

## LA DIFUSIÓN EN EL DORADO POR OXIDACIÓN DE UNA ALEACIÓN COBRE-ORO-PLATA

José Ramírez<sup>1\*</sup>, Jorge Carrera<sup>2</sup>, Ma. Eugenia Noguez<sup>1</sup>, Guillermo Salas<sup>1</sup>

1: Profesor, Facultad de Química, UNAM, México, D.F., México

2: Profesor, Facultad de Ingeniería, UNAM, México, D.F., México

\*Contacto: jgrv@unam.mx

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo es validar la aplicación del algoritmo sistematizado en el programa *Multidiflux*, desarrollado para un solo par difusor, para modelar la difusión en estado sólido de los elementos aleantes en una aleación ternaria dorada por oxidación. Para ello, se estudió el comportamiento difusivo, en el estado sólido, de los elementos de una aleación tipo tumbaga americana precolombina (78% Cu-16% Au-6% Ag), sometida al proceso de dorado por oxidación, con lo cual se obtuvieron experimentalmente los perfiles de concentración, usando microscopía electrónica de barrido y análisis de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva. Los coeficientes de interdifusión ternaria, reportados en otra parte, se usaron en el programa *Multidiflux*, con las mismas condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el proceso, para calcular los perfiles de concentración. Al contrastar éstos con los experimentales aquí obtenidos, se observó una muy buena correspondencia.

**Palabras Clave:** *Dorado por Oxidación, Difusión Multicomponente, Interdifusión, Oro, Tumbaga.*

### ABSTRACT

The aim of this work is to validate the application of the algorithm systematized in the *Multidiflux* program, developed for only one diffusion couple, in order to modeling the solid state diffusion of the alloying elements in a oxidation-gilded ternary alloy. For this, the solid state diffusion of the elements present in an American pre-Columbian tumbaga type (78% Cu-16% Au-6% Ag), subjected to the gilding by oxidation process, was studied. Experimental concentration profiles were obtained using scanning electron microscopy and by energy-dispersive X-rays spectroscopy analysis. Ternary interdiffusion coefficients reported elsewhere were used in the program *Multidiflux* for the same experimental conditions in which the process was carried out to calculate the concentration profiles. By contrasting these with the experimental ones obtained here, a very good match was found.

**Keywords:** *Gilding by oxidation, Multicomponent diffusion, Interdiffusion, Gold, Tumbaga*

## 1 INTRODUCCIÓN

Muchas culturas antiguas, en casi todo el mundo, que fabricaron piezas con el oro y sus aleaciones, desarrollaron también procesos de dorado por enriquecimiento superficial. Tal es el caso de los orfebres americanos precolombinos quienes, desde alrededor del año 1500 a.C. y

hasta la conquista europea, utilizaron varias técnicas para este proceso [1], entre ellas el dorado por oxidación.

Varios autores han estudiado esta técnica desde el punto de vista químico y microestructural [2-4], sin tomar en cuenta el proceso difusivo asociado. En este trabajo se estudia la difusión en estado sólido que experimenta una aleación de composición química inicial 78% Cu, 16% Au y 6% Ag (% en peso en este trabajo), fabricada en el laboratorio y sometida a dorado por oxidación, hasta alcanzar una aleación superficial de composición 37% Cu, 48% Au y 15% Ag. Las transformaciones de la muestra fueron observadas utilizando medios ópticos y electrónicos. Finalmente, utilizando los coeficientes de interdifusión ternaria dependientes de la concentración reportados en la literatura [5] (obtenidos concibiendo al sistema como un solo par difusor, sin necesidad de construir dos, como se acostumbra) se simuló los perfiles de concentración finales que deberían de obtenerse de acuerdo a las condiciones en las que se desarrolló el dorado. Con ello, se pretende enriquecer el conocimiento sobre este proceso.

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Fabricación de la aleación**

Utilizando como materias primas Au y Ag comercialmente puros y Cu electrolítico, se fabricó una probeta cúbica de 10 mm de lado por fundición a la cera perdida. La composición química se seleccionó de acuerdo a las reportadas en la literatura para estas aleaciones y al contenido mínimo de oro para realizar el dorado por oxidación: entre 12 [3] y 15% Au [6]. La probeta fue preparada para su observación al microscopio óptico siguiendo los procedimientos metalográficos usuales y utilizando agua regia como reactivo de ataque. Finalmente, mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 5900LV, se realizó un análisis por EDX en dos zonas elegidas al azar para determinar la composición química promedio de la pieza obtenida.

### **2.2 Deformación, recristalización y crecimiento de grano**

Dado que la estructura de solidificación presentó segregación de los componentes, se hizo necesario homogenizar mediante recristalización la probeta, procurando tener granos grandes para favorecer una difusión en el grano, sin que los bordes interfirieran. La probeta se deformó por compresión, a temperatura ambiente, en una máquina universal servohidráulica de ensayos mecánicos, marca MTS, modelo 810. Para evitar la deformación heterogénea producida por la fricción existente entre las placas y la probeta, la compresión se llevó a cabo entre placas de teflón. La rapidez de deformación fue de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y la deformación alcanzada fue de 44%. Luego, la pieza se recristalizó a 850°C (1123 K) por 24 h, tiempo suficiente para el crecimiento de los granos. La probeta se preparó para su observación, tanto al microscopio óptico como al electrónico de barrido, para determinar la homogeneidad y el tamaño de grano. Ya que el agua regia no reveló el límite de grano, se utilizó una mezcla de solución acuosa de NaCN con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reactivo de ataque. Finalmente se llevó a cabo un análisis por EDX para determinar los perfiles de concentración iniciales de los elementos de la aleación, realizándose un barrido lineal desde la superficie dorada hasta 100 μm hacia el centro de la pieza, a intervalos de 1 μm.

### **2.3 Dorado por oxidación**

Siguiendo la literatura [7-8], la probeta se oxidó en una mufla a 700°C (973K), por espacio de

1 h, luego de lo cual se enfrió con agua a temperatura ambiente para detener el proceso de difusión y contabilizar su tiempo efectivo. Varios autores [9-11] han planteado la posibilidad de que las piezas antiguas fueran tratadas con los jugos de las plantas de la familia *oxalis* durante su dorado, así que, para eliminar el óxido de cobre generado, el espécimen se decapó con una solución de ácido oxálico propuesto en la literatura [12]. Luego de repetir por cuatro veces las operaciones anteriores se detectó, a simple vista, una capa dorada.

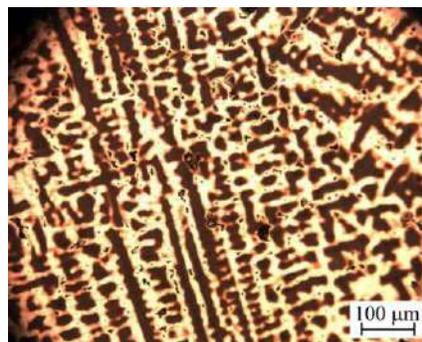
## 2.4 Determinación y simulación de los perfiles de concentración finales

Con el fin de determinar los perfiles de concentración finales de los constituyentes de la aleación, ésta se analizó por análisis por EDX, realizando un barrido lineal sobre una de las caras previamente preparada, con las mismas condiciones en las que se llevó a cabo luego de la recristalización y el crecimiento de grano. Por último, a partir de los coeficientes de interdifusión ternaria reportados en otro trabajo [5], se simularon estos perfiles, utilizando las condiciones de concentración y tiempo en que se llevó a cabo el proceso.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Fabricación de la aleación

La figura 1 exhibe la estructura dendrítica con algo de porosidad, propia de una pieza colada observada al microscopio. El espaciamiento dendrítico secundario promedio resultante fue de 20  $\mu\text{m}$ . El análisis por EDX realizado arrojó los resultados mostrados en la Tabla 1. La composición química obtenida fue muy cercana a la prevista. De acuerdo al diagrama de fases ternario correspondiente a este sistema, luego de la homogenización llevada a cabo en el recocido de recristalización, se logrará obtener una aleación prácticamente monofásica.



**Figura 1.** Estructura dendrítica de la probeta en estado de colada observada al microscopio óptico. El cambio de orientación de las dendritas, indica el límite de grano

### 3.2 Deformación, recristalización y crecimiento de grano

Luego de deformada la pieza se procedió a medir el tamaño de grano. La figura 2 muestra evidencia de recristalización secundaria: granos muy pequeños (de alrededor de 42  $\mu\text{m}$ ) coexistiendo con los grandes (de hasta 653  $\mu\text{m}$ ). La figura 3 muestra los perfiles de concentración

elemental resultantes del análisis por EDX de la muestra. En ella es posible observar la constancia de los contenidos de los tres elementos a lo largo de la dirección mencionada en 2.2.

**Tabla 1.** Composición química promedio de la probeta colada en dos regiones elegidas al azar.

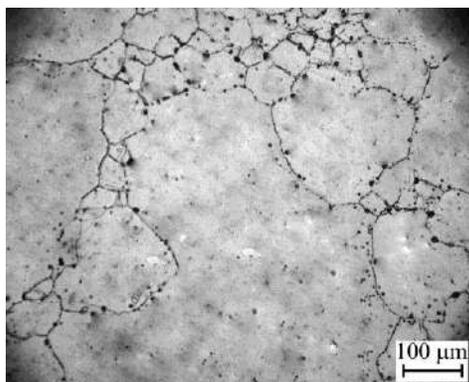
Elemento	Composición química (% en peso)		
	Región 1	Región 2	Promedio
Au	15.88	15.65	15.77 ± 0.12
Ag	5.82	5.92	5.87 ± 0.05
Cu	78.30	78.42	78.36 ± 0.06

### 3.3 Dorado por oxidación

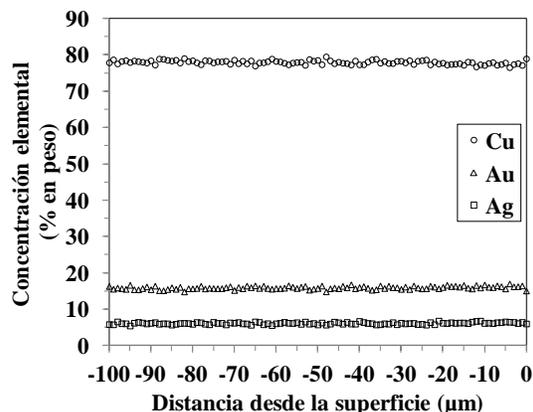
Inmediatamente después de introducir la probeta en la mufla, su color se tornó rojizo, debido a la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



Luego de un tiempo relativamente corto, la superficie de la probeta adquirió un color negro mate, evidencia de la presencia de  $\text{CuO}$  producido por la oxidación directa del cobre, o bien por la del  $\text{Cu}_2\text{O}$  ya formado:



**Figura 2.** Microestructura de la probeta después del recocido de recrystalización y el crecimiento del grano. Se observa la recrystalización secundaria.



**Figura 3.** Perfiles de concentración elemental en la pieza luego del recocido de recrystalización y crecimiento del grano.

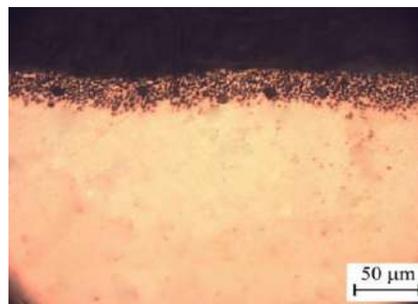
Después de enfriarse rápidamente en agua, la pieza se sumergió en el baño ácido de decapado y se llevó a ebullición suave para eliminar los restos de óxido. El oxalato de sodio resultante ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) es poco soluble en agua, por lo que precipita como cristales grandes blancos (ecuación 4). La solución transparente se volvió de color azul claro y, finalmente, azul-verdosa, indicativo de que el  $\text{CuCl}_2$  formado (ecuación 4) se disocia y los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se solvatan, produciendo el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ecuación 5).



Finalmente, tras repetir el procedimiento de dorado cuatro veces para tener un tiempo total de difusión de 4 h, la probeta mostró una capa de color amarillo mate, rugosa y de espesor variable (figura 4). La figura 5 muestra la imagen observada al microscopio óptico. El espesor máximo medido fue de 44  $\mu\text{m}$ , mientras que el mínimo fue de 23  $\mu\text{m}$ . Un promedio de mediciones del espesor en varias zonas arroja un valor aproximado de 35  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.** Capa dorada obtenida luego de cuatro ciclos de dorado. Se observa la presencia de productos del decapado.



**Figura 5.** Microestructura de la probeta dorada. Se aprecia el espesor variable de la capa, así como abundante porosidad.

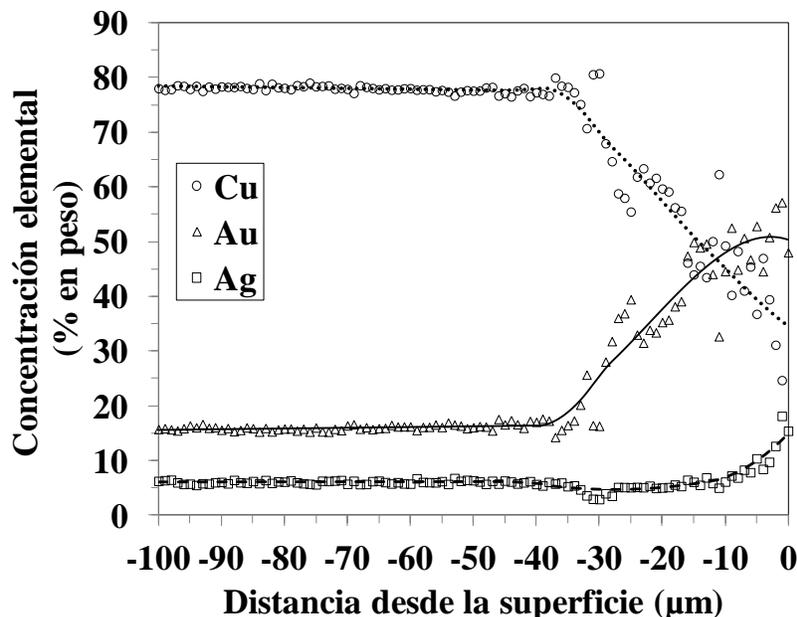
En concordancia con otros trabajos [4, 13] también se observó que la capa enriquecida en oro es bastante porosa, debido a la rápida y abundante pérdida de átomos de cobre cerca de la superficie. Una manera de reducir esta porosidad es su compactación mediante un bruñido, operación que ya realizaban los antiguos orfebres prehispánicos.

### 3.4 Determinación y simulación de los perfiles de concentración finales

Los perfiles de concentración finales se determinaron por medio de un barrido lineal con EDX, igual que en 2.2. Para observar mejor el comportamiento difusivo de cada componente y poder llevar a cabo los cálculos planteados, se ajustó una línea de tendencia realizando regresiones polinómicas de sexto orden, por mínimos cuadrados. Los resultados se muestran en la figura 6.

La curva que representa el contenido de Cu en la zona de difusión va de 77% a 35%, aproximadamente (empobrecimiento), mientras que las curvas para el Au y la Ag van, aproximadamente, de 17 hasta 50% para el primero y desde 5 a 15% para la segunda (ambos se enriquecen).

Por otro lado, se simuló el proceso de difusión desarrollado en la aleación durante el dorado por oxidación para las condiciones en que fue aplicado. Par tal efecto, se utilizaron los datos de los coeficientes de difusión ternarios determinados en otro trabajo [5] y el programa *Multidiflux*, ver. 1.2, desarrollado por Dayananda y Ram-Mohan [14]. Al compararlos gráficamente, los perfiles obtenidos son prácticamente iguales a los encontrados experimentalmente. Comparando punto a punto estos perfiles, se encontró que el error, estimado como la diferencia entre el valor experimental de la concentración y su valor calculado, en porcentaje, fue de 0.26% para el Cu, 3.37% para la Ag y 2.11% para el Au, indicando la validez de los valores de los coeficientes de interdifusión usados.



**Figura 6.** Perfiles de concentración elemental después del dorado por oxidación. El espesor de la capa dorada tiene una profundidad aproximada de 35 μm, desde la superficie.

La experimentación desarrollada muestra que, utilizando una combinación de los procedimientos descritos en la literatura, es posible realizar con relativa facilidad el dorado por oxidación de una aleación ternaria Cu-Au-Ag. Por otro lado, las técnicas electrónicas de análisis (microscopía electrónica de barrido y análisis por EDX), resultan una herramienta pertinente para el estudio de este proceso.

#### 4 CONCLUSIONES

Una vez obtenidos los coeficientes de interdifusión, el programa computacional *Multidiflux* permite modelar de manera adecuada la difusión en estado sólido llevada a cabo en este proceso de dorado, con errores relativamente bajos, menores al 5%.

#### 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al I.Q. Ivan Puente Lee por su invaluable colaboración en la realización del trabajo por microscopía electrónica de barrido y los análisis por EDX.

#### 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bray, W., "Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy". En La Niece, S. & Craddock P. (Eds.), Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments, Berwick upon Tweed, Butterworth-Heinemann, 1993.
2. Bergsøe, P., "The gilding process and the metallurgy of copper and lead among the pre-Columbian indians, Ingeniørvidenskabelige Skrifter, A46, Copenhagen, 1938.
3. Lechtman, H., "Pre-Columbian surface metallurgy", Scientific American, 250, 6, 56-63, 1984.

4. Meeks, N, “Pre-Hispanic goldwork in the British Museum: some recent technological studies”, *Boletín Museo del Oro*, 44-45, 107-138, 1998.
5. Ramírez, J., “El dorado por oxidación, el punto de vista de la difusión en el estado sólido”, Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Mayo, 2013.
6. Jacobson, D. “Corinthian bronze and the gold of the alchemists”, *Gold Bulletin*, 33, 2, 60-66, 2000.
7. Jacobson, D. y McKenzie, J. “Transmutation of base metals into gold: a solution to the essential mystery of alchemy”, *Interdisciplinary Science Reviews*, 17, 4, 326-331, 1992.
8. Ruvalcaba-Sil, J., Torres, L., Franco, F. y Ortíz, E. “Superficies enriquecidas de objetos en oro. ¿Dorado por depleción o corrosión superficial? Estudio de corrosión y oxidación en aleaciones de oro”, en Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, CSIC, 41-47, 2004.
9. Root, W. “Pre-Columbian metalwork of Colombia and its neighbors”. En Samuel K. Lethrop and others (Eds.), *Essays in Pre-Colombian Art and Archaeology*. Cambridge, Harvard University Press, 242-257, 1961.
10. Lewton-Brain, C. “Some Notes on Depletion Gilding”, [Online], marzo de 2012, <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>.
11. Rovira, S. “Un fragmento de placa dorada precolombina procedente de Ecuador: estudio analítico”. En Perea, A., Montero, I., García-Vuelta, O. (Eds.), *Tecnología del oro antiguo: Europa y América*. Madrid, CSIC, 83-90, 2004.
12. Rauscher, G. “Vergoldungsmethoden vorspanischer Indianerkulturen im nordwestlichen Südamerika“, *Metall*, 50, 3, 174-178, 1996.
13. Yi, D., Kim, Young-Ju, K., Erlebacher, J. “Nanoporous Gold Leaf: Ancient Technology / Advanced Material”, *Advanced Materials*, 16, 21, 1897–1900, 2004.
14. Dayananda, M. y Ram-Mohan, L. “*Multidiflux*, Version 1.2. A computational environment for the analysis of Multi-component Diffusion in Single Phase Diffusion Couples for Interdiffusion Fluxes and Interdiffusion Coefficients and Diffusion Paths”, [Online], junio de 2011, <https://engineering.purdue.edu/MSE/Research/MultiDiFlux/index.html>.