

Tiempo y envejecimiento de los materiales

Manuel Elices Calafat

Publicado en

INVESTIGACION
de
CIENCIA

Número 314 - Noviembre 2002

Tiempo y envejecimiento de los materiales

Manuel Elices Calafat

Tiempo y envejecimiento de los materiales

El tiempo deja su huella en los materiales que, como los seres vivos, envejecen. Unos se dejan llevar hacia un reposo equilibrado mientras que otros, los materiales biológicos, luchan por mantener su juventud

Manuel Elices Calafat

Se dice que el sonido de las campanas mejora con el tiempo, pero el bronce es un material que apenas envejece. Desde la más remota antigüedad, los chinos atribuían poderes mágicos al sonido de las campanas y las usaban en sus caballos y carrozas para asustar a los demonios. El misterioso sonido de las campanas siempre ha estado envuelto en un fuerte simbolismo y el paso del tiempo no le podía ser ajeno. Sabemos que los materiales envejecen y que con el paso del tiempo algunas propiedades mejoran y otras no. Hay materiales de vida efímera y otros, como los diamantes, son —casi— para la eternidad.

De todo ello se hablará en esta breve incursión por un tema tan apasionante y veremos que el tiempo deja su huella en los materiales de muchas formas. Comentaremos, en primer lugar, cómo algunos materiales con la ayuda del tiempo y sus aliados —la temperatura y la tensión— buscan el equilibrio que perdieron. Después entrarán en escena agentes externos —como el oxígeno, el agua o la radiación— que, en cooperación con el tiempo, pueden acelerar el envejecimiento

y la muerte de los materiales. Por último, consideraremos materiales vivos —que luchan contra el tiempo y los agentes externos para conservar su juventud—, porque pueden proporcionar ideas para el diseño de la nueva generación de materiales inteligentes.

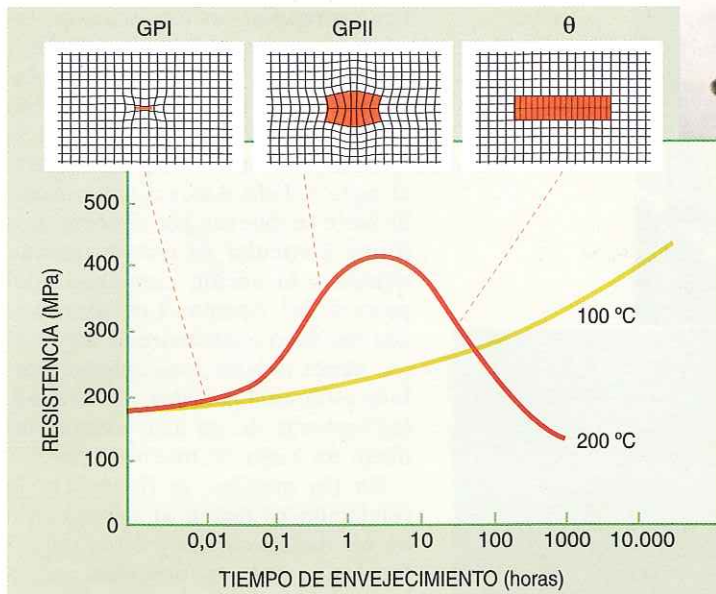
En busca del equilibrio perdido

En 1906, Alfred Wilm, director del departamento de metalurgia de un instituto de investigación en los alrededores de Berlín, buscaba un material dúctil y menos pesado que el latón para fabricar vainas de municiones. Experimentaba con aluminio, metal que sólo se utilizaba en joyería, cubertería y en aplicaciones que no requerían gran resistencia mecánica. Ensayaba aleaciones de aluminio y estimaba su dureza presionando sobre ellas una bola de acero y midiendo la huella que dejaba. Al probar una aleación con pequeñas cantidades de cobre y magnesio, observó que la huella era demasiado profunda para que el material fuera de alguna utilidad. Dos días más tarde, quizás en un exceso de celo, Wilm y su ayudante repitieron el ensayo y se sorprendieron al comprobar que la huella era menor: la aleación había endurecido. El endurecimiento continuó durante algunos días más hasta triplicar el valor inicial. Wilm había descubierto el *endurecimiento por envejecimiento*.

El descubrimiento mostraba que los metales, una vez solidificados, no son materiales inertes; cambian y envejecen con el tiempo. Más aún, daba la impresión de que según la alimentación —el tipo y cantidad de aleantes— el envejecimiento podía ser mejor o peor.

El autor

MANUEL ELICES CALAFAT, catedrático de ciencia de materiales, dirige el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid. Presidente de instituciones europeas sobre ciencia de los materiales, Elices es miembro de la Real Academia de Ciencias y de la Academia de Ingeniería.



En 1909, la aleación descubierta por Wilm —llamada *Duralumin*— se comercializó. En 1910 ya se fabricaron 13 toneladas y diez de ellas se vendieron a la compañía inglesa Vickers, que las utilizó para construir el dirigible *Mayfly*. Un desgraciado accidente lo partió en dos cuando lo trasladaban desde el taller al hangar. Aunque la causa de la rotura se debió a un fallo humano, los ingleses consideraron que el Duralumin alemán no era un material fiable y no hicieron más pedidos.

El gobierno alemán, por el contrario, decidió apoyar estas aleaciones que envejecían y en 1914 las recomendó para fabricar zeplines para la marina germana. Se construyeron 97 dirigibles y se utilizaron 9 toneladas de Duralumin para los modelos mayores. El aumento de la resistencia de las aleaciones de aluminio debido al envejecimiento permitió la construcción de aviones y contribuyó, de forma decisiva, al desarrollo de la industria aeronáutica.

La justificación del endurecimiento con el paso del tiempo —también llamado endurecimiento por precipitación— tuvo que esperar algunos años, hasta que se dispuso de las técnicas adecuadas —microscopía electrónica y difracción con rayos X— para observar y cuantificar distintos aspectos del fenómeno.

En los metales, la deformación plástica —y, en cierto modo, la ductilidad— se debe, principalmente, al

1. EL ENVEJECIMIENTO DEL ALUMINIO contribuyó decisivamente al desarrollo de la industria aeronáutica. En la figura se muestra la variación de la resistencia del aluminio cuando se envejece a 200 °C y a 100 °C. La distorsión de la red cristalina y los precipitados dificultan el movimiento de las dislocaciones.

movimiento de las dislocaciones. La introducción de obstáculos al desplazamiento de las dislocaciones reduce la deformación plástica y puede favorecer el endurecimiento y aumentar la resistencia.

El endurecimiento con el tiempo en la aleación de aluminio —4 % en peso de cobre y pequeñas cantidades de magnesio, silicio y manganeso— halla su justificación, a grandes rasgos, en el carácter de la aleación, que, en estado líquido, es una solución de cobre sobresaturada. Al enfriarla —al solidificar— el exceso de cobre forma precipitados metastables, de cuya estructura y composición dependen las propiedades mecánicas de la aleación. Por este motivo las aleaciones se tratan térmicamente durante un cierto tiempo para conseguir el tipo de precipitado deseado, proceso conocido como *envejecimiento artificial* o *maduración*.

Temperatura

¿Cómo varía la resistencia con la duración en un tratamiento, típico, a 200 °C? (véase figura 1). Cuando la solución se ha enfriado rápidamente hasta temperatura ambiente, el exceso de cobre precipita en forma de pequeños dis-

cos —alrededor de 10 nanómetros (10 millonésimas de milímetro) de diámetro y 0,1 nm de espesor, llamados zonas de Guinier-Preston (GP.I) en honor de sus descubridores. Estos precipitados son coherentes con la matriz. Ahora bien, puesto que el tamaño de los átomos de aluminio difiere del de los átomos de cobre, la red cristalina queda distorsionada, lo que dificulta el movimiento de las dislocaciones, produciendo un endurecimiento del material. Si se mantiene la aleación más tiempo a esta temperatura las GP.I crecen —los tamaños pueden ser del orden de 150 nm de diámetro y 15 nm de espesor— y se transforman en GP.II (o fases θ''). Estas estructuras impiden todavía más el movimiento de las dislocaciones y, por consiguiente, aumentan la resistencia.

Un posterior envejecimiento provoca la transformación en una nueva fase —llamada fase θ' — responsable de la resistencia máxima. Si se mantiene la aleación más tiempo a estas temperaturas, pasaremos a la fase estable —fase θ —, que ya no es coherente con la matriz, la distorsiona menos y no impide tan eficazmente el movimiento de las dislocaciones. Además, durante el envejecimiento el número de obs-



2. EL ALARGAMIENTO, por fluencia, de los cables que sostienen un puente atirantado (*figura superior*) o las pérdidas de tensión, por relajación, en las armaduras de un puente de hormigón pretensado (*figura inferior y detalle de los anclajes*), son dos formas de envejecimiento favorecido por solicitaciones mecánicas.

táculos ha disminuido porque se han agrupado en partículas mayores. Todo ello hace que la aleación pierda resistencia. Se dice que ha *sobre-envejecido*. Esta transformación no sucede a temperaturas por debajo de 100 °C; por esa razón, en el *envejecimiento natural*, a temperatura ambiente, sólo se produce un aumento de la resistencia con el paso del tiempo.

El endurecimiento por envejecimiento es un fenómeno frecuente en los materiales con componentes metastables, que no están en equilibrio, y se aprovecha para diseñar materiales con propiedades nuevas. Las aleaciones de aluminio que endurecen por envejecimiento sólo pueden

utilizarse a temperaturas moderadas. Para superar este inconveniente se han desarrollado las superaleaciones —basadas en el mismo fenómeno, pero con níquel en vez de aluminio— que permiten alcanzar 1000 °C sin que sobre-envejeczan.

Tensión mecánica

No sólo la temperatura acelera el paso del tiempo. La tensión mecánica favorece también el envejecimiento. Los materiales envejecen por *fatiga* cuando se someten a una tensión mecánica alternativa. También, si la temperatura es suficientemente elevada, *fluyen* cuando la tensión mecánica es cons-

tante o *relajan* sus tensiones si permanece constante la deformación.

En el lento y majestuoso desplazamiento de los glaciares se nos ofrece otro ejemplo de la influencia del tiempo en un material abundante: el agua helada. Las enormes masas de hielo se mueven por *fluencia*, una forma particular de envejecimiento debida a la acción combinada del peso y del tiempo. Los glaciares son una fuente que nutre de icebergs los mares polares; sus colores también están relacionados con la edad: los icebergs de un azul intenso indican un hielo de muchos años.

En los metales, la fluencia y la relajación se deben al movimiento de las dislocaciones y otras imperfecciones que, favorecidas por la temperatura y las tensiones, buscan con el paso del tiempo posiciones de equilibrio más estables. Los ingenieros tienen en cuenta estos fenómenos y tratan de utilizar los materiales a temperaturas y sollicitaciones mecánicas suficientemente bajas para que este tipo de envejecimiento no se manifieste durante la vida prevista de la estructura. Así, el alargamiento —por fluencia— de los cables que sostienen un puente colgante o las pérdidas de tensión —por relajación— en las armaduras de un puente de hormigón pretensado están controlados para que permanezcan dentro de unos márgenes de seguridad.

Durante la fabricación de los cables de acero, al final del trefilado, se les somete a un proceso de envejecimiento artificial —en realidad debería llamarse envejecimiento prematuro— mediante un tratamiento termomecánico. El objetivo es acelerar el efecto del tiempo. Así, cuando se instalan, ya han apaciguado sus ímpetus juveniles —fluyen o relajan poco—, apenas se deforman y pierden poca tensión. Después del trefilado, a veces, se lleva al alambre a un viaje por el tiempo en forma de una serie de doblados alternativos —práctica conocida como “pasar por el purgatorio”— con objeto de enderezarlo antes de envejecerlo; se trata de un purgatorio en vida.

Quando no es posible trabajar a bajas temperaturas y deben evitarse deformaciones excesivas por fluencia, se recurre a diseñar materiales

que apenas padezcan ese envejecimiento. Los álabes de los turbo-reactores —que operan a temperaturas muy elevadas (1300 °C o más)— nos ofrecen un buen ejemplo. Las superaleaciones constituyen un estupendo material de partida porque contienen muchos obstáculos —en forma de átomos en solución sólida y precipitados— que dificultan el movimiento de las dislocaciones que van en busca del equilibrio.

Hasta 850 °C este tipo de fluencia, debido al movimiento de las dislocaciones, se puede controlar. Pero a temperaturas mayores se activan otros mecanismos de fluencia que dependen de las fronteras de los granos cristalinos. Para obviar el problema y aumentar, un poco más, la temperatura de trabajo se opta por fabricar álabes monocristalinos —sin fronteras de grano— o con cristales muy alargados, con las fronteras de grano paralelas a la dirección de la tensión que van a soportar. Todas estas estrategias han permitido que las superaleaciones puedan subsistir más tiempo, sin envejecer, llevando una vida muy intensa.

Envejecimiento en estado puro

Hay materiales que envejecen con independencia de la temperatura, de las tensiones o de otras acciones físicas que provengan del exterior. Son materiales que envejecen —por decirlo de alguna manera— en estado puro. Envejecen tan bien, que los utilizamos como cronómetros para medir el tiempo y para conocer la edad de otros materiales. Hablamos de los materiales *radiactivos*.

La mayoría de los núcleos atómicos son inestables; abandonan de forma espontánea su estado para pasar a otra configuración de menor energía, de mayor equilibrio. Se llama *actividad radiactiva* de un material al número de desintegraciones que se efectúan por unidad de tiempo; dicha actividad es proporcional al número de núcleos existentes en cada instante. Si se conoce esta constante de proporcionalidad, si puede estimarse la cantidad inicial de núcleos y si se sabe medir el número de núcleos actuales, entonces, con esos tres datos,

se puede calcular el tiempo que ha transcurrido o, dicho en otras palabras, la edad del material.

Se conocen tres cadenas radiactivas naturales, encabezadas por isótopos del uranio y el torio: ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th . Con el paso del tiempo, estos elementos se van transformando en otros por radiación y las tres cadenas terminan, respectivamente, en los isótopos estables del plomo ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb . Otros núcleos radiactivos naturales, como el ^{14}C , el ^{40}K y el ^{147}Sm , no forman parte de ninguna serie.

El envejecimiento de algunos materiales radiactivos nos permite fechar la edad de otros. A partir de la desintegración del ^{234}U en ^{230}Th (productos intermedios de la serie del ^{238}U), por ejemplo, se han datado sedimentos marinos, corales, conchas de moluscos o huesos. Las técnicas basadas en el ^{14}C han suministrado valiosas informaciones a los arqueólogos y han permitido conocer, con más precisión, el momento en que nuestros antepasados del Magdaleniense dibujaron los espléndidos bisontes de la Cueva de Altamira. El transcurso del tiempo en los materiales radiactivos ofrece oportunidades insospechadas para acreditar obras de arte, por citar un botón de muestra. En los restos de las tres cadenas radiactivas mencionadas se

apoyó la certificación de autenticidad de un cuadro de Rubens.

La composición isotópica de muchos elementos que se encuentran en la naturaleza es estable. En otras palabras, el porcentaje entre dos isótopos de un elemento es el mismo, se extraiga el elemento en cuestión de una mina australiana o de una europea. Gracias a las excepciones detectadas se ha podido conocer el origen geográfico de estos elementos.

El plomo nos ofrece una de tales excepciones. Su composición isotópica varía de un lugar a otro, dependiendo de la edad geológica y del origen geoquímico. Se trata de un elemento con cuatro isótopos estables — ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb —; los tres últimos, como ya se ha indicado, son los productos finales de series radiactivas que empezaron con el uranio y el torio. Puesto que cada yacimiento de plomo tiene una historia distinta —dependiendo de la época en que se formó y de cuál fue la composición inicial de plomo, uranio y torio— se han descubierto diferentes composiciones isotópicas del plomo en los distintos yacimientos. Las diferencias en la composición isotópica se caracterizan mediante tres números — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ —, específicos para cada yacimiento. A veces, para facilitar



3. EL ENVEJECIMIENTO del ^{14}C nos ha permitido fechar el gran techo de los bisontes policromos en la cueva de Altamira. Un grupo de cazadores recolectores se instalaron en ella, hace 14.500 años, y nos legaron una maravilla del arte cuaternario.

el manejo de estos tres números se utiliza un algoritmo con ellos y se obtiene el llamado *índice de relación isotópica*. Aunque es posible que por este procedimiento varios yacimientos tengan el mismo índice, no resulta muy probable que esto suceda y se simplifica bastante la comparación de los resultados al usar un solo número en vez de tres.

La procedencia del pigmento blanco más empleado en la pintura —el albayalde— nos ilustra el interés de la aplicación del índice isotópico del plomo. El albayalde es un carbonato de plomo muy apreciado por su color blanco y capacidad de cubrición; los pintores lo han incorporado a su paleta desde hace más de mil años. Durante el período que va desde 1600 hasta 1800, prácticamente todo el albayalde consumido en Europa provenía de unas minas inglesas y, por lo tanto, tenía un índice isotópico muy bien definido (entre 18,20 y 18,42).

El famoso cuadro "La familia Gerbier", pintado por Rubens, está formado por una gran tela rectangular central a la que se han añadido bandas laterales cosidas. Durante algún tiempo se tuvieron dudas sobre la autenticidad de las pinturas laterales, pero el análisis isotópico del plomo del albayalde las ha disipado. Los 14 análisis, procedentes de muestras de las distintas partes del lienzo, han proporcionado el mismo índice isotópico que corresponde al "período inglés" del albayalde.

Todos los ejemplos comentados se refieren a materiales que envejecen en condiciones que podríamos llamar asépticas. Exceptuando los materiales radiactivos, sólo hemos permitido que la temperatura y la tensión —elementos casi ubicuos en el entorno de los materiales— se confabulen con el tiempo. El envejecimiento es siempre un viaje hacia el equilibrio perdido, a veces en el mismo instante del nacimiento.

Velocidad de envejecimiento

La duración de este viaje varía mucho de un material a otro, desde tiempos inimaginablemente cortos para algunos materiales radiactivos hasta eones para los diamantes. Pero, ¿es verdad que los diamantes son para la eternidad? Se

sabe que el diamante es un cristal de carbono y que la estructura estable de los cristales de carbono a la temperatura ambiente y presión atmosférica no es la del diamante, sino la del grafito. Entonces, ¿por qué no se han transformado en grafito —por qué no han envejecido— todavía todos los diamantes?

No se produce inmediatamente dicho cambio porque se requiere una energía de activación. Si calentáramos los diamantes a 2000 °C, se transformarían muy pronto en grafito. Los diamantes, en condiciones ambientales, son cristales congelados. Aunque no se conocen bien los detalles de la generación de los diamantes en el interior de la Tierra, se supone que se forman a temperaturas por encima de 1500 °C y presiones superiores a 6000 MPa, condiciones que se dan a más de 200 km de profundidad. En algún momento los diamantes han sido transportados a la superficie con las rocas volcánicas, y esta ascensión debió ser muy rápida, en pocas horas o quizás en menos tiempo. Así se evitó que llegaran al equilibrio con el entorno y que se convirtieran en grafito.

La observación geológica corrobora la teoría. Se han descubierto depósitos muy ricos de lo que podrían haber sido diamantes, pero que, en la actualidad, sólo son masas de grafito porque tardaron demasiado en surgir. La edad de los diamantes que han sobrevivido a este viaje infernal se puede estimar a partir de las inclusiones que contienen. Estas inclusiones, al quedar aisladas dentro de los diamantes, pueden datarse mediante técnicas radiactivas. Los valores obtenidos nos revelan una extraordinaria longevidad: se han medido edades que van desde los 100 millones de años hasta los 3000 millones de años.

Estas gemas han permanecido guardadas en las rocas volcánicas que han aflorado y se han enfriado en la superficie de la Tierra. Tras millones de años, el viento y las inclemencias del tiempo, lentamente, grano a grano, han erosionado las rocas y, de vez en cuando, han liberado pequeñas y duras joyas que el agua ha arrastrado hasta el cauce de un río o las orillas de una lejana playa.

Los ejemplos aducidos nos han servido para ilustrar el envejeci-

miento de materiales en ambientes que se pueden considerar inertes. Pero el envejecimiento puede acelerarse si cooperan con el tiempo otros agentes agresivos.

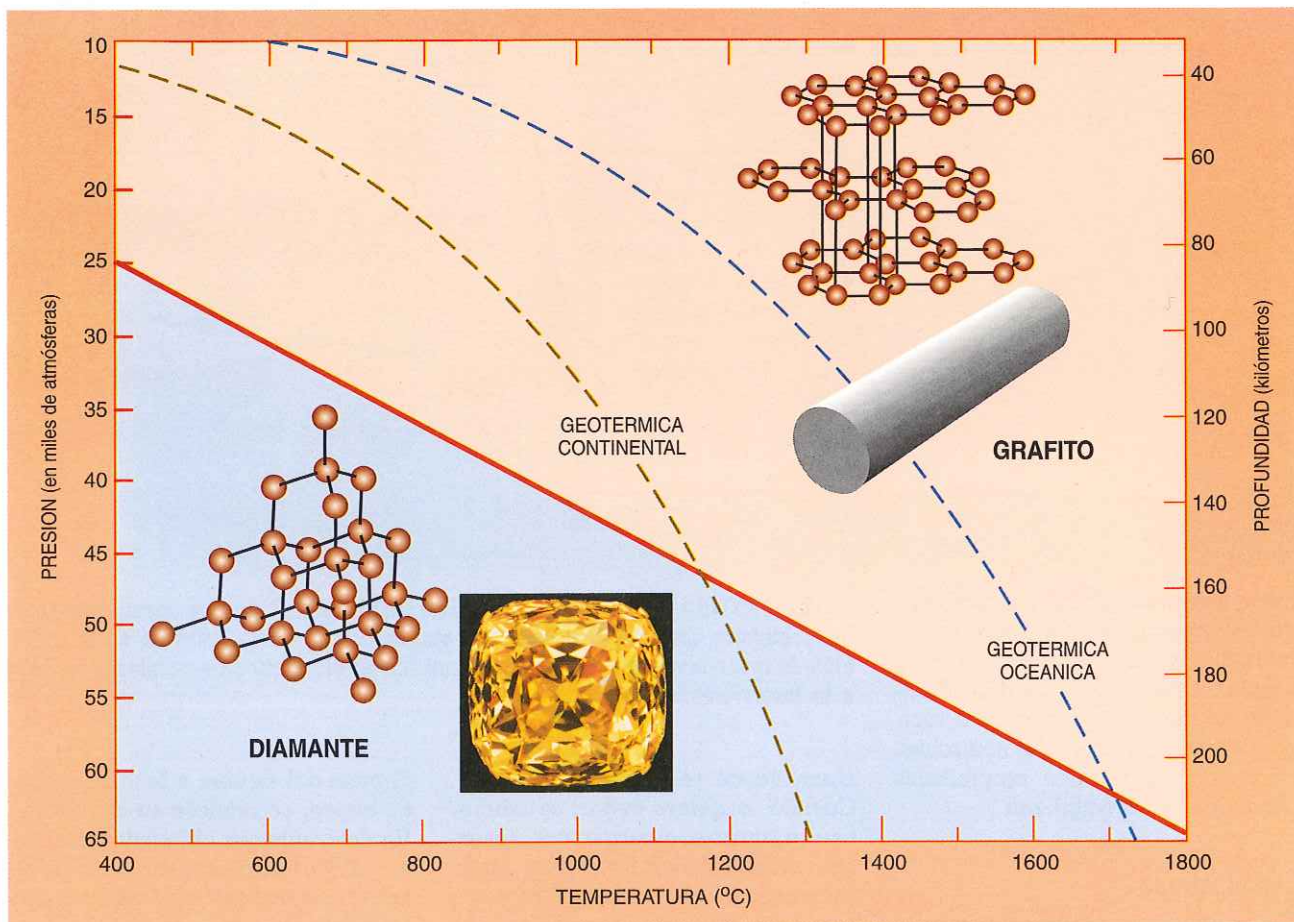
Las amenazas del exterior

Las obras de arte de porcelana acostumbra alcanzar precios muy elevados en las subastas. A nadie debe extrañar que los falsificadores se esmeren en plagiarlas. Aunque los anticuarios avezados conocen bien los estilos y los esmaltes, los imitadores los engañan de vez en cuando. Por este motivo es cada vez más frecuente que las obras de arte de porcelana vayan acompañadas de un certificado de su edad. El paso del tiempo —la edad— en los materiales cerámicos se puede conocer a causa de una agresión que proviene del exterior —la radiación ionizante— mediante la técnica de la *termoluminiscencia*.

La datación mediante termoluminiscencia es, en esencia, una medida de la radiación a la que se ha expuesto el material cerámico desde que fue cocido. Cuando este material se calienta hasta 500 °C emite una luz débil, aunque mensurable. Si se vuelve a calentar, el material sólo emite la radiación de cuerpo negro o de incandescencia. La luz extra emitida en el primer calentamiento es la termoluminiscencia. Esta luz procede de minerales de la cerámica sometidos a un flujo débil de radiación nuclear originada por impurezas radiactivas: potasio 40, torio y uranio. Se trata de isótopos radiactivos de vida media muy larga, de más de mil millones de años.

Durante el horneado se elimina la termoluminiscencia que habían adquirido los minerales a lo largo del tiempo geológico. Viene a ser como si se pusiera el reloj del material cerámico a cero. Por consiguiente, si además de la termoluminiscencia se mide la sensibilidad del material para adquirir termoluminiscencia (mediante una fuente calibrada de isótopos radiactivos) y la cantidad de radiactividad presente, se puede, en principio, descubrir la edad de la cerámica.

En la práctica, sin embargo, la datación por termoluminiscencia re-



4. DIAGRAMA PRESION-TEMPERATURA para las regiones estables del diamante y del grafito. Las dos curvas representan, de forma aproximada, la variación de la temperatura con la profundidad en el interior de la Tierra; los valores para regiones continentales difieren de los oceánicos. Se cree que los diamantes se forman por debajo de los 200 kilómetros, donde las presiones son del orden de 60.000 atmósferas y las temperaturas alrededor de 1500 °C.

viste cierta complejidad. Además, los falsificadores conocen esta técnica y tratan de engañar fabricando objetos con trozos auténticos de cerámica, donde suponen que se van a tomar las muestras (sólo décimas de gramo). Recientemente se descubrió una falsificación de un caballo de porcelana, atribuido a la dinastía Tang (618-907 d.C.). Las primeras medidas hechas en la peana del caballo mostraron la antigüedad adecuada, pero posteriores dataciones en el pescuezo y la cola del équido indicaron una porcelana más moderna. La falsificación se había hecho utilizando trozos de porcelana auténtica. Otras veces, los falsificadores tratan de burlar el test de la termoluminiscencia irradiando la cerámica, con lo que consiguen un envejecimiento acelerado.

Más antiguos que la cerámica

La cerámica apareció hace menos de 10.000 años. Ha sido en materiales más antiguos, del Paleolítico, donde la termoluminis-

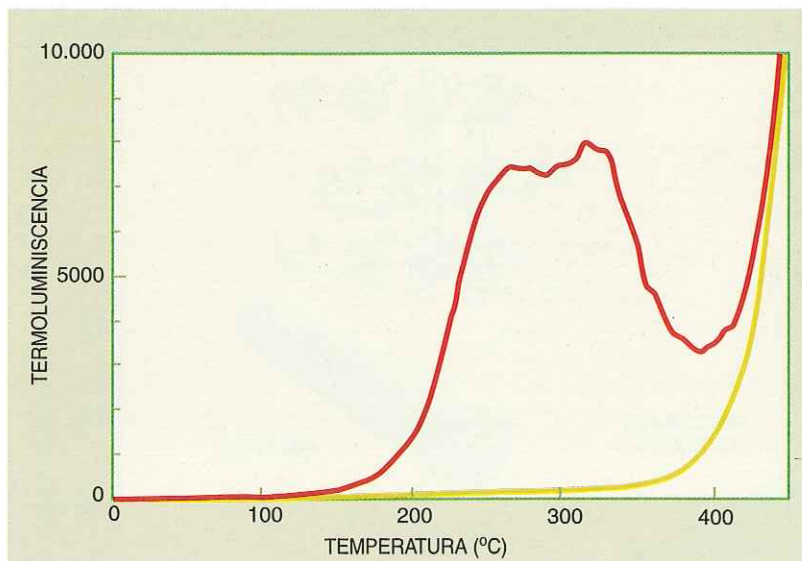
cencia ha hecho sus contribuciones más interesantes. (Las dataciones con ^{14}C a duras penas alcanzan 40.000 años.)

Gracias a la termoluminiscencia podemos fechar también la edad de útiles de sílex, de ciertas piedras, estalactitas, estalagmitas y sedimentos. Hachas, puntas de flecha, raspadores y otros artefactos de sílex se calentaron accidentalmente o a propósito para “mejorar” sus propiedades. Ahí reside la clave para el técnico que debe fecharlos. Una forma de cocinar —en las culturas que no conocían la cerámica— consistía en mezclar los alimentos con piedras calientes. Con frecuencia, estas piedras no tenían un uso continuado porque se cuarteaban al enfriarse. En los lugares donde se aplicaba esta práctica abundan las

piedras que pusieron su reloj a cero cuando las calentaron.

En las estalagmitas y estalactitas, en algunos sedimentos marinos y lacustres, loess, dunas de arena o en el polvo incorporado en el hielo de algunos glaciares, la termoluminiscencia es despreciable cuando empiezan a formarse; en estos materiales la medida de la termoluminiscencia sirve para conocer el tiempo transcurrido desde que se gestaron.

El paso del tiempo en los objetos sometidos a radiación produce efectos distintos según el tipo de material; se ha visto que en algunas cerámicas cristalinas la radiación aumenta su capacidad de luminiscencia y no parece mermar sus propiedades mecánicas; diríase que apenas envejecen. Los materiales metálicos no ex-



hiben luminiscencia; tampoco parece que envejezcan cuando soportan las radiaciones que podríamos llamar usuales. Otra cosa es cuando se utilizan en reactores nucleares o reciben un flujo intenso de neutrones, en cuyo caso pierden propiedades mecánicas y se fragilizan.

Los plásticos

Los polímeros orgánicos, más delicados, experimentan con la radiación solar una aceleración de su proceso de envejecimiento que se manifiesta, entre otras cosas, en la decoloración superficial —los transparentes, amarillean— y en una progresiva fragilización.

La causa del envejecimiento por radiación solar en los plásticos se debe a que la radiación puede romper enlaces químicos. La región del ultravioleta —que es más energética que la visible o la del infrarrojo— es la más perniciosa. La rotura de los enlaces origina radicales libres que pueden combinarse con el oxígeno, por ejemplo, o formar reticulaciones entre moléculas adyacentes. En la industria se aprovecha el efecto reticulante de las radiaciones para rigidizar plásticos blandos; en la fabricación de circuitos impresos se emplean polímeros fotosensibles que, al reticular, se insolubilizan y fijan al sustrato, protegiéndole del ataque químico cuando se efectúa el grabado del circuito.

El envejecimiento de los plásticos es un fenómeno ambivalente.

5. LUZ EMITIDA AL CALENTAR UN MATERIAL CERAMICO. La curva roja es la luz producida durante el primer calentamiento. La curva amarilla es la radiación de incandescencia. La luz extra emitida en el primer calentamiento se debe a la termoluminiscencia.

Unas veces se desea y otras no. Cuando se quiere evitar, se añaden pigmentos o cargas que absorban las radiaciones. Cuando se quiere fomentar, se incorporan aditivos que catalizan la fotodegradación. Los problemas que generan los residuos han potenciado la aparición en el mercado de materiales plásticos más fácilmente degradables.

Oxígeno contra el envejecimiento

Hay en Nueva Delhi una columna de hierro que se ha hecho famosa porque desafía, para asombro de metalúrgicos y arqueólogos, el paso del tiempo. Desde hace más de 1600 años se yergue, al aire libre, sin apenas señales de corrosión. Se trata de una auténtica rareza, porque el hierro a la intemperie y con el paso del tiempo acaba oxidándose. Pocas obras de los primeros artesanos herreros han sobrevivido hasta nuestros días; una de las más antiguas es una espada encontrada en la tumba de Tutankamón, un faraón de la XVIII dinastía (alrededor de 1350 a.C.).

Casi todas las menas del hierro son óxidos. La extracción del metal se basa en separarlo del oxígeno, por el que tiene una gran afinidad. El hierro, en presencia de oxígeno, tiende a recombinarse con él y con

el paso del tiempo a formar óxidos de hierro, cerrándose su ciclo vital. En determinadas circunstancias, estos óxidos son compactos e impiden que la corrosión avance. Es muy probable que ésta sea la causa que retrase la oxidación de la columna de Nueva Delhi, donde se ha detectado una delgada película protectora de óxido, entre 50 y 500 milésimas de milímetro de espesor. Este mismo proceso —la aparición de una delgada capa de óxido protector— impide la corrosión del aluminio.

El oxígeno es un agente externo que acelera el envejecimiento de muchos materiales. El agua es otro. No obstante, se han encontrado barcos hundidos en el mar bastante bien conservados después de varios siglos. El mar ha sido la principal ruta de comunicación entre los continentes hasta el siglo XX, por cuya razón los pecios se han convertido en una valiosa fuente de información histórica; el barco y su contenido nos transportan al pasado y nos muestran cómo eran y cómo se utilizaban los materiales.

Resulta interesante observar que los materiales rescatados del fondo del mar suelen envejecer con mucha rapidez, debido a la oxidación y a otras reacciones químicas. Es frecuente que al recuperar bolas de cañón

—hechas de fundición, una aleación de hierro con alto contenido en carbono— se agrietan y desmoronan en pocas horas. A veces las reacciones que provoca la oxidación proceden con tal rapidez, que las bolas se calientan y, en algunos casos, se cuartejan de forma explosiva.

Las rocas más antiguas que conocemos y muchos fósiles —donde parece que el tiempo se ha detenido— son materiales ricos en oxígeno. Todo parece indicar que los materiales ricos en oxígeno —los que lo incorporaron de forma estable desde su nacimiento— están destinados a tener una vida prolongada.

A lo largo de los años sesenta y setenta —decenios en que se desarrollaron las técnicas de datación basadas en la radiactividad— se manifestó un vivo interés por encontrar las rocas más antiguas de la Tierra. En ellas se fiaba para conocer las primeras etapas de nuestro planeta. En 1971 se descubrió en Isua, Groenlandia, un yacimiento de rocas sedimentarias de 3750 millones de años de antigüedad. Hay otro similar (3500 millones de años) en Barberon, África del Sur. Son areniscas ricas en cuarzo y granito (materiales oxigenados y durables); algunas muestran trazas de mareas, lo que indica que en aquellos tiempos ya existía la Luna, y hasta es posible que puedan corroborar que los días duraban entonces diez horas. Es más, estas areniscas se formaron muy probablemente a partir de la erosión de rocas continentales. ¿Un testimonio de los continentes primitivos?

Fosilización

La existencia de fósiles es una maravilla geológica. Al morir, un organismo se descompone rápidamente. Pero, a veces, una serie de acontecimientos hacen que su forma perdure en un fósil. En el proceso de fosilización se sustituyen por minerales los compuestos orgánicos; frecuentemente por carbonato cálcico, sílice y fosfato cálcico (todos ellos materiales oxigenados y durables). Los científicos dedicaron, ya en el siglo XIX, un encomiable esfuerzo a la recolección y clasificación de fósiles. Pronto se dieron cuenta de que muchas formas de vida

—mostradas en los fósiles— no existían en la actualidad, si bien hallaron una continuidad de rasgos a lo largo del tiempo (geológico), que se convirtió en el aval más sólido de la teoría de la evolución.

Las formas de los organismos más antiguos —alrededor de 2000 millones de años y parecidos a las bacterias— nos han llegado gracias a fósiles silíceos, un material oxigenado por el que, al parecer, no pasa el tiempo. Los fósiles más antiguos de organismos *multicelulares* se encontraron a mediados del siglo XX en rocas de finales del Precámbrico —alrededor de 600 millones de años—, pertenecientes a la fauna de Ediacara (los primeros se descubrieron en Ediacara Hills, Australia). Eran animales marinos —parecidos a medusas, corales y anélidos— cuyas formas blandas se han conservado al enterrarse en arena fina. La longevidad de los materiales con los que se han producido los fósiles nos permite estudiar el legado de nuestros precursores.

Materiales artificiales

El hormigón es otro material oxigenado y, por lo tanto, previsiblemente duradero. Conviene citarlo, aunque sea brevemente, porque se trata de un material fabricado artificialmente y puede servir de

preámbulo a los materiales creados por seres vivos.

El hormigón envejece porque sus componentes inestables tienden al equilibrio, porque sufre agresiones del medio externo y porque con el tiempo afloran los defectos contraídos durante su gestación y nacimiento. Una fabricación inadecuada, por ejemplo una relación agua/cemento incorrecta, puede engendrar un hormigón poroso más susceptible a la agresión de agentes externos; carbonatación debida al dióxido de carbono o al ataque de sulfatos.

En otros casos, el envejecimiento precoz del hormigón se debe a la presencia de ciertos materiales utilizados en su preparación; los hormigones que tienen un alto contenido en álcalis pueden reaccionar con los áridos silíceos y producir una expansión y agrietamiento. Los hormigones fabricados con cementos con un alto contenido en alúmina —desarrollados en Francia a comienzos del siglo XX para resistir la agresión de las aguas en terrenos yesíferos— poseen altas resistencias a muy tiernas edades y resultan muy útiles para la industria del hormigón prefabricado. Con el paso del tiempo, se observó que los productos de la hidratación de estos cementos eran porosos y, en consecuencia, los hormigones ofrecían



6. LOS FÓSILES SON UNA MARAVILLA GEOLOGICA. En el proceso de fosilización los compuestos orgánicos son reemplazados por minerales; frecuentemente por carbonato cálcico, sílice y fosfato cálcico. Todos ellos materiales en los que parece que el tiempo se ha detenido. Este es un ejemplar de *Charniodiscus* perteneciente a la fauna de Ediacara de la región de los Flinders Range de Australia.

menos resistencia y se volvían más sensibles a las agresiones externas. La hidratación, que favorece el envejecimiento del hormigón, es muy lenta a temperaturas por debajo de 15 °C, pero se acelera con temperaturas altas y con la humedad.

Hemos visto que la radiación, el oxígeno y otras agresiones del exterior pueden acelerar el envejecimiento y, en algunos casos, provocan la muerte de los materiales. No todos los materiales muestran una actitud pasiva, como los considerados hasta ahora. Hay materiales activos que pelean por sobrevivir, mantener su juventud o, cuando menos, prolongar su vida.

La eterna juventud

Algunos árboles aparentan gozar de eterna juventud. El pino que vive en el inhóspito paraje californiano de White Mountains (*Pinus aristata*) parece estar allí desde siempre. Cuando se ha intentado estimar la edad de estos árboles —midiendo los anillos de crecimiento— se han observado ejemplares con más de 4000 años.

La madera de los árboles merece una breve incursión por dos aspectos, al menos. En primer lugar, porque se trata de un material activo, que se renueva en busca de la juventud (los materiales considerados hasta aquí eran pasivos; soportaban, mejor o peor, las amenazas del exterior pero no se regeneraban). En segundo lugar, porque registra ostentosamente el paso del tiempo y nos ofrece un calendario natural para fechar eventos.

En un árbol vivo, la madera —además de la función resistente— permite el transporte del agua, desde la raíz hasta las hojas, y el almacenamiento de sustancias de reserva. Las células que realizan las funciones resistentes y de transporte son células muertas, mientras que las responsables del almacenamiento están vivas y duran muchos años, según la especie de árbol.

Al observar la sección del tronco distinguimos la cor-

teza, la albura (zona clara, de donde el nombre) y el duramen (más oscura). La madera se genera a partir del cámbium, fina capa sita entre la corteza y la albura. La actividad del cámbium no es constante a lo largo del año; permanece latente durante la época fría y se activa —creando nuevas células— a la llegada de la primavera. En esta estación se forma una capa menos densa y de un color más claro que la producida en verano, donde las paredes de las células son más gruesas. El contraste entre las maderas de primavera y verano se hace fácilmente visible y da lugar a los llamados *anillos de crecimiento* que, en climas no tropicales, son anuales.

La relación entre las densidades de la madera de verano y de primavera es alta en las coníferas; alrededor de 2,3. A esta desigualdad, que se traduce en una diferencia de durezas, se atribuye la aparición de superficies rugosas en puertas y ventanas que han envejecido por el desgaste y la erosión. Con el paso del tiempo, los anillos más internos de la albura van perdiendo su actividad vital, oscurecen y mueren; así se forma el duramen. La misión de esta región central sólo es resistente; ésta es la razón de que puedan verse árboles vivos con su interior hueco por la pudrición del duramen. Si la

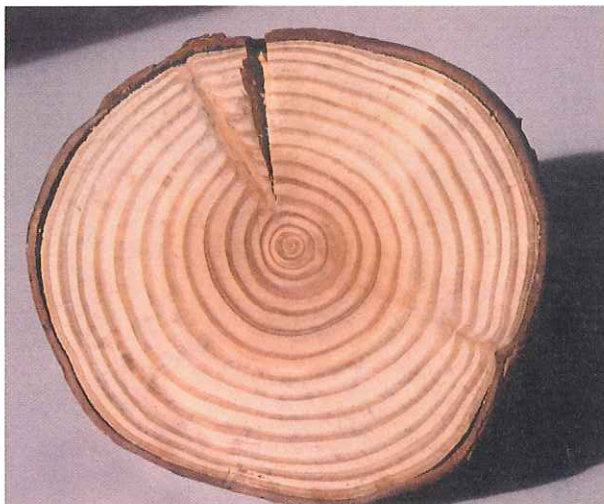
madera está bien protegida puede durar mucho tiempo. (En yacimientos de lignitos se han encontrado restos de madera de más de 10 millones de años; aunque su aspecto era negruzco, estaba bien conservada y todavía se podía trabajar con garlopa.)

Los anillos de crecimiento son la base de un método de datación —llamado *dendrocronología*— que no tiene rival en precisión. Detecta aspectos del pasado con una resolución anual. El espesor de cada anillo depende del clima de cada año, principalmente de la cantidad de precipitación y de la temperatura en primavera y verano. Por tanto, en el espesor de cada anillo se nos ofrece una huella anual del clima durante el período de crecimiento. Esta información se registra en un gráfico donde se indica la anchura del anillo en función del año; con los gráficos obtenidos podemos correlacionar los datos entre distintos árboles y justificar la hipótesis básica de la dendrocronología: todos los árboles de la misma especie que han crecido en un área con idéntica climatología exhiben el mismo gráfico de anillos de crecimiento.

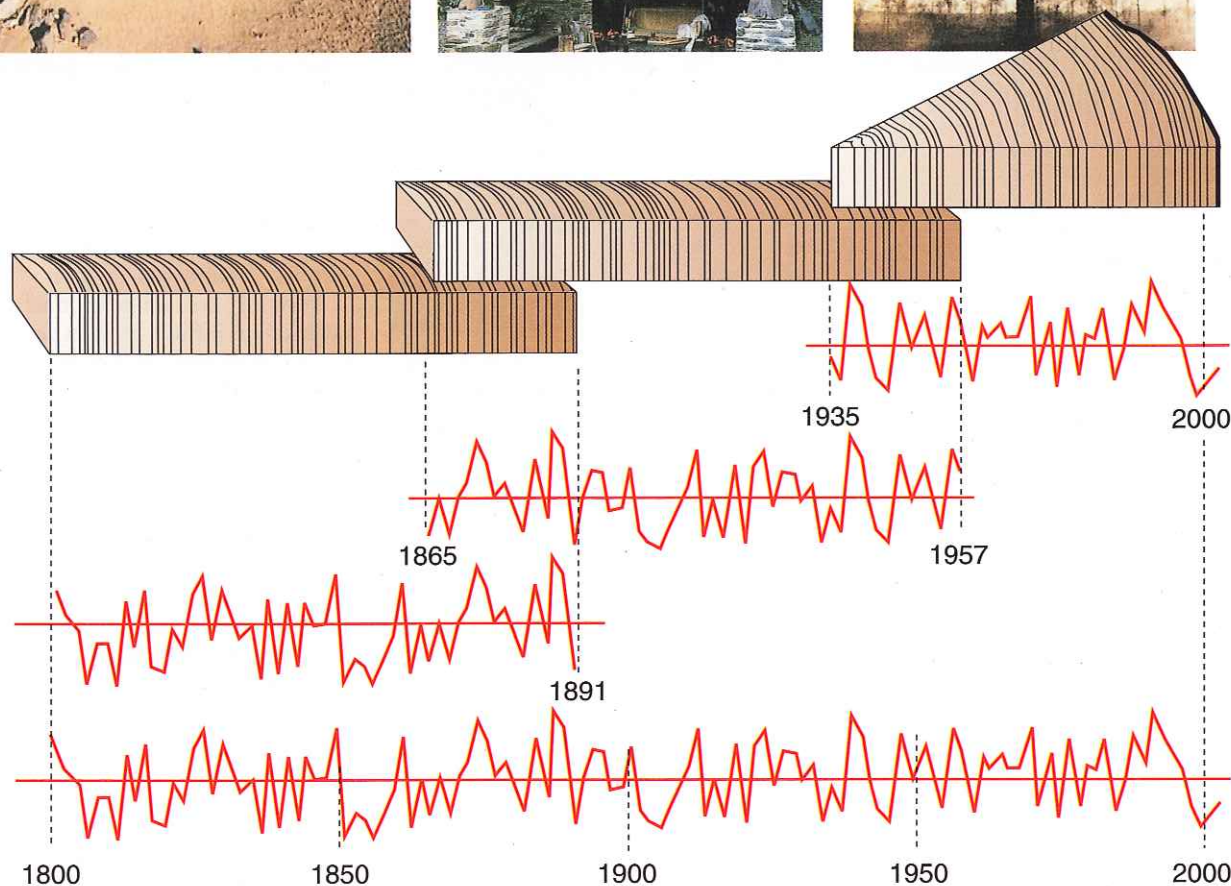
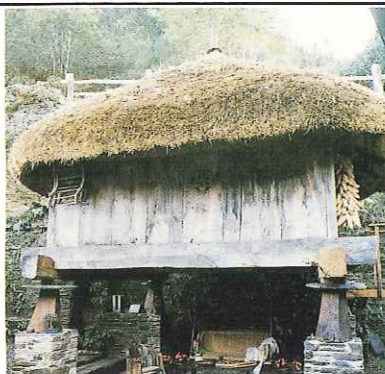
La correlación entre distintas muestras de madera no es trivial. Se requiere el solapamiento de una cincuentena de anillos para obtener resultados fiables. Solapando gráficos de maderas de diversas

edades, incluso madera fósil, se han construido gráficos “patrón” para varios tipos de madera en diversas regiones. El roble y el pino son los árboles más adecuados para Europa central y occidental. A partir de más de 600 gráficos de robles se ha construido la curva patrón *Hohenheim* para la región alemana. En ella se han registrado —sin interrupción— 9928 anillos y permite dataciones hasta 7938 a.C. Análogamente, a partir del pino de la especie *P. aristata* se han construido curvas patrón en América del Norte que posibilitan dataciones hasta el Holoceno.

Observando los anillos de crecimiento de estos pinos californianos, La Marche



7. AL OBSERVAR LA SECCION DE UN TRONCO se puede distinguir la corteza, la albura y el duramen. La madera se genera a partir de una fina capa, llamada cámbium, situada entre la corteza y la albura. El cámbium permanece latente durante la época fría y se activa en primavera y verano. El contraste entre las maderas de primavera y verano es visible y origina los anillos de crecimiento.



advirtió, en los años setenta, una rara coincidencia; notó que algunos anillos estaban dañados por las heladas y que eran especialmente notables las lesiones sufridas en 1884, 1912 y 1965. Curiosamente, estas fechas coincidían con grandes erupciones volcánicas: Krakatoa (1883), Katmai (1912) y Agung (1963). La Marche sospechó que sus pinos habían registrado los efectos climáticos de las erupciones, pero el artículo donde expuso sus resultados tuvo poca resonancia hasta la publicación de otro, por Hammer y colaboradores, en 1980. En este último, basado en la información suministrada por testigos de hielo extraídos en Groenlandia,

8. LOS ANILLOS DE CRECIMIENTO DE LA MADERA son la base de la dendrocronología. El espesor de cada anillo es una huella anual del clima y esta información se registra en forma de un gráfico donde se indica la anchura del anillo en función del año. Los gráficos permiten correlacionar los datos entre distintos árboles y construir gráficos "patrón" para diversas regiones y tipos de árbol.

se indicaba una posible erupción volcánica en la edad del Bronce (1390 $\pm$ 50 a.C.).

El acontecimiento despertó el interés de los arqueólogos. Se supuso que podía ser la erupción de Santorini, una isla del mar Egeo. De ser cierto, habría sucedido en un área con una cultura muy desarrollada. ¿Cuándo se produjo la erupción? ¿Coincidió quizá con el ocaso de la civilización minoica? Esta cultura

prosperó en la isla de Creta, situada a unos 100 km al sur de Santorini. Las fechas más aceptadas del fin de la civilización minoica —basadas en la cronología egipcia— lo situaban entre 1450 y 1500 a.C, pero la datación radiocarbónica sugería periodos anteriores, alrededor de 1650 a.C.; por su parte, el testigo de hielo indicaba épocas más recientes (1390 a.C.). El escenario para una acción detectivesca estaba preparado.



9. EL COLAGENO es un componente esencial de la piel. Es un material activo que lucha contra el paso del tiempo. Los radicales libres y la glicosilación influyen en la elasticidad de la piel y en la aparición de las arrugas.

La dendrocronología y un nuevo testigo de hielo pueden haber zanjado la polémica. En 1984 se cotejaron los anillos de los pinos de California con series de anillos de robles de Irlanda y de Alemania, observando una buena coincidencia (escasez de anillos o anillos muy finos) en un intervalo de unos pocos años a partir de 1628 a.C. Parecía claro que no se trataba de un suceso local de California y que, más bien, era un fenómeno global. El mejor candidato era la erupción de Santorini. Esta hipótesis se reforzó cuando en 1987 se analizó otro testigo de hielo de Groenlandia y se identificó una capa ácida correspondiente a 1645 ± 20 a.C. Los anillos de la madera proporcionaron la técnica de datación más precisa, 1627 o 1628 a.C.

Colágeno

El colágeno —la proteína fibrosa que más abunda en el tejido conjuntivo— nos ofrece otro ejemplo de un material activo que lucha por retardar los efectos implacables del tiempo. El colágeno es el material básico de los tendones, ligamentos y cartílagos. Constituye también un componente esencial

de los huesos, dientes, piel, arterias y venas.

Corresponde al colágeno mantener los órganos en su sitio y dictar la forma externa de nuestro cuerpo. Su importancia se pone de manifiesto cuando —con el paso del tiempo— envejece. Los tendones y ligamentos, de un color blanco brillante en los niños, amarillean con la edad. El colágeno de color dorado es más tenaz pero menos flexible que el colágeno joven; a su envejecimiento, entre otras causas, se debe la rigidización de las articulaciones y de los pulmones con la edad.

El colágeno es un material activo que lucha contra el paso del tiempo y trata de mantenerse joven reparando, hasta cierto punto, las agresiones del exterior. Sabido es que el oxígeno y la glucosa —imprescindibles para el metabolismo— tienen aspectos negativos que contribuyen al envejecimiento. Necesitamos oxígeno para quemar nuestro combustible, pero, al utilizarlo, se crean subproductos peligrosos —radicales libres— que dañan al colágeno. La radiación ultravioleta también puede activar el oxígeno y estimular la síntesis de collagenasa —una enzima que degrada el colágeno— perturbando el equilibrio

normal collagenasa/anticollagenasa. En la piel, por ejemplo, todo ello ocasiona una distensibilidad inusual.

La glucosa, fuente de energía, provoca efectos indeseables cuando su nivel supera cierto umbral. En los diabéticos los tejidos ricos en colágeno se rigidizan y amarillean más deprisa. Se cree que esta debilidad resulta de la glicosilación (AGE, *advanced glycosilation end products*, el acrónimo tiene una connotación —edad, envejecer— oportuna en lengua inglesa), proceso que facilita la unión irreversible de la glucosa a las proteínas, impidiendo su funcionamiento normal. Los AGE, muy reactivos, forman enlaces transversales con moléculas de colágeno. A estas uniones irreversibles se deben las arrugas de la piel.

Veamos, con un poco más de detalle, cómo influye el paso del tiempo en los tendones, donde el material básico es el colágeno. La misión de los tendones es conectar el músculo al hueso y pueden considerarse como un material compuesto reforzado con fibras; la matriz es un gel de proteoglicano hidratado y el refuerzo son fibrillas de colágeno.

Con el paso del tiempo, el colágeno se rigidiza por la formación de más enlaces transversales entre las moléculas de tropocolágeno y también debido a los AGE. En esa pérdida de flexibilidad se esconde la causa de las roturas de tendones en atletas de cierta edad. Por el contrario, si no se forman suficientes enlaces entre las moléculas de tropocolágeno, los tendones se debilitan. Se sabe que, para construir estos enlaces, se precisa transformar los residuos de prolina y lisina en hidroxiprolina e hidroxilisina, que ya son capaces de establecer entre ellos enlaces covalentes. Para este proceso se requiere la presencia de una enzima, hierro, oxígeno y vitamina C. A la falta de formación de dichos enlaces transversales en el colágeno se debía la temida enfermedad del escorbuto, azote de la marinería. Se solucionó de forma empírica, a mediados del siglo XVIII, al añadir en la dieta vitamina C.

Igual que en los materiales metálicos, los tendones también experimentan el fenómeno de la fatiga mecánica cuando se someten repetidamente a fuerzas de baja inten-

sidad. El colágeno puede, hasta cierto punto, reparar esos microtraumas, pero con el tiempo disminuye su capacidad porque se reduce el metabolismo y la vascularización de los tendones.

Racemización de los aminoácidos

El flujo del tiempo a través de los materiales no sólo causa envejecimiento, sino que constituye también un reloj que nos indica su edad. Lo hemos visto en materiales inertes. Cabe esperar que, con más razón, también suceda en materiales vivos. La racemización —que explicaremos enseguida— de los aminoácidos presentes en los materiales vivos es un fenómeno que puede servir para datarlos. Para ilustrarlo volvamos al colágeno y a la madera.

Los aminoácidos, componentes básicos de las proteínas, pueden presentarse de dos formas, imagen especular una de la otra, como las manos (de ahí su denominación de formas quirales); ambas tienen la misma composición química y estructuras similares, aunque no superponibles. Las dos configuraciones del aminoácido se llaman L (levógira) y D (dextrógira); en la mayoría de los aminoácidos de las proteínas de los organismos predomina la configuración levógira. Se trata, claramente, de una situación desequilibrada que se mantiene porque el material está vivo. Al morir y con el paso del tiempo se alcanza el equilibrio entre las dos configuraciones, debido a las reacciones que transforman L en D y viceversa. Este proceso de racemización se llama *racemización*. (El nombre proviene del ácido racémico —un subproducto de la fermentación de la uva (*racemus*)— que en 1844 estimuló el estudio de las estructuras quirales.) En principio, si se conoce la velocidad de racemización y se mide la proporción entre las configuraciones L y D, se puede calcular el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso.

El comienzo de la racemización difiere de unos materiales a otros porque los aminoácidos quedan aislados en los materiales biológicos en distintas etapas de la vida. En los dientes, por ejemplo, los ami-

noácidos racemizan cuando la pieza está totalmente formada. Los aminoácidos de los huesos, por el contrario, inician el proceso de racemización cuando el hueso ya no intercambia fluidos con el resto del cuerpo, hecho que suele suceder con la muerte del organismo. Los aminoácidos de las conchas de los moluscos y de las cáscaras de los huevos empiezan a racemizar en el momento del desarrollo de los caparazones.

Alrededor del 30 % en peso del hueso (excluyendo el agua) es materia orgánica y el 90 % de ella, colágeno. Los aminoácidos del colágeno permiten dataciones basadas en la racemización; en particular, el ácido aspártico y la isoleucina. Como cada uno presenta una vida media distinta, el colágeno suministra un intervalo amplio de fechas; el ácido aspártico posibilita dataciones de hasta 100.000 años, mientras que con la isoleucina se alcanza el millón de años, el límite de esta técnica, ya que raramente se encuentra colágeno en materiales tan antiguos.

Aunque el componente principal de la madera sea la celulosa, aparecen otros constituyentes orgánicos complejos, incluidos aminoácidos que permiten datarla basándose en la racemización. Se trata, sin embargo, de un proceso que cursa en la madera más despacio que en los huesos. Se ha encontrado un buen acuerdo entre el grado de racemización del ácido aspártico y la edad geológica de muestras de madera fósil, procedente de Alaska, que se han conservado en buenas condiciones.

Los materiales biológicos pueden ser una fuente de inspiración para el diseño de nuevos materiales, porque a través de millones de años han aprendido a luchar contra el tiempo y a defenderse de las agresiones externas. Los materiales que se diseñen en el futuro no tienen por qué seguir siendo mudos, ciegos o sordos, ni permanecer pasivos frente a los ataques del exterior. Los nuevos materiales —de forma parecida a los seres vivos— deberían ser capaces de sentir, interpretar el significado de las sensaciones y obrar en consecuencia. Los materiales del futuro podrán sentir la angustia por el envejecimiento progresivo y el

dolor por las agresiones, intentarán reparar los daños y gritarán para pedir ayuda cuando no puedan valerse por sí mismos.

Conclusión

No hemos aclarado si el sonido de las campanas mejora con el tiempo. Se sabe que el material ideal es el bronce por su dureza, baja velocidad de propagación del sonido y su débil capacidad de amortiguamiento. Los bronce utilizados en las campanas tienen la composición ideal; 78-80 % de cobre, 20-22 % de estaño y una cantidad de impurezas menor del 2 %. A diferencia del aluminio, el bronce no endurece por envejecimiento, ni sus constantes elásticas varían con el tiempo.

El sonido de las campanas, aparte de sus resonancias simbólicas, es complejo. En una campana afinada se pueden distinguir varios modos de vibración; el fundamental, el nominal (una octava más alto), el bajo (una octava más bajo) y otros modos. El oído identifica el tono fundamental en la mayoría de las personas, pero en otras es el nominal el que detecta. Además, a medida que el sonido decae, los tonos se van perdiendo; el bajo es el que más persiste. Todo ello hace que el sonido que percibimos tenga un componente subjetivo. Si añadimos que, con la edad, merma nuestra capacidad auditiva, con distinta intensidad para los diversos tonos, el sonido de las campanas nos parecerá distinto con el paso del tiempo. ¿Acaso no seremos nosotros, al envejecer y mezclar sentimientos afectivos, los que nos hacemos la ilusión de que el sonido de las campanas mejora con el tiempo?

Bibliografía complementaria

MADE TO MEASURE: NEW MATERIALS FOR THE 21ST CENTURY. P. Ball. Princeton University Press, 1997.

STRUCTURAL BIOLOGICAL MATERIALS: DESIGN AND STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS. Dirigido por M. Eliecs. Elsevier, 2000.

THE COMING OF MATERIALS SCIENCE. R. W. Cahn. Pergamon Press, 2001.