

CONTRIBUCIÓN AL DESARROLLO DE LIGAS PARA PRODUCIR ALEACIONES DE ORO BLANCO SIN Ni Y SIN Pd. SELECCIÓN DE ELEMENTOS DE ALEACIÓN.

Alloy development contributions to produce White gold alloys without Ni and Pd. Alloy elements selection.

Resumen:

A pesar de que el efecto blanqueador del Cr, Mn y Fe es conocido desde hace varias décadas, hasta el presente, al menos en Colombia, no se comercializan ligas con estos elementos para fabricar oro blanco. La alta reactividad que ellos presentan figura como la principal causa. A partir del sistema ternario Cu-Mn-Zn, se diseñan y fabrican tres aleaciones o ligas, las cuales son previamente modificadas con adiciones de elementos blanqueadores secundarios, con el fin de que cumplan con el requisito de blancura definido por el método de ASTM Yellowness Index D1925.

Palabras claves: CIELAB, Elementos blanqueadores, Aleaciones de Oro blanco, Yellowness Index.

ABSTRACT: *Although the bleaching effect of the Cr, Mn and Fe is known for several decades, until the present, at least in Colombia, there are not marketed alloys with these elements to manufacture white gold. The high reactivity between this elements is the main cause. Starting from the ternary system Cu-Mn-Zn, there are designed and manufactured three alloys, which are previously modified with additions of secondary bleaching elements that fulfill the defined requirement of whiteness for the method of ASTM Yellowness Index D1925.*

KEYWORDS: *Bleaching elements, CIELAB, White Gold Alloys, Yellowness Index.*

INTRODUCCIÓN

Después de la publicación y puesta en vigencia en el año 2000 de la Directiva Europea del Níquel, EN18II, las aleaciones de oro blanco al Ni han sufrido un drástico descenso en su producción. La reacción alérgica producida por el Ni se convirtió en un problema de salud, lo cual llevó a las naciones de Europa Occidental, a establecer acciones para frenar el uso del Ni en los objetos de decoración que están en contacto directo con la piel. La Directiva limita la liberación del Ni a 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ por semana en todos los artículos que estén en contacto con la piel. Hoy en día, tanto en Europa como en los Estados Unidos y Japón si cumplen con las directrices de esta norma. El paladio, por otra parte, es un elemento costoso. Rusia comercializa aproximadamente el 76% del consumo mundial, y por razones político-económicas, el mercado de este elemento no es confiable. Técnicamente el paladio, además de dar un hermoso color blanco al oro y aumentar la deformación en frío, incrementa el punto de fusión de la aleación.

Según la literatura, el Cr, Mn y Fe son los elementos que por su alto poder blanqueador del oro, podrían reemplazar al níquel en las aleaciones de oro blanco. Del Cr y del Fe existen trabajos técnicos desarrollados científicamente; en cambio, del Mn no se encuentran

ARNALDO ALONSO
BAQUERO
Ingeniero Metalúrgico – ESF
Profesor UIS
arnaldo@uis.edu.co

MONIKA GARCIA RAMIREZ
Ingeniera Metalúrgica, UIS
Estudiante de Maestría en
Ingeniería Metalúrgica.
garcia.monik@gmail.com

ALVARO MEJIA
Estudiante Ingeniería Metalúrgica,
UIS
alvaromejia07@hotmail.com

informaciones de trabajos, con resultados y análisis de los mismos, producto de un estudio metódico y técnico sobre la elaboración de aleaciones de oro blanco. Existen informaciones al margen, cuando se habla de aleaciones de oro blanco sin Ni y sin Pd y, algunos autores indican posibles composiciones, pero incluyendo el Pd con el fin de aumentar la estabilidad química de estas aleaciones. El Cr, Mn y Fe son elementos de transición, vecinos en la Tabla periódica, por lo tanto, sus propiedades son parecidas. Sin embargo, el comportamiento del Mn hacia la corrosión es más cercano a la del Fe que a la de su vecino Cr. La alta reactividad es el principal problema que ellos presentan.

2. Marco Teórico

La principal herramienta con que cuentan los diseñadores de aleaciones es la Tabla Periódica de los elementos. Las características cristalográficas, los diagramas de fases y las propiedades termodinámicas son también de gran utilidad. Estas propiedades permiten establecer los posibles pares de metales que pueden formar aleaciones. Son muchos los diagramas binarios, ternarios, etc, que puede formar el oro con otros elementos. Los más populares son los sistemas Au-Cu, Au-Ni, Au-Ag, Au-Pd y los ternarios Au-Ag-Cu, Au-Ag-Cu/Zn, Au-Ni.Cu, Au-Pd.Ag. En estos diagramas existen

proceso de armado, habría que incluir su capacidad de deformación y su aptitud al agrietamiento en caliente. En fin, es un sinnúmero de características que ni los elementos Ag, Cu, Pt y Pd, elementos de aleación tradicionales del Au cumplen. Elementos diferentes no solo no las cumplirán, sino que por sus menores propiedades metalúrgicas, serán más difíciles de alcanzar. Las características de un elemento de aleación a tener en cuenta para constituir las ligas en el presente proyecto, en su orden de importancia, son las siguientes:

- Efecto o eficiencia blanqueadora.
- Grado de solubilidad del elemento en el oro.
- Toxicidad.
- Efecto del elemento sobre el valor de la temperatura del líquido.
- Efecto del elemento en el valor de la dureza.
- Costo.

2.1 Selección de los elementos de aleación de la liga

Un trabajo de investigación marco el inicio del estudio de los posibles elementos que podrían reemplazar al Ni en las aleaciones de oro blanco. O'Connor [3] en 1981 publica sus resultados e indica 15 elementos potencialmente blanqueadores del oro: Ag, Pt, Pd, Co, Cr, In, Sn, Zn, Al, Ti, V, Ta, Nb, Fe y Mn. De estos elementos, 12 aparecen en la figura 5 con alta solubilidad en el Au en el estado sólido. Si se consideran las características expuestas anteriormente para seleccionar el elemento de aleación se puede indicar:

- El In, Al, Sn, Mn, Nb, Ta, Zn, Ti, V; tienen parcial solubilidad en el Au a bajas temperaturas y forman fases intermedias.
- Toxicidad. Esta característica no permitiría considerar el Cr, Co y V.
- El Ti, Cr, Pd, Pt, V, aumentan la temperatura del líquido de la aleación.
- Aumentan la dureza. Cr, In, Sn, Ti, Al.
- Costo: Son costosos el Pt y el Pd. En menor grado la Ag.

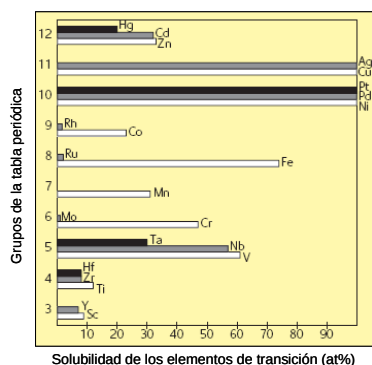


Figura 5. Solubilidad en estado sólido de los elementos de transición en el oro.

Como se puede apreciar ninguno de los 15 elementos indicados por O'Connor [3] podrían reemplazar al Ni. La

Tabla 1 indica algunas características de los 15 elementos potencialmente blanqueadores según O'Connor [3] y el efecto blanqueador de cada uno de ellos; (incluyendo el Ni) para diferentes concentraciones en aleaciones binarias con el Au. Del análisis de la Tabla 1 se puede indicar:

- La Ag no tiene efecto blanqueador a bajas concentraciones pero tiene un efecto blanqueador cuando su contenido en la aleación es del 25%. Tiene además la ventaja de dar aleaciones dúctiles.
- Los elementos In y Sn resaltan por su acción blanqueadora a muy bajos porcentajes (5% atómico).
- El Cr, Mn, Fe, Zn y Ag, en altas concentraciones tienen un alto poder blanqueador. El efecto blanqueador de mayor a menor de estos elementos sería: Cr, Fe, Zn, Mn y Ag.
- El Sn, In y V con efectos blanqueadores importantes disminuyen notoriamente la deformación en frío de las aleaciones.
- El efecto endurecedor del elemento en la aleación varía de mayor a menor, en el siguiente orden: (sin incluir el Ni): V, Cr, In, Zn, Fe, Sn, Mn y Ag.

De lo anterior se puede concluir que algunos de los elementos indicados pueden formar aleaciones de oro blanco, si se establecen algunos compromisos. El Fe con un 16% blanquea casi totalmente al Au. Sin embargo, el Fe es muy oxidable, difícil de disolver en el Au, y si precipita, la aleación adquiere un carácter ferromagnético. Su contenido en la aleación debe ser menor de 10%, o mejor, menor del 6% Figura 4.

Según [4], el Fe tiene un poder blanqueador comparable al Ni, en especial en los límites de su solubilidad en el oro, y aumenta la dureza de la aleación en un grado menor. Pero para igual porcentaje, el Fe disminuye en mayor proporción que el Níquel el valor de L^* . El Cr es considerado un elemento peligroso para la salud humana, pero como lo sostiene [5], esto es cierto en la forma de ion hexavalente Cr^{6+} , que es como se encuentra en las soluciones electrolíticas para la electro deposición del Cr. El Cr tiene como ventajas con relación al Mn y al Fe, en que tiene una alta resistencia a la corrosión y un poder blanqueador efectivo. De utilizarse en combinación con 6% Pd, la aleación no requiere capa de rodio, pero, el Cr aumenta el punto de fusión de la aleación y es muy reactivo con el crisol y con la atmósfera del horno. Las aleaciones son duras pero tenaces, con tendencias a la fragilidad si el tratamiento térmico no se hace con atención. Hace tiempo se conoce que el Mn blanquea al oro. Sin embargo, solo pocas aleaciones se han podido comercializar exitosamente.

El e m	Baja		Concentración media (solubilidad a la temperatura de			
	Ef ec	Dureza después	Concentra ción	Efecto blanque	Dureza después	Deformac ión en
A	Ni	24	25,0	Moder	34	Excelent
Al	Ni	38	1,5	Muy	-	-
C	Ni	52	1,6	Ningun	52	Excelent
Cr	Po	40	13,0	Total	177	Se
F	Po	39	16,0	Casi	119	Buena
In	M	35	5,5	Interme	133	Se
M	Ni	38	9,0	Interme	38	Excelent
N	Ni	50	-	-	-	-
Ni	M	44	14,0	Casi	254	Excelent
P	Ni	30	25,0	Total	100	Excelent
S	Vi	43	5,0	Interme	74	Frágil
T	Po	28	7,4	Poco	28	Excelent
Ti	Po	164	1,3	Poco	164	Frágil
V	Po	54	25,0	Alto	185	Frágil
Z	Ni	34	6,3	Interme	122	Buena

Tabla 1. Efecto potencialmente blanqueador de algunos elementos en diferentes concentraciones aleados con el oro.

El problema es el mismo que presenta el Cr y el Fe. Poliero [6] indica que el Mn combinado con el Pd dan a las aleaciones un bello color blanco, pero pueden presentar problemas de corrosión por la formación de óxidos. Aleaciones con alto contenido de Mn ($\geq 10\%$) son frágiles y susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo.

El sistema binario Au-Mn Figura 3, existen seis compuestos cercanos unos de otros de formula $Au_{31}Mn_9$, $Au_{72}Mn_{21}$, $Au_{41}Mn_{12}$, $Au_{167}Mn_{49}$, $Au_{451}Mn_{28}$ y $Au_{27}Mn_{28}$ en un intervalo de composición entre 22.50% at Mn y 22.86% at Mn; es decir, 7.48% Mn y 7.63% Mn en peso. Estas superestructuras son compactas y están formadas por “subestructuras similares apiladas”. Según [7], la superestructura Au_3Mn , aparentemente predomina en las aleaciones multinarias y es la que normalmente se encuentra en las estructuras. Los otros compuestos normalmente no aparecen. Las aleaciones de oro blanco son aleaciones multicomponentes, generalmente se tiene un sistema ternario al cual se adicionan elementos que cumplen objetivos específicos. En el presente caso se eligió el sistema ternario Cu.Mn.Zn para elaborar la liga, tanto el Cu como el Zn normalmente se encuentran en las composiciones de las aleaciones de oro amarillo y blanco. Las razones se encuentran en la literatura especializada.

La figura 6 [2] representa el sistema binario Cu-Mn. El diámetro atómico del Cu es igual a $2.56\text{\AA}$ y el del Mn es de $2.62\text{\AA}$ es decir son muy cercanos.

Según las reglas de Hume-Rothery esta cercanía favorece la formación de soluciones sólidas extensas tal como se aprecia en la figura. Dos características de este sistema son interesantes. La primera es el descenso

de la temperatura del líquido al adicionar Mn al Cu o viceversa.

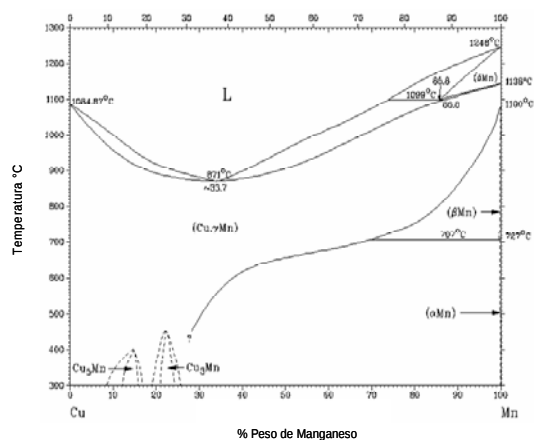


Figura 6. Sistema binario Cu-Mn

La segunda, la estabilización a medida que aumenta el Cu de la forma alotrópica γ del Mn que cristaliza en una estructura tetragonal de caras centradas. La transformación alotrópica Mn α , no ocurre para elevados contenidos de Cu. Los compuestos Cu_5Mn y Cu_3Mn , indican fases de transformaciones orden-desorden. Figura 6.

La aleación 66.3%Cu y 33.7%Mn en peso, presenta la más baja temperatura de fusión ($868^\circ\text{C} - 871^\circ\text{C}$). Al enfriarse, se comporta como un metal puro, es decir, su solidificación comienza y termina a una temperatura constante. En estado sólido, por ser rica en Cu, cristaliza en la estructura CCC. Estas características metalúrgicas dan la base para seleccionar este sistema binario como origen de la aleación madre.

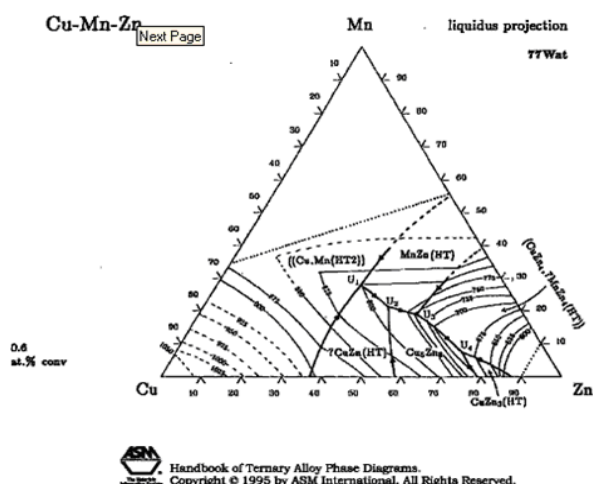


Figura 7. Diagrama Cu-Mn-Zn

Sin embargo al ser el Mn un elemento muy oxidable, se formarán óxidos que afectarán la colabilidad de la aleación. Se plantean por esta razón dos consideraciones:

Adicionar Zn que además de su efecto blanqueador sobre el Cu mejora la colabilidad y agregar Al para proteger al Mn de una fuerte oxidación. De esta forma se obtuvo lo que se denominó la preliga Cu-Mn-Zn. La figura 7 [8] muestra al sistema ternario en donde se aprecia, en la región rica en cobre, la disminución de la temperatura del líquido producida por el Zn y en la figura 8 la presencia de una solución sólida en la región rica en Cu.

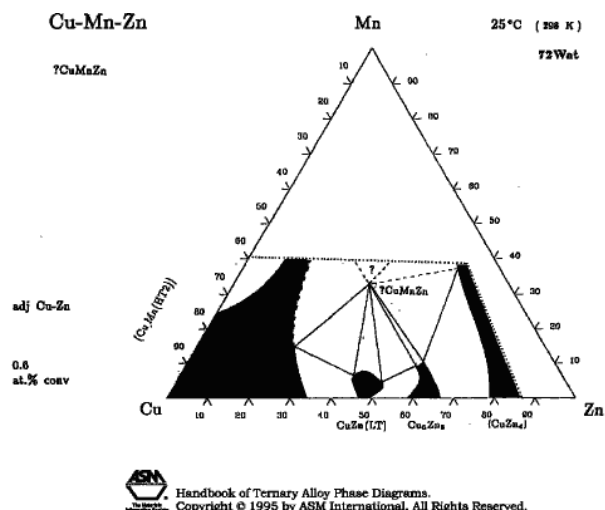


Figura 8. Diagrama Cu-Mn-Zn

Definido el sistema binario, Cu-Mn (sistema base), para fabricar la aleación madre y la región del sistema ternario Cu-Mn-Zn para elaborar la preliga, se procedió a establecer los valores de las coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^* del sistema CIELAB, el Croma y el Índice de amarillez (YI) ASTM Yellowness Index D1925. La zona de estudio es un rectángulo cuyos vértices son: 100% at Cu, 40% at Mn, 30% at Zn y la intersección de las líneas de composición 40% at Mn y 30% at Zn. Figura 8 [8]. Este rectángulo fue reticulado en divisiones de 5% at del elemento de aleación (Mn y o Zn). En primer término se elaboraron las aleaciones binarias Cu-Zn de 5% at Zn hasta 30% at Zn y, las de Cu-Mn desde 5% at Mn hasta 40% at Mn. Posteriormente se elaboraron las aleaciones ternarias Cu.Mn.Zn hasta abarcar todo el rectángulo, siempre considerando una variación del 5% at del elemento. Tabla 2.

CuMn5Zn20	CuMn5Zn25	CuMn5Zn30
CuMn10Zn20	CuMn10Zn25	CuMn10Zn30
CuMn15Zn20	CuMn15Zn25	CuMn15Zn30
CuMn20Zn20	CuMn20Zn25	CuMn20Zn30
CuMn25Zn20	CuMn25Zn25	CuMn25Zn30
CuMn30Zn20	CuMn30Zn25	CuMn30Zn30
CuMn35Zn20	CuMn35Zn25	CuMn35Zn30
CuMn5Zn5	CuMn5Zn10	CuMn5Zn15
CuMn10Zn5	CuMn10Zn10	CuMn10Zn15
CuMn15Zn5	CuMn15Zn10	CuMn15Zn15
CuMn20Zn5	CuMn20Zn10	CuMn20Zn15
CuMn25Zn5	CuMn25Zn10	CuMn25Zn15

CuMn30Zn5	CuMn30Zn10	CuMn30Zn15
CuMn35Zn5	CuMn35Zn10	CuMn35Zn15

Tabla 2. Cu.Mn.Zn (% en peso). Composición nominal.

3. Resultados y Análisis

Como en la práctica no se usa la escala en % at, las aleaciones elaboradas se encuentran en % en peso. Se colaron, entonces 6 aleaciones binarias Cu-Zn y 8 aleaciones Cu.Mn y 40 aleaciones ternarias Cu.Mn.Zn, para un total de 54 aleaciones.

Para elaborar aleaciones ternarias Cu.Mn.Zn con 40% Mn se requiere partir de una aleación madre Cu-Mn 48%. Aunque la fusión de la aleación madre fue posible, las aleaciones ternarias derivadas mostraron alta dispersión en su calidad, muy posiblemente por causa de la alta reactividad del Mn. La Tabla 4 muestra las aleaciones que definitivamente se colaron con los valores de las coordenadas cromáticas y el valor del Croma. Los vacíos que se encuentran para aleaciones con contenido de Mn mayores de 30% obedece a su alta reactividad. La dificultad para obtener aleaciones con un contenido de 30% Zn se acrecienta por la alta volatilidad de este elemento. A esta instancia del proyecto, el parámetro que define la aleación de la liga es fundamentalmente el color. Poliero [6] indica que una aleación se considera de oro blanco cuando tiene un Croma igual o menor de 12 y que 13 representaría el límite entre las aleaciones de oro blanco y las que no lo son. McComack y Bowes [4] complementan lo dicho por Poliero y consideran que cuando el valor del Croma es igual o menor que 9, la aleación no requiere capa de rodio. Sin embargo, la definición de oro blanco se vino a concretar al establecerse los valores de las coordenadas cromáticas CIELab que según el World Gold Council (WGC), la Manufacturing Jewelers and Silversmiths of America (MJSA) y la Birmingham Assay Office en el Reino Unido son: $L^* \geq 75$ y $b^* < 12$ y a^* entre +3.0 y -3.5. Se indica que cuando se utiliza el Croma para establecer la calidad del oro blanco no se tiene en cuenta el valor de L^* ya que este es afectado ostensiblemente por el terminado de la superficie de la muestra. Según los datos de la Tabla 3 se puede indicar:

- ⇒ Contenidos de Mn menores al 15% nominal no forman aleaciones blancas.
- ⇒ El Mn disminuye los valores de a^* y b^* de manera más efectiva que el Zn.
- ⇒ Los más bajos valores de b^* se obtienen para contenidos de Mn cercanos al 25%
- ⇒ Las adiciones de Mn y Zn disminuyen el brillo del cobre (valor L^*) en todas las ligas. ($L^*_{Cu} = 84$).
- ⇒ Los mayores valores de L^* se obtuvieron para contenidos de Mn entre el 15% y el 20% y de Zn entre el 10% y 20%.

Generalmente para los joyeros es difícil manejar los valores de los atributos cromáticos CIELAB. Ante esto se generalizó el valor del ASTM Yellowness Index: D1925 como parámetro para definir el grado de blancura de las aleaciones de oro. Corti [9] lo considera como el mejor parámetro para definir la calidad de las aleaciones de oro blanco. Tabla 3.

Categoría	Índice de Amarillez ASTM D1925
Premio	<19
Estándar	19-24.5
Off-White	24.5-32
No-blanca	>32

Tabla 3. Categorías de aleaciones de Oro Blanco propuestas por WGTF (USA) y BAO (UK)

La tabla 4 muestra los valores de YI para las aleaciones ternarias Cu-Mn-Zn. Se indica que cada medida en las diferentes tablas es el promedio de diez mediciones. Los datos obtenidos utilizando una distribución en T y un factor de cobertura de 2.26 se determinó el rango en el cual estará el 95% de las medidas.

Conclusiones

- La mayor disminución del valor de YI se obtiene para un contenido de Mn cercano al 20%. Se observa que para cualquier contenido de Zn, 20% Mn convierte la aleación ternaria Cu.Mn.Zn en una aleación de color blanca Premio.
- Se demuestra que el poder blanqueador del Zn es mucho menor que el del Cu, contradiciendo lo indicado por la literatura.
- Adiciones de Mn y/o Zn al Cu disminuye el valor del brillo (L^*).

COMPOSICIÓN	YI	S	TOLER
Cu – 5 Mn – 5 Zn	42,653	0,8043	0,5748
Cu – 5 Mn – 10 Zn	31,486	0,236	0,1687
Cu – 5 Mn – 15 Zn	34,539	0,2203	0,1574
Cu – 5 Mn – 20 Zn	31,284	0,3099	0,2215
Cu – 5 Mn – 25 Zn	31,902	0,3183	0,2275
Cu – 5 Mn – 30 Zn	31,847	0,6989	0,4995
Cu – 10 Mn – 5 Zn	30,414	0,2361	0,1687
Cu – 10 Mn – 10 Zn	25,914	0,0464	0,0331
Cu – 10 Mn – 15 Zn	28,333	0,0917	0,0655
Cu – 10 Mn – 20 Zn	27,132	0,0232	0,0166
Cu – 10 Mn – 25 Zn	27,191	0,0643	0,0460
Cu – 10 Mn – 30 Zn	44,416	0,3521	0,2516
Cu – 15 Mn – 5 Zn	23,471	0,2836	0,2026

Cu – 15 Mn – 10 Zn	18,742	0,1138	0,0814
Cu – 15 Mn – 15 Zn	19,247	0,5935	0,4241
Cu – 15 Mn – 20 Zn	22,05	0,0527	0,0377
Cu – 15 Mn – 25 Zn	18,843	0,6925	0,4949
Cu – 15 Mn – 30 Zn	20,826	1,3429	0,9597
Cu – 15 Mn – 5 Zn	15,349	0,0938	0,0670
Cu – 15 Mn – 10 Zn	15,27	0,1160	0,0829

Tabla 4. Influencia del Mn y del Zn en el color de la aleación de Cu-Mn-Zn

Referencias bibliográficas

- [1] Ferro et al, A Survey of Gold Intermetallic Chemistry. Gold Bulletin. 36/2. 2003. p. 39-43.
- [2] ASM. International. Phase Diagrams of Binary Alloys System 1999.
- [3] O'Connor, G.P, Impovement of 18 carat white gold alloys. Gold Bulletin, 14 p 19-24.1981
- [4] MacCormack, B and Bowes J.E, New White Gold. Alloys. Gold Bulletin, 14. 1981 p. 19-24.
- [5] Fischer – Bühner J. Development of New Nickel-Free Chromium-based White Gold. Alloy. Results of a Research Project. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. 2001 p. 131-13.
- [6] Poliero, M, White Gold Alloys for Investment Casting. Gold. Technology. No. 31. 2001. p. 16.
- [7] Battezzati L, et al , Hardernig phases in some Ni-free 14 carat white gold alloys. Intermetallics. Vol. 12. no 3. 2004. p 327-334.
- [8] ASM. International. Handbook of Ternary Alloys-Phases Diagrams. 1995.
- [9] Corti, Ch, What is a White Gold? Progress on the issues. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Techonology, may 2005, p 114-117