

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 621 349 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
27.03.1996 Patentblatt 1996/13

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C23C 8/68, C23C 8/42,  
C23C 8/06

(21) Anmeldenummer: 93120771.6

(22) Anmeldetag: 23.12.1993

(54) **Oberflächengehärtete Gegenstände aus Platin- und Palladiumlegierungen und Verfahren zu deren Herstellung**

Surface hardened platinum and palladium alloy articles and process for producing the same

Articles d'alliages de platine et de palladium superficiellement durcis et procédé de leur fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 23.04.1993 DE 4313272

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.10.1994 Patentblatt 1994/43

(73) Patentinhaber: Degussa Aktiengesellschaft  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Weber, Wolfgang  
D-63791 Karlstein/M. (DE)  
• Beyer, Hans-Hermann, Dr.  
D-63796 Kahl/M. (DE)  
• Zimmermann, Klaus, Dr.  
D-63755 Alzenau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
• PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 445 (C-0884) 13. November 1991 & JP-A-03 188 231 (SEIKO INSTR INC) 16. August 1991  
• CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 10, 6. September 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 77268d, SUWA SEIKOSHA 'boronizing of metals' Seite 312 ;Spalte 97 ;  
• CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 18, 30. April 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 140892a, MATSUMOTO HIROO 'metal boronizing agents' Seite 191 ;Spalte 90 ;

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 266 (C-255) 6. Dezember 1984 & JP-A-59 143 032 (MITSUBISHI KINZOKU) 16. August 1984
- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-284865 'surface hardened colour palladium alloy' & JP-A-3 188 232 (SEIKO INSTRUMENTS) 16. August 1991
- DATABASE WPI 14. März 1990 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-035943/05 'soln. for low temp. boronizing' & SU-A-271 033 (TRACTOR COMB MOTORS) 30. April 1989
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 445 (C-0884) 13. November 1991 & JP-A-03
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 15, Nr. 445 (C-884), 13 November 1991
- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 10, 06 September 1982, Columbus, OH (US); SUWA SEIKOSHA, Seite 312, Nr. 77268d
- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 18, 30 April 1979, Columbus, OH (US); MATSUMOTO HIROO, Seite 191, Nr. 140892a
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 266, (C-255), 06 Dezember 1984
- DATABASE WPI, Derwent Publications Ltd., London (GB); AN 91-284865
- DATABASE WPI, 14 März 1990, Derwent Publications Ltd., London (GB); AN 90-035943/05

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 621 349 B1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Gegenstände aus Platin und Palladium, die mit einer harten und kratzfesten Oberflächenschicht versehen sind, die Bor enthält, wobei das Platin bis zu 25 Gew.% Edel- und Unedelmetalle und das Palladium bis zu 65 Gew.% anderer Edelmetalle und bis zu 15 Gew.% Unedelmetalle enthalten können. Außerdem betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung solcher Gegenstände.

Gegenstände aus Platin und Platinlegierungen spielen besonders im Schmuckbereich eine immer größere Rolle. Auch Palladiumlegierungen werden im wachsenden Umfang für technische Zwecke eingesetzt. Reines Platin und reines Palladium sind sehr weich und lassen sich auch durch Zulegieren von anderen Edel- und Unedelmetallen nicht auf sehr hohe Härtewerte bringen, ohne Einbußen sonstiger charakteristischer Eigenschaftswerte in Kauf nehmen zu müssen. Dies führt beispielsweise bei Ringen oder Uhrgehäusen zu einem leichten Verkratzen der Oberfläche.

Durch Zulegieren von beispielsweise Eisen, Kobalt, Bor oder Silizium auf schmelzmetallurgischem Weg lassen sich Hartwerte bis zu etwa 300 kp/mm<sup>2</sup> erreichen, wobei sich intermetallische Phasen ausbilden, die für die Härte maßgeblich sind.

Aus der EP-OS 0 274 239 sind kratz feste Platingegenstände bekannt, bei denen man Elemente, wie Aluminium, Chrom, Titan oder Zirkonium in die Oberfläche eindiffundieren lässt, die in der Oberflächenschicht intermetallische Verbindungen, wie PtAl<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Al oder Pt<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ausbilden. Genannt wird unter anderem Bor, jedoch werden keine Beispiele oder Verfahrensparameter angegeben. Die Ausbildung von intermetallischen Verbindungen bringt zwar eine Härtesteigerung in der Oberflächenschicht, hat aber den Nachteil, daß man ein heterogenes mehrphasiges Gefüge erhält mit ungleichmäßigen Eigenschaften. Außerdem sind relativ hohe Konzentrationen des eindiffundierenden Metalls in der Oberflächenschicht notwendig, um die gewünschten Härteeffekte zu erzielen. Dadurch sind solche Gegenstände auf dem Schmucksektor nicht punzierfähig.

Das Borieren von Platin- und Palladiumlegierungsgegenständen zum Härten der Oberfläche ist schon bekannt (vgl. z.B. JP-A-59 143032, JP-A- 3 188 231 und JP-A-3 188 232).

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Gegenstände aus Platin und Palladium zu entwickeln, die mit einer harten und kratzfesten Oberflächenschicht versehen sind, die Bor enthält, wobei das Platin bis zu 25 Gew.% Edel- und Unedelmetalle und das Palladium bis zu 65 Gew.% anderer Edelmetalle und bis zu 15 Gew.% Unedelmetalle enthalten können. Dabei sollen keine großen Mengen an Bor eindiffundieren, damit die Gegenstände punzierfähig bleiben. Außerdem sollte in der Oberflächenschicht ein homogenes Gefüge erhalten bleiben. Weiterhin war ein Verfahren zur Herstellung solcher Gegenstände zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die gehärtete Oberflächenschicht 20 bis 500 µm stark ist und 0,3 bis 1,5 Gew.% Bor enthält, das weitestgehend in das Metallgitter eingelagert ist.

Vorzugsweise ist die gehärtete Oberflächenschicht 30 bis 250 µm stark und enthält 0,5 bis 0,9 Gew.% Bor.

Entscheidend für den Härtungseffekt ist, daß sich keine intermetallischen Verbindungen zwischen dem Bor und den Platinmetallen bzw. den anderen Legierungsmetallen in der Oberflächenschicht ausbilden, sondern daß die Boratome in das Metallgitter eingebaut werden, wobei sich vorzugsweise Einlagerungsmischkristalle ausbilden. Obwohl keine intermetallischen Verbindungen entstehen, erhält man eine außerordentlich hohe Härtelegierung in dieser Oberflächenschicht.

Die Herstellung dieser borhaltigen, gehärteten Platin- und Palladiumschichten erfolgt durch Behandlung der Gegenstände mit borabgebenden Verbindungen bei höheren Temperaturen, wobei vorzugsweise die Gegenstände in einem Gemisch aus einem Boriermittel, einem Aktivator und gegebenenfalls einer Inertsubstanz bei Temperaturen von 500° C bis zum Schmelzpunkt des entsprechenden Platin- Bor- bzw. Palladium-Bor-Eutektikums erhitzt werden,

bis eine Oberflächenschicht von 20 bis 500 µm einen Borgehalt von 0,3 bis 1,5 Gew.% aufweist.

Vorteilhafterweise besteht das Gemisch aus 70 bis 95 Gew.% amorphem Bor und/oder Borcarbid als Boriermittel und 5 bis 30 Gew.% Kaliumborfluorid als Aktivator, wobei diesem Gemisch bis zu 50 Gew.% einer Inertsubstanz zugegeben werden kann. Als Inertsubstanz kann beispielsweise Aluminiumoxid dienen.

Dieses Boriergemisch kann als Pulver oder auch als Paste eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, gasförmige Boriermittel oder borabgebende Salzschnmelzen zu verwenden.

Die Borierung von Platin bzw. Platinlegierungen zur Oberflächenhärtung muß unterhalb des Pt-B-Eutektikums bei 790° C, vorzugsweise bei 750° C mit hohem Borangebot erfolgen. Eine Borierung mit hohem Borangebot bei Temperaturen oberhalb 790° C führt zu Anschmelzungen und zur Bildung von Platin-Bor-Phasen. Die Eindiffusion von Bor bei Temperaturen unterhalb 790° C bewirkt im Platin eine Erhöhung der Eigenspannung und somit eine Festigkeits- und Härtesteigerung. Die gehärtete Oberflächenschicht enthält nur sehr wenig Bor in fester Lösung (<1,5 %). Die erzielte Härte ist von der Menge des eindiffundierten Bors und dessen Verteilung im Metallgitter abhängig. Diese Verteilung lässt sich über die Arbeitstemperatur steuern. Das Borangebot in dem Boriergemisch ist über den Anteil der Inertsubstanz beeinflussbar.

Die Zeitdauer der Borierung bis zum Erreichen des gewünschten Borgehaltes in der gewünschten Schichtstärke lässt sich durch einfache Versuche leicht bestimmen.

Am besten eignet sich zur Borierung von Platin oder Platinlegierungen bzw. Palladium- oder Palladiumlegie-

rungen ein Gemisch aus amorphem Bor als Borspender, Aluminiumoxid als Inertsubstanz und Kaliumborfluorid ( $\text{KBF}_4$ ) als Aktivator. Die Gegenstände können beispielsweise in Glühkästen mit Deckel aus Stahl in diese Pulvermischung eingepackt und für 1 bis 5 Stunden in einem Ofen erhitzt werden. Das Gemisch kann auch in ein Bindersystem, bestehend aus Binder und Lösungsmittel eingearbeitet werden, in welches man die Teile eintaucht. Die anhaftende Suspension wird zunächst getrocknet. Anschließend werden die beschichteten Teile im Ofen geglüht. Wird an Luft geglüht, müssen die Teile sehr sorgfältig eingepackt (1 cm Pulverschüttung über den Teilen) oder beschichtet (2-3 mm getrocknete Suspension) werden, ansonsten sollte die Glühung unter Schutzgas, Argon oder Wasserstoff (kein  $\text{N}_2$  wegen Bornitridbildung) erfolgen. Die Glühtemperatur richtet sich danach ob mit Reinplatin oder Platinlegierungen gearbeitet wird. Reinplatin und Platin/Cobalt-Legierungen werden bei Temperaturen unter  $800^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $750^\circ\text{C}$  geglüht. Platin/Wolfram- und Platin/Kupfer-Legierungen werden bei Temperaturen unter  $900^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $800^\circ\text{C}$  geglüht. Nach der Abkühlung des Ofens werden die Teile aus dem Glühkasten entnommen und mit einem Pinsel von anhaftendem Pulver gereinigt. Das lockere Pulver kann nach Zusatz von  $\text{KBF}_4$  (ca. 10 % Gew.) erneut verwendet werden. Teile die mit einer Suspension beschichtet wurden, haben nach dem Glühprozeß eine harte anhaftende Schicht aus zusammengesintertem Pulver, die vorsichtig entfernt werden muß.

Anstelle von amorphem Bor kann man auch feinkörniges ( $<40\text{ }\mu\text{m}$ ) Borkarbid und Bornitrid einsetzen, wobei letzteres ein Zusammenbacken des Pulvergemisches erschwert.

Beim Härten von Palladium und Palladiumlegierungen arbeitet man vorzugsweise bei Temperaturen von 850 bis  $900^\circ\text{C}$ .

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 15g einer Mischung aus 85g  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$  und 15g  $\text{KBF}_4$  gegeben. Anschließend wird eine Kette der Platinlegierung Pt850/Co150 in das lockere Borierpulver gelegt. Die Kette wird anschließend mit weiteren 15g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt. Die Glühbehandlung erfolgt für 5 Stunden bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$ . Danach haben die Kettenglieder eine borierte Diffusionszone von ca.  $250\text{ }\mu\text{m}$  Dicke mit einer Härte von ca.  $730\text{ kp/mm}^2$ , bei einem Borgehalt von ca. 0,8 Gew.%.

2. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 10 g einer Mischung aus 90 g  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$  und 10 g  $\text{KBF}_4$  gegeben. Anschließend wird ein Uhrge-

häuse der Platinlegierung Pt 950/W50 in das lockere Borierpulver gelegt. Das Uhrgehäuse wird anschließend mit weiteren 10 g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt. Die Glühbehandlung erfolgt für 3 Stunden bei einer Temperatur von  $780^\circ\text{C}$ . Danach hat das Uhrgehäuse eine borierte Diffusionszone von ca.  $150\text{ }\mu\text{m}$  Dicke mit einer Härte von ca.  $680\text{ kp/mm}^2$ , bei einem Borgehalt von etwa 0,85 Gew.% in der Diffusionszone.

3. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 5g einer Mischung aus 80 g  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$  und 20 g  $\text{KBF}_4$  gegeben. Anschließend wird ein Ring der Platinlegierung Pt 960/Cu40 in das lockere Borierpulver gelegt. Der Ring wird anschließend mit weiteren 5 g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt. Die Glühbehandlung erfolgt für 5 Stunden bei einer Temperatur von  $760^\circ\text{C}$ . Danach hat der Ring eine borierte Diffusionszone von ca.  $150\text{ }\mu\text{m}$  Dicke mit einer Härte von ca.  $700\text{ kp/mm}^2$ , bei einem Borgehalt von etwa 0,9 Gew.%.

4. In eine Suspension aus 270 g  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$ , 30 g  $\text{KBF}_4$ , 15 Poyisobutylen und 200 g Leichtbenzin wird ein Ring (ca. 5 g) aus der Legierung Pt 900/Ni100 eingetaucht. Nach dem Herausziehen wird die anhaftende Suspension (ca. 5 g) bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Glühbehandlung erfolgt bei  $750^\circ\text{C}$  für 3 Stunden. Nach dem Abkühlen wird die fest angebackene Schicht sorgfältig entfernt. Der Ring hat eine Bordiffusionsschicht von ca.  $100\text{ }\mu\text{m}$  Dicke, mit einer Härte von ca.  $710\text{ kp/mm}^2$ , bei einem Borgehalt von ca. 1,0 Gew.%.

5. In eine Suspension aus 150 g Aluminiumoxid, 135 g  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$ , 15 g  $\text{KBF}_4$ , 15 Poyisobutylen und 200 g Leichtbenzin wird ein Ring (ca. 5 g) aus der Legierung Pt 950/Co50 eingetaucht. Nach dem Herausziehen wird die anhaftende Suspension (ca. 5g) bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Glühbehandlung erfolgt bei  $750^\circ\text{C}$  für 5 Stunden. Nach dem Abkühlen wird die fest angebackene Schicht sorgfältig entfernt. Der Ring hat eine Bordiffusionsschicht von ca.  $180\text{ }\mu\text{m}$  Dicke, mit einer Härte von ca.  $480\text{ kp/mm}^2$ , bei einem Borgehalt von 0,6 Gew.%.

6. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 5g einer Mischung aus 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90  $\text{Bor}_{(\text{amorph})}$  und 10 g  $\text{KBF}_4$  gegeben. Anschließend wird ein Platinring Pt 999 in das lockere Borierpulver gelegt. Der Ring wird anschließend mit weiteren 5 g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit

einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt.

Die Glühbehandlung erfolgt für 5 Stunden bei einer Temperatur von 750° C. Danach hat der Ring eine borierte Diffusionschicht von ca. 250 µm Dicke mit einer Härte von ca. 500 kp/mm<sup>2</sup> (Borgehalt ca. 0,65 Gew. %).

7. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 10 g einer Mischung aus 50 g B<sub>4</sub>C, 30 g BN und 20 g KBF<sub>4</sub> gegeben. Anschließend wird ein Uhrgehäuse der Platinlegierung Pt 950/W50 in das lockere Borierpulver gelegt. Das Uhrgehäuse wird anschließend mit weiteren 10 g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt. Die Glühbehandlung erfolgt für 3 Stunden bei einer Temperatur von 780° C. Danach hat das Uhrgehäuse eine borierte Diffusionszone von ca. 150 µm Dicke mit einer Härte von ca. 450 kp/mm<sup>2</sup>, bei einem Borgehalt von ca. 0,5 Gew. %.

8. In einen Glühkasten aus Edelstahl (5x5x5cm) wird 10 g einer Mischung aus 20 g Bor<sub>(amorph)</sub>, 40 g B<sub>4</sub>C, 30 g BN und 10 g KBF<sub>4</sub> gegeben. Anschließend wird ein Uhrgehäuse der Platinlegierung Pt 900/Pd100 in das lockere Borierpulver gelegt. Das Uhrgehäuse wird anschließend mit weiteren 10 g Borierpulver abgedeckt und die Pulvermischung festgestampft. Danach wird der Glühkasten mit einem Deckel mit überstehendem Rand geschlossen und in einen Ofen gestellt. Die Glühbehandlung erfolgt für 3 Stunden bei einer Temperatur von 750° C. Danach hat das Uhrgehäuse eine borierte Diffusionszone von ca. 150 µm Dicke mit einer Härte von ca. 550 kp/mm<sup>2</sup> (Borgehalt ca. 0,7 Gew. %).

9. Ein Gegenstand aus reinem Palladium wird wie in den vorhergehenden Beispielen in ein Gemisch aus 90 g amorphem Bor und 10 g Kaliumborfluorid eingebettet und 5 Stunden bei 800° C erhitzt. Man erhält eine gehärtete Schicht von 150 µm mit einer Härte von 560 kp/cm<sup>2</sup> (Borgehalt ca. 0,65 Gew. %).

10. Gegenstände aus einer Palladiumlegierung mit 80 Gew. % Palladium, 6 Gew. % Kupfer, 7 Gew. % Zinn und 7 Gew. % Gallium wird in eine Mischung aus 50 g amorphem Bor, 10 g Kaliumborfluorid, 20 g Borcarbid und 20 g Bornitrid eingepackt und 4 Stunden bei 830° C erhitzt. Man erhält eine gehärtete Schicht von 100 µm mit einem Härtewert von 450 kp/cm<sup>2</sup> (Borgehalt etwa 0,45 Gew. %).

11. Gegenstände aus einer Palladiumlegierung mit 54 Gew. % Silberanteil wird in eine Mischung von 90 g amorphem Bor und 10 g Kaliumborfluorid eingepackt und 3 Stunden bei 800° C erhitzt. Schicht-

dicke ca. 60 µm mit einer Härte von 380 kp/cm<sup>2</sup> (Borgehalt etwa 0,4 Gew. %).

12. Gegenstände aus einer Legierung von 40 Gew. % Palladium, 44 Gew. % Silber, 11 Gew. % Germanium und 5 Gew. % Indium wird in einer Mischung aus 70 g amorphem Bor und je 10 g Borcarbid, Bornitrid und Kaliumborfluorid 5 Stunden bei 800° C erhitzt. Man erhält eine gehärtete Schicht von ca. 100 µm mit einer Härte von 400 kp/cm<sup>2</sup> (Borgehalt ca. 0,4 Gew. %).

#### Patentansprüche

1. Gegenstände aus Platin und Palladium, die mit einer harten und kratzfesten Oberflächenschicht versehen sind, die Bor enthält, wobei das Platin bis zu 25 Gew. % Edelmetalle und das Palladium bis zu 65 Gew. % anderer Edelmetalle und bis zu 15 Gew. % Unedelmetalle enthalten können, wobei die gehärtete Oberflächenschicht 20 bis 500 µm stark ist und 0,3 bis 1,5 Gew. % Bor enthält, das weitestgehend in das Metallgitter eingelagert ist.
2. Gegenstände nach Anspruch 1, wobei die gehärtete Oberflächenschicht 30 bis 250 µm stark ist und 0,5 bis 0,9 Gew. % Bor enthält.
3. Verfahren zum Härten von Gegenständen aus Platin und Palladium gemäß Anspruch 1 oder 2, durch Behandeln mit borabgebenden Substanzen bei höheren Temperaturen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gegenstände in einem Gemisch aus einem Boriermittel, einem Aktivator und gegebenenfalls einer Inertsubstanz bei Temperaturen von 500° C bis zum Schmelzpunkt des entsprechenden Platin-Bor- bzw. Palladium-Bor-Entektikums erhitzt werden, bis eine Oberflächenschicht von 20 bis 500 µm einen Borgehalt von 0,3 bis 1,5 Gew. % aufweist.
4. Verfahren zum Härten von Gegenständen nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch 70 bis 95 Gew. % amorphes Bor und/oder Borcarbid als Boriermittel und 5 bis 30 Gew. % Kaliumborfluorid als Aktivator enthält.

#### Claims

1. Objects made of platinum and palladium, which are provided with a hard and scratch-resistant surface layer, which layer contains boron, wherein the platinum may contain up to 25 wt. % of precious metals and base metals and the palladium may contain up to 65 wt. % of other precious metals and up to 15

wt.% of base metals, with the hardened surface layer being from 20 to 500  $\mu\text{m}$  thick and containing from 0.3 up to 1.5 wt.% of boron, which is to a very large extent included in the metal lattice.

2. Objects according to claim 1, wherein the hardened surface layer is from 30 to 250  $\mu\text{m}$  thick and contains from 0.5 to 0.9 wt.% of boron. 5
3. Process for the hardening of objects made of platinum and palladium according to claim 1 or 2, by treatment with boron-donating substances at elevated temperatures, characterised in that the objects are heated in a mixture comprising a boronising agent, an activator and optionally an inert substance, at temperatures of from 500°C up to the melting point of the corresponding platinum-boron or palladium-boron eutectic mixture, until a surface layer of from 20 to 500  $\mu\text{m}$  has a boron content of from 0.3 to 1.5 wt.%. 10 15 20
4. Process for the hardening of objects according to claim 3, characterised in that the mixture contains 70 to 95 wt.% of amorphous boron and/or boron carbide as boronising agent and 5 to 30 wt.% of potassium borofluoride as activator. 25

#### Revendications

1. Objets en platine et palladium, qui sont munis d'une couche superficielle dure et résistante à l'abrasion, qui contient du bore, le platine pouvant contenir jusqu'à 25 % en poids de métaux précieux et communs et le palladium jusqu'à 65 % en poids d'autres métaux précieux et jusqu'à 15 % en poids de métaux communs, objets dans lesquels : 30  
la couche superficielle durcie a une épaisseur de 20 à 500  $\mu\text{m}$ , et une teneur en bore de 0,3 à 1,5 % en poids, qui est très largement enrobé dans le réseau métallique. 35 40
2. Objets selon la revendication 1, dans lesquels la couche superficielle durcie a une épaisseur entre 30 et 350  $\mu\text{m}$  et contient de 0,5 à 0,9 % en poids de bore. 45
3. Procédé pour durcir des objets en platine et palladium selon les revendications 1 ou 2, par traitement avec des substances cédant du bore à des températures plus élevées, caractérisé en ce que : 50  
les objets sont chauffés dans un mélange d'un agent de boruration, d'un activateur et éventuellement d'une substance inerte à des températures de 500°C jusqu'au point de fusion de l'eutectique correspondant platine-bore ou palladium-bore, jusqu'à 55

ce qu'une couche superficielle d'épaisseur 20 à 500  $\mu\text{m}$  ait une teneur en bore de 0,3 à 1,5 % en poids.

4. Procédé pour durcir des objets selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange contient 70 à 95 % en poids de bore amorphe et/ou de carbure de bore comme agent de boruration et de 5 à 30 % en poids de fluorure de bore et de potassium comme activateur.

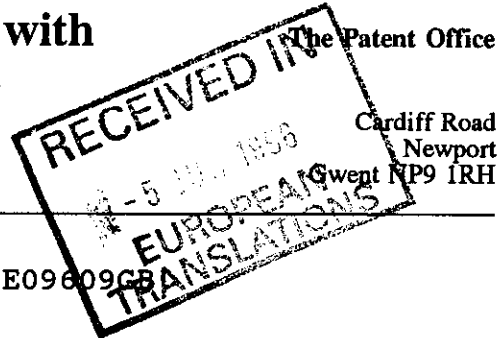
The  
**Patent  
Office**

Patents Act 1977  
(Rule 80 and Schedule 4)

03JUN96 E197765-3 D00032  
P54/7700 35.00

**Filing a translation in connection with  
a European patent or a European  
patent application**

(See the notes on the back of this form)



1. Your reference

SJE/RL E09609GB

2. European patent number or publication  
number of application (or International  
publication number (see note (e)))

0 621 349 /

3. Full name and address of the or of each  
applicant for or proprietor of the  
European patent (UK)

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT /  
WEISSFRAUENSTRASSE 9  
D-60311 FRANKFURT  
GERMANY

Patents ADP number (if you know it)

50480391002

4. What kind of translated document listed at  
note (c) are you sending with this form?

1 (i)

(Answer by writing 1(i), 1(ii), 1(iii) or 2)

5. Date when the European patent (UK) was  
granted or amended  
(See note (f))

27.03.96 /

6. Full name, address and postcode in the United  
Kingdom to which all correspondence  
relating to this form and translation  
should be sent

ELKINGTON AND FIFE  
PROSPECT HOUSE  
8 PEMBROKE ROAD  
SEVENOAKS  
KENT  
TN13 1XR

Patents ADP number (if you know it)

67004

7. Do you want the address in part 6 above to  
be the address for service recorded on the  
Register or to replace the address for service  
currently on the Register?  
(If so then write "YES")

YES

8. Signature

Date

29 May 1996

9. Name and daytime telephone number of  
person to contact in the United Kingdom

Mrs S J Everett  
01732 458881

058/E26

THE PATENTS ACT 1977, AS AMENDED,  
AND  
THE RULES MADE THEREUNDER

---

I, Elisabeth Keen, BSc. Hons., translator to Messrs. Taylor & Meyer, of 29 Kingsmead Road, London SW2 3HY, declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying text is a true translation of the text on which the European Patent Office has granted or intends to grant European Patent Number 0 621 349 in the name of Degussa Aktiengesellschaft.

Signed this 28th day of December 1995

Elisabeth Keen

.....

The invention relates to objects made of platinum and palladium, which are provided with a hard and scratch-resistant surface layer, which layer contains boron, wherein the platinum may contain up to 25 wt.% of precious metals and base metals and the palladium may contain up to 65 wt.% of other precious metals and up to 15 wt.% of base metals. The invention also relates to a process for the production of such objects.

10 Objects made of platinum and platinum alloys are becoming of ever increasing importance, particularly in the jewellery industry. Palladium alloys are also being used to an increasing extent for technical purposes. Pure platinum and pure palladium are very soft and cannot be brought to  
15 very high hardness values, even through the addition by alloying of other precious metals and base metals, without having to accept losses of other characteristic physical property values. This results, for example, in an easy scratching of the surface in rings or watch cases.

20 Through the addition by alloying of, for example, iron, cobalt, boron or silicon by metallurgical melting, hardness values of up to about 300 kp/mm<sup>2</sup> can be achieved, with the formation of intermetallic phases, which are decisive for  
25 the hardness.

EP-OS 0 274 239 discloses scratch-resistant platinum objects wherein elements such as aluminium, chromium, titanium or zirconium are caused to diffuse into the  
30 surface, which elements form intermetallic compounds, such as PtAl<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Al or Pt<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, in the surface layer. Boron is mentioned inter alia, but no examples or processing conditions are given. The formation of intermetallic compounds produces an increase in the hardness of the  
35 surface layer, but has the disadvantage that a heterogeneous multiphase structure having uneven properties is obtained. Moreover relatively high concentrations of the inwardly diffused metal in the surface layer are necessary in order to achieve the required hardness effects. Because

of this such objects cannot be punched in the jewellery industry.

The boronisation of objects made from platinum alloys and palladium alloys in order to harden the surface is already known (cf. for example JP-A 59 143032, JP-A 3 188 231 and JP-A 3 188 232).

The object of the present invention was therefore to produce objects made of platinum and palladium, which are provided with a hard and scratch-resistant surface layer, which layer contains boron, wherein the platinum may contain up to 25 wt.% of precious metals and base metals and the palladium may contain up to 65 wt.% of other precious metals and up to 15 wt.% of base metals. At the same time large quantities of boron are not to diffuse in, in order that the objects remain punchable. Furthermore a homogeneous structure should be preserved in the surface layer. A process for the production of such objects was also to be developed.

This object is fulfilled according to the invention by the hardened surface layer being from 20 to 500  $\mu\text{m}$  thick and containing from 0.3 up to 1.5 wt.% of boron, which is to a very large extent included in the metal lattice.

Preferably the hardened surface layer is from 30 to 250  $\mu\text{m}$  thick and contains from 0.5 to 0.9 wt.% of boron.

It is crucial to the hardening effect that no intermetallic compounds form between the boron metal and the platinum metal or between the other alloying metals in the surface layer, but that the boron atoms are incorporated into the metal lattice, with preferably interstitial solid solutions being formed. Although no intermetallic compounds are formed, an alloy of extremely high hardness is obtained in this surface layer.

The production of these boron-containing, hardened platinum layers and palladium layers is carried out by treating the objects with boron-donating compounds at elevated temperatures, with the objects preferably being heated in a mixture comprising a boronising agent, an activator and optionally an inert substance, at temperatures of from 500°C up to the melting point of the corresponding platinum-boron or palladium-boron eutectic mixture, until a surface layer of from 20 to 500  $\mu\text{m}$  has a boron content of from 0.3 to 1.5 wt.%.  
5  
10

The mixture advantageously consists of from 70 to 95 wt.% of amorphous boron and/or boron carbide as boronising agent and 5 to 30 wt.% of potassium borofluoride as activator, with the addition of up to 50 wt.% of an inert substance to this mixture being possible. Aluminium oxide, for example, can be used as the inert substance.  
15

This boronising mixture can be used as powder or else as paste. It is however also possible to use gaseous boronising agents or boron-donating molten salts.  
20

The boronisation of platinum or platinum alloys for surface hardening must be carried out below the Pt-B eutectic at 790°C, preferably at 750°C using a high supply of boron. A boronisation using a high supply of boron at temperatures of above 790°C leads to melting on and to the formation of platinum-boron phases. The inward diffusion of boron at temperatures below 790°C produces in platinum an increase in the internal stress and consequently an increase in strength and hardness. The hardened surface layer contains only very little boron in solid solution (< 1.5%). The hardness achieved is dependent upon the quantity of boron diffused in and on the distribution thereof in the metal lattice. This distribution can be controlled by the operating temperature. The supply of  
25  
30  
35

boron in the boronising mixture can be influenced by the proportion of inert substance.

5 The length of time of the boronisation until the required boron content has been achieved in the required layer thickness can be determined by means of simple experiments.

Most suitable for the boronisation of platinum or platinum alloys or palladium- or palladium alloys is a mixture of  
10 amorphous boron as boron-donor, aluminium oxide as inert substance and potassium borofluoride ( $\text{KBF}_4$ ) as activator. The objects can, for example, be packed in this mixture in annealing boxes equipped with a steel lid and heated in a furnace for 1 to 5 hours. The mixture can also be  
15 incorporated into a binder system, consisting of binder and solvent, into which the parts are dipped. The adhering suspension is first of all dried and the coated parts are subsequently annealed in the furnace. If annealing is carried out in the air, the parts must be packed very  
20 carefully (1 cm layer of powder on the parts) or coated (2 - 3 mm of dried suspension), otherwise the annealing should be carried out under protective gas, argon or hydrogen (no  $\text{N}_2$ , because of boron nitride formation). The annealing temperature is decided according to whether pure  
25 platinum or platinum alloys are being employed. Pure platinum and platinum/cobalt alloys are annealed at temperatures below  $800^\circ\text{C}$ , preferably at  $750^\circ\text{C}$ . Platinum/tungsten alloys and platinum/copper alloys are annealed at temperatures below  $900^\circ\text{C}$ , preferably at  $800^\circ\text{C}$ .  
30 After the furnace has been cooled, the parts are removed from the annealing box and freed from adhering powder by means of a brush. The loose powder can be reused after addition of  $\text{KBF}_4$  (about 10 wt.%). Parts which were coated with a suspension after the annealing process have a hard  
35 adhering layer of sintered powder, which must be carefully removed.

Instead of amorphous boron, fine-grained ( $< 40 \mu\text{m}$ ) boron carbide and boron nitride can be used, with the latter impeding an agglomeration of the powdered mixture.

- 5 For the hardening of palladium and palladium alloys it is preferable to operate at temperatures of from  $850^{\circ}\text{C}$  to  $900^{\circ}\text{C}$ .

The following examples are intended to explain the  
10 invention in more detail.

1. 15 g of a mixture of 85 g of boron (amorphous) and 15 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A chain made of the  
15 platinum alloy Pt 850/Co 150 is then laid in the loose boronising powder. The chain is then covered with a further 15 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed  
20 in a furnace. The annealing treatment is carried out for 5 hours at a temperature of  $750^{\circ}\text{C}$ . Afterwards the links of the chain have a boronised diffusion zone of about  $250 \mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about  $730 \text{ kg/mm}^2$ , at a boron content of about 0.8 wt.%.  
25
2. 10 g of a mixture of 90 g of boron (amorphous) and 10 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A watch case made of the  
30 platinum alloy Pt 950/W 50 is then laid in the loose boronising powder. The watch case is then covered with a further 10 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed  
35 in a furnace. The annealing treatment is carried out for 3 hours at a temperature of  $780^{\circ}\text{C}$ . Afterwards the watch case has a boronised diffusion zone of

about 150  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 680  $\text{kp/mm}^2$ , at a boron content of about 0.85 wt.% m of the diffusion zone.

- 5 3. 5 g of a mixture of 80 g of boron (amorphous) and 20 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A ring made of the platinum alloy Pt 960/Cu 40 is then laid in the loose boronising powder. The ring is then covered with a  
10 further 5 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed in a furnace. The annealing treatment is carried out for 5 hours at a temperature of 760°C. Afterwards the  
15 ring has a boronised diffusion zone of about 150  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 700  $\text{kp/mm}^2$ , at a boron content of about 0.9 wt.%.
4. A ring (about 5 g) made of the alloy Pt 900/Ni 100 is  
20 dipped into a suspension consisting of 270 g of boron (amorphous), 30 g of  $\text{KBF}_4$ , 15 polyisobutylene and 200 g of petroleum ether. After withdrawal the adhering suspension (about 5 g) is dried at 80°C. The annealing treatment is carried out for 3 hours at  
25 750°C. After the ring has been cooled, the firmly caked layer is carefully removed. The ring has a boron diffusion layer of about 100  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 710  $\text{kp/mm}^2$ , at a boron content of about 1.0 wt.%.
- 30 5. A ring (about 5 g) made of the alloy Pt 950/Co 50 is dipped into a suspension consisting of 150 g of aluminium oxide, 135 g of boron (amorphous), 15 g of  $\text{KBF}_4$ , 15 polyisobutylene and 200 g of petroleum ether.  
35 After withdrawal the adhering suspension (about 5 g) is dried at 80°C. The annealing treatment is carried out for 5 hours at 750°C. After the ring has been

cooled, the firmly caked layer is carefully removed. The ring has a boron diffusion layer of about 180  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 480  $\text{kp/mm}^2$ , at a boron content of about 0.6 wt. %.

5

6. 5 g of a mixture of 100 g of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90 of boron (amorphous) and 10 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A platinum ring Pt 999 is then laid in the loose boronising powder. The ring is then covered with a further 5 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed in a furnace.

15

The annealing treatment is carried out for 5 hours at a temperature of 750°C. Afterwards the ring has a boronised diffusion layer of about 250  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 500  $\text{kp/mm}^2$  (boron content about 0.65 wt. %).

20

7. 10 g of a mixture of 50 g of  $\text{B}_4\text{C}$ , 30 g of BN and 20 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A watch case made of the platinum alloy Pt 950/W 50 is then laid in the loose boronising powder. The watch case is then covered with a further 10 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed in a furnace. The annealing treatment is carried out for 3 hours at a temperature of 780°C. Afterwards the watch case has a boronised diffusion zone of about 150  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 450  $\text{kp/mm}^2$ , at a boron content of about 0.5 wt. %.

35

8. 10 g of a mixture of 20 g of boron (amorphous), 40 g of  $\text{B}_4\text{C}$ , 30 g of BN and 10 g of  $\text{KBF}_4$  are placed in an

annealing box made of special steel (5 x 5 x 5 cm). A watch case made of the platinum alloy Pt 900/Pd 100 is then laid in the loose boronising powder. The watch case is then covered with a further 10 g of boronising powder and the powdered mixture is tamped. The annealing box is subsequently closed with a lid having a projecting rim and placed in a furnace. The annealing treatment is carried out for 3 hours at a temperature of 750°C. Afterwards the watch case has a boronised diffusion zone of about 150  $\mu\text{m}$  in thickness having a hardness of about 550  $\text{kp}/\text{mm}^2$  (boron content about 0.7 wt.%).

9. An object made of pure palladium is, as in the previous examples, embedded in a mixture of 90 g of amorphous boron and 10 g of potassium borofluoride and heated for 5 hours at 800°C. A hardened layer of 150  $\mu\text{m}$  having a hardness of 560  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (boron content about 0.65 wt.%) is obtained.

10. Objects made of a palladium alloy containing 80 wt.% of palladium, 6 wt.% of copper, 7 wt.% of tin and 7 wt.% of gallium is packed in a mixture of 50 g of amorphous boron, 10 g of potassium borofluoride, 20 g of boron carbide and 20 g of boron nitride and heated for 4 hours at 830°C. A hardened layer of 100  $\mu\text{m}$  having a hardness value of 450  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (boron content about 0.45 wt.%) is obtained.

11. Objects made of a palladium alloy containing 54 wt.% of silver component are packed in a mixture of 90 g of amorphous boron and 10 g of potassium borofluoride and heated for 3 hours at 800°C. Layer thicknesses of about 60  $\mu\text{m}$  having a hardness of 380  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (boron content about 0.4 wt.%) is obtained.

12. Objects made of an alloy containing 40 wt.% of palladium, 44 wt.% of silver, 11 wt.% of germanium and 5 wt.% of indium are heated for 5 hours at 800°C in a mixture of 70 g of amorphous boron and 10 g each of boron carbide, boron nitride and potassium borofluoride. A hardened layer of about 100  $\mu\text{m}$  having a hardness of 400 kp/cm<sup>2</sup> (boron content about 0.4 wt.%) is obtained.

## Claims

1. Objects made of platinum and palladium, which are provided with a hard and scratch-resistant surface layer, which layer contains boron, wherein the platinum may contain up to 25 wt.% of precious metals and base metals and the palladium may contain up to 65 wt.% of other precious metals and up to 15 wt.% of base metals, with the hardened surface layer being from 20 to 500  $\mu\text{m}$  thick and containing from 0.3 up to 1.5 wt.% of boron, which is to a very large extent included in the metal lattice.
2. Objects according to claim 1, wherein the hardened surface layer is from 30 to 250  $\mu\text{m}$  thick and contains from 0.5 to 0.9 wt.% of boron.
3. Process for the hardening of objects made of platinum and palladium according to claim 1 or 2, by treatment with boron-donating substances at elevated temperatures, characterised in that the objects are heated in a mixture comprising a boronising agent, an activator and optionally an inert substance, at temperatures of from 500°C up to the melting point of the corresponding platinum-boron or palladium-boron eutectic mixture, until a surface layer of from 20 to 500  $\mu\text{m}$  has a boron content of from 0.3 to 1.5 wt.%.
4. Process for the hardening of objects according to claim 3, characterised in that the mixture contains 70 to 95 wt.% of amorphous boron and/or boron carbide as boronising agent and 5 to 30 wt.% of potassium borofluoride as activator.

REGISTER ENTRY FOR EP0621349

European Application No EP93120771.6 filing date 23.12.1993

Application in German

Priority claimed:

23.04.1993 in Federal Republic of Germany - doc: 4313272

Designated States BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE AT

Title SURFACE HARDENED PLATINUM AND PALLADIUM ARTICLE ALLOYS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME.

Applicant/Proprietor

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt, Federal Republic of Germany [ADP No. 50480391002]

Inventors

WOLFGANG WEBER, Hörsteiner Strasse 48, D-63791 Karlstein/M., Federal Republic of Germany [ADP No. 62370119001]

DR. HANS-HERMANN BEYER, Birkenanger 11, D-63796 Kahl/M., Federal Republic of Germany [ADP No. 62370127001]

DR. KLAUS ZIMMERMANN, Breslauer Platz, 6a, D-63755 Alzenau, Federal Republic of Germany [ADP No. 62370135001]

Classified to

C23C

Address for Service

ELKINGTON AND FIFE, Prospect House, 8 Pembroke Road, SEVENOAKS, Kent, TN13 1XR, United Kingdom [ADP No. 00000067004]

Publication No EP0621349 dated 26.10.1994 and granted by EPO 27.03.1996.

Publication in German

Examination requested 23.12.1993

Patent Granted with effect from 27.03.1996 (Section 25(1)) with title SURFACE HARDENED PLATINUM AND PALLADIUM ALLOY ARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME. Translation filed 30.05.1996

---

21.06.1996 Patent Granted with effect from 27.03.1996 (Section 25(1)) with title SURFACE HARDENED PLATINUM AND PALLADIUM ALLOY ARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME. Translation filed 30.05.1996

Entry Type 2.2 Staff ID. JR1 Auth ID. F54

\*\*\*\* END OF REGISTER ENTRY \*\*\*\*

OA80-01  
EP

OPTICS - PATENTS

04/03/97 12:04:46  
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0621349/

PROPRIETOR(S)

Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 60311 Frankfurt,  
Federal Republic of Germany

DATE FILED 23.12.1993/

DATE GRANTED 27.03.1996 /

DATE NEXT RENEWAL DUE 23.12.1997

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

YEAR OF LAST RENEWAL 00

STATUS PATENT IN FORCE

\*\*\*\* END OF REPORT \*\*\*\*