



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ANÁLISIS DEL PROCESO DE DIFUSIÓN EN EL  
ENRIQUECIMIENTO SUPERFICIAL DE PLATA  
EN ALEACIONES BINARIAS Cu - Ag**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**P R E S E N T A**

**CÉSAR ABRAHAM MARTÍNEZ FERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



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 Sánchez Santiago  
**SECRETARIO:**       **Profesor:** Balbina Ojeda Ramírez  
**1er. SUPLENTE:**     **Profesor:** Agustín Gerardo Ruíz Tamayo  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor:** José Guadalupe Ramírez Vieyra

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

\_\_\_\_\_

M. en C. María Eugenia Noguez Amaya

Supervisor técnico:

\_\_\_\_\_

M. en I. José Guadalupe Ramírez Vieyra

Sustentante:

\_\_\_\_\_

César Abraham Martínez Fernández

## ÍNDICE TEMÁTICO

	Página
Resumen	1
1.- Introducción	2
2.- Objetivo	2
2.1.- Metas	2
3.- Hipótesis	3
4.- Marco teórico	3
4.1.- Aleaciones Cobre – Plata	4
4.1.1.- Características y aplicaciones de las aleaciones cobre – plata	4
4.1.2.- Importancia arqueometalúrgica de las aleaciones cobre-plata. Aportaciones prehispanoamericanas y de monedas antiguas romanas.	5
4.2.- Diagrama de fases cobre – plata	7
4.2.1.- El microconstituyente eutéctico	9
4.2.2.- Solidificación eutéctica y dendrítica	10
4.2.3.- Metaestabilidad en aleaciones cobre – plata	12
4.3.- Difusión en estado sólido de aleaciones binarias	14
4.3.1.- Segunda ley de Fick y difusión en el enriquecimiento superficial de plata	16
4.3.2.- Pares difusivos	17
4.3.3.-Efecto de las dislocaciones en el proceso de difusión	18
4.4.- Oxidación de aleaciones metálicas	19
4.4.1.- Oxidación interna	19
4.4.2.- Oxidación a altas temperaturas de plata y cobre	20
4.4.3.- Cinética de oxidación a alta temperatura	21
4.4.4.- Termogravimetría	22
4.5.- Características microestructurales de aleaciones cobre-plata	23
4.5.1.- Microestructura del eutéctico	23
4.5.2.- Microestructura de la aleación hipoeutéctica	24
4.5.3.- Microestructura de la aleación hipereutéctica	26
5.- Metodología	26
5.1.- Fundición de las aleaciones	28

5.2.- Tratamiento térmico para homogeneización	29
5.3.- Deformación y tratamiento térmico de oxidación o enriquecimiento	31
5.4.- Preparación metalográfica	32
5.5.- Obtención de los perfiles de difusión por Microscopia Electrónica de Barrido	33
5.6.- Análisis termogravimétrico para constante de oxidación	35
5.7.- Análisis del óxido por difracción de rayos x	36
6.- Resultados y discusión	37
6.1.- Microestructuras de fundición y homogeneización	37
6.2.- Enriquecimiento superficial de plata por tratamiento térmico de oxidación	39
6.3.- Perfiles de difusión experimentales de cobre y plata	49
6.4.- Análisis del coeficiente de interdifusión en el software <i>Multidiflux 1.2</i>	59
6.5.- Composiciones de plata y cobre en el centro de las aleaciones	61
6.6.- Análisis termogravimétrico para la obtención de la constante de oxidación	69
6.7.- Caracterización de la capa de óxido por difracción de rayos x	71
7.- Resumen de los aspectos más importantes en el análisis de resultados	74
8.- Conclusiones	75
9.- Trabajo a futuro	76
10.- Bibliografía	77
11.- Apéndices	79
A1.- Tabla de función error	79
A2.- Conversión de porcentaje atómico a porcentaje peso y viceversa de aleación Cu-Ag	80
A3.- Cálculo para el tiempo de homogeneización	81
A4.- Esfuerzo aplicado para deformar 25% en compresión las muestras de Cu-Ag	82
A5.- Funcionamiento del software <i>Multidiflux 1.2</i>	82
A6.- Obtención de coeficientes de interdifusión teóricos	83
A7.- Valores en la red de puntos para la aleación Cu – Ag 5% a 660°C durante 1.5h	84
A8.- Valores en la red de puntos para la aleación Cu – Ag 18% a 660°C durante 1.5h	85
A9.- Valores en la red de puntos para la aleación Cu – Ag 36% a 660°C durante 1.5h	86
A10.- Valores en la red de puntos para la aleación Cu – Ag 72% a 660°C durante 1.5h	88

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Página
1.- Propiedades físicas y mecánicas promedio de las aleaciones Cu – Ag (C11300 - C11600).	4
2.- Objetos de aleación Cu-Ag encontrados en la zona andina	6
3.- Porcentajes teóricos de alfa y beta de acuerdo al diagrama de equilibrio.	9
4.- Porcentajes teóricos de alfa eutéctico y alfa proeutéctico de acuerdo al diagrama de equilibrio.	9
5.- Fases metaestables en el sistema Cu – Ag.	13
6.- Energías libres de formación para productos de corrosión de cobre y plata.	20
7.- Composiciones en porcentaje peso y porcentaje atómico de las aleaciones estudiadas.	28
8.- Masas y Densidades de las Aleaciones Cu-Ag utilizadas.	28
9.- Tiempo de permanencia calculado para tratamiento térmico de homogeneización.	30
10.- Condiciones para tratamiento térmico de oxidación o enriquecimiento.	32
11.- Espesores de la capa superficial de plata obtenida por MEB (micras).	48
12.- Concentración máxima de plata obtenida en la superficie de las aleaciones.	57
13.- Composiciones promedio de plata en la capa superficial para cada aleación.	57
14.- Contenidos máximos y mínimos de plata en la capa superficial.	58
15.- Coeficientes de interdifusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) obtenidos en software Multidiflux 1.2.	60
16.- Coeficientes teóricos de interdifusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	61
17.- Composición promedio de plata en el centro de las aleaciones.	66
18.- Constantes de oxidación para las aleaciones Cu-Ag 18% y Cu-Ag 36% a 6760 y 770°C.	71
19.- Constantes de oxidación para las aleaciones Cu-Ag 18% y Cu-Ag 36% a 6760 y 770°C.	71
20.- Conteo de partículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ por difracción de rayos x.	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Página

FIGURA:

1.- Contenido de plata en la superficie como función del contenido inicial.	7
2.- Diagrama de fases cobre – plata en estado de equilibrio	8
3.- Estructuras eutécticas. (a) laminar; (b) forma de varilla; (c) globular; (d) acicular.	11
4.- Solidificación dendrítica en una aleación Sn – Pb 20%w.	12
5.- Equilibrio metaestable calculado para el sistema Cu – Ag	14
6.- Movimiento de un átomo a una vacancia adyacente en una red fcc	15
7.- Efecto Kirkendall: Movimiento de un par difusivo.	17
8.- Perfil de interdifusión para una aleación binaria.	18
9.- Oxidación interna típica en una aleación Cu–Mn 0.4% a 1000°C por 8.0h. 50x	19
10.- Cinéticas de oxidación comúnmente observadas.	21
11.- Representación típica de un análisis termogravimétrico.	22
12.- Crecimiento de la fase eutéctica.	23
13.- Microestructura de la aleación hipoeutéctica Cu 50% - Ag 50%.	24
14.- Variaciones de las microestructuras en el enfriamiento de la aleación Cu – Ag 34%w.	25
15.- Microestructura de la aleación hipoeutéctica Cu 70% - Ag 30%.	25
16.- Microestructura de la aleación hipereutéctica Cu 20% - Ag 80%.	26
17.- Diagrama general de la metodología empleada.	27
18.- Esquema con las dimensiones y geometría del molde metálico empleado para la solidificación.	29
19.- Determinación del espacio interdendrítico. Aleación de Fundición Cu-Ag36%.	30
20.- Compresión de las probetas en un 25% en la Máquina MTS.	31
21.- Corte y dimensiones de las probetas sometidas a deformación y tratamiento térmico.	31
22.- Plateado superficial obtenido para cada composición después de tratamiento térmico	32
23.- Obtención de perfiles de concentración por MEB.	33
24.- Perfiles de concentración. (a) Ruta de difusión A (b) Ruta de difusión B.	34
25.- Red de puntos en el centro de la muestra para obtención de composición promedio.	34
26.- Resultado termogravimétrico para Cu – Ag 18% a 770°C.	36
27.- Resultado termogravimétrico para Cu – Ag 36% a 770°C.	36
28.- Aleación Cu-Ag 5% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización.	37
29.- Aleación Cu-Ag 18% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización.	37
30.- Aleación Cu-Ag 36% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización.	38
31.- Aleación Cu-Ag 72% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización.	38
32.- Borde de la probeta Cu-Ag 5%. 200x.	39
33.- Borde de la probeta Cu-Ag 18%. 200x.	40
34.- Borde de la probeta Cu-Ag 36%. 200x.	41
35.- Borde de la probeta Cu-Ag 72%. 200x.	42
36.- Borde de la probeta Cu-Ag 5%. MEB 4000x.	44
37.- Borde de la probeta Cu-Ag 18%. MEB 1500x.	45
38.- Borde de la probeta Cu-Ag 36%. MEB 1500x.	46
39.- Borde de la probeta Cu-Ag 72%. MEB 1500x.	47
40.- Cu-Ag 5%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de plata.	49
41.- Cu-Ag 5%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de cobre.	49
42.- Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.	51
43.- Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.	51

44.- Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.	51
45.- Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.	51
46.- Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.	52
47.- Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.	52
48.- Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.	52
49.- Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.	52
50.- Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.	53
51.- Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.	53
52.- Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.	54
53.- Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.	54
54.- Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.	54
55.- Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.	54
56.- Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.	55
57.- Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.	55
58.- Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de plata.	55
59.- Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de cobre.	55
60.- Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de concentración de plata.	56
61.- Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de concentración de cobre.	56
62.- Superficie de la muestra Cu – Ag 36% tratada térmicamente a 670°C durante 1.5h.	59
63.- Izquierda: Perfil de difusión experimental. Derecha. Perfil de difusión en Multidiflux 1.2.	60
64.- Microestructura del centro Cu-Ag 5%. MEB 4000x.	62
65.- Microestructura del centro Cu-Ag 18%. MEB 1500x.	63
66.- Microestructura del centro Cu-Ag 36%. MEB 1500x.	64
67.- Microestructura del centro Cu-Ag 72%. MEB 1500x.	65
68.- Acercamiento con MEB a ramificación eutéctica de la aleación Cu-Ag 18%, 770°C 4.5h. 11000x.	67
69.- Acercamiento con MEB a ramificación eutéctica de la aleación Cu-Ag 36%, 670°C 3.0h. 9000x	68
70.- Cinética de oxidación a 670°C. Ganancia en peso de óxido en función del tiempo.	69
71.- Obtención de la constante de oxidación Cu – Ag 18%.	70
72.- Obtención de la constante de oxidación Cu – Ag 36%.	70
73.- Difractograma de la aleación Cu – Ag 18% a 770°C.	72
74.- Difractograma de la aleación Cu – Ag 18% a 670°C.	72



## RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de enriquecimiento superficial de plata en aleaciones binarias Cu – Ag, desde el punto de vista difusivo de las especies que componen la aleación.

Se analiza la formación de la capa enriquecida en plata en la superficie de la aleación, la cinética del engrosamiento de ésta capa, la composición química de las especies tanto en la superficie como en la matriz de la aleación, la naturaleza de la oxidación que se efectúa simultáneamente, la microestructura resultante en la aleación y se analizan los perfiles de concentración de plata y cobre para describir el proceso de difusión.

El objetivo principal del presente trabajo es caracterizar el enriquecimiento de plata en la superficie por oxidación, desde el punto de vista de difusión en estado sólido.

Para esto se elaboran por fundición cuatro aleaciones de Cu – Ag con composiciones de 5, 18, 36 y 72% en peso (%w) de plata. Posteriormente se homogeneizan para después ser sometidas a un tratamiento térmico con la finalidad de activar el proceso de enriquecimiento de plata en la superficie, el cual se lleva a cabo a dos temperaturas diferentes (770°C y 670°C) y a tres tiempos (1.5h, 3.0h y 4.5h), con el objeto de obtener las composiciones de la capa y los perfiles de concentración en la superficie.

El microanálisis de los perfiles se realiza con microscopía electrónica de barrido. El análisis del tipo de oxidación se obtiene mediante termogravimetría y se utiliza también el software *Multidiflux* para analizar el proceso de difusión (obtener el coeficiente de difusión y el perfil que genera el software) de acuerdo a los datos del perfil experimental obtenido en cada una de las aleaciones. La microestructura de las aleaciones se observa con microscopía óptica y de barrido.

## **1.- INTRODUCCIÓN**

El cobre y sus aleaciones constituyen uno de los más grandes grupos de metales comerciales. Son usados ampliamente debido a su excelente conductividad térmica y eléctrica, además de su elevada resistencia a la corrosión y a la fatiga. Su uso en joyería y numismática es extenso.

Los procesos de enriquecimiento superficial de plata en aleaciones binarias Cu – Ag, se han desarrollado por el ser humano desde tiempos prehistóricos principalmente en las regiones de la América Andina y también durante la época del Imperio Romano con la acuñación de monedas hechas con este tipo de aleaciones. Este enriquecimiento superficial de plata, se debe principalmente a un proceso de oxidación del cobre a alta temperatura y se conoce como enriquecimiento por agotamiento.

Las aleaciones Cu – Ag, son de solubilidad parcial, forman un microconstituyente eutéctico cuando la composición de la aleación contiene 71.9%w de plata de acuerdo al diagrama de fases. La formación de una capa enriquecida de plata en la superficie en aleaciones eutécticas es diferente al enriquecimiento o a la difusión que se efectúa cuando hay solubilidad total de las especies debido a la complejidad de su obtención a partir de las dos fases.

El enriquecimiento superficial de plata en estas aleaciones así como la aparente complejidad de obtener la fase enriquecida de Ag es el principal motivo para la realización de éste trabajo.

## **2.- OBJETIVO**

El objetivo principal del presente trabajo es caracterizar el enriquecimiento de plata en la superficie por oxidación, desde el punto de vista de la difusión en estado sólido.

### **2.1.- METAS**

- ✓ Obtener un enriquecimiento superficial de plata mediante un tratamiento térmico de oxidación en aleaciones Cu - Ag con contenidos en plata de 5, 18, 36 y 72% en peso.
- ✓ Obtener los perfiles de concentración experimentales de enriquecimiento de plata y descuprización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

- ✓ Analizar las microestructuras de cada una de las aleaciones de acuerdo al diagrama de fases cobre – plata.
- ✓ Analizar el tipo de óxido formado durante el tratamiento térmico para cada aleación.
- ✓ Obtener datos de difusión a partir de los resultados experimentales usando el software *Multidiflux 1.2*.

### **3.- HIPÓTESIS**

Es posible analizar el proceso de difusión de aleaciones de diagrama eutéctico cobre - plata para el enriquecimiento superficial en plata de las mismas, conociendo la forma de los perfiles de concentración y las composiciones de la(s) fase(s) formadas en estas aleaciones tanto en la superficie como en el centro mediante el análisis microestructural.

### **4.- MARCO TEÓRICO**

En esta sección se presentan algunos aspectos fundamentales sobre las aleaciones cobre – plata, desde algunos aspectos históricos relacionados con los inicios de la fabricación de objetos con este tipo de aleaciones, así como estudios y resultados previos que se han hecho sobre este tipo de objetos. También se presentan algunos aspectos metalúrgicos esenciales de estas aleaciones, como el diagrama de fases de equilibrio y algunos aspectos relacionados con el mismo, el tipo de difusión en estado sólido que puede presentar, así como aspectos de oxidación y la técnica que se emplea para el estudio de la misma para tener una mejor comprensión de los resultados. Por último se presentan algunas características microestructurales de éstas de aleaciones.

#### 4.1.- ALEACIONES COBRE – PLATA

El cobre y sus aleaciones constituyen uno de los más grandes grupos de metales comerciales. Son usados ampliamente debido a su excelente conductividad térmica y eléctrica, además de su elevada resistencia a la corrosión, al esfuerzo y a la fatiga [1].

Las principales aleaciones de cobre que tienen algún contenido de plata tienen la clasificación ASM C11300, C11400, C11500 y C11600. Estas aleaciones se caracterizan por tener una alta conductividad eléctrica y térmica y su composición generalmente es 99.0 – 99.9 % Cu, 0.027 – 0.85% Ag y 0.04% max. de oxígeno [2].

La principal aleación en joyería se conoce como *Sterling Silver* que tiene un composición de 92.5%w de Ag y 7.5%w de Cu. También suele usarse este tipo de aleaciones para cuchillería y usos ornamentales.

##### 4.1.1.- CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES DE LAS ALEACIONES COBRE - PLATA

En la tabla 1 se presentan las propiedades físicas y mecánicas más relevantes de las aleaciones industriales mencionadas anteriormente.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y mecánicas promedio de las aleaciones Cu – Ag (C11300 - C11600).

PROPIEDAD	
Densidad	8.96 – 9.01 Kg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de expansión térmica (20 a 300°C)	17.7 µm/mK
Calor específico (20°C)	385 J/kgK
Conductividad térmica (20°C)	388 W/mK
Resistividad eléctrica (20°C)	17.2 nΩ*m
Esfuerzo de tensión	235 – 395 MPa
Límite elástico	195 – 310 MPa
Esfuerzo de corte	150 200 MPa
Porcentaje de Elongación	12 – 55 %
Dureza HRB	10 – 45

Este tipo de aleaciones son excelentes para el trabajado en frío y en caliente, presentan buena forjabilidad. Pueden ser fabricadas por acuñado, fundición, forjado en caliente y estampado [1].

Sus principales aplicaciones son:

- ✓ Anillos para uniones
- ✓ Alambres de conductividad eléctrica
- ✓ Partes electrónicas
- ✓ Bobinas
- ✓ Interruptores
- ✓ Láminas y barras
- ✓ Equipos para procesos químicos

#### **4.1.2.- IMPORTANCIA ARQUEOMETALÚRGICA DE LAS ALEACIONES COBRE – PLATA. APORTACIONES PREHISPANOAMERICANAS Y DE MONEDAS ANTIGUAS ROMANAS**

Se tiene conocimiento de que en la zona andina los orfebres que allí habitaban ya habían desarrollado algunas metodologías para enriquecer la superficie de aleaciones de cobre con oro o con plata. En algunos textos se menciona que la primera aleación de cobre enriquecida con plata perteneció a la cultura Moche y data de los años 100 a.e.c. – 300 e.c. La plata se encontraba en algunas aleaciones ya sea porque acompañaba al oro o porque era agregada de manera intencional [3].

Una segunda pieza de evidencia fue encontrada en la región central de Perú y está asociada con la cultura Chavín, se trata de una pequeña perla metálica elaborada con martilleo encontrada por el arqueólogo Thomas Patterson y data aproximadamente del año 1000 a.e.c. La pieza está hecha de una aleación de plata 45%, cobre 41% y algunos productos remanentes de corrosión, por lo que probablemente este puede ser el primer objeto hecho de cobre – plata.

Las técnicas que empleaban para llevar a cabo el plateado superficial en aleaciones de cobre eran las siguientes:

- 1) *Reemplazo electroquímico*: consiste en depositar una capa superficial de oro o plata al sustrato metálico, ya que estos metales se encontraban disueltos en soluciones acuosas de minerales corrosivos que eran comunes en esa región. La capa depositada necesitaba de un calentamiento para que tuviera una buena adhesión al metal base.

2) *Por oxidación*: el metal menos noble de la aleación es oxidado, posteriormente removido y de este modo se logra el enriquecimiento superficial del metal más noble. Esto lo conseguían mediante un recocido para recristalizar y ablandar, con un martilleo previo de las piezas para que adquirieran la forma deseada y debido a las altas temperaturas a la que eran trabajadas, se formaba una capa de óxido de cobre [4].

Este último procedimiento es el que se reporta como el más usado debido a la técnica de fabricación prehispánica andina de martillado y recalentado hasta obtener la forma deseada.

En la tabla 2 se presentan algunos objetos de Cu - Ag prehispánicos encontrados en la costa peruana y su composición química.

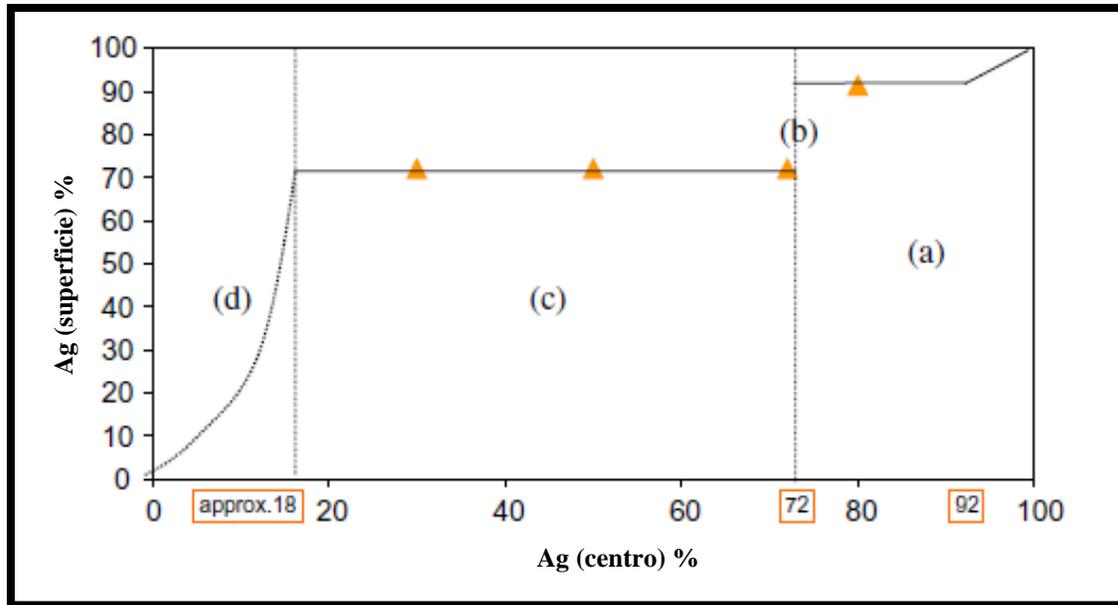
**Tabla 2.** *Objetos de aleación Cu-Ag encontrados en la zona andina [5].*

Objeto	Composición (%w)
<b>Tupu*</b>	Ag 72.7%, Cu 25.9%
<b>Copa cónica</b>	Ag 33.0%, Cu 67.0%
<b>Banda</b>	Ag 17.27%, Cu 79.03%
<b>Tupu*</b>	Ag 4.7%, Cu >83.0%

Por otro lado, algunos estudios realizados con microscopía electrónica de barrido sobre monedas de aleaciones cobre – plata pertenecientes al imperio romano de los siglos II y III a.e.c., han demostrado que estas aleaciones llegaban a tener composiciones del rango de 23 a 92% de plata en peso en la matriz, mientras que en la superficie se alcanzaban composiciones de 71 hasta 99% de plata en peso [6].

De acuerdo con el estudio de estas monedas, se llegó a la conclusión de que la composición de plata en la superficie está en función de la composición inicial y se presenta un diagrama el cual podría ser un modelo para predecir el contenido de plata que se puede alcanzar en la superficie siempre y cuando se conozca la composición inicial de la aleación.

\* *Tupu*: Joyas andinas las cuales eran una especie de prendedores.



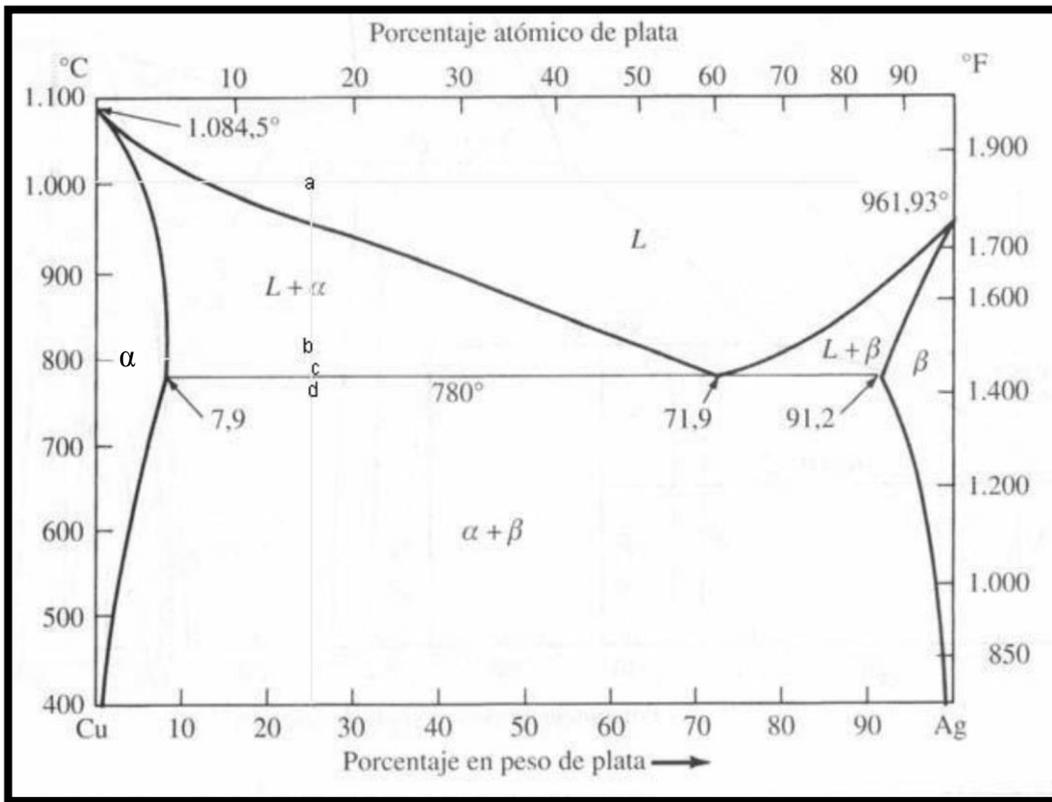
**Figura 1.** Contenido de plata en la superficie como función del contenido inicial [6].

En la figura 1 se pueden observar tres zonas principalmente, en la zona (d) se aprecia que mientras la composición inicial de plata este entre 1 y 18% en peso, en la superficie es posible alcanzar composiciones de entre 1 y 72% en peso del mismo elemento. En la zona (c) muestra que si el contenido inicial de plata esta entre 18 y 72% en peso, la composición en la superficie será constante y será aproximadamente de 72%, lo cual corresponde al punto eutéctico de acuerdo al diagrama de fases de equilibrio de la aleación Cu – Ag. Por último en la zona (b) y (a) es evidente que se pueden alcanzar composiciones de plata en la superficie desde 92 y hasta casi 100% siempre y cuando el contenido inicial esté por encima del 72% en peso.

#### 4.2.- DIAGRAMA DE FASES COBRE – PLATA

En este estudio se trabajaron cuatro composiciones de aleaciones binarias cobre – plata, con contenidos de plata de 5%, 18%, 35% y 72% (porcentaje en peso), para hacer un enriquecimiento superficial de este elemento y analizar la influencia de la composición y de la microestructura durante el proceso.

En la figura 2 se muestra el diagrama de fases de Cu – Ag, el cual es un diagrama de solubilidad parcial en estado de equilibrio. Se observa que el punto eutéctico se localiza cuando el contenido de plata en peso es de 71.9% y a una temperatura de 780°C. La fase eutéctica está constituida por 76.8% de fase beta (91.2% Ag) y 23.2% de fase alfa (7.9% Ag), por lo que en teoría, cualquier aleación Cu – Ag con contenidos de plata dentro del rango de 7.9% a 91.2% siempre tendrá algún porcentaje de eutéctico, pero dado que las aleaciones trabajadas en este estudio se encuentran fuera del equilibrio, es posible que a temperatura ambiente se encuentre la presencia de eutéctico incluso en composiciones fuera de este rango.



**Figura 2.** Diagrama de fases cobre – plata en estado de equilibrio [7].

Empleando el diagrama de fases de la figura 2 y aplicando regla de la palanca a las aleaciones utilizadas en el presente estudio es posible obtener los porcentajes teóricos de alfa y beta presentes a las temperaturas de trabajo que se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Porcentajes teóricos de alfa y beta de acuerdo al diagrama de equilibrio.

Aleación (%W)	770°C		670°C	
	% $\alpha$	% $\beta$	% $\alpha$	% $\beta$
Cu - Ag 5%	100.00	0.00	100.00	0.00
Cu - Ag 18%	88.14	11.86	86.59	13.41
Cu - Ag 36%	66.72	33.28	66.56	33.44
Cu - Ag 72%	23.88	76.12	26.50	73.50

Dado que las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36% se encuentran del lado de la fase alfa, es posible calcular el porcentaje teórico de alfa eutéctico y alfa proeutéctico. En la aleación Cu – Ag 5% no es posible hacer esto, ya que teóricamente no presentará ningún porcentaje de eutéctico. El resultado de los cálculos se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentajes teóricos de alfa eutéctico y alfa proeutéctico de acuerdo al diagrama de equilibrio.

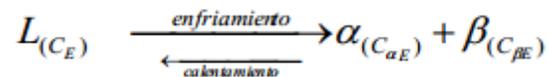
Aleación (%W)	770°C			670°C		
	% $\alpha$ proeutec	% $\alpha$ eutec	% $\alpha$ total	% $\alpha$ proeutec	% $\alpha$ eutec	% $\alpha$ total
Cu - Ag 18%	84.39	3.75	88.14	81.73	4.86	86.59
Cu - Ag 36%	56.21	10.51	66.72	54.44	12.12	66.56

#### 4.2.1.- EL MICROCONSTITUYENTE EUTÉCTICO

En el diagrama de fases Cu – Ag (figura 2), se identifican tres regiones monofásicas:  $\alpha$ ,  $\beta$  y líquido. El sólido  $\alpha$  es una solución sólida rica en cobre, tiene plata como soluto y la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc). El sólido  $\beta$  es una solución sólida rica en plata, tiene cobre como soluto y su estructura cristalina también es fcc.

Cada uno de los sólidos  $\alpha$  y  $\beta$  tienen solubilidad limitada, ya que para una temperatura inferior a la línea eutéctica, sólo se disolverá en el cobre una cantidad limitada de plata (para formar la fase  $\alpha$ ) y viceversa. La línea de solvus del lado izquierdo, separa las regiones de fases  $\alpha$  y  $(\alpha + \beta)$  y representa el límite de solubilidad de plata (solute) en cobre (solvente). La solubilidad máxima de plata en cobre se alcanza a  $780^{\circ}\text{C}$  y un contenido de plata de 8%. Análogamente, la línea de solvus del lado derecho representa el límite de solubilidad de cobre (solute) en plata (solvente). La solubilidad máxima de cobre en plata se alcanza a  $780^{\circ}\text{C}$  y un contenido de plata de 91.2%. Las solubilidades de ambas fases sólidas disminuyen para temperaturas mayores o menores a  $780^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura se denota como TE (temperatura eutéctica) y la línea horizontal en donde se encuentra este punto se conoce como línea eutéctica. En el sistema Cu-Ag existen tres regiones bifásicas:  $(\alpha + \text{líquido})$ ,  $(\beta + \text{líquido})$  y  $(\alpha + \beta)$ .

Al agregar plata al cobre, la temperatura a la cual las aleaciones se hacen totalmente líquidas disminuye. De este modo, la temperatura de fusión del cobre disminuye a medida que se le agrega plata. Lo mismo ocurre con la plata cuando se le agrega cobre, es decir, la temperatura de la línea de liquidus disminuye. Para el sistema cobre – plata, la reacción eutéctica puede escribirse como:

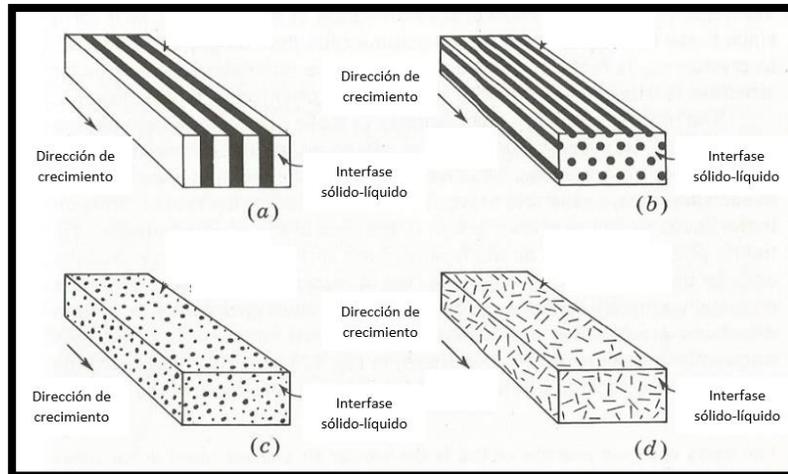


En esta reacción, CE es la composición del eutéctico, TE es la temperatura del eutéctico,  $C_{\alpha E}$  es la composición de la fase  $\alpha$  a TE,  $C_{\beta E}$  es la composición de la fase  $\beta$  a TE. Para el sistema Cu-Ag, se tiene: CE = 71.9%w Ag,  $C_{\alpha E}$  = 8%w Ag,  $C_{\beta E}$  = 91.2%w Ag y TE= $779^{\circ}\text{C}$  [8].

En otras palabras, se puede decir que en el punto eutéctico la aleación solidifica como si fuera un metal puro, es decir, pasa de la fase líquida a las fases sólidas de forma directa.

#### 4.2.2.- SOLIDIFICACIÓN EUTÉCTICA Y DENDRÍTICA

Las dos fases resultantes de la solidificación eutéctica pueden asumir morfologías con características estructurales únicas. Principalmente hay cuatro tipos de morfologías eutécticas que son: laminar, en forma de varilla, globular de forma regular y acicular. Estas micromorfologías pueden encontrarse dentro de una estructura de celda o dendrítica [9]. La figura 3 exhibe en forma esquemática éstas morfologías.



**Figura 3.** Estructuras eutécticas. (a) laminar; (b) forma de varilla; (c) globular; (d) acicular [10].

El eutéctico laminar y en forma de varillas ocurre en los casos en donde ambas fases crecen con una superficie atómicamente áspera, dando por resultado una interfase altamente móvil e isotrópica. De este modo el líquido y el sólido están en equilibrio en la interfase, así que la velocidad de crecimiento está determinada por la velocidad de difusión en el líquido.

En el caso del eutéctico acicular, las fases de igual manera crecen con una superficie atómica áspera, pero el crecimiento de la fase acicular está determinado por la velocidad de incorporación de los átomos dentro de la superficie cristalina. De este modo, la fase crece solo en algunas direcciones y de manera independiente.

El eutéctico globular aparentemente es la morfología que minimiza la cantidad de energía libre, sin embargo, glóbulos discretos requieren de la nucleación repetitiva de la segunda fase. Esto es más fácil si la segunda fase crece continuamente en forma de varillas o láminas. Si la energía de la interfase es independiente de la orientación la morfología es de varillas, sin embargo, en cristales raramente es independiente de la orientación por lo que a menudo se observa un eutéctico laminar [10].

Adicionalmente, se ha propuesto una clasificación eutéctica en regulares e irregulares a partir de los valores de entropía de fusión de sus constituyentes. Los regulares son: laminares, mixtos y de varilla, los irregulares son: ligeramente irregulares, medianamente, totalmente e irregulares discontinuos [11].

Cuando una aleación solidifica, el sólido que se forma generalmente tiene una diferente composición que el líquido del cuál es enfriado, por lo tanto, la distribución de un soluto en el sólido generalmente será diferente que en la fase líquida. Esta redistribución del sólido producido durante el proceso de solidificación se conoce como segregación. Por lo regular en aleaciones metálicas, a medida que el líquido es enfriado la interfase sólido – líquido se vuelve inestable y esto genera una solidificación de tipo dendrítica [12]. La figura 4 representa una macroestructura de una solidificación dendrítica.



**Figura 4.** Solidificación dendrítica en una aleación Sn – Pb 20%w [12].

La tendencia a la segregación dendrítica ocurre en una aleación cuando comienza y termina su solidificación a diferentes temperaturas; empezando a una temperatura inferior a la del componente de más alto punto de fusión (en este caso Cu), y terminando en una temperatura superior a la del componente de más bajo punto de fusión (Ag). Es decir, la velocidad de enfriamiento es la responsable de éste tipo de segregación, ya que es un enfriamiento fuera del equilibrio [9].

#### **4.2.3.- METAESTABILIDAD EN ALEACIONES COBRE – PLATA**

En contraste con la relativamente simple forma del diagrama de fases al equilibrio, las características de transformación durante el enfriamiento rápido y las subsecuentes reacciones en estado sólido indican que es posible la formación de muchas fases metaestables en el diagrama Cu-Ag [13].

En el sistema Cu – Ag, el microconstituyente eutéctico existe cuando hay un 71.9%w de plata y 28.1%w de cobre y hay un límite de solubilidad en cada extremo del diagrama. Sin embargo, se han hecho pruebas experimentales con este sistema debido a que las reglas de Hume – Rothery predicen completa miscibilidad de ambos metales. Para aleaciones que contienen 14.9, 28.1 (composición eutéctica), 49.9 y 81.9 %w de cobre, que fueron enfriadas desde fundición, el análisis de rayos x indicó la existencia de

una sola fase, lo cual indica que durante la solidificación, las dos fases estables (rica en cobre y rica en plata) no tuvieron tiempo de nuclear y crecer y se obtuvieron soluciones sólidas metaestables [14].

A través de algunos experimentos se han obtenido fases metaestables y soluciones sólidas de aleaciones Cu – Ag, por ejemplo, por medio de enfriamiento con vapor, enfriamiento líquido o solidificación rápida, entre otros. La tabla 5 muestra las fases metaestables que han sido observadas en aleaciones Cu-Ag.

**Tabla 5. Fases metaestables en el sistema Cu – Ag [13].**

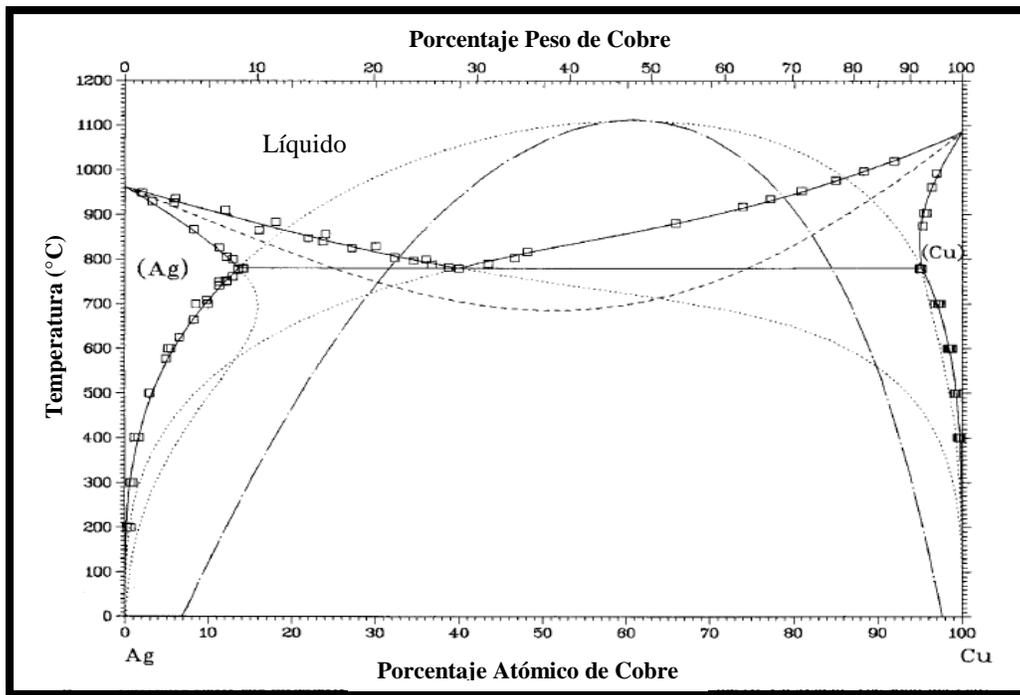
Fase	%w de Cu	Descripción
$\gamma'$	8.81 – 91.8	Solución sólida con 1% de desviación de la regla de Vegard.*
$\gamma''$	8.81 – 91.8	Solución sólida con 3% de desviación de la regla de Vegard.*
$\alpha'$	8.81 – 63.8	Solución sólida fuera de equilibrio. Puede desarrollarse como producto de reacción discontinua con $\beta'$
$\beta'$	20.1 – 84.1	Solución sólida metaestable de Ag en Cu
$\beta''$	Menos de 37.1	Solución sólida rica en cobre

\*La regla de Vegard es una relación lineal entre la longitud de la celda unitaria y la composición.

Diferentes fases metaestables pueden ser producidas dependiendo de la velocidad de enfriamiento; bajo condiciones óptimas de enfriamiento la solución sólida metaestable  $\gamma'$  (fcc) es formada sobre un amplio rango de composiciones. Algunas pruebas sugieren que las soluciones sólidas metaestables  $\alpha'$  y  $\beta'$  surgen durante reacciones de precipitación de la fase  $\gamma'$  en el enfriamiento. Sin embargo, en contraste con el diagrama de equilibrio el cual muestra los límites de máxima solubilidad en 8.8 y 92.1%w de cobre respectivamente, las fases  $\alpha'$  y  $\beta'$  muestran supersaturaciones residuales de 10% y 85.6%w de cobre respectivamente, lo cual indica que la reacción de descomposición de  $\gamma'$  no resulta en estructuras de equilibrio con composiciones correspondientes a los límites de las líneas de solubilidad.

A partir de los resultados que establecen una continuidad de la solución sólida metaestable sobre todo el rango de composición de la aleación y de cálculos dónde surge la curva  $T_0$ , la cual representa el lugar donde la energía de Gibbs del líquido y del sólido son iguales, a través de aproximaciones

termodinámicas estableciendo la energía de Gibbs como función de ambas soluciones sólidas con composiciones metaestables, se obtuvo el siguiente diagrama (figura 5).



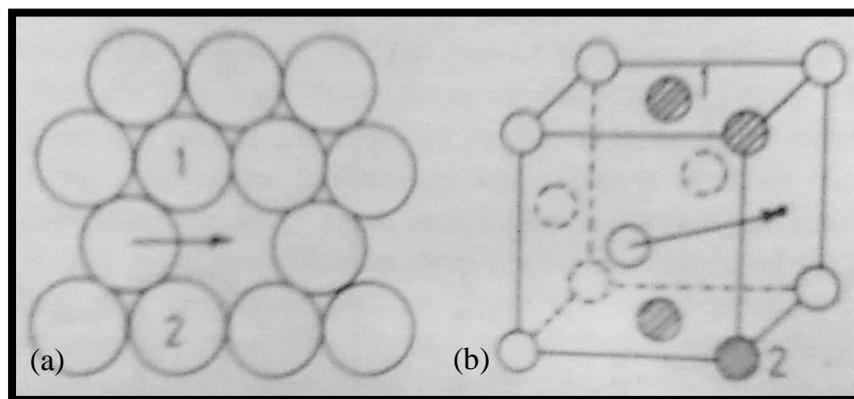
**Figura 5.** Equilibrio metaestable calculado para el sistema Cu – Ag [13].

En la figura 5, las líneas sólidas son de equilibrio estable, las líneas punteadas son los límites de las fases metaestables, la línea discontinua es la curva  $T_0$  y la línea puntuada y discontinua es la de la transformación espinodal. Se puede apreciar que el máximo límite de solubilidad de la plata metaestable está ligeramente por encima del 10%w de cobre y el máximo límite de solubilidad de cobre metaestable se encuentra cuando la composición de la aleación está alrededor del 90%w de cobre. A grandes rasgos y sin profundizar demasiado (ya que no es el objetivo de ésta tesis) en el diagrama también se puede observar que a cualquier composición de la aleación habrá solubilidad total metaestable, únicamente si se logra retener la composición desde el estado líquido.

### 4.3.- DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO DE ALEACIONES BINARIAS

En un proceso de difusión en estado sólido ocurre el movimiento de átomos dentro de la solución sólida, existen dos mecanismos por los cuales los átomos pueden difundir a través del sólido, el mecanismo dependerá del sitio que ocupe el átomo dentro de la red cristalina.

El primero de los mecanismos es el de difusión sustitucional, ocurre cuando los átomos que componen la aleación binaria son de tamaños similares y difunden a través de vacancias dentro de la red. El segundo de los mecanismos es el de difusión intersticial y ocurre cuando uno de los dos átomos es mucho más pequeño que el otro, el cual va a moverse por los espacios que haya entre los átomos más grandes. En el caso de la aleación cobre – plata, los radios atómicos de ambas especies son muy similares (0.144nm para la plata y 0.128nm para el cobre) por lo cual solo se describirá el proceso de difusión sustitucional. Normalmente un átomo sustitucional oscila en un cristal en un sitio determinado y está rodeado por átomos vecinos de tamaños similares, existen muchos factores que pueden incrementar la energía vibracional del átomo, uno de los más importantes es la temperatura, pero el movimiento de un átomo sustitucional está limitado por sus propios vecinos, sin embargo, si en un espacio adyacente hay una vacancia el átomo saltará hacia ese sitio debido a la energía que ha acumulado. Ver figura 6.



**Figura 6.** Movimiento de un átomo a una vacancia adyacente en una red fcc. (a) Plano de átomos empaquetados. (b) Celda unitaria mostrando los cuatro espacios en los que puede saltar el átomo [15].

Durante los procesos de difusión de metales puros, la probabilidad de ocupar una vacancia es igual para todos los átomos. En aleaciones binarias, como la que se está estudiando en el presente trabajo, la situación es más compleja, ya que la velocidad de movimiento de cada especie atómica no es igual y cada una tiene su propio coeficiente de difusión  $D_A$  o  $D_B$ , llamados intrínsecos (ver ecuación 1 y 2). Existe un coeficiente de difusión químico o de interdifusividad  $\tilde{D}$ , que toma en cuenta los coeficientes individuales y la composición relativa de los componentes binarios de la aleación (ver ecuación 3). Este coeficiente es el que se emplea en los cálculos de los avances por difusión en aleaciones binarias [15].

$$J_A = -D_A \frac{\delta C_A}{\delta x}$$

**Ec. 1.** Coeficiente de difusión intrínseco de la especie A.

$$J_A = -D_B \frac{\delta C_B}{\delta x}$$

**Ec. 2.** Coeficiente de difusión intrínseco de la especie B.

$$\tilde{D} = D_A X_B + D_B X_A$$

*Ec. 3. Coeficiente de interdifusividad.*

En las ecuaciones 1 y 2,  $J_A$  y  $J_B$  son los fluxes de los átomos de A y B a través de un plano de la red cristalina, en la ecuación 3,  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones mol de los componentes A y B.

#### 4.3.1.- SEGUNDA LEY DE FICK Y DIFUSIÓN EN EL ENRIQUECIMIENTO SUPERFICIAL DE PLATA.

Se estima que el contenido de plata en la superficie varía desde una concentración alta hasta una composición cercana a la inicial (en este caso 5%w, 18%w 36%w y 72%w) en el centro de la aleación, es decir, existe un gradiente de concentración a través de la capa de plata y en la matriz de la aleación. Para el caso del cobre ocurre lo opuesto, presenta una concentración baja en la superficie y lógicamente una composición cercana a la inicial en el centro. Casos como este se pueden resolver aplicando la Segunda Ley de Fick para transporte de masa si se cumplen las condiciones de un sólido semi-infinito. La ecuación 3 describe este proceso: [16]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

*Ec. 4. Segunda ley de Fick para sólido semi-infinito.*

Una de las soluciones a la ecuación anterior se presenta en la ecuación 4, haciendo las consideraciones de estado no estacionario, flujo en una sola dirección y coordenadas rectangulares para un sólido semi-infinito, resulta en una expresión de función error:

$$C = C_s + (C_o - C_s) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

*Ec. 5. Resolución a la ecuación de Fick. Función error.*

Dónde:

- C = Concentración de una especie a una cierta distancia en un tiempo determinado
- $C_s$  = Concentración en la superficie
- $C_o$  = Concentración inicial
- x = distancia
- t = tiempo
- D = Coeficiente de interdifusión

Con esta ecuación es posible obtener el perfil de concentración de una especie determinada en función del tiempo  $t$  y de la posición  $x$ .

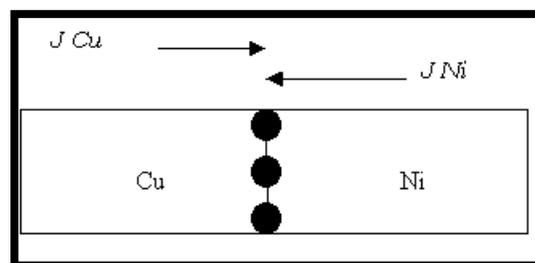
Idealmente se considera que en la superficie se obtendrá un contenido de plata de 100%w, el cual irá disminuyendo a medida que aumente la distancia, para el cobre se considera lo contrario, que en la superficie habrá 0%w e irá aumentando hacia el centro de la aleación, pero solo el análisis en microscopia electrónica de barrido corroborará si se cumple esta tendencia.

Una condición adicional que permite el uso de ésta solución es que la aleación sea homogénea, es decir, en condiciones de solubilidad total, como en un diagrama de equilibrio isomorfo. Un diagrama tipo eutéctico no cumple éste requisito y por lo tanto no podrá aplicarse.

#### 4.3.2.- PARES DIFUSIVOS

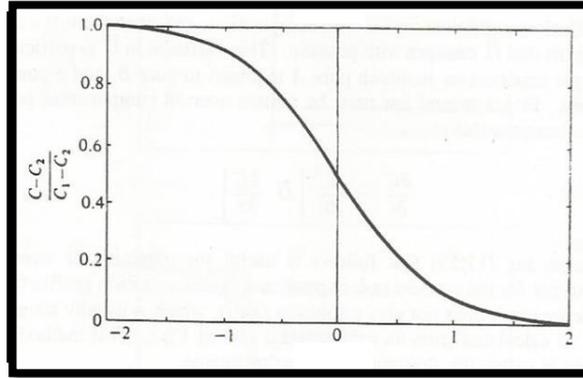
En el caso de la difusión intersticial, no es necesario considerar el movimiento de todas las especies, pero en el caso de las aleaciones sustitucionales éste es un factor muy importante, ya que ambas especies se mueven sobre los mismos puntos en la red cristalina y un átomo no puede moverse de su sitio a menos que otro átomo de tamaño similar se lo permita [10].

En aleaciones binarias en las que los átomos son casi del mismo tamaño (como la aleación Cu-Ag), se espera que tanto la movilidad del soluto como del solvente sea muy similar, es decir, no se puede despreciar el movimiento de ninguna de las dos especies ya que ha habido un transporte neto de ambas y la dirección del movimiento puede ser en el mismo sentido o en sentidos opuestos, a esto se le conoce como efecto Kirkendall y se ejemplifica en la figura 7. [17].



**Figura 7.** Efecto Kirkendall: Movimiento de un par difusivo [17].

En la figura 8 se muestra el esquema general de un perfil de concentración para una aleación binaria, en la cual ambas especies están en movimiento. La región central es una zona en la que el flujo de ambas especies es igual [18]. El ejemplo mostrado en la figura 8 es para una aleación de total solubilidad.



**Figura 8.** Perfil de interdifusión para una aleación binaria cuyo componente 1 tiene una concentración  $C_1$  y el componente 2 tiene una concentración  $C_2$  [18].

#### 4.3.3.- EFECTO DE LAS DISLOCACIONES EN EL PROCESO DE DIFUSIÓN

Por definición, las dislocaciones son imperfecciones o irregularidades de tipo lineal dentro de la red cristalina y cuyo origen puede deberse a procesos de solidificación o de conformado mecánico. La presencia de dislocaciones conlleva a que la red cristalina tenga un arreglo irregular o diferente del que debería de tener, por consecuencia, los átomos cercanos a una dislocación tienen una energía vibracional más alta y la probabilidad de que den un salto a otro sitio es más elevada comparada con aquellos átomos que no están cerca de una dislocación. Es generalmente aceptado que al menos las dislocaciones de borde mejoran apreciablemente el movimiento de los átomos ya que son sitios donde hay una mayor libertad de movimiento, se considera a éstas y en general a los defectos cristalinos vías rápidas de difusión, zonas donde el potencial químico aumenta.[9]

El hecho de deformar piezas (ya sea por martilleo o cualquier otro método), provoca dislocaciones en la aleación, al calentarla, la difusión incrementa y llega a recrystalizar la aleación, debido a la fuerza motriz que presentan las dislocaciones.

#### 4.4.- OXIDACIÓN DE ALEACIONES METÁLICAS

El oxígeno es uno de los principales componentes de la atmósfera y en general los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables que los metales puros. Cuando ocurre un proceso de oxidación a alta temperatura se forman compuestos relativamente estables.

Las adiciones de un elemento de aleación a un metal puro implican cambios en la forma en que el metal reaccionará con la atmósfera. Por ejemplo, la adición de un componente permite que exista un gradiente de composición a través de la aleación, como resultado, el gas podría disolverse en la misma, difundiendo hacia dentro y reaccionando con el soluto para formar un precipitado debajo de la superficie. En otros casos ocurre que el elemento de aleación migra hacia la superficie y reacciona con el gas de la atmósfera formando una capa de óxido.

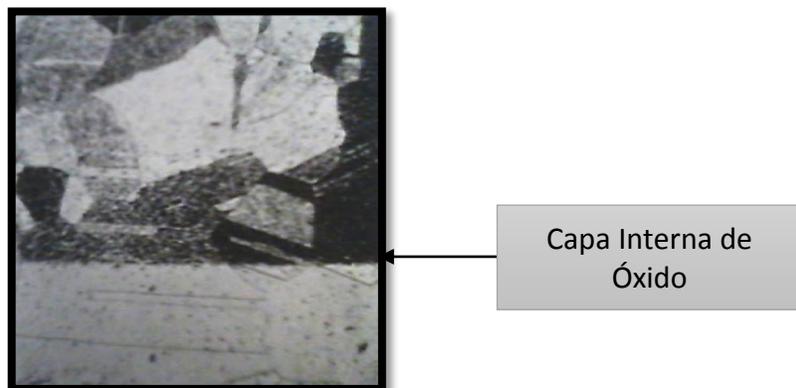
##### 4.4.1.- OXIDACIÓN INTERNA

Este fenómeno ocurre cuando el oxígeno de la atmósfera difunde desde la interface gas/metal hacia la matriz homogénea de la aleación, el soluto reacciona con el oxígeno y entonces se forma un óxido dentro de la aleación debajo de la superficie del metal.

Principalmente hay dos factores que son los responsables de la oxidación interna:

- 1.- La alta velocidad de difusión del gas de la atmósfera (oxígeno o hidrógeno).
- 2.- La insolubilidad del producto de reacción.

Existen muchos tipos de sistemas en los cuales los átomos de gas difunden rápidamente dentro del metal y reaccionan con los átomos de soluto los cuales tienen un movimiento mucho más lento. Se ha reportado que este fenómeno de oxidación interna es común en aleaciones base plata, hierro, cobre y níquel (ver figura 9). El óxido precipitado se puede formar con cualquier soluto sustitucional, dando lugar a la formación de un óxido estable [10].



**Figura 9.** Oxidación interna típica en una aleación Cu–Mn 0.4% a 1000°C por 8.0h. 50x [10].

En el proceso de oxidación interna el oxígeno tiene una apreciable solubilidad en la aleación metálica, lo que conlleva a la dispersión de una capa fina de óxido en la matriz del metal [9].

#### 4.4.2.- OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DE PLATA Y COBRE

Cuando un material metálico es sometido a temperaturas elevadas, ocurre una reacción química directa entre el metal y el gas que se encuentra en la atmósfera, que habitualmente es oxígeno [19]. Así por ejemplo, para el caso del cobre la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El mecanismo de formación de óxido a alta temperatura sigue cuatro etapas:

- 1) En la interfase metal – oxido:

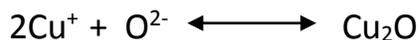


- 2) Paso de electrones a través de la película de óxido.

- 3) En la interfase óxido – atmósfera:



- 4) Difusión debido al gradiente de concentración, ya sea del catión metálico o bien del anión  $\text{O}^{2-}$ :



Se ha descrito el mecanismo de formación del óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sin embargo en el caso del cobre también se ve favorecida la formación del óxido  $\text{CuO}$ . Para el caso de la plata, el correspondiente óxido que se forma es  $\text{Ag}_2\text{O}$ , aunque en ocasiones se ha visto que puede haber formación de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

En la tabla 6 se presenta el  $\Delta G$  de formación para cada uno de estos compuestos.

**Tabla 6.** Energías libres de formación para productos de corrosión de cobre y plata.

Compuesto	$\Delta G$ de formación (KJ/mol)
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	-146.0
$\text{CuO}_{(s)}$	-129.7
$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	-11.21
$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	-40.64

Como se puede apreciar en la tabla 6, termodinámicamente está más favorecida la formación de los productos de corrosión del cobre que de la plata, ya que su valor de  $\Delta G$  es más negativo, lo que indica que son compuestos más estables.

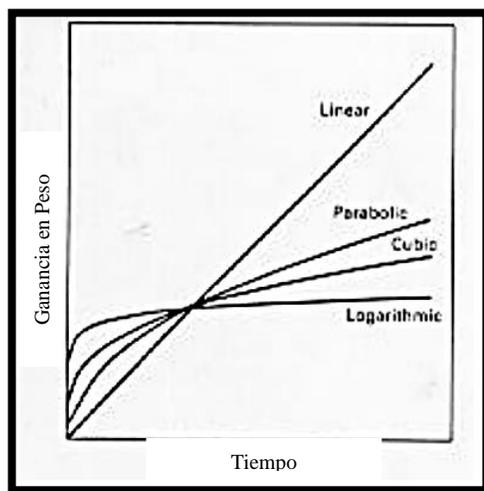
#### 4.4.3.- CINÉTICA DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

La cinética es una medida de la velocidad de oxidación como función de la temperatura y composición de la aleación. El principal mecanismo de oxidación a alta temperatura es por adsorción de un componente gaseoso y por la difusión de los electrones a través de la interfase óxido – metal.

La experiencia indica que existen tres tipos de comportamientos en el proceso de oxidación a alta temperatura los cuales son: logarítmico, parabólico y lineal.

El comportamiento logarítmico usualmente representa los estados iniciales de oxidación a bajas temperaturas, el comportamiento parabólico se ajusta principalmente a los procesos controlados por difusión de especies y el comportamiento lineal representa una velocidad constante del crecimiento de óxido y es aplicable a muy altas temperaturas.

En la figura 10 se presenta un esquema general del comportamiento cinético para aleaciones binarias.



**Figura 10.** Cinéticas de oxidación comúnmente observadas [20].

Para determinar el tipo de comportamiento de oxidación que tiene una aleación se mide la masa de óxido que se forma en determinadas condiciones de temperatura y tiempo. La masa ganada de óxido

representa a su vez una pérdida en la masa del metal. Para este propósito suelen emplearse curvas de ganancia de peso por unidad de área contra el tiempo.

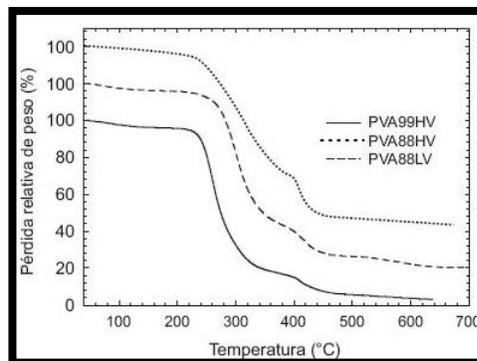
En aleaciones de cobre, la capa de óxido sigue una cinética parabólica que puede expresarse como:  $(\Delta m/A)^2 = Kc t$ ; siendo  $\Delta m$  la ganancia en peso de óxido,  $A$  es el área expuesta,  $Kc$  es la constante de velocidad de oxidación parabólica y  $t$  es el tiempo. Al derivar la ecuación con respecto al tiempo se obtiene gráficamente la constante:  $Kc = d(m/A)^2/dt$

#### 4.4.4.- TERMOGRAVIMETRÍA

Es una técnica que mide el peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura en una atmósfera específica. Suele realizarse mediante un calentamiento a velocidad constante hasta una determinada temperatura y mantener en ese punto un determinado lapso de tiempo. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso aunque también puede haber una ganancia. Los gases que suelen emplearse para la atmósfera son nitrógeno, argón, oxígeno y dióxido de carbono.

Una característica fundamental de la termogravimetría es que solo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso, tales como descomposición, oxidación, sublimaciones, etc., no permite estudiar procesos de fusión, transiciones de fase, etc. [21]

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele representar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica, como se muestra en la figura 11.



**Figura 11.** Representación típica de un análisis termogravimétrico [21].

En el termograma se presenta en porcentaje en peso (ya sea ganado o perdido) en el eje y, frente a la temperatura o el tiempo en el eje x. Para cada etapa de pérdida o ganancia de peso se representa el porcentaje junto con el producto de formación al que corresponde si es que se conoce [21].

#### 4.5.- CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE ALEACIONES COBRE – PLATA

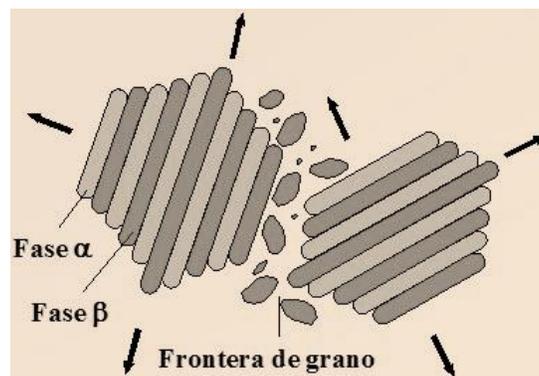
La microestructura resultante de un aleación cobre – plata depende en gran parte de la velocidad de enfriamiento, como se ha mencionado en secciones anteriores, pero también depende en gran parte de la composición de la aleación, ya que de acuerdo al diagrama de fases, podemos obtener principalmente tres tipos de microestructuras, hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica; las cuales tienen características morfológicas diferentes y que serán descritas brevemente a continuación.

##### 4.5.1.- MICROESTRUCTURA DEL EUTÉCTICO

La microestructura de la aleación con composición eutéctica se identifica principalmente por poseer microestructura regular mixta: forma laminar y de varillas alternadas a nivel microestructural

Debido a que la solidificación de una aleación con composición eutéctica es muy similar a la de un metal puro (temperatura invariante), en el punto eutéctico de la aleación cobre – plata, el cual se encuentra cuando la composición de la aleación tiene un contenido de plata de 72.9% en peso y a una temperatura de 780°C, en ese punto hay tres fases presentes: líquido, fase alfa (rica en cobre) y fase beta (rica en plata); y es justo ahí donde ocurre la transformación eutéctica.

La microestructura del eutéctico es bifásica con un ensamblaje regular mixto (láminas y varillas) [11]. Si suponemos que tenemos una aleación con composición eutéctica en la cual comienza a solidificar una pequeña cantidad de la fase alfa, esto provocará que el líquido se enriquezca del metal B (plata), y que la composición del líquido se desplace hacia la derecha y para recuperar el equilibrio debe empezar a solidificar la fase beta. Ahora bien si la cantidad de la fase beta solidificada rompe el equilibrio, esta vez el líquido se enriquecerá del metal A (cobre), por lo cual la fase alfa será la próxima en solidificar y así sucesivamente [22]. (Ver figura 12)



**Figura 12.** Crecimiento del microconstituyente eutéctico [22].

Por lo tanto, a temperatura constante solidifican alternativamente la fase alfa y la fase beta, obteniéndose un compuesto extraordinariamente fino de dos fases, el eutético.

Como la solidificación de la aleación eutética se presenta a temperatura constante, su curva de enfriamiento sería la misma que la de un metal puro [23].

#### 4.5.2.- MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN HIPOEUTÉTICA

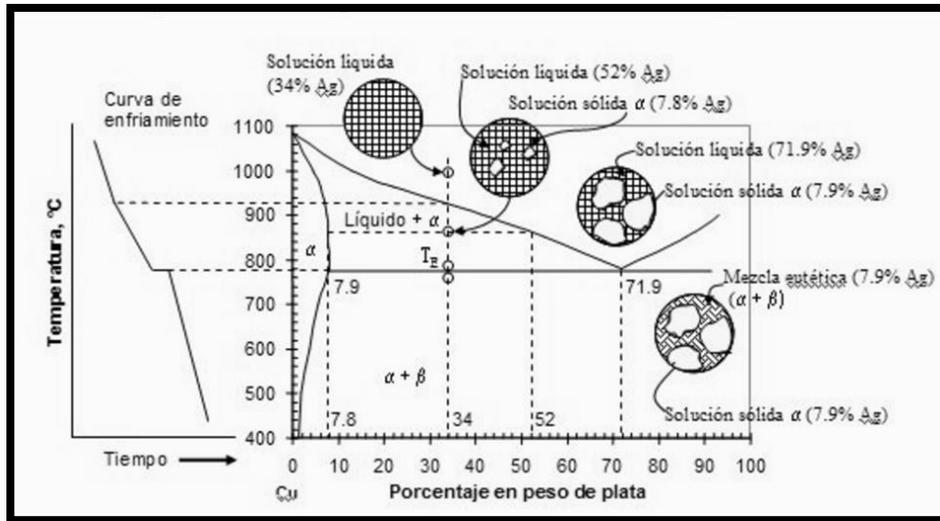
Supongamos una aleación con 50%w de cobre y 50%w de plata (ver figura 13), la cual es hipoeutética de acuerdo al diagrama de equilibrio del sistema Cu – Ag, ya que su composición es inferior a la requerida por el eutético (71.9%w Ag). La microestructura de la figura 13, revela dos fases, una de las cuales corresponde a la del metal de mayor punto de fusión (cobre), que se muestra con dos formas diferentes:

- ✓ Granos equiaxiales inmersos en el eutético
- ✓ Láminas componentes del eutético



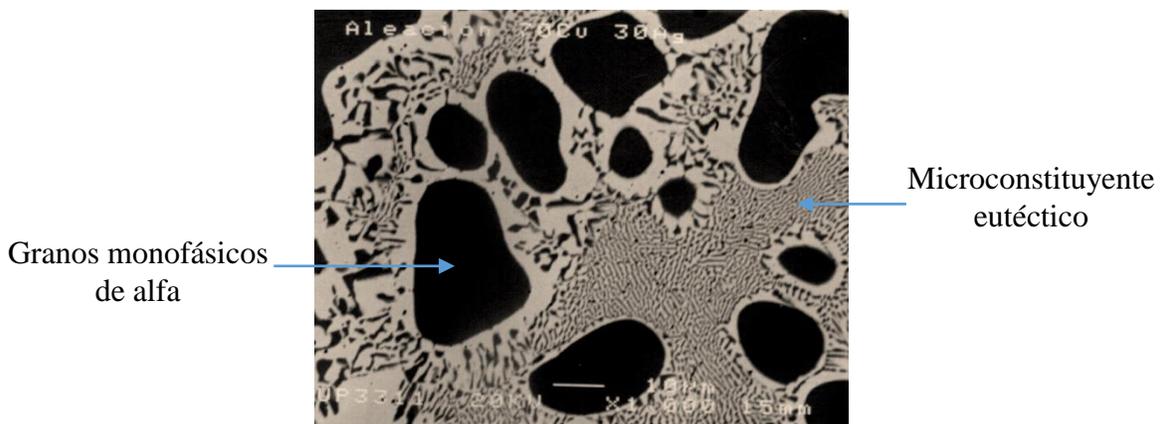
**Figura 13.** Microestructura de la aleación hipoeutética Cu 50% - Ag 50% [22].

Sin lugar a dudas, la microestructura hipoeutética son granos monofásicos de alfa inmersos en la estructura bifásica del eutético que se describió en la sección anterior. A una temperatura superior a la línea de liquidus, la aleación es monofásica. En la figura 14 se describe la formación de la microestructura para este tipo de aleaciones hipoeutéticas, específicamente para la aleación Cu - Ag 34%w.



**Figura 14.** Variaciones de las microestructuras en el enfriamiento de la aleación Cu – Ag 34%w [22].

La aleación descrita anteriormente (cuya microestructura aparece en la figura 15), permanece en estado líquido hasta alcanzar la línea de liquidus, ahí el líquido comienza a solidificar cristales de solución sólida alfa primaria o proeutéctica, la cual es muy rica en cobre. A medida que la temperatura disminuye, el líquido se hace más rico en plata, moviéndose gradualmente hacia abajo y hacia la derecha hasta que alcanza el punto eutéctico, en el cual coexiste fase líquida la cual tiene un contenido en plata de 71.9% y la fase sólida alfa correspondiente a la fase rica en cobre. Como este último líquido tiene composición eutéctica y está a temperatura eutéctica, solidifica formando alternativamente cristales de alfa y beta.

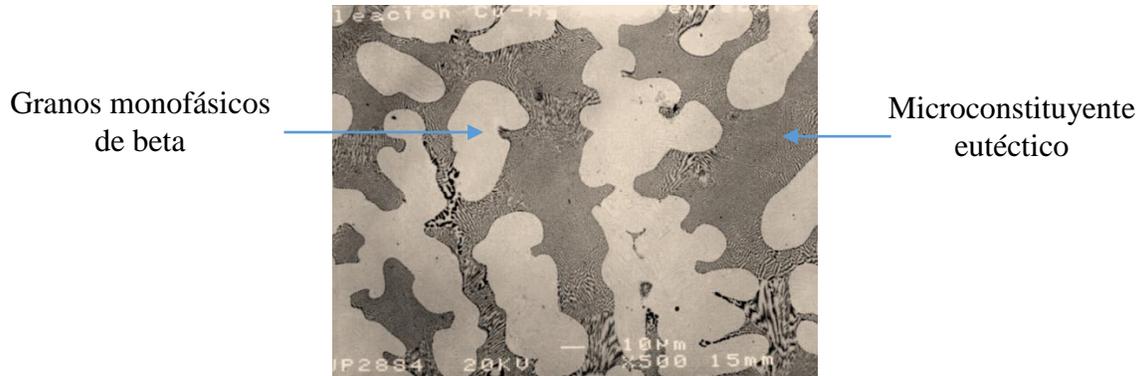


**Figura 15.** Microestructura de la aleación hipoeutéctica Cu 70% - Ag 30% [22].

### 4.5.3.- MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN HIPEREUTÉCTICA

Supongamos ahora la aleación Cu 20%w – Ag 80%w (ver figura 16), la cual es hipereutética puesto que tiene un contenido de plata superior al requerido por el eutético. Al igual que en la microestructura hipoeutética, en la siguiente figura se revelan dos fases:

- ✓ Granos dendríticos de fase beta inmersos en el eutético
- ✓ Granos de estructura laminar de eutético



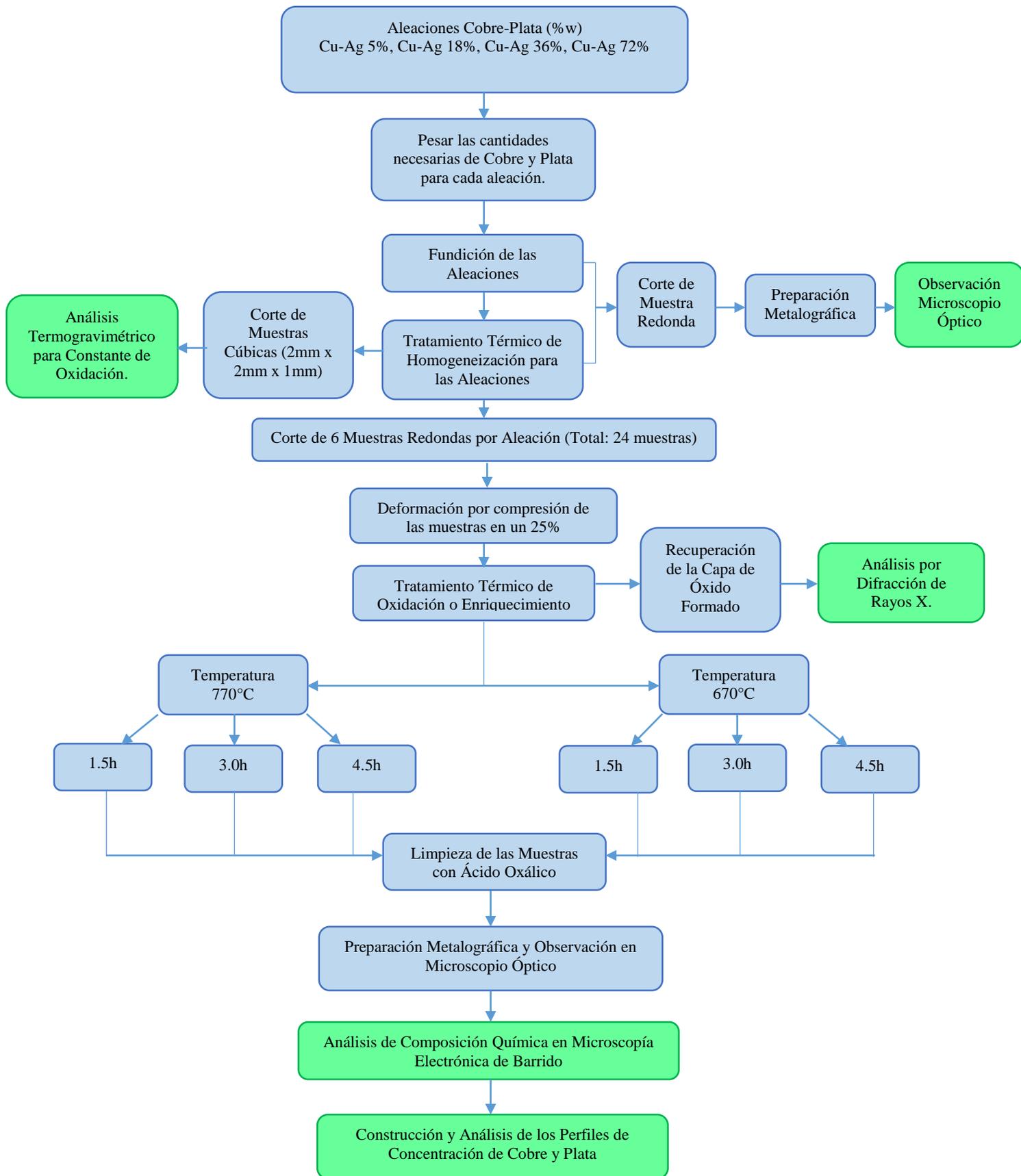
**Figura 16.** Microestructura de la aleación hipereutética Cu 20% - Ag 80% [22].

Dado que el diagrama de fases al equilibrio muestra de manera cualitativa cierta simetría respecto al punto eutético, la microestructura hipoeutética e hipereutética son semejantes con solo sustituir la fase rica en cobre de la hipoeutética, por la fase rica en plata de la hipereutética.

De igual manera puede aplicarse el proceso de enfriamiento descrito en el apartado anterior solo sustituir las fases primarias o proeutéticas ricas en alfa por la fase beta [23].

## 5.- METODOLOGÍA

En la figura 17 se presenta el esquema general de trabajo empleado para llegar al análisis de los perfiles de concentración de plata y cobre, la caracterización microestructural de las aleaciones y el estudio de la cinética de oxidación de las mismas.



**Figura 17.** Diagrama general de la metodología empleada

### 5.1.- FUNDICIÓN DE LAS ALEACIONES

Para este estudio se trabajó con cuatro aleaciones cobre – plata de diferente composición. En la tabla 7 se presenta el contenido de cada elemento por aleación en porcentaje peso y en porcentaje atómico.

**TABLA 7.** Composiciones en porcentaje peso y porcentaje atómico de las aleaciones estudiadas.

Aleación (%w)	%at Cu	%at Ag
Cu - Ag 5%	96.99	3.01
Cu - Ag 18%	88.55	11.45
Cu - Ag 36%	75.11	24.89
Cu - Ag 72%	39.76	60.24

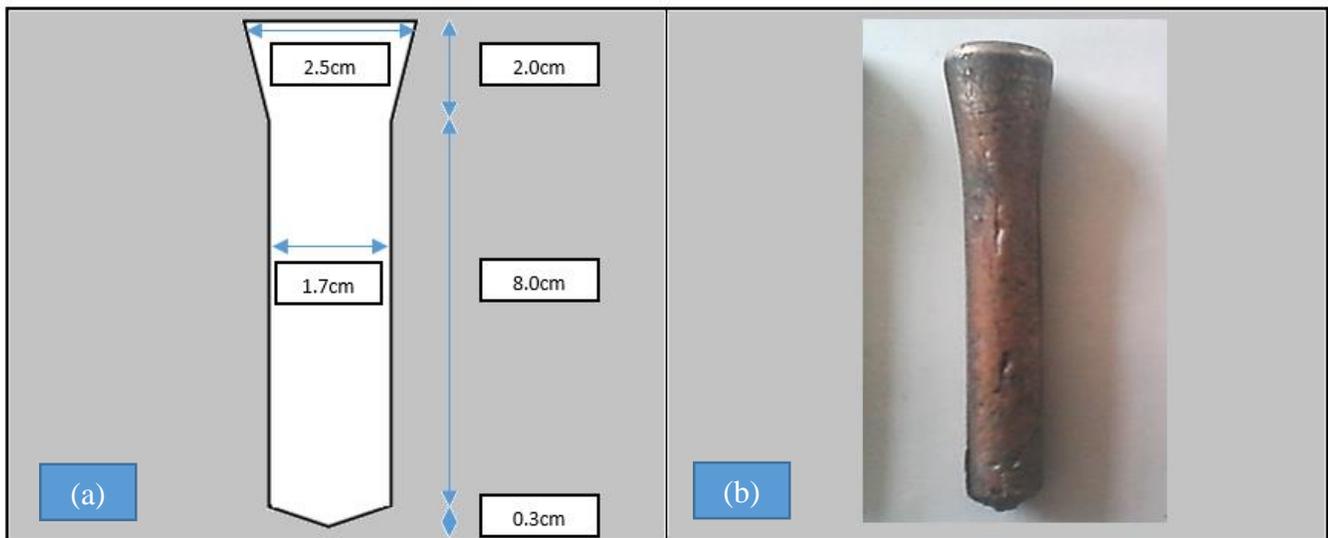
En la tabla 8 se presentan las cantidades de cobre y plata empleadas para cada una de las cuatro aleaciones, así como la densidad y masa total de las mismas.

**TABLA 8.** Masas y Densidades de las Aleaciones Cu-Ag utilizadas.

Aleación (%w)	Cu - Ag 5%w	Cu - Ag 18%w	Cu - Ag 36%w	Cu - Ag 72%w
Masa de Cu (g)	216.08	190.65	153.26	122.45
Masa de Ag (g)	11.37	41.85	86.21	122.45
Masa Total (g)	227.46	232.50	239.47	244.90
Densidad de Aleación (g/cm <sup>3</sup> )	9.04	9.24	9.51	10.07

La fusión de las cuatro aleaciones se llevó a cabo en un horno de crisol debido a que son cargas relativamente pequeñas. La temperatura alcanzada de la mezcla líquida fue de 1250°C y el tiempo aproximado para cada fundición fue de 25 minutos. En primer lugar se adicionó la plata, ya que es la que tiene menor punto de fusión (961.93°C), una vez que se encontraba en estado líquido se procedió a añadir el cobre (1084.50°C). El vaciado y solidificación de la aleación líquida se efectuó en un molde

metálico permanente cuyo volumen es de 18.17 cm<sup>3</sup>. En la figura 18 se presenta un esquema con la geometría y dimensiones del molde metálico.



**Figura 18.** (a) Esquema con las dimensiones y geometría del molde metálico empleado para la solidificación de las piezas. (b) Pieza Cu-Ag solidificada en el molde metálico.

Se cortó una muestra circular por cada aleación, cuyo diámetro es el señalado en la figura 18 (1.7cm) y altura de 0.5 cm (cilindro corto), para su posterior análisis microestructural.

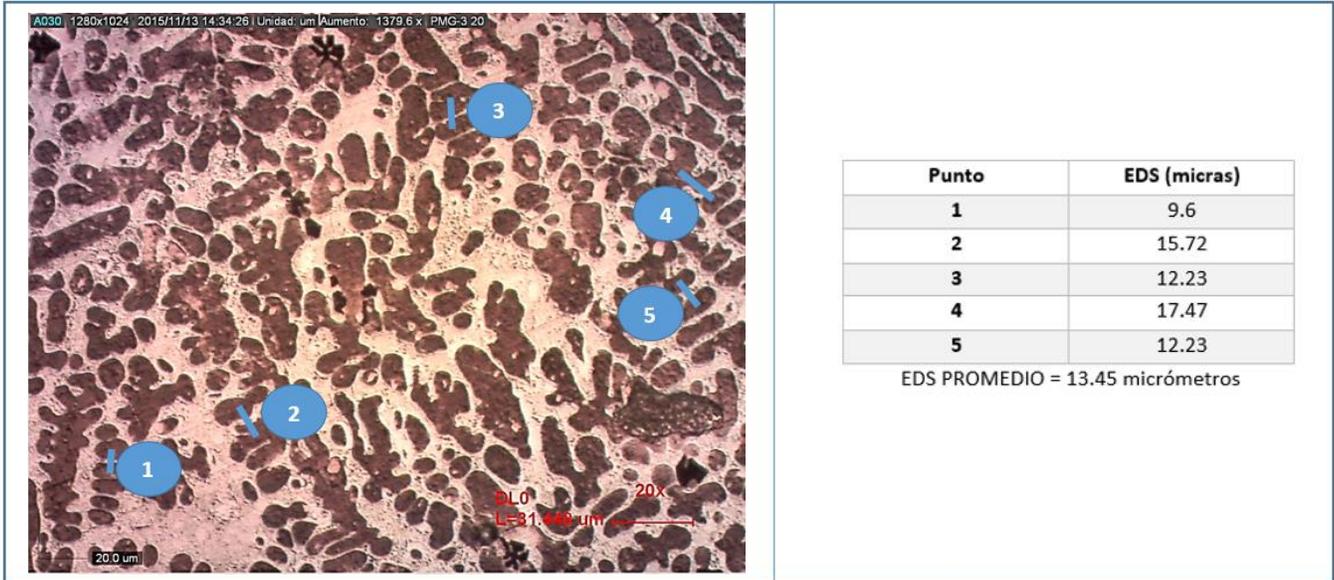
### 5.2.- TRATAMIENTO TÉRMICO PARA HOMOGENEIZACIÓN

Cada muestra fue homogeneizada en un 95% a una temperatura de 750°C. Para obtener el tiempo requerido para homogeneizar cada una de las aleaciones se utilizó la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{(t)} - C_0}{C_M - C_0} = \exp \left[ \frac{-4\pi^2 D t}{\lambda^2} \right] \quad \text{Ec. 6. Determinación del tiempo de homogeneización.}$$

Dónde D es el coeficiente de interdifusión. Decidió utilizarse el coeficiente de la aleación Cu-Ag5% a la temperatura mencionada y cuyo valor es 6.31 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s (apéndice A4), debido a que es el coeficiente más bajo de toda la gama de aleaciones y esto permite un mayor tiempo de homogeneización.

El espacio interdendrítico (λ) fue medido para cada una de las aleaciones. En la figura 19 se presenta un ejemplo de la medición de λ.



**Figura 19.** Determinación del espació interdendrítico. Aleación de Fundición Cu-Ag36%. 200x.

En la tabla 9 se presentan los tiempos de homogeneización calculados para cada una de las aleaciones. Es evidente que el tiempo de tratamiento se incrementa a medida que el contenido de plata en la aleación es mayor, debido a que el espacio interdendrítico aumenta. En el apéndice A3 se muestra un ejemplo del cálculo del tiempo de homogeneización para la aleación Cu – Ag 36%.

**Tabla 9.** Tiempo de permanencia calculado para tratamiento térmico de homogeneización.

Aleación	Tiempo (s)	Tiempo (min)
Cu - Ag 5%	735.40	12.26
Cu - Ag 18%	1083.52	18.06
Cu - Ag 36%	2176.45	36.27
Cu - Ag 72%	3509.78	58.50

Los tiempos de homogeneización calculados fueron muy bajos por lo que se optó por aplicar el tratamiento térmico durante 1 hora para todas las aleaciones para asegurar una buena homogeneización. De igual manera que en las muestras de fundición, se cortó una muestra circular por cada aleación homogeneizada con las mismas dimensiones mencionadas en la sección 5.1, para análisis microestructural. Durante éste tratamiento lógicamente hubo un enriquecimiento superficial en plata por la oxidación de la aleación, esta capa fue removida mecánicamente para todas las aleaciones.

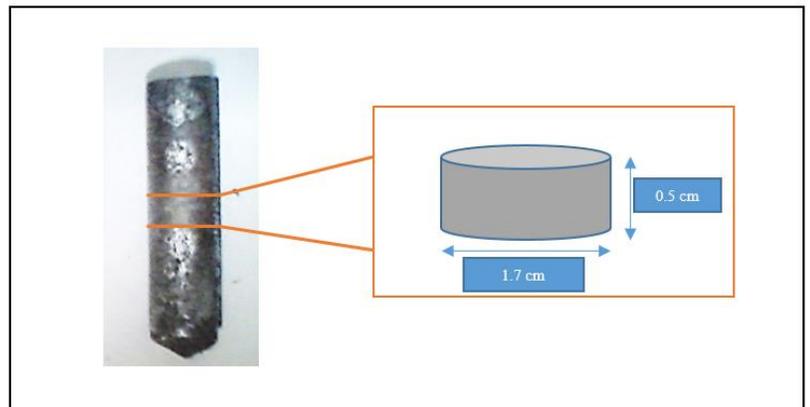
### 5.3.-DEFORMACIÓN Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN Y ENRIQUECIMIENTO

Para cada una de las cuatro aleaciones homogeneizadas, se hicieron 6 cortes transversales a lo largo de la muestra, dando un total de 24 probetas, las cuales fueron sometidas a una deformación de compresión en un 25% del total de su altura en la máquina MTS para ensayos mecánicos (figura 20). Esto se hizo con la finalidad de generar dislocaciones en el material y garantizar la homogeneidad en toda la microestructura para de este modo facilitar la difusión de las especies participantes durante el tratamiento térmico. Esta deformación se hizo también para simular parcialmente las condiciones de martilleo que empleaban las culturas prehispánicas para la fabricación de estas aleaciones. Los resultados del esfuerzo aplicado para generar el 25% de deformación se encuentran en el apéndice A4. Se tomó solo una lectura por cada composición.

Después se llevó a cabo el tratamiento térmico de enriquecimiento a diferentes condiciones de temperatura y tiempo en una mufla marca *Lindberg*. La figura 21 muestra un esquema del corte y las dimensiones de la probeta extraída la cual fue sometida primero a deformación y después a tratamiento térmico. En la tabla 10 se presentan las condiciones de tratamiento térmico a las que fueron sometidas dichas probetas.



**Figura 20.** Compresión de las probetas en un 25% en la Máquina MTS.



**Figura 21.** Corte y dimensiones de las probetas sometidas a deformación y tratamiento térmico.

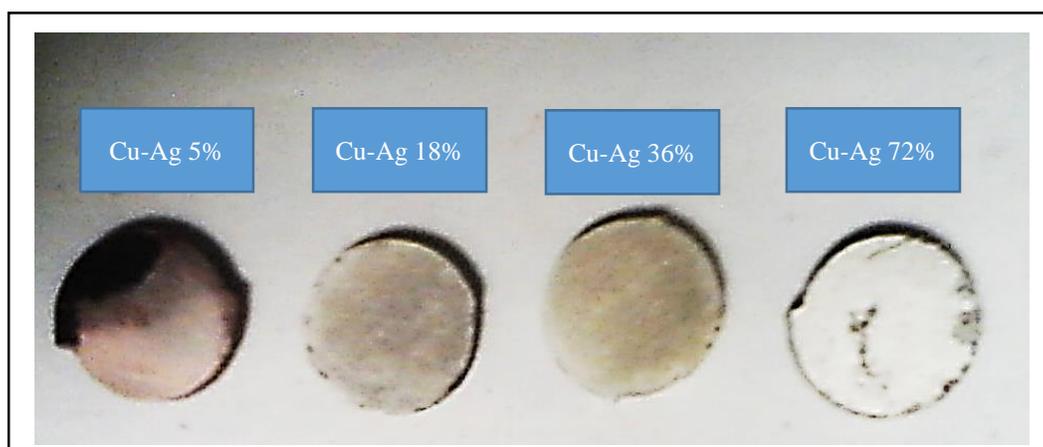
**Tabla 10.** Condiciones para tratamiento térmico de oxidación y enriquecimiento.

Aleación	T1 = 770°C			T2 = 670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%						
Cu - Ag 18%						
Cu - Ag 36%						
Cu - Ag 72%						

Después del tratamiento térmico de enriquecimiento a las condiciones anteriormente expuestas, se dejaron enfriar las muestras al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente. En seguida se recuperó la cascarilla de óxido formada en cada una de las muestras, la cual era fácilmente desprendible, para su posterior análisis en rayos X. Los resultados obtenidos se presentarán más adelante en la sección 6.7.

#### 5.4.- PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Una vez que las muestras fueron tratadas térmicamente, se les hizo una limpieza superficial con ácido oxálico para verificar si efectivamente el plateado superficial se había conseguido para todas las composiciones. En la figura 22, se puede apreciar el resultado del plateado superficial.



**Figura 22.** Plateado superficial obtenido para cada composición después de tratamiento térmico a 670°C durante 3.0h.

Para la preparación metalográfica se hizo un corte transversal a lo largo de la circunferencia para cada muestra para analizar el interior y se encapsularon en resina acrílica marca *Extec*. Después se procedió al desbaste de las muestras empleando lijas de los números: 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000. En seguida las piezas fueron pulidas en paño fino y empleando como abrasivo alúmina de 0.3 micras y alcohol y agua como medios lubricantes.

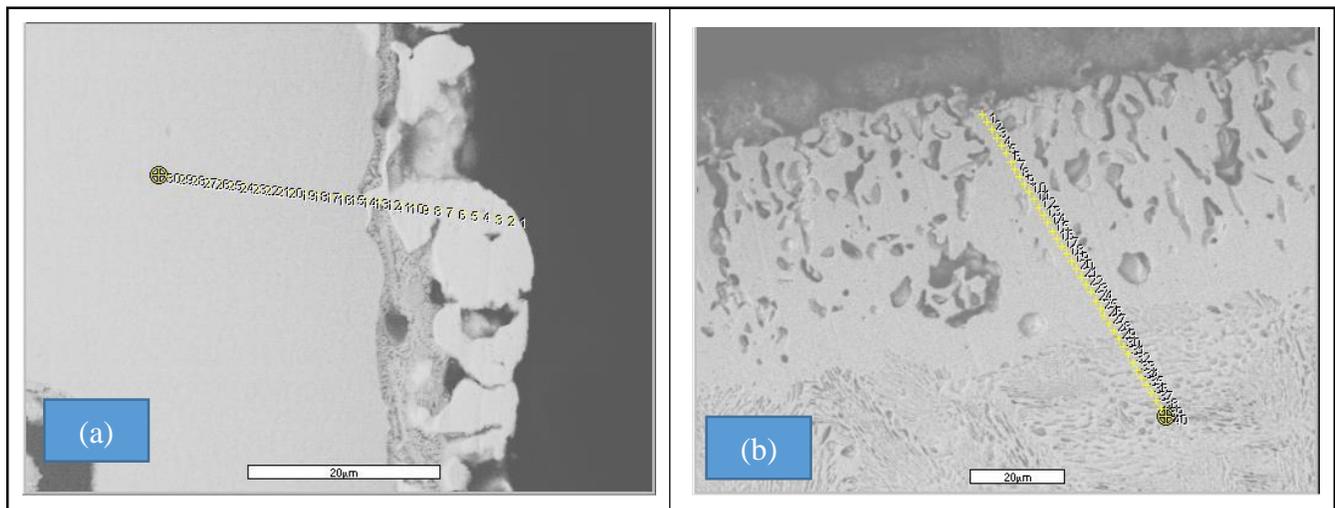
Como reactivo de ataque se utilizó una solución específica para aleaciones de cobre constituida de 5g de  $\text{FeCl}_2$ , 96ml de alcohol etílico y 2ml de  $\text{HCl}$ ; por un tiempo de inmersión de 8 segundos [24].

Una vez hecho lo anterior, las 32 muestras (4 de fundición, 4 de homogeneización y 24 de tratamiento térmico de enriquecimiento) fueron observadas en microscopio óptico. Se tomaron imágenes de la orilla y del centro de las aleaciones a 100, 200 y 500 aumentos. Posteriormente se enviaron a análisis en microscopía electrónica de barrido (MEB).

### 5.5.- OBTENCIÓN DE LOS PERFILES DE DIFUSIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

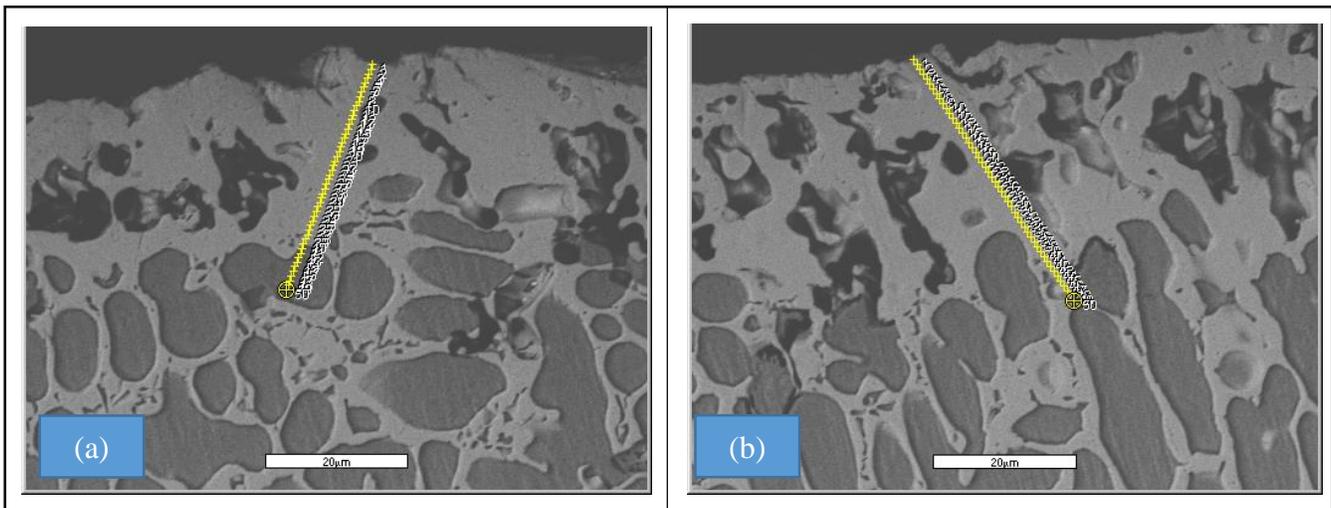
Las 24 muestras (6 muestras por cada composición) sometidas a tratamiento térmico de oxidación se enviaron a análisis en Microscopio Electrónico de Barrido *Jeol JSM-5900LV*, para obtener el perfil de concentración de plata y de cobre desde la superficie de la capa plateada hasta entrar a la microestructura de la aleación (50 puntos de análisis por cada perfil). Las cuatro muestras de fundición y las 4 de homogeneización no se analizaron por esta técnica.

En la figura 23 se muestra un ejemplo de la obtención de los perfiles de concentración para las muestras analizadas.



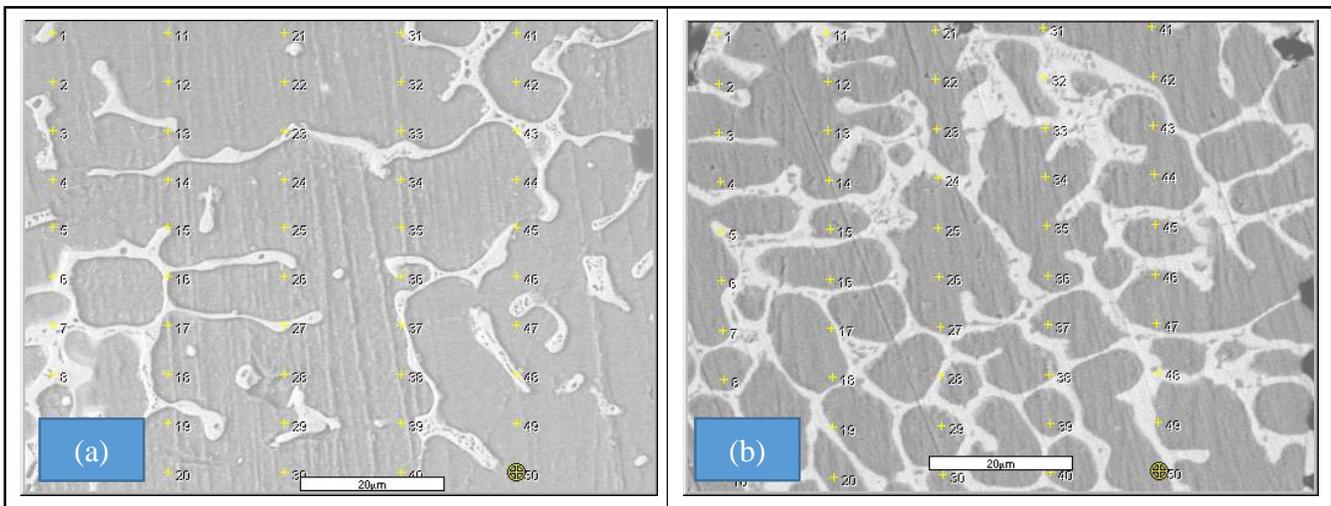
**Figura 23.** Obtención de perfiles de concentración por MEB. (a) Cu – Ag 5% (b) Cu – Ag 72%. Ambas tratadas térmicamente a 770°C durante 3.0h.

Debido a la morfología microestructural de las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36%, es decir, por ser hipoeutécticas y presentar granos de alfa y granos de eutéctico, se decidió obtener dos perfiles de concentración por cada muestra (12 perfiles en total). El primer perfil fue trazado desde la superficie de la muestra atravesando la capa plateada hasta entrar a la fase rica en cobre (ruta de difusión A). El segundo perfil de igual manera se trazó desde la superficie de la muestra, atravesando la capa plateada por completo y entrando por alguna de las extensiones de eutéctico sin tocar la fase rica en cobre (ruta de difusión B) En la figura 24 se ejemplifica lo anteriormente descrito.



**Figura 24.** Perfiles de concentración Cu – Ag 36%. 770°C durante 3.0h. (a) Ruta de difusión A (b) Ruta de difusión B.

Adicionalmente, para cada una de las muestras se trazó una red de 50 puntos en el centro de la aleación para conocer la composición promedio de plata y cobre que se obtuvo en esa región. En la figura 25 se muestra con mayor detalle esta situación.



**Figura 25.** Red de puntos en el centro de la muestra para obtención de composición promedio. (a) Cu – Ag 18% (b) Cu – Ag 36%. Ambas a 770°C durante 1.5h.

Los perfiles de concentración obtenidos para cada muestra se alimentaron en el software *Multidiflux 1.2*, para obtener los coeficientes de interdifusión promedio para las cuatro aleaciones trabajadas en este estudio. Los resultados obtenidos se encuentran en el apartado de resultados y discusión (sección 6.4).

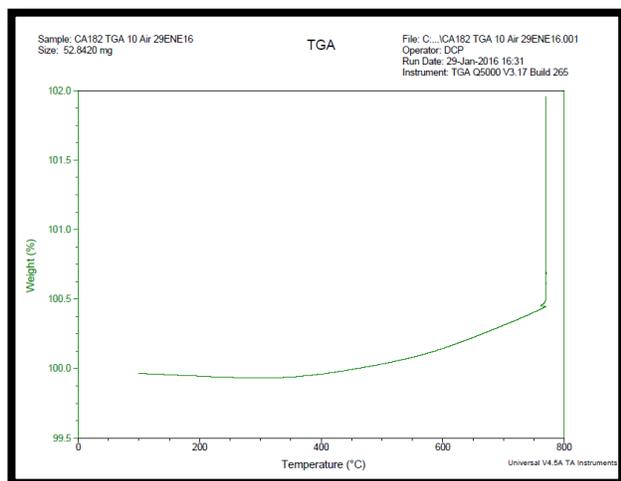
### **5.6.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA CONSTANTE DE OXIDACIÓN**

La obtención de la constante de oxidación únicamente se obtuvo para las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36% a las dos temperaturas de tratamiento térmico de oxidación (770°C y 670°C), es decir, se obtuvieron cuatro constantes de oxidación. Se tomó la determinación de analizar únicamente estas dos composiciones debido a que solamente se busca obtener un parámetro para analizar la influencia de la composición y de la temperatura en la velocidad de formación de óxido y analizar estas dos composiciones es de suficiente utilidad para éste propósito.

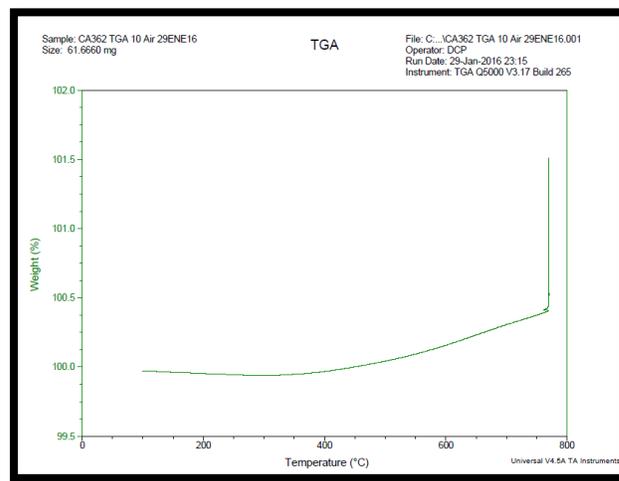
Para el análisis termogravimétrico se enviaron dos muestras cúbicas de cada composición, cuyas dimensiones son de 2x2x2 mm de cada lado. Por lo tanto el área en cada una de las caras de la muestra es de 0.04 cm<sup>2</sup>; este valor es muy importante ya que la constante de oxidación es un parámetro que nos brinda información sobre la cantidad en gramos de óxido formado por unidad de área en cm<sup>2</sup> en un tiempo determinado.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en la Termobalanza *Ohaus MB23* en una atmósfera de oxígeno y a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min hasta alcanzar la temperatura de 770°C o 670°C según sea el caso. El tiempo de permanencia a esa temperatura para cada una de las muestras fue de 120 minutos.

Los resultados instantáneos generados por este análisis se muestran en la figura 26 y figura 27.



**Figura 26.** Resultado termogravimétrico para Cu – Ag 18% a 770°C.



**Figura 27.** Resultado termogravimétrico para Cu – Ag 36% a 770°C.

En las figuras anteriores (26 y 27), se observa el porcentaje de ganancia en peso en función de la temperatura, sin embargo, para obtener la constante de oxidación nos interesa analizar la cantidad de óxido formada (masa ganada) en función del tiempo por unidad de área. Para obtener esta constante de oxidación se eleva al cuadrado el cociente de la cantidad de óxido formado en gramos entre el área de la muestra ( $\text{cm}^2$ ) y el resultado se grafica en función del tiempo en segundos, de acuerdo al planteamiento mostrado en la sección 4.4.3. De este modo al obtener la pendiente de los resultados se obtendrá la constante de oxidación cuyas unidades son  $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$ . Con la obtención de este parámetro se puede determinar bajo qué condiciones se ve favorecida la formación de óxido. Los resultados se muestran en la sección 6.6.

### 5.7.- ANÁLISIS DEL ÓXIDO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Después del tratamiento térmico de oxidación las muestras se dejaron enfriar al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se recuperó la cascarilla de óxido de cada una de ellas y se pesó la cantidad de óxido; las cantidades de óxido formado se muestran en la sección 6.7.

Los óxidos obtenidos se analizaron por difracción de rayos x, en el equipo *PANalytical X-RAY*, en total se enviaron ocho muestras a análisis; dos por cada composición (5, 18, 36 y 72%w de plata) trabajada durante este estudio las cuales corresponden a las dos temperaturas empleadas para el tratamiento térmico (770°C y 670°C). Los difractogramas generados por ésta técnica se encuentran en la sección 6.7.

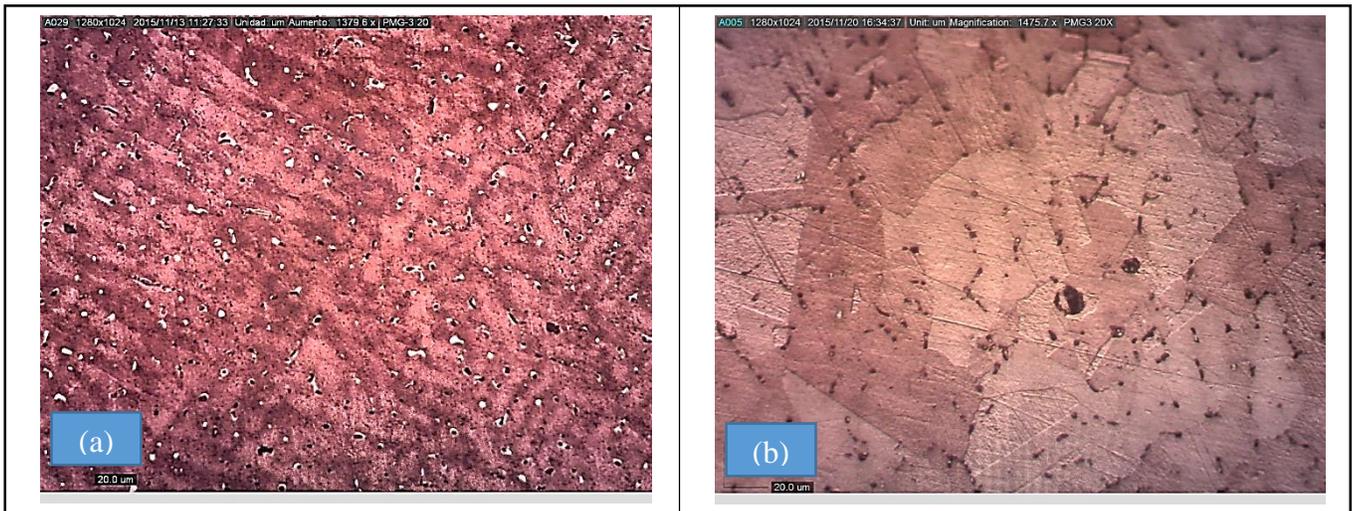
## 6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan las microestructuras de las muestras analizadas en microscopio óptico, los resultados obtenidos en el análisis de Microscopio Electrónico de Barrido: perfiles de concentración, espesores de la capa plateada, concentraciones promedio en el centro de las muestras etc. Se presenta también un breve análisis con el software *Multidiflux 1.2* para la obtención del coeficiente de interdifusión de cada composición.

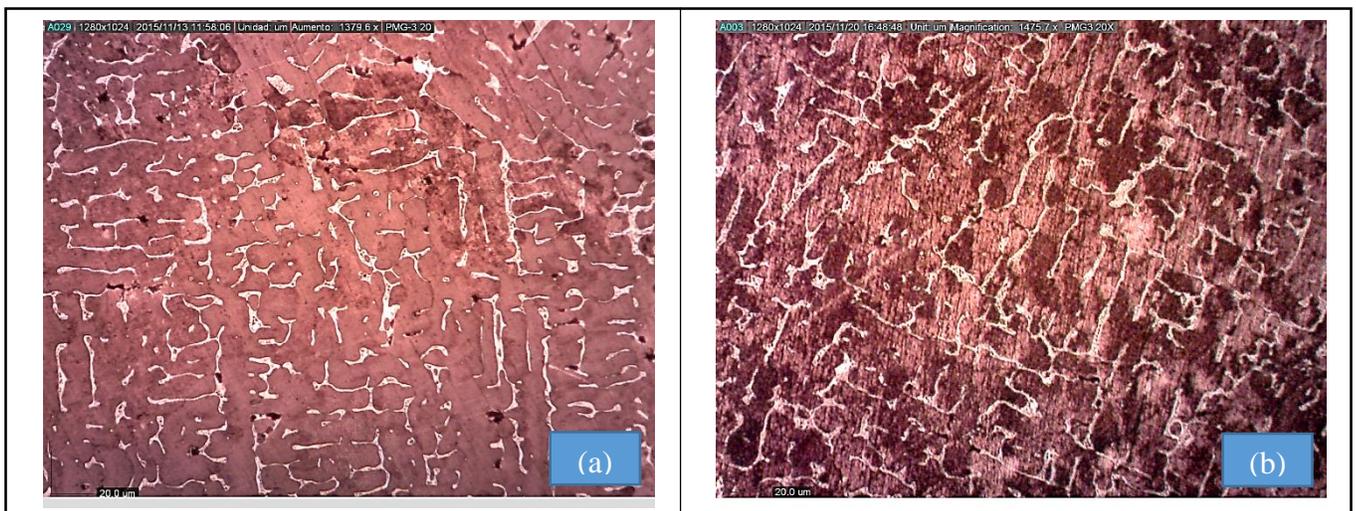
Respecto a la oxidación, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico para la obtención de la constante de oxidación y la caracterización del tipo de óxido por medio de difracción de rayos x.

### 6.1.- MICROESTRUCTURAS DE FUNDICIÓN Y HOMOGENEIZACIÓN.

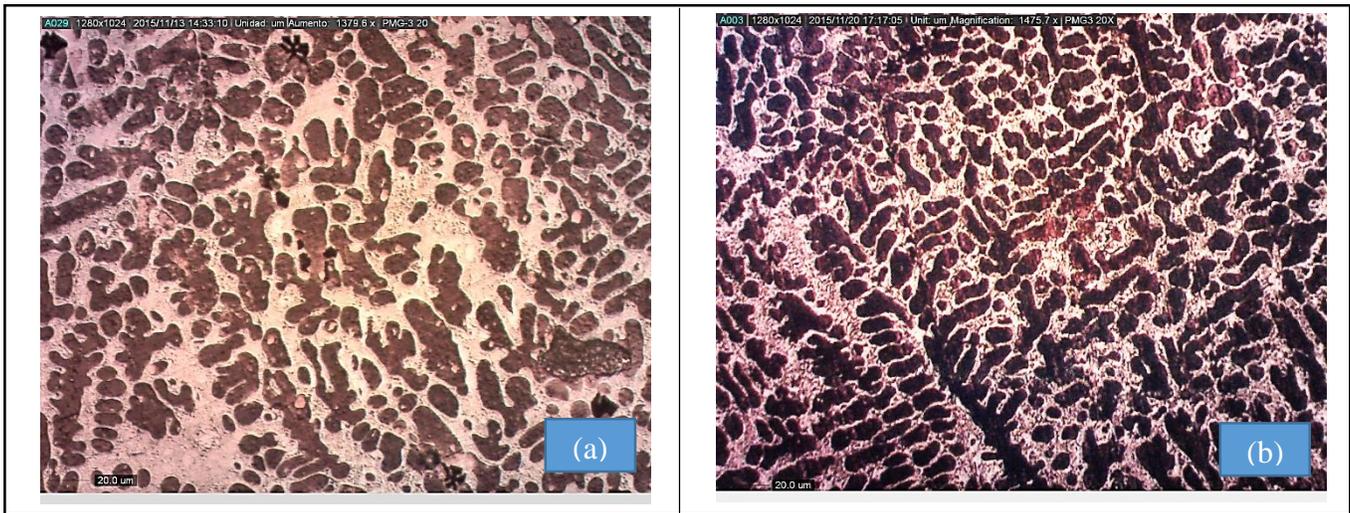
De la figura 28 a la figura 31 se presenta el efecto del tratamiento térmico de homogeneización.



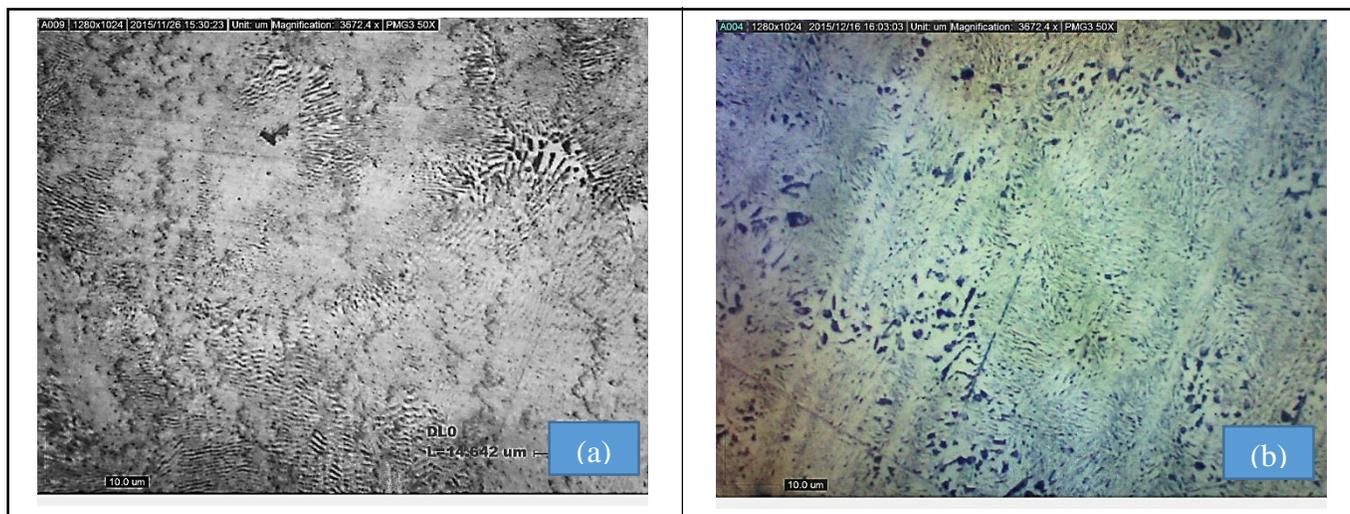
**Figura 28.** Aleación Cu-Ag 5% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización. 200X.



**Figura 29.** Aleación Cu-Ag 18% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización. 200X.



**Figura 30.** Aleación Cu-Ag 36% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización. 200X.



**Figura 31.** Aleación Cu-Ag 72% (a) Metalografía de fundición. (b) Tratamiento de homogeneización. 500X.

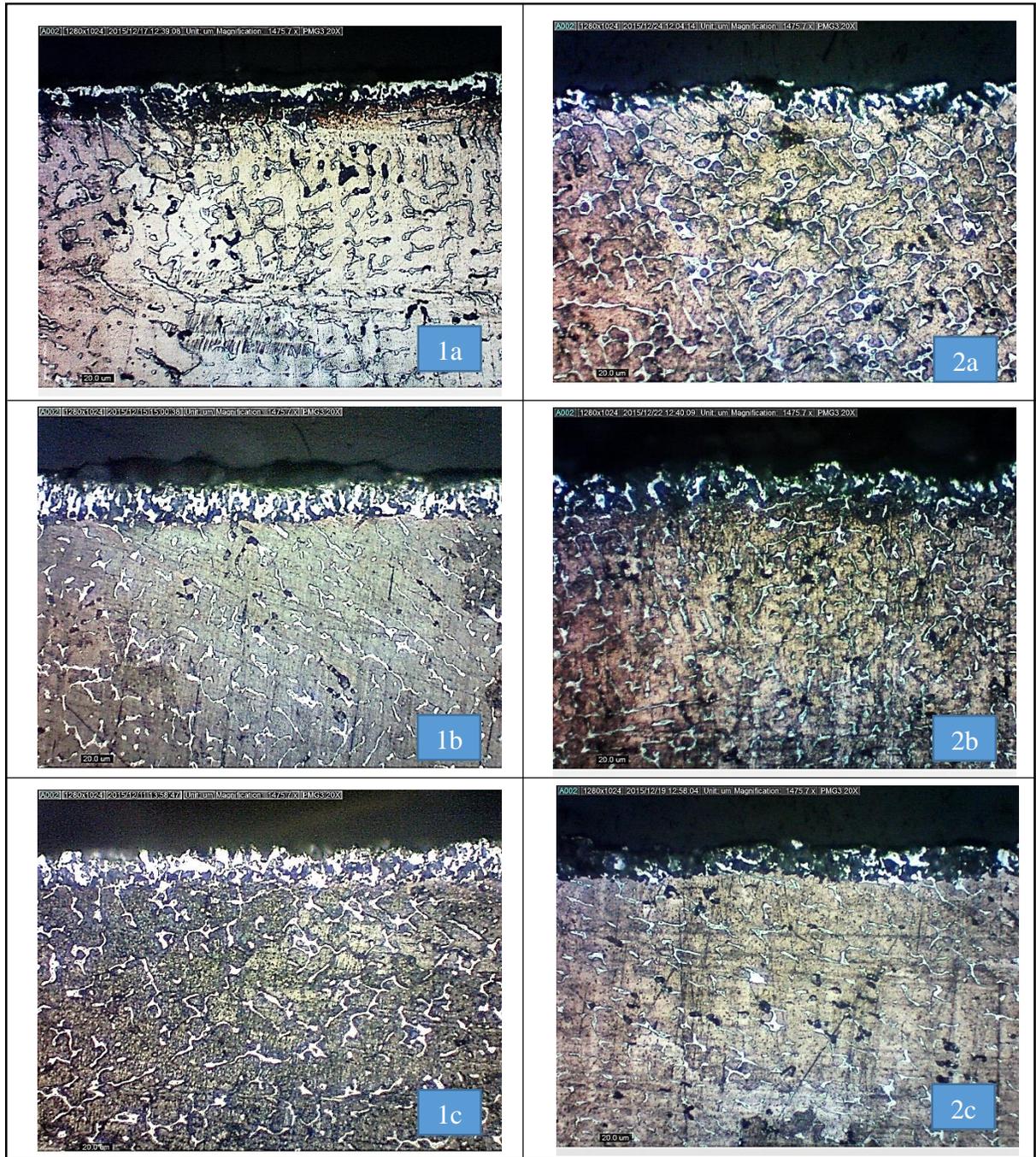
En la figura 28 (Cu – Ag 5%) se puede ver que hubo un reacomodo de la microestructura del material producto de una buena homogeneización. Respecto a la figura 29 (Cu – Ag 18%) y la figura 30 (Cu – Ag 36%), es evidente que no se consiguió una homogeneización total de la microestructura, sin embargo, aparentemente el grosor de las dendritas disminuyó notablemente. Respecto a la microestructura de la aleación Cu – Ag 72%, al parecer no hubo un cambio significativo.

## 6.2.- ENRIQUECIMIENTO SUPERFICIAL DE PLATA POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN

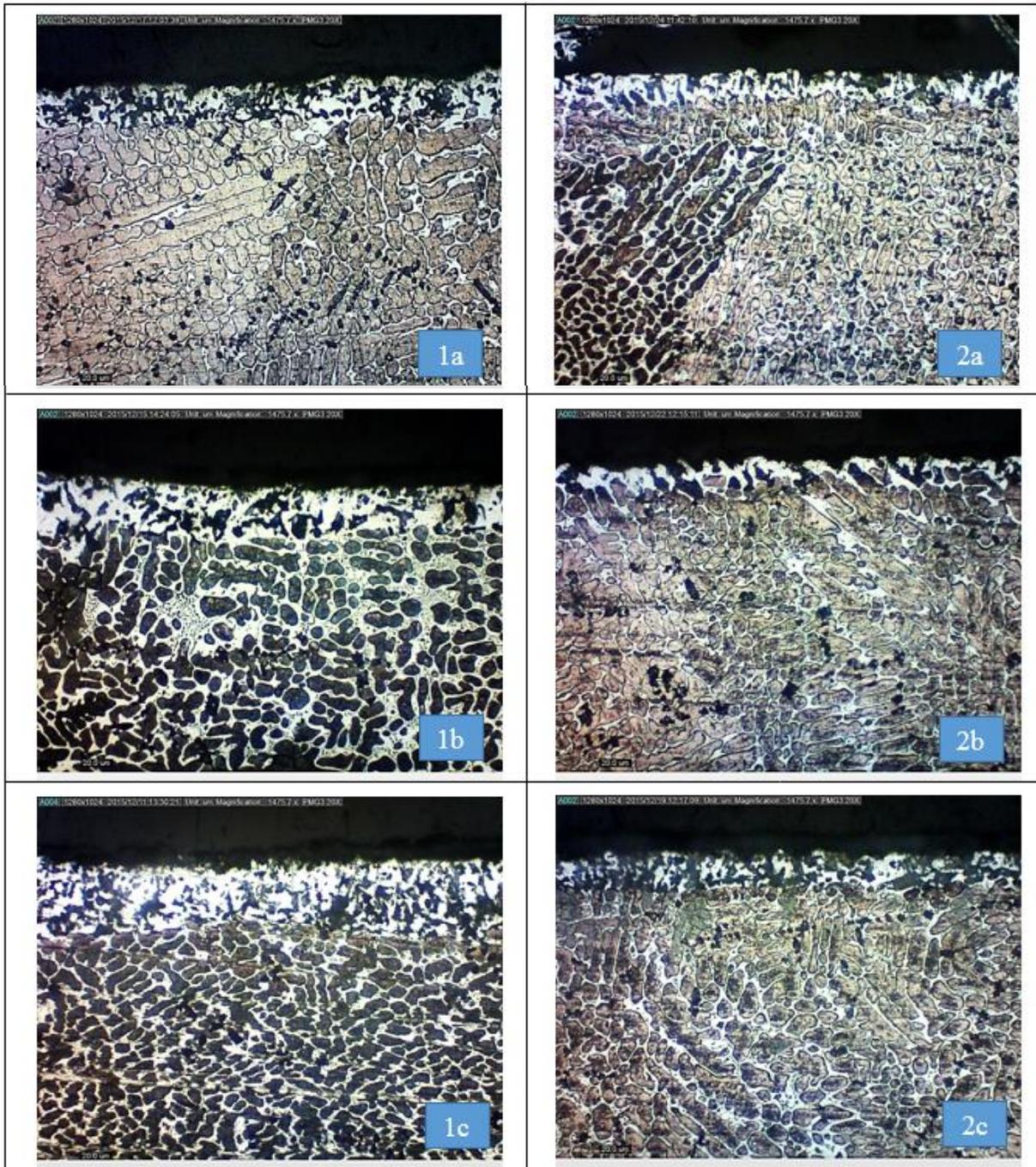
De la figura 32 a la figura 35 se presentan las imágenes tomadas con microscopio óptico de la orilla de las muestras para observar a grandes rasgos el efecto de la temperatura y el tiempo durante el tratamiento térmico de oxidación para la formación de la capa superficial de plata.



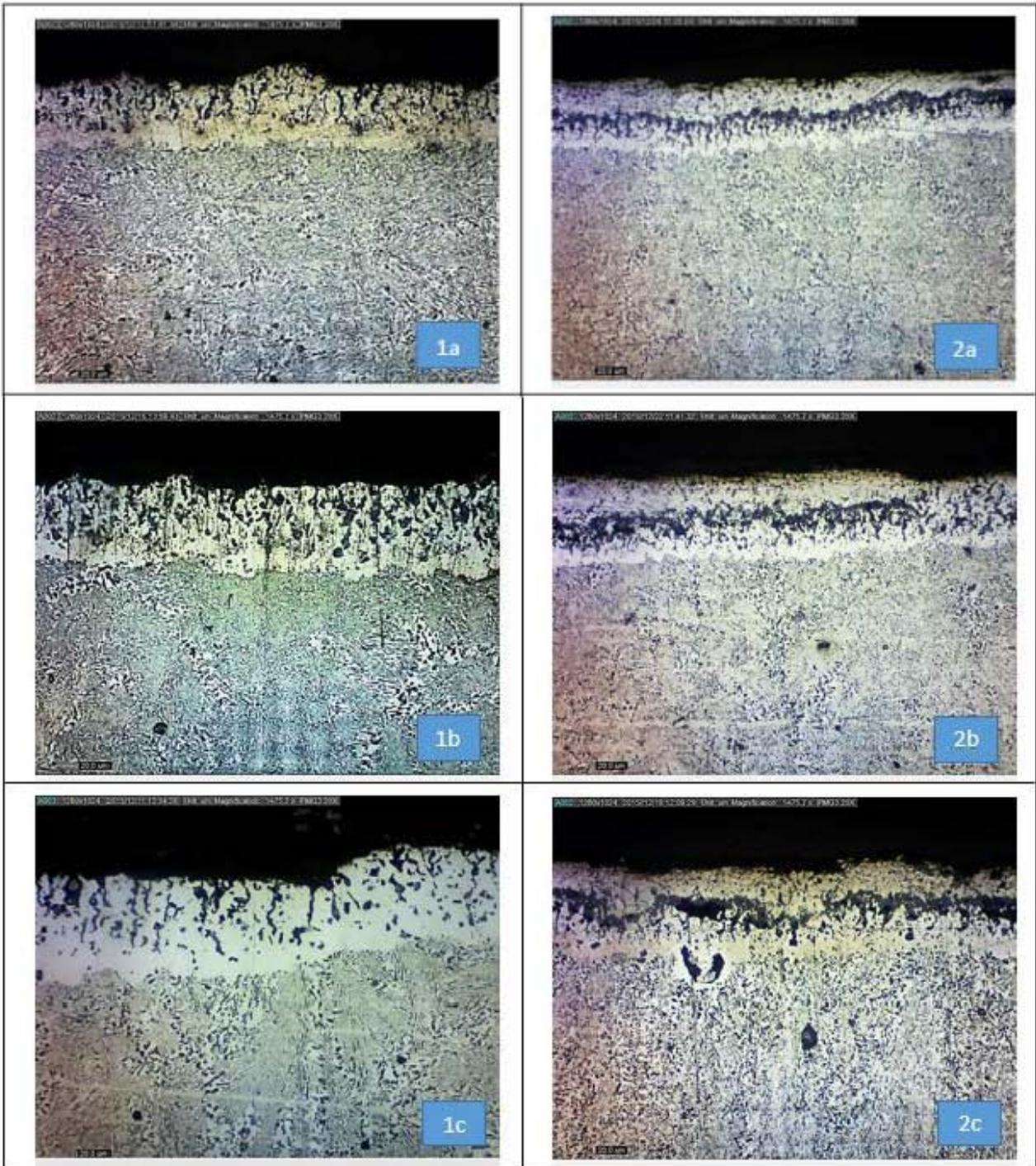
**Figura 32.** Borde de la probeta Cu-Ag 5%. 200x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



**Figura 33.** Borde de la probeta Cu-Ag 18%. 200x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



**Figura 34.** Borde de la probeta Cu-Ag 36%. 200x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



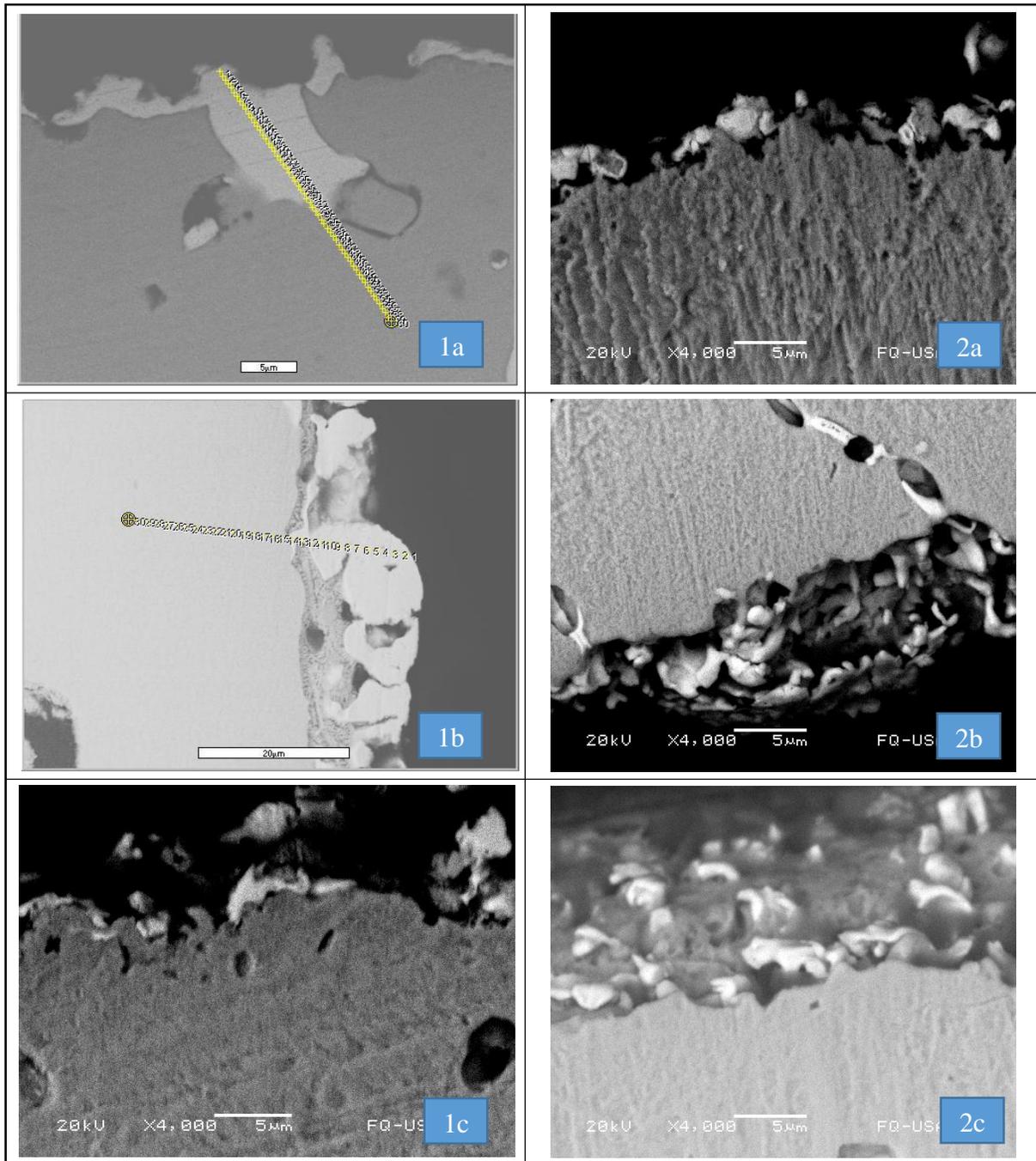
**Figura 35.** Borde de la probeta Cu-Ag 72%. 200x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.

En la figura 32 (Cu – Ag 5%), solo se observa la formación de una pequeña capa de plata en la muestra que fue sometida a 770°C durante 4.5h; a ese aumento no se observa la formación de capa en el resto de las muestras, lo cual resulta coherente si consideramos que el contenido inicial de plata de esta aleación es muy bajo y que el tiempo y/o temperatura aparentemente no fueron suficientes para que difundiera una mayor cantidad de plata hacia la superficie.

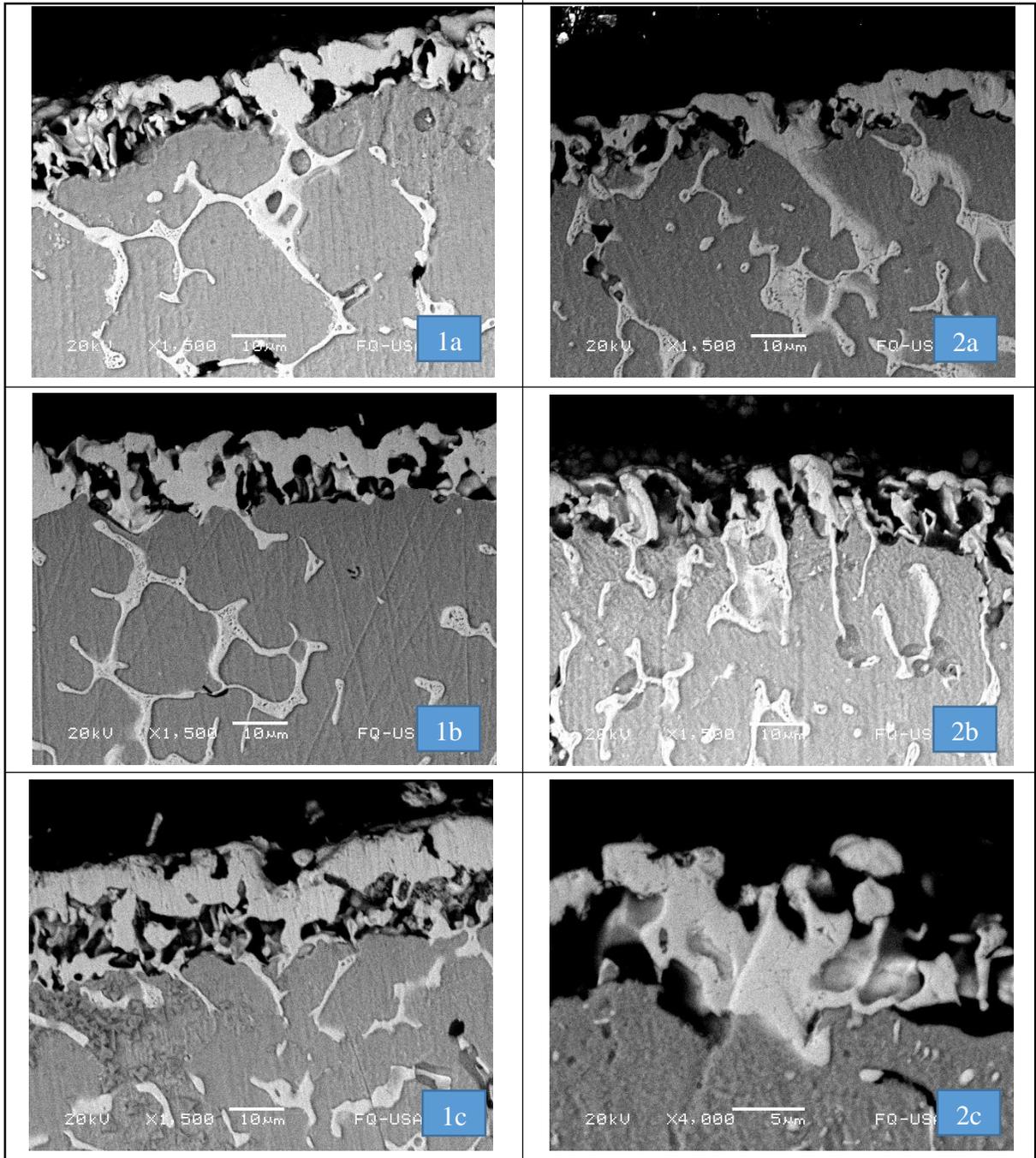
En la figura 33 (Cu – Ag 18%) y en la figura 34 (Cu – Ag 36%), se puede apreciar de manera cualitativa que el espesor de la capa plateada aumenta cuando la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico es mayor. También se observa que las microestructuras de ambas aleaciones son bastante similares, es decir, granos monofásicos de fase alfa rodeados de lo que parece ser una estructura bifásica de eutéctico; con la diferencia de que en la aleación Cu – Ag 18% ésta estructura bifásica está en menor proporción que en la de 36%w de plata.

Respecto a la aleación Cu – Ag 72% (figura 35), sigue el mismo comportamiento que las que tienen un contenido de plata de 18 y 36%, es decir el grosor de la capa aumenta con el tiempo y la temperatura, sin embargo, en algunas muestras tratadas térmicamente a 670°C se observa la presencia de una fase oscura entre la capa plateada, lo cual puede ser un óxido interno de la aleación o simplemente un efecto del ataque químico sobre la superficie de plata.

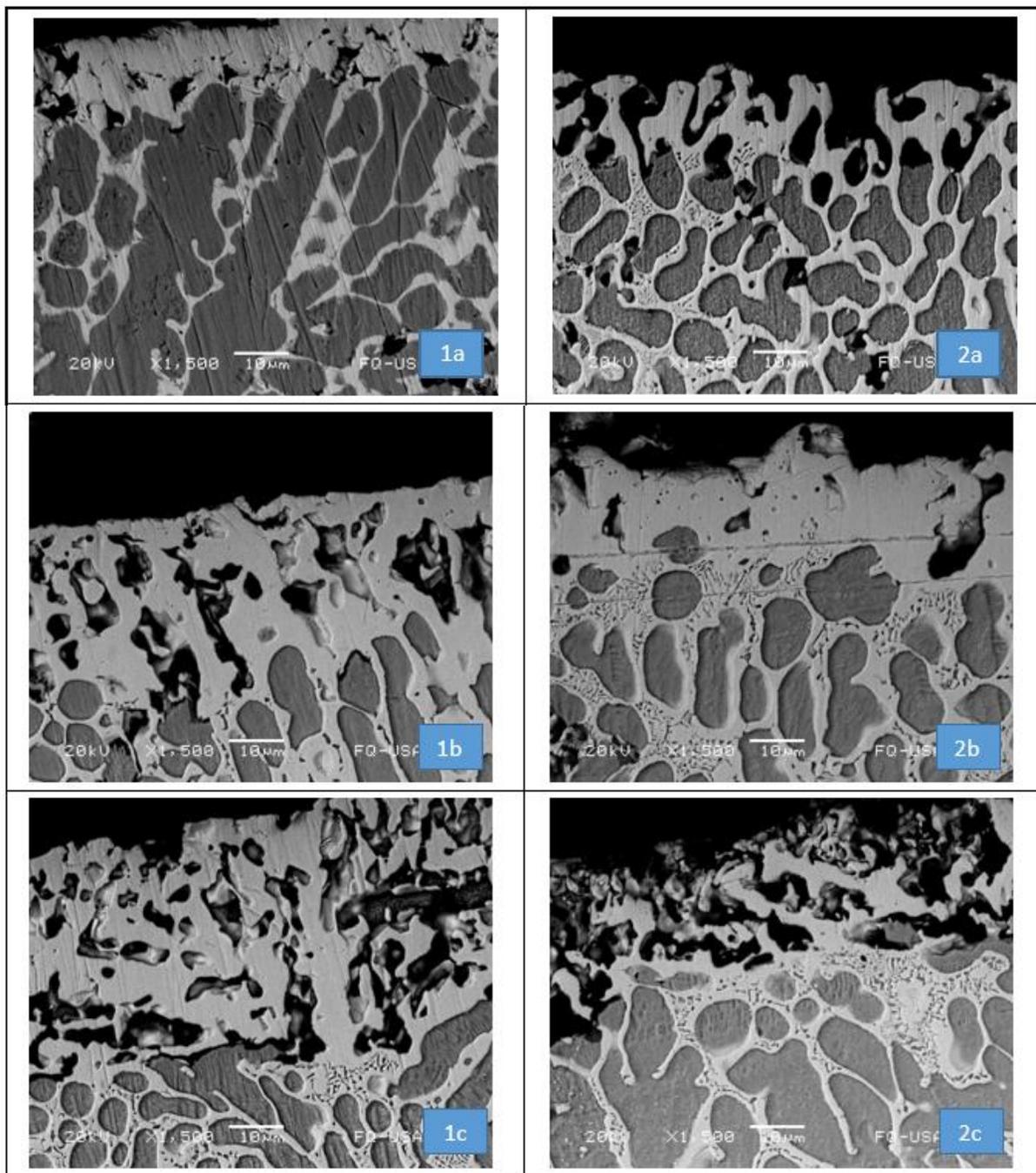
A continuación se presentan las imágenes de la capa de plata para cada muestra tomadas por medio de MEB (ver figuras 36 a 39), cabe mencionar que fue justo en esa zona donde se obtuvieron los perfiles de difusión de plata y cobre.



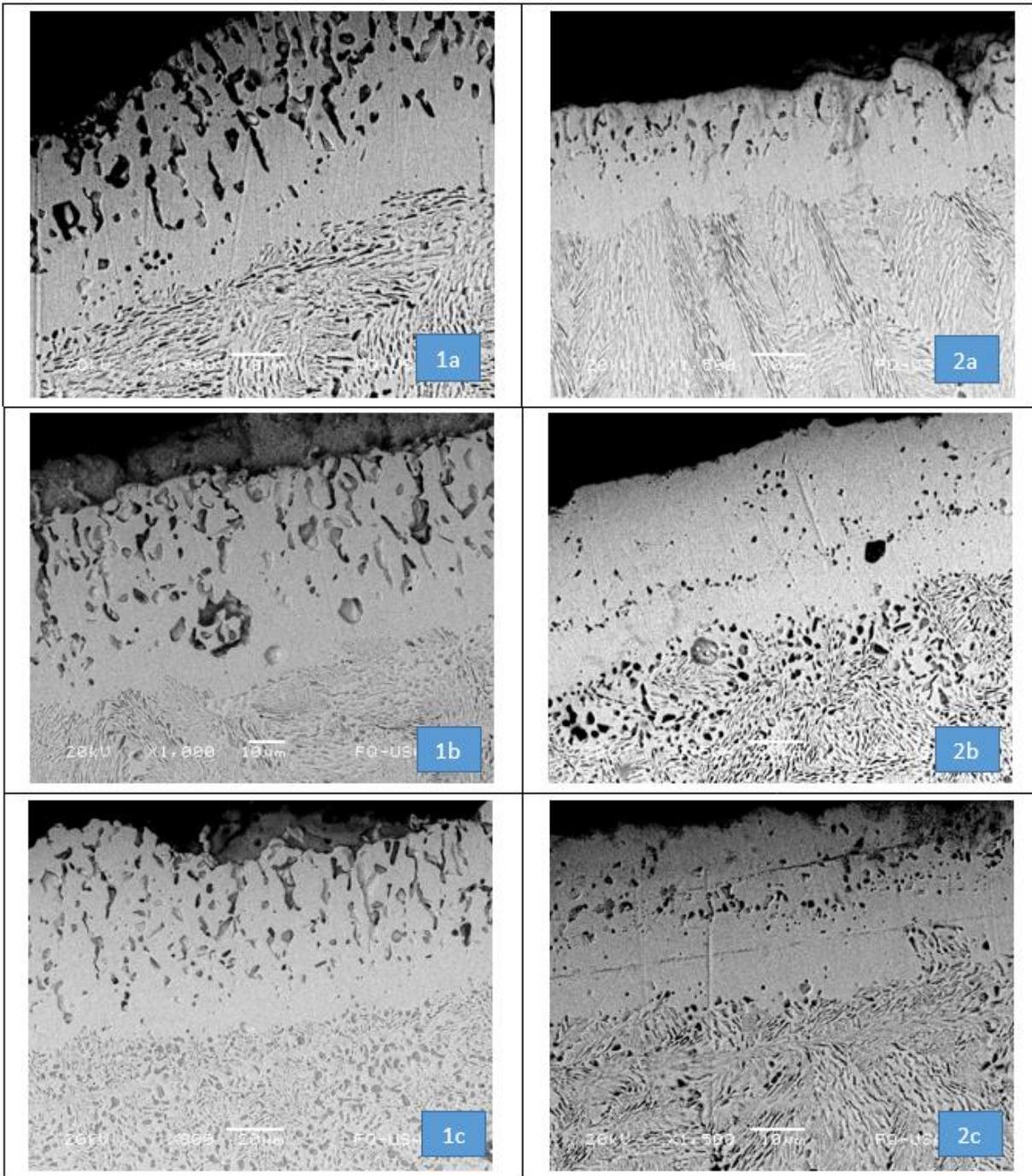
**Figura 36.** Borde de la probeta Cu-Ag 5%. MEB 4000x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



**Figura 37.** Borde de la probeta Cu-Ag 18%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h (4000x).



**Figura 38.** Borde de la probeta Cu-Ag 36%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



**Figura 39.** Borde de la probeta Cu-Ag 72%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h 1000x. (1c) 770°C 4.5h 800x. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.

En la tabla 11 se presentan los espesores obtenidos de la capa superficial medida en el MEB.

**Tabla 11.** *Espesores de la capa superficial de plata obtenida por MEB (micras).*

Aleación (%W)	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	9.45	11.39	18.33	4.83	7.24	10.55
Cu - Ag 18%	11.38	13.12	20.06	9.51	10.03	13.21
Cu - Ag 36%	16.14	24.18	31.96	13.63	22.19	29.31
Cu - Ag 72%	32.81	49.46	61.43	22.21	28.94	35.23

De la tabla 11 se puede observar que el espesor de la capa de superficial de plata aumenta con el tiempo, la temperatura y la composición de la aleación, sin embargo, se necesitarán más datos para poder establecer una relación de proporcionalidad o un modelo para el crecimiento de esta capa. El espesor máximo de capa se alcanzó en la aleación de Cu – Ag 72% sometida a una temperatura de 770°C durante 4.5h, mientras que el espesor mínimo se obtuvo en la aleación Cu – Ag 5% sometida a 670°C durante 1.5h.

Mediante la observación de resultados presentados en la tabla 11, aparentemente el parámetro que tiene mayor influencia en el engrosamiento de la capa superficial es la composición inicial de la aleación.

De las imágenes mostradas del borde de las muestras con MEB (figuras 36 a 39), se aprecia que la capa superficial de plata en las muestras pertenecientes a la aleación Cu – Ag 5% es muy discontinua (sobre todo a 670°C), lo cual probablemente se deba a la formación de óxido en la superficie a baja temperatura para realizar la difusión y también al bajo contenido inicial de plata de la aleación. En el resto de las composiciones la capa de plata es más homogénea en cuanto a espesor, sin embargo, en todas se observan porosidades, las cuales son indicio de su origen difusivo, el metal más rápido deja huecos que no son llenados a totalidad por el otro, podrían contener óxido. En general se observa que cuando la aleación tiene un mayor contenido de cobre, la discontinuidad de la capa superficial es mucho mayor

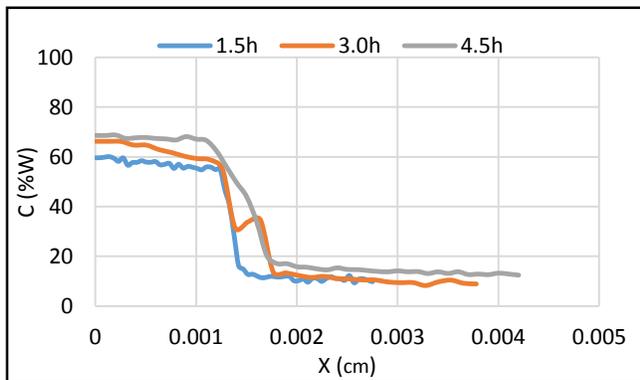
que en aquellas que tienen mayor contenido en plata. El análisis más detallado sobre la formación de óxido en la superficie de las muestras se presentará más adelante en las secciones 6.6 y 6.7.

### 6.3.- PERFILES DE DIFUSIÓN EXPERIMENTALES DE COBRE Y PLATA

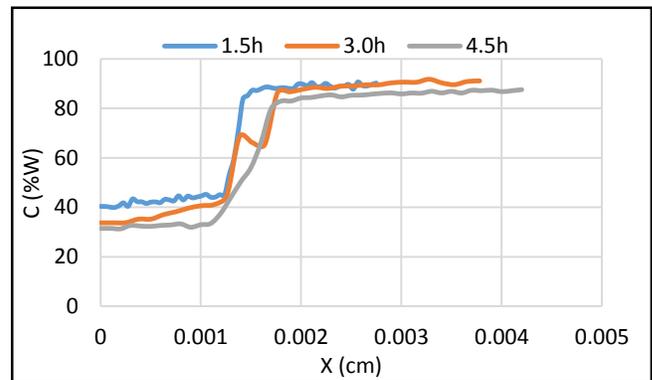
En esta sección se presentan los perfiles de concentración de cobre y de plata, desde la orilla de la capa plateada hasta la microestructura de la aleación. Los gráficos presentados son de la concentración del elemento en porcentaje peso en función de la distancia en centímetros. Estos perfiles se hicieron para cada una de las cuatro composiciones a las diferentes condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico (ver tabla 10).

Como se mencionó en la sección 5.5, las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36%, debido a su microestructura se trazaron dos perfiles por muestra; el primero se trazó desde la orilla de la capa plateada hasta entrar a uno de los granos ricos en fase alfa, estos perfiles fueron designados como *ruta de difusión A*; el segundo se trazó de igual manera desde la orilla de la capa y se continuó a través de los ramales bifásicos, los cuales aparentemente son de microestructura y composición eutéctica (*ruta de difusión B*), esto se analizará más adelante.

En las figuras 40 y 41 se presentan los perfiles de concentración correspondientes a la aleación Cu – Ag 5%, tratadas térmicamente a 770°C.



**Figura 40.** Cu-Ag 5%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de plata.



**Figura 41.** Cu-Ag 5%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de cobre.

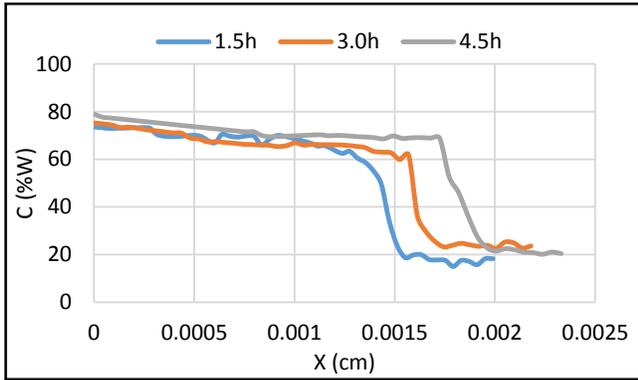
Para la aleación de esta composición tratada térmicamente a 670°C, no fue posible trazar un perfil de difusión en el MEB, debido a la gran discontinuidad de la capa superficial de plata, siendo la temperatura más baja, la oxidación y el proceso de difusión son más lentos.

Los perfiles de concentración de cobre son complementarios con los de plata. Básicamente se hace evidente lo que se mencionaba con anterioridad; a mayor tiempo de tratamiento térmico el grosor de la capa de plata se incrementa pero también se puede observar que se alcanza un porcentaje mayor de plata en la superficie a medida que el tiempo de permanencia aumenta. Por otro lado, es evidente que estos perfiles constan de tres zonas, en la primera inicia desde un contenido alto de plata el cual va disminuyendo de manera gradual a través de la capa de Ag, en la segunda hay un cambio drástico desde la concentración alta de plata hasta una composición que se oscila entre el 10 y el 15%w, esta zona debe ser la interfase en la que se encuentran en equilibrio la última parte de la capa de plata y el comienzo de la fase rica en cobre. En la última zona del perfil aparentemente se mantiene constante la composición de plata debido a que en esa zona es la microestructura homogénea de la aleación, cuya composición es entre 6 y 8%w de plata, lo cual es una composición cercana a la inicial de la aleación y que se analizará en la sección 6.5.

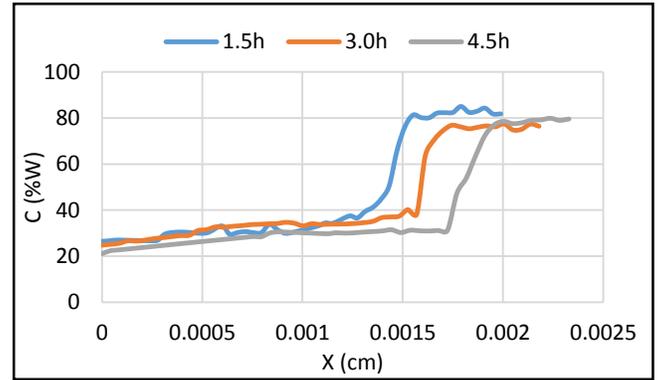
Una observación de los perfiles de composición de plata y cobre sugiere los perfiles de un par difusivo metálico mencionado en la sección 4.3.2, por la curvatura en la zona enriquecida y por el cambio en la composición hacia la zona rica en cobre. Observando el perfil de concentración del cobre (figura 41), es evidente que existe un gradiente de concentración que va de la composición inicial de la muestra a la superficie en donde se está agotando, por lo que se infiere que el movimiento difusivo del cobre va desde una zona en la cual la microestructura y la composición es homogénea, hacia la orilla. Consecuentemente la plata está ocupando el sitio en donde el cobre se está agotando, lo cual conlleva a la existencia de un gradiente de concentración a lo largo de la capa de plata.

Además se observa que el contenido de plata en la superficie se encuentra entre 60 y 70%w y es monofásica lo cual no corresponde a ninguna fase del diagrama de equilibrio, ya que con este contenido debería de ser bifásica, por lo tanto se trata de una fase metaestable.

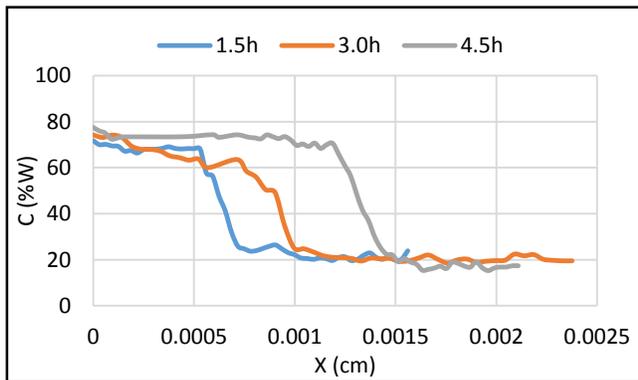
De la figura 42 a la figura 45 se presentan los perfiles de difusión ruta A de la aleación Cu – Ag 18% a 770°C y 670°C. Más adelante de la figura 46 a la figura 49 se presentan los perfiles de difusión ruta B para la misma aleación a las mismas temperaturas de trabajo.



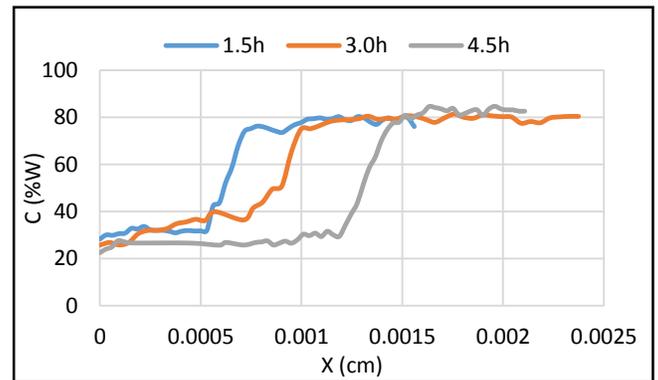
**Figura 42.** Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.



**Figura 43.** Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.



**Figura 44.** Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.

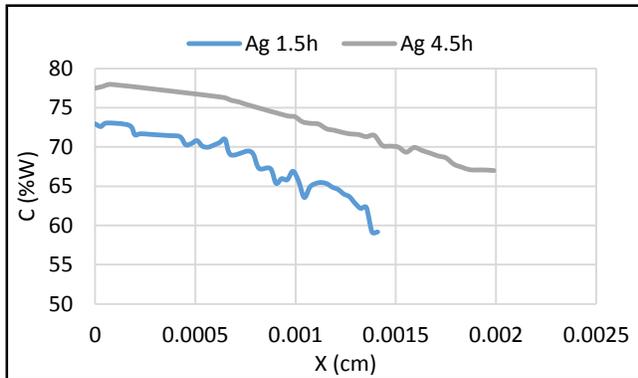


**Figura 45.** Cu-Ag 18% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.

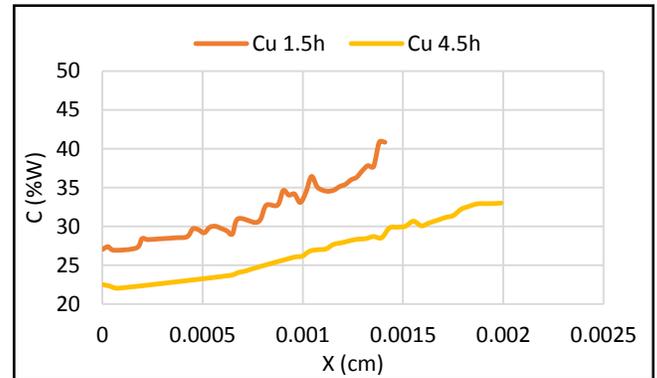
Prácticamente se puede observar el mismo comportamiento que en los perfiles de la aleación Cu – Ag 5%, es decir, tanto el espesor de la capa como el contenido máximo de plata en la superficie aumentan con el tiempo. De igual manera los perfiles constan de tres zonas, en la última zona de los perfiles se aprecia que el contenido de plata disminuye hasta una composición que está alrededor del 20%w para ambas temperaturas, este porcentaje es muy cercano a la composición inicial de la aleación. La concentración en la superficie muestra un contenido entre 70 y 80%w de Ag en toda la capa, ésta

concentración no pertenece a una aleación en equilibrio de acuerdo al diagrama de fases Cu – Ag, el cual indica que ésta aleación debería ser bifásica, lo cual no ocurre, ya que la capa es monofásica y metaestable.

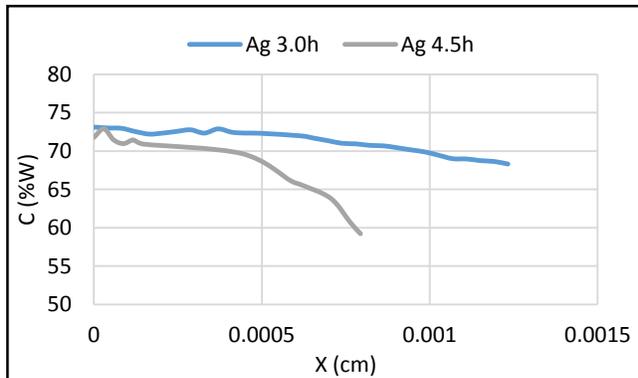
Debido a que el comportamiento gráfico es similar al presentado por la aleación Cu-Ag 5%, se infiere que también podría existir un par difusor y que las consideraciones para el movimiento difusivo del cobre son similares.



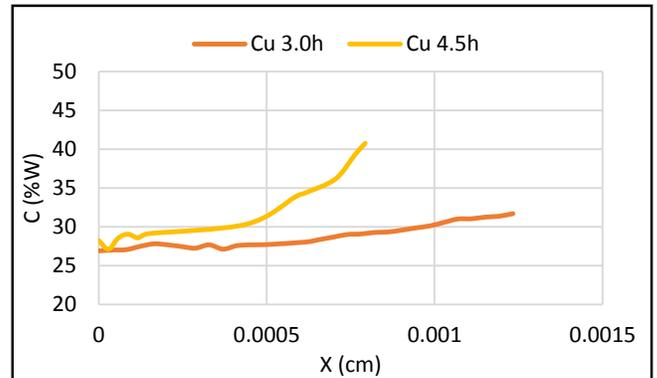
**Figura 46.** Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.



**Figura 47.** Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.



**Figura 48.** Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.



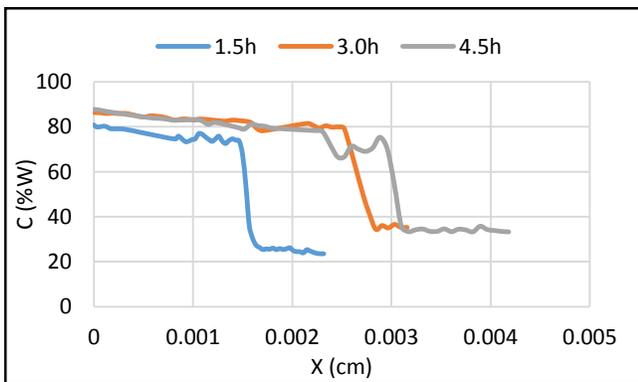
**Figura 49.** Cu-Ag 18% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.

De la figura 46 a la 49 se presentan los perfiles de concentración más representativos ya que de algunos se tiene evidencia que se hicieron sobre poros u óxidos y arrojan discontinuidades en los resultados. La forma de los perfiles presentados para la ruta de difusión B son completamente diferentes que los de la ruta de difusión A, ya que en estos perfiles no existe un cambio tan drástico en la composición de

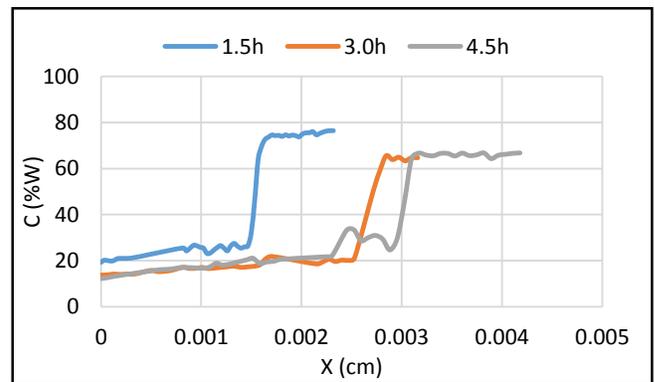
ambos elementos, solo hay un ligero gradiente de composición desde la superficie de la capa de 71 – 78%w de Ag, hasta entrar en la estructura de la aleación, la cual por obvias razones es rica en plata ya que la composición más baja obtenida es de 60%w de este elemento, éste porcentaje se obtiene en lo que parece ser una estructura eutéctica y no corresponde a la composición del eutéctico en equilibrio.

La curvatura de estos perfiles de concentración de la ruta B, se asemeja a la curvatura de la zona enriquecida en plata de la ruta de difusión A, y de igual manera se asemeja a la curvatura de la primera parte de un perfil de un par difusor. Con estas gráficas se corrobora nuevamente que a medida que aumentamos el tiempo de tratamiento térmico se alcanza prácticamente un mayor contenido de plata en la superficie. Respecto a los perfiles de cobre, se observa una composición entre 20 y 25%w en la superficie y aumenta de manera gradual hasta alcanzar una composición cercana al 40%w dentro de lo que parece ser la estructura eutéctica. Se infiere que el gradiente de difusión del cobre va de la zona donde tiene una composición de 40%w hasta la superficie. La composición en la superficie es también monofásica y metaestable.

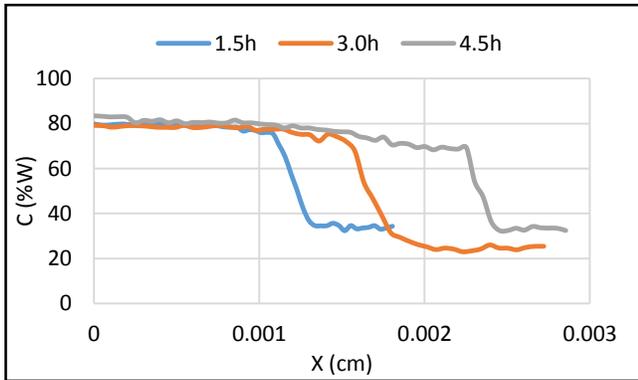
Ahora se presentan los perfiles de concentración de la aleación Cu – Ag 36%. De la figura 50 a la figura 53 se presentan los perfiles de difusión ruta A y de la figura 54 a la 57 los perfiles de difusión ruta B.



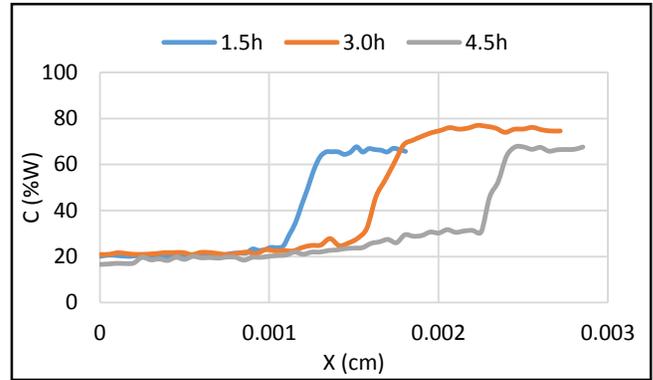
**Figura 50.** Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.



**Figura 51.** Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.

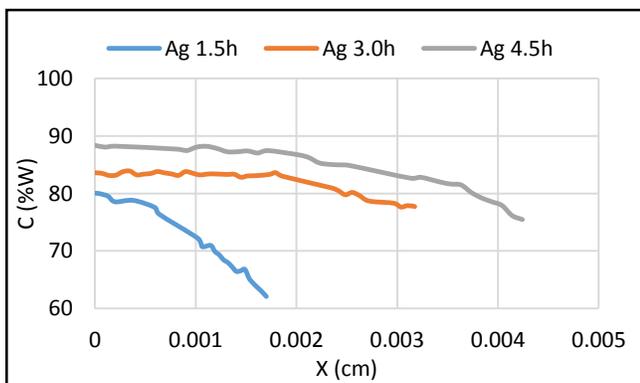


**Figura 52.** Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.

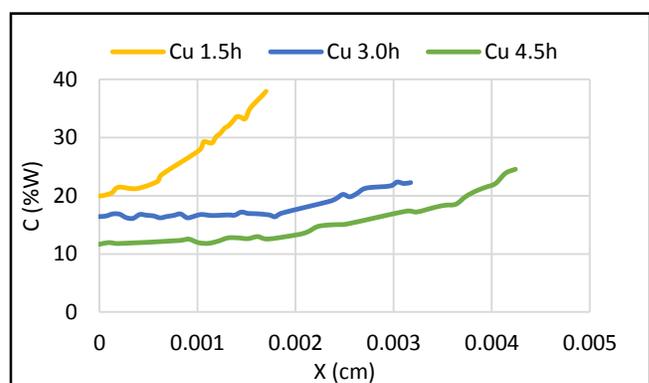


**Figura 53.** Cu-Ag 36% ruta de difusión A. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.

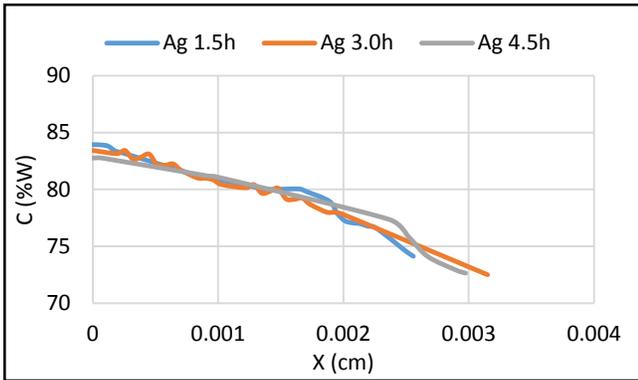
El comportamiento observado en estos perfiles evidentemente es muy similar al observado en el caso de la aleación Cu – Ag 18%, la única diferencia es que la composición mínima de plata se encuentra entre 30 y 40%w dentro de la fase rica en cobre en casi todos los casos, lo cual es un rango de composición cercano a la composición inicial de la aleación. En el caso de ésta aleación es notable que en la superficie de la muestra se alcanzan contenidos de plata dentro del rango de 79.8 – 87.8%w (ver tabla 12), mientras que en la Cu – Ag 18% no se llega a esa cantidad en ninguna muestra, siempre se encuentran ligeramente por debajo aunque la diferencia no es muy significativa, lo cual es un indicio del efecto de la composición química de la aleación. En ambos casos las capas enriquecidas de plata tienen composiciones monofásicas fuera del equilibrio.



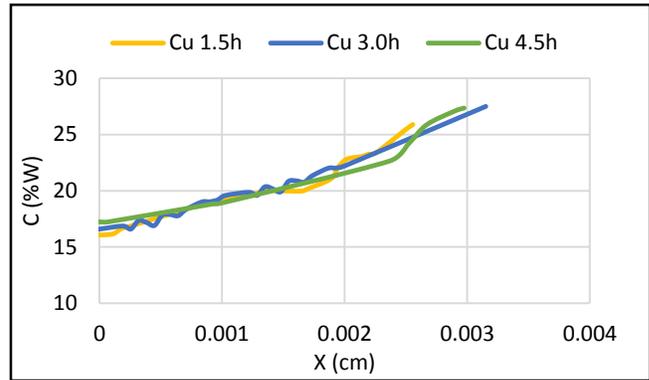
**Figura 54.** Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de plata.



**Figura 55.** Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de cobre.



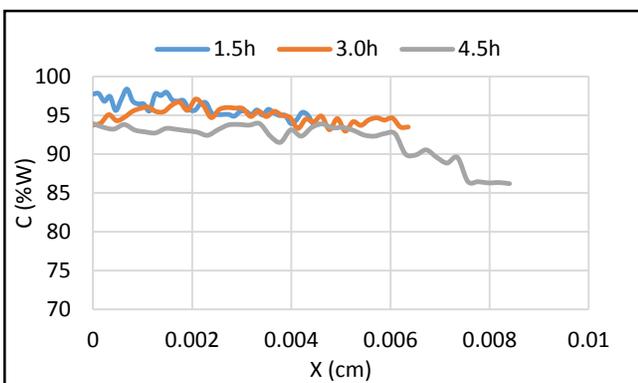
**Figura 56.** Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de plata.



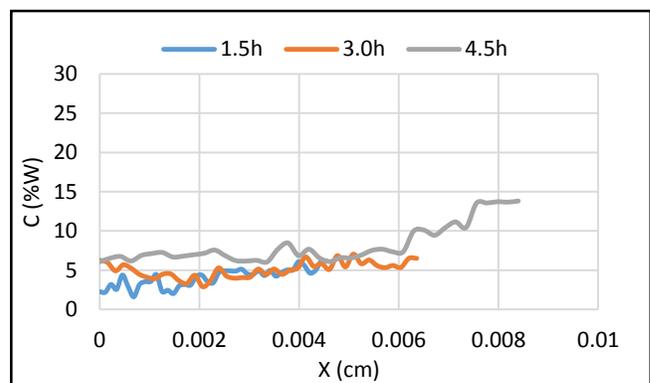
**Figura 57.** Cu-Ag 36% ruta de difusión B. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de cobre.

De la figura 54 a 57 se observa nuevamente que el comportamiento es similar al de la aleación Cu – Ag 18%, es decir, existe un ligero gradiente de concentración, desde una composición alta en plata, la cual está alrededor del 80%w (al igual que en los gráficos obtenidos de la ruta de difusión A), monofásica y fuera del equilibrio, hasta una composición que está alrededor del 70% en casi todos los casos; excepto para la muestra sometida a 770°C durante 1.5h, en la cual se observa que se obtiene un contenido mínimo de plata de casi 60%w.

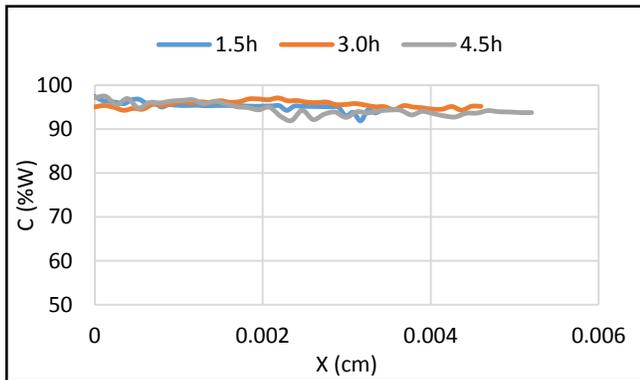
A continuación se presentan los perfiles de concentración de plata y cobre para la aleación Cu – Ag 72% (ver figuras 58 a 61). Para este caso ya no fue necesario trazar dos rutas de difusión, ya que a diferencia de las aleaciones con 18 y 36%w de plata, en esta aleación la microestructura es más homogénea, ya que no contiene fase rica en cobre proeutéctico.



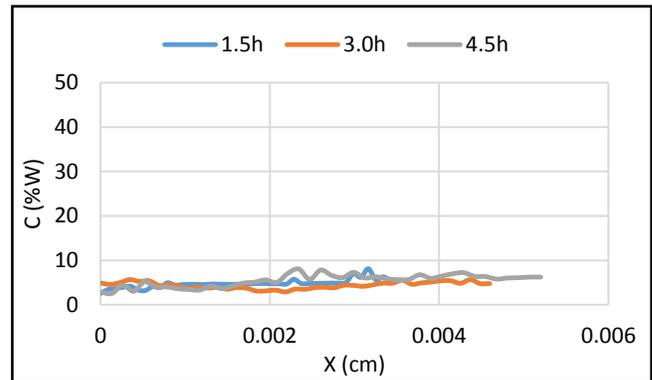
**Figura 58.** Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de plata.



**Figura 59.** Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 770°C en el perfil de concentración de cobre.



**Figura 60.** Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de concentración de plata.



**Figura 61.** Cu-Ag 72%. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 670°C en el perfil de concentración de cobre.

Como se puede apreciar de la figura 58 a 61, los perfiles de concentración son bastante similares a los de las rutas de difusión B de las aleaciones con 18 y 36% de plata. Esto resulta lógico si consideramos que la composición inicial de la aleación tiene un contenido muy elevado de plata, es por eso que no existe una caída abrupta en la composición de plata, debido a que la matriz de la aleación es pobre en fase rica en cobre; de hecho aparentemente la microestructura de esta aleación es eutéctica al igual que las de las aleaciones de 18 y 36%w de plata (zona de las ramificaciones), es por eso que el comportamiento difusivo es muy parecido. Sin embargo, la composición en la cual finalizaron los perfiles experimentales está alrededor del 92%w de plata, esta composición es la de la fase beta del eutéctico, es decir, la de la fase rica en plata que conforma el eutéctico a la temperatura eutéctica (de máxima solubilidad de cobre en plata) y corresponde a un 8%w de contenido de cobre y se trata de una fase al equilibrio

Por otro lado, se observa que para el caso de esta composición (Cu –Ag 72%) se alcanzan contenidos de plata en la superficie de casi 100%w (ligeramente por debajo), una composición que es también fase del diagrama de equilibrio, es decir, también ha ocurrido un enriquecimiento de éste elemento, ya que los contenidos más bajos en estos perfiles están entre 90 y 92%w de plata.

En las tablas 12, 13 y 14, se presentan: la composición máxima obtenida en las capas superficiales, la composición promedio de las capas y el rango de composición de las mismas.

**Tabla 12.** Concentración máxima de plata obtenida en la superficie de las aleaciones (%W).

Aleación (%W)	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	59.66	66.2	68.5	NA	NA	NA
Cu - Ag 18%	73.55	75.23	78.97	71.73	74.21	77.57
Cu - Ag 36%	80.76	86.34	87.82	79.86	80.91	83.45
Cu - Ag 72%	97.83	93.73	93.95	96.55	95.07	97.46

Con los resultados de la tabla 12, queda comprobado con las composiciones superficiales de plata, lo que se ha venido mencionando en el análisis de los perfiles de difusión. El enriquecimiento de la capa superficial de plata depende de tres factores principalmente: la composición de la aleación, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Los resultados de la aleación Cu – Ag 5% a 670°C no se presentan debido a que no fue posible obtener los perfiles de concentración.

A partir de los perfiles de composición fue posible determinar el contenido máximo de plata y el mínimo en la capa superficial para obtener un promedio de este elemento en esa zona (ver tabla 13).

**Tabla 13.** Composiciones promedio de plata en la capa superficial para cada aleación.

Aleación (%W)	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	57.36	61.72	65.5	NA	NA	NA
Cu - Ag 18%	66.12	68.54	73.87	69.93	65.09	60.77
Cu - Ag 36%	77.21	82.36	79.13	77.64	73.43	76.37
Cu - Ag 72%	95.81	93.61	90.08	95.96	94.64	95.46

Recordando lo que se mencionó en el marco teórico (sección 4.1.2) por el autor Beck [6], se puede decir que estos resultados son similares a los que menciona en su publicación. En la aleación Cu–Ag 5% no alcanza 72% de plata en la superficie, las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36% presentan composiciones cercanas entre sí en la superficie y están entre 69 y 77%w aproximadamente y por último evidentemente en la aleación Cu – Ag 72% siempre se obtuvo un contenido de plata superior al 90%w en la superficie.

En la tabla 14 se muestran los contenidos máximos y mínimos de plata en la capa superficial, debido a que con los resultados del microanálisis del MEB, esta capa es una solución sólida monofásica y no bifásica como debería de ser con ese rango y promedio de composición.

Se enfatiza nuevamente que las composiciones superficiales de la capa en las aleaciones con contenidos de plata de 5, 18 y 36%w, son composiciones fuera del equilibrio de acuerdo al diagrama de fases Cu – Ag y además son soluciones sólidas monofásicas de cobre y plata, es decir, son metaestables.

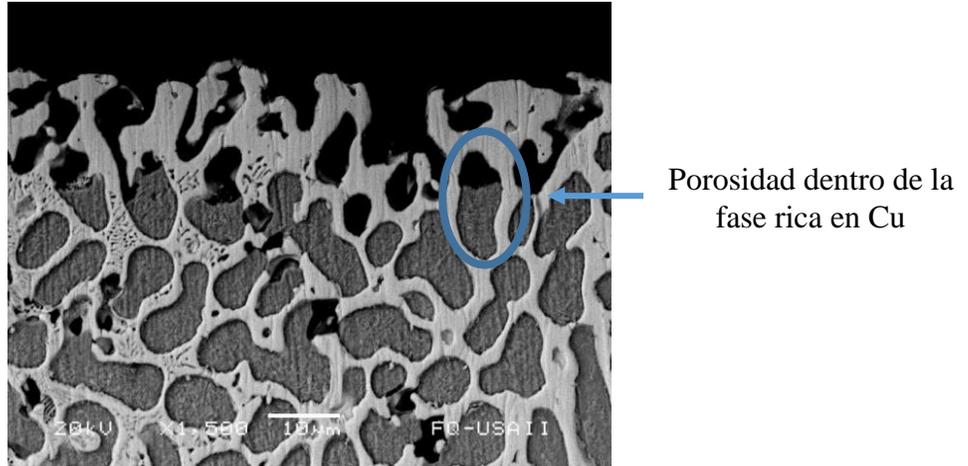
**Tabla 14.** *Contenidos mínimos y máximos de plata en la capa superficial.*

Aleación (%W)	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	55.06 - 59.66*	57.17 - 66.26*	62.42 - 68.58*	NA	NA	NA
Cu - Ag 18%	58.69 - 73.55*	61.85 - 75.23*	68.77 - 78.97*	68.12 - 71.73*	55.98 - 74.21*	65.97 - 55.57*
Cu - Ag 36%	73.65 - 80.76*	78.38 - 86.34*	70.44 - 87.82*	75.43 - 79.86*	67.72 - 79.14*	69.32 - 83.43*
Cu - Ag 72%	93.86 - 97.75	93.49 - 93.73	86.21 - 93.95	94.49 - 97.44	94.21 - 95.07	93.78 - 97.14

*\*Composiciones fuera del equilibrio, metaestables.*

Un aspecto importante a recalcar es lo que se muestra en la imagen de la figura 62, la cual corresponde a la superficie de la muestra Cu – Ag 36% tratada térmicamente a 670°C durante 1.5h. Se observan granos de fase rica en cobre cerca de la superficie, pero algunos de ellos ya tienen una porosidad dentro de esa fase, se infiere que el grano de la fase rica en cobre se está oxidando, por lo que ese cobre difunde a la superficie a través de la capa de plata, dejando un hueco o poro; esto también parece ser el caso de los

poros pequeños que pertenecían a la fase rica en cobre de lo que aparentemente es el eutéctico, es decir, cuando el cobre abandona el eutéctico deja un pequeño poro en la capa. Esto significa que la fase enriquecida se forma cuando el cobre se elimina por oxidación y difunde a través de la capa y la plata ocupa su lugar.



**Figura 62.** Superficie de la muestra Cu – Ag 36% tratada térmicamente a 670°C durante 1.5h.

De la misma imagen (figura 62), se infiere la complejidad del proceso difusivo. Es un hecho que el cobre se oxida en la superficie ya que se tiene el óxido recolectado y el estudio de la cinética de oxidación que aporta la constante de oxidación, sin embargo, queda fuera de los límites de éste estudio si el oxígeno también difunde a través de esa capa y puede formar un óxido interno. Se necesitan más estudios sobre ésta microestructura para detallar la presencia de oxígeno y de óxido en la capa enriquecida, en la fase rica de cobre proeutéctico y el eutéctico.

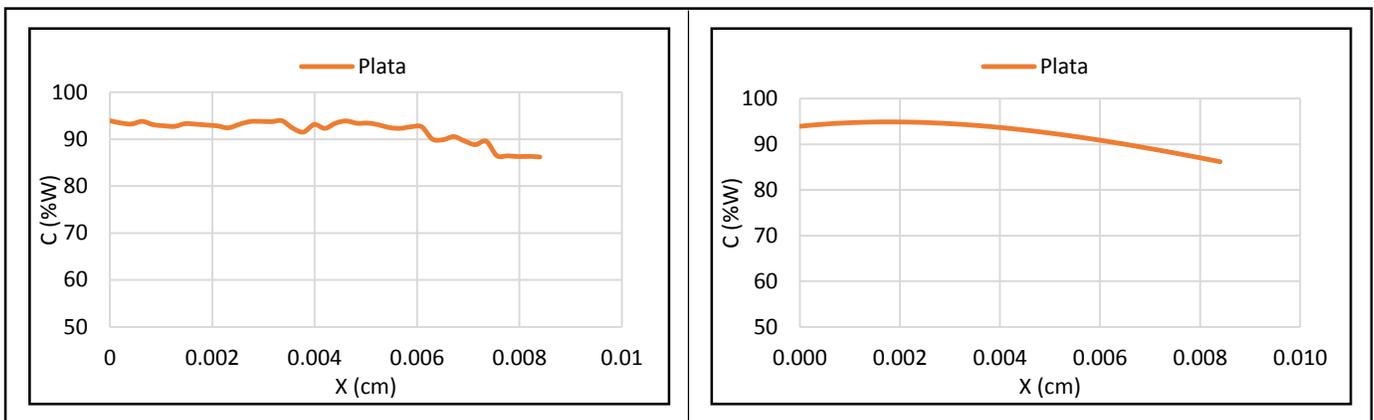
Por otro lado los perfiles de rutas de difusión A y B ya mencionadas nos muestran dos rutas de difusión del cobre, que son acompañadas por el arreglo de composición en plata y que no se pueden simular con un simple modelo ingenieril (como el de sólido semi - infinito). Hay que considerar la existencia de pares difusivos: en la ruta de difusión A entre fase rica en cobre proeutéctica y fase enriquecida y en la ruta de difusión B entre la fase enriquecida y el eutéctico.

#### **6.4.- ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE INTERDIFUSIÓN EN EL SOFTWARE *MULTIDIFLUX***

Una vez obtenidos los perfiles de concentración experimentales mostrados en la sección anterior, se hizo un análisis de los mismos a través del software *Multidiflux 1.2*, el cual se encarga de analizar datos experimentales de concentración en función de la distancia de sistemas monofásicos de pares difusivos

para calcular el coeficiente de interdifusión de las especies participantes. Debido a que éste software solo analiza el proceso difusivo en zonas monofásicas, únicamente fue posible obtener el coeficiente de interdifusión de las aleaciones Cu – Ag 18%, Cu – Ag 36% (en la ruta de difusión B) y Cu – Ag 72%; por consiguiente, los perfiles de concentración de la aleación Cu – Ag 5% y los perfiles de concentración correspondientes a las rutas de difusión A de las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36%, no fue posible emplear esta herramienta, debido a la presencia de dos fases. Una ligera descripción del funcionamiento del software se presenta en el apéndice A5.

En la figura 63 se presenta un ejemplo para observar como éste software idealiza los perfiles de difusión experimentales para calcular el coeficiente de interdifusión.



**Figura 63.** Aleación Cu – Ag 72%, 770°C, 4.5h. Izquierda: Perfil de concentración experimental obtenido por MEB Derecha. Perfil de concentración en Multidiflux 1.2.

En el perfil de concentración obtenido con el software *Multidiflux 1.2*, aparentemente se suaviza la caída de concentración, en este caso de la plata, para hacer un ajuste en los datos experimentales y homogeneizar los valores de composición en función de la distancia. Son perfiles idealizados, no es un modelo para el par difusor que parece formarse, éste software no considera la dirección de movimiento de las especies atómicas participantes.

En la tabla 15 se presentan los coeficientes de interdifusión obtenidos para cada una de las composiciones a las temperaturas de 670°C y 770°C.

**Tabla 15.** Coeficientes de interdifusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) obtenidos en software *Multidiflux 1.2*.

Aleación (%W)	770°C	670°C
Cu - Ag 5%	NA	NA
Cu - Ag 18%	$2.75 \times 10^{-11}$	$1.17 \times 10^{-11}$
Cu - Ag 36%	$3.05 \times 10^{-11}$	$1.45 \times 10^{-11}$
Cu - Ag 72%	$2.53 \times 10^{-6}$	$2.34 \times 10^{-6}$

Al observar los resultados es evidente que el coeficiente de interdifusión aumenta con la concentración de plata y con la temperatura, aunque en el caso de la aleación Cu-Ag 72% éste coeficiente es ampliamente mayor que el resto. Para la aleación Cu – Ag 5% no fue posible obtener un coeficiente de interdifusión debido a la presencia de dos fases, ya que éste software no puede simular esas condiciones en el proceso de difusión.

En la tabla 16 se presentan los coeficientes de interdifusión obtenidos por extrapolación de los reportados en la literatura (ver apéndice A6) para cada una de las composiciones estudiadas.

**Tabla 16.** Coeficientes teóricos de interdifusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) [25].

Aleación (%W)	770°C	670°C
Cu - Ag 5%	$8.91 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-11}$
Cu - Ag 18%	$7.24 \times 10^{-11}$	$1.20 \times 10^{-11}$
Cu - Ag 36%	$7.94 \times 10^{-11}$	$1.29 \times 10^{-11}$
Cu - Ag 72%	$1.21 \times 10^{-10}$	$1.58 \times 10^{-11}$

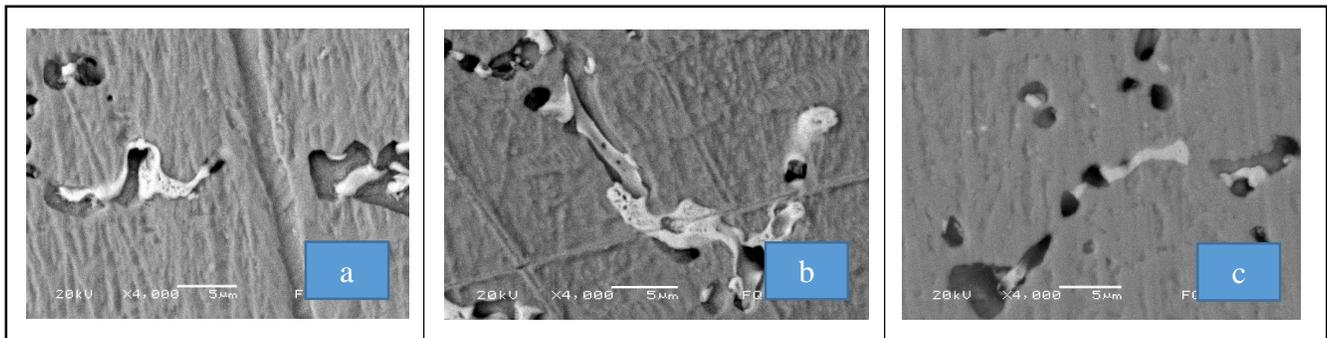
Se observa que los valores de la literatura y los calculados mediante software son similares en cuanto a orden de magnitud en casi todos los casos, excepto para la composición de 72%w de plata, ya que los valores de interdifusión calculados con *Multidiflux* son mucho mayores, del orden de  $10^{-6}$ , que los reportados, los cuales son del orden de  $10^{-11}$ .

Es necesario desarrollar un modelo apropiado que sea capaz de predecir el espesor de la capa plateada para este tipo de aleaciones y que pueda ser una herramienta para conocer el coeficiente de interdifusión adecuado para este tipo de procesos.

### 6.5.- COMPOSICIONES DE PLATA Y COBRE EN EL CENTRO DE LAS ALEACIONES

Conocer la composición de la microestructura en el centro de las aleaciones es de gran importancia para conocer la composición de las fases presentes en las aleaciones y la composición promedio de las mismas.

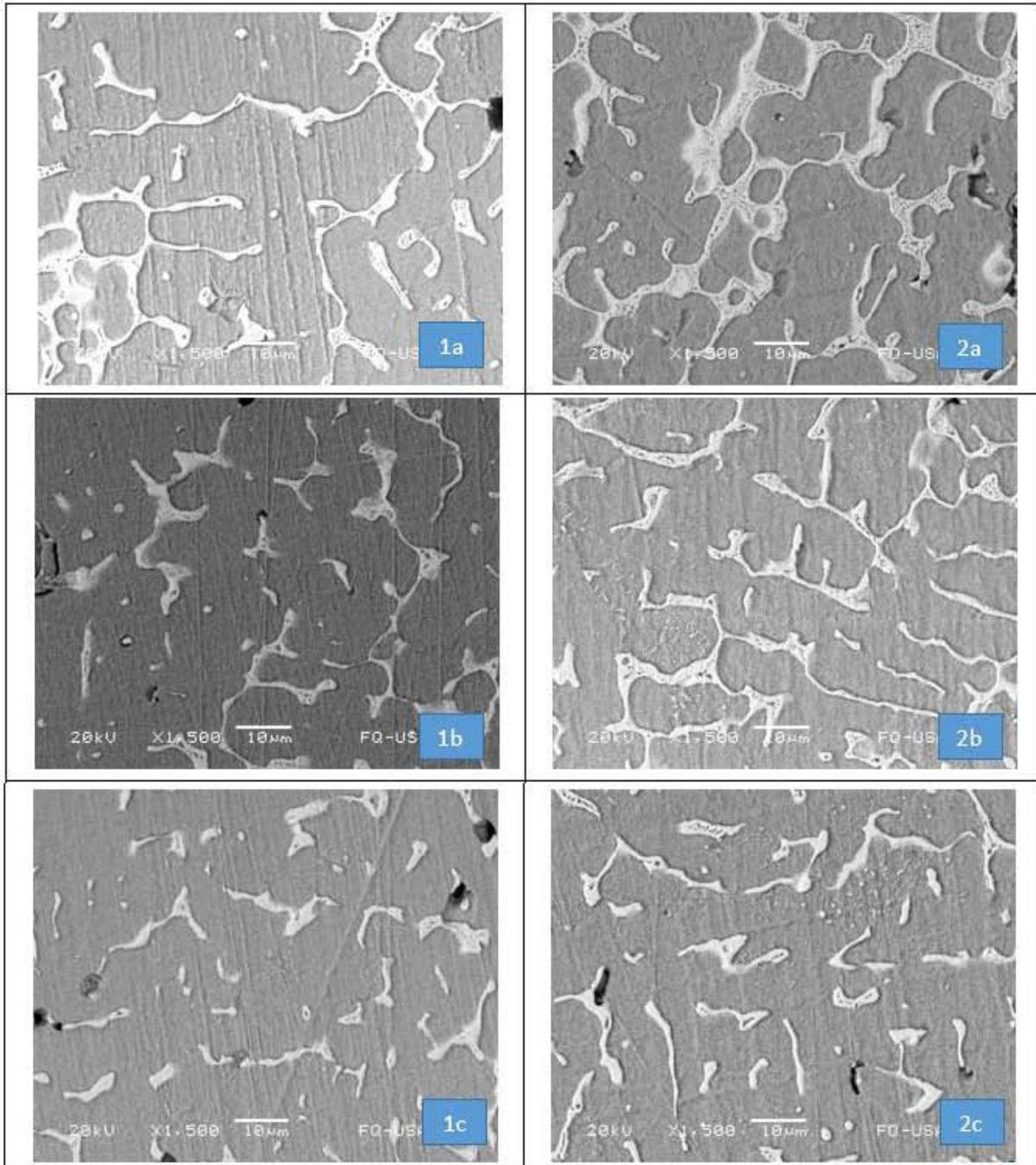
De la figura 64 a la figura 67 se presentan las imágenes del centro de las muestras tomadas con microscopía electrónica de barrido.



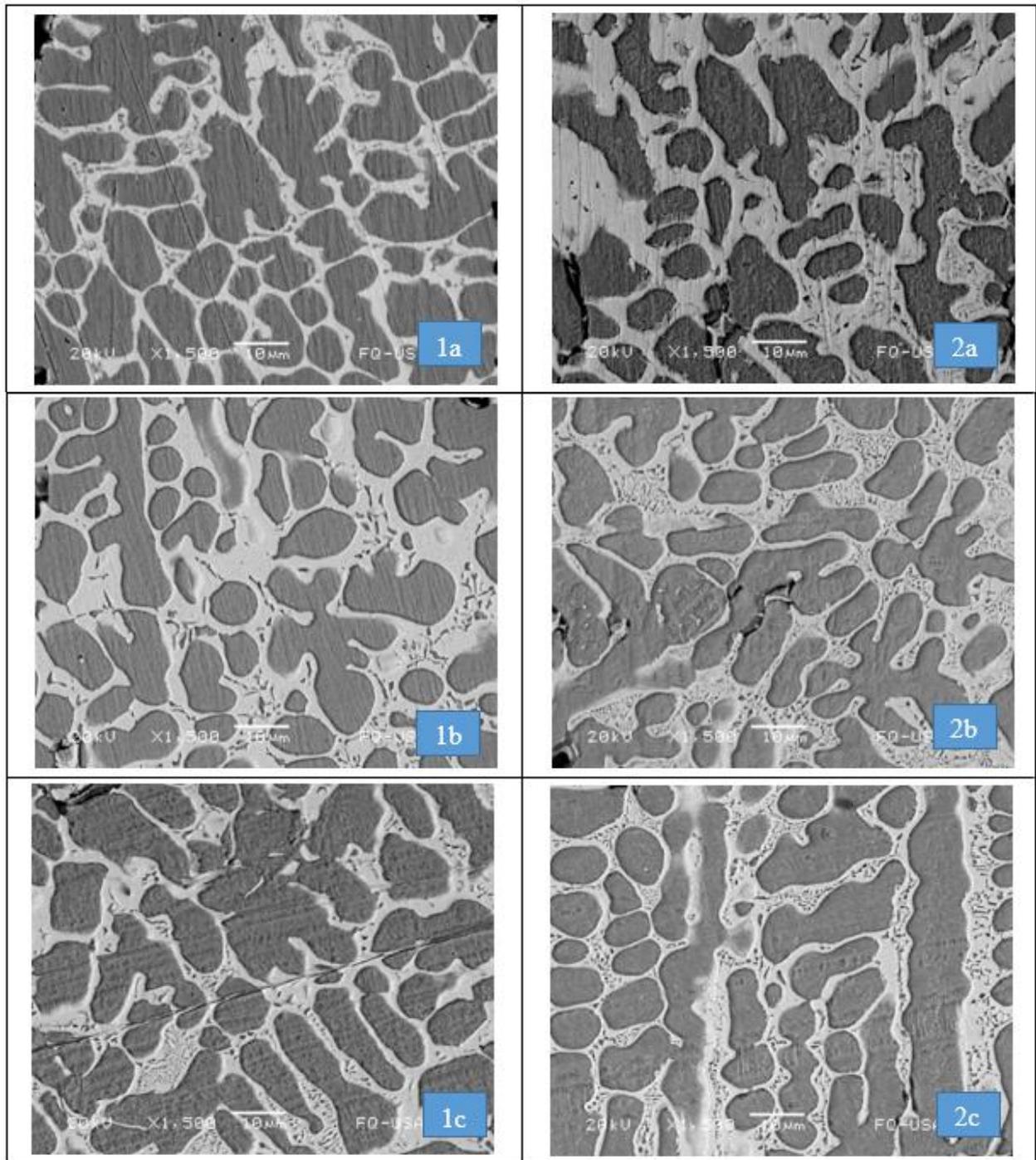
**Figura 64.** Microestructura del centro Cu-Ag 5%. MEB 4000x. (a) 670°C 1.5h. (b) 670°C 3.0h. (c) 670°C 4.5h.

En la figura 64 (Cu – Ag 5%), se observa que las tres microestructuras son similares, es decir, tienen una pequeña porción de fase rica en plata (aparentemente eutéctica) inmersa en la fase rica en cobre que tiene un contenido de plata de 6.17 – 8.23%w, prácticamente al equilibrio. La existencia de una pequeña porción de fase eutéctica es normal en una solidificación fuera del equilibrio. También se observan una especie de huecos que al parecer fueron ocupados por el cobre que difundió hacia la superficie o se oxidó internamente.

En la figura 65 y 66 se presentan las microestructuras tomadas con MEB de las aleaciones con 18 y 36%w de plata, respectivamente.



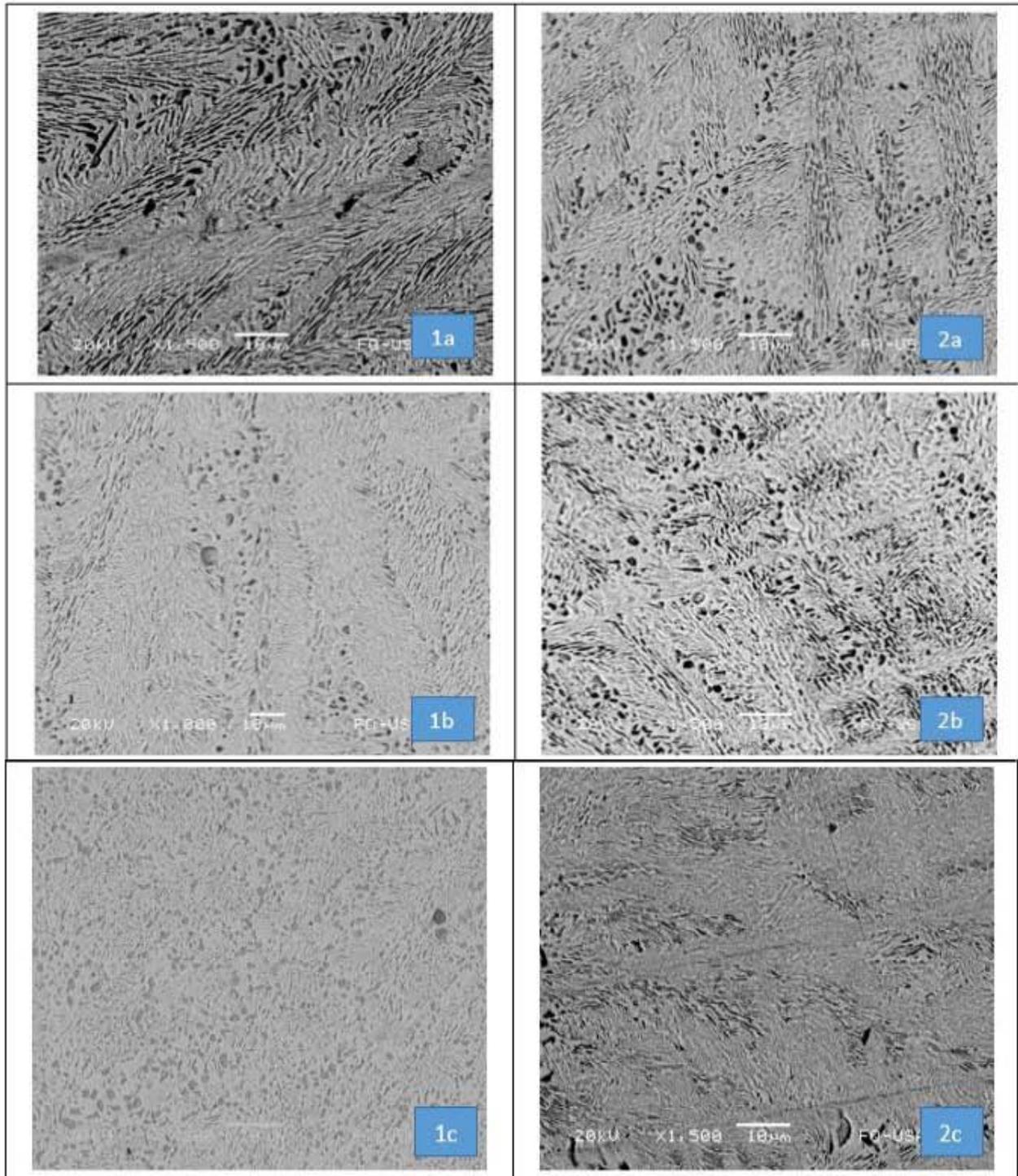
**Figura 65.** Microestructura del centro Cu-Ag 18%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.



**Figura 66.** Microestructura del centro Cu-Ag 36%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h. (1c) 770°C 4.5h. (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.

En las microestructuras de las aleaciones con 18 y 36%w de plata (figura 65 y 66), se observa que la fase rica en plata en forma de ramales con unas pequeñas láminas de color oscuro, aparentemente de

eutético rodea la fase rica en cobre. En la aleación Cu – Ag 5% también se observa esa morfología en la fase rica en plata por lo que probablemente también se trate de la fase eutética fuera del equilibrio. En la figura 67 se presentan las microestructuras del centro de las muestras para la aleación Cu - Ag 72%.



**Figura 67.** Microestructura del centro Cu-Ag 72%. MEB 1500x. (1a) 770°C 1.5h. (1b) 770°C 3.0h 1000x (1c) 770°C 4.5h 800x (2a) 670°C 1.5h. (2b) 670°C 3.0h. (2c) 670°C 4.5h.

La microestructura de la aleación Cu-Ag 72% (figura 67), aparentemente es completamente eutéctica, es decir, la fase rica en plata predomina notoriamente sobre la fase rica en cobre.

Como se mencionó en la sección 5.5, para cada una de las muestras se trazó una red de 50 puntos para conocer la composición promedio de cada una de las microestructuras. En la tabla 17 se presentan los valores promedio de éstas composiciones

**Tabla 17.** Composición promedio de plata en el centro de las aleaciones.

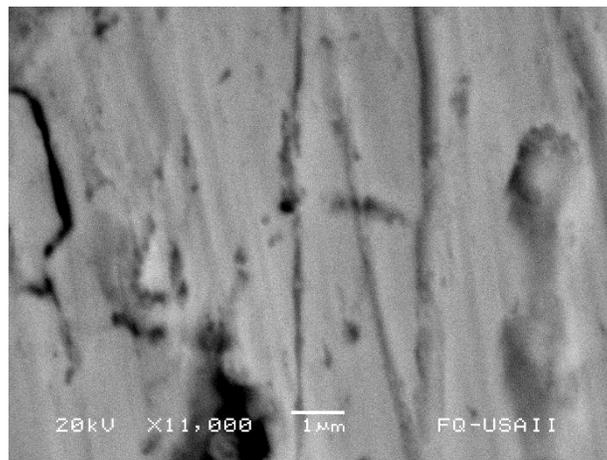
Aleación (%W)	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	NA	NA	NA	8.23	7.83	6.16
Cu - Ag 18%	18.68	20.15	18.2	23.05	22.75	17.84
Cu - Ag 36%	31.64	33.37	33.56	39.05	39.61	35.33
Cu - Ag 72%	92.78	93.43	91.58	92.09	93.26	91.38

De la tabla 17 se observa que en el caso de las aleaciones con composiciones iniciales de 5, 18 y 36%w de plata, el contenido de éste elemento en el centro está alrededor de la composición inicial de la aleación, sin embargo, en el caso de la aleación Cu – Ag 72% se aprecia que el contenido de plata en el centro no coincide con el porcentaje inicial de éste elemento, si no que se encuentra entre 91 y 93% aproximadamente, lo cual, de acuerdo al diagrama de fases al equilibrio corresponde prácticamente con el límite de solubilidad de cobre en plata. Esto se explica debido a que la mayor parte de los puntos de análisis estuvieron sobre la fase rica en plata, lo que nos indica que esta aleación es probable que si se encuentre al equilibrio debido a que posee una composición de una de las fases eutécticas y por tanto solidificó como un metal puro.

En la figura 25 se presentaron un par de ejemplos de la red de puntos trazada en la microestructura, sin embargo, no se presentan los valores de composición para cada uno de éstos puntos. En los apéndices

A7 – A10 se muestran los valores para cada punto de la red. Se presenta solo un ejemplo por cada composición, con la finalidad de verificar las composiciones obtenidas.

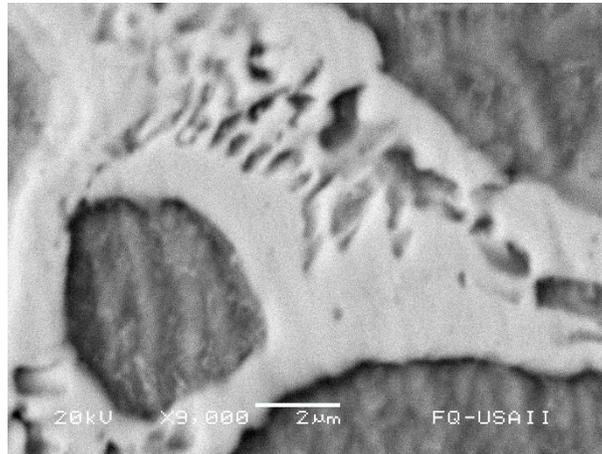
Al analizar con mayor detalle las estructuras de las aleaciones Cu – Ag 18% y Cu – Ag 36%, para verificar si efectivamente poseen las fases eutécticas de acuerdo al diagrama de fases, ya que la composición mostrada en la tabla anterior es un promedio general de la zona analizada y no un promedio de una fase en particular, se constató que éstas fases están fuera del equilibrio, son metaestables. En las figuras 68 y 69 se presentan las imágenes y composiciones de éstas ramificaciones aparentemente eutécticas a mayores aumentos.



**Figura 68.** Acercamiento con MEB a ramificación eutéctica de la aleación Cu-Ag 18%, 770°C 4.5h. 11000x

En las zonas claras de la figura 68 el análisis de composición indicó que el contenido de plata se encuentra entre 51.2 y 53.5%w mientras que el contenido de cobre se encuentra entre 48.8 y 46.6%w. En las zonas oscuras el análisis indicó un contenido de plata entre 44.5 y 46.9%w por consecuencia el de cobre entre 53.1 y 55.5%w. Es evidente que la diferencia de composiciones no es muy marcada de una zona a otra, en términos generales el contenido de plata en esa zona está entre 44 y 53%w aproximadamente, lo cual de acuerdo al diagrama de fases no corresponde con la composición de fases eutécticas, por lo tanto parecería que hay un eutéctico metaestable.

En la figura 69, se presenta un acercamiento a la ramificación aparentemente eutéctica en la aleación Cu – Ag 36%, tratada térmicamente a 670°C durante 3.0h.



**Figura 69.** Acercamiento con MEB a ramificación eutéctica de la aleación Cu-Ag 36%, 670°C 3.0h. 9000x

De la figura 69, en las zonas claras se encontró que el contenido de plata estaba entre 53.5 y 57.3%w mientras que en las zonas oscuras el contenido de este elemento oscilaba entre 48.5 y 51.0%w; de nueva cuenta es evidente que la diferencia entre una zona y otra no es muy significativa, además de que estas composiciones en términos generales son similares a las presentadas por la aleación Cu – Ag 18%. En ambos casos se trata de composiciones alejadas del porcentaje de composición de las fases del eutéctico de acuerdo al diagrama de fases, el cual indica que el contenido de plata debería de ser de 8%w en la fase rica en cobre y de 93%w en la fase rica en plata para obtener la composición de 71.9%w de Ag; lo que hace suponer que esta microestructura se puede tratar de una fase eutéctica completamente fuera del equilibrio o bien de una fase metaestable como lo sugieren algunos autores mencionados en la sección 4.2.3.

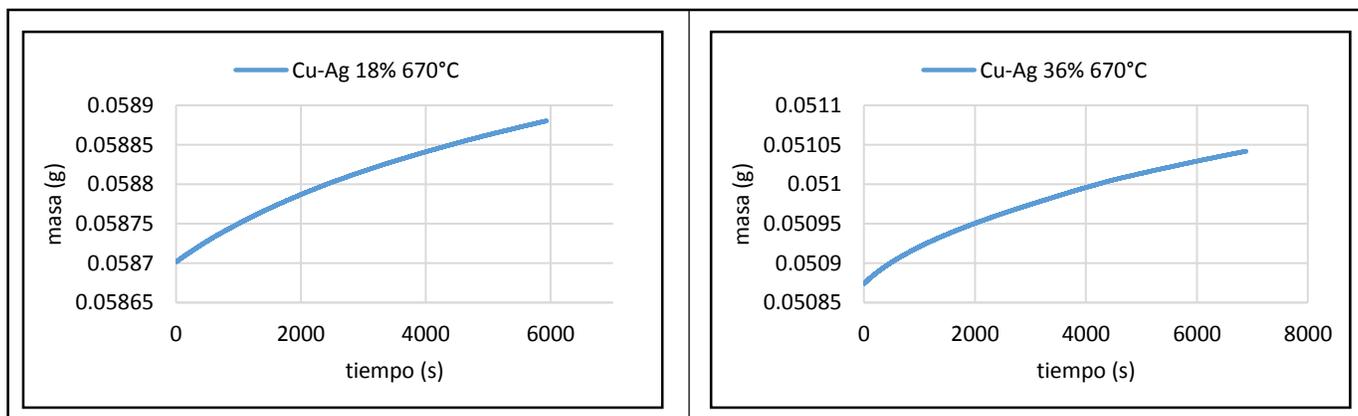
Por los resultados se infiere que la composición de plata en la superficie es mayor al contenido inicial de la aleación debido a que está habiendo una acumulación de átomos de este elemento durante el proceso de difusión, mientras que el cobre se está oxidando al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera y eso provoca que haya un empobrecimiento de este elemento en esa zona, dejando espacios libres o

vacancias que los átomos de plata aprovechan para ocupar. El oxígeno y el cobre pueden entrar en contacto de dos formas: debido a que los átomos de cobre viajan a través de la capa de plata que se está formando hasta llegar a la superficie y ahí oxidarse o bien porque los átomos de oxígeno están entrando en la aleación por difusión intersticial oxidando el cobre hasta una determinada profundidad, para éste último caso no hay ninguna evidencia microestructural en el presente trabajo. El proceso de oxidación será analizado brevemente en las secciones 6.6 y 6.7.

Los análisis puntuales del centro de las piezas revelan que las fases de las estructuras de las aleaciones con 18 y 36%w de plata están definitivamente fuera del equilibrio, en la Cu – Ag 18%, la fase rica en cobre tanto cerca de la superficie como en el centro tiene un contenido de plata en el rango de 18.68 a 23.05%w, y para la aleación Cu – Ag 36% el contenido de plata en la fase rica en cobre es entre 31.64 – 39.61%w, lo cual demuestra que son composiciones metaestables.

### 6.6.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA LA OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE DE OXIDACIÓN

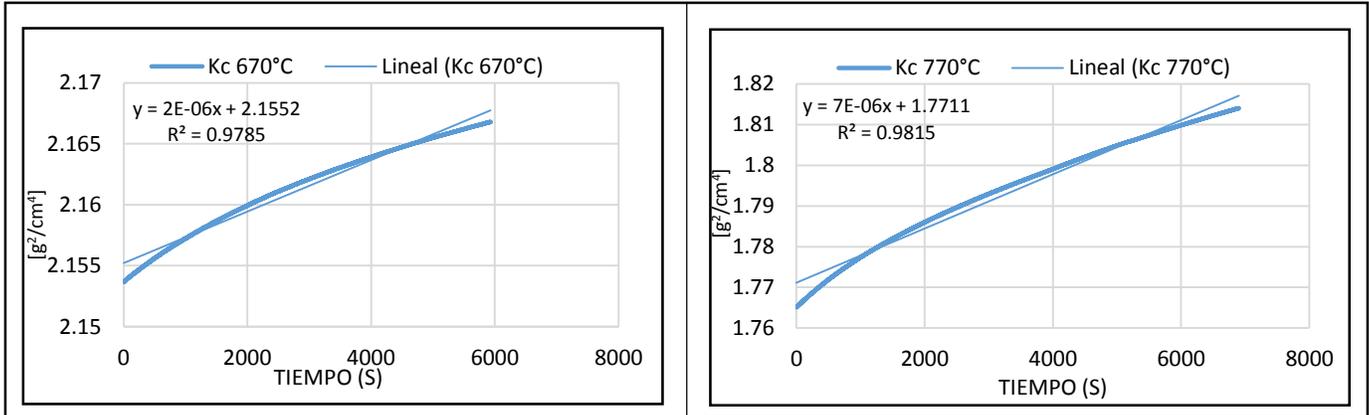
La constante de oxidación es un parámetro para analizar la velocidad de formación de óxido por unidad de área en un tiempo determinado. La obtención de esta constante se explicó con detalle en la sección 5.6, sin embargo, antes de presentar estos valores, en la figura 70 se muestran los gráficos de cantidad de masa ganada en función del tiempo para ambas aleaciones, únicamente para observar el comportamiento matemático que sigue la cinética de oxidación de éstas aleaciones.



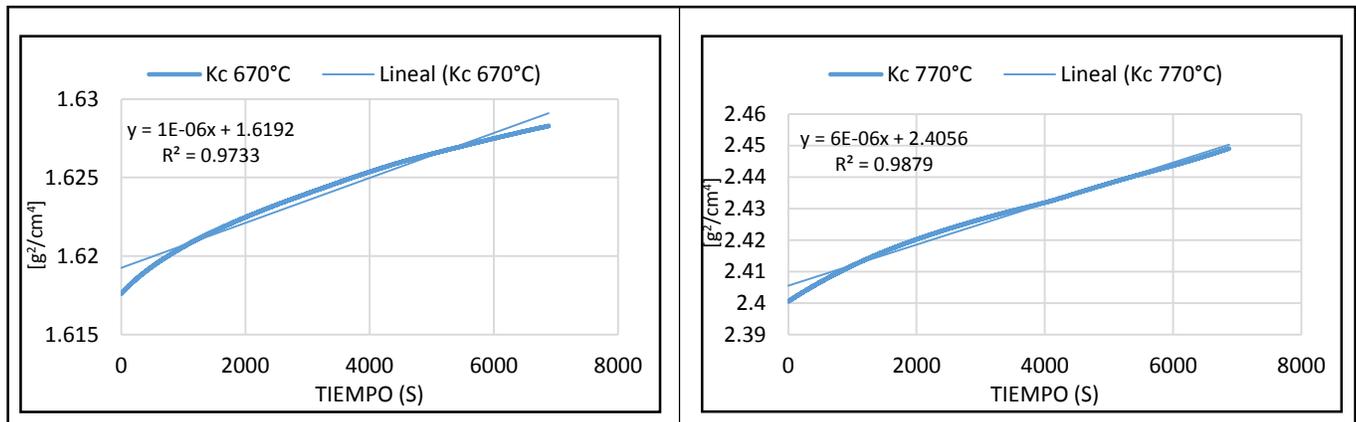
**Figura 70.** Cinética de oxidación a 670°C. Ganancia en peso de óxido en función del tiempo. A la izquierda: Aleación Cu-Ag 18%, a la derecha: Cu-Ag 36%

En la figura 70 se muestra la cinética de oxidación a 670°C, el comportamiento a 770°C no se presenta debido a que es muy similar. En ambos gráficos se observa que el comportamiento es de tipo parabólico, que de acuerdo a la teoría, esto significa que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de las especies participantes.

En la figura 71 y 72 se presentan los gráficos correspondientes para la obtención de la constante de oxidación para ambas aleaciones a las dos temperaturas de trabajo (770°C y 670°C).



**Figura 71.** Obtención de la constante de oxidación Cu – Ag 18%. A la izquierda: a 670°C, a la derecha: a 770°C



**Figura 72.** Obtención de la constante de oxidación Cu – Ag 36%. A la izquierda: a 670°C, a la derecha: a 770°C

El valor de la constante de oxidación está determinado por la pendiente cuyas unidades son  $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$ . En la sección 5.5 ya se ha explicado con detalle la metodología para la obtención de éste valor numérico. Los valores de la constante de oxidación se encuentran en la tabla 18.

**Tabla 18.** Constantes de oxidación para las aleaciones Cu-Ag 18% y Cu-Ag 36% a 670 y 770°C ( $g^2/cm^4s$ ).

Aleación (%W)	770°C	670°C
Cu - Ag 18%	$7.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$
Cu - Ag 36%	$6.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$

En la tabla 18 se puede observar que el valor de constante de oxidación aumenta conforme aumenta la temperatura, pero disminuye conforme aumenta el contenido de plata en la aleación. Esto quiere decir que en cierta forma la plata retarda el proceso de oxidación de la aleación, lo cual podría explicar el hecho de que en las aleaciones con menor contenido de éste elemento la capa superficial enriquecida presenta mayores discontinuidades que en aquellas con mayor contenido de plata. Por lo que en principio se puede establecer que el óxido estable que se forma a esas temperaturas con mayor facilidad es el óxido de cobre, lo cual se corrobora en la sección 6.7 empleando difracción de rayos x.

### 6.7.- CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Antes de presentar los resultados de difracción por rayos x, en la tabla 19 se muestran las cantidades de óxido formadas para cada una de las muestras trabajadas en este estudio, ya que como se ha explicado anteriormente, la cascarilla de óxido era fácilmente desprendible, lo cual ayudó a su recuperación.

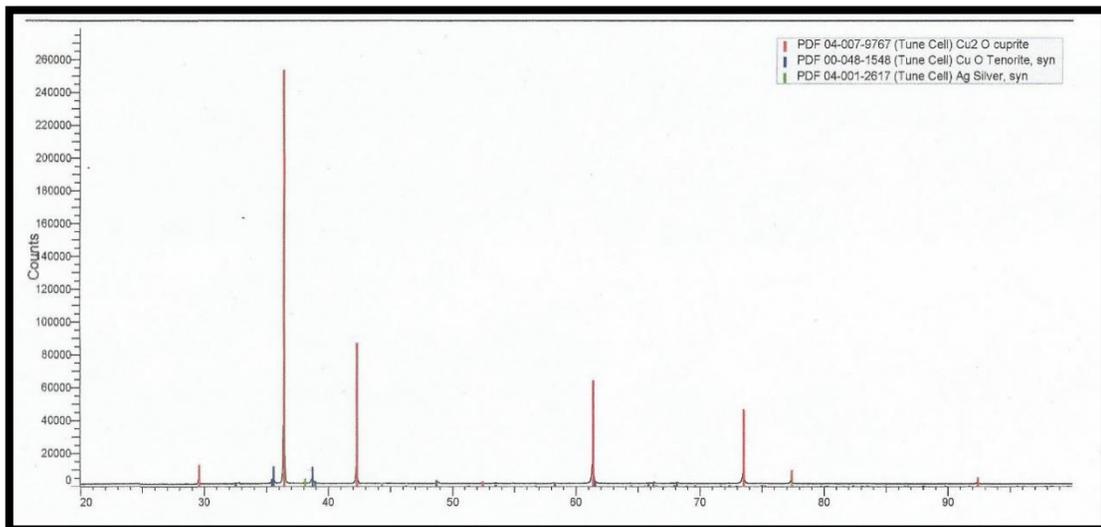
**Tabla 19.** Masas de óxido formadas durante el tratamiento térmico para cada muestra (g).

ALEACIÓN	770°C			670°C		
	1.5h	3.0h	4.5h	1.5h	3.0h	4.5h
Cu - Ag 5%	0.1627	0.2253	0.2657	0.1273	0.1455	0.1738
Cu - Ag 18%	0.1532	0.2085	0.2398	0.1169	0.1236	0.1542
Cu - Ag 36%	0.1503	0.155	0.1771	0.0944	0.102	0.1089
Cu - Ag 72%	0.0753	0.0935	0.1143	0.0714	0.0845	0.0933

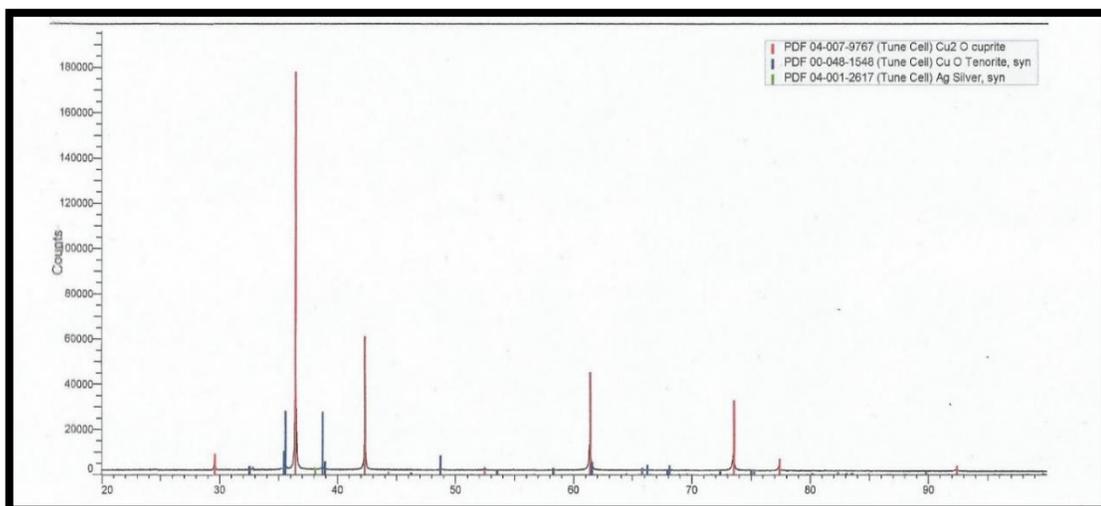
De la tabla 19 se puede apreciar que es un hecho que las aleaciones con mayor contenido de cobre en la aleación son las más susceptibles a la formación de óxido (debido a que se recuperó una mayor cantidad), es decir, la plata confiere resistencia a la oxidación en la aleación.

Por otro lado se comprueba lo mencionado en la sección anterior, a mayores temperaturas y tiempos de tratamiento térmico es más factible la formación de óxido.

En las figuras 73 y 74 se presentan los resultados de difracción de rayos x para la caracterización del óxido formado en cada una de las aleaciones a las dos temperaturas de trabajo (770°C y 670°C). Solamente se muestran los difractogramas de la aleación Cu – Ag 18%, debido a que son muy similares a los obtenidos en las demás aleaciones, la única característica que los distingue es el conteo de partículas, como se explicará más adelante.



**Figura 73.** Difractograma de la aleación Cu – Ag 18% a 770°C.



**Figura 74.** Difractograma de la aleación Cu – Ag 18% a 670°C.

En los difractogramas presentados en las figuras 73 y 74, correspondientes a las temperaturas de 770°C y 670°C respectivamente de la aleación Cu – Ag 18%, se observa que principalmente se formaron dos tipos de óxido, que son: Cu<sub>2</sub>O (línea roja) y CuO (línea azul), aunque es evidente que la formación del primero es mucho más favorecida que la formación del segundo. A la temperatura de 770°C el conteo de partículas de Cu<sub>2</sub>O es aproximadamente de 250 mil, mientras que a 670°C esta alrededor de 180 mil, es decir, a mayores temperaturas éste compuesto se forma con mayor facilidad. Sin embargo en el caso del CuO se alcanzó un conteo aproximado de 10 mil partículas a 770°C, mientras que a 670°C su valor está alrededor de 25 mil, es decir, este compuesto se forma a temperaturas más bajas. A pesar de eso es notorio que la formación de Cu<sub>2</sub>O es muy superior a la de CuO.

Para los óxidos formados de las cuatro aleaciones analizadas en el presente trabajo, el análisis por difracción de rayos x determinó que los dos compuestos mencionados anteriormente son los que prevalecen de manera notoria en todos los casos. Únicamente en el caso de la aleación Cu – Ag 72% se encontró una pequeña cantidad de plata metálica.

En la tabla 20 se presentan los valores del conteo de partículas de Cu<sub>2</sub>O y CuO para cada composición a ambas temperaturas de trabajo (770°C y 670°C).

**Tabla 20.** *Conteo de partículas de Cu<sub>2</sub>O y CuO por difracción de rayos x.*

ALEACIÓN	770°C		670°C	
	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Cu <sub>2</sub> O	CuO
Cu - Ag 5%	300 mil	9 mil	70 mil	12 mil
Cu - Ag 18%	250 mil	10 mil	180 mil	25 mil
Cu - Ag 36%	150 mil	20 mil	110 mil	22 mil
Cu - Ag 72%	30 mil	3 mil	24 mil	5 mil

Con los resultados de la tabla 20, en términos generales se observa que el óxido formado de manera más significativa en todas las composiciones es el Cu<sub>2</sub>O, y además a mayores temperaturas se obtiene una mayor cantidad de éste compuesto. La formación de CuO es significativamente inferior a la de Cu<sub>2</sub>O, sin

embargo, aparentemente la formación de éste compuesto se favorece a temperaturas más bajas, ya que a la temperatura de 670°C hay una cantidad ligeramente mayor que la encontrada a 770°C.

De manera general es evidente que la formación de óxido se favorece a mayores contenidos de cobre y a mayores temperaturas de tratamiento térmico.

## **7.- RESUMEN DE LOS ASPECTOS MÁS IMPORTANTES EN EL ANÁLISIS DE RESULTADOS**

- En el enriquecimiento superficial de plata los principales parámetros que influyen en la formación de capa son la temperatura, el tiempo y la composición, aunque aparentemente éste último es el más determinante en el proceso.
- Existen dos tipos de perfiles de composición en la capa enriquecida, uno para la aleación Cu – Ag 5% y el otro tipo para la aleación de 72%w de plata. Las aleaciones de 18 y 36%w de plata se pueden encontrar los dos tipos de perfiles.
- La forma de los perfiles obtenidos (para ambos casos), sugiere la existencia de pares difusivos durante el enriquecimiento de plata.
- Las capas enriquecidas de las aleaciones con 5, 18 y 36%w de plata, son de composición fuera del equilibrio, metaestables y monofásicas, cuyas composiciones están en el rango de 57.36 – 65.5%w de Ag para el caso de la aleación Cu-Ag 5%; 60.77 – 73.87%w de Ag para la Cu-Ag 18% y 73.43 – 82.36%w de Ag para la aleación Cu-Ag 36%.
- La capa enriquecida de la aleación Cu-Ag 72% es una capa enriquecida de composición al equilibrio.
- Las composiciones de la fase rica en cobre de las aleaciones de 18 y 36%w de plata, tanto en el centro como cerca de la superficie están fuera del equilibrio, para la aleación Cu-Ag 18% el contenido de plata está entre 18.2 y 23.05%w, para la Cu-Ag 36% el contenido de plata está entre 31.64 y 39.61%w, por lo que son fases metaestables. El eutéctico de estas mismas aleaciones también tienen una composición fuera del equilibrio, ya que el contenido de plata está en el rango de 44.5 - 57.3%w.

- El software *Multidiflux* modela como par difusivo los perfiles de concentración para obtener coeficientes de interdifusión, los cuales son ligeramente similares a los reportados en la literatura, excepto para la aleación Cu-Ag 72%. Sin embargo, este software no considera la dirección de movimiento de las especies, entre otras cosas.
- El aporte del estudio de oxidación hace evidente que el cobre es la especie que se difunde más rápidamente al estarse oxidando fuertemente en la superficie, lo que permite inferir el enriquecimiento en plata en esa zona. Se obtuvieron las constantes de oxidación de las aleaciones Cu-Ag 18% y Cu-Ag 36%
- Los resultados de éste estudio son similares con los obtenidos por el autor Beck [6], los cuales establecen que existe una relación entre la composición inicial de la aleación y la que se obtiene durante el enriquecimiento superficial.

## **8.- CONCLUSIONES**

- ✓ La presencia del eutéctico y de la metaestabilidad del diagrama Cu - Ag hacen que el análisis del proceso de difusión sea de tipo complejo.
- ✓ El análisis microestructural realizado, solo permite introducirse al análisis del proceso de difusión para este tipo de aleaciones: se obtuvieron perfiles similares a los de pares metálicos en las dos rutas de difusión, microestructuras de las que se infiere el movimiento de átomos y fases metaestables entre las que se lleva a cabo el proceso de difusión.
- ✓ El estudio de oxidación permite tener un marco de referencia para describir el proceso de difusión.

## 9.- TRABAJO A FUTURO

Con los resultados mostrados en el presente trabajo se permite tener un marco de referencia inicial para el estudio de difusión en aleaciones binarias cobre – plata. Sin embargo, el hecho de encontrar composiciones fuera del equilibrio o metaestables en las fases estudiadas, sugiere que el proceso de difusión es de tipo complejo, por lo que se debe profundizar en algunos aspectos para tener una mejor comprensión del mismo.

A continuación se presentan algunos aspectos en los que se puede trabajar para dar continuidad a lo realizado en el presente proyecto:

- ✓ Estudio de la cinética de difusión del oxígeno.
- ✓ Analizar con técnicas más precisas las composiciones de las fases metaestables.
- ✓ Profundizar en el estudio del diagrama de fases cobre –plata fuera del equilibrio.
- ✓ Un estudio del par difusivo cobre – plata.
- ✓ Búsqueda y caracterización de óxidos de cobre cerca de la superficie y en zonas adyacentes a los poros.
- ✓ Establecer un modelo matemático que describa el proceso de difusión para este tipo de aleaciones.

## 10.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] – ASM Metals Handbook Vol. 2 *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, 9ª edición, United States, 1979, pp. 239 – 247.
- [2] - ASM Specialty Handbook *Copper and Copper Alloys*, Edited by J.R. Davies, 1ª edición, USA 2001, pp. 7, 14, 15, 462, 463, 464.
- [3] – H. Lechtman, *Andean Value Systems and the Development of Prehistoric Metallurgy*, Technology and Culture, Vol. 25, England 1984.
- [4] – H. Lechtman, *The Central Andes Metallurgy without Iron*, Edited by Wertime and Hukli, London Yale University, England 1980, pp. 267 – 334.
- [5] – P. Rivet, H. Arsandaux, *La métallurgie en Amérique Précolombienne*, Journal de la Societé des Américanistes, Vol 36, France, 1947.
- [6] – L. Beck, S. Bosonnet, *Silver Surface Enrichment of Silver – Copper Alloys: A Limitation for the Analysis of Ancient Silver Coins by Surface Techniques*, Science Direct, France, 2004.
- [7] – ASM Metals Handbook Vol. 8 *Mechanical Testing and Evaluation*, 8ª edición, United States, 1973, pp. 267
- [8] – L. Ferrero, *Diagramas de Fases*, Departamento de Tecnología de la Universidad Nacional de Luján, Buenos Aires, 2012.
- [9] – R. Cahn, *Physical Metallurgy*, Ed. North-Holland Publishing Company, 2ª Edición, Netherlands, 1974, pp. 399, 434, 437, 1084
- [10] – Paul G. Shewmon, *Transformations in Metals*, Mc Graw Hill, USA. 1969, pp. 185, 186 361, 373
- [11] – S. Montejano, *Tesis: Eutécticos Metálicos Binarios*, Facultad de Química, UNAM, México, 2003.
- [12] – John D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Ed. John Wiley and Sons, 3ª Edición, United States, 1985, pp. 279, 280
- [13] – P. Subramanian, J. Perepezko, *The Ag – Cu (Silver – Copper) System*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 14, United States, 1993.
- [14] – P. Duwez, R. Willens, *Continuous Series of Metaestable Solid Solutions in Silver – Copper Alloys*, Journal Applied Physics, United States, 1960.
- [15] – D. Porter, K. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Ed. Van Nostrand Reinhold, 3ª Edicion, Great Britain, 1981, pp. 61-63, 75-78

- [16] – E. Brandes, G. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, Ed. Butterworth-Heinemann, 7ª Edición, Great Britain, 1992, capítulo 13.3.
- [17] – E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, Ed. Van Nostrand Company, 2ª Edición, United States, 1983, pp. 386, 387
- [18] – G. Geiger, D. Poirier, *Transport Phenomena in Materials Processing*, Publication of TMS, United States, 1994, pp. 470, 471
- [19] – E. Otero, *Corrosión y Degradación de Materiales*, Ed. Síntesis, 3ª Edición, España 1995, pp. 236 – 240.
- [20] – A. Martínez, G. Chacón, C. Gaona, *Oxidación en Alta Temperatura*, Facultad de Química, UNAM, México, 2001, pp. 23 – 26.
- [21] – E. Charsley, S. Warrington, *Thermal Analysis Techniques and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 1992.
- [22] – Texto: *Microestructura de Aleaciones Cobre – Plata*, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2015. Sitio web: [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm05/pfcm5\\_6\\_4.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm05/pfcm5_6_4.html)
- [23] – ASM Metals Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, chapter: Copper and its Alloys, United States, 2004.
- [24] – George Kehl, *Fundamentos de la Práctica Metalográfica*, Aguilar Ediciones, 3ª Edición, España 1983, pp. 414.
- [25] – D. Butrymowicz, J Manning, M. Read, *Diffusion in Copper and Copper Alloys*, Institute for Materials Research, Washington, 2004.
- [26] – N. Birks, G. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Ed. Edward Arnold, 1ª Edición, Great Britain, 1983, pp. 175-180.

Tabulación de la función error, Ferr [ $\beta$ ], para diferentes valores de  $\beta$  desde 0 hasta 2.7.

$\beta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9684	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

## A2 – CONVERSIÓN DE PORCENTAJE ATÓMICO A PORCENTAJE PESO Y VICEVERSA DE LA ALEACIÓN COBRE – PLATA

$$\%W_{Cu} = \frac{(X_{AT\ Cu})(PM_{Cu}/N_A)}{(X_{AT\ Cu})(PM_{Cu}/N_A) + (X_{AT\ Ag})(PM_{Ag}/N_A)} \times 100$$

$$\%W_{Ag} = \frac{(X_{AT\ Ag})(PM_{Ag}/N_A)}{(X_{AT\ Cu})(PM_{Cu}/N_A) + (X_{AT\ Ag})(PM_{Ag}/N_A)} \times 100$$

$$\%AT_{Cu} = \frac{(\%W_{Cu})(PM_{Ag})}{(\%W_{Cu})(PM_{Ag}) + (\%W_{Ag})(PM_{Cu})} \times 100$$

$$\%AT_{Ag} = \frac{(\%W_{Ag})(PM_{Cu})}{(\%W_{Cu})(PM_{Ag}) + (\%W_{Ag})(PM_{Cu})} \times 100$$

Dónde:

$\%W_{Cu}$  = Porcentaje en peso de cobre

$\%W_{Ag}$  = Porcentaje en peso de plata

$X_{AT\ Cu}$  = Fracción atómica de cobre

$X_{AT\ Ag}$  = Fracción atómica de plata

$\%AT_{Cu}$  = Porcentaje atómico de cobre

$\%AT_{Ag}$  = Porcentaje atómico de plata

$PM_{Cu}$  = Peso molecular del cobre (63.55g/mol)

$PM_{Ag}$  = Peso molecular de la plata (107.87g/mol)

$N_A$  = Número de Avogadro

### A3 – CÁLCULO PARA EL TIEMPO DE HOMOGENEIZACIÓN

Se presenta el ejemplo para calcular el tiempo para homogeneizar en un 95% la aleación Cu – Ag 36%, cuyas características son las siguientes:

Espacio interdendrítico ( $\lambda$ ) =  $1.345 \times 10^{-3}$  cm (ver figura 19)

Coefficiente de Interdifusión (D) =  $6.31 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s (sección 5.2)

La ecuación empleada es:

$$\frac{C(t) - C_0}{C_M - C_0} = \exp\left[\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right]$$

Dado que la aleación se homogeneizará en un 95%, la ecuación resulta:

$$\frac{5}{100} = \exp\left[\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right]$$

Despejando al tiempo resulta:

$$t = -(\ln(0.05))(\lambda^2)/4\pi^2 D$$

Sustituyendo valores de D y  $\lambda$ , el resultado es:

$t = 2176.45 \text{ s} = 36.27 \text{ min}$
---

#### A4 – ESFUERZO APLICADO PARA DEFORMAR 25% EN COMPRESIÓN LAS MUESTRAS

ALEACIÓN	$\sigma$ (MPa)
Cu – Ag 5%	295.18
Cu – Ag 18%	251.56
Cu – Ag 36%	220.28
Cu – Ag 72%	203.11

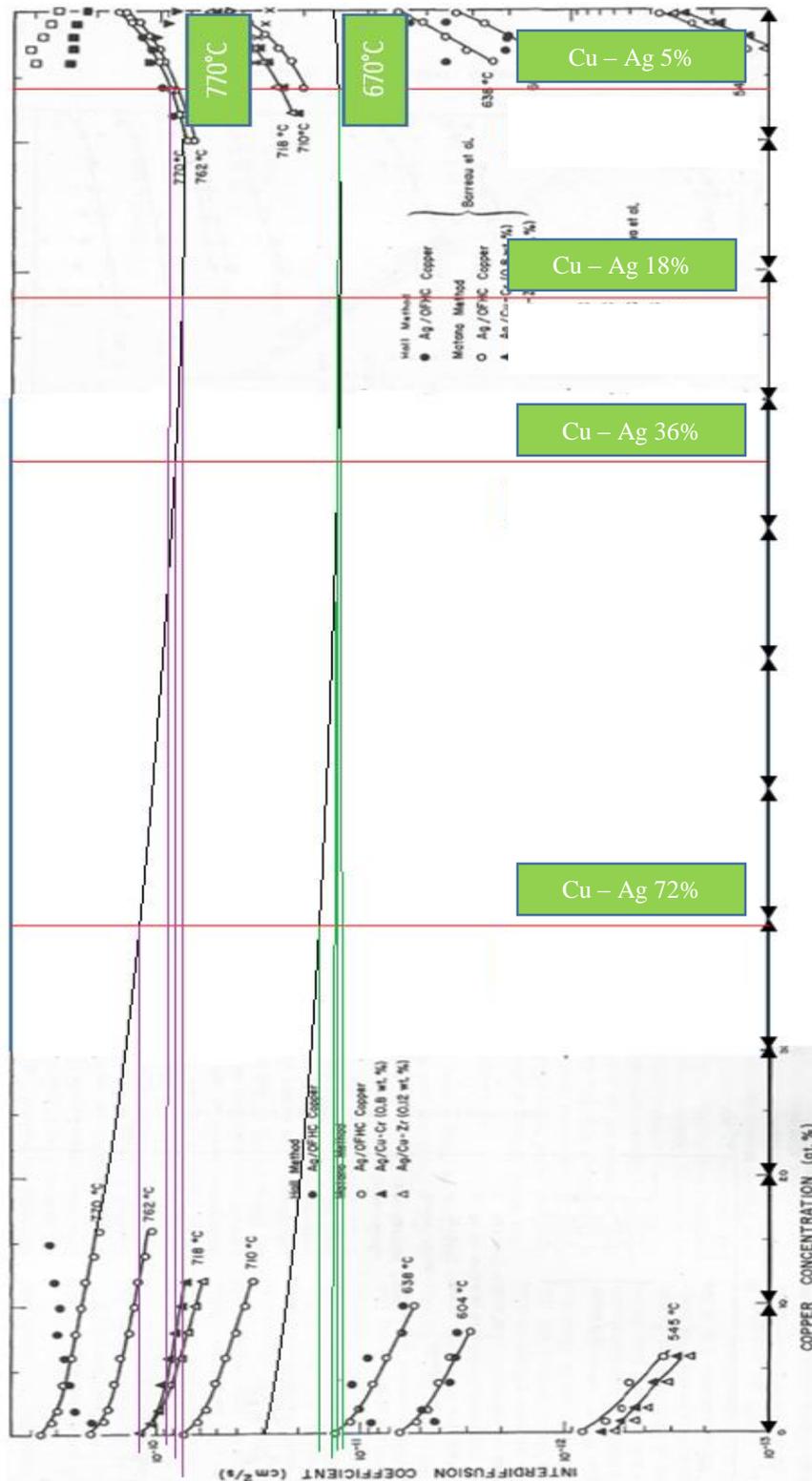
#### A5 – FUNCIONAMIENTO DEL SOFTWARE *MULTIDIFLUX* PARA LA OBTENCIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERDIFUSIÓN.

Este software emplea el método matemático de diferencias finitas para considerar la variación de la composición en función de la posición para analizar el proceso. La ecuación de la cual parte el cálculo de interdifusión es la segunda Ley de Fick para transporte de masa.

Los datos que requiere el programa para realizar los cálculos son: número de puntos experimentales, número de especies participantes, concentración de las especies en porcentaje atómico y el tiempo total de difusión expresado en segundos.

El programa hace un ajuste en los perfiles de concentración a través de una partición conocida como *Plano de Matano*, para encontrar las raíces que resuelven la ecuación. Las raíces se encuentran usando el algoritmo de Brent. Una vez encontrados estos valores el programa asocia un coeficiente de interdifusión para cada valor de concentración, con los cuales vuelve a reconstruir el perfil de concentración y brinda un coeficiente de interdifusión promedio para todo el proceso.

**A6 – OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE INTERDIFUSIÓN TEÓRICOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA COMPOSICIÓN [25]**



**A7 – VALORES EN LA RED DE PUNTOS PARA LA ALEACIÓN Cu – Ag 5% A 660°C DURANTE 1.5h.**

#	Cu (%w)	Ag (%w)	Cu (%at)	Ag (%at)
1	93.51	6.49	96.07	3.93
2	93.54	6.46	96.09	3.91
3	91.84	8.16	95.03	4.97
4	91.99	8.01	95.12	4.88
5	90.83	9.17	94.39	5.61
6	90.17	9.83	93.97	6.03
7	92.26	7.74	95.29	4.71
8	92.88	7.12	95.68	4.32
9	93.3	6.7	95.94	4.06
10	92.27	7.73	95.3	4.7
11	92.66	7.34	95.54	4.46
12	92.7	7.3	95.57	4.43
13	92.56	7.44	95.48	4.52
14	91.15	8.85	94.59	5.41
15	92.71	7.29	95.57	4.43
16	94.24	5.76	96.53	3.47
17	93.89	6.11	96.31	3.69
18	93.2	6.8	95.88	4.12
19	91.73	8.27	94.96	5.04
20	91.65	8.35	94.91	5.09
21	93.95	6.05	96.34	3.66
22	93.57	6.43	96.11	3.89
23	93.29	6.71	95.94	4.06
24	92.16	7.84	95.23	4.77
25	91.39	8.61	94.74	5.26
26	91.42	8.58	94.76	5.24
27	92.79	7.21	95.62	4.38
28	93.62	6.38	96.14	3.86
29	93.32	6.68	95.95	4.05
30	92.92	7.08	95.7	4.3
31	94.09	5.91	96.43	3.57
32	93.35	6.65	95.98	4.02
33	90.99	9.01	94.49	5.51
34	90.24	9.76	94.01	5.99
35	89.28	10.72	93.39	6.61
36	88.93	11.07	93.17	6.83
37	89.39	10.61	93.46	6.54
38	92.88	7.12	95.68	4.32
39	93.36	6.64	95.98	4.02

40	92.95	7.05	95.72	4.28
41	90.73	9.27	94.32	5.68
42	87.7	12.3	92.37	7.63
43	87.24	12.76	92.07	7.93
44	88.11	11.89	92.63	7.37
45	87.98	12.02	92.55	7.45
46	90.27	9.73	94.03	5.97
47	90.54	9.46	94.2	5.8
48	90.56	9.44	94.21	5.79
49	90.1	9.9	93.92	6.08
50	92.23	7.77	95.27	4.73

**A8 – VALORES EN LA RED DE PUNTOS PARA LA ALEACIÓN Cu – Ag 18% A 660°C DURANTE 1.5h.**

#	Cu (%w)	Ag (%w)	Cu (%at)	Ag (%at)
1	81.2	18.8	88	12
2	81.21	18.79	88.01	11.99
3	80.36	19.64	87.41	12.59
4	82.08	17.92	88.6	11.4
5	82.31	17.69	88.76	11.24
6	47.49	52.51	60.56	39.44
7	81.48	18.52	88.19	11.81
8	49.69	50.31	62.64	37.36
9	82.44	17.56	88.85	11.15
10	82.91	17.09	89.17	10.83
11	80.66	19.34	87.63	12.37
12	83.58	16.42	89.63	10.37
13	81.07	18.93	87.91	12.09
14	43.1	56.9	56.25	43.75
15	65.84	34.16	76.59	23.41
16	81.93	18.07	88.51	11.49
17	51.14	48.86	63.99	36.01
18	81.97	18.03	88.53	11.47
19	83.13	16.87	89.32	10.68
20	82.83	17.17	89.12	10.88
21	49.39	50.61	62.36	37.64
22	81.93	18.07	88.5	11.5
23	81.84	18.16	88.44	11.56
24	82.07	17.93	88.6	11.4
25	54.12	45.88	66.69	33.31

26	71.07	28.93	80.66	19.34
27	82.72	17.28	89.04	10.96
28	82.95	17.05	89.2	10.8
29	64.55	35.45	75.56	24.44
30	78.21	21.79	85.9	14.1
31	82.81	17.19	89.11	10.89
32	81.85	18.15	88.45	11.55
33	44.69	55.31	57.83	42.17
34	44.36	55.64	57.51	42.49
35	82.62	17.38	88.98	11.02
36	83.23	16.77	89.39	10.61
37	70.78	29.22	80.44	19.56
38	82.7	17.3	89.03	10.97
39	80.21	19.79	87.31	12.69
40	83.88	16.12	89.83	10.17
41	82.87	17.13	89.15	10.85
42	47.03	52.97	60.11	39.89
43	80.33	19.67	87.39	12.61
44	81.69	18.31	88.34	11.66
45	81.69	18.31	88.34	11.66
46	83.73	16.27	89.73	10.27
47	83.2	16.8	89.37	10.63
48	83.18	16.82	89.36	10.64
49	83.79	16.21	89.77	10.23
50	53.63	46.37	66.25	33.75

**A9 – VALORES EN LA RED DE PUNTOS PARA LA ALEACIÓN Cu – Ag 36% A 660°C DURANTE 1.5h.**

#	Cu (%w)	Ag (%w)	Cu (%at)	Ag (%at)
1	70.91	29.09	80.54	19.46
2	60.03	39.97	71.83	28.17
3	69.73	30.27	79.63	20.37
4	68.57	31.43	78.74	21.26
5	37.02	62.98	49.95	50.05
6	70.26	29.74	80.04	19.96
7	74.03	25.97	82.88	17.12
8	72.34	27.66	81.62	18.38
9	68.71	31.29	78.85	21.15
10	72.07	27.93	81.42	18.58
11	67.13	32.87	77.61	22.39

12	32.2	67.8	44.64	55.36
13	36.36	63.64	49.23	50.77
14	43.49	56.51	56.65	43.35
15	37.71	62.29	50.69	49.31
16	74.28	25.72	83.06	16.94
17	73.47	26.53	82.46	17.54
18	70.45	29.55	80.19	19.81
19	69.58	30.42	79.52	20.48
20	36.95	63.05	49.87	50.13
21	69.77	30.23	79.66	20.34
22	39.26	60.74	52.32	47.68
23	71.28	28.72	80.82	19.18
24	47.95	52.05	60.99	39.01
25	71.4	28.6	80.91	19.09
26	73.45	26.55	82.45	17.55
27	72.49	27.51	81.73	18.27
28	70.44	29.56	80.18	19.82
29	43.08	56.92	56.24	43.76
30	68.72	31.28	78.86	21.14
31	64.28	35.72	75.34	24.66
32	32.14	67.86	44.57	55.43
33	57.1	42.9	69.32	30.68
34	66.84	33.16	77.38	22.62
35	70.69	29.31	80.37	19.63
36	68.63	31.37	78.79	21.21
37	40.7	59.3	53.82	46.18
38	72.21	27.79	81.52	18.48
39	65.48	34.52	76.3	23.7
40	71.23	28.77	80.78	19.22
41	72.91	27.09	82.04	17.96
42	48.72	51.28	61.73	38.27
43	71.4	28.6	80.91	19.09
44	67.27	32.73	77.73	22.27
45	72.02	27.98	81.38	18.62
46	69.61	30.39	79.55	20.45
47	34.54	65.46	47.26	52.74
48	71.74	28.26	81.17	18.83
49	33.3	66.7	45.88	54.12
50	35.26	64.74	48.04	51.96

**A10 – VALORES EN LA RED DE PUNTOS PARA LA ALEACIÓN Cu – Ag 72% A 660°C DURANTE 1.5h.**

#	Cu (%w)	Ag (%w)	Cu (%at)	Ag (%at)
1	7.26	92.74	11.73	88.27
2	6.81	93.19	11.03	88.97
3	6.45	93.55	10.48	89.52
4	7.71	92.29	12.43	87.57
5	5.86	94.14	9.56	90.44
6	6.19	93.81	10.08	89.92
7	5.85	94.15	9.54	90.46
8	5.91	94.09	9.63	90.37
9	6.05	93.95	9.86	90.14
10	5.89	94.11	9.6	90.4
11	9.27	90.73	14.78	85.22
12	13.15	86.85	20.45	79.55
13	9.25	90.75	14.75	85.25
14	13.29	86.71	20.65	79.35
15	6.15	93.85	10.01	89.99
16	7.49	92.51	12.09	87.91
17	6.86	93.14	11.12	88.88
18	5.15	94.85	8.45	91.55
19	16.39	83.61	24.96	75.04
20	6.63	93.37	10.76	89.24
21	8.88	91.12	14.2	85.8
22	11.46	88.54	18.02	81.98
23	6.95	93.05	11.25	88.75
24	8.54	91.46	13.68	86.32
25	7.83	92.17	12.61	87.39
26	8.09	91.91	13	87
27	6.09	93.91	9.92	90.08
28	5.38	94.62	8.8	91.2
29	6.9	93.1	11.18	88.82
30	6.26	93.74	10.18	89.82
31	10.63	89.37	16.79	83.21
32	8.12	91.88	13.04	86.96
33	10.91	89.09	17.22	82.78
34	6.95	93.05	11.25	88.75
35	6.49	93.51	10.55	89.45
36	6.11	93.89	9.95	90.05
37	6.81	93.19	11.03	88.97
38	9.44	90.56	15.04	84.96

39	7.54	92.46	12.17	87.83
40	10.08	89.92	15.99	84.01
41	9.95	90.05	15.79	84.21
42	8.22	91.78	13.2	86.8
43	14.18	85.82	21.91	78.09
44	7.13	92.87	11.53	88.47
45	6.11	93.89	9.95	90.05
46	7.7	92.3	12.41	87.59
47	5.42	94.58	8.87	91.13
48	6.39	93.61	10.39	89.61
49	6.7	93.3	10.87	89.13
50	6.63	93.37	10.76	89.24