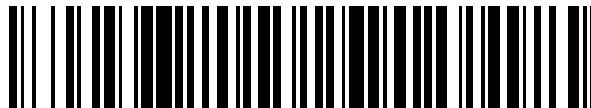


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 011**

51 Int. Cl.:

C22C 5/04 (2006.01)

C22C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2012** **E 12726494 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2705170**

54 Título: **Aleaciones a base de platino**

30 Prioridad:

02.05.2011 WO PCT/IB2011/051927

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

01.02.2016

73 Titular/es:

**ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE
LAUSANNE (EPFL) (100.0%)
EPFL-TTO Quartier de l'Innovation J
1015 Lausanne, CH**

72 Inventor/es:

WEBER, LUDGER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 558 011 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

Aleaciones a base de platino

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a aleaciones a base de platino que pueden usarse en diferentes campos, por ejemplo en fabricación de joyas o relojes.

Antecedentes de la invención

La dureza relativamente baja de las aleaciones de platino y oro es una de las principales limitaciones en su uso en fabricación de joyas y relojes, esencialmente debido a su propensión a desgastarse y rayarse, lo que degrada el aspecto visual de los artículos fabricados de las mismas.

10 Una segunda dificultad asociada con los objetos fabricados de platino por colada es el punto de fusión inherentemente alto de las aleaciones de platino usadas actualmente. Esto supone árboles de colada de bajo volumen y materiales refractarios especiales para fabricar el molde. Por tanto, sería interesante la reducción significativa de la temperatura de fusión de las aleaciones de platino para uso en la fabricación de joyas y relojes.

15 Las aleaciones de oro y platino típicas tienen una dureza por debajo de 300 HV y 200 HV, respectivamente. Algunas calidades menos convencionales de aleaciones de Pt endurecibles principalmente con Zr, Ti y Ga como elementos de aleación alcanzan una dureza de hasta 421 HV [1].

En la bibliografía se describen aleaciones eutécticas binarias de Pt-Si y Pt-B con típicamente 2-5% en peso de adiciones de aleación que tienen una dureza de 440 HV y 327 HV, respectivamente [2].

20 En el estado de la técnica se conocen otros vidrios metálicos a granel a base de Pt con una dureza de "aproximadamente 400 HV" [3, 4]. Estas aleaciones son aleaciones esencialmente cuaternarias o de mayor orden derivadas del sistema Pt-P con elementos de aleación adicionales para mantener el estado vítreo en la aleación a velocidades de enfriamiento bajas y simultáneamente con secciones transversales más grandes [5]. Debido a estos elementos de aleación el contenido global de Pt es típicamente cercano a 850/1000 y, por tanto, está por debajo del nivel de calidad de Pt generalmente aceptado en joyería, que es de 950/1000 en Europa y de 900/1000 en Estados Unidos. En un esfuerzo por satisfacer el estándar de 950/1000 (véase la Ref [3]), se ha descrito recientemente en la bibliografía una aleación donde una pequeña fracción del elemento de aleación principal fósforo se reemplaza por 4 y 1,5% atómico de B y Si, respectivamente, produciendo una dureza de 395 HV [6].

30 La solicitud de patente japonesa JP 1985/0268628 [7] describe además una aleación de Pt de alta dureza que contiene 1,5-6,5% en peso de Si y varios % en peso de elementos de aleación del grupo Pd, Cu, Ir, Rh, Au, Ag, Ni y Co. La dureza es hasta 580, 620 y 630 HV para aleaciones que satisfacen el estándar 950/1000, 900/1000 y 850/1000 de Pt, respectivamente. El análisis de los datos de esta técnica anterior muestra que:

- i) La dureza depende en primer lugar del contenido de silicio, que aumenta fuertemente hasta aproximadamente el 4% en peso de Si, correspondiente al eutéctico binario.
- 35 ii) Para un contenido dado de Si aumentar el contenido de un elemento de aleación ternario, por ejemplo Cu de 7 a 12% en peso, tiene solo un pequeño efecto sobre la dureza.
- iii) La adición de una cantidad tan pequeña como el 1% en peso de Cu a la composición eutéctica cambia la dureza de 440 HV [2] a 580 HV.

40 Se conocen además tratamientos de superficie de Pt y sus aleaciones por creación de una capa de difusión en los que las aleaciones se endurecen dejando que Ga y B se difundan en el metal base de Pt [8, 9]. Se han descrito valores de dureza superficial de hasta 385 HV y 700 HV para Ga y B, respectivamente [8]. En el caso de la capa de difusión de B se menciona explícitamente que la dureza se deriva de incluir el B como disolución sólida intersticial en los cristales de Pt. Sin embargo, las concentraciones citadas de B en Pt son difíciles de conciliar con una disolución sólida de Pt-B como se reivindica que es la razón para la alta dureza en esta patente [9].

45 La publicación internacional WO 2010/093985 describe aleaciones amorfas a base de Pt y que contienen P, Si y B como elementos de aleación. Las aleaciones descritas están destinadas a su uso en la producción de joyas.

Descripción general de la invención

50 La presente invención se refiere a rayar aleaciones a base de platino resistentes, como se define en las reivindicaciones, para su uso por ejemplo en la fabricación de relojes o joyas. Las aleaciones de acuerdo con la invención están compuestas al menos de tres elementos diferentes, incluyendo al menos platino, que es el principal, y boro.

Las aleaciones de acuerdo con la invención muestran una alta dureza, por encima de 400, y más preferiblemente

por encima de 600 HV, para hacerlas resistentes al rayado. Muestran ventajosamente además un punto de fusión relativamente bajo, típicamente por debajo de 1000°C, lo que facilita su producción por colada.

5 En una realización preferida la invención se refiere a aleaciones con la composición $Pt_{1-a-b}M_a(B_{1-x}Md_x)_b$ en las que a es cero, b está comprendido entre 0,2 y 0,45 y x está comprendido entre 0,1 y 0,8 y el contenido de platino es al menos 85% en peso. Tales aleaciones ternarias se caracterizan por un bajo punto de fusión, por debajo de 850°C, y una alta dureza, por encima de 450 HV.

10 Una característica particular de las aleaciones de acuerdo con la invención es que presentan una dureza que es significativamente mayor (de + 100 a 400 HV) entonces que lo que sería de esperar de una regla de mezcla de los eutécticos binarios de Pt-B y Pt-Si, es decir, comprendida entre 327 y 440 HV. Como un ejemplo, una aleación con la composición $Pt_{0,61}B_{0,28}Si_{0,11}$ presenta una dureza por encima de al menos 650 HV.

15 Son de particular interés las aleaciones en las proximidades del valle eutéctico, véase la Fig. 1, en el sistema ternario Pt-B-Si, puesto que presentan un bajo punto de fusión, una microestructura fina y una alta dureza. A modo de ejemplo, el punto de fusión de una aleación con la composición $Pt_{0,73}B_{0,16}Si_{0,12}$ presenta un punto de fusión de aproximadamente 700°C mientras que una aleación de $Pt_{0,61}B_{0,28}Si_{0,11}$ tenía un punto de fusión de aproximadamente 760°C, comparándose esto con los puntos de fusión del eutéctico binario de 790°C y 847°C para el Sistema Pt-B y Pt-Si, respectivamente. Sustituir un 3% atómico de Pt por elementos del grupo Ni, Co, Fe, Cu, Ge de la aleación con la composición básica $Pt_{0,73}B_{0,16}Si_{0,12}$ bajaría el punto de fusión en el intervalo de 660 a 700°C, según se mide por DSC.

20 Con la presente invención cantidades de sustitución bastante pequeñas de Pt en las aleaciones ternarias definidas previamente por los elementos de aleación del grupo Zr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag inducen un aumento adicional en la dureza de 50-100 HV.

25 Estos puntos de fusión relativamente bajos hacen a algunas de las aleaciones de acuerdo con la invención interesantes para procesarlas haciéndolas pasar a través de un estado amorfo que confiere a la aleación una mayor ductilidad durante el procesamiento en un intervalo de temperatura intermedio. La dureza final incrementada de la aleación se obtendrá por una etapa posterior de tratamiento térmico después de la etapa de deformación en el estado amorfo.

30 Una característica original de una realización de la presente invención con respecto a la técnica anterior consiste en usar Si y B como elementos de aleación principales simultáneamente y manteniendo el contenido de fósforo bastante por debajo del 10% atómico. Con respecto a la técnica anterior, las aleaciones de acuerdo con la presente invención usan boro, y en la mayoría de los casos boro y silicio como elementos de aleación principales, que aumentan la dureza considerablemente en comparación con las aleaciones que usan solo Si (o solo boro) como un elemento de aleación metaloide.

Breve descripción de la figura

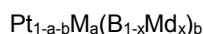
35 La Figura 1 representa un valle eutéctico ternario en el sistema Pt-B-Si. Se indican también los valores de dureza las composiciones eutécticas binarias (en HV) y las composiciones correspondientes al estándar Pt950 y Pt900, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se entenderá mejor a continuación mediante ejemplos no limitativos relacionados con aleaciones a base de platino que presentan una alta dureza, es decir, por encima de al menos 450 HV.

40 Estas aleaciones están basadas en el sistema binario Pt-B con al menos un elemento de aleación metálico más o en el sistema ternario Pt-B-Si. Aunque las aleaciones basadas únicamente en el sistema ternario Pt-B-Si pueden ser suficientes para obtener una dureza por encima de 650 HV pueden introducirse uno o varios elementos de aleación adicionales para aumentar adicionalmente la dureza o mejorar la capacidad de procesamiento.

45 Las aleaciones descritas en esta invención pueden describirse mediante la fórmula general (los subíndices se refieren a fracciones atómicas)



en la que

- i) M significa uno o una mezcla de elementos metálicos del grupo Al, Ti, Fe, Ni, Co, Cu, Zr, Pd, Ag
 - ii) Md significa un metaloide del grupo Si, P, C, S, As, Ge
 - iii) a es menor que 0,2
 - iv) b está comprendido entre 0,2 y 0,55
- 50

v) x está comprendido entre 0,1 y 0,8

vi) el contenido global de P, si está presente, es menor que el 10 por ciento atómico

5 La composición específica se elige en los límites de los parámetros dados anteriormente para obtener una aleación con un contenido mínimo de Pt de 850/1000 en peso, preferiblemente 900/1000 en peso o incluso más preferiblemente 950/1000 en peso.

Las aleaciones de acuerdo con esta definición presentan un bajo punto de fusión, es decir, por debajo de 1000°C, preferiblemente por debajo de 800°C e incluso más preferiblemente por debajo de 700°C.

10 Las aleaciones de particular interés en el contexto de esta invención son aquellas localizadas cerca de las regiones de menor punto de fusión indicadas como un área de color gris claro en la Fig. 1. Aunque para sistemas ternarios las intersecciones de las superficies de liquidus asociadas con sólidos estables se dan mediante líneas bien definidas, los elementos de aleación adicionales pueden desplazar estas líneas tanto en el intervalo de composición en la aleación ternaria como en términos de la temperatura, justificando la indicación de un área de bajo punto de fusión en la Fig. 1 más que líneas definidas.

15 No obstante, si la alta dureza es de importancia fundamental, pueden elegirse aleaciones fuera de este valle eutéctico ternario, aún de acuerdo con la fórmula general dada anteriormente, véase el Ejemplo 9 a continuación.

La preparación de la aleación se consigue preferiblemente por fusión en una atmósfera protectora mediante fusión por arco o fusión en un crisol de cuarzo por calentamiento por inducción, calentamiento por resistencia o calentamiento mediante la llama de una antorcha.

20 Para aleaciones que se cuelean en piezas y se obtienen en forma cristalizada, la fusión a vacío y colada en un molde de cobre es la ruta de procesamiento preferida. Alternativamente, la fusión puede realizarse en una atmósfera protectora y colada en moldes a la cera perdida.

25 Las composiciones de aleación que conducen a un punto de fusión por debajo de 800°C, preferiblemente por debajo de 750°C pueden ser particularmente deseables. El bajo punto de fusión confiere a la aleación dos propiedades deseables: por un lado algunas de las dificultades asociadas con la colada de aleaciones de platino, por ejemplo el alto aporte de calor en el material de material de molde refractario y la contracción tras el enfriamiento, puede reducirse considerablemente puesto que las aleaciones relacionadas con esta descripción tienen características de fusión comparables a las de las aleaciones de oro, que se sabe que son mucho más fáciles de colar. Por otro lado, debido al bajo punto de fusión y las celdillas unitarias bastante complejas en las fases que contienen boro y silicio que se forman en equilibrio termodinámico así como los elementos de aleación empleados para hacer que la cristalización sea más difícil, las aleaciones descritas anteriormente pueden obtenerse en un estado amorfo dependiendo de las condiciones de enfriamiento después de la fusión. Los procesos para obtener este estado amorfo incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, enfriamiento brusco, torneado en estado fundido, atomización en estado fundido e inactivación en molde de cobre. El estado amorfo puede obtenerse también por re-fusión y solidificación cuando se sumerge en el fundente B₂O₃ deshidratado. Esta etapa puede ser crucial para los casos donde el procedimiento de fusión preliminar no eliminaba o prevenía eficazmente la creación de sitios de nucleación heterogéneos para la cristalización.

40 Los productos semi-acabados o materias primas en forma de alambre o polvo pueden ser fácilmente deformables en su región de líquido super-enfriado (SCLR), es decir, un intervalo de temperatura entre su temperatura de transición vítrea y su temperatura de cristalización. Por lo tanto, pueden formarse incluso artículos con formas complejas a partir de materia prima amorfa. Dada la alta dureza de las fases que contienen boro y o silicio en el sistema Pt-Si-B, un tratamiento térmico posterior al proceso de conformado viscoso puede aumentar sustancialmente su dureza a expensas de una tenacidad a la fractura y ductilidad reducidas.

45 Como un ejemplo (ejemplo A) de una manera para producir una aleación amorfa a base de Pt, se fundió una aleación con la composición Pt_{0,48}Ni_{0,16}(B_{0,75}Si_{0,25})_{0,36} en una atmósfera de argón purgado en un tubo de cuarzo calentado mediante la llama de una antorcha. Como tal la presente aleación contenía más de 850/1000 en peso de platino. Después de la solidificación el lingote se transfirió a otro tubo de cuarzo con un orificio de 0,8 mm insertado en un torno de fusión. Después de calentar a vacío por inducción se aplicó una presión de helio de 100 mbar sobre el fundido, proyectando el fundido sobre una rueda de cobre giratoria, un proceso conocido como torneado en estado fundido. La cinta obtenida era de 2 a 3 mm de anchura y aproximadamente 25 µm de espesor y tenía una superficie uniforme y brillante. Una DSC ejecutada bajo argón de alta pureza a una velocidad de calentamiento de 10 K/min reveló en el primer ciclo de calentamiento un abombamiento ligeramente endotérmico con un comienzo a aproximadamente 550 K seguido de un pico exotérmico a aproximadamente 590 K. Se observó otro pico endotérmico a aproximadamente 970 K. El enfriamiento posterior desde 1200 K presentó un pico exotérmico a 945 K. No se observaron picos adicionales por debajo de esta temperatura. El comienzo del primer abombamiento se interpreta como la temperatura de transición vítrea mientras que el segundo pico se considera debido a la cristalización.

Una exploración XRD de la cinta produjo una característica de pico ancho único para un estado amorfo. La

microdureza en la cinta se midió con una carga de 10 g debido a la anchura limitada de la cinta, produciendo valores de aproximadamente 500 HV. En su estado cristalizado después de la DSC la aleación se había coagulado a una esfera y mostraba una dureza por encima de 700 HV.

5 Como un segundo ejemplo (ejemplo B) de una manera para producir una aleación amorfa a base de Pt, se fundió una aleación con la composición $Pt_{0,695}Ni_{0,035}(B_{0,55}Si_{0,44})_{0,27}$ en una atmósfera de argón purgado en un tubo de cuarzo calentado mediante la llama de una antorcha. Como tal, la presente aleación contenía más de 950/1000 en peso de platino. Después de la solidificación el lingote se transfirió a otro tubo de cuarzo con un orificio de 0,8 mm insertado en un torno de fusión. Después del calentamiento a vacío por inducción se aplicó una presión de helio de 100 mbar sobre el fundido, proyectando el fundido sobre una rueda de cobre giratoria, un proceso conocido como torneado en estado fundido. La cinta obtenida era de 2 a 3 mm de anchura y aproximadamente 20-40 μm de espesor y presentaba una superficie brillante aunque ligeramente desigual. Una DSC ejecutada en argón de alta pureza a una velocidad de calentamiento de 10 K/min revelada en el primer ciclo de calentamiento un abombamiento ligeramente endotérmico con comienzo a aproximadamente 520 K seguido de un pico exotérmico a aproximadamente 550 K. Se observó otro pico endotérmico a aproximadamente 950 K. El enfriamiento posterior desde 1200 K mostraba un pico exotérmico a 945 K. No se observó ningún pico adicional por debajo de esta temperatura. El comienzo del primer abombamiento se interpreta como la temperatura de transición vítrea mientras que el segundo pico se considera debido a la cristalización.

20 Basándose en los valores de las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión, pueden evaluarse los parámetros de capacidad de formación de vidrio (GFA) de estas aleaciones. En la Tabla 1 se da un número de parámetros GFA actualmente usados junto con su intervalo de características para una buena formabilidad de vidrio metálico a granel.

Tabla 1: Diversos parámetros que caracterizan la GFA y la estabilidad del vidrio de vidrio BMG y sus intervalos apropiados en comparación con los valores de los ejemplos A y B.

Parámetro	Definición	Ejemplo A	Ejemplo B	Intervalo de buena GFA	Alta estabilidad del vidrio
T_{rg}	$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$	0,58	0,55	$T_{rg} > 0,6$	
γ	$\gamma = \frac{T_x}{(T_g + T_l)}$	0,38	0,37	$\gamma > 0,4$	
ΔT	$\Delta T = T_x - T_g$	40	30		$\Delta T \geq 50 K$

25 Como puede verse, los parámetros actuales se reúnen todos en el extremo inferior de buena GFA y estabilidad del vidrio y, por tanto, conferirán un espesor de colada crítico relativamente bajo (< 2 mm) para la aleación en el ejemplo dado. Sin embargo, esto no significa que esto sea una limitación que se aplique todas las aleaciones descritas en esta descripción.

Influencia de los elementos de aleación

30 Pueden añadirse varios elementos de aleación a las aleaciones de base cerca del valle eutéctico. Los elementos Ni, Co, Cu, y Fe son esencialmente intercambiables y se usan para sustituir una pequeña fracción de Pt. Actúan en esencia para

- i) reducir la temperatura de fusión de la aleación ternaria Pt-B-Si
- ii) aumentar la dureza de la aleación resultante

35 Estas aleaciones pueden tener además una débil influencia sobre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de cristalización.

40 Los elementos de aleación del grupo Al, Ti, Zr, y Ag están en pequeñas cantidades, es decir, por debajo del 3% atómico, prácticas para hacer que la cristalización de las fases termodinámicamente estables sea más difícil y, por tanto, puede contribuir a un aumento de la facilidad para obtener el estado amorfo. A mayores concentraciones un aumento de la tendencia a formar siluros y boruros estables, particularmente de Zr y Ti, puede dificultar la formación del estado amorfo.

El Pd puede usarse como un sustituto para Pt con el efecto de aumentar esencialmente el desorden en la aleación de acuerdo con el "principio de confusión" a menudo empleado en la preparación de metales amorfos.

Los elementos de aleación del grupo C, P, Ge, S y As pueden usarse como sustitutos parciales de los componentes metaloides principales B y Si. Se ha encontrado que el Ge aumenta la dureza de las aleaciones resultantes.

5 Pequeñas cantidades de P reducirán esencialmente la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea y pueden reducir ligeramente la dureza tanto del estado vítreo como del estado cristalizado.

Ejemplos

10 Ejemplo 1: se funde una aleación de 4,756 g de Pt, 0,123 g de Si y 0,121 g de boro en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 950/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de 670 HV.

15 Ejemplo 2: se funde una aleación de 3,918 g de Pt, 0,117 g de Si y 0,079 g de boro en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 950/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina con una cantidad muy pequeña de fase primaria de color ligeramente gris. La microdureza de la matriz se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de 630 HV como promedio.

20 Ejemplo 3: se funde una aleación de 19,009 g de Pt, 0,654 g de Si y 0,337 g de boro en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 950/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de 660 HV como promedio.

25 Ejemplo 4: se funde una aleación de 5,515 g de Pt, 0,114 g de boro, y 0,164 g de Cu en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 950/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de 680 HV como promedio.

30 Ejemplo 5: se funde una aleación de 4,507 g de Pt, 0,344 g de Si y 0,149 g de boro en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina con aproximadamente 20% en volumen de una fase primaria de color gris oscuro de unas pocas decenas de μm de tamaño. La microdureza de la matriz se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de 690 HV como promedio. La microdureza de la fase primaria de color gris oscuro está por encima de 3000 HV. La macrodureza de la estructura de dos fases se mide en un medidor de dureza Gnehm con una carga de 62,5 kg. La dureza deducida de la hendidura es de 720 HV.

40 Ejemplo 6: se funde una aleación de 4,518 g de Pt, 0,265 g de Si, y 0,216 g de boro, en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura multifase muy fina en la matriz, con aproximadamente 30% en volumen de una fase primaria de color gris oscuro con facetas de unas pocas decenas de μm de tamaño. La microdureza de la matriz se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada está aproximadamente en el intervalo entre 650 y 780 HV con un valor de 725 HV como promedio.

45 Ejemplo 7: se funde una aleación de 4,605 g de Pt, 0,162 g de Si, 0,112 g de boro, y 0,120 g de Ge en un arco eléctrico en atmósfera protectora de Ar. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de dos fases muy fina en la matriz con aproximadamente 30% en volumen de una fase primaria de color gris oscuro de unas pocas decenas de μm de tamaño. La microdureza de la matriz se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada es de aproximadamente 700 HV como promedio. La microdureza de la fase primaria de color gris oscuro está por encima de 3000 HV.

55 Ejemplo 8: se funde una aleación de 2,742 g de Pt, 0,187 g de Si, 0,026 g de boro, y 0,045 g de Cu en un tubo de sílice fundida en atmósfera protectora de Ar con la llama de una antorcha. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de tres fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza de la aleación se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada varía entre 720 y 800 HV.

Ejemplo 9: se funde una aleación de 4,516 g de Pt, 0,280 g de Si, 0,045 g de boro, 0,084 g de Ge y 0,075 g de Cu

5 en un tubo de sílice fundida en atmósfera protectora de Ar con la llama de una antorcha. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de tres fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza de la aleación se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada varía entre 650 y 890 HV.

10 Ejemplo 10: se funde una aleación de 2,710 g de Pt, 0,167 g de Si, 0,027 g de boro, 0,026 g de Ge, 0,045 g de Cu, y 0,025 g Ag en un tubo de sílice fundida en atmósfera protectora de Ar con la llama de una antorcha. El contenido global de Pt es mayor que 900/1000. La gota metálica resultante tiene un lustre metálico y se monta en caliente y después se corta con un disco de diamante. La superficie pulida presenta una estructura de tres fases muy fina que parecía homogénea a pocos aumentos. La microdureza de la aleación se mide con un medidor de microdureza Gnehm a una carga de 1 kg. La dureza indicada varía entre 680 y 720 HV.

Por supuesto, la invención no está limitada a las aleaciones descritas en los ejemplos analizados anteriormente.

Referencias:

- 15 1. Biggs, T., S.S. Taylor, y E. van der Lingen, *The hardening of platinum alloys for potential jewellery application*. Platinum Metals Review, 2005, 49(1): pág. 2-15.
2. Ainsley, G., A.A. Bourne, y R.W.E. Rushforth, *Platinum investment casting alloys*. Platinum Metals Review, 1978, 22(3): pág. 78-87.
3. Schroers, J. y W.L. Johnson, *Pt-base bulk solidifying amorphous alloys*. 2006: solicitud de patente de Estados Unidos 2006/0124209, pág. 18.
- 20 4. Schroers, J., et al., *Precious bulk metallic glasses for jewelry applications*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007, 449: pág. 235-238.
5. Johnson, W. y J. Schroers, *Bulk-solidifying amorphous alloy for jewelry applications, comprises at least four elemental components having specified Poisson's ratio, elastic strain limit, ductility, bend ductility and fracture toughness*. 2006, solicitud de patente PCT WO 2006/066215, pág. 49.
- 25 6. Demetriou, M.D., et al., *Liquid-like platinum-rich glasses*. Scripta Materialia, 2011, 65(9): pág. 799-802.
7. Yuichiro, Y., *Hard platinum alloy for ornamentation*. 1987: solicitud de patente japonesa JP 1985/0268628 pág. 3.
8. Kretchmer, S., *Heat treated platinum alloy for jewellery making - contains platinum, gallium and palladium*. Documento WO 00/32829, pág. 21.
- 30 9. Weber, W., K. Zimmermann, y H. Beyer, *Objects made of platinum and palladium - comprise hard scratch-resistant surface layer contg. boron in the metal lattice*. Solicitud de patente europea EP 1993/0120771 pág. 4.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo fabricado de una aleación de fórmula general $Pt_{1-a-b}M_a(B_{1-x}Md_x)_b$ en la que
- i) M significa uno o una mezcla de elementos metálicos del grupo Zr, Ti, Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Ag, Al
 - ii) Md significa uno o una mezcla de varios metaloides del grupo Si, P, C, S, As, Ge
- 5 iii) a es menor que 0,2
- iv) b está comprendido entre 0,2 y 0,55
 - v) x está comprendido entre 0,1 y 0,8
 - vi) el contenido global de P, si está presente, es menor que el 10 por ciento atómico
- 10 las proporciones de los elementos que forman la aleación se han seleccionado para conferir una dureza de al menos 400 HV, un punto de fusión por debajo de 1000°C y una capacidad de procesamiento mejorada a la aleación.
2. Un artículo según la reivindicación 1 fabricado de una aleación de fórmula general $Pt_{1-a-b}M_a(B_{1-x}Md_x)_b$ en la que Md significa uno o una mezcla de varios metaloides del grupo Si, C, S, As, Ge.
3. Un artículo según la reivindicación 1 ó 2 en donde dicha aleación es una aleación de base amorfa con la composición $Pt_{0,48}Ni_{0,16}(B_{0,75}Si_{0,25})_{0,36}$.
- 15 4. Un artículo según la reivindicación 1 ó 2 en donde dicha aleación es una aleación de base amorfa con la composición $Pt_{0,695}Ni_{0,035}(B_{0,55}Si_{0,44})_{0,27}$.
5. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un contenido de Pt global de al menos 850/1000 en peso.
6. Un artículo según la reivindicación 5 que tiene un contenido de Pt global de al menos 900/1000 en peso.
- 20 7. Un artículo según la reivindicación 6 que tiene un contenido de Pt global de al menos 950/1000 en peso.
8. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que solidifica en estado amorfo en su forma final o como materia prima para compactación mediante una operación de prensado en el régimen de líquido superenfriado.
- 25 9. Un artículo según la reivindicación 8 que está en un estado sólido no cristalizado que presenta una dureza de al menos 400 HV.
10. Un artículo según la reivindicación 9 que está en un estado sólido no cristalizado que presenta una dureza de al menos 500 HV.
11. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que se lleva a su forma final por colada, que presenta una dureza de al menos 600 HV.
- 30 12. Un artículo según la reivindicación 11 que presenta una dureza por encima de al menos 700 HV.
13. Un proceso en el que la aleación como se define en la reivindicación 1 se produce en estado amorfo por enfriamiento rápido, después se conforma en su forma final mediante un tratamiento de deformación viscosa por debajo de su temperatura de cristalización, seguido de un tratamiento térmico de cristalización que da lugar a una cristalización de granos muy finos y un aumento de la dureza por encima de al menos 600 HV.
- 35 14. Un proceso en el que la aleación como se define en la reivindicación 1 se produce en estado amorfo por enfriamiento rápido, después se conforma en su forma final mediante un tratamiento de deformación viscosa que incluye la cristalización simultánea de granos muy finos que da como resultado un aumento de la dureza por encima de al menos 600 HV.
- 40 15. El artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que es un anillo, un broche, un brazalete, una caja de reloj o parte de esta, o cualquier otro artículo usado en fabricación de joyas o relojes.

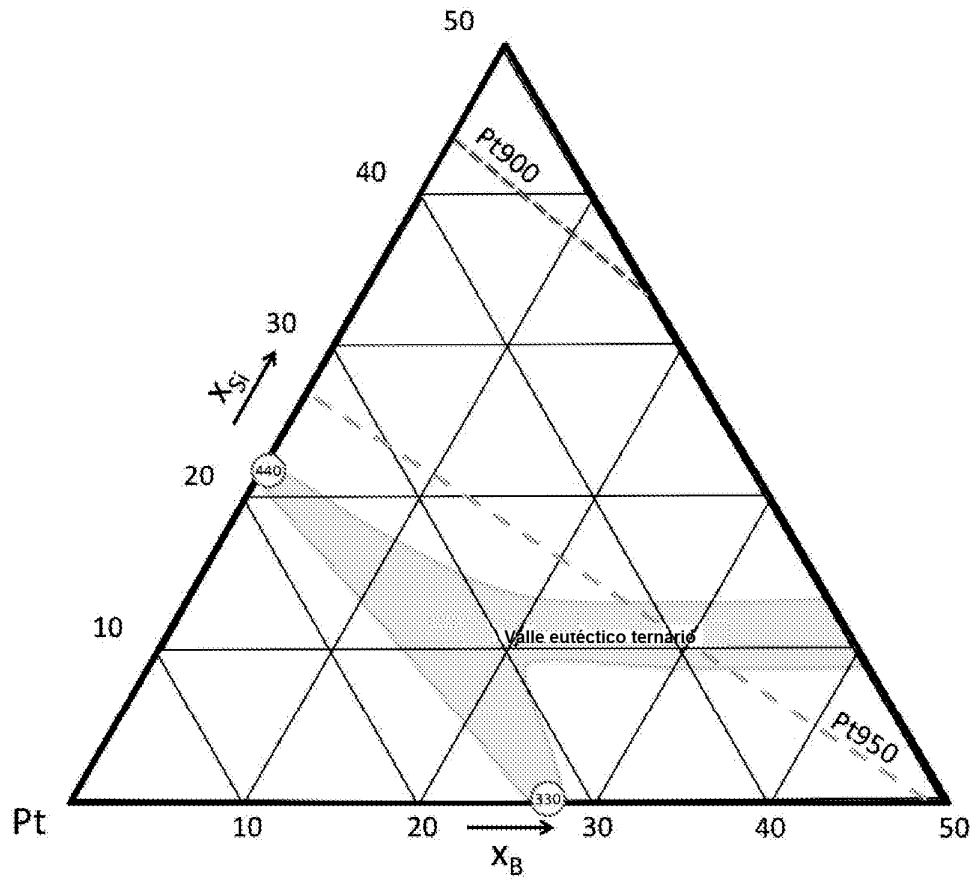


Fig. 1