

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 409 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: **C22C 1/04**

(21) Anmeldenummer: **98120884.6**

(22) Anmeldetag: **04.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **27.08.1998 DE 19838888**

(71) Anmelder: **C. HAFNER GmbH & Co.
D-75173 Pforzheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wiesner, Klaus
75334 Straubenhardt (DE)**
• **Wagner, Gerd Dr.
75175 Pforzheim (DE)**

(74) Vertreter: **Trappenberg, Hans
Trappenberg u. Dimmerling,
Postfach 21 13 75
76163 Karlsruhe (DE)**

(54) **Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers aus Rhodium-Pulver sowie aus Rhodium-Pulver hergestellter Formkörper**

(57) Bei einem Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers aus Rhodium wird das Rhodium in Pulverform unter einem Druck von mindestens 400 Mpa in einer Form gepreßt. Unter einem Druck von einem Millibar bis einem bar wird der Formkörper bei einer Temperatur von mindestens 1300 Grad Celsius, vorzugsweise mindestens 1500 Grad Celsius, insbesondere mindestens 1700 Grad Celsius wärmebehandelt.

EP 0 982 409 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers aus Rhodium sowie einen Formkörper aus Rhodium.

[0002] Rhodium ist ein gut verformbares Edelmetall aus der Gruppe der Platinmetalle. Es ist sehr hart und verschleißbeständig. Darüber hinaus ist es chemisch sehr beständig.

[0003] Wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes von etwa 1966 Grad Celsius ist es äußerst umständlich einen größeren Körper aus reinem Rhodium herzustellen. Reines Rhodium wird daher bislang lediglich zur Herstellung beständiger optischer Spiegel oder als Schutzfilm verwendet. Hierzu wird es galvanisch auf einen entsprechenden Körner aufgebracht. Lediglich für Laborzwecke werden aus reinem Rhodium dünne Drahtstücke von etwa einem Millimeter Durchmesser und einem Zentimeter Länge hergestellt. Darüber hinaus wird Rhodium in Verbindungen oder als Katalysator verwendet.

[0004] Wegen der sehr guten Materialeigenschaften von Rhodium wäre es jedoch wünschenswert, größere Formkörper, wie beispielsweise Uhrengehäuse, Armbänder oder andere Schmuckgegenstände aus reinem Rhodium herzustellen, wobei unter reinem Rhodium ein Rhodiumanteil von größer 99 Prozent, vorzugsweise größer 99,3 Prozent, insbesondere größer 99,7 Prozent verstanden wird.

[0005] Es ist Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers aus reinem Rhodium anzugeben.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0007] Gemäß der Erfindung wird Rhodium in Pulverform unter einem Druck von mindestens 400 Mpa in einer Form gepreßt und unter einem Druck von einem Millibar bis einem bar bei einer Temperatur von mindestens 1300 Grad Celsius, vorzugsweise mindestens 1500 Grad Celsius, insbesondere mindestens 1700 Grad Celsius wärmebehandelt. Es hat sich gezeigt, daß ein so hergestellter Formkörper eine so hohe Dichte aufweist, daß seine Oberfläche hochglanz-poliert werden kann. Es verbleibt lediglich eine geringe Restporosität.

[0008] Durch das Pressen können sogenannte Grünteile erzeugt werden, welche sehr gut handhabbar sind. Preßhilfsmittel wie beispielsweise Wachse sind nicht erforderlich. So können beispielsweise durch uniaxiales Pressen des Rhodiumpulvers sogenannte Pellets erzeugt werden, welche sich ohne große Reibungseffekte aus der entsprechenden Matrize auspressen lassen. Bei einem Kompaktierungsdruck von beispielsweise 400, 600 oder 800 Megapascal (Mpa) werden sehr gute Ergebnisse erzielt. Die Pellets können beispielsweise nach dem Pressen durch entspre-

chende Bearbeitung in eine gewünschte Form gebracht werden. So können aus den Pellets durch spanabhebende Bearbeitung beispielsweise Schmuckteile oder Uhrengehäuse hergestellt werden.

5 **[0009]** Statt einer Bearbeitung der Pellets nach dem Pressen können die Pellets aber auch zunächst der Wärmebehandlung unterzogen werden. Hierdurch erhöht sich die Härte der Pellets, was zum einen dazu führt, daß die Pellets unempfindlicher gegen mechanische Beanspruchungen geworden sind, zum anderen aber die Bearbeitung der Pellets erschwert. Insbesondere ist die spanabhebende Bearbeitung der Pellets nach der Wärmebehandlung schwieriger als vor der Wärmebehandlung. Des weiteren kann die Wärmebehandlung gleichzeitig mit dem Pressen erfolgen.

10 **[0010]** Statt Pellets zu erzeugen, kann das Rhodiumpulver auch in einer Form gepreßt werden, welche dem gewünschten Formkörper entspricht. Hierdurch reduziert sich die nachträgliche formgebende Behandlung erheblich.

15 **[0011]** Wenngleich bei einem Druck von etwa einem Millibar auch bereits gute Ergebnisse erzielt wurden, so hat sich doch herausgestellt, daß bei einem normalen Umgebungsdruck von etwa einem bar besonders gute Ergebnisse erzielt wurden.

20 **[0012]** Ähnliches gilt für die Wärmebehandlung (Sinterung). Bereits bei einer Temperatur von etwa 1300 Grad Celsius wurden gute Ergebnisse erreicht. Bei einer Temperatur von 1500 Grad Celsius konnten jedoch deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Eine weitere Verbesserung der Ergebnisse wurde bei einer Temperatur von etwa 1700 Grad Celsius erreicht. Wenn auch bei einer Temperatur von 1750 Grad Celsius die Ergebnisse nahezu optimal waren, so war der Unterschied zu einer Wärmebehandlung bei 1700 Grad Celsius oder 1800 Grad Celsius nicht mehr sehr groß.

25 **[0013]** Eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse wurde jedoch dadurch erreicht, daß die Wärmebehandlung in einer Edelgasatmosphäre durchgeführt wurde. Hierbei hat sich die Verwendung von Argon als besonders vorteilhaft herausgestellt.

30 **[0014]** Bereits bei einer einstündigen Wärmebehandlung werden sehr gute Ergebnisse erzielt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Ergebnisse bei einer zweistündigen Wärmebehandlung besser waren. Optimale Ergebnisse wurden bei einer Wärmebehandlung von etwa drei Stunden erreicht, wobei bei einer Wärmebehandlung von 3,5 oder vier Stunden keine Verbesserung mehr erreicht wird.

35 **[0015]** Als besonders vorteilhaft hat sich eine Pulverfraktion herausgestellt, bei der die mittlere Korngröße 75 Mikrometer beträgt. Eine weitere Verbesserung kann noch dadurch erreicht werden, daß das Rhodiumpulver eine spratzige Pulverform besitzt.

40 **[0016]** Bei einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung wird dem Rhodiumpulver ein Schmiermittel wie Paraffin, Wachs oder Kampfer zugefügt. Die Zufügung eines Schmiermittels ist jedoch nicht

immer erforderlich sondern hängt vom Anwendungsfall ab.

[0017] Eine weitere Verbesserung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde dadurch erreicht, daß der Formkörper unter einem Druckaufbau auf 1500 bar von etwa 23 Grad Celsius auf 1500 Grad Celsius aufgeheizt wird. Hierdurch erfolgt eine Nachverdichtung des Formkörpers. In vorteilhafter Weise sollte der Formkörper etwa drei bis vier Stunden bei 1500 bar auf 1500 Grad Celsius gehalten werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn Druck und Temperatur nach der Nachverdichtung gleichzeitig auf ihren Normalwert abgesenkt werden. Durch die heißisostatische Nachverdichtung kann die Dichte der Formkörper, die nach dem Sintern etwa 90 Prozent der theoretischen Dichte beträgt, auf 99,8 Prozent der theoretischen Dichte erhöht werden.

[0018] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich hochwertige Formkörper herstellen. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren dazu geeignet, Uhrengehäuse oder ähnliche Schmuckteile aus reinem Rhodium herzustellen. Die derart hergestellten Formkörper sind sehr hart und verschleißbeständig. Sie weisen eine geringe Dichte von etwa 12,4 Gramm pro Kubikzentimeter auf. Die Formkörper behalten ihren Glanz unter allen atmosphärischen Umständen. Sie sind resistent gegen heißes Königswasser und haben eine hohe Oxidationsbeständigkeit. Des weiteren haben die Formkörper eine sehr hohe Spiegelreflektivität.

[0019] Weitere Vorteile und Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der Beschreibung eines besonderen Ausführungsbeispiels der Erfindung.

[0020] Rhodiumpulver mit einer Reinheit von 99,5 Gewichtsprozent Rh wurde durch uniaxiales Pressen zu Pellets von einem Durchmesser von 10 Millimeter beziehungsweise 15 Millimeter verarbeitet. Preßhilfsmittel wie beispielsweise Wachse wurden nicht verwendet. Die Kompaktierungsdrucke betrugen 400, 600 und 800 Mpa. Die Preßlinge wurden anschließend ohne große Reibungseffekte aus der Matrice ausgepreßt.

[0021] Die anschließende Sinterung erfolgte unter Argon der Reinheit 4.8 (99,998 Prozent) unter einem stetigen Durchfluß von 40 Kubikzentimeter pro Minute. Die Aufheizraten betrugen 10 Kelvin pro Minute und 15 Kelvin pro Minute. Die Haltezeiten auf der Sintertemperatur waren drei beziehungsweise vier Stunden. Die Sinterungen führten zu folgenden Dichten:

Probe 1: Preßling bei 600 Mpa kompaktiert Sinterung: drei Stunden bei 1700 Grad Celsius Erreichte Dichte: 10,8 Gramm pro Kubikzentimeter (86,4 Prozent)

Probe 2: Preßling bei 800 Mpa kompaktiert Sinterung: drei Stunden bei 1750 Grad Celsius Erreichte Dichte: 11, 24 Gramm pro Kubikzentimeter (89,9 Prozent)

Probe 3: Preßling bei 800 Mpa kompaktiert Sinterung: drei Stunden bei 1800 Grad Celsius Erreichte Dichte: 11,26 Gramm pro Kubikzentimeter (87,6 Prozent)

[0022] Nach dem Sintern erfolgt eine heißisostatische Nachverdichtung. Die Nachverdichtung erfolgte in einer ABB-QIH 3-Laborhippe unter Stickstoff. Die Heißisostatpresse war mit einem Graphitheizer ausgestattet. Zur Nachverdichtung wurden die gesinterten Teile bei gleichzeitigem Druckaufbau auf 1500 bar von Raumtemperatur auf 1500 Grad Celsius aufgeheizt. Anschließend wurden sie drei beziehungsweise vier Stunden auf 1500 Grad Celsius und 1500 bar gehalten. Danach erfolgte gleichzeitig der Abbau von Druck und Abkühlung auf Raumtemperatur. Durch die Nachverdichtung wurden folgende Dichtewerte erreicht:

Probe1: 11,35 Gramm pro Kubikzentimeter (90,8 Prozent)

Probe2: 12,48 Gramm pro Kubikzentimeter (99,8 Prozent)

Probe 3: 12,42 Gramm pro Kubikzentimeter (99,4 Prozent).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers aus Rhodium, dadurch gekennzeichnet, daß Rhodium in Pulverform unter einem Druck von mindestens 400 Mpa in einer Form gepreßt wird und unter einem Druck von 1 mbar bis 1 bar bei einer Temperatur von mindestens 1300 Grad Celsius, vorzugsweise mindestens 1500 Grad Celsius, insbesondere mindestens 1700 Grad Celsius wärmebehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer Edelgasatmosphäre durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei 1750 Grad Celsius stattfindet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung etwa 3 Stunden beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Rhodiumpulver eine mittlere Korngröße

von 75 Mikrometer hat und vorzugsweise eine spratzige Pulverform besitzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, 5
daß dem Rhodiumpulver ein Schmiermittel wie Paraffin, Wachs oder Kampfer zugefügt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, 10
daß der Formkörper nach der Wärmebehandlung einer heißisostatischen Nachverdichtung unterzogen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, 15
dadurch gekennzeichnet,
daß der Formkörper unter einem Druckaufbau auf 1500 bar von etwa 23 Grad Celsius auf 1500 Grad Celsius aufgeheizt wird. 20

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Formkörper während mindestens drei Stunden vorzugsweise vier Stunden, insbesondere 3,5 Stunden bei 1500 bar auf 1500 Grad Celsius nachverdichtet wird. 25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach der Nachverdichtung Druck und Temperatur gleichzeitig auf ihren Normalwert abgesenkt werden. 30

11. Formkörper, insbesondere Uhrengehäuse,
dadurch gekennzeichnet, 35
daß er beziehungsweise es aus Rhodium besteht.

40

45

50

55