

**ELABORACION DE LIGAS SIN NIQUEL Y PALADIO PARA LA PRODUCCIÓN
DE ORO BLANCO**

**ENID CRISTINA CARREÑO RAMIREZ
ALVARO FERNANDO MEJIA LOPEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2007

**ELABORACION DE LIGAS SIN NÍQUEL Y PALADIO PARA LA PRODUCCIÓN
DE ORO BLANCO**

**ENID CRISTINA CARREÑO RAMIREZ
ALVARO FERNANDO MEJIA LOPEZ**

**Trabajo realizado como requisito parcial para obtener el título de
Ingenieros Metalúrgicos**

Director

**ARNALDO ALONSO BAQUERO
Ingeniero Metalúrgico**

Codirector

**Monika García
Ingeniera Metalúrgica**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2007

AGRADECIMIENTOS

Al profesor **ARNALDO ALONSO BAQUERO** por sus aportes y sugerencias que hicieron posible el desarrollo de este proyecto. Además por incentivar en nosotros los aspectos básicos que un investigador necesita para hacer ciencia.

A los técnicos **MARIO ALFONSO** y **DANIEL GARAVITO** por su colaboración en el manejo de equipos y en el desarrollo de los ensayos.

Al **GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FUNDICIÓN** por su apoyo y ayuda incondicional en el desarrollo del proyecto.

DEDICATORIA

Primero que todo le doy las gracias a Dios por iluminar mi camino en cada momento, permitiéndome cumplir mis metas

Con todo el amor del mundo para mis padres adorados EVANGELISTA CARREÑO y BERTHA RAMIREZ por su apoyo incondicional, sus palabras llenas de sabiduría que hacían posible retomar el impulso necesario para seguir adelante, porque he llegado lejos gracias a ellos y les debo todo lo que soy.

A mis hermanas Milena, Rocío, Ximena y Gabriela por su confianza, apoyo y cariño dado en cada momento de desfallecimiento.

A Juan Gabriel por amarme, escucharme y por esperarme.

A mis sobrinos José Gabriel y Juan Felipe por ser mi alegría, motivación y mi felicidad.

Enid Cristina Carreño Ramírez

DEDICATORIA

A mis padres ALVARO y EMILCEN por la confianza que depositaron en mí, por su apoyo, y sabios consejos que contribuyeron en mi formación como profesional integro.

A mis hermanos quienes me han brindado una mano amiga con la que siempre he podido contar.

Alvaro F. Mejia

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	
OBJETIVOS DEL PROYECTO	
1. FUNDAMENTOS TEORICOS	2
1.1. ALEACIONES DE ORO NO COLOREADAS: ORO BLANCO	2
1.2. MEDICION DE COLOR	6
1.2.1. Condiciones de medición del color	10
2. SELECCIÓN DE LOS ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA LIGA	12
2.1. CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN	12
2.2. ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA LIGA	14
2.2.1. Cobre	16
2.2.2. Manganeso	17
2.2.3. Zinc	20
2.2.4. Hierro	23
2.2.5. Cromo	25
2.2.6. Estaño y Aluminio	26
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
3.1. EQUIPOS	28
3.2. MATERIALES	32
3.3. FABRICACION DE LAS ALEACIONES	34
3.4. MEDICION DE COLOR	37
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	39
5. CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES	55
6. RECOMENDACIONES	56
CITAS BIBLIOGRAFICAS	57
BIBLIOGRAFIA	58

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Requisitos para una aleación de oro blanco de 18 quilates	4
Tabla 2. Clasificación de oro blanco	10
Tabla 3. Efectos de algunos elementos sobre el color y ductilidad del oro	15
Tabla 4. Equipos y materiales usados en la preparación de muestras	31
Tabla 5. Aleaciones binarias cobre-zinc	35
Tabla 6. Aleaciones binarias cobre manganeso	35
Tabla 7. Aleaciones ternarias Cu-Mn-Zn	36
Tabla 8. Coordenadas de color CIELab	39
Tabla 9. Índice de amarillez de aleaciones Cu-Zn	44
Tabla 10. Índice de amarillez de aleaciones Cu-Mn	45
Tabla 11. Índice de amarillez de aleaciones Cu-Mn-Zn	45
Tabla 12. Aleaciones blancas en el sistema Cu-Mn-Zn	49
Tabla 13. Composición nominal de aleaciones secundarias	50
Tabla 14. Composición de aleaciones secundarias medidas por XRF	51
Tabla 15. Color y dureza Vickers en aleaciones secundarias	52
Tabla 16. Color en aleaciones secundarias dos semanas después de preparada la superficie.	52
Tabla 17. Rangos propuestos para las ligas finales	54
Tabla 18. Ligas seleccionadas	54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación del espacio CIELab	9
Figura 2. Diagrama binario Au-Mn	18
Figura 3. Diagrama binario Cu-Mn	19
Figura 4. Diagrama binario Cu-Zn	21
Figura 5. Diagrama de equilibrio Cu-Mn-Zn a temperatura ambiente	22
Figura 6. Proyección de la temperatura de líquidos del sistema Cu-Mn-Zn	23
Figura 7. Diagrama binario Au-Fe	24
Figura 8. Diagrama binario Au-Cr	26
Figura 9. Horno de microfusión	28
Figura 10. Coquilla metálica	29
Figura 11. Probetas obtenidas con acabado superficial de 6 micras	29
Figura 12. Espectrofotómetro	30
Figura 13. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X	32
Figura 14. Efecto del Zn y del Mn en la aleación Cu-Zn y Cu-Mn variando el parámetro a*	42
Figura 15. Efecto del Zn y del Mn en la aleación Cu-Zn y Cu-Mn variando el parámetro b*	44
Figura 16. Influencia del Zn en el color de aleaciones Cu-Zn	47
Figura 17. Influencia del Mn en el color de aleaciones Cu-Mn	47
Figura 18. Influencia del Mn en el color de aleaciones Cu-Zn	48

RESUMEN

TITULO: ELABORACION DE LIGAS SIN NIQUEL Y PALADIO PARA LA PRODUCCIÓN DE ORO BLANCO.*

AUTORES: ENID CRISTINA CARREÑO RAMIREZ
ALVARO FERNANDO MEJIA LOPEZ **

PALABRAS CLAVES: Liga, Oro Blanco, Microfundición, Níquel, Paladio, Elementos Blanqueadores, Espectrofotómetro,

DESCRIPCIÓN

Este proyecto realizó un estudio sobre metales alternativos para la fabricación de aleaciones de oro blanco, que no tengan un efecto perjudicial sobre la salud, más económicas que las importadas actualmente y con temperatura de liquidus menor a 1100°C. Esto se traduce en encontrar metales sustitutos para el níquel y el paladio que son los elementos blanqueadores tradicionales usados para tal fin.

Por la similitud del cobre y el oro en cuanto a sus propiedades químicas, físicas y metalúrgicas, para definir los componentes y su proporción en la liga, se evaluó el color en función de la composición sobre las aleaciones del sistema ternario Cu-Mn-Zn ubicadas en la zona de solución sólida. Con el fin de mejorar la aleación seleccionada de este sistema, se evaluó el efecto de otros elementos como el hierro, cromo, plata, aluminio y estaño sobre el color y la dureza.

Como resultado del desarrollo experimental se propuso una aleación con temperatura de colada de 1000°C, color blanco premium, sin presencia de microconstituyentes fragilizantes y con las propiedades metalúrgicas tales que permiten su fácil fabricación en un horno eléctrico con atmósfera controlada. Posteriormente se evaluarán sus propiedades mecánicas así como su microestructura y comportamiento en la aleación de oro de 750 milésimas, resultados con los cuales se podrá modificar la composición de la liga propuesta con base en los resultados presentados en este trabajo.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Arnaldo Alonso Baquero.

ABSTRACT

TITLE: ELABORATION OF LEAGUES WITHOUT NICKEL AND PALLADIUM FOR THE PRODUCTION OF WHITE GOLD. *

AUTHORS: ENID CRISTINA CARREÑO RAMIREZ
ALVARO FERNANDO MEJIA LOPEZ **

KEY WORDS: Leagues, White Gold, Microfundición, Nickel, Palladium, Bleaches elements, Spectrophotometer

DESCRIPTION

This project carried out a study on alternative metals for the production of alloys of white gold that doesn't have a harmful effect on the health, cheaper than those used at the moment and with liquidus temperature below at 1100°C. This is translated in finding metals substitutes for the nickel and the palladium that are the traditional bleach elements used.

For the similarity of the copper and the gold as for their chemical, physical and metallurgical properties, to define the components and their proportion in the league, the color was evaluated in function of the composition in the alloys of the ternary system Cu-Mn-Zn located in the area of solid solution. With the purpose of improving the selected alloy of this system, was evaluated the effect of other elements like the iron, chromium, silver, aluminum and tin about the color and the hardness.

As a result of the experimental development was intended an alloy with temperature of liquidus around of 1000°C, color white premium, without presence of microconstituent that cause fragility and with the metallurgical properties that allow their easy production in an electric furnace with controlled atmosphere. Later their mechanical properties will be evaluated as their microstructure and the behavior in the alloy of gold of 18 k. results with which will can to modify the composition of the league proposed with base in the results presented in this work.

*Project of Grade

** Faculty of Physical - Chemistry Engineering - Metallurgical Engineering school – Director: Arnaldo Alonso Baquero.

INTRODUCCION

El oro es considerado como el más precioso de los metales por su color y brillo que lo han caracterizado por siglos como símbolo de riqueza y de poder. Posee propiedades físicas y mecánicas que lo hacen fácilmente trabajable, capaz de copiar finos y delicados detalles lo cual lo hace el preferido por orfebres para realizar sus trabajos de joyería.

En 1920 uno de los avances de la química demostró que el platino ejercía un efecto catalizador en muchas reacciones especialmente la relacionada con los explosivos. Esto hizo que el valor del platino se incrementara notoriamente lo cual disminuyó su uso en la fabricación de joyas; a partir de este momento empezaron a crearse aleaciones de oro blanco que sustituyeran el platino, es así que aparecieron una serie de materiales con níquel, paladio y combinaciones níquel – paladio que fueron rápidamente comercializadas y aceptadas por los consumidores.

Estas aleaciones de oro blanco tienen un amplio uso en la joyería con contenidos convencionales de oro de 18, 14 y 10 quilates basándose principalmente en las combinaciones Au-Cu-Ni-Zn y Au-Pd-Ag, donde el níquel y el paladio son respectivamente los blanqueadores primarios, encargados de otorgarle el color blanco a la aleación.

El paladio posee un color blanco gris cálido y brillo lustroso que llama la atención y además un conjunto de propiedades mecánicas favorables; pero no es viable para la fabricación de aleaciones de oro por su alta temperatura de líquido, densidad y particularmente por su elevado costo.

Debido al número de casos de reacciones alérgicas por el uso de joyas, con altos contenidos en níquel, a partir del año 1999 la comunidad Europea implementó una

normativa para controlar su uso, mediante la reglamentación EN 1811:1998, la cual restringe el uso del níquel en joyas que estén en contacto con la piel. Es entonces cuando se iniciaron una serie de investigaciones para remplazar al níquel y al paladio, proponiendo una serie de elementos potencialmente blanqueadores tales como el manganeso, hierro, cromo, indio, zinc y estaño, con los que se han obtenido los mejores resultados pero no los ideales, ya que se presentan problemas de fragilidad, susceptibilidad a la corrosión, reactividad con el oxígeno y con el carbono de los crisoles.

Desde los tiempos precolombinos Colombia se ha destacado por el trabajo en la orfebrería, proveniente de poblaciones indígenas que originaron un arte muy bien hecho. Actualmente Colombia exporta un 76% de manufactura en oro según datos otorgados por Proexport. Entre los renglones económicos que tiene Santander, el de la joyería es uno de los más fuertes, su cadena de valor representa cerca del 50% del valor de las exportaciones anuales del departamento; según el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería CDP, Bucaramanga y su área metropolitana, ha sido desde los años 30 una zona de concentración de talleres de fabricación de joyas existiendo aproximadamente 700 centros productivos representados en microempresas generando empleos directos e indirectos. Siendo este un factor económico tan importante para el departamento es necesario el aporte de la atención especializada y asistencia tecnológica para promover su desarrollo.

OBJETIVOS DEL PROYECTO

OBJETIVO GENERAL

- Seleccionar y cuantificar los porcentajes de elementos potencialmente blanqueadores y elaborar ligas para la producción de oro blanco.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Seleccionar los elementos blanqueadores para la elaboración de las ligas considerando parámetros químicos, metalúrgicos y económicos.
- Determinar los porcentajes de los elementos blanqueadores.
- Fabricar las ligas con los elementos seleccionados.
- Establecer la calidad de las ligas mediante la caracterización del color según el método CIELAB.

1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1. ALEACIONES DE ORO NO COLOREADAS: ORO BLANCO

El oro blanco se desarrollo en el año de 1920 originalmente como un sustituto del platino. Sin embargo la década de los años 20 se destaca por los grandes avances de la química entre ellos del descubrimiento del efecto catalizador del platino en muchas reacciones, dentro de las que sobresalían las relacionadas con la fabricación de explosivos. Esto hizo que el valor del platino se incrementara notoriamente lo cual disminuyó su uso en joyería, a partir de ese momento empezaron a diseñarse aleaciones de oro blanco que sustituyeran las aleaciones del platino, es así como aparecieron una serie de aleaciones con níquel y/o paladio, que fueron rápidamente comercializadas y aceptadas por los consumidores.

Estas aleaciones de oro blanco tienen un amplio uso en joyería con contenidos convencionales de 18, 14 y 10 quilates basándose en los sistemas Au-Cu-Ni- Zn y Au-Pd-Ag, donde el níquel y el paladio son los blanqueadores primarios.

El mayor problema que en el momento se ha reportado en el sistema cuaternario es la sensibilidad al níquel y a sus aleaciones, ya que entre el 10-15% de las mujeres y el 2% de los hombres presentan una reacción alérgica. Para proteger al consumidor algunos países europeos adoptaron una legislación para la restricción del uso del níquel en contacto con la piel, conocida como la “Directiva del Níquel”.

La directiva del níquel mediante la reglamentación EN 1811 creada en 1998, publicada en julio de 1999 rige como ley para fabricantes e importadores a partir de enero del 2000, la cual establece lo siguiente:

- En joyas insertadas en perforaciones del cuerpo como aretes y piercing no pueden llevar níquel, pero si la joya es removible estando en contacto no prolongado con la piel, el contenido del níquel debe ser menor a 0.05%.
- En joyas en contacto prolongado con la piel, como cadenas, dijes, anillos, hebillas, la velocidad de liberación del níquel no debe exceder $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$.

El otro elemento blanqueador utilizado en la fabricación de oro blanco es el paladio, el cual tiene un atractivo color gris blanco, baja dureza, fácilmente trabajable y posee excelente resistencia a la corrosión; sin embargo la temperatura de fusión superior a 1100°C dificulta el proceso de microfundición con moldes en yeso, además es difícil de adquirir debido a que el único exportador potencial es Rusia y como consecuencia un elevado precio.

Con base a los aspectos mencionados se han realizado una serie de investigaciones en las que se busca sustituir al níquel y al paladio de tal manera que se obtenga una aleación con las características mostradas en la tabla 1.

El uso del hierro como blanqueador primario con paladio revela severas limitaciones, las aleaciones con 18% Fe, 8.6% Pd y 15.2% Cu, muestran un color gris oscuro y excesiva volatilización durante la fusión, alta dureza y únicamente 50% de reducción de área por deformación en frío. Al utilizar 4.2% Fe como blanqueador secundario con 16.7% Pd se logró un moderado color blanco pero con muy baja deformación en frío. Empleando el paladio como blanqueador primario en combinación con hierro, se logró una mejora en la deformabilidad de la aleación, pero con la formación de una capa de óxido de color carmelita. En general el hierro presenta problemas de corrosión, de chisporroteo durante la

fusión y finalmente Normandeau⁽²⁾ concluye que no es viable comercialmente para fabricar oro blanco.

Tabla 1. Requisitos para una aleación de oro blanco de 18 quilates

Requisitos principales	Restricciones conocidas	Requisitos secundarios	Restricciones conocidas
Buen color y reflectividad	Bajo cobre	Facilidad para solar	
Dureza < 200HV	Níquel limitado	Facilidad para electroplateado y electropulido	
Adecuada deformación en frío, elongación >=25%	Zinc limitado	Resistencia al agrietamiento en caliente	
Temperatura de líquido <1100°C	Metales no refractarios	Fácilmente reciclable	Metales no reactivos ni volátiles
Facilidad para fundición	Metales no volátiles	Fácil para pulir	
Costo competitivo	Metales diferentes al grupo de los platinoideos	Baja susceptibilidad al empañamiento y a la corrosión	

Fuente: ROTHERAM, P. White Golds – Meeting the Demands of International Legislation. Gold Technology. Milan. Nov 1999. p. 35.

El desarrollo de una nueva aleación libre de níquel con cromo fue planteado por Fischer – Buhner³, quien describió por medio del método cielab colores próximos a los del platino en las aleaciones de 6% de paladio. El cromo reacciona con los crisoles de grafito empleados en microfundición, secuencialmente la superficie de las aleaciones se oxidan durante la fusión y tratamientos térmicos

² NORMANDEAU G, White Golds: A Question of Compromises. Gold Bulletin. Valencia. 1994. p.

³ FISHER-BUHNER y OTT D. The research Institute for precious Metals, Germany, dado por GRIMWADE M. The 15th Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing Technology. Milan. 2001. p. 18.

posteriores, la capa de óxido formada es oscura y no puede ser removida por tratamientos convencionales; en caso de su remoción se obtienen superficies opacas en las aleaciones de cromo que son libres de paladio.

Con las investigaciones realizadas a la fecha aun esta lejos de llegar a sustituir completamente el níquel y el paladio en el oro blanco, tal como lo expresa Poliero, quien en sus publicaciones asegura que los mejores resultados se han logrado con el estaño, cromo, indio y zinc, que son blanqueadores efectivos del oro pero su concentración debe mantenerse relativamente baja, porque tienen un efecto adverso en la ductilidad. El aluminio, manganeso y titanio reaccionan con el aire oxidándose rápidamente; el niobio, tantalio y vanadio tienden a incrementar severamente el punto de fusión de la aleación, la plata y el cobalto son moderados blanqueadores efectivos formando aleaciones binarias que son trabajables fácilmente⁴.

El indio tiene como ventaja su bajo punto de fusión que puede disminuir la temperatura de líquido de las aleaciones de paladio, las aleaciones con concentraciones elevadas de indio son duras y frágiles, si el contenido se incrementa de 2.5% - 6.5% en la aleación de 18 quilates base paladio la ductilidad decae del 30 al 5% [1].

Por algún tiempo se usó el manganeso como agente blanqueador de aleaciones de oro, sin embargo pocas fueron comercializadas satisfactoriamente. Esto se debe a problemas en la fundición causados por la alta reactividad del manganeso con el oxígeno, el empleo del manganeso con el paladio se obtienen aleaciones considerablemente más estables. Estas aleaciones son más trabajables y presentan un hermoso color blanco; pero pueden mostrar problemas de corrosión. Por otra parte, el manganeso muestra los mismos problemas de fusión que el

⁴ POLIERO M. White Gold Alloys For Investment Casting, Gold technology. Milan. No 31. 2001. p. 17.

romo, pero difiere de el por su menor efecto blanqueador en el oro y por que disminuye la temperatura de líquido de la aleación [1].

La influencia del zinc en la tensión interfacial de las aleaciones de oro es muy pronunciada; tal como lo enuncia Ott, ya que esta disminuye con adiciones solo del 0.5% en peso pero su efecto marcado se nota para contenidos superiores al 1.5 %. [2]

Lo cual significa que el llenado y la reproducción de detalles finos se mejora; esta reducción de la tensión interfacial es un mejoramiento del acabado superficial notable principalmente de superficies amplias; en este caso, durante la solidificación se evita el crecimiento de los cristales en forma de patrones dendríticos, responsables entre otros de la rugosidad característica conocida como piel de naranja. [2]

Con base a los aportes realizados por los diferentes autores mencionados, se diseñó una liga sin níquel y paladio, capaz de blanquear el oro.

1.2. MEDICION DE COLOR

El color es una ocurrencia que resulta de la interacción entre la energía de la luz, un objeto y un observador; no es totalmente una propiedad objetiva de la materia, porque la percepción depende del observador, del tipo de fuente de luz y de la textura de la superficie del objeto.

Nosotros percibimos el color cuando las diferentes longitudes de onda componentes de la luz blanca, selectivamente interfiere con la materia por absorción, difracción, reflexión, refracción o dispersión o cuando una distribución de luz no blanca ha sido emitida por un sistema. El rango de longitudes de onda

del espectro fotoeléctrico en el que se encuentra la luz visible esta entre 380 – 780 nm.

La formación del color en los elementos metálicos y sus aleaciones se explica por medio de la teoría de bandas. Cuando el metal y la luz interactúan, los electrones situados en la superficie con niveles energéticos por encima o por debajo del nivel de Fermi, absorbe fotones y entran en un estado excitado en o sobre el nivel de Fermi respectivamente. La eficiencia de la absorción y reemisión de la luz depende de los orbitales atómicos de donde la banda energética se origina. Una luz blanca reflectada resultara si los diferentes colores componentes de la luz blanca son igualmente bien reflejados. En el caso del cobre y las aleaciones de cobre la eficiencia disminuye cuando se incrementa la energía, resultando en amarillo y colores rojizos debido a la reducción en la reflectividad desde el azul al final del espectro.

La necesidad de medir con exactitud del color ha llevado a la creación de diferentes sistemas para tal fin: **sistema Munsell y sistema DIN** los cuales dependen de la subjetividad del ojo humano, para evitar esta fuente de error CIE (the internacional Comision on Illumination) desarrolló el método CIELAB.

El método **CIELAB** expresa el color en tres coordenadas: L, a y b. L mide el brillo con valores de 0 (negro) hasta 100 (blanco). Un valor de cero corresponde a un material que no refleja luz y de 100 para aquel en el que toda la luz incidente es reflectada.

La coordenada a^* mide la intensidad del verde (negativo) o rojo (positivo) componente del espectro; mientras la coordinada b la intensidad del azul (negativo) o amarillo (positivo). Ver figura 1.

El color de una muestra puede ser definido como un punto ubicado en el espacio L^* , a^* y b^* . Estos valores son medidos directamente con un espectrofotómetro, el cual tiene un poder de resolución entre cinco y diez veces el del ojo humano.

Si se quiere reducir el número de parámetros requeridos para la descripción de color, podemos considerar la distancia del punto bajo consideración al origen de los ejes. Esta distancia se conoce como chroma y se calcula de la ecuación 1.

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{Ec. 1}$$

Mientras mas corto sea este vector mas blanca es la muestra.

Otro parámetro usado extensivamente para la medición del color es el yellowness index ASTM D1925. Su ecuación se deriva de los valores triestímulos X, Y y Z o de los equivalentes en el método cielab L, a y b. Este parámetro mide el grado de amarillez de un material en la escala blanco-amarillo y es más usado para muestras de color que reflejan la luz en la zona de longitud de onda entre 570-580 nm. El yellowness index ASTM D1925 fue desarrollado específicamente para determinar la amarillez de materiales homogéneos, no fluorescentes que estén próximas al color blanco y se calcula de la ecuación 2.

$$YI = ((100 * (1.28 X - 1.06 Z)) / Y) \quad \text{Ec. 2}$$

Los diferentes problemas relacionados con la medición de color como la objetividad, la exactitud y precisión son resueltos por este sistema.

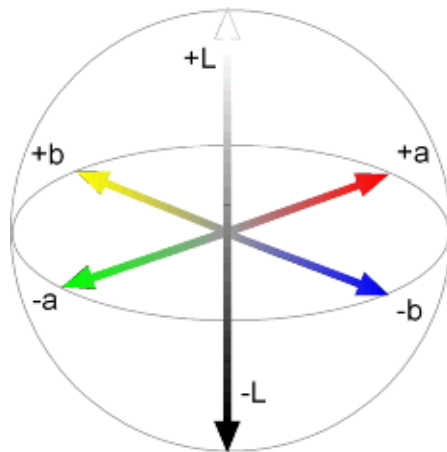


Figura 1. Representación del espacio CIELAB⁵

Existía el método (CIELAB), pero no había un consenso entre productores y comerciantes en cuanto al color del oro blanco, así que en el año 2003 se creó el WHITE GOLD TASK FORCE, conformada por MJSA y el World Gold Council con el objetivo de buscar una clasificación para las aleaciones de oro blanco. Este grupo estableció cuatro grados dependiendo de la calidad del color, tal como se muestra en la tabla 2, medidos con el método yellowness index ASTM D1925. Los primeros resultados del grupo fueron presentados durante un seminario en el MJSA's Expo New York en febrero de 2004, en donde se clasificaron 70 aleaciones de 10K, 14K y 18K. La clasificación se realizó en cuatro categorías, tal como se muestra en la tabla 2, utilizando la escala CIELab y el Índice de Amarillez (YI) ASTM D1925.

El grado premium no requieren baño de rodio. El grado estándar tiene un color blanco aceptable y puede considerarse el baño de rodio como una opción para mejorar su calidad. El grado off-white siempre requiere baño de rodio y las

⁵ <http://www.colorware.com>

aleaciones calificadas como non-white ni con baño de rodio llegan a ser consideradas aleaciones blancas.

Tabla 2. Clasificación del oro blanco

CATEGORIA	GRADO	YI, ASTM D1925	TOL. MAXIMA
Grado 1	Premium	<19.0	+/-2
Grado 2	Standard	19.0-24.5	+/-2
Grado 3	Off White	24.5-32.0	-3 únicamente
Non White	Non White	>32.0	

Fuente: Henderson y Manchanda, White Gold Alloys: Colour Measurement and Grading, Gold Bull, 2005. p. 64.

1.2.1. CONDICIONES DE MEDICIÓN DEL COLOR

El resultado de medición del color de un objeto depende de tres factores: *iluminante, objeto y observador*:

- El iluminante o fuente de luz

En la oscuridad, un objeto no tiene color. La luz natural del sol esta compuesta de diversos colores y si se cambia la distribución del espectro de esta fuente de luz, el color del objeto cambia. Para medición del color en joyas se debe emplear el iluminante C ó D65 que es una fuente de luz que se aproxima a la luz natural de un día soleado.

- El objeto

La apariencia del color depende de la textura de la superficie; una superficie altamente pulida puede parecer muy reluciente y el color en una superficie rugosa oscuro. La superficie de la muestra a ser evaluada necesita ser preparada

cuidadosamente antes del examen, debido a que cualquier imperfección superficial causa alteración en los resultados. La muestra debe pulirse, limpiarse y secarse y guardarse en un ambiente neutro para evitar reactividad química; las manchas y el empañamiento conlleva a lecturas erróneas del color.

- El observador:

Cuando la percepción del color se basa en el ojo humano, esta varía de una persona a otra, se cree que aproximadamente el 10% de los hombres y el 1% de las mujeres tienen alguna deficiencia en la visión del color. La medición del color se debe realizar con un ángulo de observación estándar de 2° , siendo esta la inclinación más adecuada para que el haz de luz incida sobre la superficie de la muestra y se obtengan medidas precisas y exactas.

2. SELECCIÓN DE ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA LIGA

2.1. CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN

La selección de los elementos constituyentes de la liga se realizó de acuerdo a parámetros económicos, químicos y metalúrgicos.

En primer lugar se consideró el factor económico debido que el costo de un proceso de manufactura lo determina la materia prima, y entre otros, la tecnología necesaria para su transformación. Es decir, la liga debe constituirse de elementos fáciles de encontrar en el mercado nacional, preferiblemente elaborados en la Comunidad Andina o Latinoamericana y el valor comercial de estos elementos debe ser tal que permita la elaboración de una liga de menor costo que la importada.

Además de los elementos constituyentes el costo de producción de una joya utilizando la liga a fabricar la determina las propiedades metalúrgicas, tales como la temperatura de fusión, formación de compuestos intermetálicos, susceptibilidad al agrietamiento en caliente y colabilidad. El punto de fusión de la liga (y del oro blanco), es la que determina la energía necesaria para fundirlas, por lo tanto la potencia y costo del horno de microfundición. Altas temperaturas de colada también ocasionan defectos en las joyas producidos por el dióxido de azufre consecuente de la descomposición del molde fabricado en yeso:



por tal razón la temperatura de colada de la aleación de oro debe ser inferior a 1100 °C; además las diferentes reacciones de los componentes de la aleación por inestabilidad termodinámica de su estado elemental se favorecen con el aumento de la temperatura; es decir a mayor temperatura de la aleación mayor tendencia a la presencia de óxidos y compuestos formados con gases presentes en la atmósfera del horno o con el material del crisol que causan defectos como poros, superficies opacas y/o fragilidad.

En general los moldes utilizados para la obtención de joyas por microfundición, contienen gran cantidad de finos detalles. La aleación de oro blanco, en estado líquido debe tener la capacidad para copiar estos detalles; esta propiedad conocida como colabilidad es indispensable en materiales usados en procesos de microfundición, para su control, la tensión superficial y la viscosidad determinan la eficiencia con que un molde será llenado

Otro factor relevante en el momento de seleccionar los elementos que conformaran la liga son los parámetros químicos que de acuerdo a Humme Rothery, restringen la formación de solución sólida entre los metales tales como el radio atómico, la electronegatividad, estructura cristalina y valencia. La microestructura de una aleación es la responsable de las propiedades mecánicas y químicas, la solución sólida sustitucional garantiza ductilidad y composición química homogénea que favorece la resistencia a la corrosión.

El valor económico de una joya además de su composición y diseño se mide por su apariencia: color y brillo. Los elementos constituyentes de la liga deben sobre el oro producir un color blanco que al cuantificarlo por espectrofotometría el Yellowness Index sea inferior a 19. Los metales a utilizar serán aquellos que su oxidación puedan ser controlada por la técnica de fusión por medio de la atmósfera o utilizando desoxidantes para evitar que capas no metálicas se depositen en la superficie y le den un acabado mate poco llamativo para el ojo humano.

De igual manera para seleccionar los elementos que conforman las ligas fue indispensable considerar otros factores como el impacto ambiental de las mismas y el efecto en el contacto con la piel, no pueden ser alérgicos o producir dermatitis.

2.2. ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA LIGA

Con base en los resultados de las investigaciones realizadas; algunas mencionadas en el estado del arte, se destacan las realizadas por O'connor quien en 1978, propuso una lista de 15 posibles elementos sustituyentes del níquel, tal como lo muestra la tabla 3, de la cual se observa que los mejores resultados en el blanqueamiento del oro se han logrado pero no del todo satisfactorios es con el hierro, cromo, manganeso, estaño, indio y zinc.

Sobre estos elementos no se tiene conocimiento de algún efecto nocivo sobre la salud humana excepto el cromo hexavalente catalogado como cancerígeno, pero análisis de liberación realizados con aleaciones de oro blanco con cromo en soluciones de sudor y saliva artificiales, en ningún caso se encontró el ion Cr^{+6} . [3]

Los elementos potencialmente blanqueadores de acuerdo a la solubilidad en el oro, fueron caracterizados por Poliero⁶ determinando la influencia de cada uno sobre las propiedades mecánicas y de igual manera el efecto blanqueador en el oro; sintetizando de la siguiente manera:

↪ solubilidad sólida completa: Ag, Ni, Pd, Pt.

↪ Solubilidad sólida limitada: Co, Cr, Fe.

↪ Solubilidad sólida limitada y formación de compuestos intermetalicos: In, Al, Nb, Sn, Mn, Ta, Zn, Ti, V.

⁶ POLIERO M. White Gold Alloys for Investment Casting, Gold technology. Milan. No 31. 2001. p. 17.

Tabla 3. Efecto de algunos elementos sobre el color y ductilidad del oro

Elemento	Efecto Blanqueador	Ductilidad	Comentarios a altas proporciones
Ag	Moderado	Excelente	Empañamiento. Blanquea aleaciones de bajos quilates.
Cu	Color muy rojo	Mejora la aptitud al trabajo	Se usa con un contenido mayor al 3%
Co	Muy poco al 1.5%	Excelente	Alérgeno. Aumenta la dureza y la temperatura del líquido.
Cr	Muy bueno al 13%	La reduce notoriamente	Aumenta la temperatura del líquido por encima de 1100°C.
Fe	Al 16% la aleación es casi blanca.	Aceptable	Baja resistencia a la corrosión. Superior al 10% aumenta la dureza. Muy oxidable.
In	Moderado al 5,5%	Se reduce	Baja dureza. Por debajo de 2% no tiene efecto blanqueador.
Sn	Moderado al 5,0%	La reduce ostensiblemente	Fragiliza la aleación.
Zn	Moderado al 6.0%	Se fragiliza por encima de 6.0%	Volátil. Aumenta la tendencia a la rotura en caliente. Se recomienda su uso = 2.0%
Al	Ligero al 1,5%	Se reduce en alto grado	Formador de óxido
Mn	Ninguno al 1,5%	Se reduce	Formador de óxido. Superior al 10% tiene fuerte efecto blanqueador. Muy reactivo.
Pt	Similar al Pd	-	Muy costoso
Ti	Imperceptible al 1,3%	Se reduce notoriamente	Formador de óxido.
Nb	-	-	Incrementa la temperatura de líquido
Ta	Perceptible 7%	pobre	Incrementa la temperatura de líquido, reactivo
V	Fuerte 25%	imposible	Incrementa la temperatura de líquido

Fuente: CRETU C. LINGEN E. Gold Coloured Alloys. Gold Technology. 2000

De acuerdo con la literatura especializada, en la que se incluyen los autores mencionados, el mejor efecto blanqueador además del paladio y el platino lo presenta el manganeso, hierro, cromo, cobalto, zinc y estaño. El cobalto, por ser calificado como cancerígeno no puede ser constituyente de la liga; el oro aleado con Pd y Pt tiene temperaturas de líquido superiores a 1100°C para las composiciones en las que se alcanza el blanqueamiento, además por ser considerados metales preciosos, su costo es muy elevado; estas razones lo excluyen de ser constituyentes de la liga.

De igual manera no se tendrán en cuenta el Nb, W, Sn, Ti y Ta por su escaso efecto blanqueador para bajos porcentajes pues su solubilidad en el oro es en todos los casos inferior al 1% a temperatura ambiente. Para cantidades superiores, en los diagramas de equilibrio de estos elementos con el oro, se observa un marcado cambio de solubilidad que a medida que disminuye la temperatura precipitan compuestos intermetálicos que se ubican en los límites de grano endureciendo y fragilizando la aleación.

2.2.1. Cobre

El cobre y el oro son los únicos metales coloreados que existen en la naturaleza, el color del primero es pardo rojizo, mientras que el del otro es amarillo brillante. Sus propiedades químicas en las que incluye estructura cristalina, tamaño atómico, electronegatividad y valencia son muy similares lo cual los hace miscibles en estado sólido. Además su configuración electrónica determinante de la reactividad química, es muy similar; haciéndolos químicamente parecidos. El cobre también tiene la particularidad según Rotheram⁽⁷⁾ de incrementar la

⁷ ROTHERAM, P. White Golds – Meeting the Demands of International Legislation. Gold Technology. Milan. Nov 1999. p. 35.

capacidad de deformación de las aleaciones de oro. Por estas propiedades del cobre además de su bajo costo y facilidad de adquisición se usará como elemento principal constituyente de las ligas, es decir como matriz metálica que disuelva los elementos blanqueadores y sobre el cual se medirá su efecto, el cual permitirá predecir los resultados al alearlo con oro, por la similitud descrita; en general si se blanquea el cobre se blanqueará también el oro.

2.2.2. Manganeso

Uno de los elementos blanqueadores más estudiado es el manganeso. Con este se han logrado resultados tales que se han comercializado satisfactoriamente algunas aleaciones de oro blanco.

Por las diferencias en cuanto a estructura cristalina, valencia y tamaño, el manganeso tiene solubilidad limitada en el oro. Para porcentajes menores a 7.490% en peso se forma una solución sólida de estructura FCC. Varias fases intermedias Au_4Mn , $Au_{33}Mn_9$, $Au_{31}Mn_9$, están presentes hasta una composición equivalente al 7.634% en peso de manganeso como se puede apreciar en la figura 2. A partir de este punto comienza la región de una fase cúbica intermedia que corresponde a la composición $AuMn$ (fase β) de tipo CsCl, con el punto de fusión congruente a 1260°C y un rango de homogeneidad de 13.24 a 38.52% en peso de manganeso. En esta región β se dan tres transformaciones alotrópicas, las cuales como lo muestra el diagrama de equilibrio se dan por debajo de 200°C, por lo que la cinética de este cambio es muy lenta, es decir difícilmente se da.

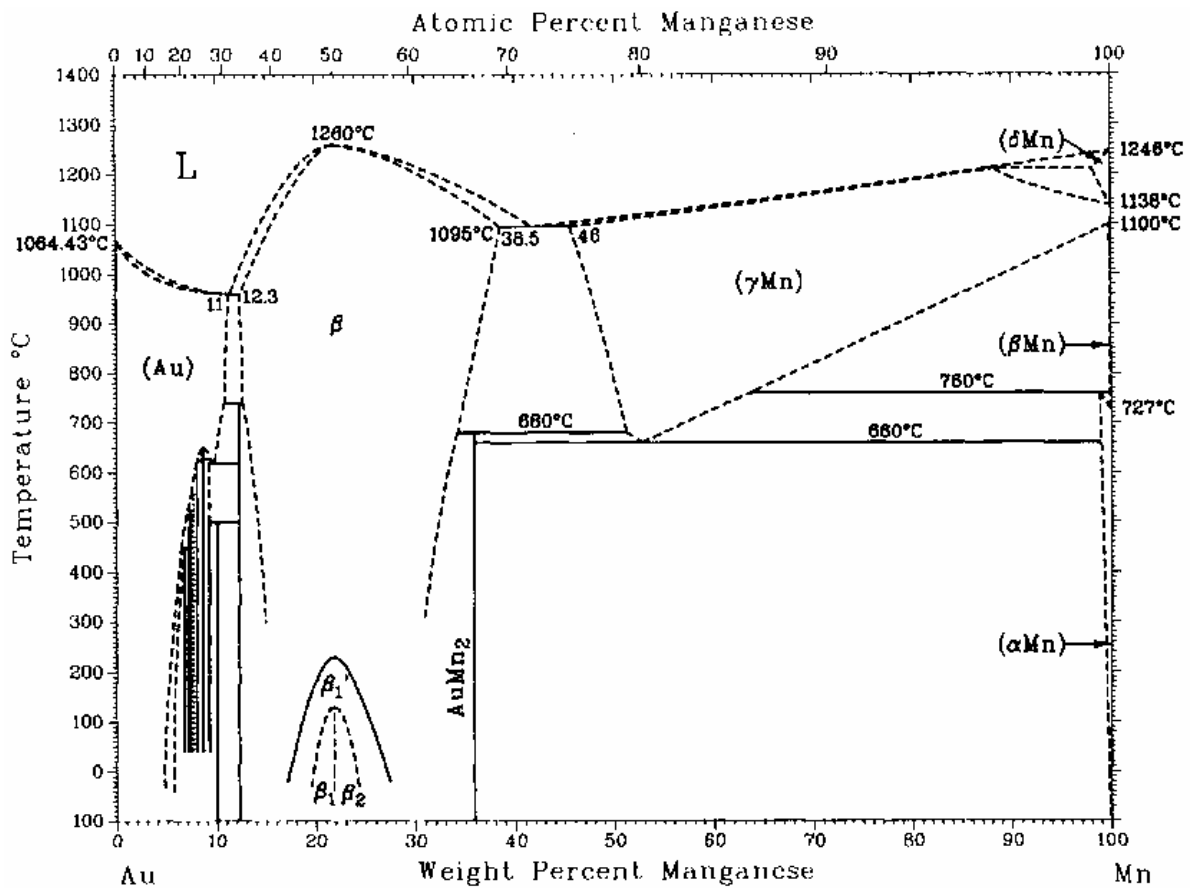


Figura 2. Diagrama Binario Au – Mn (Fuente: ASM Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams)

De acuerdo con el diagrama de Ellingham, la estabilidad del óxido de manganeso es muy alta. Esta alta reactividad del manganeso con el oxígeno causa uno de los principales inconvenientes que se presentan en los procesos de fundición principalmente para altos contenidos de este elemento. Se debe usar una técnica de fusión y alearlo con el cobre y otros elementos de tal manera que se minimice tal efecto que traerá como consecuencia poros, inclusiones no metálicas, opacidad en las joyas, colabilidad deficiente y endurecimiento. Además fácilmente forma sulfuros y carburos, puede reaccionar con el carbono del crisol y con el azufre del yeso en el molde.

El alto efecto blanqueador, la amplia solubilidad en el oro sin formación de fases intermedias ni compuestos estequiométricos, la baja temperatura de liquidus así como la amplia zona de solución sólida monofásica que forma en combinación con el cobre, tal como lo muestra la figura 3, lo convierten en el blanqueador primario.

El sistema Cu-Mn, como se ve en la figura 3, presenta un punto pseudoeutéctico para 33.7% de Mn con una temperatura de fusión congruente de 871 °C, esto permite fabricar ligas de bajo punto de fusión comparada con la de los elementos constituyentes.

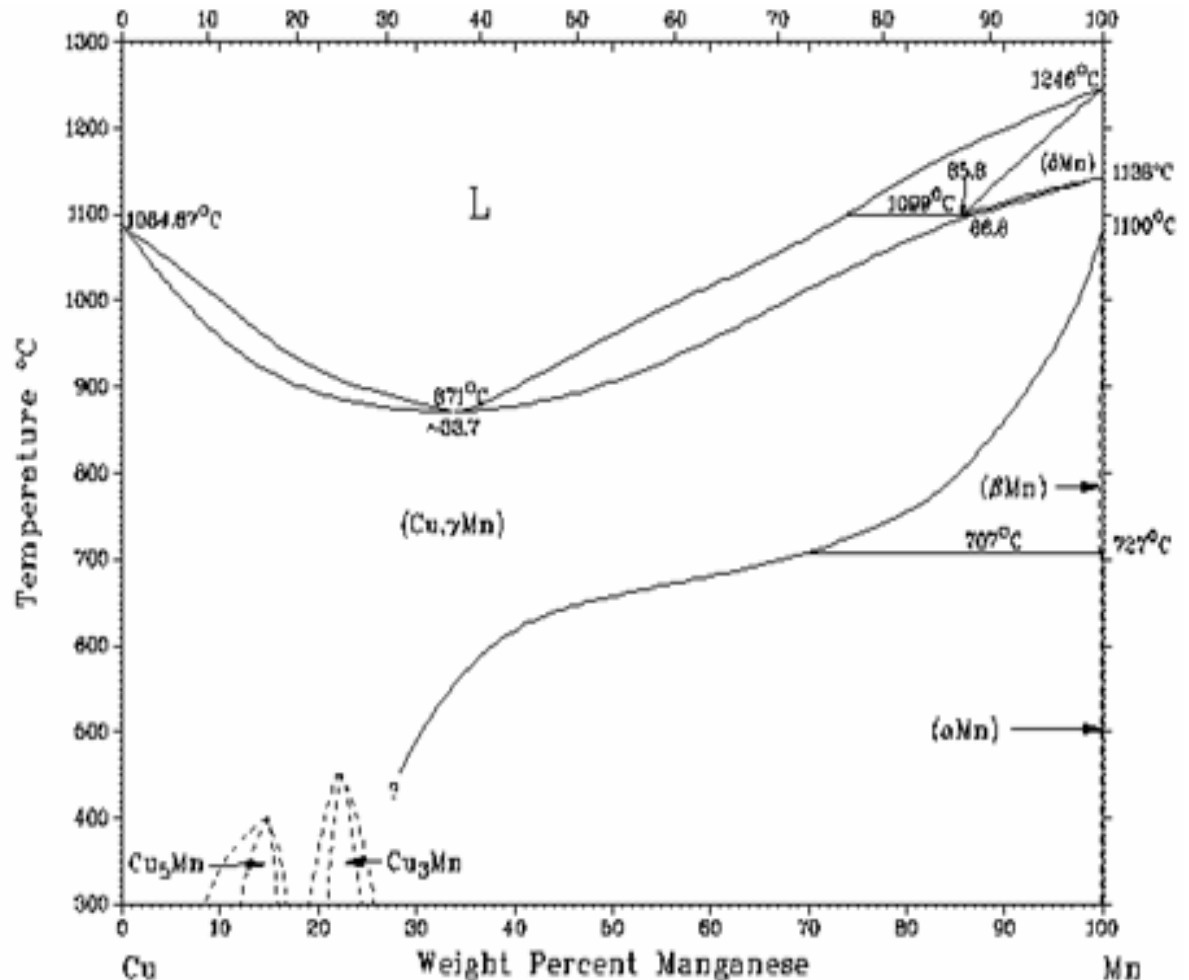


Figura 3. Diagrama binario Cu – Mn (Fuente: ASM Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams)

2.2.3. Zinc

Como se referencia en el pie de pagina número 4, el Zn tiene una importante influencia sobre la tensión superficial de las aleaciones de oro en estado líquido, lo cual representa un mejoramiento en la eficiencia del llenado de los moldes.

Aportes realizados por Kinneberg afirma que los elementos de bajo punto de fusión, pueden disminuir la temperatura de liquidus de las aleaciones de oro tales como el bismuto, telurio, plomo o zinc solo el ultimo tiene importancia pues los demás fragilizan el oro por la distribución de Bi, AuTe₃ o Au₂Pb en los limites de grano, cuya solubilidad no llega a partes por mil, cantidad insuficiente para que produzcan un efecto perceptible sobre el mencionado parámetro; con contenidos solo del 1% en peso de zinc se disminuye en promedio la temperatura de liquidus en 40°C de la aleación cobre- manganeso, propiedad como ya se ha dicho, es de gran importancia en un material que se conforme o fabrique por procesos de fundición [3].

Las ventajas descritas anteriormente obligan a incluir este elemento en la composición de las ligas, también según algunos autores se comporta como un blanqueador secundario; la principal dificultad del uso del zinc se presenta por su volatilización durante los procesos de fundición particularmente cuando se funden retornos (sistemas de alimentación) o cuando la fusión o la colada es al vacío, esto se evita haciendo un estricto control de la temperatura de colada de las aleaciones que contengan dicho elemento.

Como lo muestra el conocido diagrama de equilibrio Cu-Zn, figura 4, hasta un 35% de Zn en peso no hay formación de algún micro constituyente que pueda perjudicar la ductilidad de la liga y por consiguiente del oro blanco.

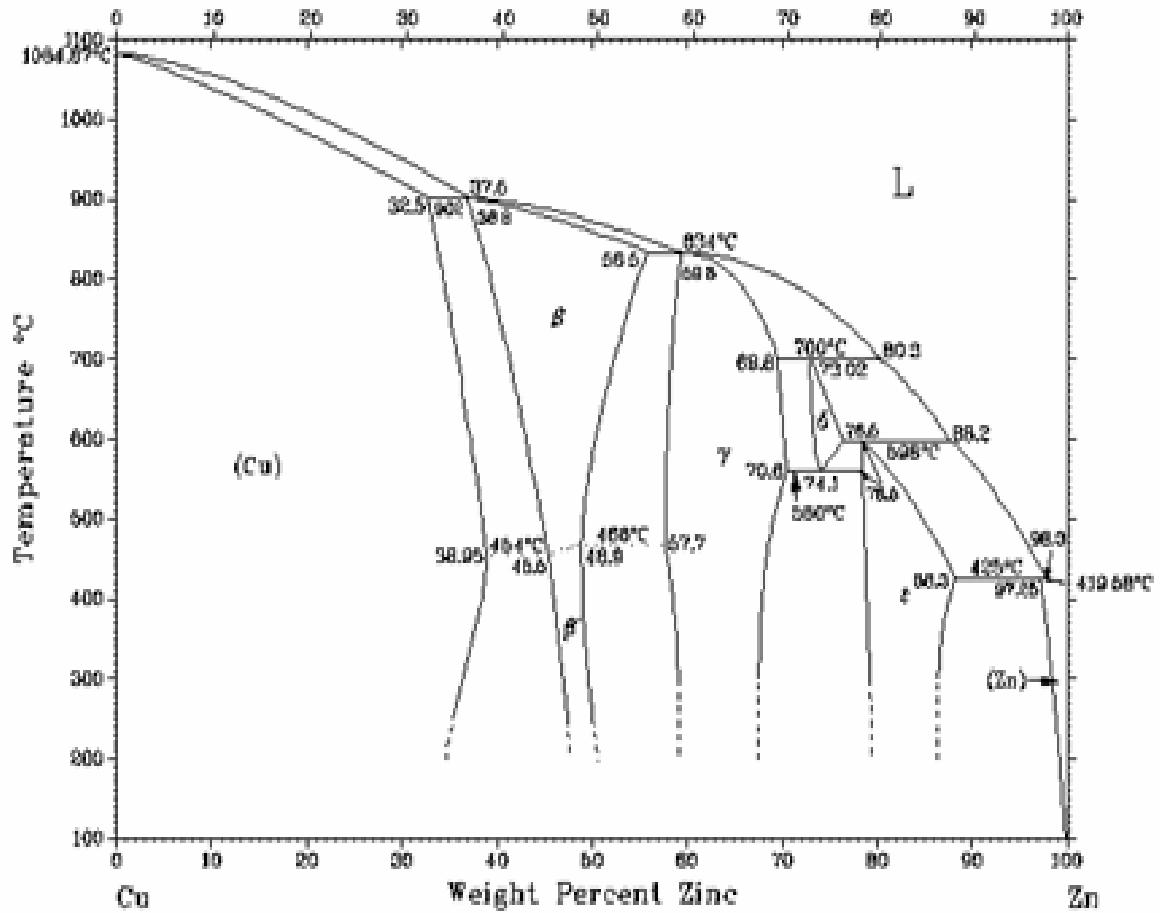


Figura 4. Diagrama binario Cu –Zn (Fuente: ASM Handbook of Binary Phase Diagrams)

En este punto tenemos entonces que la liga estará constituida principalmente por cobre, manganeso y zinc

La no presencia de soluciones sólidas tanto en el diagrama Cu.-Mn como en el Cu-Zn, conlleva a la formación de una microestructura monofásica dúctil en aleaciones ternarias Cu-Mn-Zn en la esquina rica en cobre, delimitada por la línea azul tal como lo muestra la figura 5, en la cual las zonas oscuras son áreas de solución sólida. Para obtener una liga dúctil, ésta debe ubicarse en esta área.

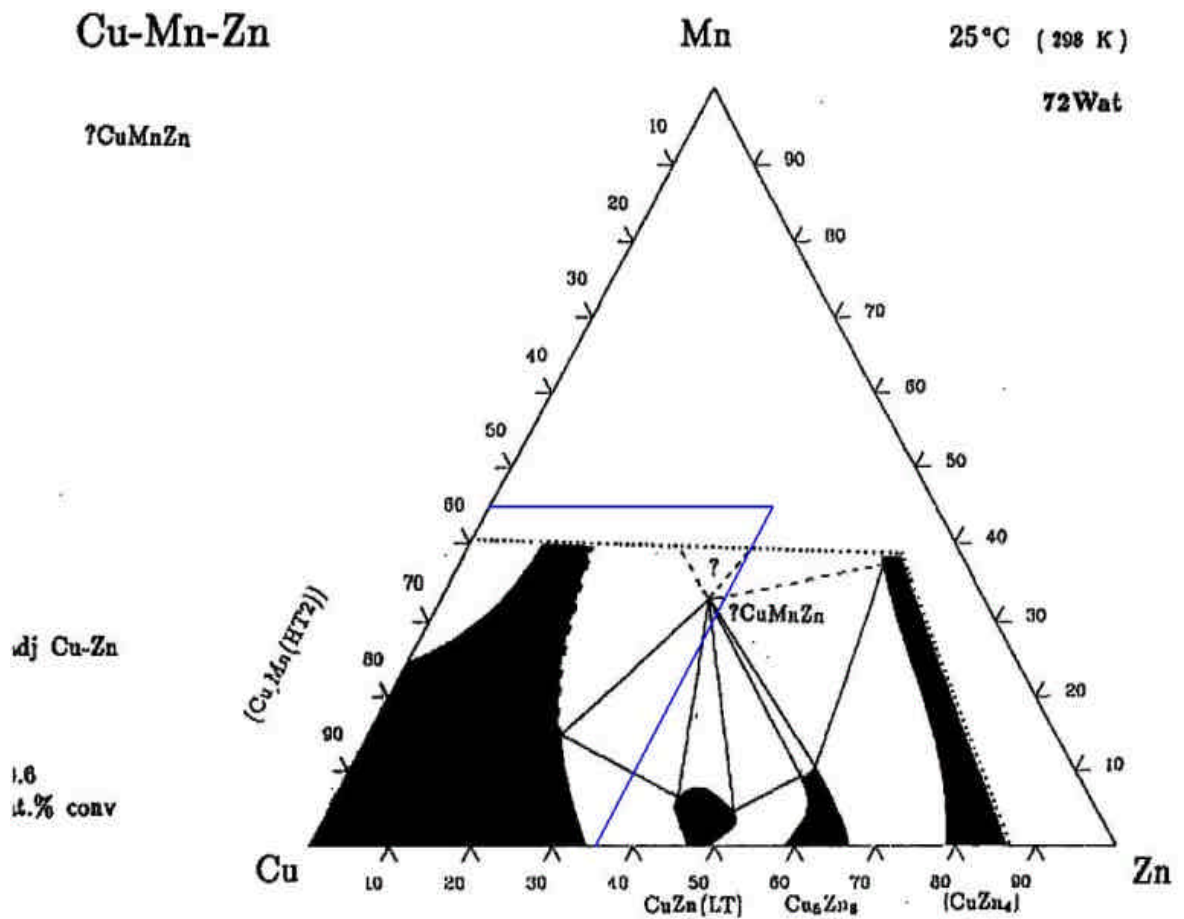


Fig. 5. Diagrama de equilibrio Cu-Mn-Zn a temperatura ambiente (Fuente: ASM Handbook of Ternary alloy Phase Diagrams)

La figura 6 muestra la proyección de liquidus del sistema Cu-Mn-Zn. En la zona correspondiente a la zona de solución sólida se observa la disminución progresiva de la temperatura de liquidus desde 1083°C para 100% de Cu hasta por debajo de 850°C a medida que aumenta la cantidad de Zinc y/o Manganeso, una razón más para seleccionar este sistema.

Cu-Mn-Zn

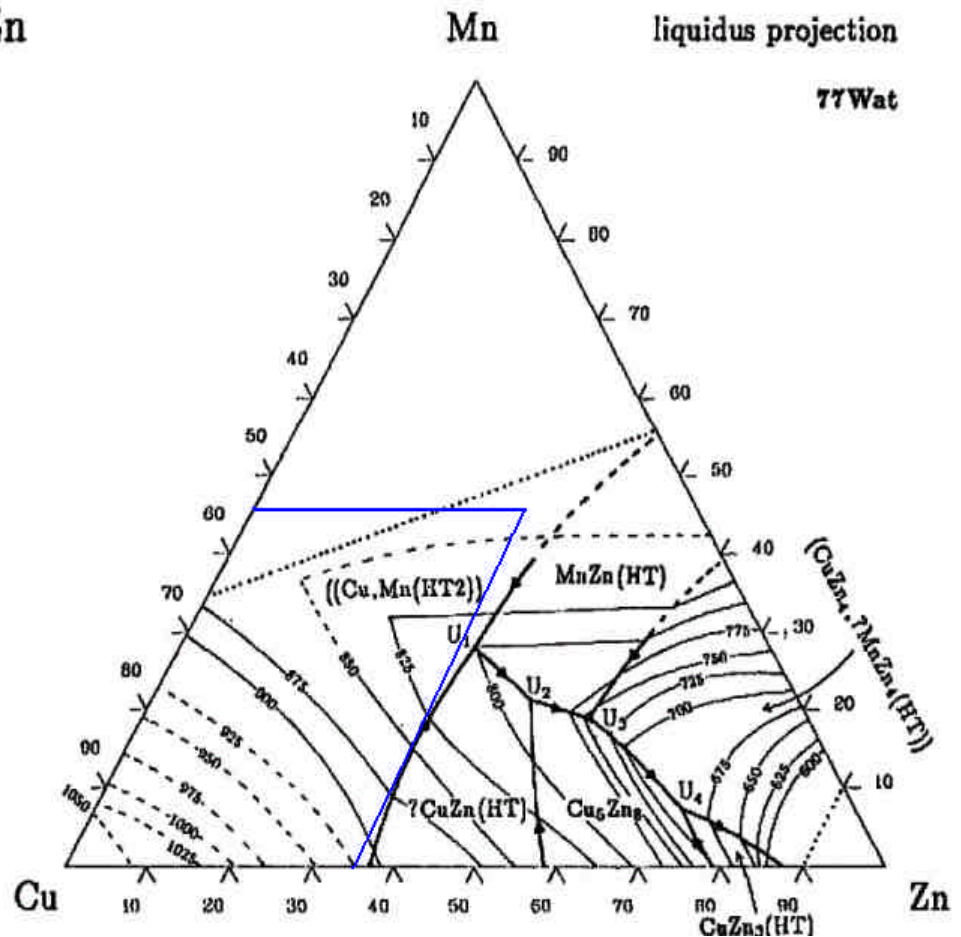


Fig 6. Proyección de la temperatura de liquidus del sistema Cu-Mn-Zn (Fuente: ASM Handbook of Ternary alloy Phase Diagrams)

Para mejorar el color de la aleación y del oro blanco mejorando o manteniendo la ductilidad y propiedades metalúrgicas tales como la oxidación se usarán otros elementos aleantes que se les llamará blanqueadores secundarios.

2.2.4. Hierro

El hierro de acuerdo con estudios preliminares puede ser usado como un blanqueador secundario. La escasa ductilidad que proporciona el hierro a la aleación imposibilita su uso como blanqueador primario. El diagrama de fases binario Au-Fe es bifásico en estado sólido, como se muestra en la figura 7.

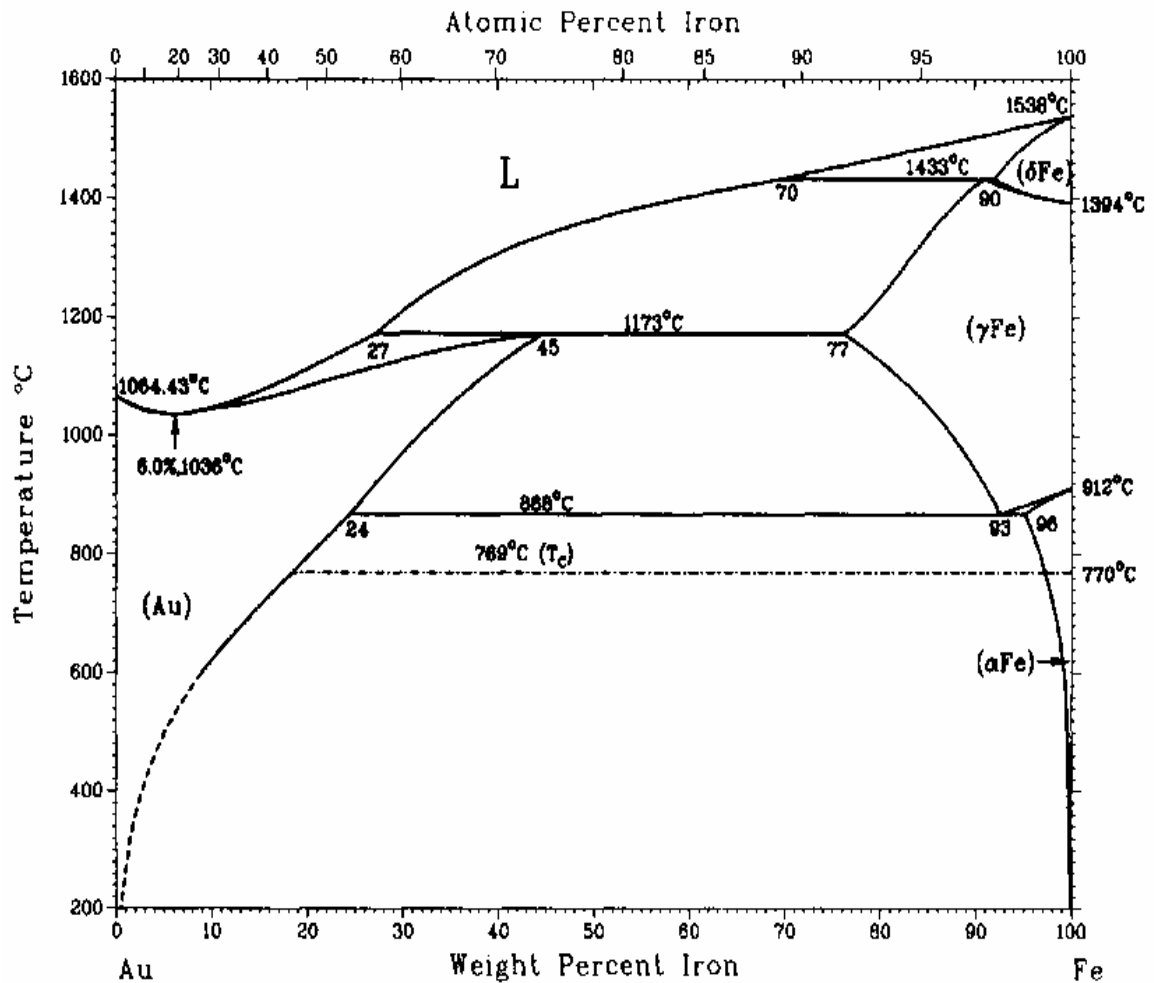


Figura 7. Diagrama binario Au – Fe (Fuente: ASM Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams)

Este comportamiento puede incrementar los problemas de dureza particularmente cuando se enfría incorrectamente. A medida que disminuye la temperatura a partir de 868 °C, comienza la precipitación de la fase rica en hierro, la cual es la responsable de las deficientes propiedades mecánicas mencionadas. A temperaturas inferiores de 400°C, la línea de solvus tiene una pendiente muy pronunciada lo que indica que la velocidad de precipitación es muy lenta, con un enfriamiento rápido en esta zona puede evitarse el endurecimiento y manejar mayores cantidades de hierro en la aleación

2.2.5. Cromo

El cromo según Poliero, tiene un mayor efecto blanqueador que el manganeso, convirtiéndose en un elemento con un gran potencial blanqueador para el oro. De acuerdo con el diagrama binario de equilibrio figura 8, el cromo con el oro forma una solución sólida terminal FCC, cuya cantidad máxima que se disuelve es del 19% en peso a una temperatura de 1160°C; a partir de este punto a medida que disminuye la temperatura disminuye la solubilidad y comienza a precipitar una fase rica en cromo, la cual es responsable del endurecimiento y fragilización de la aleación de oro si el contenido de cromo es superior al límite de solubilidad.

A 400°C, comienza la región de la fase ordenada Au₄Cr de estructura cristalina tipo MoNi₄ cuyo rango de homogeneidad está entre aproximadamente 3 y 7% en peso de cromo. De acuerdo al diagrama se concluye que la microestructura del material dúctil existe hasta máximo 3% en peso de cromo, o si mediante un enfriamiento adecuado se inhibe la formación de α' (Au₄Cr) el cromo puede usarse hasta en aproximadamente un 10% en peso.

El cromo al igual que el manganeso reacciona fácilmente con el oxígeno, por lo tanto se necesita usar la atmósfera adecuada y en general la técnica de fusión apropiada para disminuir los inconvenientes que se presentan durante la fusión por su comportamiento químico. El cromo también puede atacar los crisoles de grafito, pues fácilmente a altas temperaturas forma carburos.

Comparado el cromo con el manganeso, el cual es otro elemento blanqueador y tiene alta solubilidad en el oro (10 % aprox. en cada caso, sin tener en cuenta la fase β del sistema Au-Mn). Las curvas de liquidus en el diagrama Au-Cr en la zona de solución sólida, las temperaturas de liquidus del oro blanco serían superiores en alrededor de 100°C,

2.2.6. Aluminio y Estaño

La solubilidad del aluminio en el oro no supera el 3.5% y su efecto blanqueador es muy reducido, por la alta estabilidad termodinámica los óxidos de aluminio presentan valores de ΔG mayores que los óxidos de manganeso, cromo, hierro y zinc; por lo cual este elemento tiene mejor desempeño como desoxidante. En aleaciones de oro produce superficies muy brillantes tales como las obtenidas en las aleaciones "spangold".

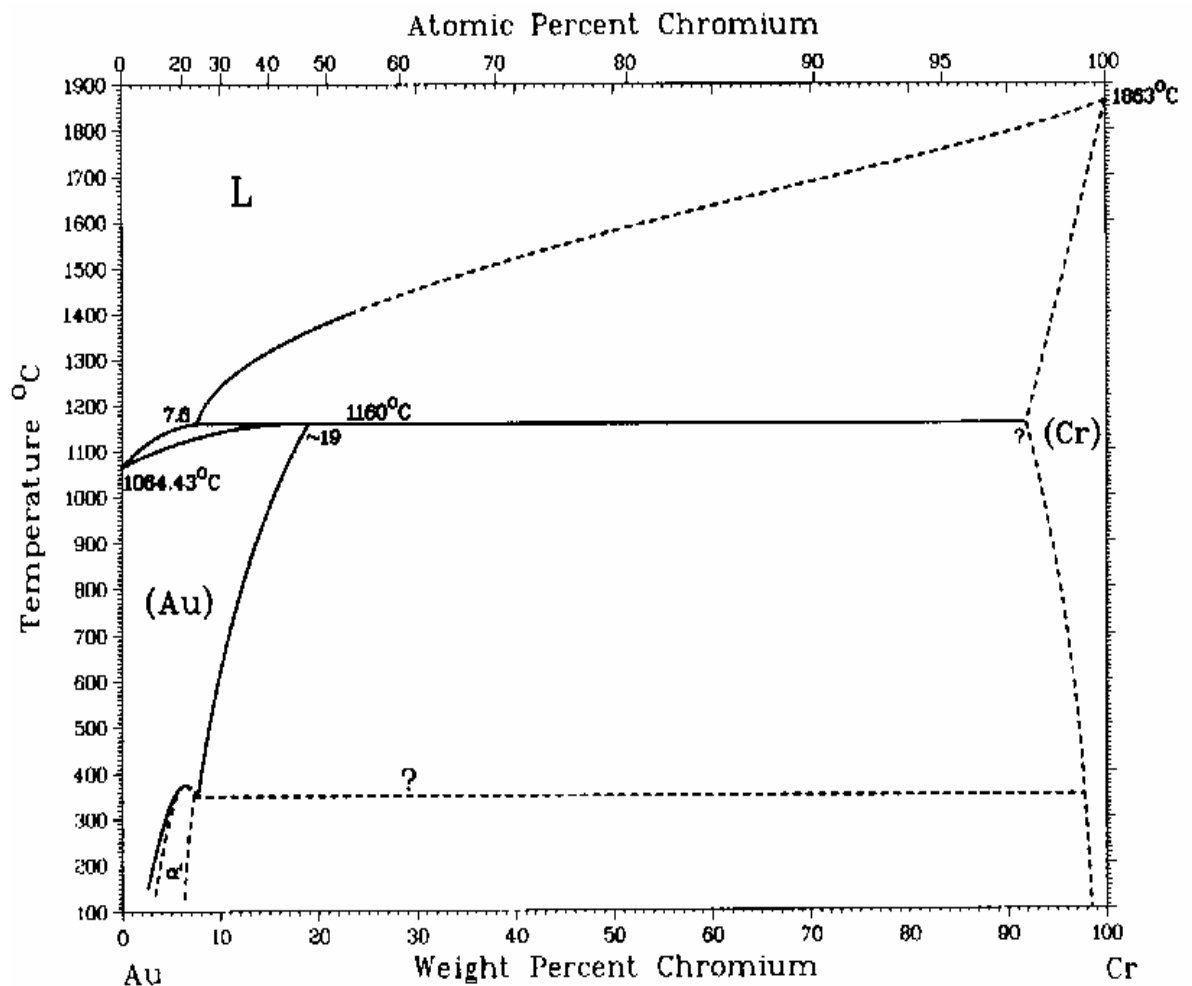


Figura 8. Diagrama binario Au – Cr (Fuente: ASM Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams)

Como se menciona anteriormente, el estaño a pesar de tener muy baja solubilidad en el oro debido a la diferencia de tamaño atómico y de electronegatividad, según la literatura especializada tiene muy buen efecto blanqueador, por esta razón formará parte de las ligas en porcentajes menores al 4%.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPOS

Para la fabricación de las aleaciones se usó un horno de resistencia eléctrica modelo J2R y marca Neutec/USA (figura 9), diseñada para fundir metales comunes en joyería y sus aleaciones con temperaturas de colada hasta 1200°C.



Figura 9. Horno de microfundición

La colada de las aleaciones se realizó en un molde metálico (figura 10), de una probeta cilíndrica de diámetro 12 mm y longitud 20 mm de la cual se tomó una muestra mediante un corte transversal a 10 mm del bebedero.



Figura 10. Coquilla metálica

Para la toma de la muestra y preparación de su superficie para la medición de color se usaron los equipos del laboratorio de preparación metalográfica de la escuela de ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander. Ver tabla 4.



Figura 11. Probetas obtenidas con acabado superficial de 6 micras

Para la medición del color de las aleaciones preparadas superficialmente (figura 11), se usó un espectrofotómetro de reflectancia (geometría esférica) marca GretagMacbeth, modelo CE-XTH (figura 12), presenta un margen de error de 0.05% en sus mediciones; las cuales se realizaron bajo las condiciones de un observador estándar de 2 grados e iluminante D65 equivalente al iluminante C.



Figura 12. Espectrofotómetro

Tabla 4. Equipos y materiales usados en la preparación de las muestras

ETAPA	EQUIPO	
CORTE	<p>Maquina de Corte Abrasivo, marca Buehler Ltd con número de inventario 05354 y disco grado NF.</p>	
MONTAJE DE MUESTRAS EN BAKELITA	<p>Montadora de Muestras marca Buehler Ltd con número de inventario 05355</p>	
DESBASTE	<p>Desbastador Manual marca Buehler Ltd con número de inventario 24661 y lijas comerciales 120, 240, 320, 400 y 600 grit.</p>	
PULIDO	<p>Pulidor rotatorio con número de inventario 05358. Se usó pasta de diamante de 6 micras como abrasivo, paño ultrapol y aceite No. 40-6032 como distribuidor del abrasivo, todos marca Buehler.</p>	

La composición real de las aleaciones fabricadas se determinó con el espectrómetro de fluorescencia de rayos X SHIMADZU EDX-800 del CDP de joyería, Bucaramanga. Figura 13.



Figura 13. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X

3.2. MATERIALES

Los materiales principales constituyentes de la liga son cobre, manganeso y zinc, con una pureza de 99.9 %, 99% y 99.5% respectivamente.

El cobre es un elemento metálico con número atómico 29, electronegatividad 1.8, radio atómico 1,28 Å, temperatura de fusión 1083 °C y estructura cristalina FCC. Es uno de los metales de transición de mayor uso industrial, se utiliza en estado puro y aleado con otros metales. En sus usos comerciales se destacan las aleaciones de oro usadas en joyería, a las cuales les confiere en parte la ductilidad, resistencia y propiedades físicas apropiadas para la confección de

joyas. Por ser un metal que no se oxida fácilmente, pueden usarse atmósferas neutras, reductoras, o ligeramente oxidantes para su fusión.

El zinc es un metal clasificado como metal de transición, que presenta cierto parecido con el magnesio y el berilio. Es de color blanco azulado con número atómico 30, electronegatividad 1.6, Radio atómico 1,25 Å, estructura cristalina hexagonal, temperatura de fusión 419.5 °C y temperatura de ebullición 906 °C.

La temperatura de ebullición del zinc constituye el principal problema para la fabricación de aleaciones que tengan este metal con temperaturas de colada que superen su punto de ebullición. Esta evaporación del zinc se favorece en el vacío o con atmósferas oxidantes.

El manganeso es un elemento metálico con número atómico 25, electronegatividad 1.5, Radio atómico 1,26 Å, temperatura de fusión 1245 °C y estructura cristalina hexagonal. Se encuentra ubicado en el sistema periódico entre el cromo y el hierro, por lo tanto tiene propiedades en común con ambos metales. Es un metal frágil de aspecto blanco plateado que en estado puro no tiene importancia como material, se usa en diferentes aleaciones para aumentar la dureza y resistencia mecánica.

El manganeso se oxida con facilidad en el aire para formar una capa castaña de óxido; a este respecto su comportamiento es más parecido a su vecino de mayor número atómico en la tabla periódica, el hierro, que al de menor número atómico, el cromo. La velocidad de reacción con el oxígeno y con el carbono con el que tiende a formar carburos, se favorecen a medida que aumenta la temperatura, esto dificulta su fusión en atmósferas con presencia de oxígeno y crisoles de grafito respectivamente.

Entre los metales comunes usados en fundición como desoxidantes, está el aluminio. Con base en este principio se obtiene manganeso puro por la

combustión de la pirolusita (dióxido de manganeso) con polvo de aluminio metálico. En sus muchos compuestos el Mn, presenta estados de oxidación de 1+ hasta de 7+, los estados de más comunes son 2+, 4+ y 7+.

El contacto con el manganeso no tiene efecto perjudicial sobre la salud humana.

3.3. FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES

Para evaluar la variación de color en función de la composición en la zona de solución sólida del diagrama ternario Cu-Mn-Zn se realizaron 54 aleaciones distribuidas uniformemente sobre esta área, de las cuales 14 son binarias.

Para la fabricación de estas aleaciones, la proporción de los elementos constituyentes se midió en peso por ser desde el punto de vista técnico más prácticas que los porcentajes atómicos usados en la construcción de los diagramas de equilibrio. La tabla 5 y la tabla 6 muestran las aleaciones fabricadas en porcentaje en peso y su equivalencia en atómico, lo que facilita ubicarlas en los diagramas ternarios (figura 5 y figura 6). Esta conversión se hizo por medio de las ecuaciones 3, 4 y 5.

$$\%W_{Mn} = 54.938(\% \text{ atm}_{Mn}) / (54.938(\% \text{ atm}_{Mn}) + 63.546(\% \text{ atm}_{Cu})) \quad \text{Ec. 3.}$$

$$\%W_{Cu} = 63.546(\% \text{ atm}_{Cu}) / (63.546(\% \text{ atm}_{Cu}) + 65.409(\% \text{ atm}_{Zn})) \quad \text{Ec. 4.}$$

$$\%W_{Mn} = 54.938(\% \text{ atm}_{Mn}) / (54.938(\% \text{ atm}_{Mn}) + 65.409(\% \text{ atm}_{Zn})) \quad \text{Ec. 5.}$$

Tabla 5. Aleaciones binarias Cobre-Zinc

ALEACION	Cu % peso	Cu % atómico	Zn % peso	Zn % atómico
1	95	95,14	5	4,86
2	90	90,26	10	9,74
3	85	85,36	15	14,64
4	80	80,46	20	19,54
5	75	75,54	25	24,46
6	70	70,6	30	29,4

Tabla 6. Aleaciones binarias Cobre-Manganeso

ALEACION	Cu % peso	Cu % atómico	Mn % peso	Mn % atómico
7	95	94,26	5	5,74
8	90	88,61	10	11,39
9	85	83,05	15	16,95
10	80	77,57	20	22,43
11	75	72,17	25	27,83
12	70	66,86	30	33,14
13	65	61,62	35	38,38
14	60	56,46	40	43,54
15	55	51,38	45	48,62

En las aleaciones anteriores se evalúa independientemente el efecto del zinc y del manganeso, sobre cada una de las aleaciones. Para determinar si existe algún efecto sinérgico del Mn-Zn sobre el color del cobre, se hicieron combinaciones cobre-manganeso-zinc en las que el Manganeso se varia hasta 48% y el zinc hasta 30% que es la zona de solución sólida (área ennegrecida en la esquina rica en cobre del diagrama Cu-Mn-Zn) a temperatura ambiente (figura 5); con esto se asegura que en el oro no haya formación de compuestos o fases duras y frágiles.

La fabricación de estas aleaciones ternarias permitió determinar la técnica de fusión apropiada para elaborar con éxito ligas con altos contenidos de manganeso usándose el horno para microfundición descrito en la página 31.

Tabla 7. Aleaciones Ternarias Cobre-Manganeso-Zinc (% peso)

ALEACION	Cu % peso	Cu % atómico	Mn % peso	Mn % atómico	Zn % peso	Zn % atómico
16	90	89,43	5	5,75	5	4,83
17	85	84,58	5	5,75	10	9,67
18	80	79,72	5	5,76	15	14,52
19	75	74,84	5	5,77	20	19,39
20	70	69,95	5	5,78	25	24,27
21	65	65,05	5	5,79	30	29,17
22	85	83,81	10	11,4	5	4,79
23	80	78,99	10	11,42	10	9,59
24	70	69,31	10	11,45	20	19,24
25	65	64,45	10	11,47	25	24,08
26	60	59,58	10	11,49	30	28,94
27	80	78,27	15	16,98	5	4,75
28	75	73,48	15	17	10	9,52
29	70	68,68	15	17,02	15	14,3
30	65	63,86	15	17,05	20	19,09
31	60	59,03	15	17,07	25	23,9
32	55	54,19	15	17,09	30	28,72
33	75	72,82	20	22,46	5	4,72
34	70	68,06	20	22,49	10	9,45
35	65	63,29	20	22,52	15	14,19
36	60	58,5	20	22,56	20	18,94
37	55	53,7	20	22,59	25	23,71
38	70	67,45	25	27,87	5	4,68
39	65	62,72	25	27,9	10	9,37
40	60	57,98	25	27,94	15	14,08
41	55	53,22	25	27,98	20	18,8
42	45	43,66	25	28,06	30	28,28
43	65	62,17	30	33,19	5	4,65
44	60	57,46	30	33,23	10	9,3
45	55	52,75	30	33,28	15	13,98
46	50	48,02	30	33,32	20	18,66
47	60	56,96	35	38,43	5	4,61
48	55	52,28	35	38,48	10	9,24
49	50	47,59	35	38,54	15	13,87

Con los diagramas de los elementos involucrados, incluyendo el del oro y con las propiedades de cada uno se eligió el intervalo de composición más apropiado para elaborar las ligas.

A aleaciones ubicadas en este rango se les adicionaron los elementos blanqueadores secundarios seleccionados para evaluar su efecto en el color y otros para mejorar sus propiedades metalúrgicas. Así: aluminio, 4%; plata 8 y 16%; hierro 4 y 8%; cromo 4% y estaño 3% todos en peso. La cantidad de cada elemento en la liga es aquella que mayor efecto sobre las propiedades mencionadas tenga. . Estas nuevas aleaciones se hicieron a partir de una aleación Cu-Mn-Zn llamada preliga, la cual a su vez se fabricó de una aleación Cu-Mn llamada aleación madre, esto para minimizar los inconvenientes ocasionados por el comportamiento del manganeso durante la fundición. La composición de estas aleaciones se describe en las páginas 55 y 56.

En la aleación de oro, la proporción Cu : Mn será la misma que en la liga; como el yellowness index esta por debajo de 19, hay manganeso disponible para blanquear parte del oro que se alea con la liga, el blanqueamiento completo se logra con los blanqueadores secundarios.

3.4. MEDICIÓN DE COLOR

De acuerdo con las características del espectrofotómetro, para garantizar repetitividad en los datos se necesita además de calibración correcta del equipo, una superficie preparada adecuadamente.

El acabado superficial afecta no únicamente la apariencia del material, sino también los resultados en la medición de color; este debe ser tal que los resultados sean representativos y fácilmente reproducibles. Henderson y

Manchanda recomiendan un acabado superficial de 6 micras mientras que Raykhtsaum demuestra que un pulido con lija número 600 es suficiente [4],[5].

Las mediciones de las coordenadas de color de una determinada superficie tal como lo dice Raykhtsaum dependen de la orientación de las marcas de pulido, el cual se da por la variación en la reflexión cuando se cambia el ángulo de incidencia de la luz. Mientras menor sea la rugosidad de la superficie menor error se comete en las mediciones de color. Se determinó que es preferible un acabado de 6 micras pues el rango de tolerancia de las mediciones es menor.

Para ubicar cada muestra en un rango de la escala del color (YI), se realizaron diez mediciones de cada una. Con estos datos, usando la distribución T, y un factor de cobertura de 2.26, se determinó el rango en el cual estarán el 95% de las mediciones que se hagan en determinada muestra, tal como se reporta en las tablas de resultados.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

La tabla 8 compara las coordenadas de color del sistema CELAB: L*, a* y b* de aleaciones Cu-Mn-Zn ubicadas en la zona de solución sólida (figura 5), en donde cada una tiene una diferencia de 5% en su contenido de manganeso o zinc.

Tabla 8. Coordenadas de color CIELAB

COMPOSICION NOMINAL	L*	a*	b*	Chroma
Cu-5 Zn	73,59	8,47	18,09	19,97
Cu-10 Zn	73,27	7,35	19,90	21,22
Cu-15 Zn	85,74	7,21	19,31	20,62
Cu-20 Zn	73,00	5,91	20,26	21,11
Cu-25 Zn	69,89	6,02	20,57	21,43
Cu-30 Zn	68,52	5,83	20,82	21,62
Cu-5 Mn	66,01	7,46	14,54	16,35
Cu-5 Mn-5 Zn	63,48	4,51	15,58	16,22
Cu-5 Mn-10 Zn	66,72	4,58	14,21	14,93
Cu-5 Mn-15 Zn	76,00	4,78	17,25	17,90
Cu-5 Mn-20 Zn	66,97	4,21	13,69	14,33
Cu-5 Mn-25 Zn	65,41	3,97	13,85	14,41
Cu-5 Mn-30 Zn	75,60	3,85	17,46	17,88
Cu-10 Mn	65,79	4,49	12,59	13,37
Cu-10 Mn-5 Zn	61,97	4,61	10,82	11,76
Cu-10 Mn-10 Zn	66,29	3,96	10,27	11,01
Cu-10 Mn-15 Zn	69,54	4,12	12,27	12,94
Cu-10 Mn-20 Zn	75,22	2,36	12,52	12,74
Cu-10 Mn-25 Zn	65,65	-1,36	11,63	11,71
Cu-10 Mn -30 Zn	73,85	4,19	18,87	19,33

Tabla 8. Continuación, Coordenadas de color CIELAB

COMPOSICION NOMINAL	L*	a*	b*	Chroma
Cu – 15 Mn	64,39	1,78	6,72	6,96
Cu – 15 Mn – 10 Zn	75,16	0,51	8,01	8,03
Cu – 15 Mn – 15 Zn	74,35	0,04	8,17	8,17
Cu – 15 Mn – 20 Zn	72,91	-0,77	9,29	9,33
Cu – 15 Mn – 25 Zn	64,49	-0,37	6,81	6,82
Cu – 15 Mn – 30 Zn	68,85	-0,73	8,88	8,91
Cu – 20 Mn	71,39	1,55	6,38	6,57
Cu– 20 Mn – 5 Zn	58,96	0,84	8,26	8,30
Cu– 20 Mn – 10 Zn	72,26	0,35	6,23	6,24
Cu – 20 Mn – 15 Zn	73,33	0,02	6,60	6,60
Cu – 20 Mn – 20 Zn	64,24	-0,35	6,46	6,47
Cu – 20 Mn – 25 Zn	66,79	-0,73	8,44	8,47
Cu – 25 Mn	72,65	1,17	1,17	1,66
Cu – 25 Mn – 5 Zn	64,39	0,60	6,20	6,23
Cu – 25 Mn – 10 Zn	66,47	0,02	3,88	3,88
Cu– 25 Mn – 15 Zn	60,62	-0,24	5,51	5,51
Cu – 25 Mn – 20 Zn	63,77	-0,68	6,07	6,11
Cu– 25 Mn – 30 Zn	65,19	0,09	6,38	6,38
Cu – 30 Mn	65,65	0,71	3,80	3,87
Cu – 30 Mn – 5 Zn	66,42	0,30	4,34	4,35
Cu– 30 Mn – 10 Zn	72,22	0,36	4,00	4,01
Cu– 32 Mn – 14 Zn	72,16	0,36	4,26	4,27
Cu– 30 Mn – 15 Zn	63,78	-0,10	4,17	4,17
Cu– 30 Mn – 20 Zn	59,19	0,01	5,43	5,43
Cu – 35 Mn	59,26	0,63	4,13	4,18
Cu - 35 Mn -5 Zn	60,40	0,16	4,52	4,52
Cu– 35 Mn– 10 Zn	58,41	0,15	4,00	4,00
Cu– 35 Mn– 15 Zn	57,78	0,14	2,65	2,65
Cu – 40 Mn	64,11	0,49	2,86	2,90
Cu – 45 Mn	54,35	0,44	2,96	2,99
Cu– 48 Mn– 4 Zn	57,80	0,46	4,35	4,38

A pesar de la amplia variación de las composiciones nominales, en la primera columna de la tabla 8 se observa que no hay una tendencia definida sobre la influencia del manganeso en el brillo de la aleación. De las aleaciones binarias Cu-Mn el mejor brillo se logra entre 20 y 25% de manganeso; para contenidos

mayores L^* disminuye por la marcada tendencia a la oxidación de este elemento, pues al igual que la mayoría de los óxidos, el brillo de óxido de manganeso es mate.

De las aleaciones binarias Cu-Zn el mejor brillo se logra con el 15% de Zn. En general los dos elementos aleados con cobre disminuyen el brillo del metal base cuyo valor de L^* es 84. Los valores de este parámetro para todas las aleaciones fabricadas son uniformemente bajos con un promedio de 67.3 y tolerancia de +/- 15.6. Los errores que se cometen en la toma de mediciones o la real ineficiencia con que la superficie de las diferentes aleaciones reflejan la luz se debe a baja calidad del acabado superficial realizado manualmente y/o la alta reactividad del manganeso con el aire que origina microporos durante la fusión y opacidad en la superficie expuesta después de preparada la muestra.

L^* por depender de la dirección de las marcas de pulido, de la rugosidad superficial, de inclusiones, de presencia de óxidos, del empañamiento causado por la limpieza y el secado, puede considerarse menos importante que a^* y b^* quienes miden la intensidad del color.

Se puede apreciar la variación del croma que es una medida directa de la blancura en la tabla 8, el cual depende directamente de la medida de a^* y b^* , variando de acuerdo a las composiciones nominales propuestas para las probetas se puede observar un comportamiento constante. Los cambios bruscos presentados en las medidas, corresponden a defectos superficiales como porosidades, rugosidad y efectos del pulido manual que no garantiza a cada probeta un acabado exacto.

La figura 14 muestra la influencia del zinc y del manganeso en las aleaciones binarias Cu-Mn y Cu-Zn respectivamente sobre el parámetro a^* . En el rango de 0 - 13% de Zinc se alcanza la mayor eficiencia en la disminución del color rojizo de las aleaciones binarias Cu-Zn. El efecto del manganeso sobre el parámetro a^* de la aleación Cu-Mn es muy superior comparado con el zinc; vemos que con un 15%

de manganeso y zinc se alcanzan valores para a^* de 1.2 y 7.8 respectivamente desde 11.8 que es el valor correspondiente para el cobre puro.

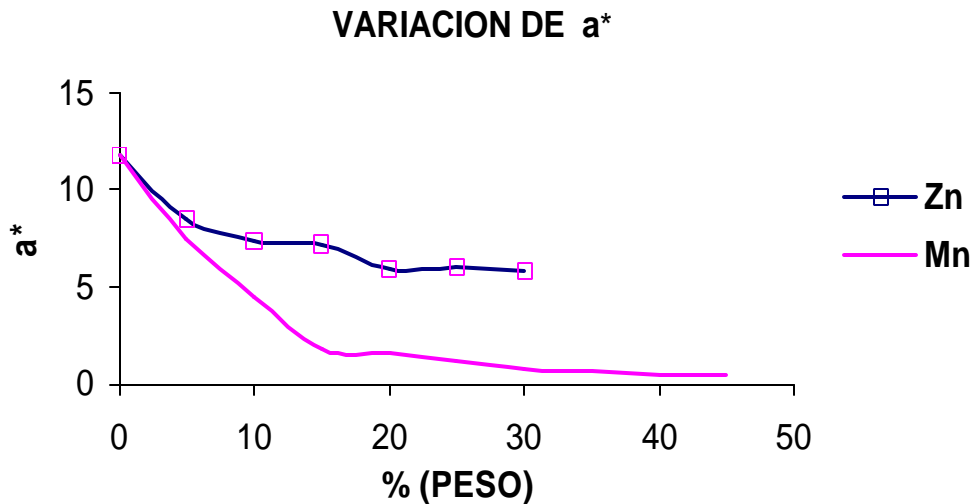


Figura 14. Efecto del Zinc y del Manganeso en la aleación Cu-Zn y Cu-Mn variando el parámetro a^*

El comportamiento asintótico después de 20% para la aleación Cu-Zn y de 17% para la aleación Cu-Mn indican el punto mínimo del parámetro a^* que se pueden alcanzar en cada uno de estos tipos de aleaciones binarias, cantidades superiores de cualquiera de estos elementos representa inconvenientes para la fabricación de las ligas; el zinc por su volatilidad y el manganeso por su comportamiento químico con el oxígeno y el carbono.

En aleaciones ternarias Cu-Mn-Zn con contenidos de manganeso de cinco y diez por ciento el cinc no tiene un efecto importante sobre a^* , para el 15, 20 y 25% nótese que solo con un cinco por ciento de cinc el valor del parámetro a^* se reduce a aproximadamente a la mitad del valor de la aleación binaria. Por encima del 30% de manganeso no se nota el efecto del zinc sobre la aleación binaria Cu-Mn.

Como lo muestra la figura 15, con la adición de zinc aumenta progresivamente el valor del parámetro b^* con mayor pendiente hasta alrededor de un 13%; el zinc proporciona amarillez a la aleación. La mayor tasa con la que aumenta b^* se da en el rango de 0-13%, punto a partir del cual, como es bien conocido, se obtienen los latones amarillos.

El efecto del manganeso sobre el cobre es similar al del zinc, para cantidades entre 0 y aproximadamente 7%, inicialmente la aleación se torna amarilla y a medida que se aumenta su contenido, el parámetro b^* (amarillez) comienza a disminuir desde este punto hasta aproximadamente 25 % de manganeso como se observa en la figura 15. Para contenidos mayores de manganeso, la curva sigue un comportamiento asintótico, es decir contenidos mayores de manganeso no tienen importancia en la disminución del parámetro b^* en las aleaciones binarias.

Como se mencionó anteriormente, el croma es un parámetro utilizado para medir directamente la blancura de un material. Un material es blanco si tiene un croma menor de 9. [4]

Para las aleaciones binarias Cu-Zn, tal como lo muestra la tabla 8 no hay variación en el valor del croma en ningún caso debido al comportamiento de a^* y b^* , mientras a^* disminuye, b^* aumenta, de esta manera se logra que cada coordenada permanezca a la misma distancia del origen del espacio Cielab. Como se observa en las figuras 14 y 15 el manganeso acerca los valores de a^* y b^* al origen de coordenadas, disminuyendo por lo tanto el croma. Nótese que el croma (C) no refleja el efecto de un valor negativo de a^* y no es satisfactorio para clasificar diferentes grados de aleaciones blancas.

INFLUENCIA DEL Zn Y EL Mn SOBRE b*

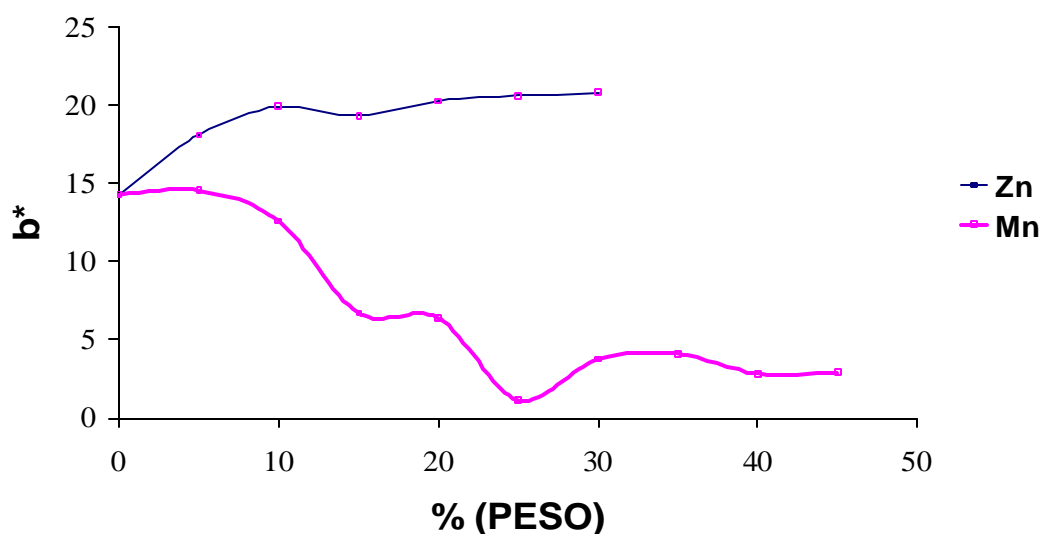


Figura 15. Efecto del Zn y del Mn en la aleación Cu-Zn y Cu-Mn variando el parámetro b*

Organismos internacionales entre los que están el World Gold Council aseguran que el yellowness index es el parámetro más apropiado para calificar la blancura de una aleación. Las tablas 9, 10 y 11 muestran la variación promedio, junto con la desviación estándar y la tolerancia de este parámetro en la zona de solución sólida del diagrama Cu-Mn-Zn (figura 5).

Tabla 9. Índice de Amarillez de aleaciones Cu-Zn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOLER.
Cu – 5 Zn	46,56	0,86	0,61
Cu – 10 Zn	40,03	0,14	0,10
Cu–15 Zn	39,18	0,19	0,14
Cu – 20 Zn	40,11	2,22	1,5
Cu – 25 Zn	39,17	0,29	0,20
Cu – 30 Zn	39,22	0,22	0,15

Tabla 10. Índice de Amarillez de aleaciones Cu-Mn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOLER.
Cu – 15 Mn	19,37	0,25	0,18
Cu –5 Mn	42,51	0,17	0,12
Cu – 10 Mn	34,47	0,37	0,26
Cu – 20 Mn	16,73	0,20	0,14
Cu – 25 Mn	14,11	2,05	1,46
Cu – 30 Mn	10,91	0,05	0,04
Cu – 35 Mn	11,31	0,04	0,03
Cu – 40 Mn	8,52	0,16	0,11
Cu – 45 Mn	9,69	0,38	0,27

Tabla 11. Índice de Amarillez de aleaciones Cu-Mn-Zn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOLER.
Cu– 5 Mn– 5 Zn	42,65	0,80	0,57
Cu– 5 Mn– 10 Zn	31,48	0,23	0,16
Cu – 5 Mn– 15 Zn	34,53	0,22	0,15
Cu – 5 Mn -20 Zn	31,28	0,31	0,22
Cu – 5 Mn – 25 Zn	31,90	0,31	0,22
Cu– 5 Mn – 30 Zn	31,84	0,69	0,50
Cu– 10 Mn– 5 Zn	30,41	0,23	0,16
Cu– 10 Mn– 10 Zn	25,91	0,04	0,03
Cu – 10 Mn – 15 Zn	28,33	0,09	0,06
Cu – 10 Mn – 20 Zn	27,13	0,02	0,01
Cu– 10 Mn – 25 Zn	27,19	0,06	0,04
Cu– 10 Mn – 30 Zn	44,41	0,35	0,25
Cu – 15 Mn – 5 Zn	23,47	0,28	0,20
Cu – 15 Mn – 10 Zn	18,74	0,11	0,08
Cu – 15 Mn – 15 Zn	19,24	0,59	0,42
Cu – 15 Mn – 20 Zn	22,05	0,05	0,03
Cu – 15 Mn – 25 Zn	18,84	0,69	0,49
Cu – 15 Mn – 30 Zn	20,82	1,34	0,96
Cu– 20 Mn – 5 Zn	15,34	0,09	0,06
Cu– 20 Mn – 10 Zn	15,27	0,11	0,08
Cu – 20 Mn – 15 Zn	14,36	0,12	0,08
Cu – 20 Mn – 20 Zn	16,42	0,20	0,14
Cu – 20 Mn – 25 Zn	15,09	0,11	0,08
Cu – 25 Mn – 5 Zn	14,95	0,76	0,54

Tabla 11. Continuación Índice de Amarillez de aleaciones Cu-Mn-Zn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOLER.
Cu – 25 Mn – 10 Zn	15,07	0,61	0,43
Cu– 25 Mn – 15 Zn	14,87	0,20	0,14
Cu – 25 Mn – 20 Zn	15,28	0,18	0,13
Cu– 25 Mn – 30 Zn	14,64	0,39	0,28
Cu – 30 Mn – 5 Zn	11,66	0,13	0,09
Cu– 30 Mn – 10 Zn	11,24	0,13	0,09
Cu– 32 Mn – 14 Zn	10,68	0,11	0,08
Cu– 30 Mn – 15 Zn	12,51	0,36	0,25
Cu– 30 Mn – 20 Zn	18,80	0,17	0,12
Cu – 35 Mn – 5 Zn	12,75	1,08	0,77
Cu – 35 Mn – 10 Zn	11,64	0,63	0,45
Cu – 35 Mn – 15 Zn	7,61	0,02	0,01
Cu – 48 Mn – 4 Zn	12,45	0,23	0,17

Como lo muestra la figura 16 y como se esperaba, el zinc tiene poca influencia como elemento blanqueador y es más notoria para porcentajes menores al 15 % en peso, que esta de acuerdo con la clasificación de los latones según su color.

Para una cantidad máxima de 30 % de zinc solo disminuye el índice de amarillamiento en no más de seis puntos, esto muestra que el Zn no tiene importancia como elemento blanqueador, por esto, de acuerdo a la literatura especializada, se utilizará para mejorar la colabilidad y el acabado superficial de la aleación Cu-Mn.

INFLUENCIA DE Zn EN EL COLOR DEL COBRE

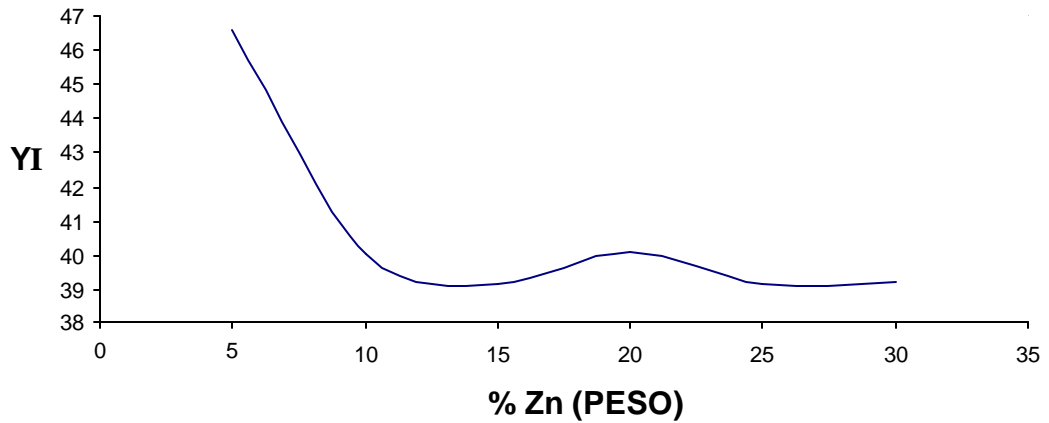


Figura 16. Influencia del Zn en el color de la aleación Cu-Zn

Según la figura 17, se da una fuerte disminución de la coloración del cobre para porcentajes de manganeso hasta alrededor de un 17%, resultado que esta de acuerdo con la figura 15. A partir de este punto cuando la aleación ya es blanca, la razón de cambio (pendiente) del color de la aleación es menor a medida que aumenta el manganeso.

INFLUENCIA DEL Mn EN EL COLOR DEL COBRE

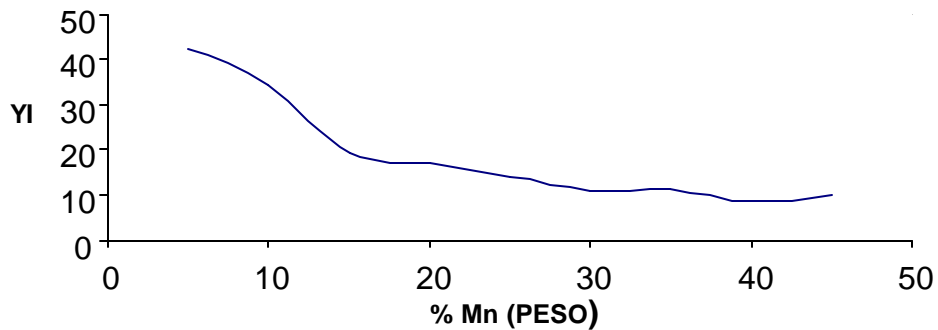


Figura 17. Influencia del Mn en el color de la aleación Cu-Mn.

Según la figura 18, tal como se explicó anteriormente con el parámetro b^* , el manganeso tiene su mayor efecto sobre el YI (amarillez) en las aleaciones Cu-Mn para porcentajes no mayores de 20%. Y el comportamiento es el mismo en todas las curvas a pesar de que todas difieren en su contenido de zinc. Aquí se muestra una vez más que el zinc no tiene importancia como blanqueador.

Como se comentó en la sección “selección de elementos constituyentes de la liga”, la aleación de oro puede contener hasta 12% de manganeso, es decir el contenido de este elemento en la liga puede llegar hasta 48% , pero a medida que aumenta el contenido de este elemento se dificulta la fabricación de las ligas por la tendencia a la oxidación del manganeso, aumenta la probabilidad de formación de poros, superficies opacas e inclusiones no metálicas, por esta razón el contenido de manganeso máximo será 34% en peso.

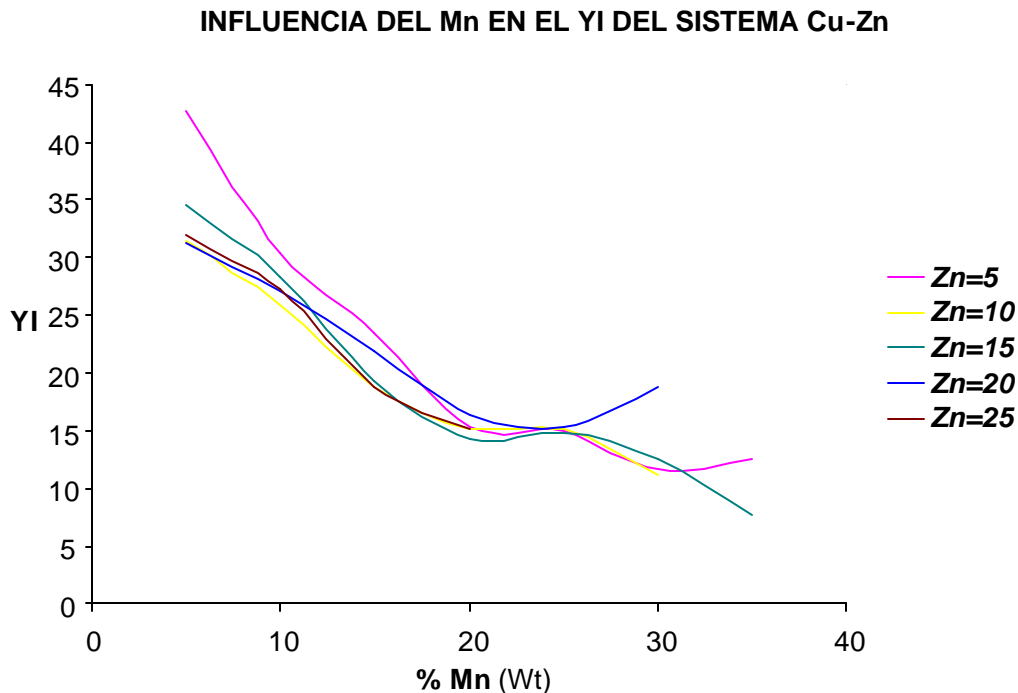


Fig. 18. Influencia del Mn en el color de las aleaciones cobre- zinc.

El contenido mínimo de este elemento en las ligas es de 24%. Como se dijo anteriormente, un color blanco premium se logra a partir aproximadamente de 17% de manganeso, pero se fija el límite inferior por encima de este valor para garantizar (factor de seguridad) que cuando se alee la liga con el oro, haya manganeso disponible para blanquear parte del oro (el resto, los blanqueadores secundarios). De acuerdo a las pruebas realizadas, es posible fabricar aleaciones con este contenido de manganeso sin defectos perceptibles a simple vista y con pérdidas de fusión que no superan el 5%; además se aprovecha la temperatura más baja (punto pseudoeutéctico) del diagrama Cu-Mn.

Tabla 12. Aleaciones blancas en el área de solución sólida del sistema Cu-Mn-Zn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOL.
Cu – 15 Mn	19,37	0,25	0,18
Cu – 15 Mn – 5 Zn	23,47	0,28	0,20
Cu – 15 Mn – 10 Zn	18,74	0,11	0,08
Cu – 15 Mn – 15 Zn	19,24	0,59	0,42
Cu – 15 Mn – 20 Zn	22,05	0,05	0,03
Cu – 15 Mn – 25 Zn	18,84	0,69	0,49
Cu – 15 Mn – 30 Zn	20,82	1,34	0,95
Cu – 20 Mn	16,73	0,20	0,14
Cu– 20 Mn – 5 Zn	15,34	0,09	0,06
Cu– 20 Mn – 10 Zn	15,27	0,11	0,08
Cu – 20 Mn – 15 Zn	14,36	0,12	0,08
Cu – 20 Mn – 20 Zn	16,42	0,20	0,14
Cu – 20 Mn – 25 Zn	15,09	0,11	0,08
Cu – 25 Mn	14,11	2,05	1,46
Cu – 25 Mn – 5 Zn	14,95	0,76	0,54
Cu – 25 Mn – 10 Zn	15,07	0,61	0,43
Cu– 25 Mn – 15 Zn	14,87	0,20	0,14
Cu – 25 Mn – 20 Zn	15,28	0,18	0,13
Cu– 25 Mn – 30 Zn	14,64	0,39	0,28
Cu – 30 Mn	10,91	0,05	0,04
Cu – 30 Mn – 5 Zn	11,66	0,13	0,09
Cu– 30 Mn – 10 Zn	11,24	0,13	0,09
Cu– 32 Mn – 14 Zn	10,68	0,11	0,07
Cu– 30 Mn – 15 Zn	12,51	0,36	0,25
Cu– 30 Mn – 20 Zn	18,80	0,17	0,12
Cu – 35 Mn	11,31	0,04	0,03

Tabla 12. Continuación Aleaciones blancas en el área de solución sólida del sistema Cu-Mn-Zn

COMPOSICION NOMINAL	YI	S	TOLER.
Cu - 35Mn - 5Zn	12,75	1,08	0,77
Cu – 35 Mn – 10 Zn	11,64	0,63	0,45
Cu – 35 Mn – 15 Zn	7,61	0,02	0,01
Cu – 40 Mn	8,52	0,16	0,11
Cu – 45 Mn	9,69	0,38	0,27

Con el fin de mejorar el color de las ligas y/o sus propiedades metalúrgicas se utilizaron el aluminio, la plata, el hierro, el cromo y el estaño como elementos aleantes secundarios, los cuales se adicionaron a la preliga tal como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Composición nominal de aleaciones secundarias

ALEACION	Cu%	Mn%	Zn%	Al%	Ag%	Fe%	Cr%	Sn%
MADRE	65	35	-	-	-	-	-	-
PRELIGA	60	32	8	-	-	-	-	-
A	57,7	30,3	8	4	-	-	-	-
B	55	29	8	-	8	-	-	-
C	49,5	26,5	8	-	16	-	-	-
D	58,7	30,8	8	-	-	-	-	2,5
E	57,3	30,3	8	-	-	4	-	-
F	55	29	8	-	-	8	-	-
G	57	30,3	8	-	-	-	4	-

Tal como muestran la tabla 13 y tabla 14 la diferencia entre la composición nominal y real para el manganeso que es el que mayores problemas para su fusión presenta no difiere en más de 5%, lo cual muestra que la técnica de fusión usada es la apropiada. Para el zinc se presentan pérdidas importantes causadas por su volatilización, es por esto que se insiste en el control estricto de temperatura de colada. Esta es otra razón por la cual la cantidad de este elemento en la liga debe ser lo más bajo posible.

La plata por ser un metal muy noble no presenta pérdidas durante la fusión. La baja cantidad de hierro obtenido en el análisis químico de las aleaciones E y F se debe al tiempo insuficiente de contacto entre el hierro sólido y la preliga en estado líquido que no le permitió solubilizarse en su totalidad, pues el tiempo de permanencia del metal en el crisol no debe ser superior a diez minutos, según recomendaciones del fabricante del horno usado.

Tabla 14. Composición química de aleaciones secundarias obtenidas por XRF

ALEACION	Cu%	Mn%	Zn%	Al%	Ag%	Fe%	Cr%	Sn%	Si%
MADRE	61,76	33,33	-	3,12	-	0,80	-	-	0,97
PRELIGA	59,04	31,42	5,49	3,08	-	-	-	-	0,95
A	56,75	29,97	6,72	5,68	-	-	-	-	0,86
B	53,61	28,49	6,09	2,95	7,93	-	-	-	0,89
C	49,10	25,62	5,58	2,67	16,23	-	-	-	0,77
D	56,86	30,07	6,03	2,85	-	-	-	3,22	0,94
E	58,29	30,76	6,89	3,10	-	3,90	-	-	0,94
F	57,70	28,91	5,84	2,86	-	1,82	-	-	0,95
G	58,33	30,05	6,08	2,75	-	-	-	-	0,94

El cromo, uno de los elementos blanqueadores seleccionados tiene temperatura de fusión muy alta y una lenta velocidad de disolución en el metal fundido, junto con la alta estabilidad de sus óxidos son la causa de la ausencia de este metal en la aleación G. El Cr adicionado fue eliminado en forma de escoria; por estas razones se descarta como posible constituyente de las ligas. Para estudios posteriores se recomienda adicionar estos elementos como constituyentes de una prealeación con temperatura de fusión menor a 1100°C.

Como en la gran mayoría de aleaciones fabricadas por métodos convencionales hay presencia de impurezas, para este caso el silicio, el cual se evitará usando crisoles nuevos, aluminio, manganeso y en general las materias primas de alta pureza.

La tabla 15 muestra que el efecto de los elementos blanqueadores secundarios sobre la preliga. A pesar de que sus coordenadas de color de este material. A partir de la cual se fabricaron las demás aleaciones están cerca del origen del sistema cielab, es decir son muy blancas, sin embargo, con las proporciones usadas de los elementos aleantes secundarios se nota claramente su efecto.

Tabla 15. Color y dureza Vickers en aleaciones secundarias

ALEACION	L	a*	b*	YI	CROMA	Dureza HV
MADRE	59,77	0,2	4,16	12,21	4,16	-
PRELIGA	62,7	-0,14	4,56	12,2	4,57	182
A	62,27	-0,17	4,19	13,05	4,19	351
B	66,83	-0,03	5,63	14,38	5,63	197
C	67,15	-0,06	6,01	15,17	6,01	188
D	60,47	-0,13	6,06	16,55	6,06	299
E	67,08	-0,27	4,24	12,56	4,25	185
F	63,25	-0,06	4,35	11,01	4,35	181
G	64,2	-0,22	4,24	12,13	4,24	183

Como se observa la tabla 15, el aluminio tiene un fuerte efecto endurecedor reflejado en la aleación A. Se espera que este efecto se presente también en la aleación de oro, por lo tanto su contenido nominal máximo en la liga será del 5 %.

Tabla 16. Color de aleaciones secundarias dos semanas después de preparada la superficie

ALEACION	L	a*	b*	YI	CROMA	? E
MADRE	72,45	0,63	9,09	21,8	9,11	13,61
PRELIGA	73,35	0,26	5,79	23,97	5,8	10,72
A	69,96	0,53	11,17	26,57	11,19	10,39
B	65,87	0,61	8,96	23,02	8,98	3,51
C	68,49	0,11	7,66	18,88	7,66	2,12
D	65,12	0,27	9,87	25,05	9,88	6,01
E	70,62	0,73	9,85	23,97	9,88	6,65
F	75,57	0,55	8,41	19,61	8,43	12,98
G	62,8	0,1	6,33	17,18	6,33	2,52

El efecto relevante de la plata sobre la preliga se da en la ductilidad, como lo muestra la tabla 15. La aleación C con un 16% de plata no presento aumento de dureza. La tabla 16, en la que se compara el color inmediatamente después de pulida la aleación y 15 días después de haber sido manipulada y expuesta a condiciones ambientales se observa que la variación del croma es poco y la que menor variación presenta del YI.

A pesar de que la bibliografía referencia muy bien el poder blanqueador del estaño, en las mediciones realizadas aunque presento un croma bajo, el YI fue el mas alto. Tabla 15, y según tabla 16 el YI fue mas alto que 19, después de 15 días de expuesta la aleación a la atmósfera. Tal como se esperaba el estaño aumenta la dureza de la aleación, tabla 15.

El hierro muestra mejoramiento en el color de la preliga sin perjudicar su ductilidad, con 4% disminuye el YI de 12.2 - 11.1, y para este caso tiende a oxidarse y empañarse en mayor grado que las demás (tabla 16). Obsérvese que para contenidos de 2.5% se mantiene el color a través del tiempo. En la liga este elemento variara entre el 1% y el 3%.

Con base en los resultados anteriores se plantean las ligas 1, 2 y 3 especificadas en la tabla 18, cuyas composiciones en porcentaje en peso nominales se derivan de la tabla 17.

Tabla 17. Rangos propuestos para las ligas finales

LIGA GENERAL	
Elemento	% Peso
Cu	55-40
Mn	24-34
Zn	4-10
Al	3-5
Fe	1-3
Ag	15-20
Sn	2-2.5

Las ligas seleccionadas en la tabla 18, están sujetas a modificaciones una vez se evalúen sus propiedades físicas (color, brillo), metalúrgicas (colabilidad, susceptibilidad al agrietamiento en caliente, microestructura) y mecánicas (dureza y resistencia a la tensión). De acuerdo con estos resultados se seleccionaron tres elementos blanqueadores secundarios; Ag, Sn y Fe y sus contenidos variaran de acuerdo a las ligas diseñadas. Tabla 18.

Tabla 18. Ligas Seleccionadas

LIGA	Cu%	Mn%	Zn%	Al%	Fe%	Ag%	Sn%
1	50-55	24-34	4-10	3-5	1-3	-	2-2.5
2	40-45	24-34	4-10	3-5	1-3	15-20	-
3	42-46	24-34	4-10	3-5	-	15-20	2-2.5

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

- En las aleaciones Cu-Zn, el zinc disminuye el parámetro a^* (color rojizo del cobre) hasta un valor mínimo de 6 con 20% en peso.
- El parámetro b^* (amarillez) aumenta progresivamente, con la adición de Zinc en las aleaciones binarias Cu-Zn en un rango de 6.1 – 6.7%.
- El manganeso tiene un fuerte efecto blanqueador sobre aleaciones base cobre. Disminuye el valor de a^* y b^* lográndose con 17% +/- 1 aleaciones de color blanco premio ($YI < 19$).
- Con adiciones de plata del 16% se incrementa el valor de b^* y se estabilizan las propiedades físicas (color y brillo) frente al medio ambiente y a la manipulación de la aleación Cu-Mn-Zn.
- Valores de Mn superiores a 25%, la disminución del YI es más acentuada en las aleaciones ternarias Cu-Mn-Zn.
- El hierro aumenta el color blanco de aleación sin aumentar su dureza. Un contenido de 4% disminuye el Yellowness Index de 12.2 - 11.1. sin embargo tiende a oxidarse y empañarse. Con 2.5% Fe se estabiliza el color blanco de la aleación.
- En las aleaciones binarias Cu-Zn el brillo más alto se logra con 15% de zinc.

RECOMENDACIONES

- Durante la fabricación de las ligas se notó la presencia de cantidades importantes de inclusiones metálicas y no metálicas después de la fusión, provenientes de la aleación madre (Cu-Mn), se sugiere valorar con mayor detenimiento la técnica de fusión empleada y considerar una unidad de fusión diferente a la utilizada, revestir las herramientas para evitar su contacto con la aleación líquida y fundentes. Para evitar inclusiones de éstos materiales en las ligas.
- Se sugiere determinar la relación más adecuada cobre/plata en la liga, dado que esta relación afecta el valor de L^* y de b^* .
- De acuerdo con los resultados obtenidos, los valores dispersos de hierro, cromo y manganeso, se presentaron debido a la gran reactividad de estos elementos. Se recomienda analizar otros tipos de forma de adición de estos elementos en la carga.
- Se recomienda el empleo de equipos de pulido automáticos o semiautomáticos de vanguardia, con el fin de obtener un acabado homogéneo en las muestras, ya que las irregularidades superficiales afectan la medida de las coordenadas cromáticas.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] POLIERO, Máximo. White Gold Alloys For Investment Casting. Gold technology. Milan. 2001. N° 31, p.10-20.
- [2] OTT, Dieter y RAUB, Christoph. Gold Casting alloys, The effect of zinc additions on their behavior. Gold Bulletin, New York, 1983. N° 16. p. 46-51.
- [3] GRIMWADE, Mark. The 15th Santa Fe Symposium on Jewerelly Manufacturing Technology. Gold Technology . Milan, 2001. N° 33. p. 18-19.
- [4] HENDERSON, Steven y MANCHANDA, Henderson. White Gold Alloys: Colour Measurement and grading. Gold Bulletin. New York. 2005, N° 38/2. p. 55-67.
- [5] RAYKHTSAUM, G Y AGARWAL, D. P. Surface Finisher effects on color measurements. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. P. 147-163.

BIBLIOGRAFIA

- ALONSO, B. A. Las Propiedades de Fundición. Ediciones UIS. Bucaramanga. 1998. p. 229-359.
- CRETU, Cristian and ELMA VAN DER LINGEN. Coloured Gold Alloys. Gold Technology. Milan. 2000. N° 30. p. 31-40.
- DABALA M, et all. Production and characterization of 18 carat white gold alloys conforming to European Directive 94/27E. Gold Technology. Vicenza, Italia 2001. p. 29-31
- FERRO, R, et all. A Survey of Gold Intermetallic Chemistry. Gold Bulletin. Genova (Italia). 2003, N°36/2 p. 39-50.
- GRIMWADE, Mark. A Plain Man's Guide To Alloy Phase Diagrams: Their Use In Jewellery Manufacture – Part 1. Gold Technology. England. Nov 1993. N°11. p. 2 – 15.
- NORMANDEAU G. White Golds: A Question of Compromises, Conventional Material Properties Compared to Alternative Formulations. Gold Bulletin. Valencia. 1994. N° 27. p. 70-86.
- RAPSON, William. The Metallurgy of the Carat Gold Alloys. Gold Bulletin. Londres. Marzo 1989. Vol 2. N°4. p. 16-22

- ROTHERAM, Peter. White Golds – Meeting the Demands of International Legislation. Gold Technology. Milan. Nov 1999. N° 27. p. 34-40.
- WULFF, Breach. Measurement of Gold Ballbond Intermetallic Coverage. Gold Bulletin. Singapore. Abril 2006. N° 39. p. 175-184.
- PRINCE, A. et al. Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys. The institute of metals. New York. 1990. p. 226-244.
- HULTGREN R. Et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals. University of California. Berkeley. USA. 1973. p. 258-332.
- MURPHY. A.J. Non Ferrous Foundry Metallurgy. University of Birmingham. New York. 1987. p. 72-254
- DENNIS W. Metallurgy of the non-ferrous metal. London Sir. Isaac Pitms & Sons Ltd.. p. 77-180.