



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS DE LA DIFUSIÓN EN EL
ENRIQUECIMIENTO SUPERFICIAL DE PIEZAS TIPO
PREHISPÁNICAS DE CU-AU Y CU-AG.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

LUZ ELENA ROSALES RAMIREZ.



MÉXICO, D.F.

2014.



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: SERGIO GARCÍA GALAN

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA

1er. SUPLENTE: Profesor: BALBINA OJEDA RAMÍREZ

2° SUPLENTE: Profesor: WALTER VLADIMIR MEDRANO VERTIZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO D DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE
INGENIERIA QUÍMICA METALÚRGICA

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. MARÍA EUGENIA NOGUEZ AMAYA.

SUSTENTANTE:

LUZ ELENA ROSALES RAMÍREZ

DEDICATORIAS

No hay distancia que no se pueda recorrer, ni meta que no se pueda alcanzar....

A mí papí Enrique

Por todo tu cariño, apoyo, amor y comprensión que me has dado a lo largo de mi vida.

A mí mamá Ana María

Gracias por estar conmigo siempre y creer en mí y por todo tu apoyo incondicional te amo.

A mi hermana Argelia

Por ser como eres y apoyarme siempre en todas mis locuras y estar allí cuando te necesito.

A mi hija Ana Luz

Eres el motor de mi vida TE AMO bebe.

Un niño siempre puede enseñar tres cosas a un adulto, a ponerse contento sin motivo alguno, a estar siempre ocupado con algo y a saber exigir con todas sus fuerzas aquello que más desea gracias Arturo Ulises porque tú me has enseñado todo eso y más te quiero rito.

A mi familia en general por siempre estar a mi lado dándome ánimos.

AGRADECIMIENTOS:

A la maestra María Eugenia Noguez Amaya por todo su cariño apoyo y comprensión sin ella este trabajo no sería posible.

Siempre se tiene buenos amigos que te ayudan a lo largo no solo de tu carrera sino también de tu vida.....

Aline: gracias por estar allí por no solo enseñarme metalurgia por enseñarme también a divertirme y mandar todo al carajo y ver que sí la vida te da limones pues ve por unas chelas unos tequilas e invita a tus amigos a terminar con ellos jajaja y por ser como eres.

Miguel Morua gracias por tu amistad por todos los días de café listos para poder seguir adelante sin importar que fueran las 3 de la mañana y que estuviéramos lejos de casa y por escuchar todos mis traumas una y otra vez y seguir allí.

Virí gracias por todo por enseñarme que se puede ser chiquita de tamaño pero grandota de corazón te quiero amiga.

Esther gracias por todo tu apoyo por nunca dejarme caer por seguir a mi lado y creer en mí.

Eudoxio Ramos, Montserrat Colín, Andrés Tenorio, Roberto Carreón, Héctor Vergara, Sandra Delint, Lorena Marínes, Juan Solórzano. Gracias ingenieros por todas las aventuras vividas a lo largo de la carrera por las fiestas, su apoyo incondicional, los viajes, la confianza que me tienen por ser como son y a pesar de no estar en el mismo lugar seguir apoyándonos desde lejos y estar al pendiente de mí y de mí bebe.

Evelyn Aguilar, Candy y Checo gracias por estar desde el inicio de esta carrera.

ÍNDICE	PÁGINA
RESUMEN.....	7
 CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 El enriquecimiento superficial en las piezas prehispánicas.....	9
 CAPITULO 2 ANTECEDENTES	
2.1 Metalurgia de las aleaciones usadas en el trabajo.....	12
2.2 Difusión sólida en el enriquecimiento superficial.....	16
2.3 Modelo de Descarburización.....	18
 CAPITULO 3 METODOLOGÍA DE TRABAJO.	
3.1 Objetivo.....	22
3.2 Hipótesis.....	22
3.3 Material y equipo.....	23
3.4 Experimentación.....	23
3.5 Desarrollo.....	24
3.5.1 Estableciendo los parámetros del modelo.....	25
 CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Aleación Cu-Au.....	28
4.1.1 Perfiles de Concentración Teóricos.....	32
4.2 Aleación Cu-Ag.....	41
CONCLUSIONES.....	44
 APÉNDICES	
1. Cronología de los desarrollos Culturales en Perú.....	45
1.2 Notas sobre la Cultura Moche.....	46
2 Demostración de la Función error como solución de la 2 ^a Ley de Fick	47

	PÁGINA
2.1 Tabla de la Función Error.....	50
3 Tablas de distancias y composiciones de la aleación Cu-Au.....	51
ÍNDICE DE FIGURAS, GRÁFICAS, FOTOGRAFÍAS Y TABLAS.....	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

RESUMEN

Este trabajo de tesis parte de una revisión general de la metalurgia prehispánica andina para enfocarse en las técnicas que los andinos utilizaban para hacer sus aleaciones de Cobre- Oro y Cobre- Plata, enriquecidas superficialmente en oro y plata.

Experimentalmente se fabrican dos aleaciones Cu-Au y Cu-Ag con composiciones elegidas de acuerdo a la literatura arqueológica. Las aleaciones se homogeneizan y se someten a oxidación, lo que ocasiona descuprización y enriquecimiento superficial en oro y plata.

El objetivo a perseguir es aplicar los conceptos de difusión para entender el enriquecimiento superficial en oro y plata de las aleaciones mencionadas, usando un modelo ingenieril de la difusión en estado sólido para predecir y contrastar la capa difusiva enriquecida en las aleaciones binarias.

Se plantea usar en las aleaciones el modelo de descarburización de un acero, de tal manera que se pueda calcular el perfil de descuprización como el de descarburización .

Las muestras una vez oxidadas o descuprizadas se preparan y se analizan al microscopio óptico y electrónico para medir las concentraciones en la capa enriquecida.

Se presentan algunos estudios de oxidación de Cu y aleaciones, se realiza una búsqueda de coeficientes de difusión que sean adecuados para calcular teóricamente los perfiles de concentración. Se realizan cálculos que se contrastan con los experimentales y se discute la validez y el aporte del modelo en la experimentación.

Se explica como el modelo de función error funciona para la aleación de Cobre-Oro. Para la aleación de Cobre-Plata no puede funcionar, esto se atribuye a la complejidad de oxidación del sistema Cobre-Plata, a su naturaleza como una aleación de solubilidad parcial ya que en su micro estructura abunda el micro

constituyente eutéctico y no proporciona la continuidad que se requiere para hacer uso de esta función, como en la descarburización que se efectúa en fase austenita. Es decir que existe una difusión multifase.

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 El enriquecimiento superficial en las aleaciones prehispánicas.

Cuando los conquistadores españoles fundieron los objetos de oro y plata que saquearon de los incas, se sorprendieron al descubrir que eran bastante impuros. Aunque los objetos parecían estar hechos de oro o plata, eran en realidad aleaciones de cobre con estos metales. Los orfebres andinos habían desarrollado los procedimientos para el tratamiento de algunas aleaciones de cobre de modo que mostraran una superficie rica en plata o en oro.

En la actual zona de Perú, los orfebres eran capaces de producir objetos con capas superficiales de hasta un espesor de oro de 0.5 μm a 2 μm , obtenidos a partir de aleaciones Cu-Au y Cu-Au-Ag (1). La primer aleación conocida en los andes que se enriquecía superficialmente en plata fue la de Cu-Ag que pertenecía a la cultura Moche (100a.C.-700d.C.)¹(2). Pero la aleación más importante desarrollada fue la de Cu-Au (incluidas las de Cu-Au-Ag) conocidas como *tumbagas*, palabra que los españoles tomaron del Caribe según Heather Lechtman²(3). El Cu y el Au forman una solución sólida en todas sus proporciones. La plata se encuentra en algunas aleaciones ya sea porque acompañaba al oro o porque se agregó intencionalmente. Se han encontrado objetos de tumbaga ricos en Cu (60%) o bien ricos en Au (68%). Se conoce que el uso de las tumbagas se propagó a los países desde Centro América hasta México. (4).

Para los prehispánicos andinos, el oro, la plata y los objetos metálicos en general tenían funciones simbólicas muy importantes, por lo que quizá el desarrollo metalúrgico se centró en obtener las propiedades que les ayudaban a tales funciones simbólicas como el color del oro y de la plata. Se sabe que los incas

¹ Algunos aspectos de la cultura Moche se encuentran dentro del apéndice 1. También se describen los desarrollos culturales andinos más importantes y su cronología.

² Otros autores se refieren a este término como proveniente de la palabra malaya para designar al cobre

consideraban al oro como “el sudor” del sol y a la plata como las “lágrimas” de la luna. La familia real Inca se decía descendiente del sol y de la luna, lo que sugiere el origen divino del oro y de la plata (5). Esto explicaría su afán por obtener oro o plata en la superficie de las piezas.

Las técnicas que utilizaban para generar este enriquecimiento se conoce como dorado o plateado y pueden ser divididas en dos grandes categorías:

1) Por reemplazo electroquímico, en el que se deposita al sustrato metálico una capa superficial de oro o plata, ya que estos metales estaban previamente disueltos en soluciones acuosas de minerales corrosivos que eran comunes en la costa de los desiertos de Perú. Esta capa de oro o plata necesitaba un calentamiento posterior para que tuviera una buena adhesión al metal base. Heather Lechtman, ha probado experimentalmente que este método debió haber sido utilizado para obtener las capas delgadas de $0.5\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ en aleaciones Cu-Au (6).

2) Por oxidación, en la que el metal menos noble en las aleaciones es oxidado y posteriormente removido, se le conoce como dorado o plateado por eliminación o reducción (Depletion gilding / plating ó Mise en Couleur), o bien enriquecimiento superficial, observándose la superficie como una capa de oro o plata (7).

Este último método se aplicaba en las aleaciones Cu-Ag y tumbagas Cu-Au, Cu-Au-Ag. Cuando se recocían, para recrystalizar y ablandar, después de haber sido martilladas a la forma deseada, el calor naturalmente, forma una capa de óxido de cobre que se va eliminando de la aleación en los varios ciclos de martillar y recocer hasta que la superficie da la apariencia de plata pura o de oro puro. Se menciona que el óxido de cobre, adherido a la superficie, pudo haber sido removido con urea. En las tumbagas con plata el proceso es igual, solo que si se quería remover también la plata, se debió haber aplicado una mezcla de minerales corrosivos naturales (a base de sulfato férrico y sal); mediante este procedimiento se dice que los de la cultura Chimú (1400- 1470 d.C), posteriores a los Moche, pudieron obtener el oro puro en la superficie partiendo de lingotes de cobre con un

contenido tan pequeño como el 12% de oro. La formación de óxido de cobre en la superficie de un objeto de estas aleaciones, al calentarlas, es inevitable.

H. Lechtman (8) menciona que los objetos hechos de tumbaga por fundición, también pueden dorarse por empobrecimiento, disolviendo el cobre superficial con soluciones corrosivas, sin necesidad de recocer. Se menciona que pudieron haber usado “jugos” de plantas de la especie oxalis, con ácido oxálico, para este fin o bien sales naturales de carbonato de amonio con urea.

Otro método, que fue usado por los prehispánicos, es la adhesión de una lámina delgada de oro u otro metal noble a la superficie de los objetos por medio de un “martillado con calor” o bien sumergiéndolas en una aleación de oro-cobre fundida, hasta que se adhiriera por fusión y posteriormente al enfriar se martillaba y se quitaba el óxido de cobre con sales. Este último dorado se ha encontrado más en piezas de Ecuador (Tumaco -la Tolita) y algunas de Nariño en Colombia (9).

Los Incas tomaron como base las tecnologías metalúrgicas establecidas por los Moche, continuadas y desarrolladas por los Chimú, haciendo que una gran variedad de objetos tuvieran una apariencia de oro y plata puros.

El enriquecimiento superficial que se estudia en este trabajo es del tipo 2, por oxidación. Se pretende usar un modelo de difusión de función error para describir las concentraciones de la capa descuprizada y de la enriquecida en oro que se forman por la oxidación, siguiendo el modelo de descarburización del acero. Se fabrican dos aleaciones Cu-Au y Cu-Ag, con concentraciones similares a las prehispánicas reportadas en la literatura para contrastar el modelo con los datos experimentales.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES.

2.1 Metalurgia de las aleaciones Cu-Au y Cu-Ag que se usan en el trabajo.

a) Diagramas de Fase.

El primer estudio a realizar para analizar lo que ocurrirá con las aleaciones elegidas es el de sus diagramas de fase. Estos describen las fases y composiciones en cualquier temperatura de la aleación, a las condiciones que se esté trabajando. En la figura 1 se encuentra el diagrama Cu- Au.

En este estudio se escogió hacer una aleación binaria Cu-Au seleccionando el contenido de oro más bajo que se encontró reportado para una tumbaga Cu-Au-Ag (10), 12% Au. No es claro de la literatura si se fabricaron objetos de Cu-Au sin Ag dada la presencia de Ag asociada al Au nativo, aunque en la literatura (11) se menciona claramente que algunas piezas de Cu-Au son sin Ag o con mínimas cantidades de Ag (0.1-1%). La aleación en este trabajo es binaria Cu-Au, tiene una composición de 12%Au (4% atómico); de acuerdo al diagrama es una aleación monofásica, el oro es prácticamente soluble a cualquier temperatura.

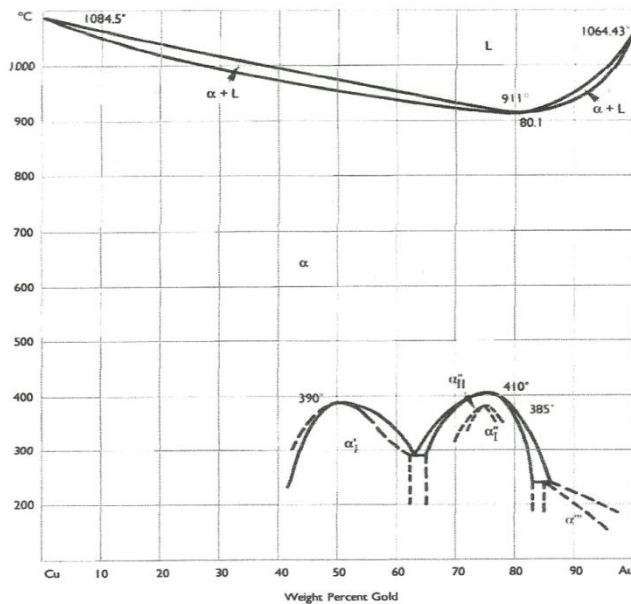


Figura 1 Diagrama de fases Cobre- Oro. (12)

Para las aleaciones de Cu-Ag, se encuentran diversos reportes respecto de los % contenidos usados por los habitantes prehispánicos para realizar el enriquecimiento. Se menciona un porcentaje pequeño, existiendo reportes que mencionan desde 3, hasta el 30 o 50% Ag (13). La aleación escogida arbitrariamente en este trabajo es 15% Ag. En la figura 2 se muestra el diagrama Cu-Ag, es un diagrama de solubilidad parcial en estado sólido con un eutéctico de 71.9% Ag y que a la temperatura del eutéctico (780°C) está formado por 76.8% de fase beta con 91.2% de Ag y 23.19% de alfa con un 8% de Ag. Cualquier aleación entre el 8% Ag y 91.2% Ag tendrá siempre un cierto porcentaje de eutéctico. La aleación de 15% de Ag tendrá, al equilibrio, a la temperatura del eutéctico, 11 % de eutéctico y 89% de fase alfa; a temperatura ambiente tendrá 21 % de eutéctico y 79% de alfa.

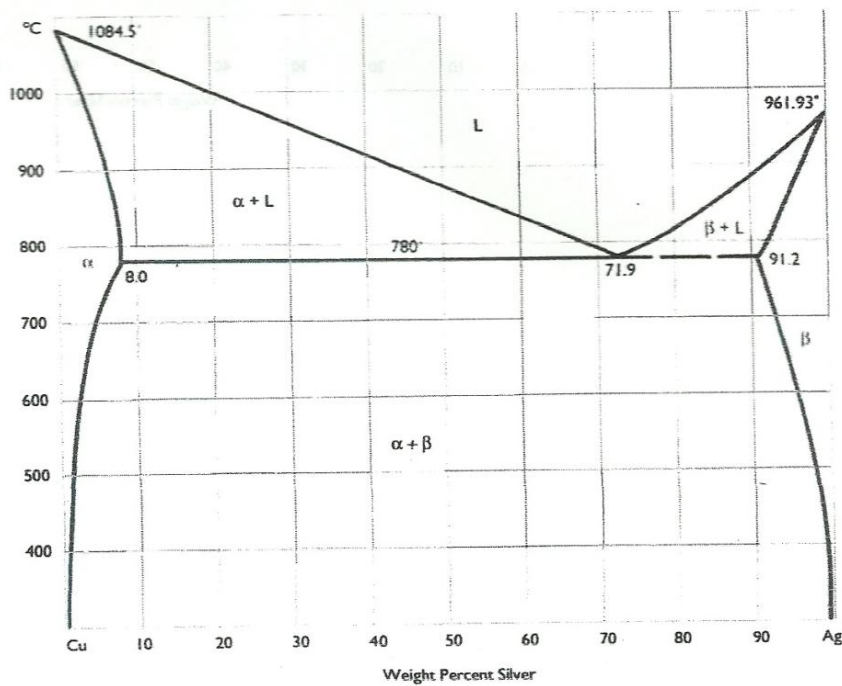


Figura 2. Diagrama de fases sistema Cobre- Plata. (14)

b) Oxidación

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

Cuando una aleación Cu-Au ó Cu-Ag se lleva a alta temperatura, el cobre se oxida para producir óxido de cobre; la capa de óxido de cobre queda usualmente adherida a la superficie. El Cu en la superficie estará en equilibrio con el potencial de oxígeno de la capa de óxido de cobre a esa temperatura.

La oxidación del Cu ha sido estudiada ampliamente y reportada en la literatura. Para una oxidación entre 350 °C y 1050 °C en presiones de oxígeno al ambiente, se forma una capa de Cu_2O y, en condiciones favorables, se forma también el CuO .

Se reporta que a rangos altos de temperatura (800°C-1000°C) el Cu_2O crece predominantemente; se considera que la difusión del Cu y / o el oxígeno a través de la red cristalina del óxido es el paso determinante en su velocidad de formación (15).

A rangos intermedios (500°C- 800°C) se considera que el Cu_2O sigue predominando y entra una contribución de difusión en borde de grano además de la de la red. También se reportan estudios de cinética donde se muestra que la constante de oxidación se ve influenciada por la pureza del Cu. (16).

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

En la clasificación que se maneja para el análisis de la oxidación de aleaciones, las aleaciones de Cu-Au y Cu-Ag están consideradas en el grupo de elemento base con aleante noble (17).

Este grupo incluye elementos como Au, Ag, Pt, que no forman óxidos estables en condiciones normales, con elementos como Cu, Ni, Co, etc., que forman óxidos estables. El ejemplo estudiado ampliamente en esta clasificación es la aleación

Pt-Ni que se describe brevemente a continuación por la similitud que guarda con la aleación Cu-Au y quizá también con la de Cu-Ag.

Para la aleación Pt-Ni se conoce la baja solubilidad del oxígeno en el Pt y una energía libre de formación de NiO negativa. Al estar exponiéndose la aleación a la atmósfera oxidante, el óxido se forma en la superficie y hay una migración del Ni para formar el NiO. El Pt no forma óxido e inevitablemente se concentrará en la intercara óxido metal, en donde el Ni quedará empobrecido. La siguiente figura esquemática indica la situación que se da:

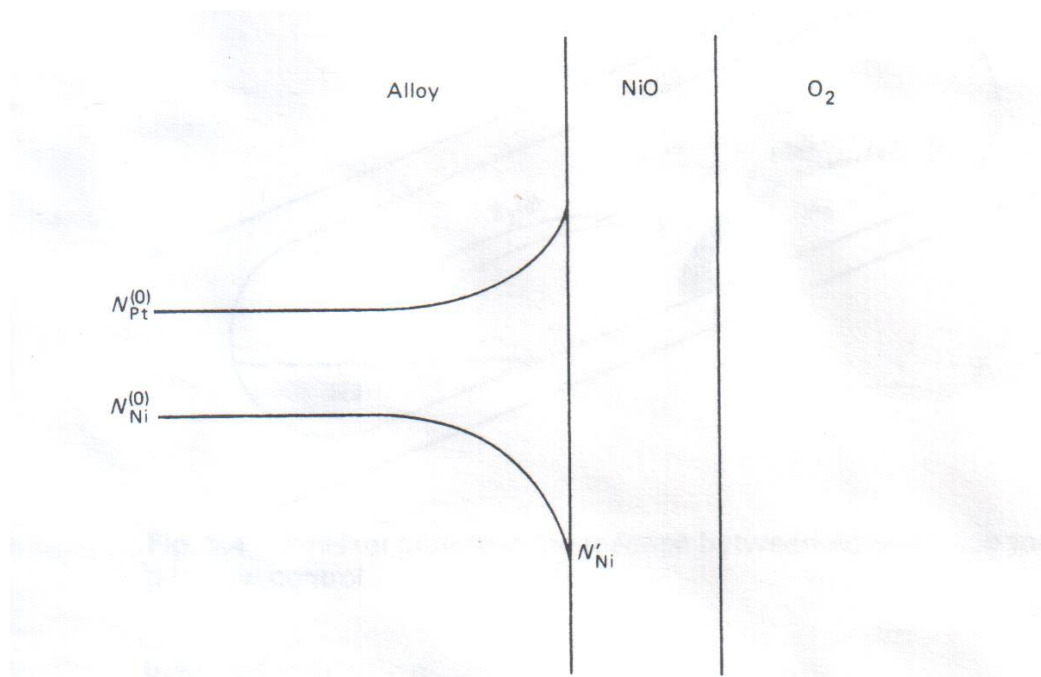


Figura 3 Perfiles de concentración esquemáticos en las aleaciones Ni-Pt (18).

La velocidad de la reacción puede ser limitada ya sea por la llegada del Ni de la aleación al óxido o por la velocidad de difusión del Ni a través del óxido a la intercara gas-metal donde ocurre la formación del óxido. En la literatura se reporta que cuando el contenido de Ni en la aleación es bajo, la difusión en la aleación es el paso determinante, pero si el contenido es alto, la difusión a través del óxido es la determinante de la velocidad de acuerdo con los experimentos de Wagner (19). Ambos procesos son difusionales y tienen una cinética parabólica. Si el contenido de Ni es alto la constante de oxidación (K_p) se aproxima a la del Ni. Se menciona

también que la intercara óxido-metal puede ser inestable y no planar cuando el crecimiento del óxido es controlado por la difusión en la aleación.

2.2 Difusión sólida en el enriquecimiento superficial

El contenido de Cu desde la superficie hacia el centro de la pieza varía desde una baja concentración, en la superficie, hasta la composición promedio de la aleación en el centro, como se aprecia, para el caso del Ni, en la figura 3.

Se plantea en este trabajo que el flujo del Cu hacia la superficie para oxidarse, se puede describir resolviendo la 2ª ley de Fick para un sólido semi infinito, esta ecuación de condición unidimensional se puede escribir así (20):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \dots\dots\dots(1)$$

Se puede demostrar que una solución de la 2ª ecuación de Fick, para un sólido semi infinito, es la solución de función error.

$$C = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots\dots(2)$$

En donde:

C es la concentración en una distancia x a cierto tiempo t

Cs es la concentración en la superficie

Co es la concentración promedio de la muestra

La ecuación muestra la evolución de la concentración (C) como una función de x y del tiempo (t). En el apéndice 2 se encuentra una deducción de esta solución.

La solución involucra el empleo de la función error $\operatorname{erf}(x)$, también llamada función error de Gauss, es una función ampliamente usada en probabilidad, estadística y está definida por:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \dots\dots\dots(3)$$

La función error se encuentra tabulada en la literatura, (en este trabajo la tabla de función error se muestra en el apéndice 2.1) como otras funciones, y puede calcularse también mediante una expansión de serie de Taylor:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{(2n+1)}}{n!(2n+1)} \dots\dots\dots(4)$$

Presenta las siguientes propiedades:

$$\operatorname{erf}(0) = 0; \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1; \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

El coeficiente de difusión D sigue una ecuación tipo Arrhenius que está relacionada con la temperatura de la siguiente manera:

$$D = D_0 \exp \frac{-Q}{RT} \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

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

R: Constante universal de los gases ideales.

T: Temperatura absoluta.

D₀: Constante para un sistema de difusión dado.

D: Coeficiente de difusión ó difusividad.

El Coeficiente de Difusión D varía además con la concentración, en una aleación. En una aleación binaria AB, se necesita conocer experimentalmente los coeficientes. D_A y D_B así como \tilde{D} , el coeficiente de interdifusividad. Existen reportes de esos coeficientes en la literatura para una amplia gama de aleaciones binarias.

2.3 MODELO DE DESCARBURIZACIÓN

Modelo de descarburización (21).

El modelo de descarburización es amplio, para condiciones, isotérmicas y no isotérmicas y contempla también la oxidación a temperaturas menores de A1. Se describirá el modelo básico, en fase austenita, dependiente fundamentalmente de la difusión.

El modelo combina características de oxidación a alta temperatura y de la teoría de difusión para asumir un mecanismo o modelo de descarburización para aceros de medio carbono. El objetivo es calcular con precisión la capa descarburada para poder minimizarla en los procesos térmicos a que se somete el acero.

Se considera el acero calentado en fase austenita, arriba de A1, en donde el acero se oxida y descarbura simultáneamente. El modelo usado para representar lo que sucede se ilustra en la figura (4), La superficie del acero se oxida continuamente a alta temperatura para formar una escama de óxido, el carbón forma CO y CO₂, gaseosos, que escapan a la atmósfera. Se asume que la escama formada en la superficie es permeable a los gases que escapan a la atmósfera. El contenido de C en la superficie escama/metal se asume en equilibrio con el potencial de oxígeno en la escama, que correspondería al equilibrio hierro-wustita. El perfil de la concentración de C varía desde la baja concentración en la superficie hasta el contenido original dentro del acero, como muestra la figura:

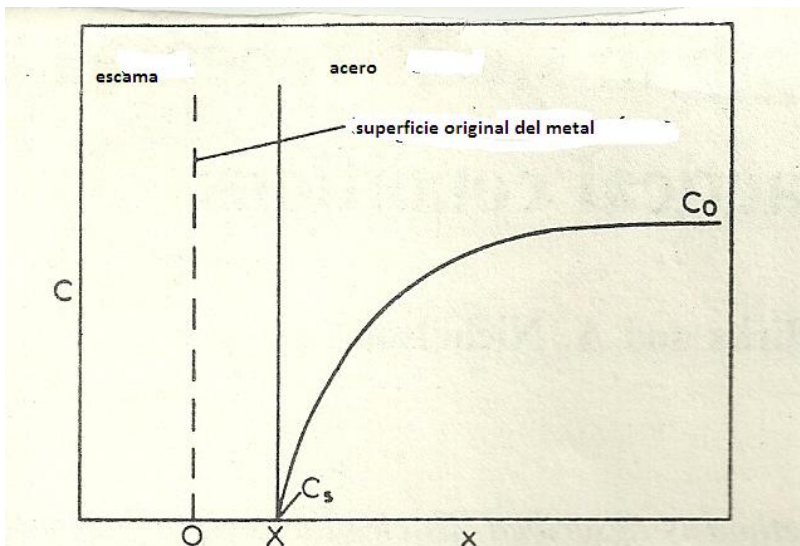


Figura 4 Modelo de descarburización y oxidación simultánea en fase austenita.

Para usar un modelo de difusión en estas condiciones se considera que:

a) Inicialmente la concentración es uniforme: $C=C_0$ para $x > t = 0$

b) La concentración en la interfase escama metal C_s es constante:

$C=C_s$ para $x = X; t > 0$

c) La descarburización no se extiende al centro de la pieza, o sea son condiciones de sólido semi infinito.

d) Se asume que el coeficiente de difusión no varía con la concentración y que el aporte de la difusión en borde de grano es despreciable.

En estas condiciones, e isotérmicamente, la solución está dada por:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{k_c}{2D}\right)^{1/2}} \dots \dots \dots (6)$$

Donde $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$, y k_c es la constante de oxidación o corrosión del acero, definida por

$$k_c = \frac{x^2}{2t} \dots \dots \dots (7)$$

De esta manera se puede calcular el contenido de carbón, dependiendo del tiempo y la posición.

Si k_c es mínima o cero, y se considera la concentración en la superficie constante, la reacción se vuelve controlada por difusión y el perfil de concentración se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$C_0 - C = C_0 - C_s \left(\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \text{ o más sencillamente:}$$

$$C = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{ que es la ecuación (2) ya mencionada.}$$

Una comparación de perfiles de concentración de C calculados con la ecuación y del perfil experimental se presentan en la figura 5. Se reporta que se hizo el cálculo con varios coeficientes de difusión de C y el D_c que mejor resultado dio fue el de $C. Wells (22)$ extrapolándolo a contenido de Carbono = 0.

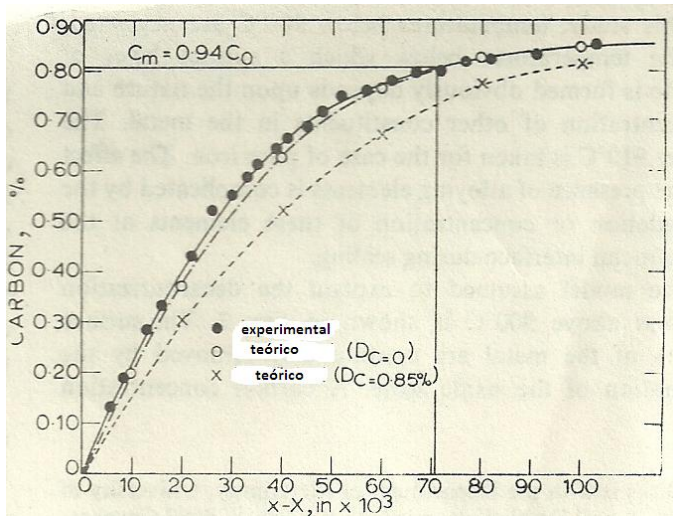


Figura 5 Perfiles de descarburo experimental y calculado

Para la realización de este trabajo se considera la última ecuación, esto es, se mantienen las consideraciones a), b), c), d) anteriores y se ignora la oxidación, como una primera aproximación. Se llevó a cabo una búsqueda amplia de Coeficientes D, D_0 y Q reportados en la literatura para las 2 aleaciones, en las concentraciones parecidas a las usadas en este trabajo. Estos coeficientes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1: Coeficientes de difusión para las aleaciones Cu-Au y Cu-Ag.

Coeficientes de difusión Cu- Au	Coeficientes de difusión de Cu-Ag
$D_1 = 4 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{s}$ <p>Es leído como \tilde{D} a la concentración y 1130°K. (23).</p>	$\left. \begin{aligned} D_0 &= 6.5 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 193 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} 990 - 1218^\circ K$ <p>(27)</p>
$D_2 = 2.5 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{s}$ <p>Es leído como \tilde{D} a la concentración y 1130°K (23).</p>	$\left. \begin{aligned} D_0 &= 0.029 \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 164.1 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} 973 - 1170^\circ K$ <p>(27)</p>
$\left. \begin{aligned} D_0 &= 6.5 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 159.9 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} D_3 = 9.6226 \times 10^{-10} \frac{cm^2}{s}$ <p>Datos reportados para \tilde{D} , calculados a 1223°K(24).</p>	$\left. \begin{aligned} D_0 &= 1.7 \times 10^{10} \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 71.4 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} 796 - 996^\circ K$ <p>(27)</p>
$\left. \begin{aligned} D_0 &= 0.243 \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 197.8 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} D_4 = 8.6571 \times 10^{-10} \frac{cm^2}{s}$ <p>Datos leídos como impurezas de Au en Cu, a 1223°K (25)</p>	$\left. \begin{aligned} D_0 &= 0.012 \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 149.1 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} 990 - 1140^\circ K$ <p>(27)</p>
$\left. \begin{aligned} D_0 &= 0.105 \frac{cm^2}{s} \\ Q &= 170.5 \frac{KJ}{mol} \end{aligned} \right\} D_5 = 5.4823 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{s}$ <p>Datos reportados como \tilde{D} calculados a la concentración, a 1223°K (26)</p>	

CAPITULO 3 METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1 OBJETIVO.

- Difundir los conocimientos metalúrgicos de las técnicas utilizadas por los prehispánicos para el dorado o plateado de las piezas prehispano-metalúrgicas.
- Aplicar los conocimientos de difusión empleando un modelo ingenieril para predecir los perfiles enriquecidos en las aleaciones binarias y entender la formación del enriquecimiento superficial en oro y plata de las aleaciones.

3.2 HIPÓTESIS:

Las aleaciones Cu-Au y Cu-Ag, procesadas para enriquecerlas superficialmente por oxidación a alta temperatura, se comportan como verdaderos sólidos semi-infinitos y es posible predecir los perfiles de concentración experimentales.

3.3 MATERIAL Y EQUIPO.

Para la realización de este trabajo se utilizó el siguiente material y equipo.

- Cobre electrolítico, Oro y Plata puros, comerciales.
- Balanza analítica.
- Horno de arco (Instituto de Materiales)
- Mufla marca Thermoline Sybron modelo 2000 Furnace.
- Microscopio óptico de platina invertida marca Olympus PMG 3, con programa Image Pro-Plus versión 4.5.
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Marca Jeol, Modelo 5900-LV, con microanálisis Oxford Isis.
- Cámara Digital Nikon modelo Coolpix 7600.
- Martillo Stanley modelo 51-081 16oz.
- Yunque de hierro gris.
- Soplete con cartucho de gas butano/propano Linmex Gas.

3.4 EXPERIMENTACIÓN

Se elaboran 4 muestras (2 para el sistema Cu-Au y 2 para el sistema Cu-Ag) de un diámetro aproximado de 2 cm, y una altura de 1 cm, en un horno de arco con las siguientes composiciones:

- Aleación Cu-Au: 12% en peso de Au y 88% en peso de Cu, con un peso inicial de 0.846 gramos, y otra con un peso inicial de 1.17 gramos.
- Aleación Cu-Ag: 15% en peso de Ag y 85% en peso de Cu con un peso inicial de 0.591 gramos, y otra con un peso inicial de 0.985 gramos.

Para la homogeneización de las piezas Cu-Au se utilizó una secuencia de deformación en frío mediante un martilleo de 400 golpes y recristalización. Durante la recristalización a alta temperatura, se inició el enriquecimiento superficial del oro; esto se realizó por un espacio de 30 minutos (1800 segundos) y a una temperatura de 950°C dentro de la mufla, determinada en base a experiencias previas, estudiando la oxidación del Cu y realizando pruebas iniciales de enriquecimiento.

Las piezas fueron preparadas metalográficamente (es decir se desbastaron en lijas de agua de diferente tamaño de grano, para después ser pulidas en paño con alúmina de 0.3 μ), el reactivo de ataque para las muestras fue una solución de cloruro férrico (cloruro férrico 5 ml, HCl 50 ml, H₂O 100ml), con un tiempo de 10 segundos por cada pieza, para después ser observadas tanto en microscopio óptico como microscopio electrónico de barrido (MEB). Para poder ver la estructura de granos se utilizó una mezcla de solución acuosa de NaCN con H₂O₂ (10 g NaCN, 100 ml H₂O₂ 30%). (28, 29).

Se tomaron fotografías en el microscopio óptico. En el MEB se analizó tanto la composición homogénea inicial como el perfil de composición en la capa enriquecida mediante un microanálisis. Se realizaron de 2 a 3 mediciones cada 0.0005 cm desde la superficie hasta encontrar la composición inicial. Una muestra fue adicionalmente pulida superficialmente, para eliminar el enriquecimiento y

vuelta a colocar en la mufla a 950 °C para volver a enriquecerla en forma similar y analizarla cada 0.0001 cm desde la superficie hasta la concentración homogénea, con el objeto de obtener mayor continuidad de puntos de comparación. Una vez observadas y analizadas se procede a realizar las gráficas y compararlas con los cálculos teóricos del modelo de difusión, realizados como se explicara más adelante.

Las piezas de cobre-plata, después de obtenerlas por fundición, en horno de arco, son tratadas con una secuencia de martilleo en frío que consistió en 640 golpes esto es, para deformar antes de someterlas a temperatura para homogeneizar. Durante el tratamiento a temperatura se inicia la difusión, esto es la descuprización y el enriquecimiento superficial en plata, esto se realiza por un espacio de 30 minutos (1800 segundos) en una mufla y a una temperatura de 750°C.

Para la preparación de las muestras con el objeto de observarlas en el microscopio óptico y en el microscopio de barrido, se usa un procedimiento similar al de las piezas de Cu-Au ya descrito. Solamente se usó el reactivo de cloruro férrico para revelar la estructura. En el microscopio óptico se aprecia la micro estructura y en el microscopio de barrido se lleva a cabo el análisis de la composición final de la pieza y el de la concentración de la capa descuprizada y enriquecida. Al terminar el análisis experimental, se procedió a graficar y comparar los resultados con los datos de composición obtenidos con el modelo teórico.

3.5 DESARROLLO

Para obtener los perfiles de concentración teóricos se plantea usar el modelo de descarburización de un acero en las aleaciones cobre-oro y cobre-plata, de tal manera que se pueda calcular el perfil de descuprización como se encuentra el de descarburización.

3.5.1 Estableciendo los parámetros del modelo

- Porcentajes atómicos de la aleación experimental

Para la aleación de Cu-Au:

$$12\%Au = 0.12gAu \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ g Au}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol Au}} = 3.6682 \times 10^{20} \text{ átomos de Au}$$

$$88\%Cu = 0.88gCu \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.5gCu} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol Cu}} = 8.3454 \times 10^{21} \text{ átomos de Cu}$$

Peso total de la aleación en átomos es 8.7122×10^{21} átomos de aleación, lo que da como resultado que la aleación tiene:

4.16% atómico de oro y 95.83% atómico de cobre.

Co = 95.83 %at Cu

- Para la aleación de Cu-Ag:

$$15\% Ag = 0.15gAg \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.9gAg} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1 \text{ mol}} = 8.371 \times 10^{20} \text{ átomos de Ag}$$

$$85\%Cu = 0.85gCu \frac{1 \text{ mol}}{63.5gCu} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1 \text{ mol}} = 8.060 \times 10^{21} \text{ átomos de Cu}$$

El peso total de la aleación es de 8.8971×10^{21} átomos, lo que da como resultado que la aleación tiene:

9.41% atómico de plata y 90.58% atómico de cobre.

Co = 90.58%at Cu

- Estableciendo la Concentración en la superficie

1. Se considera que, en forma diferente a lo que sucede en una descarburización, en donde el C en la superficie es igual a 0, en este caso, no se puede asumir que la concentración en la superficie sea 0 ya que la pieza tiene adherido el óxido Cu_2O , de acuerdo a los datos de oxidación para esa temperatura. Por lo tanto se

calculó el % atómico de Cu en el Cu₂O, de la siguiente manera y se asumió ese contenido como el del Cu en la superficie como Cs:

Cálculo del % atómico del Cu:

$$Cu = 63.55 \times 2 = 127.1 \frac{\text{gramos}}{\text{gramos mol}}$$

$$O = 16 \times 1 = 16 \frac{\text{gramos}}{\text{gramos mol}}$$

$$127.1 \text{gramos Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.55 \text{ gramos Cu}} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ atomos}}{1 \text{ mol Cu}} = 12.0 \times 10^{23} \text{ átomos Cu}$$

$$16 \text{ gramos O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16 \text{ gramos O}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol O}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ átomos O}$$

El peso total del óxido es 18.02×10^{23} átomos de aleación

$$\% \text{atómico de Cu} = \frac{12.01 \times 10^{23}}{18.02 \times 10^{23}} \times 100 = 66.64\% \text{ atómico}$$

$$\% \text{atómico de O} = \frac{6.022 \times 10^{23}}{18.02 \times 10^{23}} = 33.41\% \text{ atómico}$$

Cs = 66.6% at Cu

Fijados los parámetros, se usa el modelo de función error de la siguiente manera, como ejemplo:

x= 0.0005 cm

$$D=4 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

t= 1800 segundos

Cs = 66.6% at Cu

Co= 95.83% at Cu para la aleación de oro.

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\frac{C - 66.6}{95.83 - 66.6} = \operatorname{erf} \frac{0.0005}{2\sqrt{4 \times 10^{-9}(1800)}}$$

$$\frac{C - 66.6}{29.23} = \left(\operatorname{erf} \frac{0.0005}{5.3665 \times 10^{-3}} \right)$$

Utilizando la tabla de función error se obtiene $\operatorname{erf} = 0.1013$ y despejando C se tiene

$$C = 0.1013 \times 29.23 + 66.6$$

$$C = 69.56\% \text{ at. Cu}$$

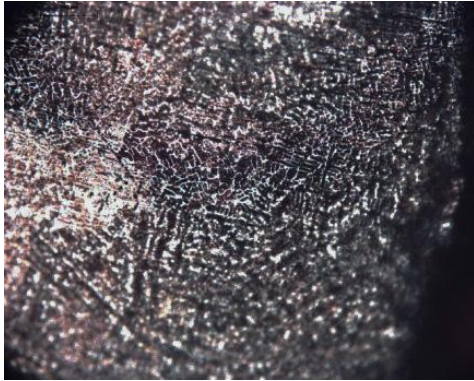
Para el oro es $100 - 69.56 = 30.43\% \text{ at. Au}$.

Este mismo cálculo se utilizó a distintas distancias y coeficientes de difusividad, para las aleaciones Cu-Au y con los cambios respectivos en las de Cu-Ag.

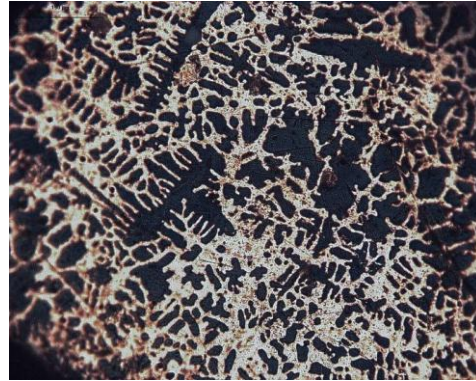
2. También se consideró que, a la vista de los resultados experimentales, se puede tomar el primer punto analizado lo más cerca de la superficie, como el indicador de la concentración real superficial. Para las aleaciones Cu-Au se escogió un valor aproximado de 80% atómico en la superficie, se procedió a realizar los cálculos respectivos, con $C_s = 80\% \text{ at.}$

CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Una vez realizada la fundición de las aleaciones Cu-Au y Cu-Ag se observa en el microscopio óptico la estructura dendrítica (ver fotografía 1 A y B).



A) Cu-Ag 200X.



B) Cu-Au 200X

4.1 Aleación Cu-Au.

Se realizaron análisis a 4 muestras. Se seleccionan un par de muestras, donde el perfil de concentración de descuprizado era notoriamente más continuo para presentar resultados y discusión. La estructura de homogeneización se ilustra en la fotografía 2. Son notorias las maclas de recristalización. Se procedió a analizar la homogeneidad con el microscopio electrónico de barrido. Se consideró válido hacer dos análisis puntuales dada la homogeneidad micro estructural de la muestra. Esta se ilustra en la tabla 2.

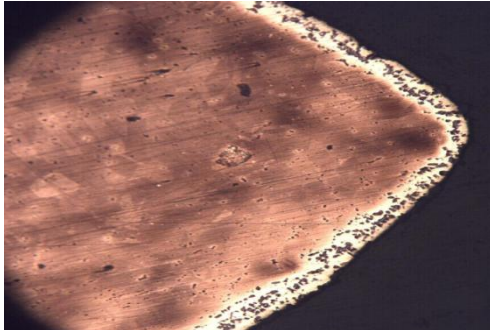


Fotografía 2 Cu- Au 500X.

Tabla 2 de composición del Cu -Au

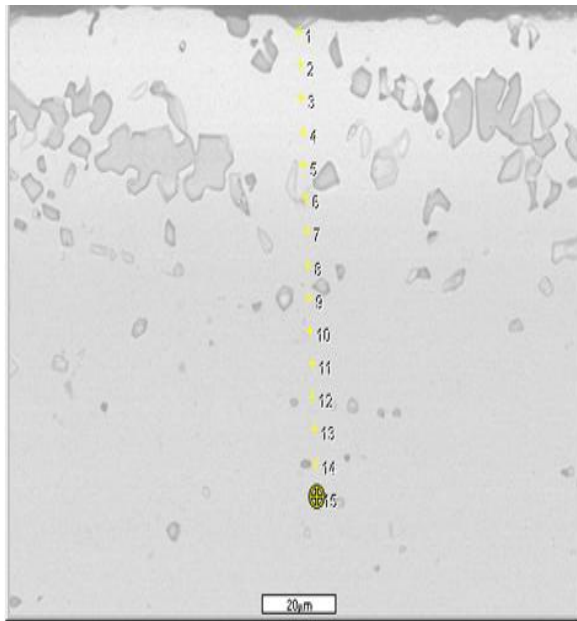
Composición % atómico		
Puntos	Cu	Au
1	94.92	5.08
2	94.37	5.63

Durante la homogeneización, a una temperatura de 950°C con un tiempo de permanencia de 30 minutos, se observó, una capa de enriquecimiento superficial de oro (ver fotografía 3). Son notorias las porosidades en la capa debido a la difusión del Cu.



Fotografía 3. Cu-Au 100X

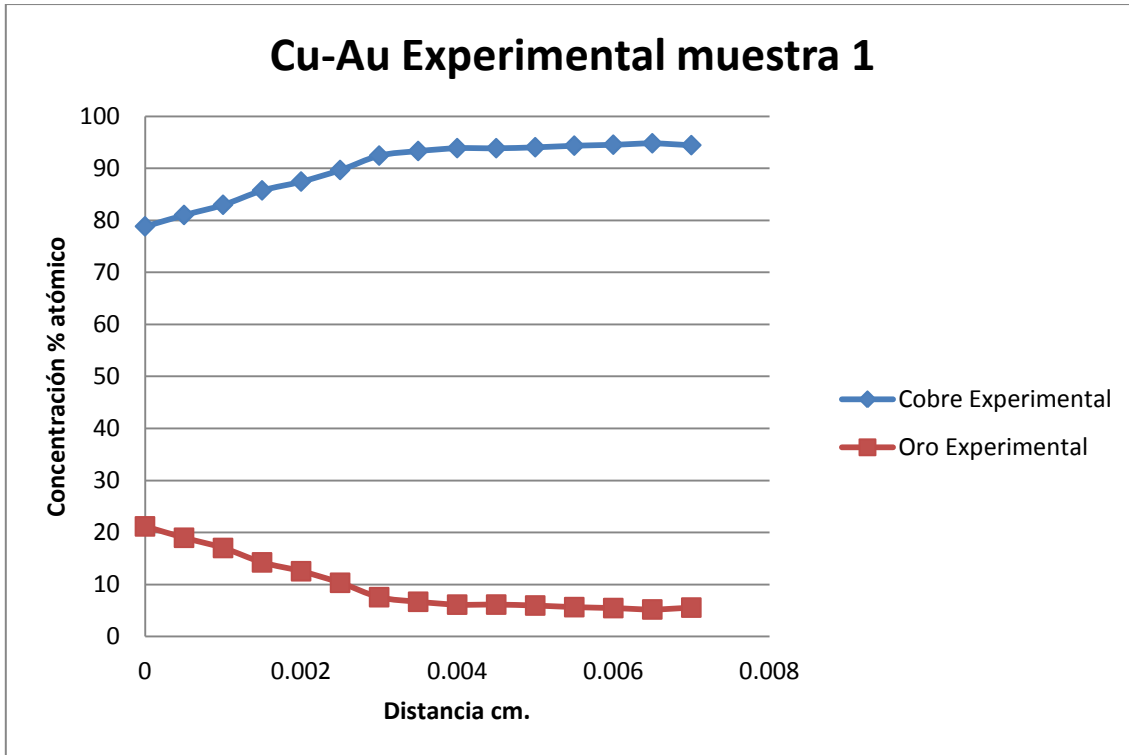
En el microscopio electrónico de barrido se midió la concentración de la capa enriquecida, cada 0.0005 cm, obteniéndose los siguientes resultados que se muestran en la tabla 3 y en la gráfica 1. La zona medida se muestra en la fotografía 4. Las composiciones se anotan en % atómico.



Fotografía 4 Cu-Au . (MEB). Muestra 1.

Tabla 3 Composición % at.de la muestra 1

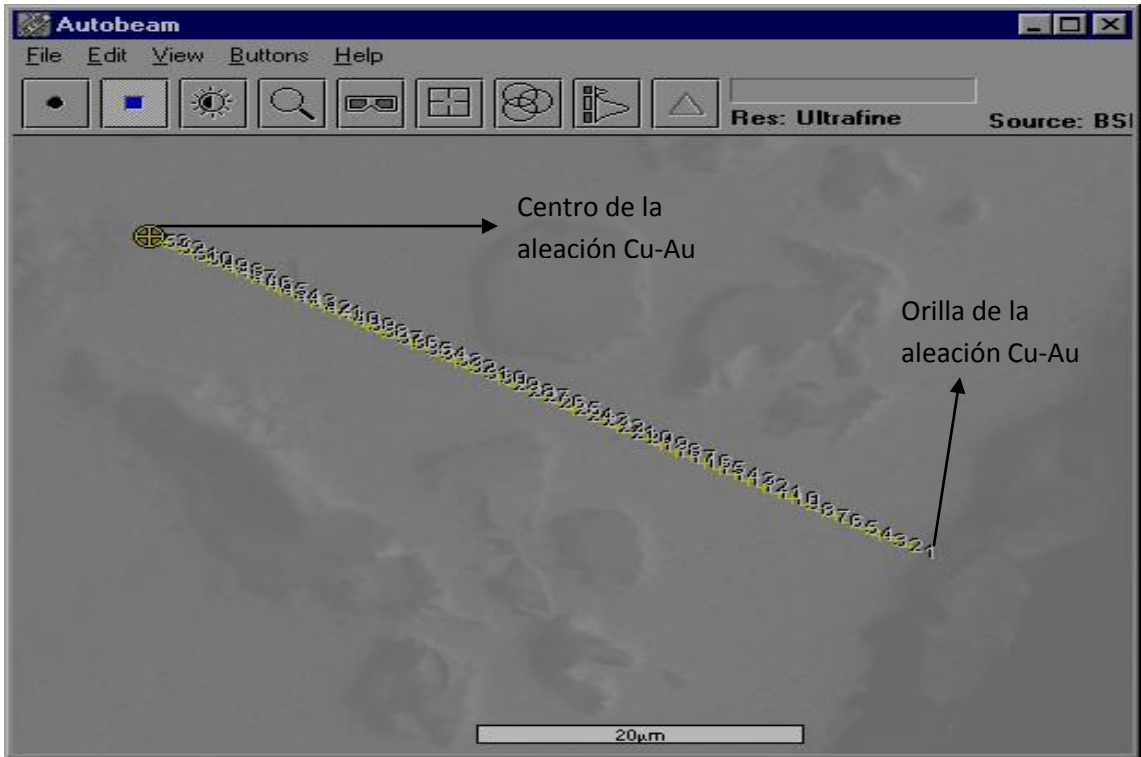
Composición %at.Cu		
Distancia cm	Cobre % at	Oro % at
0.0000	79.91	20.09
0.0005	82.04	17.96
0.0010	83.63	16.37
0.0015	87.44	12.56
0.0020	90.30	9.70
0.0025	93.50	6.50
0.0030	93.94	6.06
0.0035	94.58	5.42
0.0040	94.70	5.30
0.0045	94.72	5.28
0.0050	94.44	5.56
0.0055	95.07	4.93
0.0060	94.84	5.16
0.0065	94.09	5.91
0.0070	94.58	5.42



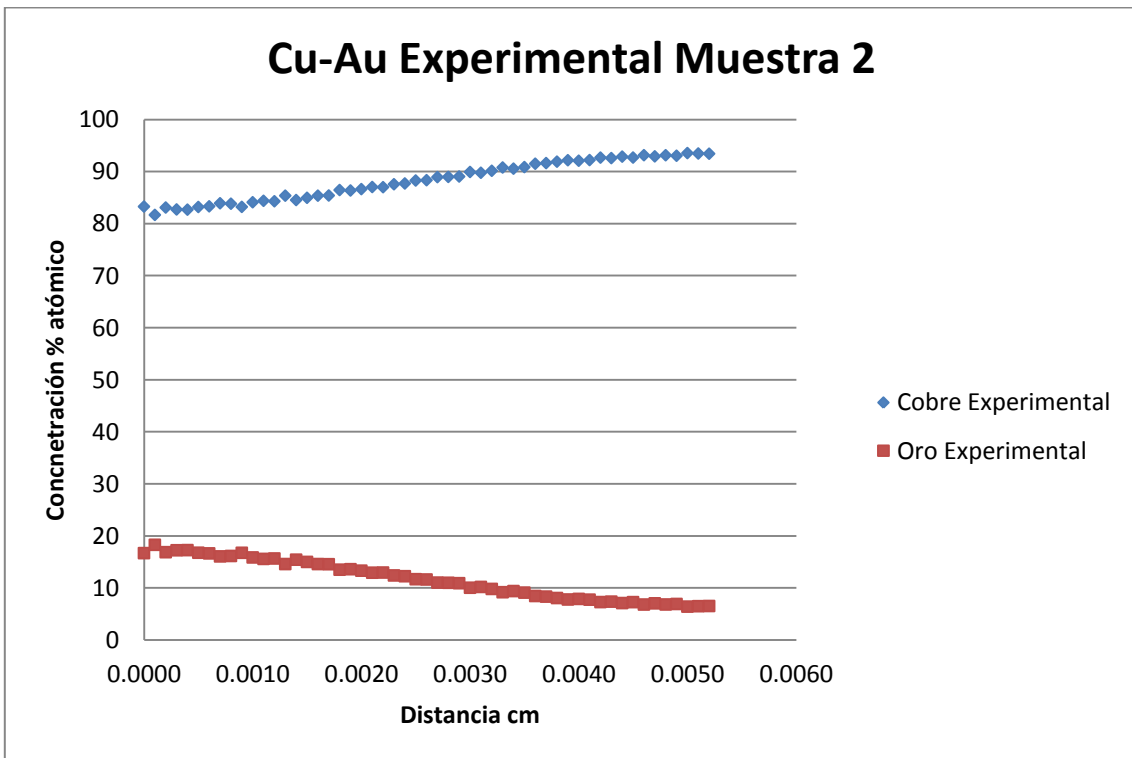
Gráfica 1 Perfil de composición de la muestra 1 Cu-Au a cada 0.0005 cm.

La gráfica 1 muestra una composición homogénea, en la parte central de la pieza, notándose la capa de afectación por oxidación del Cu en los últimos 0.0030 cm. Esta situación corresponde a un comportamiento de sólido semi-infinito en cuanto a la difusión del Cu, por lo que se espera que el modelo de sólido semi-infinito se ajuste bien a esta situación.

La muestra 2 (Fotografía 5) exhibe la capa enriquecida de oro; en ésta el análisis se hizo con una distancia de 0.0001 cm. desde la superficie para tener un perfil de composición más preciso. Los resultados de los puntos de análisis mostrados en la fotografía, se exponen en la tabla 4, que se muestra en el apéndice 3, debido a la extensión de la misma y en la gráfica 2.



Fotografía 5 Puntos de análisis aleación Cu-Au. Muestra 2.



Gráfica 2 Perfil de composición de la pieza cada 0.0001 cm muestra 2.

4.1.1 Perfiles de Concentración Teóricos

Se presentan a continuación los perfiles de concentración calculados con el modelo de sólido semi infinito de acuerdo a las indicaciones del capítulo anterior con $C_s = 66.6\% \text{ at. Cu}$ y $C_s = 80\% \text{ at. Cu}$

El perfil fue calculado usando los diferentes coeficientes de difusión enumerados y con la secuencia que se ve en la siguiente tabla.

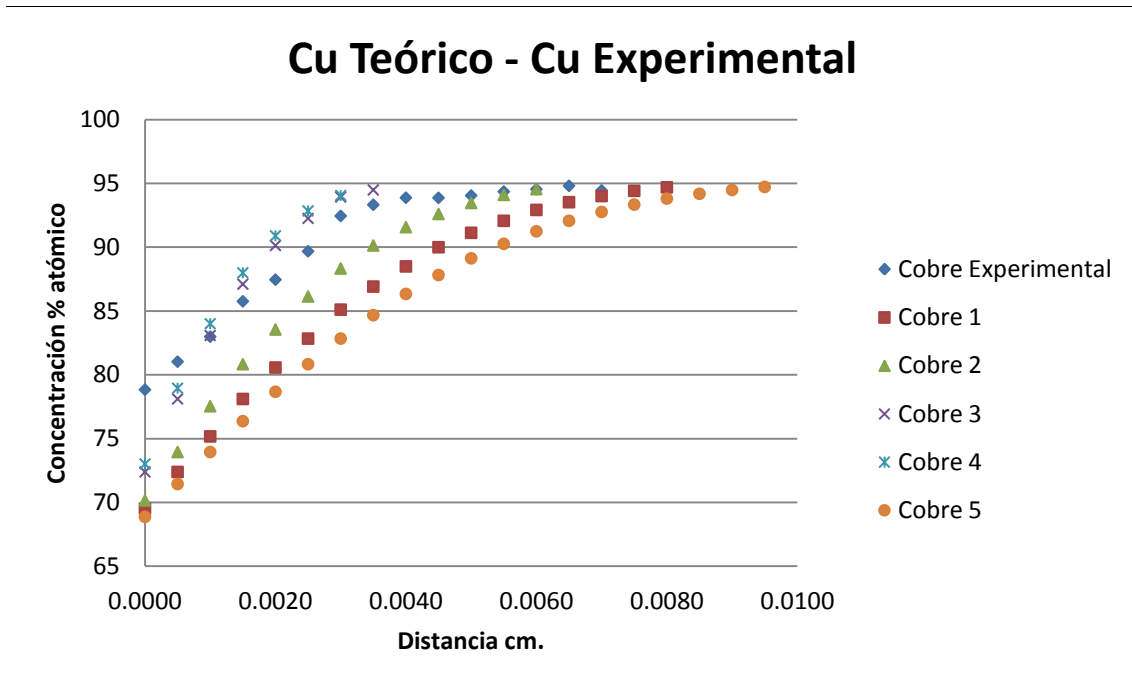
Tabla 5 Numeración de los diferentes coeficientes de difusión.

$D_1=4x10^{-9} \frac{cm^2}{s}$	Cobre 1, Oro 1
$D_2=2.5x10^{-9} \frac{cm^2}{s}$	Cobre 2, Oro 2
$D_3=9.6226x10^{-10} \frac{cm^2}{s}$	Cobre 3, Oro 3
$D_4= 8.6571x10^{-10}$	Cobre 4, Oro 4
$D_5=5.4823x10^{-9} \frac{cm^2}{s}$	Cobre 5, Oro 5

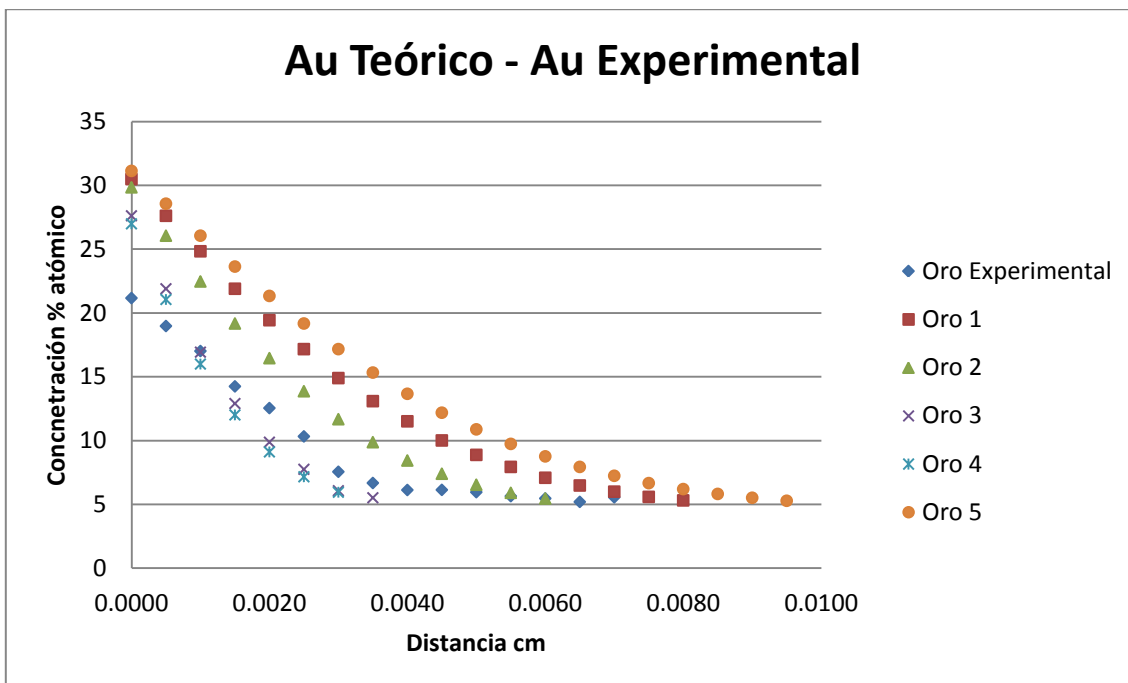
1. Perfiles calculados con $C_s= 66.6\% \text{ at. Cu}$.

Se presentan las siguientes gráficas 3 y 4 que muestran una comparación de todos los perfiles calculados para observar cuál de los coeficientes de difusión usados es el que mejor se ajusta a la composición experimental.

Las tablas de composición 6 y 7 debido a su extensión se localizan dentro del apéndice 3.

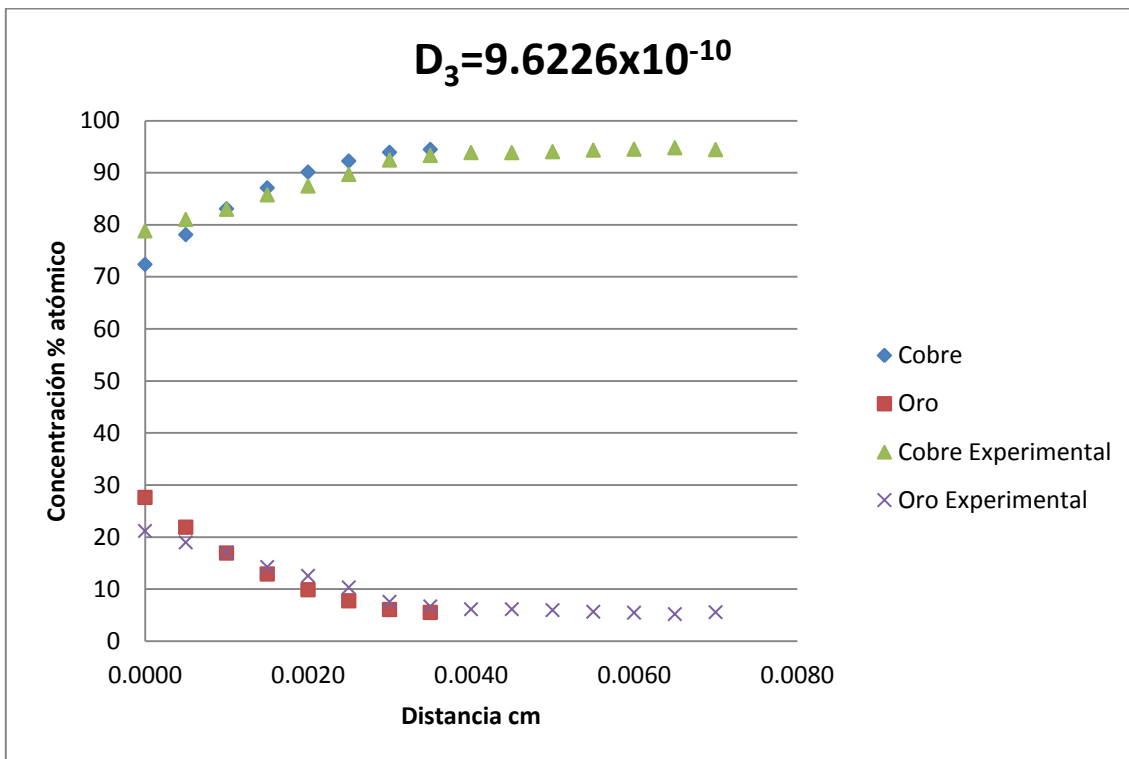


Gráfica 3 Comparación simultánea de las concentraciones en % at. Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005 cm, con los resultados de la muestra 1.



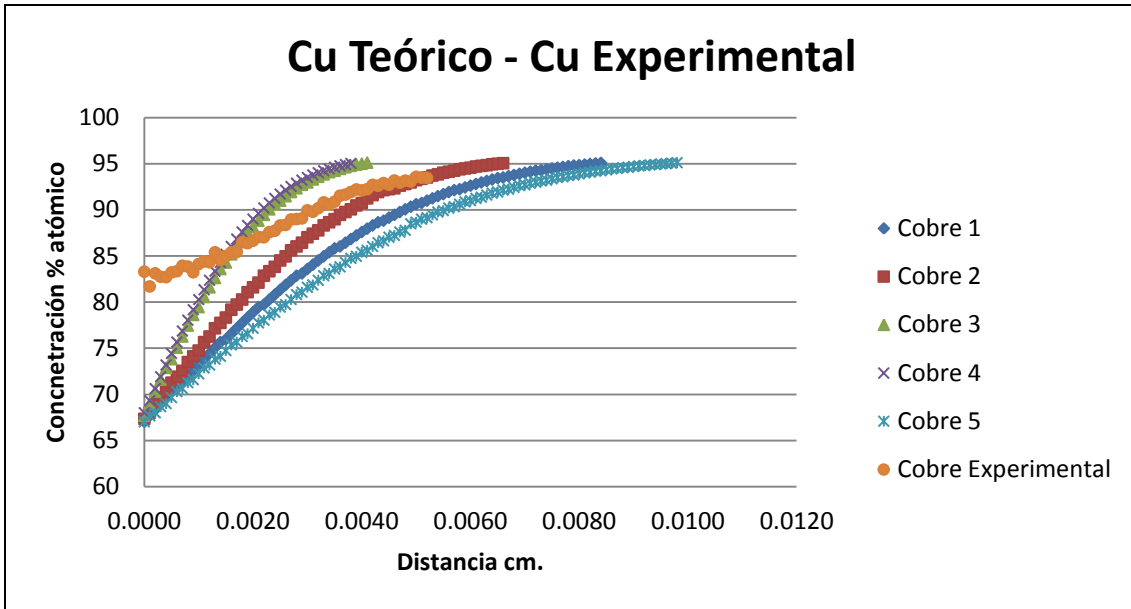
Gráfica 4 Comparación simultánea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión, cada 0.0005 cm, con los resultados experimentales de la muestra 1.

El coeficiente de Difusión D_3 , se considera el de un mejor ajuste con el resultado de la experimentación. Este se amplía en la gráfica 5, para apreciar mejor los puntos concordantes y la desviación con los puntos experimentales. Esta desviación es de alrededor de 7.9% atómico, en el punto más cercano a la superficie disminuyendo hasta una diferencia de 0.34% atómico a los 0.0015 cm lo que se toma como una buena correspondencia. Estos resultados expresan que el modelo que se propone es adecuado para estudiar el enriquecimiento en Au.



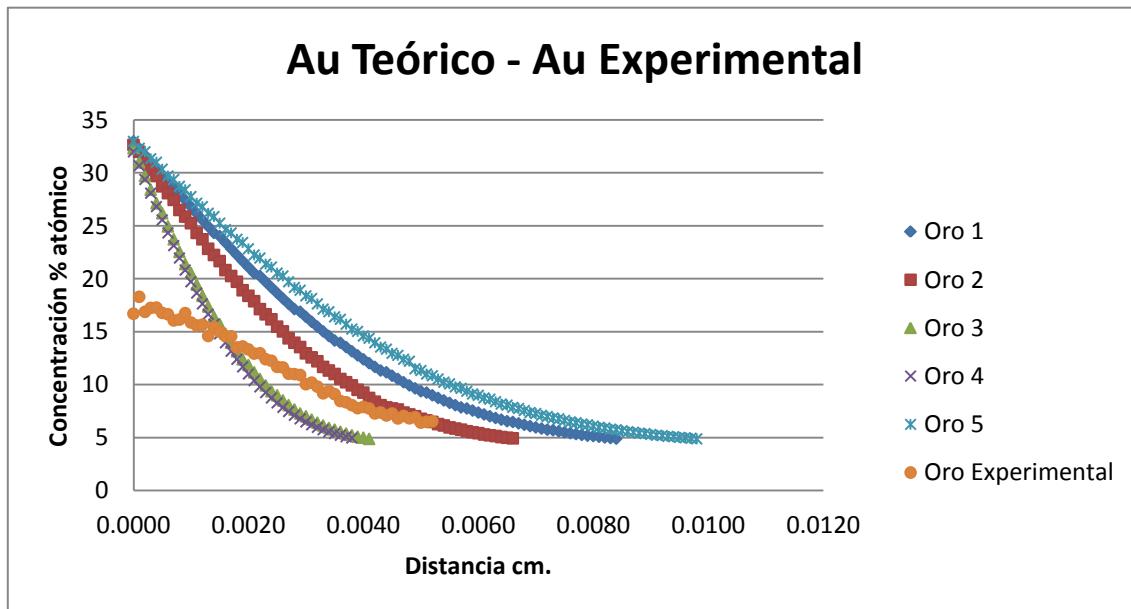
Grafica 5 Perfiles de concentración experimental y D_3 , para la mejor apreciación de los puntos concordantes.

Se grafican y tabulan los resultados de los cálculos realizados cada 0.0001cm, para compararlos con los datos experimentales obtenidos en la muestra 2. Las tablas 8 y 9 de estos se localizan dentro del apéndice 3. En la gráfica 6 es evidente que en los primeros 0.0005 cm hasta 0.0015 cm, la desviación de la experimentación con los datos teóricos es muy grande. Sin embargo el coeficiente D_3 es el apropiado para este modelo.



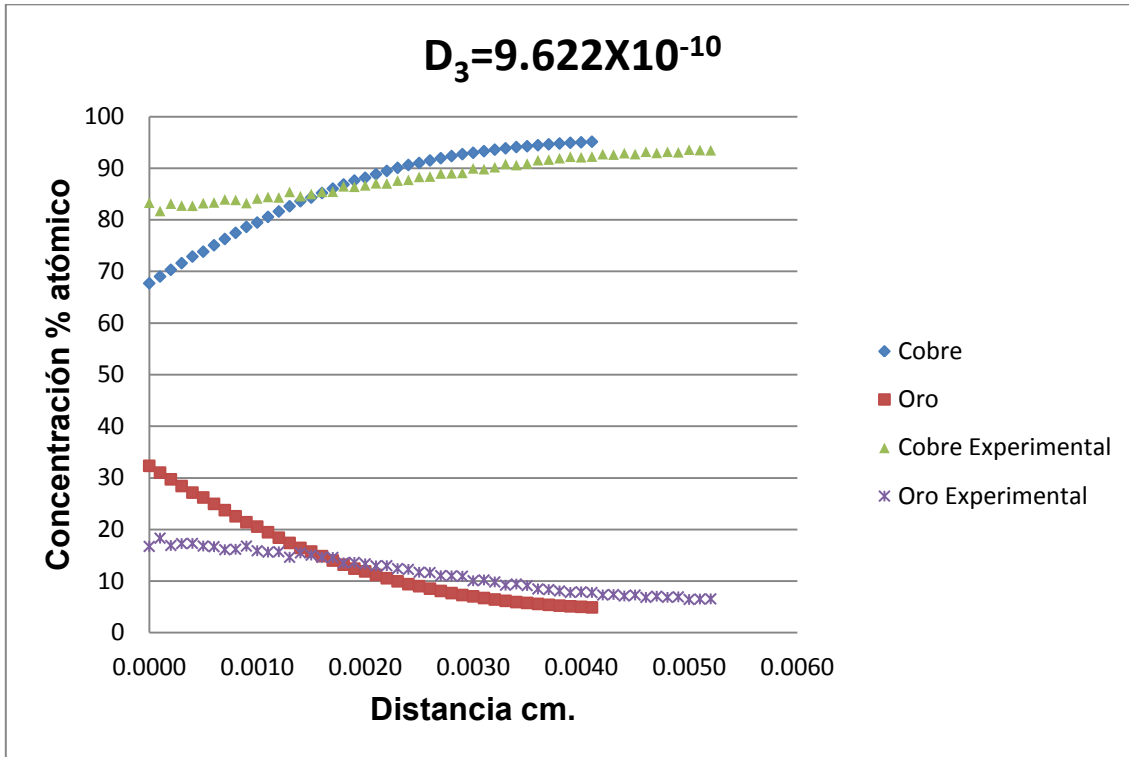
Gráfica 6 Comparación simultánea de los perfiles de concentración de Cu teóricos, evaluados cada 0.0001 cm, con los resultados experimentales de la muestra 2.

De igual manera se hizo para el oro.



Gráfica 7 Comparación simultánea de los perfiles de concentración de Au teóricos, evaluados cada 0.0001cm, con los resultados experimentales de la muestra 2.

En la siguiente gráfica 8 se puede apreciar con mayor claridad cómo el coeficiente de difusión D_3 se asemeja a los resultados experimentales obtenidos a cada 0.0001cm.

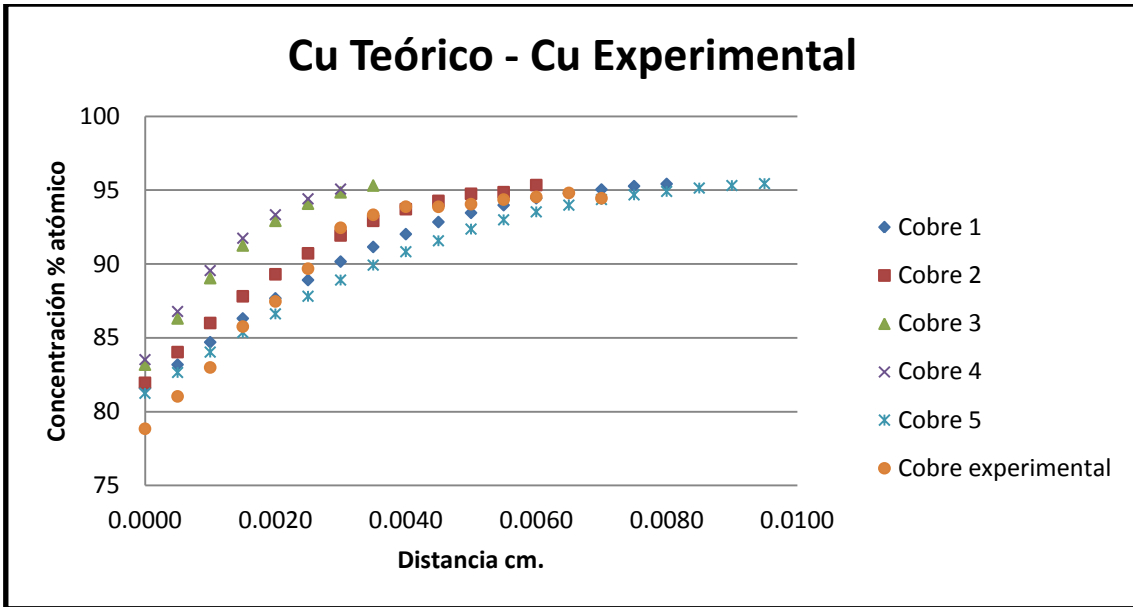


Gráfica 8 Ampliación del coeficiente de difusión D_3 obtenido cada 0.0001 cm para la mejor apreciación de los puntos concordantes.

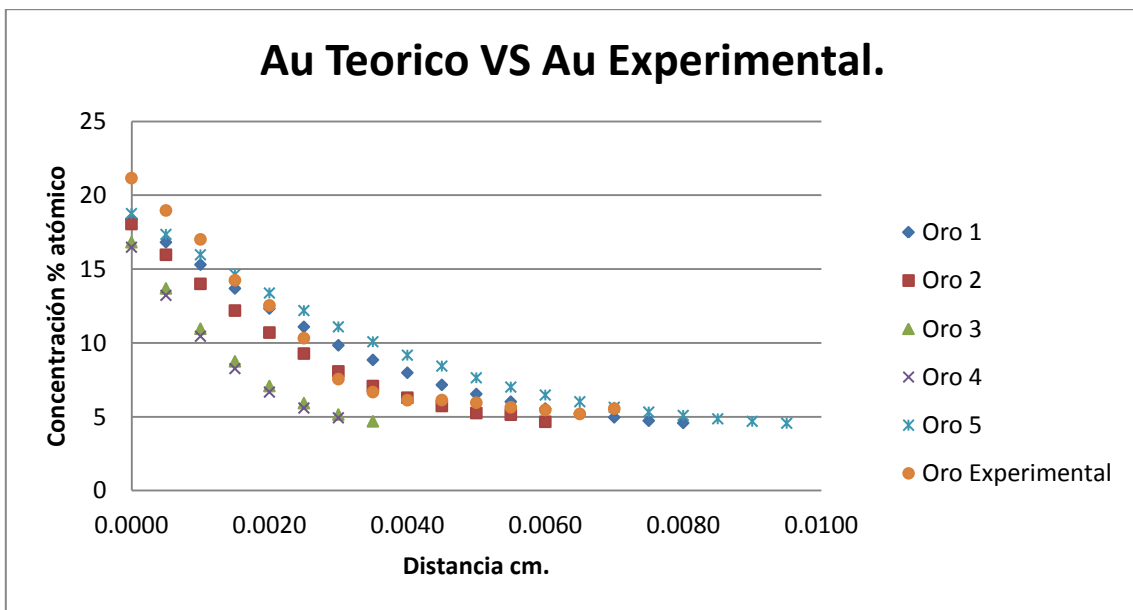
Los resultados con el coeficiente D_3 muestran que el modelo y la experimentación tienen una similitud, en un cálculo aproximado (como sería el de cada 0.0005 cm). Sin embargo la experimentación a cada 0.0001 cm exhibe que la difusión en los primeros 0.0005 cm se aleja del modelo. La discordancia puede ser debida a los coeficientes de difusión usados o al C_s utilizado, entre otros factores.

2.- Perfiles calculados con $C_s = 80\% \text{at. Cu}$.

En las gráficas 9 y 10 se muestra una comparación de todos los perfiles calculados cada 0.0005cm para observar cuál de los coeficientes de difusividad usados es el que mejor se ajusta a la concentración experimental, los valores calculados se encuentran en las tablas 10 y 11 dentro del apéndice 3.

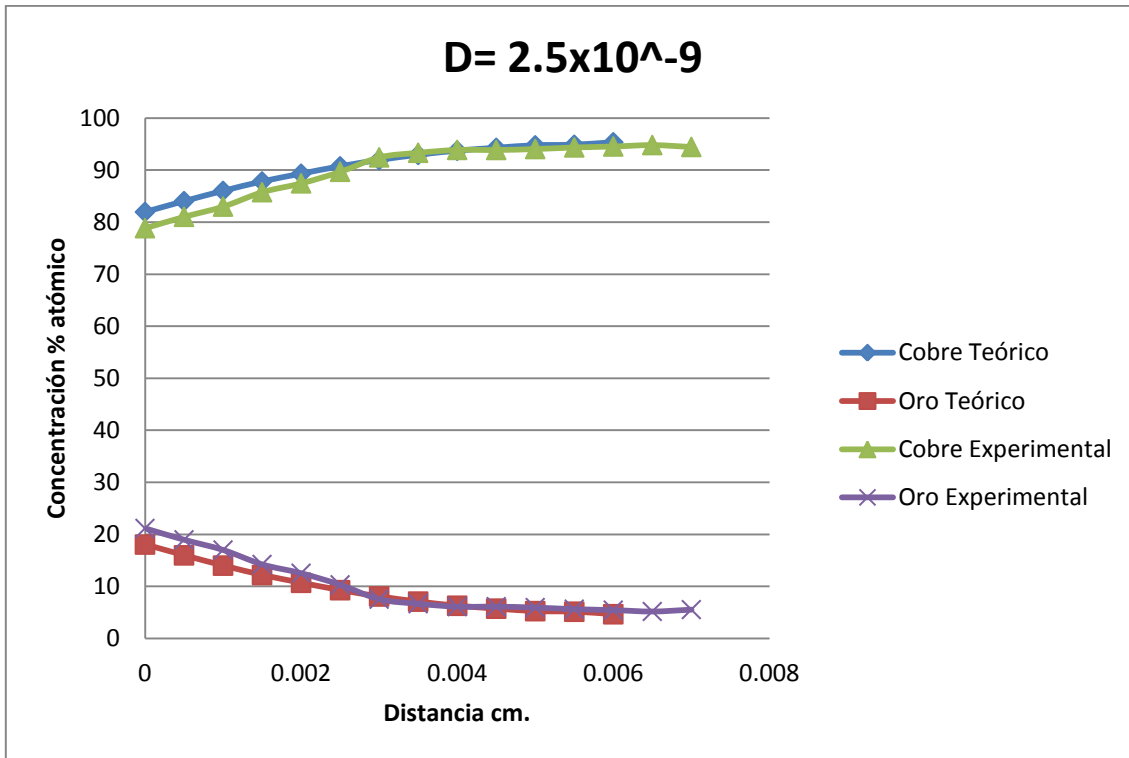


Gráfica 9 Comparación simultánea de las concentraciones en % at. Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005 cm, con los resultados de la muestra 1.



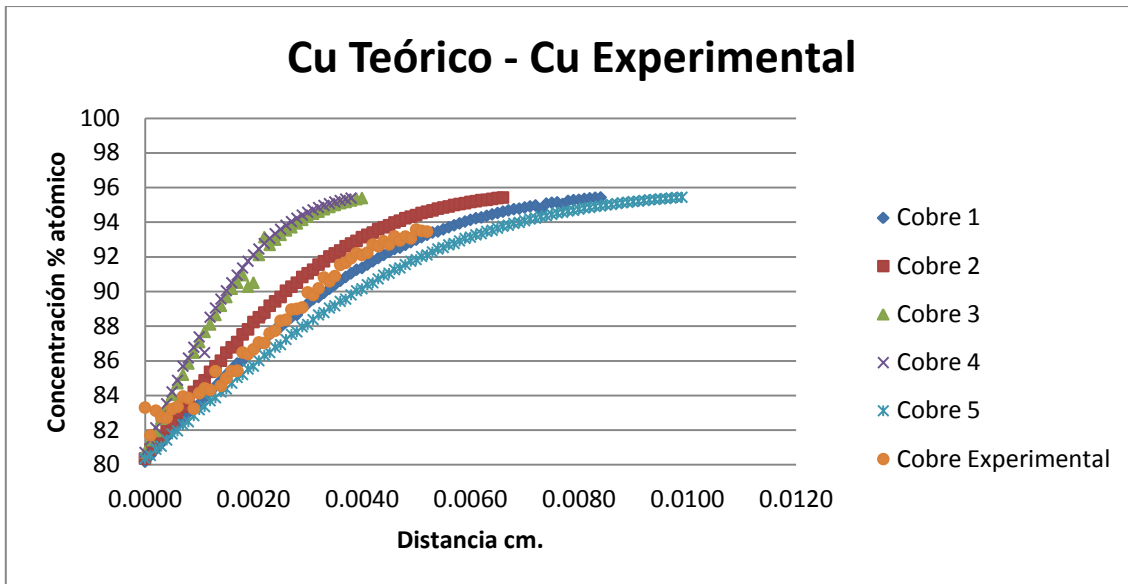
Gráfica 10 Comparación simultánea de las concentraciones en % at. Au en los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005 cm, con los resultados experimentales de la muestra 1.

La gráfica con el coeficiente de Difusión D_2 , se considera la de un mejor ajuste con el resultado de la experimentación. Esta se amplía en la grafica 11, para apreciar mejor los puntos concordantes y la ligera desviación con los puntos prácticos. Esta desviación es de alrededor de 1.3% atómico, lo que se toma como una buena correspondencia.



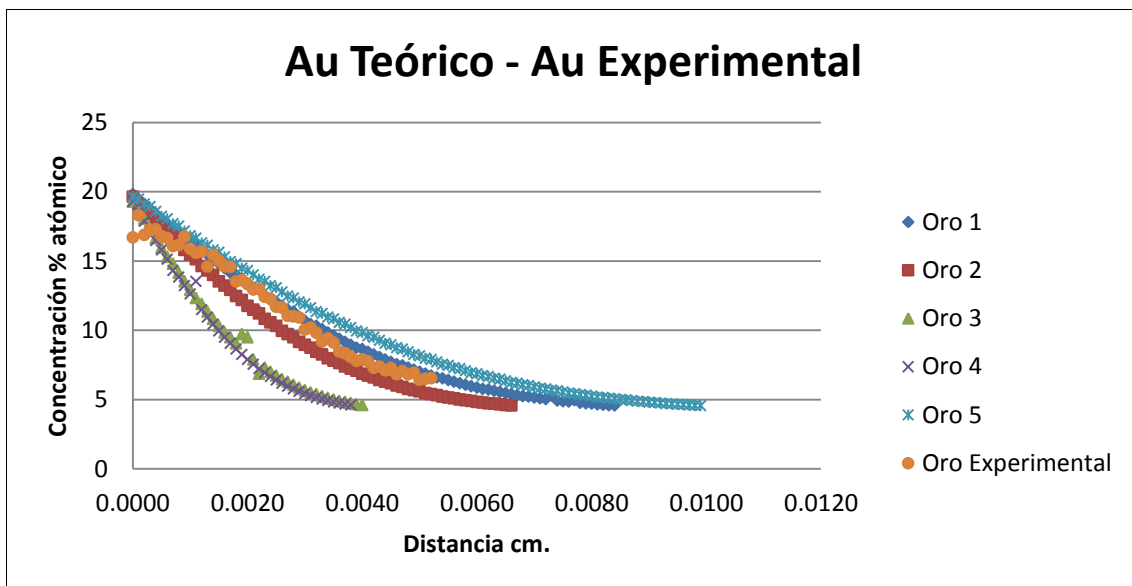
Grafica 11 Ampliación del coeficiente de difusión D_2 para la apreciación de los puntos concordantes.

Se procede a tabular y graficar los resultados de los cálculos realizados cada 0.0001cm y comparados con los datos experimentales obtenidos en la aleación de la muestra 2. Esto se muestran en la gráfica 12 y 13 los valores obtenidos se localizan en las tablas 12 y 13 dentro del apéndice 3.



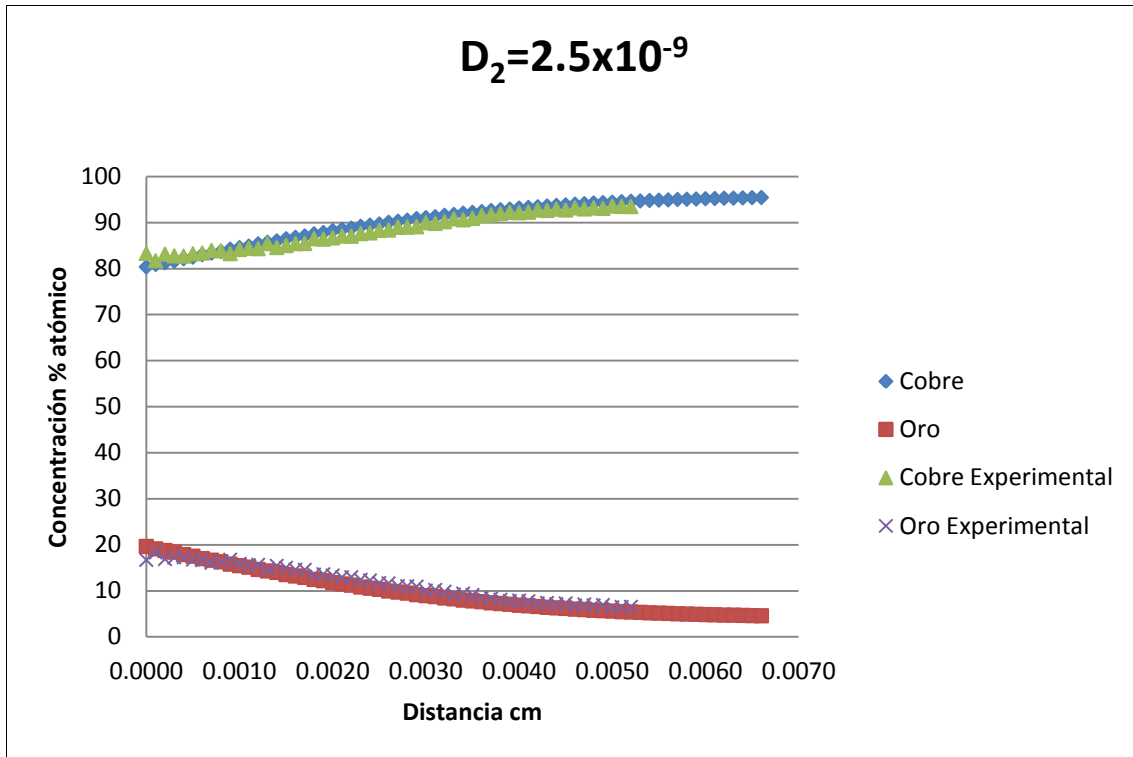
Gráfica 12 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001 cm, con los resultados experimentales de la muestra 2.

De igual manera se hizo para el oro, esto se muestra en la grafica 13 y tabla13, ésta por su extensión se muestra en el apéndice 3.



Gráfica 13 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001 cm, con los resultados experimentales de la muestra 2.

En la gráfica 14 se puede apreciar con mayor claridad como el coeficiente de difusión D_2 encaja con los resultados experimentales obtenidos a cada 0.0001 cm.



Gráfica 14 Ampliación del coeficiente de difusividad D_2 obtenido cada 0.0001 cm para la apreciación de los puntos concordantes.

Los datos anteriores corroboran que el modelo de función error, considerando como concentración en la superficie $C_s=80\%at.Cu$, es apropiado para el estudio teórico de este procedimiento de enriquecimiento superficial del oro.

El modelo, como se vio, no toma en cuenta la variación de difusividad con la concentración, y tampoco la contribución de la constante de oxidación.

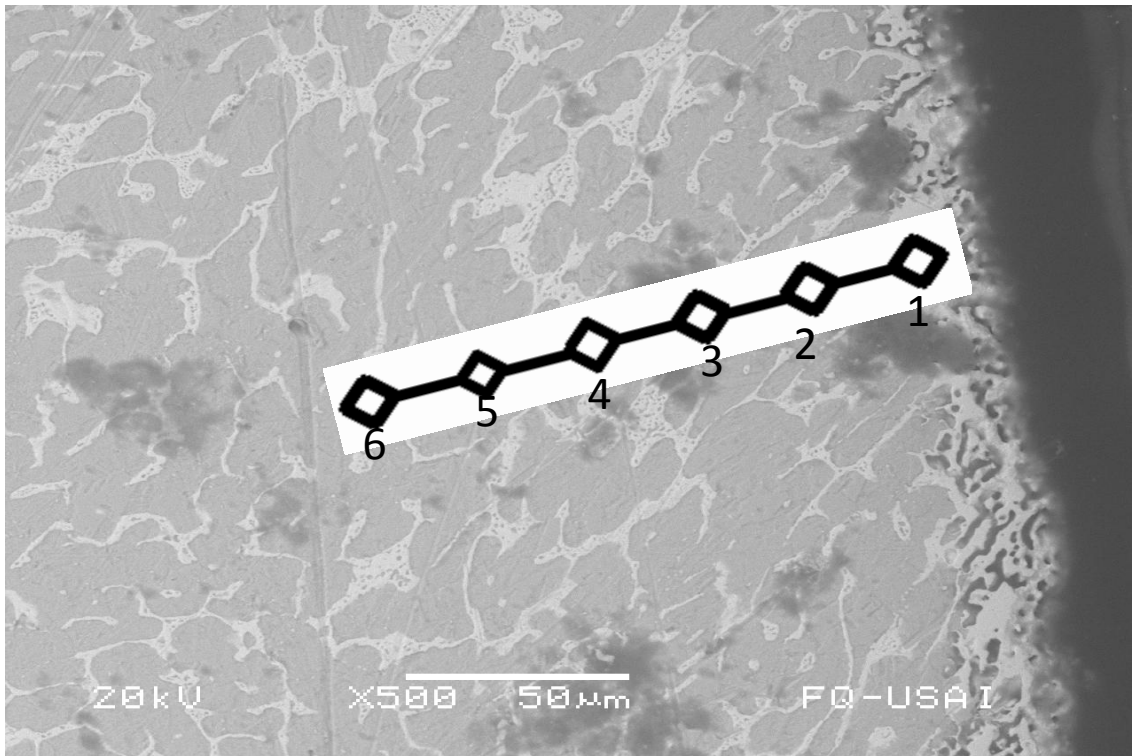
Habría que analizar otros efectos que pueden estar pasando y que afectan la difusión en la superficie como es el papel de la oxidación y la presencia de las porosidades en la capa descuprizada.

4.2 Aleación Cu-Ag

Después de obtener la aleación por fundición, se procedió a homogeneizarla, ayudada por la deformación mecánica (martilleo) y a una temperatura de 750 °C como se indicó en el capítulo anterior.

Durante la homogeneización, hubo oxidación de Cu y por tanto descuprización y enriquecimiento en Ag. Al observarla al microscopio se vio en algunas regiones de la superficie la fase beta (rica en plata) perteneciente al eutéctico, Fotografía 6.

Se procedió a medir las concentraciones en la superficie y a graficarlas.



Fotografía 6 Puntos de análisis de la pieza Cu-Ag en el MEB.

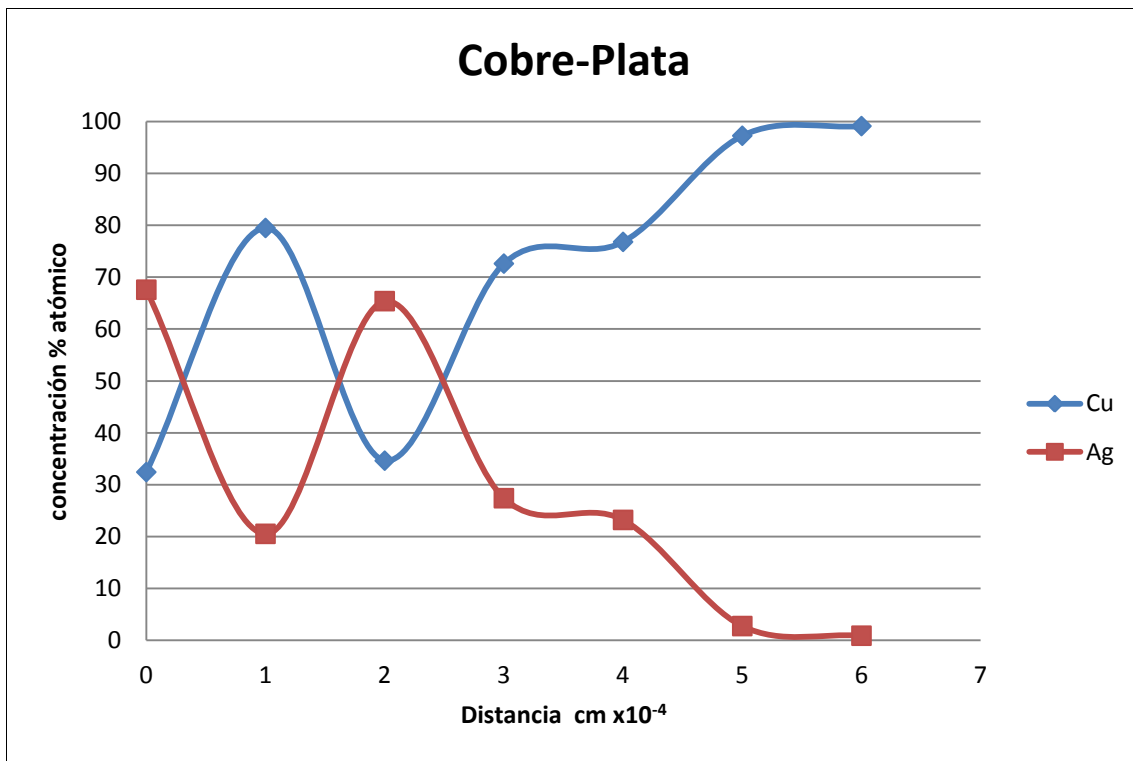
La pieza, al presentar estructura eutéctica, contiene concentraciones muy bajas de cobre junto con altas de plata y viceversa dependiendo del área en la que se estuviera llevando a cabo el análisis.

Al no existir una solución sólida, el gradiente de concentraciones no será continuo, lo que significa que no se podrá utilizar el modelo de función error, que no toma en

cuenta la presencia del eutéctico, esto es, existe una difusión multifase, más compleja. La tabla 14 y la gráfica 15 nos ilustran la problemática de utilizar el modelo.

Tabla 14. Perfil de Composiciones experimental de la muestra Cu-Ag en la superficie.

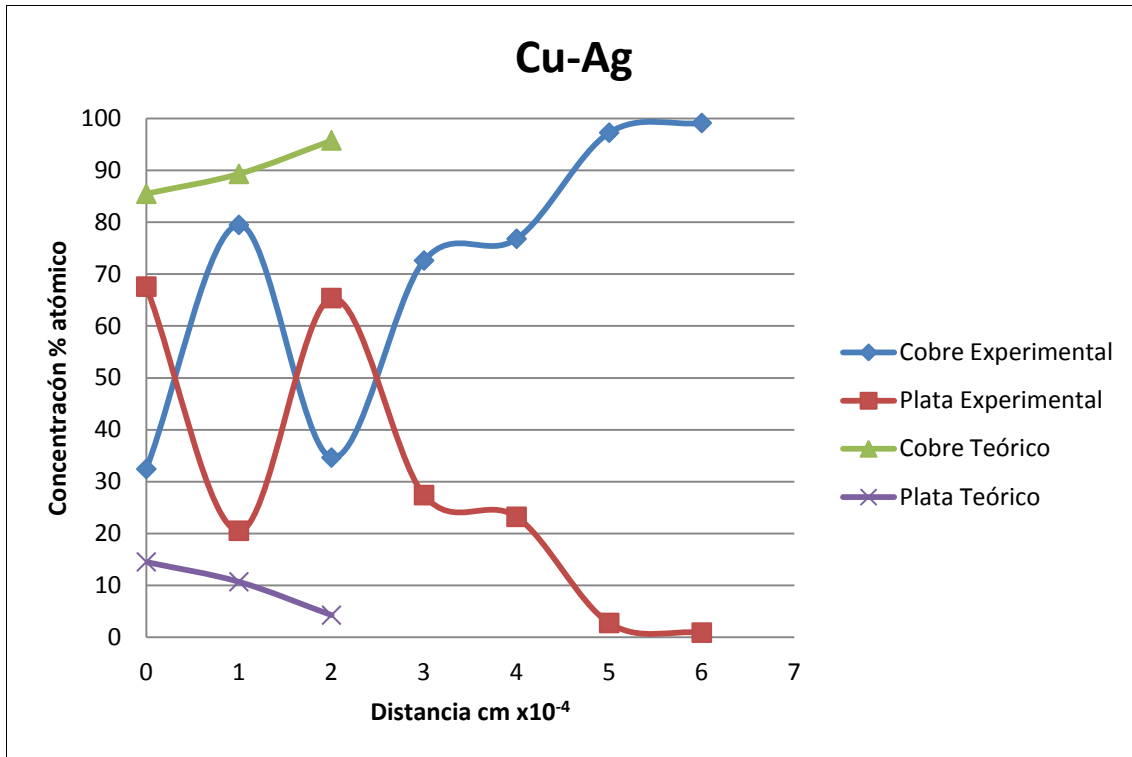
Composición % at.		
Distancia cm	Cu % at	Ag% at
0.0000	32.43	67.57
0.0001	79.47	20.53
0.0002	34.63	65.37
0.0003	72.6	27.4
0.0004	76.79	23.21
0.0005	97.24	2.76
0.0006	99.1	0.9



Gráfica 15 Composiciones de la pieza Cu-Ag obtenidas en el MEB.

En la gráfica 16 se presentan los datos teóricos calculados para las condiciones similares de la experimentación (750°C, Cs= 80%at.) con el modelo de función error.

Se puede notar que no hay ajuste, debido a que se tiene una difusión multifase que no está contemplada en el modelo de función error y no es posible obtener datos del enriquecimiento superficial de la pieza comparables, a esta temperatura.



Grafica 16 Comparación de los perfiles teóricos con los experimentales de Cu-Ag.

CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados experimentales y con la discusión se puede expresar:

- Se han podido reproducir las capas superficiales doradas y plateadas tipo prehispánico.
- Es posible usar el modelo de descarburización, aplicado a la descuprización superficial por oxidación en las aleaciones Au-Cu, en forma aproximada.
- Se hace necesario analizar y estudiar la oxidación que ocurre en la superficie así como los coeficientes de difusión y otros factores que podrían afectar la difusión.
- En el caso de la aleación Cu-Ag no es posible utilizar el modelo de función error ya que esta es una aleación que presenta una difusión multifásica, más compleja.

Apéndice 1. Cronología de los desarrollos culturales en Perú. (1)

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

Apéndice 1.2. Notas sobre la Cultura Moche (9).

La cultura Moche es una cultura precolombina que se extendió a lo largo de la costa norte del Perú, aproximadamente entre los años 100 a.C. hasta el año 700 d.C. Era una civilización contemporánea a la cultura Nazca que ocupó la costa sur del Perú. Los mochicas se sitúan cronológicamente entre la cultura Chavín (Horizonte temprano) y la cultura Chimú (Periodo intermedio tardío). Históricamente pertenecen al período llamado el de "Los maestros artesanos" o "grandes constructores de ciudades ", que duró hasta el 700 d.C. Ese nombre indica el carácter industrial y creativo de esta sociedad. Se desarrollaron en la larga y angosta faja de desierto en la costa norte de Perú, donde los restos de sus templos piramidales, palacios, fortalezas y sistemas de riego son una prueba de su alto nivel artístico, tecnológico y su compleja organización. La civilización moche fue una cultura preincaica.

Los mochicas eran eximios trabajadores metalúrgicos de oro, la plata y el cobre; ellos desarrollaron con el tiempo las técnicas de extracción de minerales, su fundición y sus tratamientos químicos. Trabajaron con aleaciones sofisticadas, cobre dorado y plata dorada, no al azar, sino con patrones y normas. Manejaron una variedad de reactivos como la sal común, nitrato de potasio, alumbre de potasio, sulfatos, etc. Desarrollaron métodos de fundición, refinación, soldadura de metales, extrusión y laminación, etc.

Con todo esto, pudieron producir una gran variedad de objetos de uso cotidiano como tazas, platos, pinzas, conchas, adornos como collares, medallas, pulseras, pendientes de orejas, de labios y narices, y también armas como cuchillas o puntas de flecha, protectores de varios tipos, y objetos religiosos como máscaras de rituales religiosos e incluso instrumentos musicales como tambores y flautas.

Apéndice 2 Demostración de la Función error como solución de la 2ª Ley de Fick. (30)

Para demostrar que la función:

$$C = C_M + (C_0 - C_M) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (1)$$

Es una solución de la ecuación de difusión en estado inestable, se hará uso del siguiente postulado matemático:

“La derivada de una integral definida cuyos límites inferior y superior son funciones o esta definidos por función es igual a: la derivada del límite superior multiplicado por el argumento de la integral evaluado en el límite superior menos la derivada del límite inferior multiplicado por el argumento de la integral evaluado en el límite inferior”.

$$\frac{d}{dx} \int_{f_1(y)}^{f_2(y)} e^{-t^2} dt = \frac{df_2(y)}{dt} e^{-(f_2(y))^2} - \frac{df_1(y)}{dt} e^{-(f_1(y))^2}$$

Obteniendo $\frac{dC}{dt}$ de la ecuación (1)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dt} \left[C_M + (C_0 - C_M) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC_M}{dt} + (C_0 - C_M) \frac{d}{dt} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{dC}{dt} = (C_0 - C_M) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt$$

Aplicando Leibniz:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\delta \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\delta t} \right] e^{-\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]^2} - 0$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = \frac{x}{2\sqrt{D}} \frac{dt^{0.5}}{dt} = \frac{x}{2\sqrt{D}} \left(\frac{-1}{2} \right) t^{-3/2}$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = \frac{-x}{4\sqrt{D}} \frac{1}{t^{3/2}}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{-x}{4\sqrt{D}} \frac{1}{t^{3/2}} \right] e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\frac{dC}{dt} = (C_0 - C_M) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{-x}{4\sqrt{D}} \frac{1}{t^{3/2}} \right) e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_0 - C_M)}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{-x}{\sqrt{D}} \frac{1}{t^{3/2}} \right) e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Lo anterior debemos compararlo con lo que resulte de:

$$D \frac{d^2T}{dx^2} \text{ Cuando } C = C_M + (C_0 - C_M) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Aplicando:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left(C_M + (C_0 - C_M) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt \right)$$

$$\frac{d}{dx} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt = \frac{d}{dx} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Aplicando Leibniz:

$$\frac{d}{dx} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt = \frac{d}{dx} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{dx}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(C_0 - C_M)}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{(C_0 - C_M)}{\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\frac{dC}{dx} \right] = \frac{d}{dx} \left[\frac{-(C_0 - C_M)}{\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right]$$

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{-(C_0 - C_M)}{\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{d}{dx} \left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) = \frac{-(C_0 - C_M)}{\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{-2x}{4Dt}$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{-x(C_0 - C_M)}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{\alpha}{D^{3/2}} \left(\frac{-x(C_0 - C_M)}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right) = \frac{-x(C_0 - C_M)}{2\sqrt{D\pi} (t)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Contra:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_0 - C_M)}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{-x}{\sqrt{D}} \frac{1}{t^{3/2}} \right) e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Observamos que se cumple la igualdad y entonces la función propuesta es una solución de la ecuación de transferencia de masa unidimensional.

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

β	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

Apéndice 3 Tablas de Distancias y Composiciones de Cu-Au

Tabla 4 Todos los Puntos de Análisis cada 0.0001 cm muestra 2.					
Distancia cm	Cu % atómico	Au % atómico	Distancia cm	Cu % atómico	Au % atómico
0.0000	83.30	16.70	0.0027	88.96	11.04
0.0001	81.70	18.30	0.0028	89.00	11.00
0.0002	83.12	16.88	0.0029	89.08	10.92
0.0003	82.75	17.25	0.0030	89.95	10.05
0.0004	82.71	17.28	0.0031	89.80	10.20
0.0005	83.22	16.78	0.0032	90.18	9.82
0.0006	83.35	16.65	0.0033	90.81	9.19
0.0007	83.94	16.07	0.0034	90.59	9.41
0.0008	83.85	16.15	0.0035	90.89	9.11
0.0009	83.24	16.76	0.0036	91.54	8.46
0.0010	84.13	15.87	0.0037	91.66	8.34
0.0011	84.41	15.59	0.0038	91.93	8.07
0.0012	84.32	15.67	0.0039	92.21	7.79
0.0013	85.40	14.60	0.0040	92.11	7.90
0.0014	84.56	15.44	0.0041	92.24	7.76
0.0015	84.99	15.01	0.0042	92.71	7.29
0.0016	85.40	14.60	0.0043	92.62	7.38
0.0017	85.43	14.57	0.0044	92.90	7.10
0.0018	86.48	13.52	0.0045	92.72	7.28
0.0019	86.39	13.61	0.0046	93.18	6.82
0.0020	86.66	13.33	0.0047	92.95	7.05
0.0021	87.06	12.94	0.0048	93.17	6.83
0.0022	87.03	12.97	0.0049	93.07	6.93
0.0023	87.59	12.41	0.0050	93.58	6.42
0.0024	87.74	12.26	0.0051	93.50	6.50
0.0025	88.31	11.69	0.0052	93.46	6.54
0.0026	88.37	11.63			

Tabla 6 Composiciones de Cu comparados con el experimental. Muestra 1 con Cs= 66.6%at.Cu						
Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu Experimental
0.0000	69.52	70.16	72.39	73.02	68.87	78.84
0.0005	72.39	73.95	78.11	78.95	71.44	81.03
0.0010	75.17	77.54	83.08	84.01	73.95	82.99
0.0015	78.11	80.83	87.10	87.99	76.37	85.76
0.0020	80.57	83.55	90.13	90.90	78.67	87.46
0.0025	82.84	86.14	92.26	92.84	80.83	89.68
0.0030	85.11	88.33	93.93	94.05	82.84	92.45
0.0035	86.92	90.13	94.49		84.68	93.33
0.0040	88.50	91.57			86.34	93.88
0.0045	90.00	92.60			87.82	93.87
0.0050	91.13	93.47			89.13	94.05
0.0055	92.07	94.10			90.27	94.36
0.0060	92.92	94.55			91.24	94.54
0.0065	93.53				92.07	94.81
0.0070	94.01				92.77	94.45
0.0075	94.42				93.34	
0.0080	94.69				93.81	
0.0085					94.19	
0.0090					94.49	
0.0095					94.72	

Tabla 7 Composiciones de oro comparadas con el experimental. Muestra 1 con Cs=66.6%at.Cu						
Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au Experimental
0.0000	30.48	29.84	27.61	26.98	31.13	21.16
0.0005	27.61	26.05	21.89	21.05	28.56	18.97
0.0010	24.83	22.46	16.92	15.99	26.05	17.01
0.0015	21.89	19.17	12.90	12.01	23.63	14.24
0.0020	19.43	16.45	9.87	9.10	21.33	12.54
0.0025	17.16	13.86	7.74	7.16	19.17	10.32
0.0030	14.89	11.67	6.07	5.95	17.16	7.55
0.0035	13.08	9.87	5.51		15.32	6.67
0.0040	11.50	8.43			13.66	6.12
0.0045	10.00	7.40			12.18	6.13
0.0050	8.87	6.53			10.87	5.95
0.0055	7.93	5.90			9.73	5.64
0.0060	7.08	5.45			8.76	5.46
0.0065	6.47				7.93	5.19
0.0070	5.99				7.23	5.55
0.0075	5.58				6.66	
0.0080	5.31				6.19	
0.0085					5.81	
0.0090					5.51	
0.0095					5.28	

Tabla 8 Composiciones de Cu comparadas con el experimental. Muestra 2 con Cs=66.6%atCu													
Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu % at	Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu % at
0.0000	67.03	67.36	67.68	68.01	67.03	83.30	0.0050	90.61	93.22			88.66	93.58
0.0001	67.68	68.01	69.00	69.32	67.68	81.70	0.0051	90.74	93.37			88.99	93.50
0.0002	68.34	69.00	70.30	70.63	68.01	83.12	0.0052	91.00	93.51			89.15	93.46
0.0003	69.00	69.65	71.59	71.91	68.67	82.75	0.0053	91.25	93.72			89.46	
0.0004	69.65	70.30	72.87	73.19	69.00	82.71	0.0054	91.48	93.85			89.77	
0.0005	70.30	71.27	73.82	74.44	69.65	83.22	0.0055	91.71	94.03			89.91	
0.0006	70.95	71.91	75.06	75.67	70.30	83.35	0.0056	91.93	94.14			90.20	
0.0007	71.27	72.55	76.27	76.87	70.63	83.94	0.0057	92.14	94.25			90.34	
0.0008	71.91	73.50	77.46	78.04	71.27	83.85	0.0058	92.24	94.39			90.61	
0.0009	72.55	74.13	78.61	79.18	71.59	83.24	0.0059	92.44	94.49			90.87	
0.0010	73.19	74.75	79.46	80.28	72.23	84.13	0.0060	92.63	94.57			91.00	
0.0011	73.82	75.67	80.55	81.34	72.87	84.41	0.0061	92.80	94.70			91.25	
0.0012	74.44	76.27	81.61	82.37	73.19	84.32	0.0062	92.98	94.77			91.37	
0.0013	75.06	77.17	82.62	83.35	73.82	85.40	0.0063	93.14	94.84			91.60	
0.0014	75.67	77.75	83.59	84.29	74.13	84.56	0.0064	93.30	94.94			91.82	
0.0015	75.97	78.33	84.29	85.19	74.75	84.99	0.0065	93.44	95.00			91.93	
0.0016	76.57	79.18	85.19	86.04	75.36	85.40	0.0066	93.51	95.06			92.14	
0.0017	77.17	79.74	86.04	86.84	75.67	85.43	0.0067	93.65				92.24	
0.0018	77.75	80.28	86.84	87.60	76.27	86.48	0.0068	93.78				92.44	
0.0019	78.33	81.08	87.60	88.32	76.57	86.39	0.0069	93.91				92.63	
0.0020	78.90	81.61	88.14	88.99	77.17	86.66	0.0070	94.03				92.72	
0.0021	79.46	82.12	88.82	89.62	77.75	87.06	0.0071	94.14				92.89	
0.0022	79.74	82.86	89.46	90.20	78.04	87.03	0.0072	94.25				93.00	
0.0023	80.28	83.35	90.06	90.74	78.61	87.59	0.0073	94.29				93.14	
0.0024	80.82	83.83	90.61	91.25	78.90	87.74	0.0074	94.39				93.22	
0.0025	81.34	84.52	91.00	91.71	79.46	88.31	0.0075	94.49				93.37	
0.0026	81.86	84.96	91.48	92.14	79.74	88.37	0.0076	94.57				93.51	
0.0027	82.37	85.62	91.93	92.53	80.28	88.96	0.0077	94.66				93.58	
0.0028	82.86	86.04	92.34	92.89	80.82	89.00	0.0078	94.73				93.72	
0.0029	83.11	86.44	92.72	93.22	81.08	89.08	0.0079	94.81				93.78	
0.0030	83.59	87.04	92.98	93.51	81.61	89.95	0.0080	94.84				93.91	
0.0031	84.06	87.42	93.30	93.78	81.86	89.80	0.0081	94.91				94.03	
0.0032	84.52	87.78	93.58	94.03	82.37	90.18	0.0082	94.97				94.08	
0.0033	84.96	88.32	93.85	94.25	82.86	90.81	0.0083	95.03				94.19	
0.0034	85.40	88.66	94.08	94.44	83.11	90.59	0.0084	95.09				94.25	
0.0035	85.83	88.99	94.25	94.62	83.59	90.89	0.0085					94.34	
0.0036	86.04	89.46	94.44	94.77	83.83	91.54	0.0086					94.44	
0.0037	86.44	89.77	94.62	94.91	84.29	91.66	0.0087					94.49	
0.0038	86.84	90.06	94.77	95.03	84.74	91.93	0.0088					94.57	
0.0039	87.23	90.48	94.91		84.96	92.21	0.0089					94.62	
0.0040	87.60	90.74	95.00		85.40	92.11	0.0090					94.70	
0.0041	87.96	91.25	95.12		85.62	92.24	0.0091					94.77	
0.0042	88.32	91.60			86.04	92.71	0.0092					94.81	
0.0043	88.66	91.93			86.44	92.62	0.0093					94.88	
0.0044	88.82	92.14			86.65	92.90	0.0094					94.91	
0.0045	89.15	92.24			87.04	92.72	0.0095					94.97	
0.0046	89.46	92.34			87.23	93.18	0.0096					95.00	
0.0047	89.77	92.63			87.60	92.95	0.0097					95.06	
0.0048	90.06	92.80			87.78	93.17	0.0098					95.12	
0.0049	90.34	92.98			88.49	93.07	0.0099						

Tabla 9 Composiciones de Au comparadas con el experimental. Muestra 2 con Cs=66.6%atCu													
Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au % at	Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au % at
0.0000	19.82	19.64	19.29	19.29	19.64	16.70	0.0050	7.01	5.59			8.16	6.42
0.0001	19.46	19.11	18.57	18.57	19.46	18.30	0.0051	6.86	5.47			7.98	6.50
0.0002	19.11	18.75	18.04	17.87	19.11	16.88	0.0052	6.73	5.39			7.89	6.54
0.0003	18.75	18.40	17.34	17.17	18.93	17.25	0.0053	6.60	5.32			7.71	
0.0004	18.40	17.87	16.65	16.47	18.57	17.28	0.0054	6.53	5.21			7.55	
0.0005	18.04	17.52	15.96	15.79	18.22	16.78	0.0055	6.41	5.15			7.47	
0.0006	17.69	16.99	15.29	15.13	18.04	16.65	0.0056	6.29	5.09			7.31	
0.0007	17.34	16.65	14.80	14.31	17.69	16.07	0.0057	6.18	5.00			7.23	
0.0008	16.99	16.30	14.15	13.84	17.52	16.15	0.0058	6.07	4.95			7.08	
0.0009	16.65	15.79	13.53	13.22	17.17	16.76	0.0059	5.96	4.90			6.93	
0.0010	16.47	15.46	12.92	12.62	16.82	15.87	0.0060	5.86	4.83			6.86	
0.0011	16.13	15.13	12.33	13.53	16.65	15.59	0.0061	5.77	4.79			6.73	
0.0012	15.79	14.64	11.90	11.49	16.30	15.67	0.0062	5.72	4.73			6.66	
0.0013	15.46	14.31	11.35	10.95	16.13	14.6	0.0063	5.63	4.71			6.53	
0.0014	15.13	13.99	10.82	10.44	15.79	15.44	0.0064	5.55	4.65			6.47	
0.0015	14.80	13.53	10.32	9.95	15.63	15.01	0.0065	5.47	4.60			6.35	
0.0016	14.47	13.22	9.84	9.49	15.29	14.60	0.0066	5.39	4.57			6.23	
0.0017	14.15	12.92	9.49	9.06	14.96	14.57	0.0067	5.32				6.18	
0.0018	13.99	12.47	9.06	8.64	14.80	13.52	0.0068	5.25				6.07	
0.0019	13.68	12.18	9.72	8.25	14.47	13.61	0.0069	5.21				6.01	
0.0020	13.37	11.76	9.49	7.89	14.31	13.33	0.0070	5.15				5.91	
0.0021	13.07	11.49	7.89	7.55	13.99	12.94	0.0071	5.09				5.81	
0.0022	11.35	11.22	6.86	7.23	13.68	12.97	0.0072	5.03				5.77	
0.0023	12.47	10.82	7.31	6.93	13.53	12.41	0.0073	5.28				5.68	
0.0024	12.18	10.57	7.01	6.66	13.22	12.26	0.0074	4.93				5.63	
0.0025	12.04	10.32	6.73	6.41	13.07	11.69	0.0075	4.88				5.55	
0.0026	11.76	9.95	6.47	6.18	12.77	11.63	0.0076	4.85				5.47	
0.0027	11.49	9.72	6.29	5.96	12.47	11.04	0.0077	4.95				5.43	
0.0028	11.35	9.49	6.07	5.77	12.33	11.00	0.0078	4.77				5.35	
0.0029	10.95	9.16	5.86	5.59	12.04	10.92	0.0079	4.73				5.32	
0.0030	10.69	8.95	5.68	5.43	11.90	10.05	0.0080	4.71				5.25	
0.0031	10.44	8.74	5.51	5.28	11.62	10.2	0.0081	4.65				5.18	
0.0032	10.32	8.44	5.39	5.15	11.35	9.82	0.0082	4.62				5.15	
0.0033	10.07	8.25	5.25	5.03	11.22	9.19	0.0083	4.59				5.09	
0.0034	9.84	7.98	5.12	4.93	10.95	9.41	0.0084	4.57				5.06	
0.0035	9.61	7.80	5.00	4.83	10.82	9.11	0.0085					5.00	
0.0036	9.38	7.63	4.90	4.74	10.57	8.46	0.0086					4.98	
0.0037	9.16	7.39	4.83	4.67	10.44	8.34	0.0087					4.93	
0.0038	8.95	7.23	4.74	4.60	10.19	8.07	0.0088					4.88	
0.0039	8.74	7.08	4.67		9.95	7.79	0.0089					4.85	
0.0040	8.64	6.86	4.60		9.84	7.90	0.0090					4.81	
0.0041	8.44	6.73			9.61	7.76	0.0091					4.79	
0.0042	8.25	6.60			9.49	7.29	0.0092					4.74	
0.0043	8.07	6.41			9.27	7.38	0.0093					4.71	
0.0044	7.89	6.29			9.06	7.10	0.0094					4.69	
0.0045	7.71	6.18			8.95	7.28	0.0095					4.65	
0.0046	7.55	6.01			8.74	6.82	0.0096					4.64	
0.0047	7.47	5.91			8.64	7.05	0.0097					4.60	
0.0048	7.31	5.77			8.44	6.83	0.0098					4.57	
0.0049	7.15	5.68			8.25	6.93	0.0099					4.56	

Tabla 10 Composiciones de Cu comparadas con el experimental. Muestra 1 con Cs= 80% at. Cu.						
Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu Experimental
0.0000	81.60	81.95	83.18	83.52	81.24	78.84
0.0005	83.18	84.03	86.31	86.78	82.65	81.03
0.0010	84.70	86.00	89.04	89.55	84.03	82.99
0.0015	86.31	87.81	91.25	91.74	85.36	85.76
0.0020	87.67	89.30	92.92	93.33	86.62	87.46
0.0025	88.91	90.72	94.08	94.41	87.81	89.68
0.0030	90.16	91.93	94.85	95.07	88.91	92.45
0.0035	91.15	92.92	95.31		89.92	93.33
0.0040	92.02	93.71			90.83	93.88
0.0045	92.84	94.27			91.57	93.87
0.0050	93.46	94.75			92.36	94.05
0.0055	93.98	94.86			92.99	94.36
0.0060	94.45	95.34			93.53	94.54
0.0065	94.78				93.98	94.81
0.0070	95.04				94.36	94.45
0.0075	95.27				94.68	
0.0080	95.42				94.91	
0.0085					95.14	
0.0090					95.31	
0.0095					95.44	

Tabla 11 Composiciones de Au comparadas con el experimental. Muestra 1 con Cs=80%						
Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au Experimental
0.0000	18.40	18.05	16.82	16.48	18.76	21.16
0.0005	16.82	15.97	13.69	13.22	17.35	18.97
0.0010	15.30	14.00	10.96	10.45	15.97	17.01
0.0015	13.69	12.19	8.75	8.26	14.64	14.24
0.0020	12.33	10.7	7.08	6.67	13.38	12.54
0.0025	11.09	9.28	5.92	5.59	12.19	10.32
0.0030	9.84	8.07	5.15	4.93	11.09	7.55
0.0035	8.85	7.08	4.69		10.08	6.67
0.0040	7.98	6.29			9.17	6.12
0.0045	7.16	5.73			8.43	6.13
0.0050	6.54	5.25			7.64	5.95
0.0055	6.02	5.14			7.01	5.64
0.0060	5.55	4.66			6.47	5.46
0.0065	5.22				6.02	5.19
0.0070	4.96				5.64	5.55
0.0075	4.73				5.32	
0.0080	4.58				5.09	
0.0085					4.86	
0.0090					4.69	
0.0095					4.56	

Tabla 12 Composiciones de Cu comparadas con el experimental. Muestra 2 con Cs= 80% at. Cu.													
Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu % at	Distancia cm	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu % at
0.0000	80.18	80.36	80.71	80.71	80.36	83.30	0.0050	92.99	94.41			91.84	93.58
0.0001	80.54	80.89	81.43	81.43	80.54	81.70	0.0051	93.14	94.53			92.02	93.50
0.0002	80.89	81.25	81.96	82.13	80.89	83.12	0.0052	93.27	94.61			92.11	93.46
0.0003	81.25	81.60	82.66	82.83	81.07	82.75	0.0053	93.40	94.68			92.29	
0.0004	81.60	82.13	83.35	83.53	81.43	82.71	0.0054	93.47	94.79			92.45	
0.0005	81.96	82.48	84.04	84.21	81.78	83.22	0.0055	93.59	94.85			92.53	
0.0006	82.31	83.01	84.71	84.87	81.96	83.35	0.0056	93.71	94.91			92.69	
0.0007	82.66	83.35	85.20	85.69	82.31	83.94	0.0057	93.82	95.00			92.77	
0.0008	83.01	83.70	85.85	86.16	82.48	83.85	0.0058	93.93	95.05			92.92	
0.0009	83.35	84.21	86.47	86.78	82.83	83.24	0.0059	94.04	95.10			93.07	
0.0010	83.53	84.54	87.08	87.38	83.18	84.13	0.0060	94.14	95.17			93.14	
0.0011	83.87	84.87	87.67	86.47	83.35	84.41	0.0061	94.23	95.21			93.27	
0.0012	84.21	85.36	88.10	88.51	83.70	84.32	0.0062	94.28	95.27			93.34	
0.0013	84.54	85.69	88.65	89.05	83.87	85.4	0.0063	94.37	95.29			93.47	
0.0014	84.87	86.01	89.18	89.56	84.21	84.56	0.0064	94.45	95.35			93.53	
0.0015	85.20	86.47	89.68	90.05	84.37	84.99	0.0065	94.53	95.40			93.65	
0.0016	85.53	86.78	90.16	90.51	84.71	85.40	0.0066	94.61	95.43			93.77	
0.0017	85.85	87.08	90.51	90.94	85.04	85.43	0.0067	94.68				93.82	
0.0018	86.01	87.53	90.94	91.36	85.20	86.48	0.0068	94.75				93.93	
0.0019	86.32	87.82	90.28	91.75	85.53	86.39	0.0069	94.79				93.99	
0.0020	86.63	88.24	90.51	92.11	85.69	86.66	0.0070	94.85				94.09	
0.0021	86.93	88.51	92.11	92.45	86.01	87.06	0.0071	94.91				94.19	
0.0022	88.65	88.78	93.14	92.77	86.32	87.03	0.0072	94.97				94.23	
0.0023	87.53	89.18	92.69	93.07	86.47	87.59	0.0073	94.72				94.32	
0.0024	87.82	89.43	92.99	93.34	86.78	87.74	0.0074	95.07				94.37	
0.0025	87.96	89.68	93.27	93.59	86.93	88.31	0.0075	95.12				94.45	
0.0026	88.24	90.05	93.53	93.82	87.23	88.37	0.0076	95.15				94.53	
0.0027	88.51	90.28	93.71	94.04	87.53	88.96	0.0077	95.05				94.57	
0.0028	88.65	90.51	93.93	94.23	87.67	89.00	0.0078	95.23				94.65	
0.0029	89.05	90.84	94.14	94.41	87.96	89.08	0.0079	95.27				94.68	
0.0030	89.31	91.05	94.32	94.57	88.10	89.95	0.0080	95.29				94.75	
0.0031	89.56	91.26	94.49	94.72	88.38	89.80	0.0081	95.35				94.82	
0.0032	89.68	91.56	94.61	94.85	88.65	90.18	0.0082	95.38				94.85	
0.0033	89.93	91.75	94.75	94.97	88.78	90.81	0.0083	95.41				94.91	
0.0034	90.16	92.02	94.88	95.07	89.05	90.59	0.0084	95.43				94.94	
0.0035	90.39	92.20	95.00	95.17	89.18	90.89	0.0085					95.00	
0.0036	90.62	92.37	95.10	95.26	89.43	91.54	0.0086					95.02	
0.0037	90.84	92.61	95.17	95.33	89.56	91.66	0.0087					95.07	
0.0038	91.05	92.77	95.26	95.40	89.81	91.93	0.0088					95.12	
0.0039	91.26	92.92	95.33		90.05	92.21	0.0089					95.15	
0.0040	91.36	93.14	95.40		90.16	92.11	0.0090					95.19	
0.0041	91.56	93.27			90.39	92.24	0.0091					95.21	
0.0042	91.75	93.40			90.51	92.71	0.0092					95.26	
0.0043	91.93	93.59			90.73	92.62	0.0093					95.29	
0.0044	92.11	93.71			90.94	92.90	0.0094					95.31	
0.0045	92.29	93.82			91.05	92.72	0.0095					95.35	
0.0046	92.45	93.99			91.26	93.18	0.0096					95.36	
0.0047	92.53	94.09			91.36	92.95	0.0097					95.40	
0.0048	92.69	94.23			91.56	93.17	0.0098					95.43	
0.0049	92.85	94.32			91.75	93.07	0.0099					95.44	

Tabla 13 Composiciones de Au comparadas con el experimental. Muestra 2 con Cs= 80% at. Cu.													
Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au % at	Distancia cm	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au % at
0.0000	19.82	19.64	19.29	19.29	19.64	16.70	0.0050	7.01	5.59			8.16	6.42
0.0001	19.46	19.11	18.57	18.57	19.46	18.30	0.0051	6.86	5.47			7.98	6.50
0.0002	19.11	18.75	18.04	17.87	19.11	16.88	0.0052	6.73	5.39			7.89	6.54
0.0003	18.75	18.40	17.34	17.17	18.93	17.25	0.0053	6.60	5.32			7.71	
0.0004	18.40	17.87	16.65	16.47	18.57	17.28	0.0054	6.53	5.21			7.55	
0.0005	18.04	17.52	15.96	15.79	18.22	16.78	0.0055	6.41	5.15			7.47	
0.0006	17.69	16.99	15.29	15.13	18.04	16.65	0.0056	6.29	5.09			7.31	
0.0007	17.34	16.65	14.80	14.31	17.69	16.07	0.0057	6.18	5.00			7.23	
0.0008	16.99	16.30	14.15	13.84	17.52	16.15	0.0058	6.07	4.95			7.08	
0.0009	16.65	15.79	13.53	13.22	17.17	16.76	0.0059	5.96	4.90			6.93	
0.0010	16.47	15.46	12.92	12.62	16.82	15.87	0.0060	5.86	4.83			6.86	
0.0011	16.13	15.13	12.33	13.53	16.65	15.59	0.0061	5.77	4.79			6.73	
0.0012	15.79	14.64	11.90	11.49	16.30	15.67	0.0062	5.72	4.73			6.66	
0.0013	15.46	14.31	11.35	10.95	16.13	14.6	0.0063	5.63	4.71			6.53	
0.0014	15.13	13.99	10.82	10.44	15.79	15.44	0.0064	5.55	4.65			6.47	
0.0015	14.80	13.53	10.32	9.95	15.63	15.01	0.0065	5.47	4.60			6.35	
0.0016	14.47	13.22	9.84	9.49	15.29	14.60	0.0066	5.39	4.57			6.23	
0.0017	14.15	12.92	9.49	9.06	14.96	14.57	0.0067	5.32				6.18	
0.0018	13.99	12.47	9.06	8.64	14.80	13.52	0.0068	5.25				6.07	
0.0019	13.68	12.18	9.72	8.25	14.47	13.61	0.0069	5.21				6.01	
0.0020	13.37	11.76	9.49	7.89	14.31	13.33	0.0070	5.15				5.91	
0.0021	13.07	11.49	7.89	7.55	13.99	12.94	0.0071	5.09				5.81	
0.0022	11.35	11.22	6.86	7.23	13.68	12.97	0.0072	5.03				5.77	
0.0023	12.47	10.82	7.31	6.93	13.53	12.41	0.0073	5.28				5.68	
0.0024	12.18	10.57	7.01	6.66	13.22	12.26	0.0074	4.93				5.63	
0.0025	12.04	10.32	6.73	6.41	13.07	11.69	0.0075	4.88				5.55	
0.0026	11.76	9.95	6.47	6.18	12.77	11.63	0.0076	4.85				5.47	
0.0027	11.49	9.72	6.29	5.96	12.47	11.04	0.0077	4.95				5.43	
0.0028	11.35	9.49	6.07	5.77	12.33	11.00	0.0078	4.77				5.35	
0.0029	10.95	9.16	5.86	5.59	12.04	10.92	0.0079	4.73				5.32	
0.0030	10.69	8.95	5.68	5.43	11.90	10.05	0.0080	4.71				5.25	
0.0031	10.44	8.74	5.51	5.28	11.62	10.2	0.0081	4.65				5.18	
0.0032	10.32	8.44	5.39	5.15	11.35	9.82	0.0082	4.62				5.15	
0.0033	10.07	8.25	5.25	5.03	11.22	9.19	0.0083	4.59				5.09	
0.0034	9.84	7.98	5.12	4.93	10.95	9.41	0.0084	4.57				5.06	
0.0035	9.61	7.80	5.00	4.83	10.82	9.11	0.0085					5.00	
0.0036	9.38	7.63	4.90	4.74	10.57	8.46	0.0086					4.98	
0.0037	9.16	7.39	4.83	4.67	10.44	8.34	0.0087					4.93	
0.0038	8.95	7.23	4.74	4.60	10.19	8.07	0.0088					4.88	
0.0039	8.74	7.08	4.67		9.95	7.79	0.0089					4.85	
0.0040	8.64	6.86	4.60		9.84	7.90	0.0090					4.81	
0.0041	8.44	6.73			9.61	7.76	0.0091					4.79	
0.0042	8.25	6.60			9.49	7.29	0.0092					4.74	
0.0043	8.07	6.41			9.27	7.38	0.0093					4.71	
0.0044	7.89	6.29			9.06	7.10	0.0094					4.69	
0.0045	7.71	6.18			8.95	7.28	0.0095					4.65	
0.0046	7.55	6.01			8.74	6.82	0.0096					4.64	
0.0047	7.47	5.91			8.64	7.05	0.0097					4.60	
0.0048	7.31	5.77			8.44	6.83	0.0098					4.57	
0.0049	7.15	5.68			8.25	6.93	0.0099					4.56	

INDICE DE FIGURAS, GRÁFICAS, FOTOGRAFÍAS Y TABLAS.	PÁGINA.
➤ Figura 1 Diagrama de fase Cu-Au.....	12
➤ Figura 2 Diagrama de fase Cu-Ag.....	13
➤ Figura 3 Perfiles esquemáticos de concentración en las aleaciones Ni-Pt (16).....	15
➤ Figura 4 Modelo de Descarburización y oxidación simultanea en fase austenita.....	18
➤ Figura 5 Perfiles de descarburización experimental y calculado.....	20
➤ Tabla 1 Diferentes coeficientes de difusión del Cu-Au y Cu-Ag.....	21
➤ Fotografía 1 Estructura dendrítica de las aleaciones Cu-Ag, Cu-Au.....	28
➤ Fotografía 2 Estructura de homogenización de la aleación Cu-Au.....	28
➤ Tabla 2 Composiciones muestra 1 aleación Cu- Au.....	28
➤ Tabla 3 Composición % atómico De la muestra 1 aleación Cu-Au.....	29
➤ Fotografía 3 Capa de enriquecimiento superficial de oro.....	29
➤ Fotografía 4 Zona medida de la capa enriquecida muestra 1.....	29
➤ Gráfica 1 Perfil de composición de la muestra 1 cada 0.0005 cm.....	30
➤ Fotografía 5 Puntos de análisis de la aleación Cu-Au muestra 2.....	31
➤ Gráfica 2 Composición de la muestra 2 cada 0.0001 cm.....	31
➤ Tabla 5 Numeración de los diferentes coeficientes de difusión.....	32
➤ Gráfica 3 Comparación simultanea de las concentraciones en % at.Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005cm con los resultados de la muestra 1. Cs=66.6%at Cu.....	33
➤ Gráfica 4 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005cm con los resultados de la muestra 1. Cs=66.6%at Cu.....	33
➤ Gráfica 5 Perfiles de concentración experimental y D_3 para la mejor apreciación de los puntos concordantes.....	34
➤ Gráfica 6 Comparación simultanea de las concentraciones en % at.Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001cm con los resultados de la muestra 2. Cs=66.6%at Cu.....	35

PÁGINA

- Gráfica 7 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001 cm con los resultados de la muestra 2. Cs=66.6%at Cu.....35
- Gráfica 8 Ampliación del coeficiente de difusión D_3 obtenido cada 0.0001 cm para la mejor apreciación de los puntos concordantes.....36
- Gráfica 9 Comparación simultanea de las concentraciones en % at.Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005 cm con los resultados de la muestra 1. Cs=80%at Cu.....37
- Gráfica 10 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0005 cm con los resultados de la muestra 1. Cs=80%at Cu.....37
- Gráfica 11 Ampliación del coeficiente de difusión D_3 obtenido cada 0.0005 cm para la mejor apreciación de los puntos concordantes.....38
- Gráfica 12 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Cu con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001cm con los resultados de la muestra 2. Cs=80%at Cu.....39
- Gráfica 13 Comparación simultanea de las concentraciones en % at. Au con los distintos coeficientes de difusión cada 0.0001 cm con los resultados de la muestra 2. Cs=80%at Cu.....39
- Gráfica 14 Ampliación del coeficiente de difusión D_2 obtenido cada 0.0001 cm para la mejor apreciación de los puntos concordantes.....40
- Fotografía 6 Puntos de análisis de la pieza Cu-Ag en la superficie.....41
- Tabla 14 Composición experimental de la muestra Cu-Ag en la superficie.....42
- Gráfica 15 Composiciones de la pieza Cu-Ag obtenidos en el MEB.....42
- Gráfica 16 Comparación de los perfiles teóricos con los experimentales de la aleación Cu-Ag.....43
- Tabla 4 Todos los puntos de análisis ce Cu-Au cada 0.0001 cm de la muestra 2.....51

PÁGINA

- Tabla 6 Composiciones de Cu comparadas con el experimental de la muestra 1 con Cs=66.6% at. Cu.....52
- Tabla 7 Composiciones de Au comparadas con el experimental de la muestra 1 con Cs=66.6% at. Cu.....53
- Tabla 8 Composiciones de Cu comparadas con el experimental de la muestra 2 con Cs=66.6% at. Cu.....54
- Tabla 9 Composiciones de Au comparadas con el experimental de la muestra 2 con Cs=66.6% at. Cu.....55
- Tabla 10 Composiciones de Cu comparadas con el experimental de la muestra 1 con Cs=80% at. Cu.....56
- Tabla 11 Composiciones de Au comparadas con el experimental de la muestra 1 con Cs=80% at. Cu.....56
- Tabla 12 Composiciones de Cu comparadas con el experimental de la muestra 2 con Cs=80% at. Cu.....57
- Tabla 13 Composiciones de Au comparadas con el experimental de la muestra 2 con Cs=66.6% at. Cu.....58

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Heather Lechtman, "Precolumbian Surface Metallurgy." Scientific American. June 1984. volume 250. number 6. página 17.
2. Heather Lechtman. "Andean Value Systems and The Development of Prehistoric Metallurgy" Technology and Culture. vol. 25. Jun. 1984
3. Ibíd. 60.
4. Ibíd. 60.
5. Ibíd. p.63.
6. Ibíd. p. 59.
7. Ibíd. p. 59
8. Ibíd. p. 62
9. www.lahistoriadelperu.com
10. H. Lehman. "The Central Andes: Metallurgy without Iron" p 267-334 en: The Coming of the Age of Iron. Ed by T.A. Wertime and J.D. Hukli. New Haven and London Yale University Press. 1980.
11. P. Rivet, H. Arsandaux "La Metallurgie en Amérique pré colombine. Paris Institut d'Éthnologie 1946.
12. American Society for Metals. Metals Handbook. vol 8, 8th ed. 1973 p 267.
13. H. Lechtman. "The Central Andes: Metallurgy without Iron" p 267-334 en: The Coming of the Age of Iron. Ed by T.A. Wertime and J.D. Hukli. New Haven and London Yale University Press. 1980.
14. American Society for Metals. Metals Handbook. vol 8, 8th ed. 1973 p 267.
15. Yongfu Zhu. Kouji Mimura, Jae-Won Lim, Minoru Isshiki and Qing Jiang. "Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350°C to 1050°C". Metallurgical and Materials Transactions A. Vol 37 A April 2006 pp 1231 – 1237.
16. Ibid p 253.
17. N. Birks and G.H. Meier. "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals". Edward Arnold pub 1983.
18. Ibid.

19. Ibid
20. J. D. Verhoven. "Fundamentals of Physical Metallurgy". John Wiley and Sons. 1975.
21. N. Birks. Mechanism of decarburization ISI Pub. 133 1969 pp1-12. 1969
22. C. Wells et al. Trans. AIME, 1950, 188, 553, en la referencia 21
23. D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, M E Read " Diffusion in Copper and Copper Alloys. Part II Copper –Silver and Copper Gold Systems" J. Phys Chem Ref. data, Vol3, No.2, 1974 pp 527-602. Pag.576
24. Smithells Metals Reference Book 7th ed. Ed by E.A. Brandes & G B Brook. Butterworth 1998, p 13-47, table 13.3 Diffusion in Homogeneous alloys.
25. Ibid p 13-18 Table 13.2 Tracer Impurity Diffusion Coefficients
26. <http://diffusion.nims.go.jp>
27. Smithells Metals Reference Book 7th ed. Ed by E.A. Brandes & G B Brook. Butterworth 1998, p 13-71, table 13.4 Chemical Diffusion Coefficient.
28. José Guadalupe Ramírez Vieyra "El dorado por Oxidación El punto de Vista de la Difusión en el Estado Sólido" Tesis de Maestría en Ingeniería. UNAM. México D.F. 2013.
29. www.georgevandervoort.com/metallography-articles/1251-metallographic-procedures-for-precious-metals.html.
30. González Carlos Apuntes de la materia de solidificación.