

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 223**

51 Int. Cl.:

C22C 5/06 (2006.01)

C22C 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 14179499 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2829622**

54 Título: **Aleación para colar a la cera perdida**

30 Prioridad:

11.11.2010 GB 201019071

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.01.2019

73 Titular/es:

**ARGENTIUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
Meadway
Haslemere, Surrey GU27 1NN, GB**

72 Inventor/es:

JOHNS, PETER GAMON

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 697 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

ALEACIÓN PARA COLAR A LA CERA PERDIDA

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a aleaciones de colada de plata, a una colada a la cera perdida usando las aleaciones y a artículos de colada a la cera perdida de las aleaciones.

10 **Antecedentes de la invención**

Durante mucho tiempo se ha deseado producir coladas a la cera perdida en plata con un color vivo y brillante bruto de la colada.

15 La colada a la cera perdida de plata esterlina y las aleaciones desox convencionales la revisa Jörg Fischer-Bühner, Advances in the Prevention of Investment Casting Defects Assisted by Computer Simulation, Simposio de Santa-Fe sobre la fabricación de joyas, 2010, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia.

20 Fischer-Bühner comentan diversos componentes de aleación. El cobre sigue siendo la principal adición en variaciones de plata esterlina convencional a pesar de sus muchas desventajas. Acelera la decoloración superficial. Reduce el punto de fusión de la plata y conduce a un amplio intervalo de fusión, haciendo que la aleación sea intrínsecamente propensa a agrietamiento en caliente. Se oxida fácilmente, lo que conduce a capas de óxido en la superficie oscuras sobre árboles brutos de colada durante el enfriamiento en aire tras el vertido o durante el recalentamiento, por ejemplo para soldadura. También conduce a oxidación interna o subsuperficial que puede revelarse como "manchas por fuego" (áreas grises, azuladas o rojizas) sobre superficies acabadas. Se usa zinc hasta ~ 2,5% en peso. Disminuye la tensión superficial de la masa fundida, aumenta la fluidez y el llenado de formas y reduce la rugosidad de la superficie. Junto con el silicio, ayuda a evitar el desarrollo de capas de óxido de cobre oscuras y manchas por fuego. Sin embargo, la elevada presión de vapor del zinc puede conducir a pérdida de Zn por evaporación según las condiciones de fusión y a humos de zinc. Se usa silicio hasta ~ 0,2% en peso. Tiene mayor afinidad por el oxígeno que la plata, el cobre y el zinc y, por tanto, actúa como desoxidante de la aleación fundida, pero dependiendo del equipo y las condiciones del proceso también puede dar lugar a escoria en superficie. Evita la formación de capas de óxido de cobre oscuras mediante formación preferente de capas de óxido de silicio vivas y blancas sobre árboles brutos de colada. Como el zinc, aumenta la fluidez y ayuda al llenado de formas. También amplía el intervalo de fusión y tiende a segregar y formar fases de bajo punto de fusión a lo largo de los límites de grano, lo que conduce a un riesgo aumentado de agrietamiento en caliente. Si se usan en grandes cantidades, el silicio y el zinc pueden reducir la velocidad de decoloración superficial.

Un color de árbol bruto de colada vivo y brillante es a menudo una necesidad práctica, especialmente para empresas que llevan a cabo preengaste de gemas. En tales casos Fischer-Bühner considera actualmente que aleaciones con un nivel de silicio de medio a alto son la única elección segura. Aunque las capas de óxido de cobre oscuras sobre superficies de árbol bruto de colada obtenidas para aleaciones libres de silicio pueden retirarse mediante decapado, a veces son difíciles de retirar completamente debajo de las gemas. Un alto nivel de silicio proporciona el color de árbol bruto de colada más vivo en todas las condiciones de fabricación y el color de metal más blanco tras el acabado, haciéndolo particularmente atractivo para el preengaste de gemas. Además, la mayor fluidez de una aleación de este tipo permite menores temperaturas de la caja de moldear, lo que reduce el riesgo de dañar las gemas.

Dependiendo de la composición de la aleación, la viveza de los árboles brutos de colada también depende significativamente del procedimiento de enfriamiento de las cajas de moldear tras el vertido. Un procedimiento de enfriamiento convencional común consiste en retirar la caja de moldear de la cámara de caja de moldear ~ 1 min después del vertido seguido por enfriamiento en aire durante otros 10-20 min antes de extinguir. Para aleaciones libres de silicio, la superficie del árbol bruto de colada se cubre entonces mediante una capa de óxido de cobre de gris a oscura dependiendo de la temperatura de la caja de moldear. La oxidación puede reducirse drásticamente si una caja de moldear se mantiene durante un periodo prolongado (por ejemplo 3-5 min) en la cámara de caja de moldear a vacío o gas protector que a continuación va seguido por la retirada del caja de moldear de la máquina y extinción inmediata. En este caso sólo se observa una alteración del color ligeramente gris, a veces amarillenta y se evita la oxidación interna (subsuperficial) del cobre en la aleación que elimina manchas por fuego para aleaciones libres de Si y mejora significativamente la calidad de la chatarra. Para aleaciones que contienen Si, una modificación del procedimiento de este tipo no es significativa, puesto que la viveza del árbol bruto de colada no está afectada por diferentes procedimientos de enfriamiento de la caja de moldear. Sin embargo, un enfriamiento más protegido reduce el consumo de silicio y también mejora la calidad de la chatarra.

Especialmente para aleaciones con un amplio intervalo de fusión, como todas las aleaciones de plata 925, el "agrietamiento en caliente" o "desgarro en caliente" puede ser un problema. El agrietamiento en caliente se produce principalmente cuando actúa tensión mecánica sobre el metal durante las fases finales de solidificación, por tanto, cuando sólo hay una pequeña cantidad de metal líquido que queda entre los granos en crecimiento. La contracción

térmica del metal en solidificación acoplada con la expansión térmica del material de cera perdida (calentamiento hasta cuando está en contacto con el metal caliente) ejerce tensiones locales y desgarras el metal. Fischer-Buhner explica que las aleaciones que contienen silicio son más propensas a agrietamiento en caliente que las aleaciones libres de silicio. El riesgo algo aumentado de agrietamiento en caliente de aleaciones que contienen silicio en comparación con aleaciones libres de silicio puede entenderse teóricamente. El silicio tiende a segregarse en áreas de límites de granos durante la solidificación donde finalmente forma fases de baja fusión. Esto amplía el intervalo de fusión, desde una amplitud de normalmente ~120°C para aleaciones libres de silicio hasta ~150-170°C para niveles de silicio de medio a alto y también aumenta el tiempo de solidificación. Por ejemplo, un artículo que necesitaría 1,5 min para la finalización de la solidificación si se cuele en una aleación libre de silicio a una temperatura de la caja de moldear de 500°C necesita alrededor de 2,5 min si se cuele en una aleación con contenido en silicio de medio a alto. Por tanto, la zona de peligro (intervalo de temperatura y tiempo) durante la cual puede producirse agrietamiento en caliente se amplía para aleaciones que contienen silicio.

Las denominadas aleaciones de plata esterlina “des-ox” están disponibles, entre otros, de United Precious Metal Refining, Inc. (“UPM”) que reivindica en su página web que tiene los únicos granos de colada de plata esterlina desoxidados con silicio disponibles y que se dice que tienen las ventajas de capacidad de colada, porosidad reducida, ausencia de incrustaciones por fuego y resistencia a la decoloración superficial. Se describen aleaciones des-ox en dos patentes estadounidenses de UPM. El documento US-A-4793446 (Bernhard I) describe una composición de aleación de plata que consiste esencialmente en los elementos expuestos en la tabla más adelante. Una composición típica comprende el 92,5% en peso de plata, aproximadamente el 0,5% en peso de cobre, aproximadamente el 4,25% en peso de zinc, aproximadamente el 0,48% en peso de estaño, aproximadamente el 0,02% en peso de indio, aproximadamente el 1,25% en peso de una aleación de boro-cobre que contiene el 2% de boro y el 98% de cobre, y el 1% de una aleación de silicio-cobre que contiene aproximadamente el 10% de silicio y aproximadamente el 90% de cobre. Está presente plata en el porcentaje mínimo necesario para calificarse como o bien plata para monedas o bien plata esterlina, según sea apropiado. Se añade cobre (2,625% en peso) como agente de endurecimiento convencional para plata así como el principal agente portador para los demás materiales. Se añade zinc para reducir el punto de fusión de la aleación, para añadir blancura, para actuar como un sustituto de cobre, como desoxidante y para mejorar la fluidez de la aleación. Se añade estaño para proporcionar resistencia a la decoloración superficial, y por su efecto de endurecimiento. Se añade indio como agente de refinamiento del grano y para mejorar la capacidad de humectación de la aleación. El silicio (0,1% en peso) actúa como desoxidante que reduce la porosidad de la aleación recolada y tiene un ligero efecto de endurecimiento. Se añade boro para reducir la tensión superficial de la aleación fundida y para permitir que se mezcle de manera homogénea.

El documento US-A-5039479 (Bernhard II) describe una composición de metal maestra para elaborar aleaciones del tipo anterior, siendo el estaño aparentemente opcional. Una aleación usada como ejemplo de referencia en el documento EP-B-0752014 (Eccles I) y que se dice que se elabora según Bernhard II consiste en el 92,5% en peso de plata, el 3,29% en peso de cobre, el 3,75% en peso de zinc, el 0,25% en peso de indio, el 0,01% en peso de boro y el 0,2% en peso de silicio; es razonable concluir que este es un análisis de una aleación comercial de UPM.

Como resultado de debates con Melvin Bernhard de UPM, Anthony Eccles de Apecs Investment Castings Pty Ltd desarrolló las aleaciones dadas a conocer en el documento EP-B-0752014 (Eccles I) como se expone en la tabla más adelante. Se dice que el zinc influye en el color de la aleación y actúa como agente reductor para óxidos de plata y cobre. Se dice que el silicio proporciona resistencia a las incrustaciones por fuego y para mantener buen color. Se dice que el germanio proporciona resistencia a las incrustaciones por fuego y propiedades de endurecimiento por trabajo y pueden proporcionarse indio y boro para la modificación de la reología, reducción de la tensión superficial y refinamiento del grano. En Eccles I se dice que una desventaja de las aleaciones en Bernhard I y Bernhard II es que presentan malas propiedades de endurecimiento por trabajo y no logran la resistencia mecánica de productos trabajados en plata esterlina tradicional. Muchos hallazgos de plata, por ejemplo, perlas, eslabones, amuletos, barras finales y similares se elaboran mediante colada a la cera perdida, y no se pretende que se trabajen después de que se hayan colado, de modo que la referencia al endurecimiento por trabajo en Eccles I desaconseja el uso de las aleaciones dadas a conocer para colar a la cera perdida. Lo mismo es cierto para muchos productos de joyería acabados elaborados mediante colada a la cera perdida, por ejemplo, anillos y pulseras.

El documento WO 96/22400 (Eccles II) da a conocer que en algunas aleaciones desox se desea un alto contenido en cobre por la capacidad de cobre para conferir dureza, y pretende producir aleaciones con alto contenido en cobre que presentan incrustaciones por fuego reducidas, porosidad y formación de óxidos reducidas y tamaño de grano reducido en relación con plata esterlina convencional. La disolución dada a conocer va a proporcionar aleaciones que tienen la composición general establecida en la tabla más adelante, estando constituyentes opcionales entre paréntesis. Se apreciará que la novedad esencial con respecto a Eccles I es la ausencia de zinc, aunque un alto contenido en estaño se considera aceptable. La memoria explica que aleaciones con alto contenido en cobre son propensas inherentemente a incrustaciones por fuego y que crear una plata esterlina con alto contenido en cobre, libre de incrustaciones por fuego fue inesperado. En particular, se encontró inesperadamente que la elección de aditivo desoxidante (silicio) proporcionó la facilidad de un alto contenido en cobre sin producción de incrustaciones por fuego significativa, mientras que los desoxidantes agresivos más comunes tales como zinc no. Se consideró la resistencia a las incrustaciones por fuego de particular importancia para el trabajo en caliente para conferir dureza y el uso de germanio como agente de aleación proporcionó aleaciones que son tanto resistentes a incrustaciones por

fuego como endurecibles por trabajo y que eran más duras que las aleaciones de la técnica anterior debido a su elevado contenido en cobre. Los aditivos de modificación de la reología tales como indio y boro son componentes opcionales pero no se indicó la capacidad del boro de actuar como refinador del grano. Las realizaciones dadas a conocer fueron aleaciones de Ag-Cu-Ge-Si y Ag-Cu-Ge-Si-In y no hubo realización que contuviera boro. Sin embargo, las aleaciones de Eccles II nunca se desarrollaron para dar un producto comercial a pesar de sus propiedades aparentemente deseables, y se cree que un motivo principal es una propensión al desarrollo de grietas que habría impedido su uso para colar a la cera perdida y para los que ninguno de Bernhard I, Bernhard II, Eccles I y Eccles II da a conocer una solución. Además, no hay divulgación o sugerencia de que las aleaciones deban usarse para colar a la cera perdida y la mención repetida de formación de chapas, laminación y endurecimiento por trabajo desaconsejan el uso de estas aleaciones para ese fin.

Elemento	Bernhard I	Eccles 1	Eccles II
	% en peso	% en peso	% en peso
Plata	89-93,5	>90	hasta el 100%
Cobre	0,5-6	0,5-6	2,5-19,5
Germanio	N/A	0,01-1	0,01-3,3
Zinc	0,5-5	2-4	
Estaño	0,25-2	0-6	(0-6)
Indio	0,01-1,25	0-1,5	(0-1,5)
Silicio	0,01-2	0,02-2	0,02-2
Boro	0,01-2	0-2	(0-2)

La patente GB-B-2255348 (Rateau, Albert y Johns; Metaleurop Recherche) da a conocer una aleación de plata que mantiene las propiedades de dureza y lustre inherentes en aleaciones de Ag-Cu mientras se reducen problemas que resultan de la tendencia del contenido en cobre a oxidarse. Las aleaciones son aleaciones de Ag-Cu-Ge ternarias que contienen al menos el 92,5% en peso de Ag, el 0,5-3% en peso de Ge y el resto, además de impurezas, cobre. Las aleaciones son inoxidables en aire ambiental durante operaciones convencionales de producción, transformación y acabado, son fácilmente deformables cuando están frías, se latonan fácilmente y se dice que no dan lugar a contracción significativa en la colada. También presentan superior ductilidad y resistencia a la tracción. El germanio ejerce una función protectora que es responsable de la combinación ventajosa de propiedades presentadas por las nuevas aleaciones, y está en disolución sólida tanto en las fases de plata como de cobre. Se dice que la microestructura de la aleación está constituida por dos fases, una disolución sólida de germanio y cobre en plata rodeada por una disolución sólida filamentosas de germanio y plata y cobre que contiene por sí misma unas pocas fases dispersas de Cu-Ge intermetálicas. El germanio en la fase rica en cobre inhibe la oxidación superficial de esa fase formando un recubrimiento protector de GeO y/o GeO₂ delgado que evita manchas por fuego durante el latonado y recocido a la llama. Además, el desarrollo de decoloración superficial se retarda de manera apreciable mediante la adición de germanio, volviéndose la superficie ligeramente amarilla en lugar de negra y retirándose fácilmente los productos de decoloración superficial mediante agua del grifo normal. La aleación es útil, entre otros, en joyería y artesanía en plata. Se sometieron a prueba agentes de refinamiento del grano convencionales, siendo los materiales específicos evaluados o sugeridos oro, níquel, manganeso o platino. No se notificó colada a la cera perdida de la aleación.

El documento US-A-6168071 (Johns) describe y reivindica, entre otros, una aleación de plata/germanio que tiene un contenido en Ag de al menos el 77% en peso, un contenido en Ge de entre el 0,5 y el 3% en peso, siendo el resto cobre además de cualquier impureza, aleación que contiene boro como refinador del grano a una concentración de hasta aproximadamente 20 partes por millón. El boro se proporciona como una aleación de cobre-boro, por ejemplo, que contiene el 2% en peso de boro y confiere mayor resistencia y ductilidad a la aleación y que permite que se obtengan juntas fuertes y estéticamente agradables usando soldadura por resistencia o por láser. Se explicó que las aleaciones de plata de refinamiento del grano habían demostrado ser difíciles y que un experto habitual en la técnica no habría considerado previamente boro con este fin, y que es eficaz para inhibir el crecimiento del grano incluso a temperaturas de soldadura. De nuevo, no se notificó colada a la cera perdida de la aleación.

El documento EP-B-1631692 da a conocer una aleación ternaria resistente a la decoloración superficial y a las manchas por fuego de plata, cobre y germanio que contiene desde más del 93,5% en peso hasta el 95,5% en peso de Ag, desde el 0,5 hasta el 3% en peso de Ge y el resto, además de componentes secundarios (si los hubiera), impurezas y refinador del grano, cobre. Se notifica colada a la cera perdida de la tira y se dice que la tira está libre de defectos cortos en caliente (agrietamiento). El aspecto de la tira como colada no se evaluó.

El documento GB2426250 (Johns) da a conocer una aleación de plata que comprende el 92,5 - 97% en peso de Ag, el 1-4,5% en peso de Cu, el 0,4-4% en peso Zn, el 0,8-1,5% en peso Ge, del 0 al 0,2% en peso de Si, In o Sn y el 0-0,2% en peso de Mn, siendo el resto boro como refinador del grano, componentes secundarios e impurezas. Alternativamente, puede estar presente silicio desde el 0,05 - 2% en peso. Dicha aleación comprende preferiblemente boro como refinador del grano añadido como boruro de cobre o como hidruro de cobre, por ejemplo borohidruro de sodio. En un ejemplo, una aleación que comprende el 94,7% en peso de Ag, el 1,2% en peso de Ge, el 3,9% en peso de Cu y el 0,2% en peso de Si junto con por ejemplo 80 ppm de boro se convierte en aglomerados

de colada que vuelven a fundirse y usarse para colar a la cera perdida usando una envoltura unida a sulfato de calcio. La colada producida tenía un acabado plateado mate, podía pulirse fácilmente y daba productos que presentaban excelente dureza y resistencia a manchas por fuego. Se encuentran ejemplos similares en los documentos GB-A-2438045 (Johns), US 2008/069722 (Johns) y US 2008/078484 (Johns).

5

Sumario de la invención

Las aleaciones de AgCuGe del tipo descrito anteriormente han sido útiles en colada continua y para la producción de objetos forjados a partir de la chapa, tira, tubo o similares resultantes, pero su rendimiento como aleaciones de colada a la cera perdida ha sido menos bueno debido a alteración del color que surge durante la colada a la cera perdida. Los artículos de estas aleaciones, cuando se retiran de la envoltura, han presentado una alteración del color significativa que ha requerido procesamiento prolongado para la retirada.

10

Ahora se ha encontrado que la adición de silicio a las aleaciones evita en gran medida o completamente tal alteración del color y también defectos de agrietamiento y no da lugar al agrietamiento y otros problemas de procesamiento asociados con aleaciones convencionales que contienen silicio cuando se usan en colada a la cera perdida.

15

La invención proporciona un procedimiento para colar a la cera perdida una aleación de plata que contiene germanio, comprendiendo dicha colada patrones unidos a un árbol, siendo dicho procedimiento tal como se define en la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

20

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos se ilustran pruebas para determinar el agrietamiento durante la colada a la cera perdida, en los que la figura 1 es un diagrama que representa una colada de prueba de aleación para mostrar el rendimiento de la aleación en la colada a la cera perdida de anillos, y las figuras 2-4 son micrografías que muestran secciones del anillo de colada en la posición 7 en la figura 1.

25

Descripción de realizaciones preferidas

30

Colada a la cera perdida

El procedimiento general para elaborar moldes de envoltura sólidos en la industria de joyería implica unir patrones que tienen configuraciones de las coladas de metal deseadas a un sistema de canal de colada para formar una disposición o "árbol". Los patrones y sistema de canal de colada pueden estar hechos de cera, plásticos u otro material fungible. Para formar el molde, la disposición o árbol que consiste en el patrón o patrones unidos al sistema de canal de colada se colocan en un caja de moldear que se llena con una suspensión de envoltura refractaria que se permite que se endurezca en el caja de moldear alrededor del árbol o disponerse para formar el molde. Después de que se endurezca la suspensión de envoltura, los patrones se funden fuera del molde mediante calentamiento en un horno, estufa o autoclave. Entonces se quema el molde hasta una temperatura elevada para retirar agua y eliminar por quemado cualquier material de patrón residual en las cavidades de colada.

35

40

Tienen lugar reacciones específicas con una envoltura unida a sulfato de calcio durante el quemado. Después de eliminar la cera, cuando la temperatura de la caja de moldear se eleva por encima de 100°C (212°F), se evapora agua libre y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comienza a perder su agua de hidratación. Sin embargo, la transformación completa de yeso en la forma anhidra de sulfato de calcio (anhidrita) se produce a lo largo de un amplio intervalo de temperatura, a través de transformaciones complejas de la red cristalina. Estas transformaciones tienen lugar con una contracción del volumen considerable, que es particularmente intensa a 300-450°C (572-842°F). Si fuera a usarse yeso solo para producir una envoltura para fundición a la cera perdida, los moldes se agrietarían durante el servicio y también producirían coladas mucho menores que los patrones originales. Se usa sílice para compensar esta contracción del yeso y para regular la expansión térmica del molde. Existe sílice en varias formas cristalinas, y dos de ellas se usan en la producción de polvos de envoltura. El cuarzo es la forma más fácilmente disponible y su conversión desde las formas cristalinas a hasta b está acompañada por un aumento en el volumen a alrededor de 570°C (1058°F). La cristobalita es el otro constituyente principal del polvo de envoltura y esta forma de sílice también experimenta un aumento significativo en el volumen a medida que se transforma desde su estructura cristalina a hasta b a alrededor de 270°C (518°F). Por tanto, estas dos formas alotrópicas de sílice se usan para anular el efecto de contracción del aglutinante de yeso.

45

50

55

Las formulaciones de envoltura convencionales usadas para moldes no ferrosos están compuestas por un aglutinante y un material refractario constituido por una combinación de partículas finas y gruesas. Habitualmente, un material refractario típico es completamente o al menos en parte sílice, tal como cuarzo, cristobalita o tridimita. Otros materiales refractarios tales como mullita calcinada y pirofilita también pueden usarse como parte del material refractario. Se usa casi de manera universal polvo de yeso (sulfato de calcio hemihidratado) como aglutinante para moldes previstos para colar oro, plata y otros metales y aleaciones que tienen puntos de fusión relativamente bajos. El estado de la técnica anterior a esta invención se revisa en el artículo de Jörg Fischer-Buhner comentado

60

65

anteriormente. Se apreciará que las condiciones para la colada a la cera perdida difieren significativamente de las condiciones para colada continua, por ejemplo, para la fabricación de varillas, barras, tubos, tiras y secciones en donde no se usa envoltura y la colada va seguida rápidamente por extinción con agua. Una indicación en una referencia de la técnica anterior de que una aleación es adecuada para colar no debe interpretarse que significa que es adecuada para todas las formas de colada. En particular, tal como se comentó anteriormente, la aleación puede tener un buen rendimiento en colada continua pero puede tener un mal rendimiento en colada a la cera perdida, tal como se indicó anteriormente.

Plata

Las realizaciones de la presente aleación tienen un contenido en plata que cumple con las normas para plata esterlina y de Britania.

La plata esterlina tiene un contenido en plata mínimo del 92,5% en peso. Sin embargo, las realizaciones tienen un contenido en plata del 93 - 95,5% en peso, por ejemplo aproximadamente el 93,5% en peso o más, creyéndose que la aparición de reducción en la elución de cobre en comparación con la de aleaciones 925 está en el intervalo del 93,0-93,5% en peso de Ag.

Un motivo por el cual es factible reducir el contenido en cobre de la aleación para mejorar las propiedades físicas y reducir la elución de cobre en comparación con aleaciones de plata 925 convencionales es debido a las propiedades de endurecimiento únicas del sistema de AgCuGe. El endurecimiento puede producirse o bien mediante enfriamiento lento solo o mediante cocción a baja temperatura, lo que es ventajoso porque la extinción de cualquier aleación de plata calentada al rojo en agua fría conducirá siempre a agrietamiento y fallo de juntas de soldadura. Se ha observado una diferencia sorprendente en las propiedades entre aleaciones de plata esterlina convencionales y otras aleaciones de plata de la familia de Ag-Cu por un lado, y aleaciones de plata de la familia de Ag-Cu-Ge por otro lado. El enfriamiento gradual de, por ejemplo, las aleaciones de tipo esterlina binarias da como resultado precipitados gruesos y poco endurecimiento por precipitación, mientras que el enfriamiento gradual de aleaciones de Ag-Cu-Ge que contienen opcionalmente componentes secundarios da como resultado precipitados finos y endurecimiento por precipitación útil, especialmente en aquellas realizaciones en las que la aleación de plata contiene una cantidad eficaz de refinador del grano, por ejemplo, boro.

Pruebas experimentales han demostrado que las aleaciones de Ag-Cu-Ge de contenido en Ag del 93,5% en peso y más se endurecen por precipitación tras enfriamiento desde una temperatura de fusión o recocido por cocción a por ejemplo 200°C-400°C y que cocer la aleación puede lograr una dureza de 65 o más, preferiblemente 70 HV o más y todavía más preferiblemente 75 HV o más, lo que es igual a o superior a la dureza de la plata esterlina convencional usada para elaborar joyería y otros artículos de plata. Estas propiedades ventajosas se cree que son el resultado de la combinación de Cu y Ge en la aleación de plata y son independientes de la presencia y las cantidades de Zn u otros componentes para aleación secundarios.

La adición de germanio a plata esterlina cambia la conductividad térmica de la aleación en comparación con plata esterlina convencional. La International Annealed Cooper Scale (IACS) es una medida de la conductividad en metales. En esta escala el valor del cobre es del 100%, la plata pura es del 106% y la plata esterlina convencional del 96%, mientras que una aleación esterlina que contiene el 1,1% de germanio tiene una conductividad del 65%. La importancia es que la plata esterlina y otras aleaciones de plata que contienen germanio no disipan el calor tan rápidamente como la plata esterlina convencional o sus equivalentes que no contienen germanio, una pieza tardará más en enfriarse, y el endurecimiento por precipitación hasta un nivel comercialmente útil (por ejemplo hasta aproximadamente una dureza Vickers de 70 o más, preferiblemente hasta una dureza Vickers de 110 o más, más preferiblemente hasta 115 o más) puede tener lugar durante el enfriamiento con aire natural o durante el enfriamiento con aire controlado lento. La aleación de plata de Ag 973 partes por mil y que contiene aproximadamente el 1,0% en peso de Ge, el resto cobre, se ha endurecido ventajosamente por precipitación mediante enfriamiento con aire gradual desde una temperatura de recocido, y se cree que las aleaciones de Ag-Cu-Ge con un contenido en plata por encima de este nivel también pueden endurecerse por precipitación, y esta propiedad se conserva tras la incorporación de silicio.

El beneficio de no tener que extinguir para lograr el efecto de endurecimiento es una ventaja principal de las presentes aleaciones de plata. Hay muy pocas veces en la producción práctica en las que un platero puede extinguir con seguridad una pieza de trabajo prácticamente acabado. El riesgo de distorsión y daño a las juntas soldadas cuando se extingue desde una temperatura elevada haría que el procedimiento no fuera viable comercialmente. De hecho, la plata esterlina convencional también puede endurecerse por precipitación pero sólo con extinción desde la temperatura de recocido y éste es un motivo por el que no se usa endurecimiento por precipitación para la plata esterlina.

Con el fin de distinguir las operaciones de recocido y endurecimiento por precipitación (que son consideradas distintas por los plateros), las temperaturas de recocido pueden definirse como temperaturas por encima de 500°C, mientras que las temperaturas de endurecimiento por precipitación puede definirse que están en el intervalo de 150°C - 400°C, permitiendo el valor inferior de 150°C que realizaciones de las aleaciones de la invención se

endurezcan por precipitación en un horno doméstico. El recocido tiene lugar generalmente durante un periodo de tiempo relativamente corto (de aproximadamente 45 minutos máximo, a temperaturas por encima de 500°C) y está diseñado para recrystalizar la estructura de aleación de metal trabajada para permitir que tengan lugar operaciones de trabajo adicionales. El endurecimiento por precipitación tiene lugar durante tiempos más largos (2-3 horas a la temperatura inferior) y está diseñado para aumentar la dureza de la aleación de metal alterando la solubilidad sólida de una fase secundaria presente en la aleación.

Realizaciones adicionales de la presente aleación son de plata de Britania que tiene un contenido en plata mínimo del 95,84% en peso, y tendrá normalmente un contenido en plata del 96% en peso. Tales aleaciones conservan la capacidad de endurecerse por precipitación tal como se describió anteriormente. También se contempla un contenido en plata en el intervalo del 96 - 97,2% en peso.

Germanio

Las realizaciones de la presente aleación tienen un contenido en germanio del 0,7-1,2% en peso. Las realizaciones de la aleación 935 y aleación 960 pueden tener un contenido en germanio del 0,7% en peso, pero puede obtenerse una resistencia a la decoloración superficial y un rendimiento mejorados por ejemplo en la aleación 935 a un contenido en germanio del 1,0-1,2% en peso, por ejemplo del 1,1% en peso.

Silicio

Puede añadirse silicio en cantidades del 0,05 - 0,08% en peso con un valor de referencia del 0,07% en peso (700 ppm) y puede añadirse como una aleación de CuSi que contiene, por ejemplo, el 10-30% en peso de Si. En una aleación en la que está presente germanio, por ejemplo, en al menos cantidades iguales es totalmente compatible con el germanio de modo que los dos elementos (que son ambos metaloides en el grupo IV de la tabla periódica) forman fase(s) individual(es) y la tendencia del silicio a migrar hasta los límites de grano se reduce o elimina. En consecuencia pueden obtenerse las ventajas que surgen de la incorporación de silicio en cuanto a desoxidación y formación de coladas vivas y el agrietamiento y otros problemas asociados con aleaciones de plata que contienen silicio convencionales no aparecen o se alivian significativamente. En las realizaciones el % en peso de silicio es $\leq 20\%$ del % en peso de germanio, por ejemplo $\leq 10\%$ del peso del germanio, por ejemplo, aproximadamente el 10% del peso del germanio.

Boro

El uso de boro como refinador del grano es una necesidad práctica cuando se realiza colada a la cera perdida de plata que tiene un contenido en germanio apreciable. Se introduce ventajosamente en el momento de la fabricación del grano de colada que tiene entonces el contenido en boro necesario para el refinamiento del grano tras volver a fundir y colar a la cera perdida.

Un método convencional de introducción de boro en una aleación de metal precioso o aleación maestra es a través del uso de la aleación maestra del 98% en peso de Cu, el 2% en peso de B. Muchos fabricantes han podido usar esa aleación sin dificultad pero otros han comunicado que introduce puntos duros en los productos. Estos puntos duros se cree que son partículas de CuB_{22} que no están en fase de equilibrio que se forman en cobre saturado con boro cuando se enfría desde la fase líquida hasta la fase sólida. Los puntos duros pueden no detectarse hasta que la aleación para joyería de metal precioso se haya pulido y examinado dando como resultado costes innecesarios para el procesamiento de un producto insatisfactorio en última instancia.

Puede introducirse un compuesto de boro en una aleación de plata fundida en la fase gaseosa, mezclarse ventajosamente con un gas portador, que ayuda en la creación de una acción de agitación en la aleación fundida y que dispersa el contenido en boro de la mezcla de gas en dicha aleación. Los gases portadores adecuados incluyen, por ejemplo, hidrógeno, nitrógeno y argón. El compuesto de boro gaseoso y el gas portador pueden introducirse desde arriba en el interior de un recipiente que contiene plata fundida, por ejemplo, un crisol en horno de fundición de plata, una cuchara de colada o una artesa de colada usando una lanza metalúrgica que puede ser un cuerpo tubular alargado de material refractario, por ejemplo, grafito o puede ser un tubo de metal chapado en material refractario y se sumerge en su extremo inferior en el metal fundido. La lanza es preferiblemente de longitud suficiente para permitir la inyección del compuesto de boro gaseoso y gas portador de manera profunda en el interior de la aleación de plata fundida. Alternativamente, el gas que contiene boro puede introducirse en la plata fundida desde el lateral o desde abajo, por ejemplo, usando un tampón de burbujeo permeable a los gases o una boquilla de inyección sumergida.

La aleación que va a calentarse puede colocarse en un crisol de grafito sólido, protegido por una atmósfera de gas inerte que puede, por ejemplo, ser nitrógeno libre de oxígeno que contiene <5 ppm de oxígeno y <2 ppm de humedad y se calienta mediante calentamiento por resistencia eléctrica usando bloques de grafito. Tales hornos tienen una función incorporada para burbujear gas inerte a través de la masa fundida. La adición de pequeñas cantidades de gas que contiene boro que puede descomponerse térmicamente al gas inerte que se burbujea a través de la masa fundida proporciona fácilmente unos pocos ppm deseados o unas pocas decenas de ppm de

5 contenido en boro. Se cree que la introducción del compuesto de boro en la aleación como corriente de gas diluido a lo largo de un periodo de tiempo, sirviendo el gas portador gas de la corriente de gas para agitar la aleación o metal fundido, en vez de en una o más cantidades relativamente grandes, es favorable desde el punto de vista de evitar el desarrollo de puntos duros en el metal o la aleación de boro. Los compuestos que pueden introducirse en plata u oro fundido o aleaciones de los mismos de este modo incluyen trifluoruro de boro, diborano o trimetilborano que están disponibles en cilindros presurizados diluidos con hidrógeno, argón, nitrógeno o helio, prefiriéndose diborano porque, aparte del boro, el único otro elemento que se introduce en la aleación es hidrógeno. Aún una posibilidad adicional es burbujear gas portador a través de la plata fundida para efectuar la agitación de la misma y añadir un compuesto de boro sólido, por ejemplo, NaBH_4 o NaBF_4 en la corriente de gas fluidizado como polvo finamente dividido que forma un aerosol.

15 También puede introducirse un compuesto de boro en la aleación de oro o plata fundida en la fase líquida, o bien como tal o bien en un disolvente orgánico inerte. Los compuestos que pueden introducirse de esta manera incluyen alquilboranos o alcóxialquilboranos tales como trietilborano, tripropilborano, tri-n-butilborano y metoxidietilborano que, para manejo seguro, pueden disolverse en hexano o THF. El compuesto de boro líquido puede introducirse y sellarse en recipientes de lámina de plata o cobre que se asemeja a una cápsula o sobre usando maquinaria de llenado de líquido/cápsula o líquido/sobre conocida y usando una atmósfera protectora para dar cápsulas o sobres llenos u otros pequeños recipientes normalmente con una capacidad de 0,5-5 ml, más normalmente de aproximadamente 1-1,5 ml. Las cápsulas o sobres llenos en número apropiados pueden entonces sumergirse individualmente o como uno o más grupos en la aleación de plata fundida. Aún una posibilidad adicional es atomizar el compuesto que contiene boro líquido en una corriente de gas portador que se usa para agitar la plata fundida tal como se describió anteriormente. Las gotitas pueden tomar la forma de un aerosol en la corriente de gas portador, o pueden vaporizarse en la misma.

25 De manera conveniente, el compuesto de boro se introduce en la aleación de plata fundida en la fase sólida, por ejemplo usando un borano sólido, por ejemplo decaborano $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (p.f. 100°C , p.e. 213°C). Sin embargo, el boro se añade de manera conveniente en forma de o bien un hidruro de metal que contiene boro o bien un fluoruro de metal que contiene boro. Cuando se usa un hidruro de metal que contiene boro, los metales adecuados incluyen sodio, litio, potasio, calcio, zinc y mezclas de los mismos. Cuando se usa un fluoruro de metal que contiene boro, el sodio es el metal preferido. El más preferido es borohidruro de sodio, NaBH_4 que tiene un peso molecular de 37,85 y contiene el 28,75% de boro.

35 Puede añadirse boro a los otros componentes fundidos tanto en la primera fundición como a intervalos durante la colada para compensar la pérdida de boro si la aleación se mantiene en el estado fundido durante un periodo de tiempo, como en un procedimiento de colada continua para el grano. Esta función no está disponible cuando se usa una aleación maestra de cobre/boro porque añadir boro cambia al contenido en cobre y, por tanto, las proporciones globales de los diversos constituyentes en la aleación.

40 Se ha encontrado que, cuando se añade un borano o borohidruro, pueden incorporarse más de 20 ppm en una aleación de plata sin el desarrollo de puntos duros de boro. Esto es ventajoso porque el boro se pierde rápidamente de la plata fundida: según un experimento, el contenido en boro en la plata fundida decae con una semivida de aproximadamente 2 minutos. El mecanismo para este decaimiento no está claro, pero puede ser un proceso oxidativo. Por tanto, es deseable incorporar más de 20 ppm de boro en una aleación como primera colada, es decir, antes de colar a la cera perdida o antes de laminar para dar una tira, y pueden incorporarse cantidades de, por ejemplo, hasta 50 ppm, normalmente hasta 80 ppm, y en algunos casos hasta 800 o incluso 1000 ppm. Por tanto podría producirse según el presente método un grano de colada de plata que contiene aproximadamente 40 ppm de boro. Debido a la pérdida de boro durante la refundición posterior y colada a la cera perdida, el contenido en boro de piezas acabadas puede estar más próximo a las 1-20 ppm de la técnica anterior, pero la capacidad para lograr concentraciones de boro iniciales relativamente altas significa que puede lograrse una consistencia mejorada durante las etapas de fabricación y en los productos acabados finales. Además un contenido en boro mayor es deseable para aleaciones maestras que se fundirán con metales preciosos para elaborar el grano de colada y se fundirán luego adicionalmente para colada a la cera perdida.

55 Componentes secundarios

Las realizaciones de las presentes aleaciones están libres de zinc añadido u otros metales añadidos salvo cobre, germanio, boro y silicio y tienen la ventaja, entre otras, de simplicidad de formulación y de producción. A un contenido en plata mayor y un contenido en germanio relativamente bajo, la adición de zinc en otras realizaciones puede ser deseable, por ejemplo, en cantidades del 0,2-1% en peso, por ejemplo de aproximadamente el 0,4% en peso. Pueden añadirse otros metales en pequeñas cantidades, por ejemplo hasta el 0,2% en peso siempre que no interfieran con las propiedades globales de la aleación, y tales metales incluye, por ejemplo, galio que en algunas realizaciones puede disminuir adicionalmente defectos de agrietamiento. En las realizaciones, también pueden estar presentes pequeñas cantidades de indio, de modo que una aleación 960 puede comprender boro en cantidades de ppm como refinador del grano, indio, galio, zinc, silicio, germanio, cobre y plata.

65 Aleaciones a modo de ejemplo

Una realización de una aleación 935 tiene el 93,5% en peso de Ag, el 1,1% en peso de Ge, 700 ppm de Si, 3-60 por ejemplo 10 ppm de B, siendo el resto cobre. Una realización de una aleación 960 tiene el 96% en peso de Ag, el 0,65% en peso de zinc, el 0,7% en peso de Ge, 700 ppm de silicio, 3-60 por ejemplo 10 ppm de boro, resto cobre.

5 Las aleaciones anteriores presentan coladas libres de manchas vivas tras colada a la cera perdida y están o bien sustancialmente libres de grietas y huecos o bien tienen significativamente menos huecos, véase la figura 1 que muestra una colada de prueba convencional para un anillo que presenta porosidad macroscópica y las figuras 2-7 que son micrografías de las aleaciones ilustradas en la proximidad de la posición 7 donde el cuerpo del anillo se une al canal de colada y que muestra poca porosidad o ninguna. Se apreciará, puesto que el metal fundido se contrae al enfriarse, que un canal de colada debe solidificarse por último para permitir que un metal fundido se alimente a la colada de enfriamiento, puesto que el metal se contrae al enfriarse y para minimizar el desarrollo de porosidad por contracción. Por tanto, el área más sensible a presentar porosidad por contracción (o el potencial de agrietamiento debido a agrietamiento en caliente o desgarro en caliente) es el área en donde el canal de colada y el artículo que va a colarse se unen. Esto es por lo que se eligió P7 como la región en la que había la mayor posibilidad de que estuviera presente porosidad por contracción.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para colar a la cera perdida una aleación de plata que contiene germanio, comprendiendo dicha colada patrones unidos a un árbol, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 fundir una aleación de plata-cobre-germanio que comprende o bien
- (a) además de impurezas el 93-95,5% en peso de plata, el 0,7-1,2% en peso de germanio, el 0,05-0,08% en peso de silicio y boro en una cantidad eficaz para conferir refinamiento del grano, el resto cobre, estando dicha aleación libre de zinc añadido o bien
- 10 (b) el 95,84-96% en peso de plata, el 0,7-1,2% en peso de germanio, opcionalmente el 0,2-1,0% en peso de zinc, el 0,05-0,08% en peso de silicio y boro en una cantidad eficaz para conferir refinamiento del grano, el resto cobre;
- 15 verter la aleación fundida en una envoltura fraguada hidráulicamente a base de aglutinante de yeso, y permitir que la envoltura y la aleación se enfríen; y
- 20 recuperar una colada que tiene un aspecto plateado limpio cuando se retira de la envoltura, sustancialmente libre de grietas y sustancialmente libre de porosidad por contracción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la plata es aproximadamente el 93,5% en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el germanio es el 1,0-1,2% en peso.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la aleación comprende el 95,84-96% en peso de plata y el 0,7% en peso de germanio.
- 30 5. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la colada es un anillo.

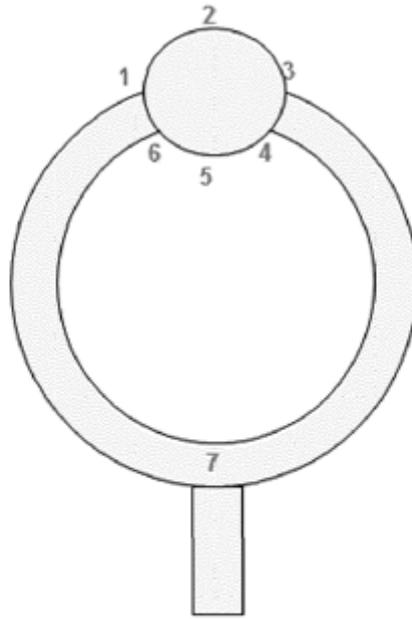
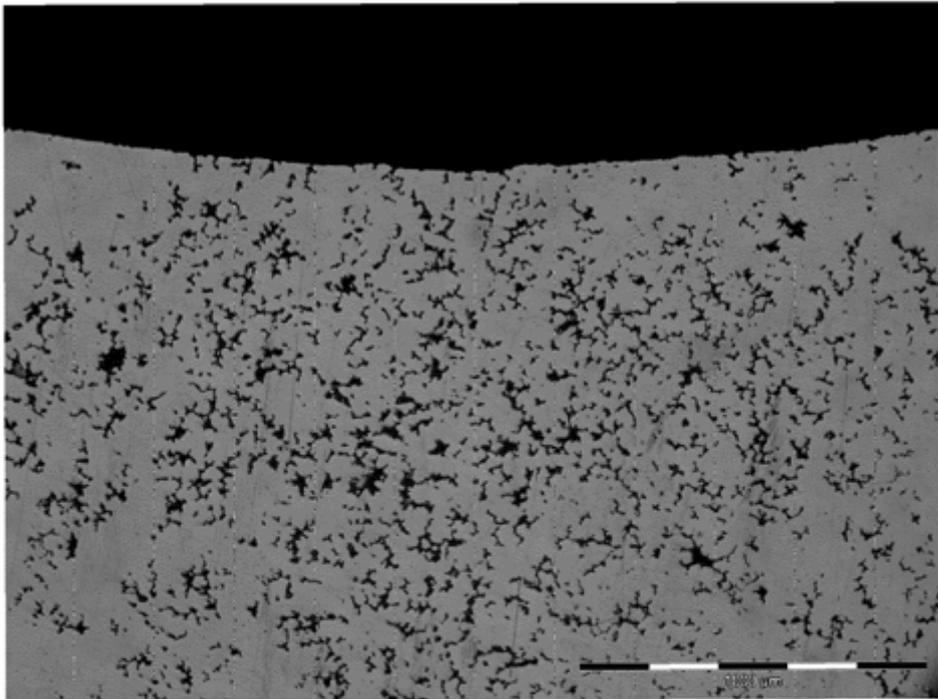
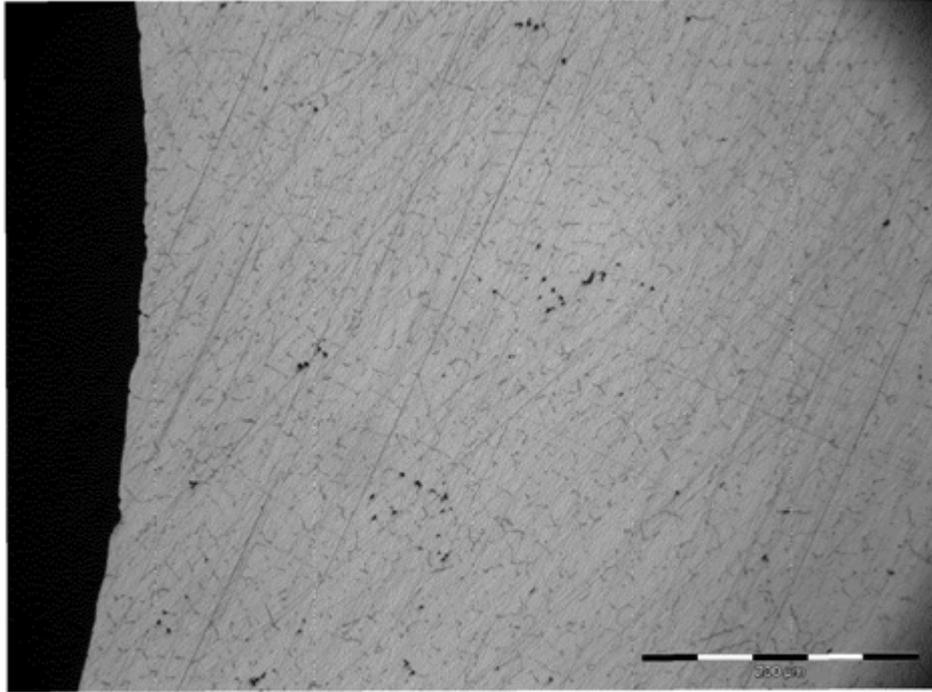


Fig. 1

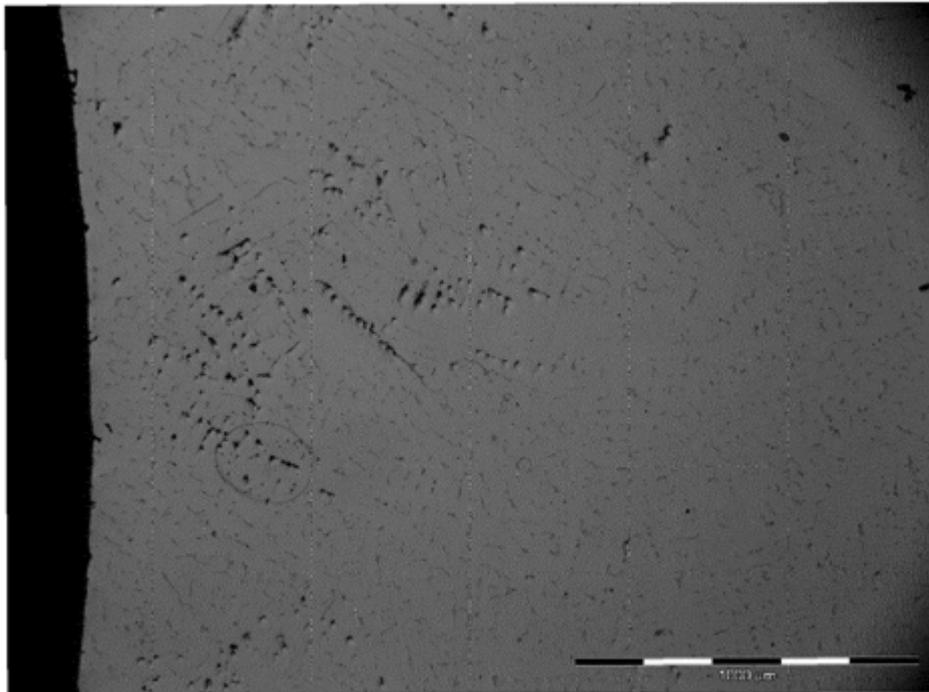


Aleación de plata que contiene Si convencional en p7

Fig. 2



Aleación de Ag Cu Ge Si 935 en p7; Fig. 3



Aleación de Ag Cu Ge Si Zn 960 en p7; Fig. 4