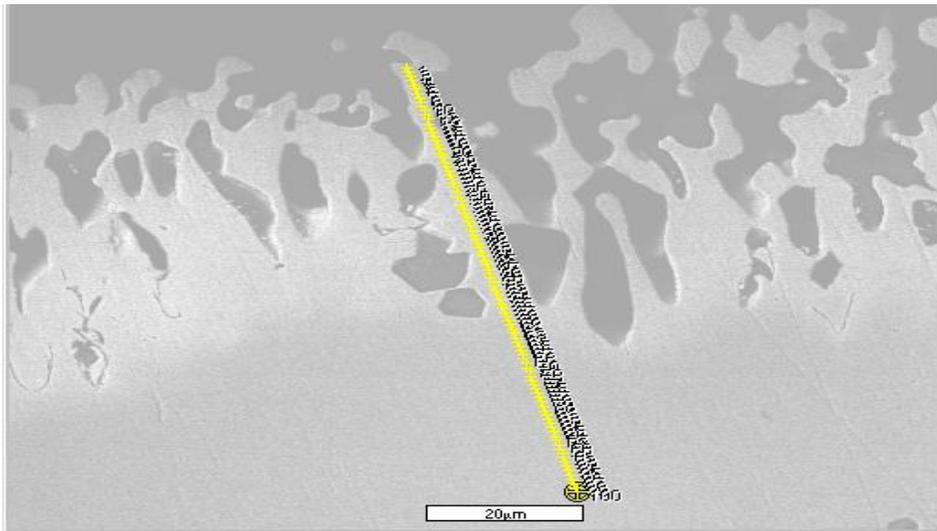


Figura. 27 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 750°C.
Tiempo de permanencia en la mufla: 8 horas

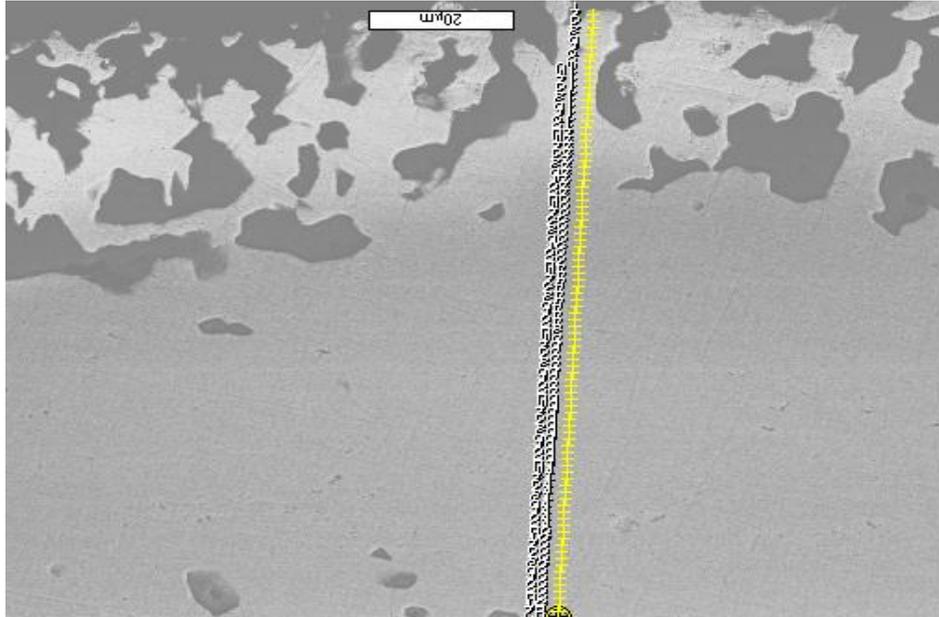


Figura. 28 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C.
Tiempo de permanencia en la mufla: 2 horas

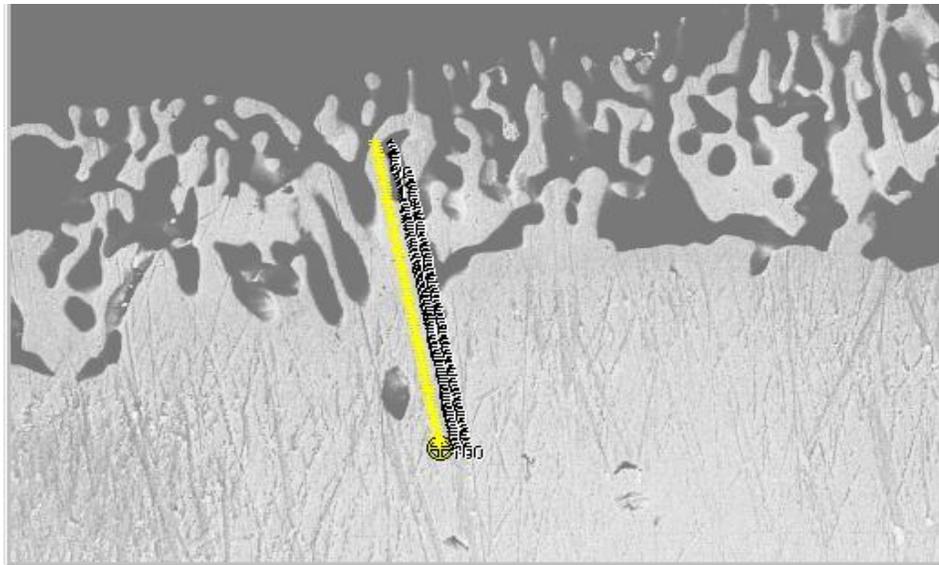


Figura. 29 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C.
Tiempo de permanencia en la mufla: 4 horas

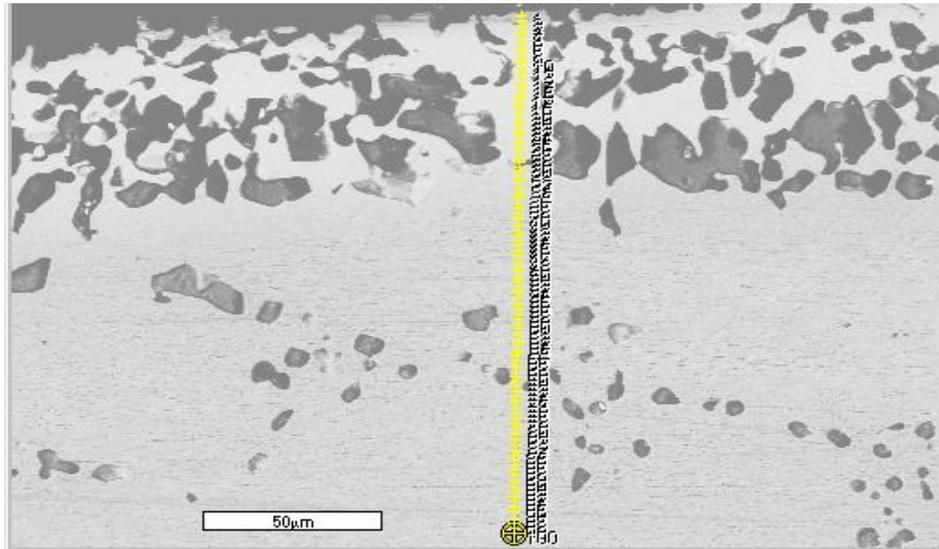


Figura. 30 Vista microscópica de: Muestra Cu-12%Au, 850°C.

Tiempo de permanencia en la mufla: 8 horas

Las imágenes fueron tomadas en la parte de la orilla de las piezas tanto de 750°C y 850°C, el análisis con MEB se realizó en aquellas zonas lo más libre de porosidades ya que éstas hacen que los análisis sean menos precisos, éstas son huecos las cuales contenían cobre, sin embargo éste difundió y se oxidó y dejó el poro, por lo que los valores de análisis realizados en estos poros son discontinuos (normalmente más bajos) en lo posible, el análisis se realiza en una línea recta perpendicular a la superficie para poder observar cómo es que la composición cambia al momento de acercarse al centro de la pieza; el porcentaje de oro disminuye al alejarse de la superficie, teniendo un enriquecimiento de oro en la superficie. En general se hacen 100 análisis puntuales, los cuales se realizan micra por micra, teniendo así 100 datos experimentales, estos son graficados a continuación, para después ser comparados con los diferentes perfiles que se van a obtener. Gracias a los electrones retro dispersados se llega a observar la capa dorada como un tono más brillante debido al mayor peso atómico del oro.

En las figuras 32 a 38, se muestran todos los perfiles experimentales tanto a 750 °C y a 850°C, estos datos son la base de este trabajo. En el Apéndice C se mostraran todos los puntos de análisis obtenidos mediante MEB. La forma de las

curvas composición vs tiempo es similar, aunque algunas tienen algunas curvaturas más pronunciadas, algunas son más continuas y otras tienen más variación en los puntos de análisis muy probablemente debido a la porosidad propia de la fundición.

Las curvas tienen una tendencia de mantener una concentración de oro constante a una distancia de 0.002 cm de la superficie, este valor de concentración es el valor de concentración superficial de las piezas, para su próximo uso en cálculos de los perfiles teóricos. La existencia de una mezcla de óxidos en la superficie impide tomar la concentración de uno u otro óxido reportada en difracción de rayos X, como valor de la concentración superficial, las capas de dorado medidas de manera visual (Figura 31), fueron calculadas a partir del cambio de tonalidad que se muestran en las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido. La concentración de estas se encuentran entre 8% y 12% Atómico. Las distancias a las que el dorado ocurre de forma aproximada aumentan con el tiempo.

Las concentraciones superficiales para las piezas de 750°C varían de 13% a 20% mientras que en las de 850°C son mayores de 22% a 34% lo cual era de esperarse de un proceso difusivo a mayor temperatura.

Las concentraciones iniciales son similares alrededor del 6% Atómico para las muestras de 750°C. Para las aleaciones de 850°C la variación va de 5% a 8% Atómico, lo anterior se debe a que cada pieza fue preparada individualmente por fundición, lo que resulta una oxidación y pérdida de material distinta.

La pieza de 6hrs, 850 °C fue eliminada por haberse extraviado.

	Tiempo(hrs)	Distancia(cm)	Concentración (%Atómico Au)	Cs[%Atómico]	Co[%Atómico]
750°C	2	0.004	8.12	13.51	6.98
	4	0.0013	10.91	19.46	6.6
	6	0.0045	11.57	18.45	6.17
	8	0.004285	7.83	13.29	6.23
850°C	2	0.002285	8.9	22.93	5.13
	4	0.002857	17.39	34.11	6.59
	6	-----	-----	-----	-----
	8	0.005	8.17	28.73	7.73

Figura. 31 Tablas de Concentraciones (Cs,Co) de todas las muestras.

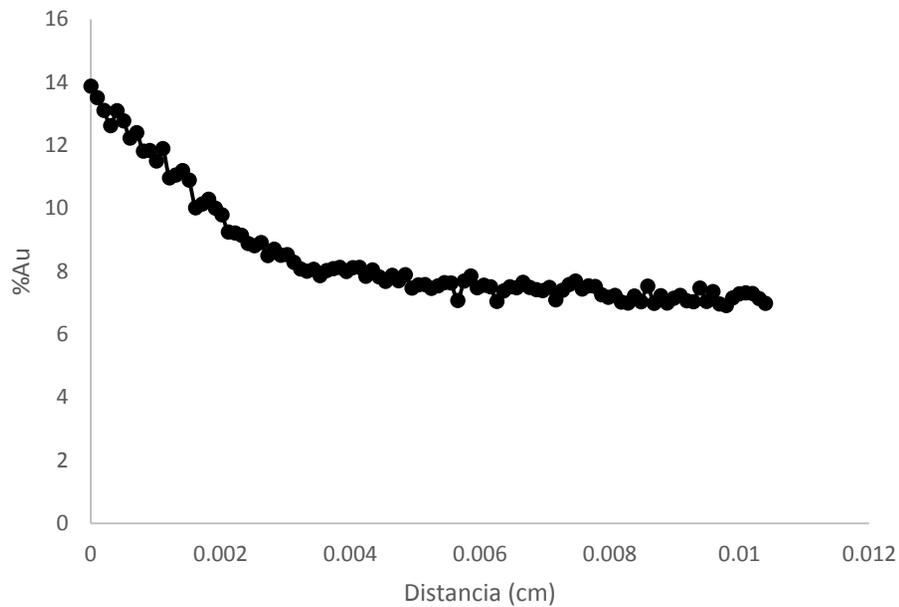


Figura. 32 Au Exp 2hrs 750°C

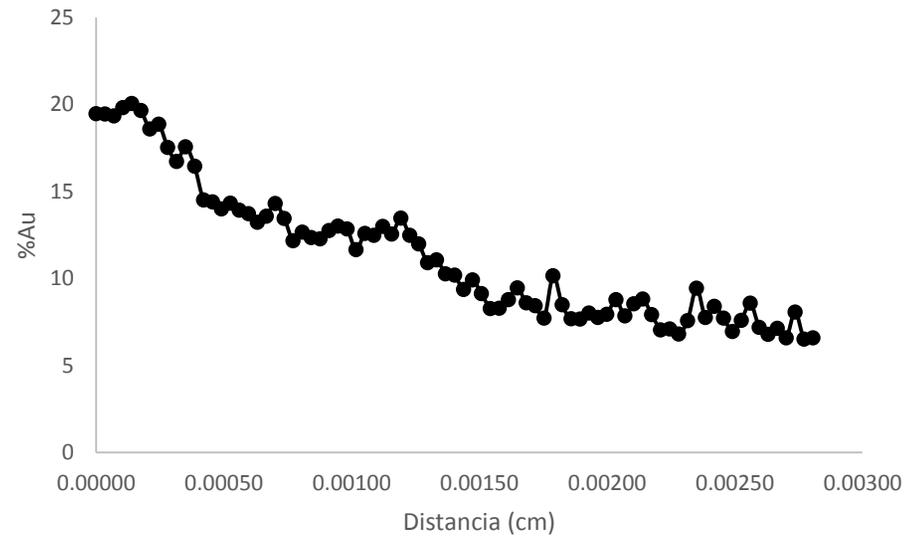


Figura. 33 Au Exp 4 hrs 750°C

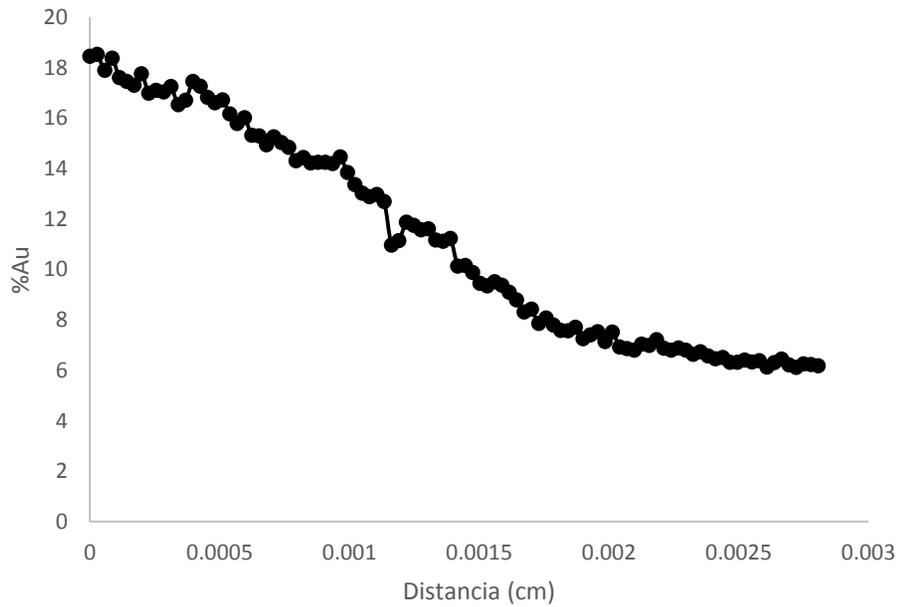


Figura. 34 Au Exp 6hrs 750°C

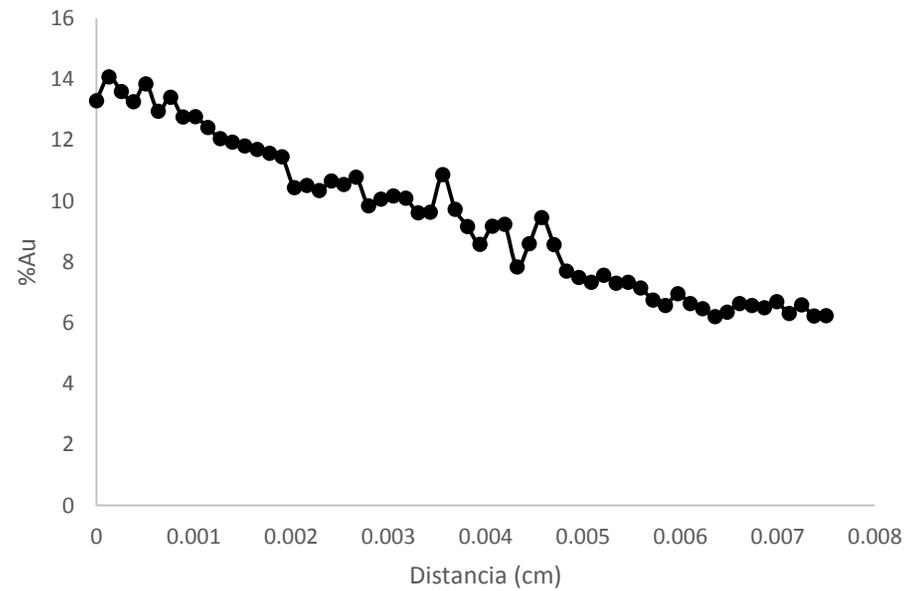


Figura. 35 Au Exp 8hrs 750°C

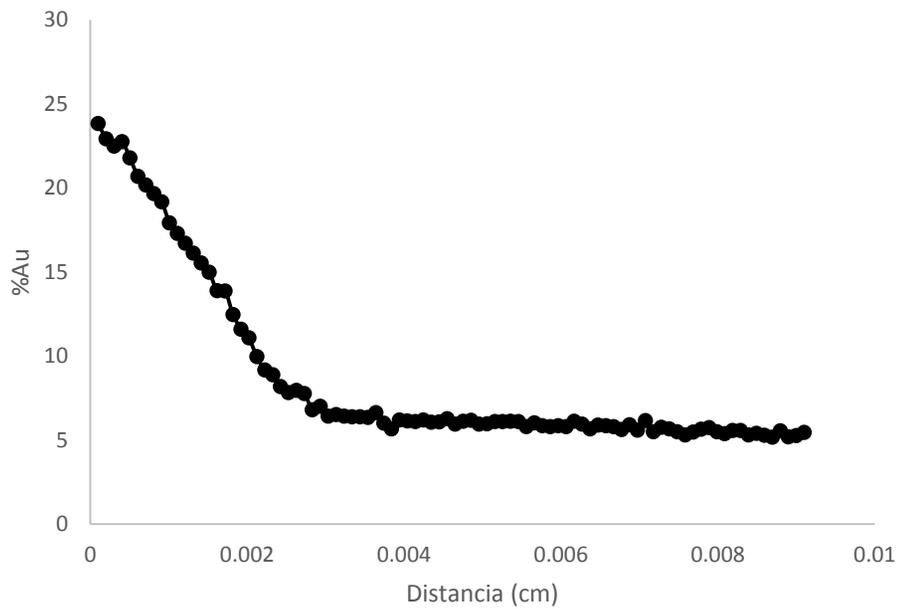


Figura. 36 Au Exp 2hrs 850°C

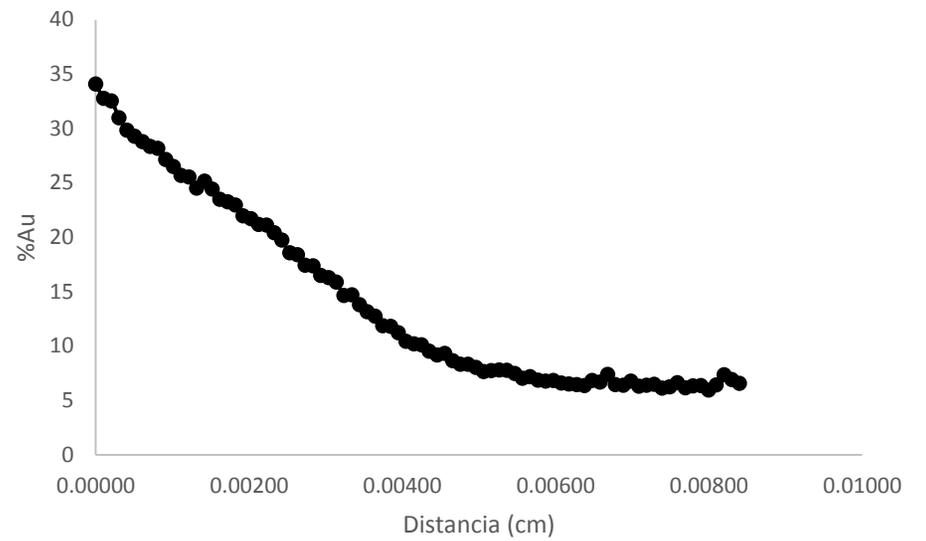


Figura. 37 Au Exp 4hrs 850°C

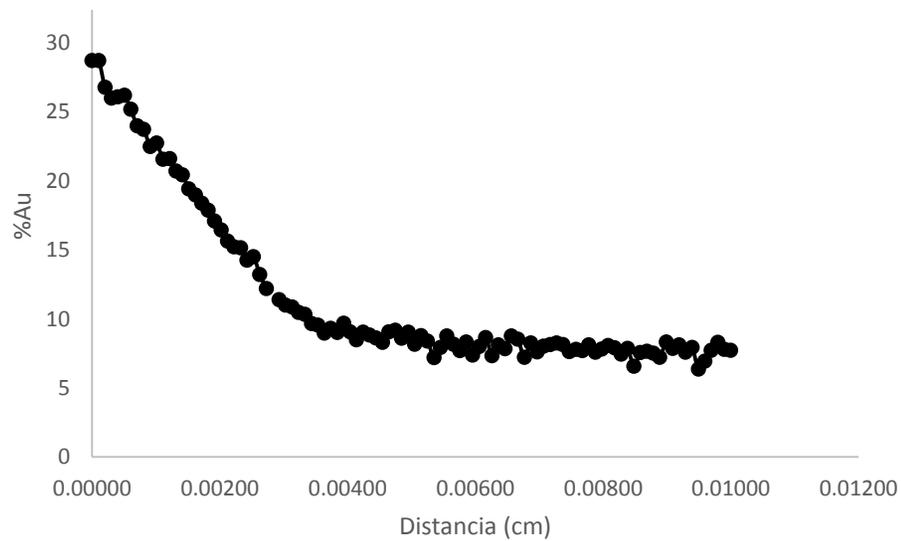


Figura. 38 Au Exp 8hrs 850°C

7.2. Perfil de concentración con coeficiente de difusión Teórico.

El cálculo de los perfiles de concentración se realiza por medio de la ecuación 8, la cual es una ecuación de sólido semi infinito para una descarburación con oxidación de un acero, al realizar los perfiles y compararlos con los perfiles experimentales se podrá saber si es que esta ecuación puede ser utilizada tanto como para aceros como para descuprizaciones en este caso en la aleación Cu-12%Au en peso.

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{Kc}{2D}\right)^{0.5}}$$

Se explicará un ejemplo del cálculo de un perfil de concentración (750 °C- 2 horas, 850°C-2horas) de manera teórica, para poder mostrar los perfiles de todas las piezas.

Es necesario contar con los siguientes datos:

D [cm²/s]+	6.1E-10	3.0E-9
tiempo [s]	7200	7200
Co [%AtCu]*	93.02	94.87
Cs [%AtCu]**	86.13	76.17
Distancia [cm]	0 → 0.0104	0 → 0.0091
K [gr²/cm⁴](750°C)***	6.07E-2	1.858E-1

- +Obtenido de la literatura, Figura 9, a esa temperatura y composición nominal. El coeficiente de difusión se tomó constante en todo el rango de composiciones de los cálculos.
- *Co es igual a la composición homogénea de la aleación. Se toma el valor reportado en microanálisis para el centro de la pieza
- **Cs se toma el valor reportado como primer punto en la superficie de la pieza analizada

- K^{***} Es la desarrollada en el inciso 5.2.

Al despejar de la ecuación la concentración a una posición dada [C], manteniendo los valores constantes excepto la distancia la cual va variando, se efectúa el avance de la superficie de la muestra hacia el centro, se obtienen los valores de perfil de concentración teórico para cada muestra.

Los perfiles de concentración se realizaron con los valores de concentraciones iniciales (C_0) y de concentraciones superficiales (C_s) experimentales que se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido, por lo que cada una de las muestras tiene diferentes [C_0] y [C_s], así como diferentes tiempos en segundos.

A continuación se muestra el gráfico obtenido en un tiempo de 2 horas a 750°C en la figura 39. En la Figura 40, se muestra el de 2 horas a 850°C .

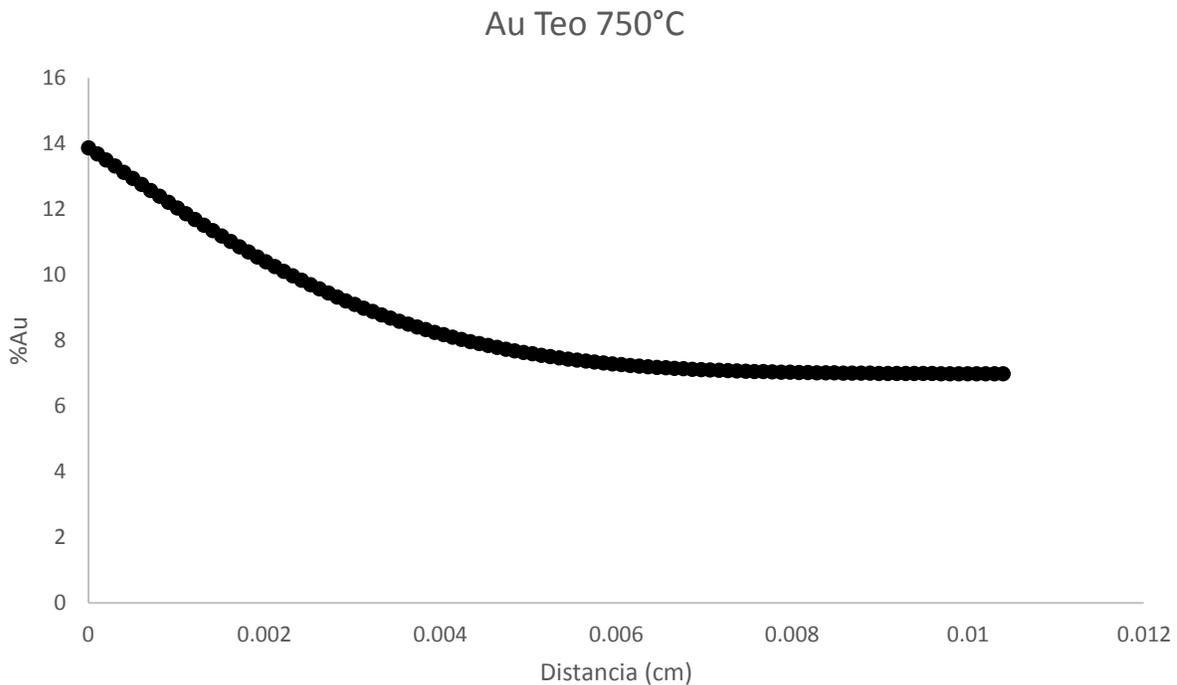


Figura. 39 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 750°C

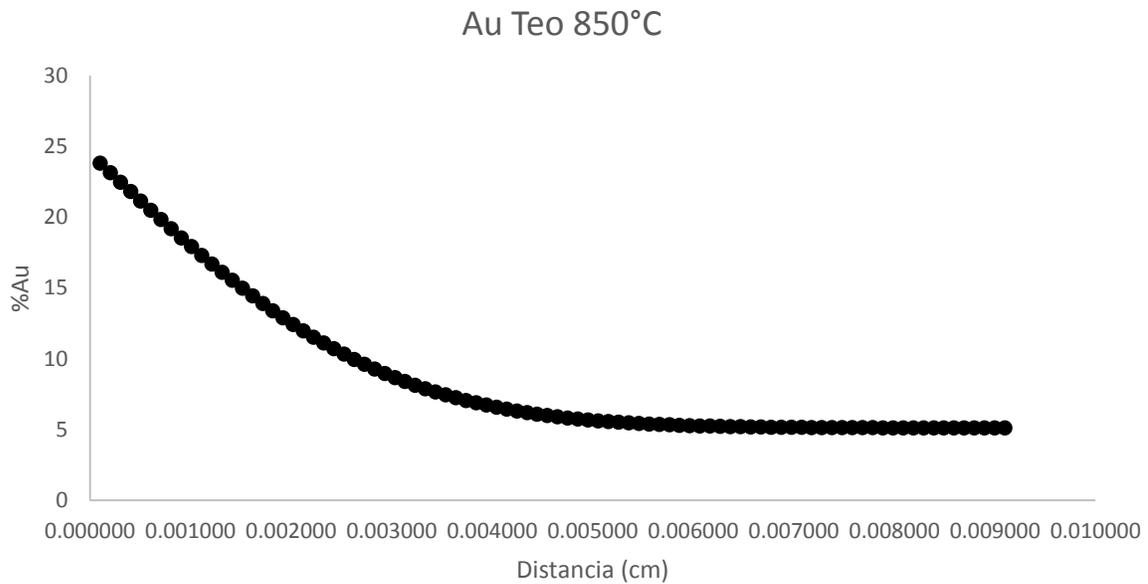


Figura. 40 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 850°C

7.3 Perfil de concentración con el coeficiente de Difusión estadístico.

Este perfil se lleva a cabo utilizando el paquete de Excel “buscar objetivo” el cual ayuda a obtener un coeficiente de difusión lo más ajustado a los valores experimentales, teniendo aquí un segundo dato sobre el coeficiente de difusión, que lógicamente estará más cercano a los valores experimentales. Los siguientes datos (Figura 41) muestran el ajuste aplicado a los coeficientes de difusión, todos los datos muestran una R^2 arriba del 97% por lo cual resulta un muy buen ajuste.

	Tiempo(hrs)	Ajuste [R2%]
750°C	2	97
	4	99
	6	97
	8	99
850°C	2	98
	4	98
	6	98
	8	99

Figura. 41 Tabla de ajuste de método experimental vs estadístico.

Se explicará más detalladamente el uso de la paquetería de Excel buscar objetivo en el apéndice D.

A continuación se muestra un ejemplo de un perfil de concentración con el coeficiente de difusión estadístico, en las Figuras 42 y 43.

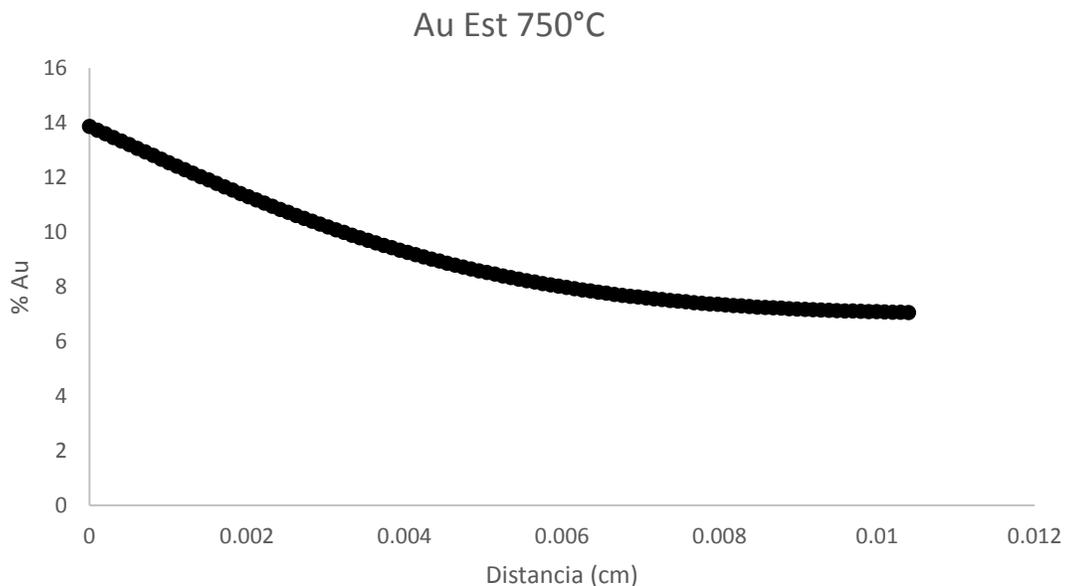


Figura. 42 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 750°C 2 hrs.

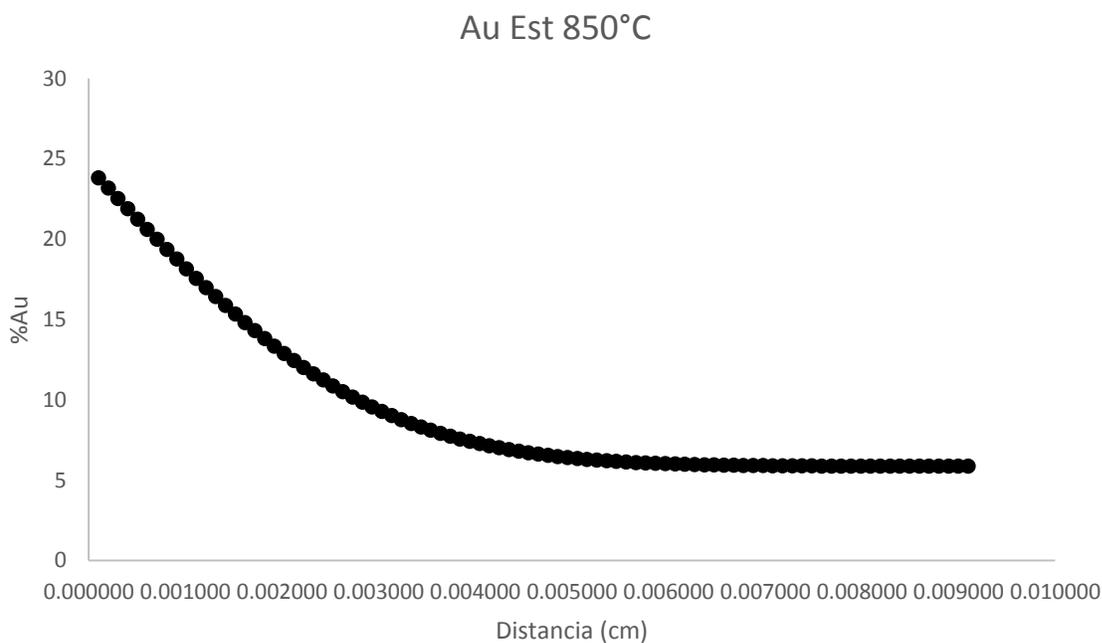


Figura. 43 Gráfico de perfil de concentración de la muestra a 850°C 2 hrs.

Se observa que la gráfica se ajusta de forma más adecuada a lo que es el modelo de descarburación ya que este método hace correcciones sobre el coeficiente de difusión.

7.4. Perfiles de concentración mediante Multidiflux

El programa Multidiflux necesita alimentarse con los valores de los perfiles experimentales y las distancias en micras, una vez que estos son ingresados y llenando una serie de datos que pide el programa, estos arrojan de manera inmediata un coeficiente de difusión, así como un perfil de concentración tanto de Oro como de Cobre. El coeficiente de difusión se utiliza también en el modelo de descarburación para obtener otro perfil del mismo

En el Apéndice E se profundizara un poco más sobre el programa y su uso.

A continuación se muestra una de los gráficos obtenidos mediante el programa Multidiflux 1.2. en las figuras 44 y 45.

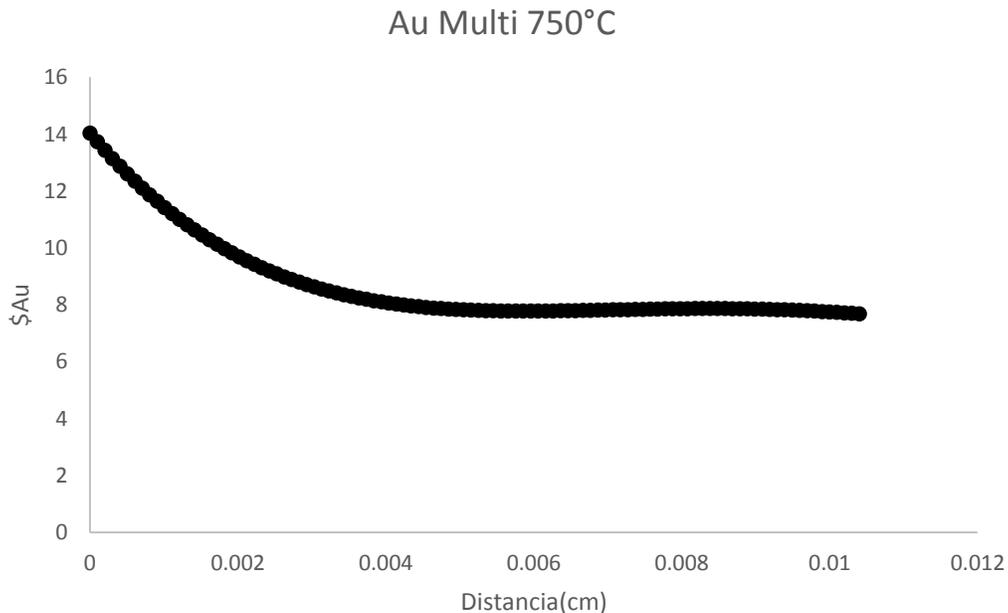


Figura. 44 Gráfico de perfil de concentración Multidiflux de muestra a 750°C 2 hrs.

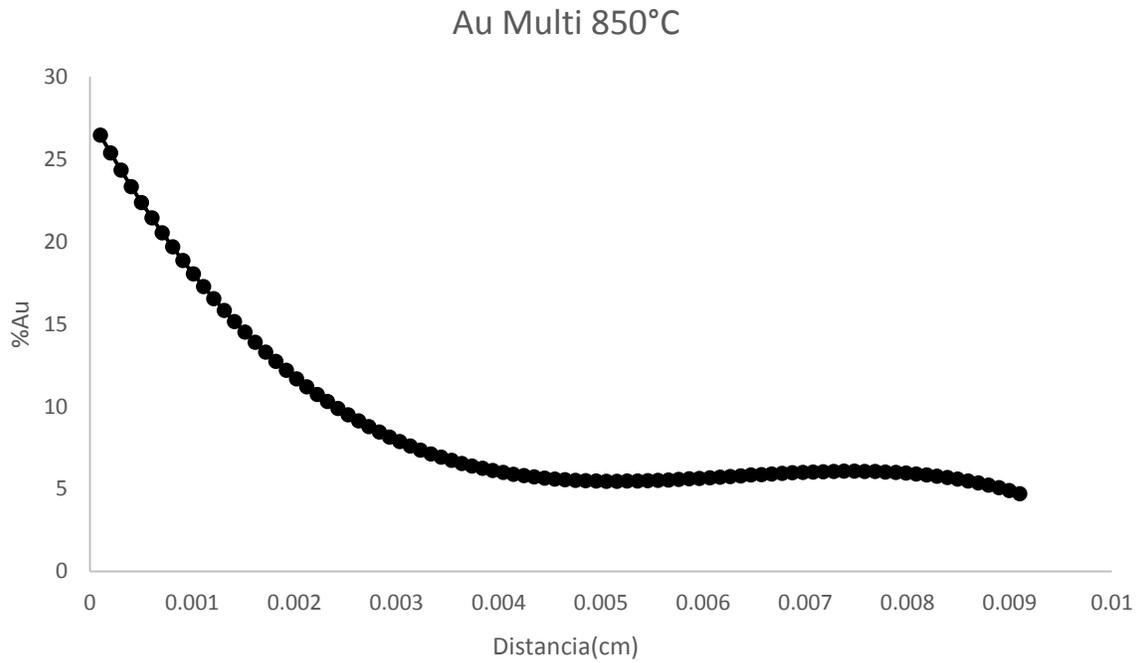


Figura. 45 Gráfico de perfil de concentración Multidiflux de muestra a 850°C 2 hrs.

En las figuras 46 y 47 se presentan los perfiles obtenidos usando los coeficientes de difusión de Multidiflux en el modelo de descarburación.

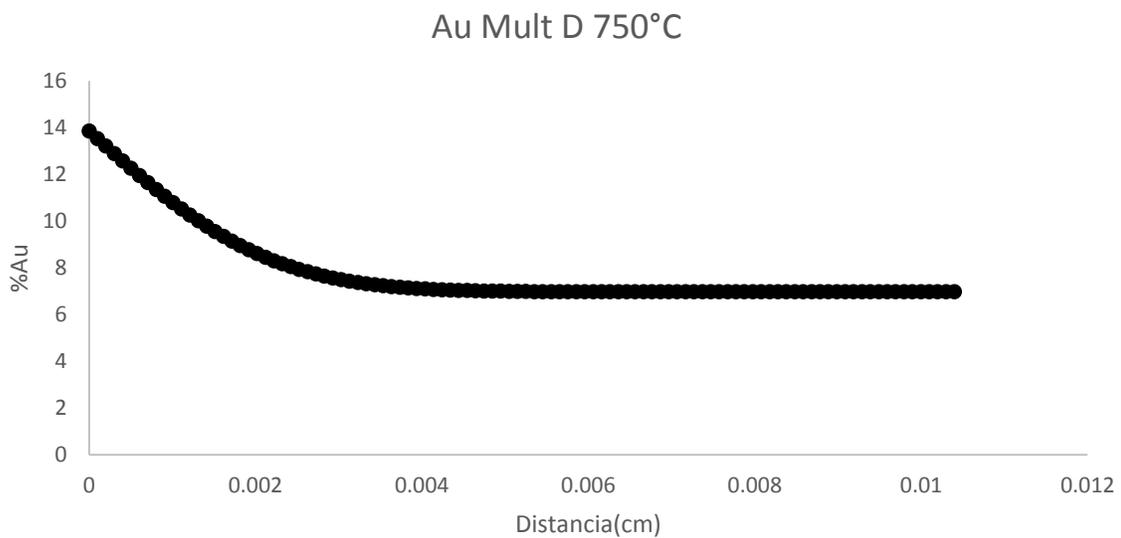


Figura. 46 Gráfico de perfil de concentración utilizando D Multidiflux de muestra a 750°C 2 hrs.

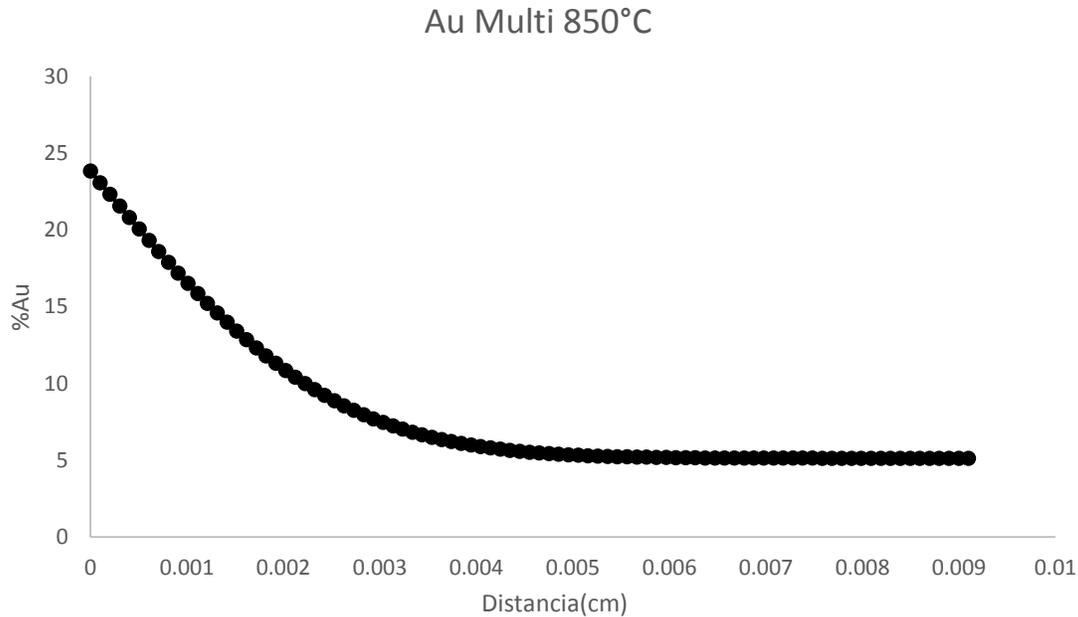


Figura. 47 Gráfico de perfil de concentración utilizando D Multiflux de muestra a 850°C 2 hrs.

7.5. Gráficos de todas las muestras.

A continuación se van a presentar las gráficas de todas las muestras con diferente tiempo del tratamiento de oxidación y diferente temperatura, en las Figuras 49 a 62.

Se puede apreciar que todos los perfiles presentan un acoplamiento al modelo de descarburación con oxidación, en este caso descuprización con oxidación visto desde el enriquecimiento superficial, sin embargo esto depende del coeficiente de difusión que se toma para realizar los cálculos.

Con el objeto de cuantificar en cierta medida el acercamiento del modelo a los datos experimentales, se lleva cabo el análisis de algunos datos obteniendo las distancias que llego a dorarse la muestra a una composición del 92.5% del C_0 de Cu de cada una de ellas con ello puede observarse la variación que existe entre utilizar los diferentes coeficientes de difusión con respecto a los datos

experimentales. También se puede observar el acercamiento del modelo de diferencias finitas de Multidiflux 1.2 al de descarburación. Figura 48

El ajuste de los datos es en promedio 91% esto es una excelente medida de confiabilidad. Estos datos comprueban que el modelo de descarburación tanto como la difusividad teórica, la difusividad estadística y la de Multidiflux es un modelo suficientemente aceptable en el cálculo de las capas enriquecidas, el modelo de diferencias finitas lo confirma.

Se usó el 92.5 % ya que es la referencia que marca N. Birks para una capa descarburada.

Tal y como lo hace Birks [4] se puede notar que el coeficiente de difusión varía dependiendo de las condiciones ya que al ir cambiando los coeficientes de difusión puede irse mejorando la tendencia para que esta se comporte de mejor manera al modelo de una descarburación. Al tener estos coeficientes de difusión pueden realizárseles tratamientos estadísticos para tener un valor más adecuado que llegue a predecir y modelar el comportamiento del enriquecimiento de la aleación.

Figura. 48 Tablas de Distancias de Co al 92.5% Cu y niveles de ajuste para todos los métodos utilizados.

Temp (K)	Tiempo (hrs)	Co	Co (92.5%)	Distancia Exp(cm)	Distancia Teo(cm)	Distancia Est (cm)	Distancia Multi (cm)	Distancia Multi D (cm)	Ajuste (%) Teo	Ajuste (%) Est	Ajuste (%) Multi	Ajuste (%) Multi D
750°C	2	93.020	86.044	1.01E-04	1.01E-04	1.01E-04	1.01E-04	1.01E-04	100	100	100	100
	4	93.400	86.395	6.67E-04	7.72E-04	7.72E-04	7.37E-04	7.47E-04	84	84	89	88
	6	93.830	86.793	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	1.02E-03	9.64E-04	100	100	97	92
	8	93.770	86.737	6.36E-04	5.08E-04	5.08E-04	7.63E-04	0.00E+00	80	80	80	0
850°C	2	94.870	87.755	1.72E-03	1.92E-03	2.12E-03	1.82E-03	1.72E-03	88	76	94	100
	4	93.410	86.404	3.54E-03	3.34E-03	3.74E-03	3.54E-03	3.34E-03	94	94	100	94
	6	0.000	0.000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	-----	-----	-----	-----
	8	92.270	85.350	2.42E-03	2.32E-03	2.53E-03	2.32E-03	2.02E-03	96	96	96	83

Co Concentración inicial de la muestra en %Atómico en Cu.

Co (92.5%) Concentración inicial a un 92.5% de la composición inicial tal como lo realizo Birks [26].

Distancia(cm) Distancia a la cual se encuentra la concentración al 92.5%.

Ajuste (%) Porcentaje de alejamiento de los valores experimentales.

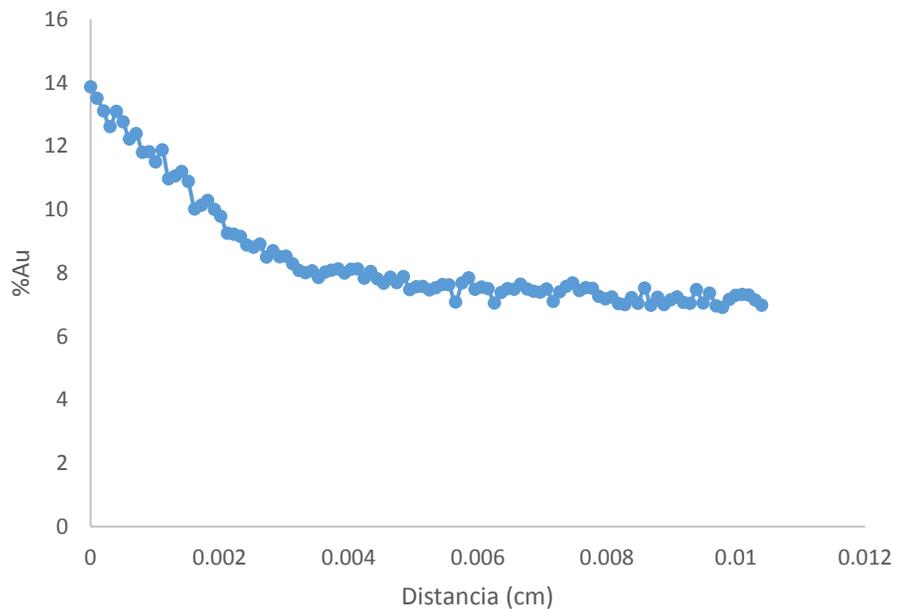


Figura. 49 Au Exp 2hrs 750°C

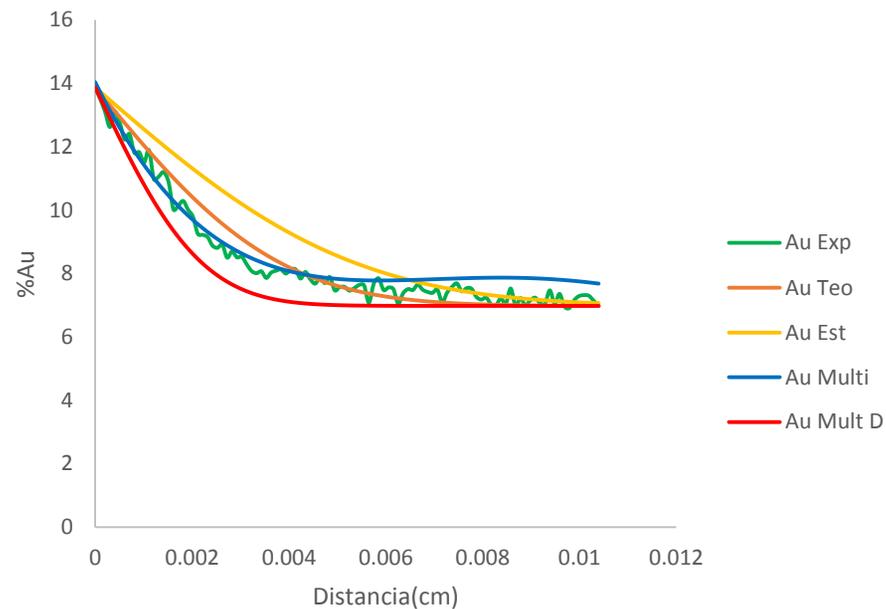


Figura. 50 Au 2hrs 750°C

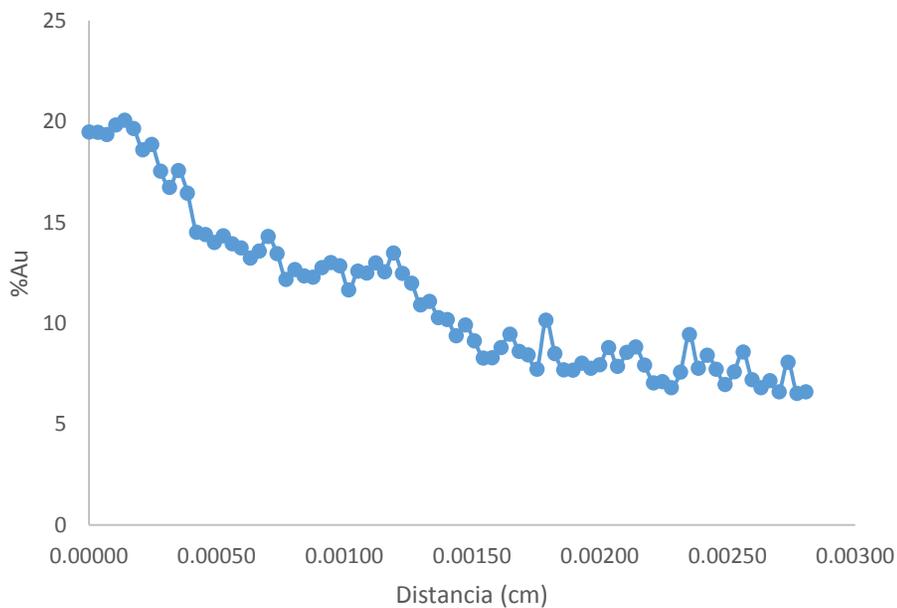


Figura. 51 Au Exp 4hrs 750°C

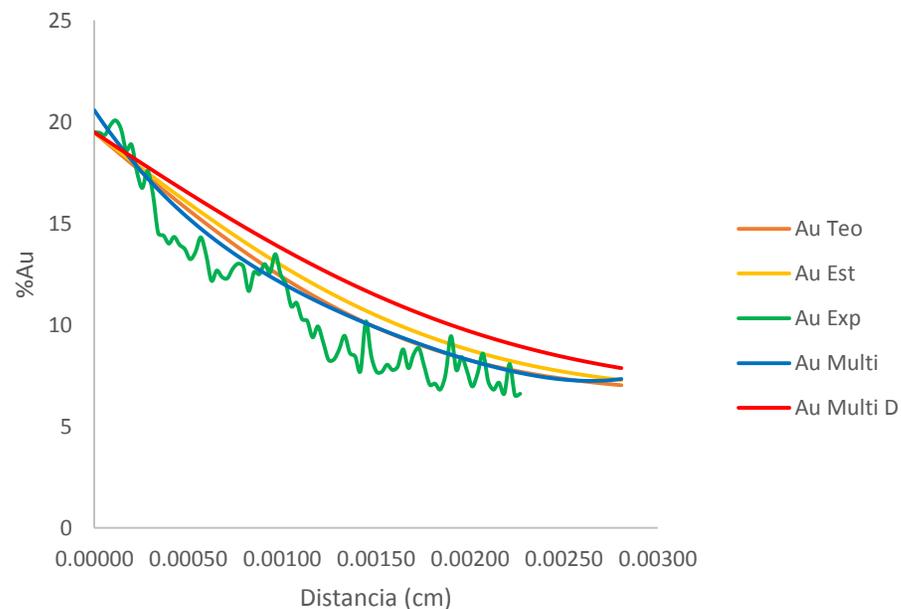


Figura. 52 Au 4hrs 750°C

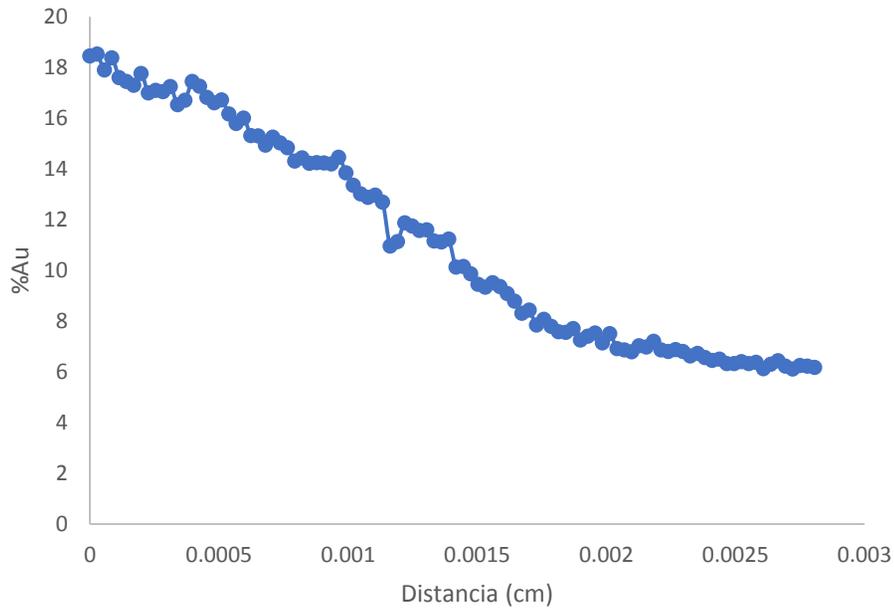


Figura. 53 Au Exp 6hrs 750°C

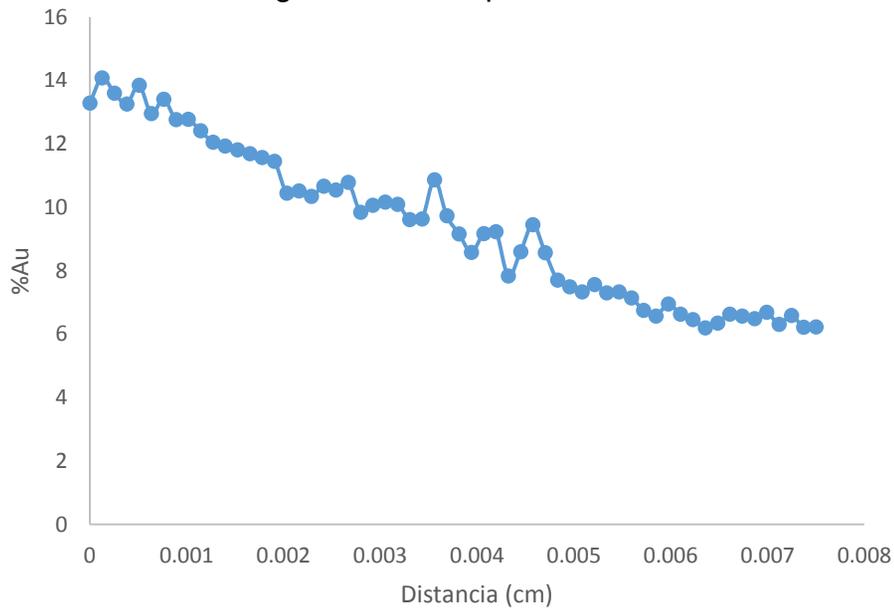


Figura. 55 Au Exp 8 hrs 750°C

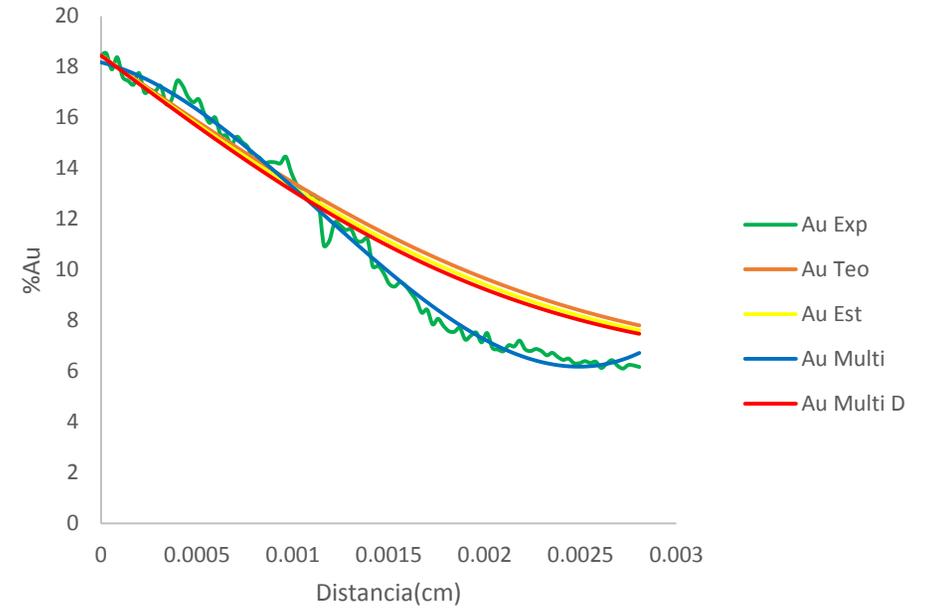


Figura. 54 Au 6hrs 750°C

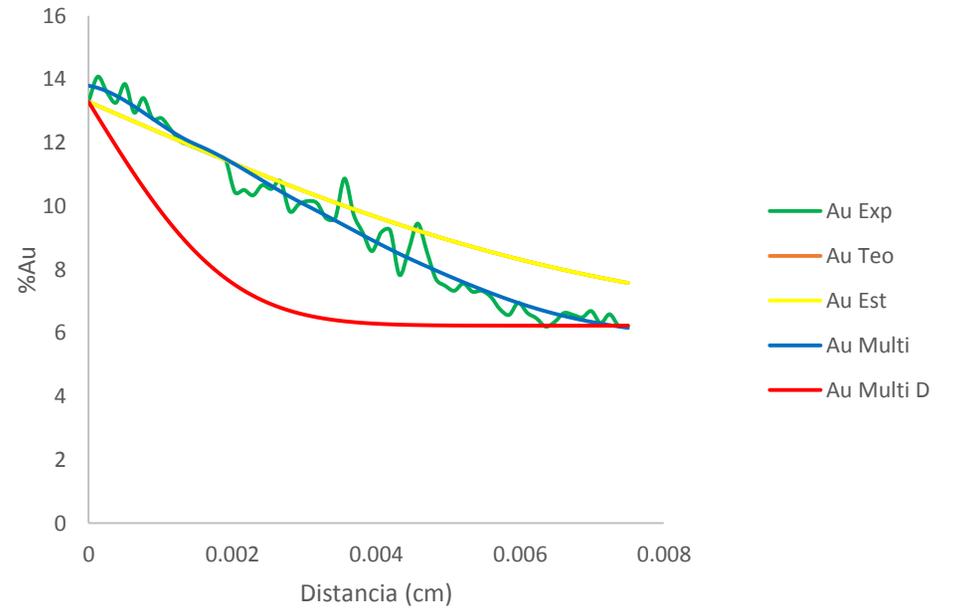


Figura. 56 Au 8hrs 750°C

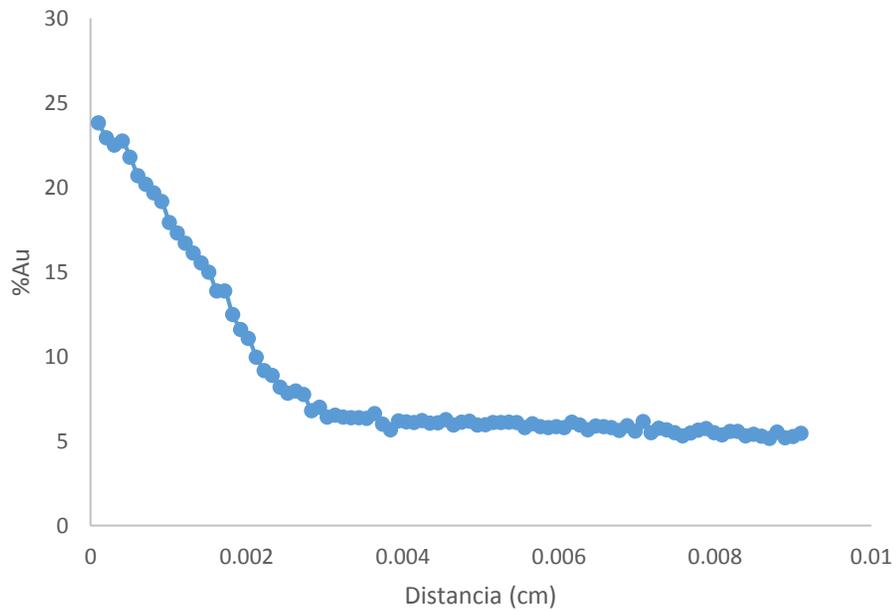


Figura. 57 Au Exp 2hrs 850°C

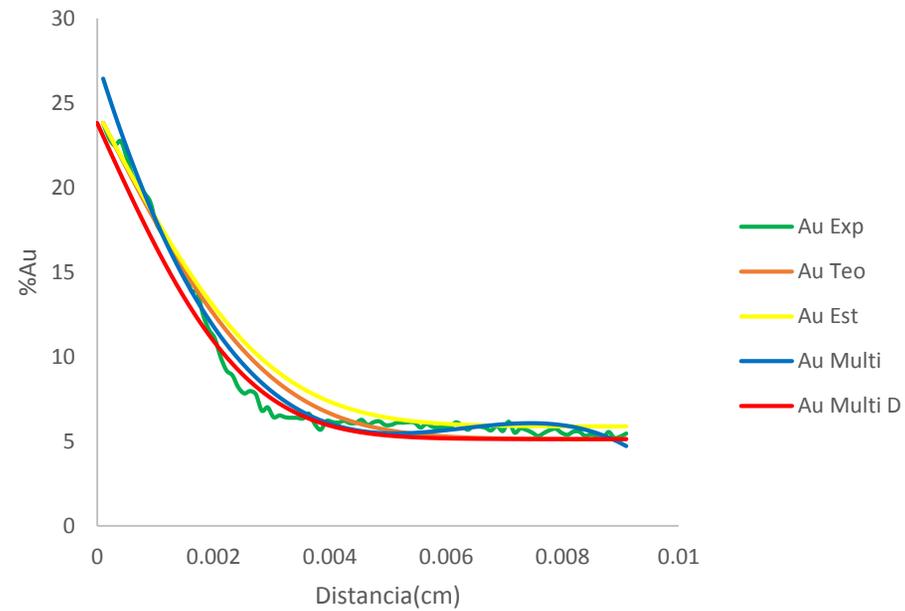


Figura. 58 Au 2hrs 850°C

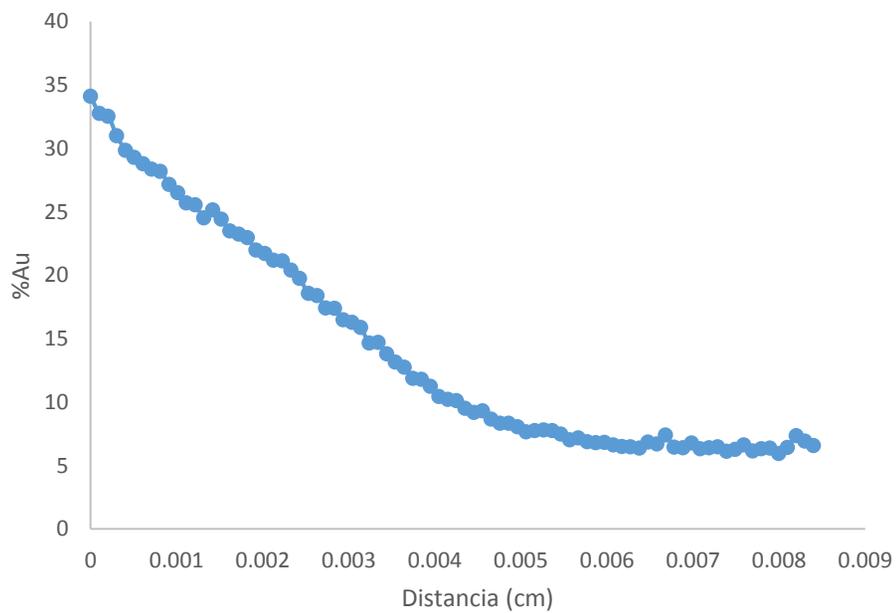


Figura. 59 Au Exp 4hrs 850°C

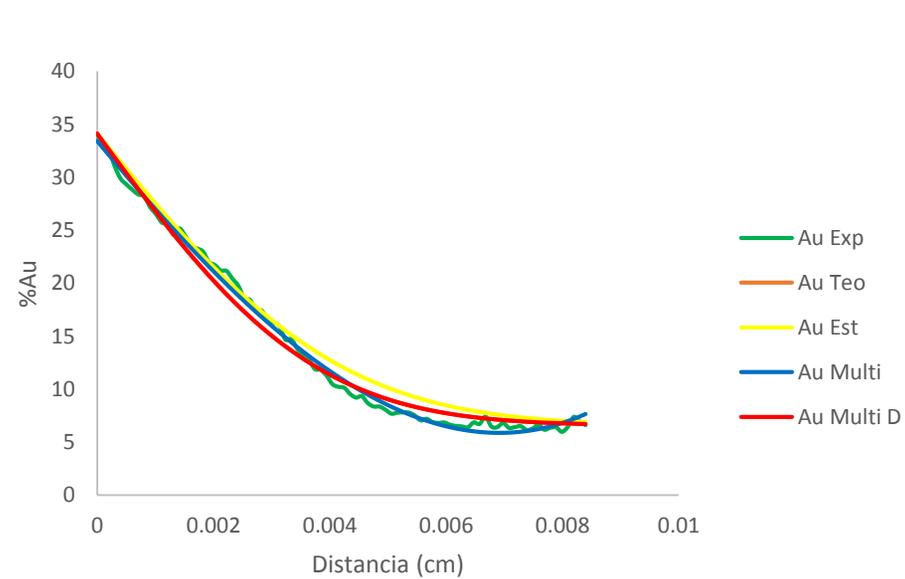


Figura. 60 Au 4hrs 850°C

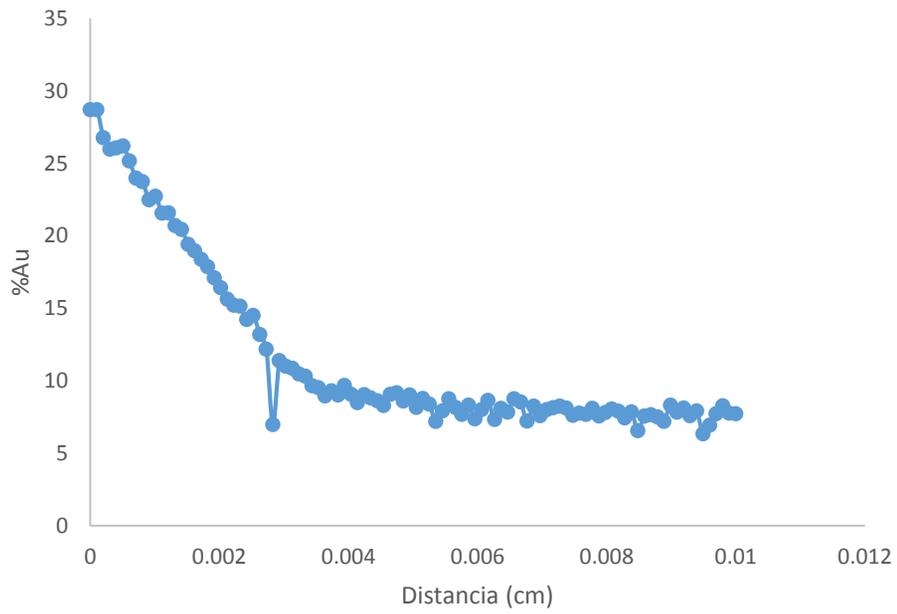


Figura. 61 Au Exp 8hrs 850°C

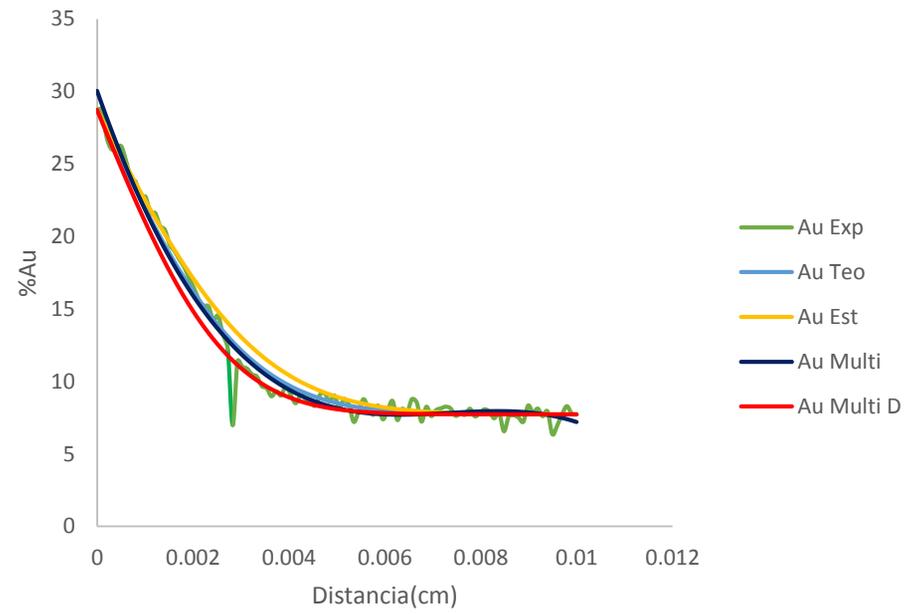


Figura. 62 Au 8 hrs 850°C

Se puede observar en todos los gráficos como es que todas tienden a comportarse en forma semejante a la descarburación de un acero en un modelo semi infinito, al usar un coeficiente de difusión leído de gráficos, tanto como uno ajustado de manera estadística y al utilizar el programa Multidiflux. Cabe destacar que en la mayoría de las aleaciones se partió de una concentración de alrededor 5-7% atómico de oro, llegando a alcanzar porcentajes atómicos en oro del 34 %, lo que representa un enriquecimiento bastante grande con un contenido de oro muy bajo.

El mecanismo que está predominando en los procesos de oxidación y enriquecimiento superficial de este trabajo es la Difusión en estado sólido. Se pueden distinguir varios tipos de fuerza motriz, una de las más importantes es la de gradientes de concentraciones en las piezas coladas, en las dendritas, la cual ocasiona que se tienda hacia una homogeneización haciendo que átomos migren a donde hay menos concentración. Así también al momento de oxidar, y disminuir el Cu en la superficie; en este caso, además, como es una aleación de sustitucionales, a diferencia del C en el Acero en la descarburación, se provocan los poros, (porosidad del efecto Kirkendall de aleaciones sustitucionales), que se puede observar en las figuras (24-30), existe una difusión por vacancias ya que los átomos de cobre que reaccionan con el aire formando óxido dejan esos huecos vacíos los cuales el oro va tener que ocupar, teniendo así un enriquecimiento por oxidación, por difusión sustitucional. También se debe de tener en cuenta que durante la deformación en frío que se le realizó a las muestras antes de darles el tratamiento térmico de homogenización, se adiciono de manera voluntaria un poco más de fuerza motriz la cual ayuda a que los átomos aceleren su difusión, además de que las temperaturas a las que fueron sometidas las muestras, condición necesaria para la difusión, influenciaron el enriquecimiento.

Los perfiles de concentración primeramente se calcularon sin tomar en cuenta las constantes de oxidación, y una vez obtenidas por el método de análisis termo gravimétrico se utilizó la ecuación 8 para así poder calcular los perfiles de concentración aquí mostrados, sin embargo las constantes de oxidación

calculadas son valores demasiados pequeños los cuales al ser introducidos a la ecuación de descarburación, no alteran en demasía su valor de concentración.

Los perfiles de concentración calculados con coeficientes de difusión teóricas, estadísticas y con el Multidiflux dan resultados muy semejantes a los experimentales en estas condiciones, dando por hecho que el modelo de descarburación de un acero, tomando en cuenta la constante de oxidación es un modelo que puede ser utilizado en este caso para la descuprización de muestras con poco contenido de Oro.

8. Conclusiones.

- Se logró enriquecer una muestra con un contenido de oro muy bajo 5% atómico hasta un 34% atómico tal y como se efectuaba en las culturas prehispánicas.
- Se demostró que el modelo de descarburación con oxidación puede modelar la descuprización de manera correcta en aleaciones Cu-12%Au.
- Se obtuvieron valores de constantes de oxidación para las aleaciones Cu-12%Au los cuales es un aporte a la investigación de este tipo de muestras y se comprobó que hay una mezcla de óxidos las que se encuentran en la superficie al momento del enriquecimiento.

9. Recomendaciones y trabajo a futuro.

Es necesario estudiar a futuro la influencia de las porosidades en la oxidación de la muestra ya que en varias muestras se presentaron óxidos dentro de ellas, además de que estas presentan una capa de oro.

10. Referencias bibliográficas.

1. H. Lechtman, The Central Andes Metallurgy without Iron. P 267-334 en: The coming of the Age of Iron. Ed by T.A Wertime and J.D Hukli. New Haven and London Yale University Press. 1980.
2. H. Lechtman, 1988, p 369. Traditions and styles in Central Andean metalworking. En The Beginning of the Use of Metals and Alloys, pp.344-378. Ed. R. Maddin. MIT Press. Cambridge.
3. H. Lechtman, 1988, p.304. Reflexiones sobre la metalurgia de América. En Metalurgia de la América Precolombina, pp. 301-306. Memorias 45° Congreso Internacional de Americanistas. Banco Popular. Bogotá.
4. H. Lechtman, 1999, p. 224. Afterword. En The Social Dynamics of Technology. Practice, Politics and World of Views, pp. 223-232. Eds. M. Dobres y C. Hoffman. Smithsonian Institute Press. Washington.
5. H. Lechtman, 1991, p. 16. La metalurgia precolombina: tecnología y valores. En Los Orfebres Olvidados de América, pp. 9.18. Museo Chileno de Arte Precolombino. Santiago.
6. H. Lechtman, Precolumbian Surface Metallurgy. Scientific American. June 1984. Volume 250. Number 6. P17.
7. L.R. González, 2002. Heredaras el bronce. Incas y metalurgia en el Noroeste argentino. Intersecciones en Antropología 3:55-68. Olavarría.
8. K. Makowski & M. Velarde, 1996, p.108. Taller de Yécala: observaciones sobre las características y organización de la producción metalúrgica Vicús. Boletín del Museo del Oro 41:99-117. Bogotá.
9. I.Shimada & J. Merkel, 1991. Copper alloy metallurgy in ancient Peru. Scientific American 265, 1:80-86.
10. L.R.Gonzalez, 2002. El oro y el moro. Tecnología y universo simbólico en el Noroeste argentino prehispánico. En Actas 1 International Symposium on Ancient Technology: America and Europe. Museo Arqueologico Nacional-Museo de America. Madrid (e.p).
11. H. Lechtman, 1988 op. cit.

12. <http://www.precolombino.cl/recursos-educativos/tecnologias>.
13. <http://www.precolombino.cl/recursos-educativos/tecnologias-precolombinas/metallurgia/#/dorado-y-plateado/> (24 de Marzo del 2015 14:30 pm)
14. P. Rivet, H. Arsandaux "La Metallurgie en Amérique pré colombine. Paris Institut d'Étthnologie 1946.
15. Luz Elena Rosales Ramírez. "Estudios de la difusión en el enriquecimiento superficial de piezas tipo prehispánicas de Cu-Au y Cu-Ag. Tesis de Licenciatura. UNAM.D.F.2014.
16. Jose Guadalupe Ramirez Vieyra. "El dorado por Oxidación. El punto de vista de la Difusión en el estado sólido" Tesis de Maestría en Ingeniería. UNAM. México D.F.2013
(De Referencia 17-24 J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 3, No2, 1974)
17. Bruni.G. and Meneghnt. Formation of Solid metallic solutions by Diffusion in the solid state (in German) Metallography. 2. 26-35 (1912).
18. Thompson F.C and Dewey. W.H. Note on an Experiment in solid diffusion and its Possible Dearing on the Structure of Solid Solutions. Trans Faraday. Soc 20, 84-86 (1924).
19. Jost. W. Rate of Diffusion of Copper into Gold.Z.Phys.Chem. B 16,123-128 (1932).
20. Jost, W., Rate of Diffusion of some metals in gold and silver.Z.Phys.Chem.B21, 158-160.
21. Tanaka, S., y Matano, C. Studies on the diffusion of metals in the solid state Part II. Mem, Coll, Sci, Kyolo Imp. Univ.14, 59-66 (1931).
22. Tanaka,S., y Matano,C. Studies on the diffusion of metals in the solid state Part I. Mem,Coll,Sci,Kyolo Imp. Univ.14, 59-66 (1931).
23. Jost, W. Diffusion in solids, liquids, gases (Academic press, Inc., New York, 1952).
24. Du Mond, J, y Youtz. J.P. An X-Ray Method of determining rates of diffusion in the solid state. J. Apply.Phys.11, 357-365 (1940).
25. N.Birks. Mechanism of descarburization ISI Pub 133 1969 pp1-12; 1969.

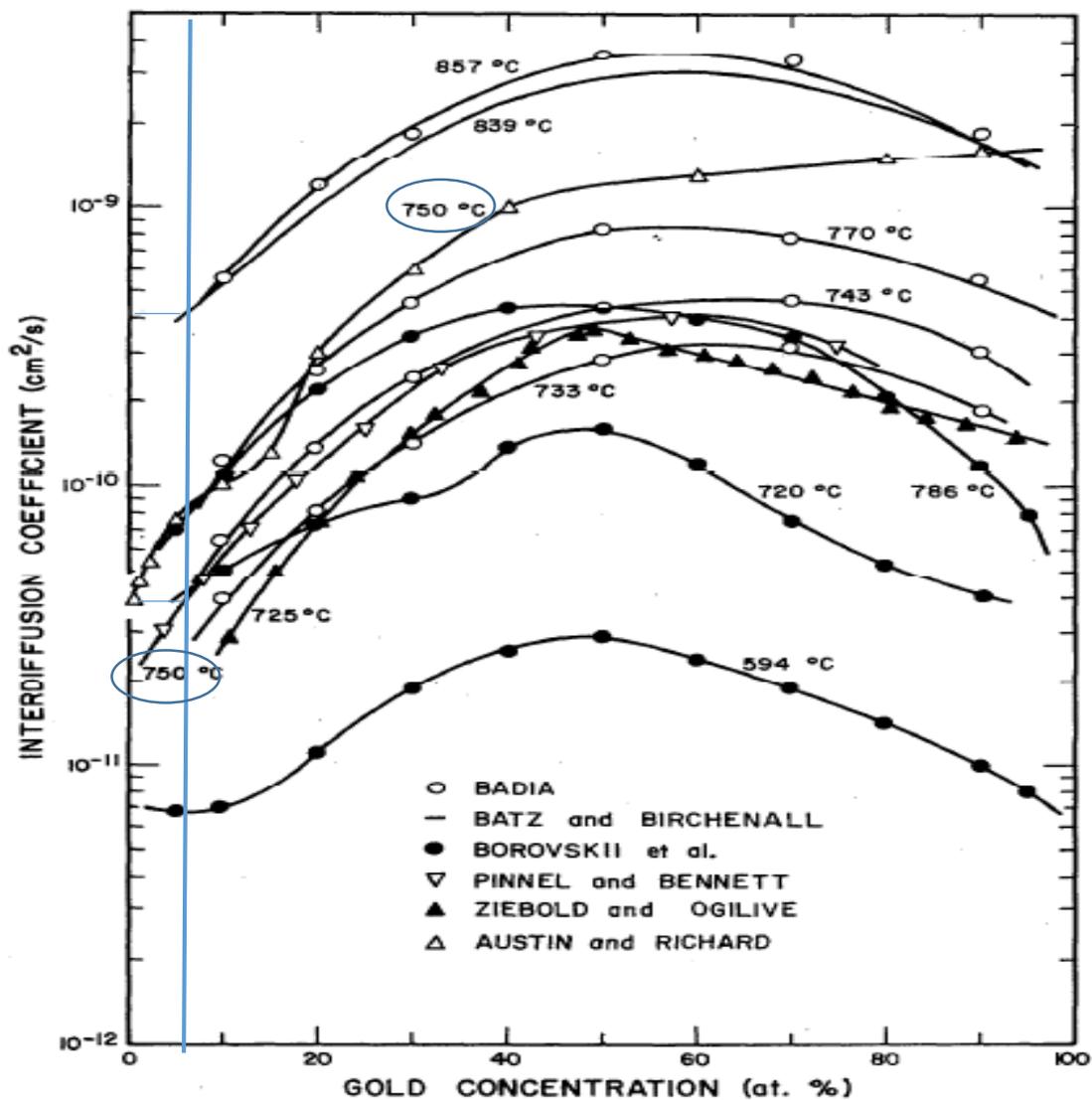
26. N. Birks and G.H. Meier, Introduction to high temperature oxidation of metals. Edward Arnold pub 1983.
27. Smith G.S. and Snyder R.L. A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder Pattern Indexing, J. Appl. Cryst. 12, 60 (1979).

Apéndice A

AÑOS	CRONOLOGIA RELATIVA	EVENTOS
1534	PERIODO COLONIAL.	IMPERIO ESPAÑOL
1500-	HORIZONTE TARDIO	IMPERIO INCA
1476	PERIODO INTERMEDIO TARDIO	REINO CHIMOR
1000-		CULTURA CHIMÚ
	HORIZONTE MEDIO	IMPERIO HUARI
500-	PERIODO INTERMEDIO TEMPRANO	CULTURA MOCHE
D.C		INFLUENCIA NAZCA
A.C.		
500-		
1000-	HORIZONTE TEMPRANO	-TRADICIÓN PARACAS-NAZCA
		INFLUENCIA CHAVIN
1500-	PERIODO INICIAL	
2000-		

Apéndice B.

Para poder utilizar este grafico es necesario tener la composición a la cual se quiere obtener el coeficiente de interdifusión del Oro, este tiene que estar en porcentaje atómico, en el eje de las abscisas se encuentra la concentración de Oro mientras que en el eje de las ordenadas está el coeficiente de difusión de escala logarítmica, En la gráfica se encuentran trazados el comportamiento de los coeficientes de difusión de manera isotérmica para algunas ciertas temperaturas, si es que no se encuentra la temperatura que se requiere, es necesario realizar una interpolación para poder obtener valores aproximados.



Debe recordarse que este gráfico es una compilación de datos de coeficientes de difusión los cuales fueron reportados y graficados para una fácil lectura, pero varios autores obtuvieron diferentes resultados, por lo que uno puede elegir el coeficiente de difusión que mejor encaje en el modelo.

Apéndice C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.0000	86.13	13.87
0.0001	86.49	13.51
0.0002	86.89	13.11
0.0003	87.38	12.62
0.0004	86.9	13.1
0.0005	87.23	12.77
0.0006	87.77	12.23
0.0007	87.6	12.4
0.0008	88.19	11.81
0.0009	88.17	11.83
0.0010	88.5	11.5
0.0011	88.11	11.89
0.0012	89.03	10.97
0.0013	88.94	11.06
0.0014	88.8	11.2
0.0015	89.11	10.89
0.0016	89.98	10.02
0.0017	89.86	10.14
0.0018	89.71	10.29
0.0019	89.99	10.01
0.0020	90.21	9.79
0.0021	90.75	9.25
0.0022	90.78	9.22
0.0023	90.85	9.15
0.0024	91.12	8.88

0.0025	91.19	8.81
0.0026	91.09	8.91
0.0027	91.5	8.5
0.0028	91.3	8.7
0.0029	91.49	8.51
0.0030	91.47	8.53
0.0031	91.71	8.29
0.0032	91.92	8.08
0.0033	91.99	8.01
0.0034	91.93	8.07
0.0035	92.14	7.86
0.0036	91.97	8.03
0.0037	91.91	8.09
0.0038	91.87	8.13
0.0039	92	8
0.0040	91.88	8.12
0.0041	91.87	8.13
0.0042	92.16	7.84
0.0043	91.95	8.05
0.0044	92.18	7.82
0.0045	92.32	7.68
0.0046	92.13	7.87
0.0047	92.3	7.7
0.0048	92.11	7.89
0.0049	92.53	7.47
0.0050	92.43	7.57
0.0051	92.42	7.58

0.0053	92.54	7.46
0.0054	92.46	7.54
0.0055	92.36	7.64
0.0056	92.37	7.63
0.0057	92.92	7.08
0.0058	92.31	7.69
0.0059	92.15	7.85
0.0060	92.52	7.48
0.0061	92.44	7.56
0.0062	92.49	7.51
0.0063	92.95	7.05
0.0064	92.62	7.38
0.0065	92.49	7.51
0.0066	92.52	7.48
0.0067	92.35	7.65
0.0068	92.51	7.49
0.0069	92.58	7.42
0.0070	92.61	7.39
0.0071	92.51	7.49
0.0072	92.9	7.1
0.0073	92.6	7.4
0.0074	92.42	7.58
0.0075	92.31	7.69
0.0076	92.56	7.44
0.0077	92.46	7.54
0.0078	92.48	7.52
0.0079	92.74	7.26

0.0080	92.82	7.18
0.0081	92.76	7.24
0.0082	92.97	7.03
0.0083	93	7
0.0084	92.78	7.22
0.0085	92.96	7.04
0.0086	92.47	7.53
0.0087	93.02	6.98
0.0088	92.77	7.23
0.0089	93	7
0.0090	92.85	7.15
0.0091	92.76	7.24
0.0092	92.93	7.07
0.0093	92.96	7.04
0.0094	92.53	7.47
0.0095	92.95	7.05
0.0096	92.64	7.36
0.0097	93.04	6.96
0.0098	93.09	6.91
0.0099	92.84	7.16
0.0100	92.71	7.29
0.0101	92.68	7.32
0.0102	92.7	7.3
0.0103	92.86	7.14
0.0104	93.02	6.98

Datos experimentales 2hrs 750°C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.00000	80.52	19.48
0.00004	80.54	19.46
0.00007	80.65	19.35
0.00011	80.17	19.83
0.00014	79.93	20.07
0.00018	80.34	19.66
0.00021	81.40	18.60
0.00025	81.13	18.87
0.00028	82.46	17.54
0.00032	83.26	16.74
0.00035	82.42	17.58
0.00039	83.55	16.45
0.00042	85.49	14.51
0.00046	85.60	14.40
0.00049	86.00	14.00
0.00053	85.67	14.33
0.00056	86.06	13.94
0.00060	86.27	13.73
0.00063	86.77	13.23
0.00067	86.42	13.58
0.00070	85.69	14.31
0.00074	86.55	13.45
0.00077	87.83	12.17
0.00081	87.33	12.67
0.00084	87.65	12.35
0.00088	87.71	12.29

0.00091	87.24	12.76
0.00095	86.99	13.01
0.00098	87.14	12.86
0.00102	88.34	11.66
0.00105	87.41	12.59
0.00109	87.51	12.49
0.00112	87.01	12.99
0.00116	87.44	12.56
0.00119	86.52	13.48
0.00123	87.52	12.48
0.00126	88.01	11.99
0.00130	89.09	10.91
0.00133	88.92	11.08
0.00137	89.72	10.28
0.00140	89.81	10.19
0.00144	90.62	9.38
0.00147	90.08	9.92
0.00151	90.87	9.13
0.00154	91.73	8.27
0.00158	91.71	8.29
0.00161	91.21	8.79
0.00165	90.54	9.46
0.00168	91.39	8.61
0.00172	91.56	8.44
0.00175	92.28	7.72
0.00179	89.84	10.16
0.00182	91.51	8.49
0.00186	92.31	7.69

0.00189	92.32	7.68
0.00193	91.97	8.03
0.00196	92.23	7.77
0.00200	92.06	7.94
0.00204	91.21	8.79
0.00207	92.14	7.86
0.00211	91.44	8.56
0.00214	91.17	8.83
0.00218	92.07	7.93
0.00221	92.95	7.05
0.00225	92.90	7.10
0.00228	93.19	6.81
0.00232	92.42	7.58
0.00235	90.56	9.44
0.00239	92.23	7.77
0.00242	91.59	8.41
0.00246	92.27	7.73
0.00249	93.04	6.96
0.00253	92.40	7.60
0.00256	91.42	8.58
0.00260	92.80	7.20
0.00263	93.20	6.80
0.00267	92.85	7.15
0.00270	93.40	6.60
0.00274	91.93	8.07
0.00277	93.47	6.53
0.00281	93.40	6.60

Datos experimentales 4hrs 750°C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.000000	81.55	18.45
0.000028	81.47	18.53
0.000057	82.10	17.90
0.000085	81.62	18.38
0.000113	82.40	17.60
0.000142	82.55	17.45
0.000170	82.70	17.30
0.000198	82.24	17.76
0.000227	83.01	16.99
0.000255	82.90	17.10
0.000284	82.96	17.04
0.000312	82.75	17.25
0.000340	83.47	16.53
0.000369	83.29	16.71
0.000397	82.55	17.45
0.000425	82.74	17.26
0.000454	83.18	16.82
0.000482	83.39	16.61
0.000510	83.28	16.72
0.000539	83.83	16.17
0.000567	84.21	15.79
0.000595	83.99	16.01
0.000624	84.68	15.32
0.000652	84.70	15.30
0.000680	85.06	14.94
0.000709	84.75	15.25
0.000737	84.97	15.03
0.000766	85.16	14.84

0.000794	85.69	14.31
0.000822	85.56	14.44
0.000851	85.78	14.22
0.000879	85.75	14.25
0.000907	85.76	14.24
0.000936	85.80	14.20
0.000964	85.54	14.46
0.000992	86.16	13.84
0.001021	86.64	13.36
0.001049	86.98	13.02
0.001077	87.12	12.88
0.001106	87.03	12.97
0.001134	87.31	12.69
0.001162	89.04	10.96
0.001191	88.86	11.14
0.001219	88.13	11.87
0.001248	88.25	11.75
0.001276	88.43	11.57
0.001304	88.40	11.60
0.001333	88.84	11.16
0.001361	88.88	11.12
0.001389	88.77	11.23
0.001418	89.87	10.13
0.001446	89.84	10.16
0.001474	90.13	9.87
0.001503	90.55	9.45
0.001531	90.66	9.34
0.001559	90.49	9.51
0.001588	90.63	9.37
0.001616	90.91	9.09

0.001645	91.21	8.79
0.001673	91.69	8.31
0.001701	91.57	8.43
0.001730	92.15	7.85
0.001758	91.93	8.07
0.001786	92.21	7.79
0.001815	92.42	7.58
0.001843	92.44	7.56
0.001871	92.29	7.71
0.001900	92.75	7.25
0.001928	92.60	7.40
0.001956	92.47	7.53
0.001985	92.86	7.14
0.002013	92.49	7.51
0.002041	93.08	6.92
0.002070	93.14	6.86
0.002098	93.21	6.79
0.002127	92.97	7.03
0.002155	93.02	6.98
0.002183	92.79	7.21
0.002212	93.13	6.87
0.002240	93.20	6.80
0.002268	93.12	6.88
0.002297	93.20	6.80
0.002325	93.37	6.63
0.002353	93.27	6.73
0.002382	93.43	6.57
0.002410	93.55	6.45
0.002438	93.50	6.50
0.002467	93.68	6.32

0.002495	93.68	6.32
0.002523	93.60	6.40
0.002552	93.67	6.33
0.002580	93.62	6.38
0.002609	93.87	6.13
0.002637	93.70	6.30
0.002665	93.56	6.44
0.002694	93.78	6.22
0.002722	93.89	6.11
0.002750	93.75	6.25
0.002779	93.77	6.23
0.002807	93.83	6.17

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.0000	86.71	13.29
0.0001	85.92	14.08
0.0003	86.40	13.60
0.0004	86.74	13.26
0.0005	86.15	13.85
0.0006	87.05	12.95
0.0008	86.59	13.41
0.0009	87.24	12.76
0.0010	87.23	12.77
0.0011	87.59	12.41
0.0013	87.95	12.05
0.0014	88.07	11.93
0.0015	88.19	11.81
0.0017	88.31	11.69
0.0018	88.43	11.57
0.0019	88.55	11.45
0.0020	89.56	10.44
0.0022	89.49	10.51
0.0023	89.66	10.34
0.0024	89.34	10.66

0.0025	89.46	10.54
0.0027	89.22	10.78
0.0028	90.16	9.84
0.0029	89.94	10.06
0.0031	89.84	10.16
0.0032	89.91	10.09
0.0033	90.39	9.61
0.0034	90.37	9.63
0.0036	89.13	10.87
0.0037	90.27	9.73
0.0038	90.84	9.16
0.0039	91.42	8.58
0.0041	90.83	9.17
0.0042	90.77	9.23
0.0043	92.17	7.83
0.0044	91.40	8.60
0.0046	90.55	9.45
0.0047	91.43	8.57
0.0048	92.30	7.70
0.0050	92.51	7.49
0.0051	92.67	7.33

0.0052	92.44	7.56
0.0053	92.70	7.30
0.0055	92.67	7.33
0.0056	92.86	7.14
0.0057	93.25	6.75
0.0058	93.43	6.57
0.0060	93.05	6.95
0.0061	93.37	6.63
0.0062	93.54	6.46
0.0064	93.80	6.20
0.0065	93.65	6.35
0.0066	93.37	6.63
0.0067	93.43	6.57
0.0069	93.51	6.49
0.0070	93.31	6.69
0.0071	93.69	6.31
0.0072	93.41	6.59
0.0074	93.78	6.22
0.0075	93.77	6.23

Datos experimentales 8hrs 750°C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.0000	76.17	23.83
0.0001	77.07	22.93
0.0002	77.50	22.50
0.0003	77.24	22.76
0.0004	78.21	21.79
0.0005	79.30	20.70
0.0006	79.82	20.18
0.0007	80.32	19.68
0.0008	80.83	19.17
0.0009	82.07	17.93
0.0010	82.69	17.31
0.0011	83.29	16.71
0.0012	83.88	16.12
0.0013	84.45	15.55
0.0014	85.01	14.99
0.0015	86.11	13.89
0.0016	86.12	13.88
0.0017	87.52	12.48
0.0018	88.40	11.60
0.0019	88.92	11.08
0.0020	90.03	9.97
0.0021	90.82	9.18
0.0022	91.10	8.90
0.0023	91.81	8.19
0.0024	92.17	7.83
0.0025	92.03	7.97
0.0026	92.23	7.77
0.0027	93.19	6.81
0.0028	92.99	7.01

0.0029	93.58	6.42
0.0030	93.47	6.53
0.0031	93.58	6.42
0.0032	93.61	6.39
0.0033	93.61	6.39
0.0034	93.65	6.35
0.0035	93.36	6.64
0.0036	93.98	6.02
0.0037	94.32	5.68
0.0038	93.80	6.20
0.0039	93.86	6.14
0.0040	93.90	6.10
0.0041	93.79	6.21
0.0042	93.93	6.07
0.0043	93.91	6.09
0.0044	93.73	6.27
0.0046	94.04	5.96
0.0047	93.87	6.13
0.0048	93.82	6.18
0.0049	94.04	5.96
0.0050	94.03	5.97
0.0051	93.90	6.10
0.0052	93.90	6.10
0.0053	93.87	6.13
0.0054	93.90	6.10
0.0055	94.19	5.81
0.0056	93.97	6.03
0.0057	94.14	5.86
0.0058	94.20	5.80
0.0059	94.13	5.87
0.0060	94.19	5.81

0.0061	93.88	6.12
0.0062	94.05	5.95
0.0063	94.32	5.68
0.0064	94.11	5.89
0.0065	94.13	5.87
0.0066	94.20	5.80
0.0067	94.36	5.64
0.0068	94.08	5.92
0.0069	94.40	5.60
0.0070	93.84	6.16
0.0071	94.49	5.51
0.0072	94.24	5.76
0.0073	94.33	5.67
0.0074	94.49	5.51
0.0075	94.69	5.31
0.0076	94.51	5.49
0.0077	94.34	5.66
0.0078	94.26	5.74
0.0079	94.50	5.50
0.0080	94.62	5.38
0.0081	94.43	5.57
0.0082	94.43	5.57
0.0083	94.68	5.32
0.0084	94.59	5.41
0.0085	94.70	5.30
0.0086	94.83	5.17
0.0087	94.45	5.55
0.0088	94.80	5.20
0.0089	94.72	5.28
0.0090	94.54	5.46
0.0091	94.87	5.13

Datos experimentales 2hrs 850°C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.0000	65.89	34.11
0.0001	67.23	32.77
0.0002	67.45	32.55
0.0003	69.00	31.00
0.0004	70.15	29.85
0.0005	70.70	29.30
0.0006	71.20	28.80
0.0007	71.64	28.36
0.0008	71.80	28.20
0.0009	72.83	27.17
0.0010	73.49	26.51
0.0011	74.29	25.71
0.0012	74.45	25.55
0.0013	75.46	24.54
0.0014	74.84	25.16
0.0015	75.57	24.43
0.0016	76.49	23.51
0.0017	76.74	23.26
0.0018	77.03	22.97
0.0019	78.01	21.99
0.0020	78.29	21.71
0.0021	78.81	21.19
0.0022	78.86	21.14
0.0023	79.58	20.42
0.0024	80.25	19.75
0.0025	81.42	18.58
0.0026	81.60	18.40
0.0027	82.57	17.43
0.0028	82.61	17.39

0.0029	83.50	16.50
0.0030	83.71	16.29
0.0031	84.10	15.90
0.0032	85.34	14.66
0.0033	85.29	14.71
0.0034	86.19	13.81
0.0035	86.83	13.17
0.0036	87.24	12.76
0.0037	88.12	11.88
0.0038	88.19	11.81
0.0039	88.75	11.25
0.0040	89.55	10.45
0.0041	89.79	10.21
0.0043	89.88	10.12
0.0044	90.47	9.53
0.0045	90.81	9.19
0.0046	90.68	9.32
0.0047	91.33	8.67
0.0048	91.65	8.35
0.0049	91.66	8.34
0.0050	91.95	8.05
0.0051	92.33	7.67
0.0052	92.24	7.76
0.0053	92.20	7.80
0.0054	92.23	7.77
0.0055	92.51	7.49
0.0056	92.96	7.04
0.0057	92.81	7.19
0.0058	93.12	6.88
0.0059	93.20	6.80
0.0060	93.16	6.84

0.0061	93.38	6.62
0.0062	93.49	6.51
0.0063	93.53	6.47
0.0064	93.62	6.38
0.0065	93.15	6.85
0.0066	93.30	6.70
0.0067	92.60	7.40
0.0068	93.54	6.46
0.0069	93.60	6.40
0.0070	93.21	6.79
0.0071	93.67	6.33
0.0072	93.59	6.41
0.0073	93.51	6.49
0.0074	93.87	6.13
0.0075	93.73	6.27
0.0076	93.37	6.63
0.0077	93.84	6.16
0.0078	93.66	6.34
0.0079	93.61	6.39
0.0080	94.04	5.96
0.0081	93.56	6.44
0.0082	92.63	7.37
0.0083	93.06	6.94
0.0084	93.41	6.59

Datos experimentales 4hrs 850°C

Distancia (cm)	Cu Exp	Au Exp
0.0000	71.27	28.73
0.0001	71.27	28.73
0.0002	73.21	26.79
0.0003	74.00	26.00
0.0004	73.91	26.09
0.0005	73.79	26.21
0.0006	74.81	25.19
0.0007	76.01	23.99
0.0008	76.25	23.75
0.0009	77.50	22.50
0.0010	77.26	22.74
0.0011	78.42	21.58
0.0012	78.39	21.61
0.0013	79.27	20.73
0.0014	79.55	20.45
0.0015	80.57	19.43
0.0016	81.02	18.98
0.0017	81.60	18.40
0.0018	82.12	17.88
0.0019	82.89	17.11
0.0020	83.55	16.45
0.0021	84.35	15.65
0.0022	84.77	15.23
0.0023	84.83	15.17

0.0024	85.75	14.25
0.0025	85.48	14.52
0.0026	86.78	13.22
0.0027	87.79	12.21
0.0028	93.01	6.99
0.0029	88.59	11.41
0.0030	88.99	11.01
0.0031	89.12	10.88
0.0032	89.52	10.48
0.0033	89.66	10.34
0.0034	90.32	9.68
0.0035	90.45	9.55
0.0036	91.02	8.98
0.0037	90.68	9.32
0.0038	90.97	9.03
0.0039	90.30	9.70
0.0040	90.93	9.07
0.0041	91.50	8.50
0.0042	90.95	9.05
0.0043	91.17	8.83
0.0044	91.36	8.64
0.0045	91.68	8.32
0.0046	90.92	9.08
0.0047	90.81	9.19
0.0048	91.38	8.62
0.0049	90.96	9.04

0.0051	91.83	8.17
0.0052	91.21	8.79
0.0053	91.60	8.40
0.0054	92.79	7.21
0.0055	92.07	7.93
0.0056	91.22	8.78
0.0057	91.82	8.18
0.0058	92.30	7.70
0.0059	91.66	8.34
0.0060	92.61	7.39
0.0061	91.98	8.02
0.0062	91.34	8.66
0.0063	92.66	7.34
0.0064	91.88	8.12
0.0065	92.15	7.85
0.0066	91.22	8.78
0.0067	91.45	8.55
0.0068	92.77	7.23
0.0069	91.74	8.26
0.0070	92.39	7.61
0.0071	91.97	8.03
0.0072	91.85	8.15
0.0073	91.74	8.26
0.0074	91.86	8.14
0.0075	92.37	7.63
0.0076	92.21	7.79

0.0077	92.30	7.70
0.0078	91.88	8.12
0.0079	92.41	7.59
0.0080	92.18	7.82
0.0081	91.92	8.08
0.0082	92.09	7.91
0.0083	92.54	7.46
0.0084	92.13	7.87
0.0085	93.43	6.57
0.0086	92.42	7.58
0.0087	92.33	7.67
0.0088	92.48	7.52
0.0089	92.78	7.22
0.0090	91.66	8.34
0.0091	92.14	7.86
0.0092	91.87	8.13
0.0093	92.40	7.60
0.0094	92.06	7.94
0.0095	93.64	6.36
0.0096	93.05	6.95
0.0097	92.26	7.74
0.0098	91.70	8.30
0.0099	92.21	7.79
0.0100	92.27	7.73

Datos experimentales 8hrs 850°C

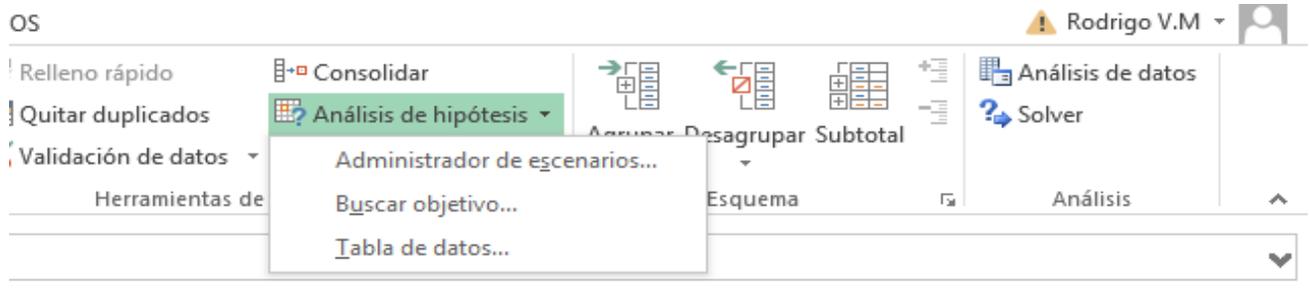
Apéndice D

Buscar objetivo es una herramienta que ayuda a ajustar valores, pudiendo manejar diferentes variables, las cuales nosotros queramos obtener, a continuación se muestra cual es el procedimiento para utilizar el paquete estadístico de “buscar objetivo”.

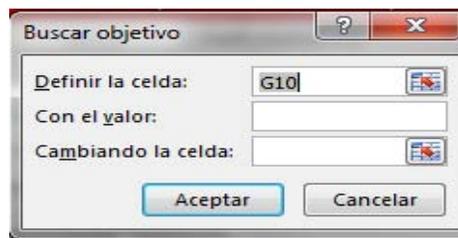
Paso No 1: ir a la zona de datos en Excel



Paso No 2: Ir a análisis de hipótesis y seleccionar Buscar objetivo.



Paso No 3: Llenar el cuadro con los datos que indica



- Definir la celda: es una ecuación ya definida en Excel, la cual debe de tener involucrada la variable la cual el programa va a buscar mediante iteraciones.
- Con el valor: indicar el valor al cual el programa se tiene que acercar, en nuestro caso se manejara con R^2 estadística, donde se quiere obtener una R^2 lo más cercana a 1 o en porcentaje a 100.
- Cambiando la celda: Es la variable la cual va a estar cambiando para que la ecuación que involucra a la variable tenga el valor de 1 (100 si se maneja en porcentaje)

Este proceso puede indicársele al programa Excel para que haga la cantidad de iteraciones que uno desee, entre más iteraciones se hagan más exacto va a ser, sin embargo el tiempo de espera será mayor. En este trabajo se realizaron unas 500 iteraciones llegando a obtener valores de R^2 en un rango de 95-99 %.

Apéndice E

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 $\delta C_i / \delta x$ 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.

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.

La segunda ley de Fick (ecuación 1) 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 quinticas 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.

Al utilizar el programa es necesario indicar algunas condiciones que se deben indicar para que este pueda correr el algoritmo de cálculo de los perfiles de concentraciones, coeficiente de difusión entre otros tantos resultados que el programa otorga.

Control de salida	1
Número de Componentes	2
Nombre del Archivo de Datos	AuCu2.dat
Componentes Dependientes	1
Multifase	0
Numero de particiones de la región	1
Región	XlZq XDer #Elemento 1 0 103 5
#Puntos de la derivada	3

Leer archivo de derivada						0	
Nombre del archivo para obtener la derivada							
Coordinada de Matano						1	
Volumen molar de cada componente				1.0	1.0	1.0	
# de Zonas difusivas						1	
Zona	Xlzq	XDer	Región	1	0	103	1
Tiempo de la difusión (seg)						7200	
Transformar a escala de micras						1	
# de puntos de concentración						103	
# de puntos de flux						103	