

(12)

## Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 421/2017  
(22) Anmeldetag: 30.10.2017  
(45) Veröffentlicht am: 15.09.2020

(51) Int. Cl.: **C22C 29/00** (2006.01)  
**B22F 3/12** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 2598254 B1  
FR 2791363 A1  
JP 2001040438 A  
US 2010108503 A1

(73) Patentinhaber:  
Hauser Thomas  
1080 Wien (AT)

(72) Erfinder:  
Hauser Thomas  
1080 Wien (AT)  
Kovacova Zuzana  
95142 Zbehy (SK)  
Kitzmantel Michael  
2440 Gramatneusiedl (AT)  
Neubauer Erich  
7082 Donnerskirchen (AT)

(74) Vertreter:  
Haffner und Keschmann Patentanwälte GmbH  
1010 Wien (AT)

(54) **Werkstoff umfassend eine Edelmetall-Phase**

(57) Werkstoff umfassend eine erste Phase, die > 60 Gew.-% Silbersulfid, > 2 Gew.-% Kupfersulfid sowie ggf. Gold enthält.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Werkstoff umfassend eine Edelmetall-Phase.

**[0002]** Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung dieses Werkstoffs und die Verwendung des Werkstoffs.

**[0003]** Für Schmuck, Luxusartikel und andere Gegenstände aus Edelmetall gibt es bislang eingeschränkte Farbauswahlmöglichkeiten. Wird eine Oberfläche mit schwarzer/dunkelgrauer Farbe gewünscht, so werden in der Regel Beschichtungen eingesetzt. In Bezug auf metallische Beschichtungen stehen nur wenige metallische Elemente zur Verfügung, welche eine dunkle Farbe aufweisen (z.B. Tantal). Beschichtungen haben jedoch den Nachteil, dass diese verschleifen können. Bei lokal unregelmäßigem Verschleiß oder beim Abplatzen der Schicht verlieren die beschichteten Gegenstände ihre Wertigkeit. In diesem Fall ist ein Nachbeschichten erforderlich.

**[0004]** Die wenigen Legierungen (z.B. auf Basis von Gold), die schwarze Farben erzeugen können, setzen Zusätze ein, wie z.B. Cobalt basierte Werkstoffe (Cobaltoxid), die als gesundheitsbedenklich eingestuft sind. Zudem erzeugen auch diese Legierungen nur an der Oberfläche eine schwarze Farbe; sie haben aber den Vorteil, dass sie oberflächlich nachgeschwärzt werden können. In ähnlicher Weise gibt es Verfahren, mit denen Silber an der Oberfläche geschwärzt werden kann.

**[0005]** Die Erfindung zielt daher darauf ab, einen edelmetallbasierte Werkstoff zu schaffen, der in seinem gesamten Volumen einen dunklen, vorzugsweise dunkelgrauen oder schwarzen Farbton aufweist und der zu verschiedenen Gegenständen, wie z.B. Schmuckgegenständen, weiterverarbeitet werden kann.

**[0006]** Zur Lösung dieser Aufgabe besteht die Erfindung bei einem Werkstoff umfassend eine erste Phase im Wesentlichen darin, dass die erste Phase > 60 Gew.-% Silbersulfid, > 2 Gew.-% Kupfersulfid sowie ggf. Gold enthält. Dadurch, dass Silbersulfid schwarz ist, verleiht der Silbersulfidanteil der Phase eine dunkle, insbesondere dunkelgraue oder schwarzen Farbe. Je größer der Silbersulfidanteil gewählt wird, desto dunkler bzw. schwärzer ist die Phase sowie der diese enthaltende Werkstoff. Eine bevorzugte Ausführung sieht in diesem Zusammenhang vor, dass die erste Phase 75-95 Gew.-%, vorzugsweise 80-90 Gew.-%, Silbersulfid enthält.

**[0007]** Die Anwesenheit von Kupfersulfid hat den Effekt, dass das Silbersulfid bei Weiterverarbeitungsschritten des Werkstoffes, wie z.B. beim Aufschmelzen für das Gießen, stabilisiert wird. Bevorzugt ist hierbei vorgesehen, dass die erste Phase 5-20 Gew.-%, vorzugsweise 8-15 Gew.-%, Kupfersulfid enthält. Bevorzugt liegt das Kupfersulfid als Kupfer(II)-sulfid (CuS) vor.

**[0008]** Die optionale Anwesenheit von Gold hat den Effekt, dass der Werkstoff dadurch eine höhere Duktilität erhält, was ebenfalls Weiterverarbeitungsschritte des Werkstoffs, insbesondere die Durchführung verschiedener Umformverfahren, begünstigt. Hierzu ist bevorzugt vorgesehen, dass die erste Phase 2-10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-%, Gold enthält. Das Gold kann zumindest teilweise als Goldsulfid (Au<sub>2</sub>S) vorliegen. Bevorzugt liegt das Gold jedoch vollständig in elementarer Form vor.

**[0009]** Die erste Phase kann neben Silbersulfid, Kupfersulfid und ggf. Gold optional noch weitere Bestandteile enthalten. Bevorzugt bilden Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold zusammen mindestens 95 Gew.-% der ersten Phase. Bevorzugt bilden Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold zusammen 100 Gew.-% der ersten Phase.

**[0010]** Der Werkstoff kann zur Gänze aus der genannten ersten Phase bestehen.

**[0011]** Alternativ kann der Werkstoff wenigstens einen weiteren Bestandteil, insbesondere wenigstens eine weitere Phase enthalten. Durch die Kombination mit einer weiteren Phase können die Werkstoffeigenschaften optimiert und an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden.

**[0012]** Bevorzugt ist hierbei vorgesehen, dass die erste Phase in einem Volumenanteil von > 80%, bevorzugt 85-95%, in dem Werkstoff enthalten ist.

**[0013]** Bevorzugt umfasst der Werkstoff eine zweite metallische Phase, welche wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W und Re enthält. Wenn mehr als eines dieser Metalle vorliegt, kann die zweite metallische Phase auch Legierungen aus wenigstens zwei Elementen aus der genannten Gruppe von Metallen enthalten. Die Anwesenheit wenigstens eines Metalls aus der Gruppe der Platinmetalle und/oder aus der III. bis VII. Nebengruppe (5. und 6. Periode) des Periodensystems erlaubt es, bestimmte mechanische Eigenschaften des Werkstoffs, wie z.B. die Festigkeit und die Duktilität, oder physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Dichte, den Schmelzpunkt, die elektrische oder thermische Leitfähigkeit, gezielt zu beeinflussen.

**[0014]** Im Falle der Anwesenheit einer ersten und einer zweiten metallischen Phase ist der erfindungsgemäße Werkstoff als mehrphasiges Gefüge ausgebildet, und zwar entweder als Einlagerungsgefüge oder als dreidimensionales Durchdringungsgefüge.

**[0015]** Ein Einlagerungsgefüge liegt vor, wenn mindestens eine Phase (Einlagerungsphase) diskontinuierlich in mindestens eine andere, kontinuierliche Phase (Matrixphase) eingelagert ist. Die Matrixphase tritt dabei erfindungsgemäß in drei Raumdimensionen kontinuierlich auf und die Partikel der Einlagerungsphase sind in drei Raumdimensionen verteilt in der Matrixphase angeordnet. Die erste Phase bildet hierbei die Matrixphase aus.

**[0016]** Abhängig vom Herstellprozess kann es zu einer bevorzugten Ausrichtung der einzelnen Phasen in einer oder zwei Raumrichtungen kommen.

**[0017]** Durchdringungsgefüge sind dann gegeben, wenn alle im Werkstoff vertretenen Phasen kontinuierlich auftreten. Dies ist ganz allgemein dann der Fall, wenn sich die Phasen in Form von schwammähnlichen Netzstrukturen dreidimensional durchdringen.

**[0018]** Im Rahmen der Erfindung ist von Bedeutung, dass die Phasen des Gefüges makroskopisch, d.h. mit freiem Auge erkennbar, nicht voneinander unterscheidbar sind. Dies bedeutet, dass die Gefügestruktur mit bloßem Auge nicht sichtbar ist.

**[0019]** Grundsätzlich bilden das Material der ersten Phase und das Material der zweiten Phase während des Herstellungsprozesses keine Legierung, sondern gesonderte, gegeneinander abgegrenzte Phasen. Der Werkstoff kann jedoch Reaktionsprodukte und intermediäre Phasen aus Reaktionen an den Grenzflächen zwischen den Phasen und aus Reaktionen der Phasen mit Sauerstoff, Kohlenstoff und/oder Stickstoff enthalten. Bevorzugt liegen solche Reaktionsprodukte in einem Anteil von weniger als 10 Vol.-% des Werkstoffs vor.

**[0020]** Das Gefüge des Werkstoffes entsteht bevorzugt aus einer zufälligen Anordnung bzw. Mischung der pulver-, pulvergranulat- oder partikelförmigen Ausgangskomponenten „in situ“ bei seiner Herstellung. Dabei wird die erste Phase bevorzugt durch Sintern hergestellt. Das Silbersulfid, das Kupfersulfid und Gold kommen somit als pulver- oder pulvergranulatförmige Komponenten zum Einsatz, die in einem Verdichtungsprozess unter Temperatur und Druckeinwirkung gesintert werden.

**[0021]** Gemäß einer bevorzugten Ausbildung ist vorgesehen, dass die erste Phase aus einem Material mit niedrigerer Sinter- oder Verformungstemperatur hergestellt ist als die zweite metallische Phase. Dies stellt sicher, dass während der Herstellung, d.h. während des Verdichtungs- bzw. Sinterprozesses, zuerst Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold zu einer kontinuierlichen Phase geformt werden. Unter der Sintertemperatur versteht man hierbei jene Temperatur, bei der die pulverförmigen Ausgangskomponenten über Diffusionsprozesse zu einem Festkörper zusammenwachsen. Diese Temperatur liegt - materialabhängig - bei etwa 0,5 - 0,95% des Schmelzpunktes (gemessen in Kelvin) der Ausgangskomponente. Die Umformtemperatur- oder Verformungstemperatur ist jene Temperatur, bei der das Material bei Anwendung von Druck und Temperatur zu fließen beginnt bzw. plastische Verformung auftritt.

**[0022]** Bevorzugt entsteht die zweite metallische Phase durch Einlagern von Partikeln in die erste Phase. Das Einlagern erfolgt dabei beispielsweise dadurch, dass eine Mischung aus dem Pulver oder Pulvergranulat der ersten Phase mit den Partikeln der zweiten Phase hergestellt wird.

Danach wird die Mischung einem Verdichtungsverfahren unterworfen, wodurch die erste Phase gesintert und die Partikel der zweiten Phase jeweils in der gesinterten ersten Phase eingeschlossen werden. Dabei können die Partikel der zweiten Phase einem Umformvorgang unterworfen sein. Um sicherzustellen, dass die Phasen des Gefüges mit freiem Auge nicht unterscheidbar sind, ist bevorzugt vorgesehen, dass die Partikel der zweiten Phase eine Partikelgröße von  $< 300 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 150 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 100 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 50 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 20 \mu\text{m}$  aufweisen.

**[0023]** Eine bevorzugte Ausbildung sieht vor, dass die zweite metallische Phase in einem Volumenanteil von  $< 30\%$ , bevorzugt  $1-10\%$ , bezogen auf die erste Phase, in dem Werkstoff enthalten ist.

**[0024]** Allgemein ist es in Bezug auf die Wertigkeit des Werkstoffes vorteilhaft, wenn der Werkstoff einen Edelmetallgehalt von  $> 50 \text{ Gew.}\%$ , bevorzugt  $> 70 \text{ Gew.}\%$ , insbesondere  $> 75 \text{ Gew.}\%$ , aufweist.

**[0025]** Um die Härte und die Verschleißbeständigkeit des Werkstoffes zu erhöhen, kann bevorzugt vorgesehen sein, dass der Werkstoff weiters wenigstens einen keramischen Zusatzstoff in Partikelform umfasst, wobei die Partikel des wenigstens einen keramischen Zusatzstoffes in die erste und/oder in die zweite Phase eingelagert sind. Als keramische Zusatzstoffe können Karbide, Nitride, Boride und/oder Oxide vorgesehen sein (beispielsweise TiC, WC, TiN, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Bevorzugt kommen keramische Zusatzstoffe zum Einsatz, die eine Härte von  $> 300 \text{ HV}$ , bevorzugt  $> 500 \text{ HV}$ , insbesondere  $> 1000 \text{ HV}$ , aufweisen.

**[0026]** Bevorzugt weist der Werkstoff eine Härte von  $> 30 \text{ HV}$ , bevorzugt  $> 50 \text{ HV}$ , insbesondere  $> 100 \text{ HV}$ , auf, gemessen mit der Härteprüfung nach Vickers gemäß DIN EN ISO 6507-1:2005 bis -4:2005 mit einer Prüfkraft von  $4,9 \text{ N}$ . Die genannte Härte kann ggf. auch ohne die Zugabe des genannten keramischen Zusatzstoffes erreicht werden.

**[0027]** Bevorzugt ist vorgesehen, dass der wenigstens eine keramische Zusatzstoff in einem Volumenanteil von  $< 20\%$ , bevorzugt  $1-6\%$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffes in dem Werkstoff enthalten ist.

**[0028]** Die Zugabe des keramischen Zusatzstoffes kann sowohl bei einer Ausbildung des Werkstoffes mit lediglich der ersten Phase als auch bei einer Ausbildung des Werkstoffes mit der ersten und der zweiten metallischen Phase vorgesehen sein.

**[0029]** Um sicherzustellen, dass die eingelagerten Partikel des keramischen Zusatzstoffes mit freiem Auge von der ersten bzw. zweiten metallischen Phase nicht unterscheidbar sind, ist bevorzugt vorgesehen, dass die Partikel des keramischen Zusatzstoffes eine Partikelgröße von  $< 300 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 150 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 100 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 50 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 20 \mu\text{m}$  aufweisen.

**[0030]** Der erfindungsgemäße Werkstoff zeichnet sich durch eine dunkle, insbesondere dunkelgraue oder schwarze Farbe aus, die gleichmäßig im gesamten Volumen des Werkstoffes vorliegt. Als Maß für die (niedrige) Helligkeit der Farbe kann hierbei die „L\*-Koordinate im L\*a\*b Farbraum herangezogen werden, wobei eine bevorzugte Ausbildung vorsieht, dass der Werkstoff bei Raumtemperatur eine Farbe aufweist, die durch einen Wert der „L\*-Koordinate von  $< 40$ , vorzugsweise  $< 30$ , insbesondere  $< 20$ , im L\*a\*b Farbraum definiert ist. Der L\*a\*b Farbraum bezieht sich hierbei auf die Norm EN ISO 11664-4 „Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Colour space“.

**[0031]** Bevorzugt hat der Werkstoff eine unbunte Farbe, d.h. der Werkstoff ist bei Raumtemperatur grau oder schwarz. Bezüglich der bevorzugten Graustufen wird auf den oben angegebenen oberen Grenzwert der „L\*-Koordinate von  $< 40$ , vorzugsweise  $< 30$ , insbesondere  $< 20$ , im L\*a\*b Farbraum verwiesen.

**[0032]** Die Dichte des erfindungsgemäßen Werkstoffes beträgt bevorzugt  $> 6 \text{ g/cm}^3$ .

**[0033]** Der Schmelzpunkt des erfindungsgemäßen Werkstoffes beträgt bevorzugt  $> 700^\circ\text{C}$ .

**[0034]** Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes, umfassend die folgenden Schritte:

**[0035]** a) Bereitstellen einer Ausgangsmischung umfassend ein Gemisch aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold in partikelförmigem, insbesondere pulverförmigem oder pulvergranulatförmigem, Zustand,

**[0036]** b) Verdichten der Ausgangsmischung in einer Pressform unter Anwendung von Druck und Temperatur, wodurch das Gemisch zu der ersten Phase des Werkstoffs gesintert wird.

**[0037]** Das Silbersulfid und das Kupfersulfid werden bevorzugt durch Sulfidisierung von elementaren Silberpartikeln und elementaren Kupferpartikeln erhalten. Die Sulfidisierung erfolgt bevorzugt durch eine Festkörperreaktion zwischen Silber bzw. Kupfer mit Schwefel. Dazu wird Silber, Kupfer und ggf. Gold zusammen mit Schwefel als Granulat (0,5-5 mm) oder Pulver (< 0,5 mm) verwendet, in der entsprechenden Menge vermengt bzw. homogenisiert und danach einer Wärmebehandlung bzw. einer Festkörperreaktion unterworfen, die in einem Temperaturbereich von 70-90°C für eine Zeitdauer von 1-12 Stunden liegen kann. Nach diesem Prozess liegt das Ausgangsmaterial als Pulver oder lose gebundener Körper vor, der nachfolgend homogenisiert werden kann, um, ggf. nach einer Vermengung mit weiteren Komponenten, die Ausgangsmischung gemäß Schritt a) zu erhalten.

**[0038]** Wenn der Werkstoff eine weitere metallische Phase aufweisen soll, wird bevorzugt so vorgegangen, dass Schritt a) das Vermengen des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold mit wenigstens einem weiteren Metall ausgewählt aus der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W und Re umfasst.

**[0039]** Das wenigstens eine weitere Metall wird bevorzugt in Partikelform, insbesondere in Pulverform oder als Pulvergranulat, eingesetzt und im Schritt b) zu einer zweiten Phase eines mehrphasigen Gefüges gesintert bzw. verdichtet.

**[0040]** Wenn der Werkstoff in die erste und/oder zweite Phase eingelagerte keramische Partikel aufweisen soll, wird bevorzugt so vorgegangen, dass Schritt a) das Vermengen des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold mit wenigstens einem keramischen Zusatzstoff umfasst.

**[0041]** Bevorzugt weisen die Partikel des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold und ggf. die Partikel des wenigstens einen weiteren Metalls eine Korngröße von < 300µm, bevorzugt < 150µm, bevorzugt < 100µm, bevorzugt < 50µm auf.

**[0042]** Gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Ausgangsmischung in einer Pressform unter Anwendung von Druck und Temperatur verdichtet, wodurch das Gemisch zu der ersten Phase des Werkstoffs gesintert wird. Ggf. kann die Ausgangsmischung nach dem Einfüllen in die Pressform vorkompaktiert werden. Die Verdichtung und Synthese des Werkstoffes über einen druckunterstützten Heißpressprozess erfolgt bevorzugt bei einem Druck von 30 - 300 MPa in Kombination mit einer Temperatur von etwa 0,6-0,95 der Schmelztemperatur der Ausgangsmischung. Diese Technologie der Herstellung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn in der Ausgangsmischung eine hohe Konzentration an keramischen Zusatzstoffen vorliegt.

**[0043]** Eine vorteilhafte Vorgehensweise sieht vor, dass der Verdichtungsschritt b) als Heißpressen, heißisostatisches Pressen, direktes Heißpressen, Spark Plasma Sintern, Pressen und Sintern oder Extrudieren ausgebildet ist.

**[0044]** Der Verdichtungsschritt b) umfasst bevorzugt das Aufbringen von Druck mit einer Geschwindigkeit von 0,001 MPa/s bis 10 MPa/s, bevorzugt 0,001 MPa/s bis 1 MPa/s, besonders bevorzugt 0,001 MPa/s bis 0,1 MPa/s. Weiters kann der Verdichtungsschritt eine Wärmeeinbringung mit einer Heizrate von > 10 K/min, bevorzugt > 100 K/min, besonders bevorzugt > 1000 K/min umfassen.

**[0045]** Der Verdichtungsschritt b) umfasst bevorzugt eine Wärmeeinbringung mit einer Heizrate von > 10 K/min, bevorzugt > 100 K/min, besonders bevorzugt > 1000 K/min.

**[0046]** Der Verdichtungsschritt b) umfasst bevorzugt nach dem Aufbringen von Druck und der Wärmeeinbringung einen Halteschritt, in dem die Temperatur und der Druck über einen Zeitraum von < 6 Stunden, bevorzugt < 3 Stunden, besonders bevorzugt < 1 Stunden gehalten werden.

**[0047]** Der Verdichtungsschritt b) kann in Schutzgas, Vakuum oder an Luft erfolgen.

**[0048]** Gemäß einer bevorzugten Verfahrensweise wird der Werkstoff nach Schritt b) wenigstens einem Umform- oder Wärmebehandlungsschritt unterworfen. Umformverfahren werden bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes vorgenommen, wie z.B. Extrudieren, Drahtziehen, Tiefziehen, Walzen, Prägen, Schmieden, mehrmaliges Umformen.

**[0049]** Als besondere Ausführungsform eines Sekundärprozesses kann der Werkstoff einer Wärmebehandlung unterzogen werden bzw. auch aufgeschmolzen und in schmelzflüssigem Zustand geformt werden. Diese Ausführungsform ist insbesondere dann geeignet, wenn beispielsweise keine keramische Füllstoffe zum Einsatz kommen und wenn eine komplexe Geometrie hergestellt werden soll.

**[0050]** Als weitere besondere Form der Verarbeitung des erfindungsgemäßen Werkstoffes ist die Erzeugung von Legierungspulver (beispielsweise aus der Schmelze, aber auch über Festkörperdiffusion) zu nennen, die aufgrund ihrer nahezu sphärischen Form für die Weiterverarbeitung mittels additiver Herstellverfahren (beispielsweise Lasersintern) geeignet sind.

**[0051]** Eine finale Formgebung des aus dem Werkstoff zu fertigenden Bauteils kann durch Materialbearbeitungsprozesse erfolgen, wie z.B. durch eine mechanische Bearbeitung (Fräsen, Drehen, Schleifen, Polieren, Bürsten, Strahlen etc.).

**[0052]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Herstellungsverfahren wie folgt durchgeführt.

**[0053]** Schritt 1:

Schritt 1 umfasst die Vorbereitung der Ausgangskomponenten. Folgende Ausgangskomponenten können zum Einsatz gelangen:

**[0054]** Für die Synthese der ersten Komponente werden Pulver oder Granulate aus Au, Ag, Cu und S verwendet, die homogenisiert werden. Bevorzugt sind diese Ausgangsmaterialien kleiner als 100µm, besonders bevorzugt kleiner als 50µm.

**[0055]** Zur Synthese werden die Ausgangskomponenten gemischt, homogenisiert und bei einer Temperatur zwischen 70 und 90°C für eine Zeitdauer von 1-12 Stunden zu einem Sulfid reagiert.

**[0056]** Schritt 2:

Das Reaktionsprodukt wird anschließend homogenisiert und gesiebt und mit den Komponenten der zweiten Phase gemischt. Einwiegen der wenigstens einen ersten Komponente und der wenigstens einen zweiten Komponente und Mischen derselben im gewünschten Verhältnis. Es kann eine weitere Feststoffdiffusion ausgenutzt werden bei Temperaturen von 100-400°C.

**[0057]** Schritt 3:

Die Ausgangsmaterialien werden über einen Druck unterstützen Prozess bei einer Temperatur von 0,6-0,95 der Schmelztemperatur verdichtet. Dies kann in einer Pressform erfolgen oder in einer Pressform durch ein impulsartiges Verdichten (Schmieden) oder Verdichten im Sekunden-Bereich (z.B. Pulver-Schmieden). Besonders bei den an Luft stattfindenden Verfahren kann im Zuge der Herstellung zusätzlich auch ein rascher Abschreckvorgang erfolgen und ggf. auch die Reaktionen mit der Atmosphäre ausgenutzt werden. Ein rascher Verdichtungsprozess ermöglicht beispielsweise das Behalten von sehr feinkörnigen Mikrostrukturen, was sich vorteilhaft auf die Materialeigenschaften des Endprodukts auswirkt.

**[0058]** Schritt 4:

Nach der Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes kann insbesondere bei der Anwendung von sehr rasch arbeitenden Verdichtungsverfahren optional eine zusätzliche Wärmebehandlung angewandt werden. Diese kann zur kontrollierten Ausbildung einer Diffusionszone eingesetzt werden, oder um Verspannungen im Material zu relaxieren.

**[0059]** Schritt 5a:

Nach der Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes kann optional ein Umformungsprozess stattfinden, der es beispielsweise ermöglicht Halbzeug in andere Geometrien überzuführen

sowie auch eine gewisse bevorzugte Orientierung daraus zu erzeugen. Voraussetzung für diese Umformschritte ist die entsprechende Duktilität der Materialien. Mögliche Prozesse sind Umformverfahren, wie z.B. Walzen, Ziehen, Hämmern, Rollen, Extrudieren, Severe Plastic Deformation. Weitere Prozesse inkludieren Auftiefen in Kugelanke, Auftiefen und Stauchen in Zargeneisen, Walzen in Blechform, Walzen in Stangenform oder Ziehen von Rund- und Vierkantdrähten.

**[0060]** Schritt 6a:

Zur Endbearbeitung der Werkstoffe können Prozesse wie Drehen, Fräsen, Schleifen, Drahterodieren, Senkerodieren oder dgl. zur Anwendung kommen, um die Geometrie des Halbzeugs zu beeinflussen oder um einen Oberflächenfinish durchzuführen, oder Texturieren mit spanabhebenden Werkzeugen, Gravieren, Feilen, Prägen und Pressen, Fräsen, Bohren.

**[0061]** Schritt 5b:

Als weitere Verfahrensmöglichkeit (zusätzlich oder alternativ zu Schritt 5a) kann das Ausgangsmaterial über einen Gießprozess in Form gebracht werden. Weiters kann die Formgebung auch über bekannte Gieß- und Abformprozesse oberhalb der Schmelztemperatur erfolgen. Darunter sind Verfahren wie Druckguss, Schleuderguss, Vakuum-Guss oder Sandguss, Gießen, z.B. Kockillenguss, Sandguss, Schleuderguss, Ossa-Sepia-Guss.

**[0062]** Schritt 6b:

Die Endbearbeitung kann (zusätzlich oder alternativ zu Schritt 6a) Prozesse umfassen wie Schmelzen, Treiben auf Schellack oder Blei, Zieselieren, Guillochieren, Tauschieren, Filigranarbeiten, Löten und Schweißen.

**[0063]** Schritt 5c:

Eine besondere Ausführungsform beinhaltet die Herstellung von Pulvern über den Prozess des Atomisierens.

**[0064]** Schritt 6c:

Pulver, die aus dem Atomisierungsprozess hergestellt werden, können über direkte und indirekte 3D Drucktechnologien zu komplexen Geometrien verarbeitet werden.

**[0065]** Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung des erfindungsgemäßen Werkstoffs zur Herstellung eines Schmuckstücks, insbesondere Armband, Halsband, Anhänger, Fingerring, Fußschmuck, Ohrring, Anstecknadel, Brosche, Knopf, Krawattennadel, Manschettenknopf, Gürtelschnalle oder Uhrengehäuse oder zur Herstellung von Accessoires, z.B. für Gürtelschnallen, Handtaschen, Etais, Schalen, Brillen, Figuren, oder zur Herstellung von Tableware, Kerzenleuchtern, Kerzenhalter, Dekorationsgegenständen und Kleinodien, Kunstobjekten, Hardware-Gehäusen für Smartphones, Tablets oder Computer sowie Luxusartikeln, wie z.B. Armaturen für die Autoindustrie oder Modeindustrie, und Büroartikeln, Lampen oder Möbel.

**[0066]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

BEISPIEL 1:

**[0067]** Es wurden folgende Pulver miteinander vermengt: Ag: 60,23 Gew.-%, Cu: 10,34 Gew.-%, Au: 1,73 Gew.-%, S: 14,18 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsmischung) und danach einer Wärmebehandlung bzw. einer Festkörperreaktion unterworfen, und zwar bei einer Temperatur von 95°C für eine Zeitdauer von 2 Stunden. Das dabei entstandene Gemisch der Reaktionsprodukte  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  und  $\text{Au}$  wurde anschließend homogenisiert und auf eine maximale Partikelgröße von 250  $\mu\text{m}$  gesiebt, und mit Pd (13,52 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsmischung) vermengt, um die Ausgangsmischung zu erhalten.

**[0068]** Danach wurde die Ausgangsmischung in eine Pressform gefüllt, vorkompaktiert und dann einem Heißpressen bei einer Temperatur von 650°C und einem Druck von 30 MPa für eine Zeitdauer von 0,5 Stunden unterworfen, wodurch aus der Ausgangsmischung ein zweiphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge entstand. Die erste Phase umfasste 80 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 18 Gew.-%  $\text{CuS}$  und 2 Gew.-%  $\text{Au}$  in gesinterter Form. Die zweite Phase umfasst Pd, wobei der Anteil der ersten Phase 92 Vol.-% und der Anteil der zweiten Phase 8 Vol.-% betrug. Die Dichte des Gefüges betrug 6,69  $\text{g/cm}^3$ . Darauf folgend wird das Material in eine spezielle Extrusionsform gefüllt.

Unter einem Druck von 10 MPa und einer Temperatur entsprechend dem 0,9-fachen der Schmelztemperatur wird das Material durch dünne Kanälchen in eine Ringform gedrückt. Anschließend wird der extrudierte Ring poliert. Der Werkstoff hat eine Härte von 48 HV1.

#### BEISPIEL 2:

**[0069]** Es wurden folgende Pulver miteinander vermengt: Ag: 72,26 Gew.-%, Cu: 9,74 Gew.-%, Au: 2,00 Gew.-%, S: 15,77 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsmischung) und danach einer Wärmebehandlung bzw. einer Festkörperreaktion unterworfen, und zwar bei einer Temperatur von 90°C für eine Zeitdauer von 3 Stunden. Das dabei entstandene Gemisch der Reaktionsprodukte  $\text{Ag}_2\text{S}$ , CuS und Au wurde anschließend homogenisiert und auf eine maximale Partikelgröße von 250  $\mu\text{m}$  gesiebt und stellte die Ausgangsmischung dar.

**[0070]** Danach wurde die Ausgangsmischung in eine Pressform gefüllt, vorkompaktiert und dann einem Heißpressen bei einer Temperatur von 620°C und einem Druck von 40 MPa für eine Zeitdauer von 0,5 Stunden unterworfen, wodurch aus der Ausgangsmischung ein einphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge entstand. Die einzige Phase umfasste 83 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 15 Gew.-% CuS und 2 Gew.-% Au in gesinterter Form. Die Dichte des Gefüges betrug 6,78  $\text{g/cm}^3$ . Das verdichtete Material wird geschmolzen und in eine Ringform abgegossen. Anschließend wird der rohe Ring durch Fräsen bearbeitet. Der Werkstoff hat eine Härte von 31 HV1.

#### BEISPIEL 3:

**[0071]** Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 1, wobei jedoch folgende Mengen der Ausgangskomponenten eingesetzt wurden: Ag: 62,82 Gew.-%, Cu: 9,08 Gew.-%, Au: 1,82 Gew.-%, S: 14,37 Gew.-%, Pt: 8,91 Gew.-%. Es wurde ein zweiphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge erhalten. Die erste Phase umfasste 83 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 15 Gew.-% CuS und 2 Gew.-% Au in gesinterter Form. Die zweite Phase umfasst Pt, wobei der Anteil der ersten Phase 97 Vol.-% und der Anteil der zweiten Phase 3 Vol.-% betrug. Die Dichte des Gefüges betrug 7,22  $\text{g/cm}^3$ . Der Werkstoff wird einem Präge- bzw. Umformprozess unterzogen werden und damit ein Armband fertig wird. Der Werkstoff hat eine Härte von 37 HV1.

#### BEISPIEL 4:

**[0072]** Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 2, wobei jedoch folgende Mengen der Ausgangskomponenten eingesetzt wurden: Ag: 75,74 Gew.-%, Cu: 6,65 Gew.-%, Au: 3,00 Gew.-%, S: 14,61 Gew.-%. Es wurde ein einphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge erhalten, wobei die einzige Phase 87 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 10 Gew.-% CuS und 3 Gew.-% Au in gesinterter Form enthielt. Die Dichte des Gefüges betrug 7,00  $\text{g/cm}^3$ .

#### BEISPIEL 5:

**[0073]** Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 1, wobei jedoch folgende Mengen der Ausgangskomponenten eingesetzt wurden: Ag: 72,23 Gew.-%, Cu: 6,34 Gew.-%, Au: 2,86 Gew.-%, S: 13,93 Gew.-%, Ta: 6,64 Gew.-%. Es wurde ein zweiphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge erhalten. Die erste Phase umfasste 87 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 10 Gew.-% CuS und 3 Gew.-% Au in gesinterter Form. Die zweite Phase umfasst Ta, wobei der Anteil der ersten Phase 98 Vol.-% und der Anteil der zweiten Phase 2 Vol.-% betrug. Die Dichte des Gefüges betrug 7,19  $\text{g/cm}^3$ . Der verdichtete Werkstoff wird geschmolzen und in verschiedene Formen (Ring, Ohringe, Broschen, usw.) abgegossen bzw. abgeschreckt. Anschließend werden abgegossene Teile durch z.B. Fräsen, Drehen, Schleifen, Feilen, Polieren in Fertigprodukte bearbeitet. Der Werkstoff hat eine Härte von 65 HV1.

#### BEISPIEL 6:

**[0074]** Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 2, wobei jedoch folgende Mengen der Ausgangskomponenten eingesetzt wurden: Ag: 80,10 Gew.-%, Cu: 3,32 Gew.-%, Au: 3,00 Gew.-%, S: 13,578 Gew.-%. Es wurde ein einphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge erhalten,

wobei die einzige Phase 92 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 5 Gew.-%  $\text{CuS}$  und 3 Gew.-%  $\text{Au}$  in gesinterter Form enthielt. Die Dichte des Gefüges betrug  $7,17 \text{ g/cm}^3$ .

#### BEISPIEL 7:

**[0075]** Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 1, wobei jedoch folgende Mengen der Ausgangskomponenten eingesetzt wurden:  $\text{Ag}$ : 77,79 Gew.-%,  $\text{Cu}$ : 3,22 Gew.-%,  $\text{Au}$ : 2,91 Gew.-%,  $\text{S}$ : 13,20 Gew.-%,  $\text{Re}$ : 2,88 Gew.-%. Es wurde ein zweiphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge erhalten. Die erste Phase umfasste 92 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 5 Gew.-%  $\text{CuS}$  und 3 Gew.-%  $\text{Au}$  in gesinterter Form. Die zweite Phase umfasst  $\text{Re}$ , wobei der Anteil der ersten Phase 99 Vol.-% und der Anteil der zweiten Phase 1 Vol.-% betrug. Die Dichte des Gefüges betrug  $7,31 \text{ g/cm}^3$ . Über Walzen wird ein dünnes Blech gefertigt. Anschließend wird das Blech in verschiedene Formen geschnitten und für verschiedene Designs (Bänder, Drähte, Platten) verwendet. Nach der Umformung hat der Werkstoff eine Härte von 46 HV1.

#### BEISPIEL 8:

**[0076]** Es wurden folgende Pulver miteinander vermengt:  $\text{Ag}$ : 71,1 Gew.-%,  $\text{Cu}$ : 12,2 Gew.-%, und  $\text{S}$ : 16,7 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsmischung) und danach einer Wärmebehandlung bzw. einer Festkörperreaktion unterworfen, und zwar bei einer Temperatur von  $95^\circ\text{C}$  für eine Zeitdauer von 2 Stunden. Das dabei entstandene Gemisch der Reaktionsprodukte wurden anschließend homogenisiert und auf eine maximale Partikelgröße von  $250 \mu\text{m}$  gesiebt.

**[0077]** Danach wurde die Ausgangsmischung in eine Pressform gefüllt, vorkompaktiert und dann einem Heißpressen bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  und einem Druck von 50MPa für eine Zeitdauer von 1 Stunde unterworfen, wodurch aus der Ausgangsmischung ein zweiphasiges, im Wesentlichen schwarzes Gefüge entstand. Darauf folgend wird das Material in eine Extrusionsform gefüllt. Unter einem Druck von 50MPa und einer Temperatur entsprechend dem 0,7-fachen der Schmelztemperatur wird das Material mit einem Verhältnis von 3:1 zu einem Stab extrudiert. Der Werkstoff hat eine Härte von 35 HV1.

## Patentansprüche

1. Werkstoff umfassend eine erste Phase, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Phase > 60 Gew.-% Silbersulfid, > 2 Gew.-% Kupfersulfid sowie ggf. Gold enthält.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Phase 75-95 Gew.-%, vorzugsweise 80-90 Gew.-%, Silbersulfid enthält.
3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Phase 5-20 Gew.-%, vorzugsweise 8-15 Gew.-%, Kupfersulfid enthält.
4. Werkstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Phase 2-10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-%, Gold enthält.
5. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kupfersulfid als Kupfer(II)-sulfid (CuS) vorliegt.
6. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Phase in einem Volumenanteil von > 80%, bevorzugt 85-95%, in dem Werkstoff enthalten ist.
7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff weiters eine zweite metallische Phase umfasst, welche wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W und Re oder deren Legierungen enthält.
8. Werkstoff nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite metallische Phase in einem Volumenanteil von < 30%, bevorzugt 1-10%, bezogen auf die erste Phase, in dem Werkstoff enthalten ist.
9. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff weiters wenigstens einen keramischen Zusatzstoff in Partikelform umfasst, wobei die Partikel des wenigstens einen keramischen Zusatzstoffes in die erste und/oder in die zweite metallische Phase eingelagert sind.
10. Werkstoff nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der wenigstens eine keramische Zusatzstoff in einem Volumenanteil von < 20%, bevorzugt 1-6%, bezogen auf die erste Phase in dem Werkstoff enthalten ist.
11. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff bei Raumtemperatur eine Farbe aufweist, die durch einen Wert der „L\*“-Koordinate von < 40, vorzugsweise < 30, insbesondere < 20, im L\*a\*b Farbraum definiert ist.
12. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff bei Raumtemperatur grau oder schwarz ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend die folgenden Schritte:
  - a) Bereitstellen einer Ausgangsmischung umfassend ein Gemisch aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold in partikelförmigem, insbesondere pulverförmigem oder pulvergranulatförmigem, Zustand,
  - b) Verdichten der Ausgangsmischung in einer Pressform unter Anwendung von Druck und Temperatur, wodurch das Gemisch zu der ersten Phase des Werkstoffs gesintert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass Silbersulfid und Kupfersulfid durch Sulfidisierung von elementaren Silberpartikeln und elementaren Kupferpartikeln vorgenommen wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt a) das Vermengen des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold mit wenigstens einem weiteren Metall ausgewählt aus der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W und Re umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wenigstens eine weitere Metall in Partikelform, insbesondere in Pulverform oder als Pulvergranulat, eingesetzt wird und im Schritt b) zu einer zweiten Phase eines mehrphasigen Gefüges gesintert bzw. verdichtet wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt a) das Vermengen des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold mit wenigstens einem keramischen Zusatzstoff umfasst.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel des Gemisches aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Gold und ggf. die Partikel des wenigstens einen weiteren Metalls eine Korngröße von  $< 300\mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 150\mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 100\mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 50\mu\text{m}$  aufweisen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdichtungsschritt b) als Heißpressen, heißisostatisches Pressen, direktes Heißpressen, Spark Plasma Sintern, Pressen und Sintern oder Extrudieren ausgebildet ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdichtungsschritt b) das Aufbringen von Druck mit einer Geschwindigkeit von  $0,001\text{ MPa/s}$  bis  $10\text{ MPa/s}$ , bevorzugt  $0,001\text{ MPa/s}$  bis  $1\text{ MPa/s}$ , besonders bevorzugt  $0,001\text{ MPa/s}$  bis  $0,1\text{ MPa/s}$ , umfasst.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdichtungsschritt b) eine Wärmeeinbringung mit einer Heizrate von  $> 10\text{ K/min}$ , bevorzugt  $> 100\text{ K/min}$ , besonders bevorzugt  $> 1000\text{ K/min}$  umfasst.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdichtungsschritt b) nach dem Aufbringen von Druck und der Wärmeeinbringung einen Halteschritt umfasst, in dem die Temperatur und der Druck über einen Zeitraum von  $< 6\text{ Stunden}$ , bevorzugt  $< 3\text{ Stunden}$ , besonders bevorzugt  $< 1\text{ Stunde}$  gehalten werden.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdichtungsschritt b) in Schutzgas, Vakuum oder an Luft erfolgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff nach Schritt b) wenigstens einem Umform- oder Wärmebehandlungsschritt unterworfen wird, wie z.B. Extrudieren, Drahtziehen, Tiefziehen, Walzen, Prägen, Schmieden, mehrmaliges Umformen, Wärmebehandlungen, Aufschmelzen.
25. Verwendung eines Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder eines nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24 hergestellten Werkstoffs zur Herstellung eines Schmuckstücks, insbesondere Armband, Halsband, Anhänger, Fingerring, Fußschmuck, Ohrring, Anstecknadel, Brosche, Knopf, Krawattennadel, Manschettenknopf, Gürtelschnalle oder Uhrengehäuse.
26. Schmuckstück, insbesondere Armband, Halsband, Anhänger, Fingerring, Fußschmuck, Ohrring, Anstecknadel, Brosche, Knopf, Krawattennadel, Manschettenknopf, Gürtelschnalle oder Uhrengehäuse, welches zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig aus einem Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder aus einem nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24 hergestellten Werkstoff besteht.

**Hierzu keine Zeichnungen**