

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(51) Veröffentlichungsnummer: **0 568 094 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93107068.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 9/01, C22C 9/05**

(22) Anmeldetag: **30.04.93**

(30) Priorität: **30.04.92 DE 4214304**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.93 Patentblatt 93/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR IT

(71) Anmelder: **DEUTSCHE NICKEL AG**
Rosenweg 15
D-58239 Schwerte(DE)

(72) Erfinder: **Lunebach, Detlef**
Pappenstrasse 41
W-4100 Duisburg 1(DE)

(74) Vertreter: **Lehn, Werner, Dipl.-Ing. et al**
Hoffmann, Eitle & Partner,
Patentanwälte,
Postfach 81 04 20
D-81904 München (DE)

(54) **Nickelfreie Buntmetalllegierung und deren Verwendung.**

(57) Buntmetalllegierung, erschmelzungsbedingt bis auf maximal 0.09 % nickelfrei, mit einer Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Mn:	mehr als 5,0 bis 15,00%
Al:	4,0 bis 7,50%
Fe:	1,0 bis 2,80%
B:	0,0005 bis 0,01%
Si:	0,0 bis 0,30%
Ni:	0,0 bis 0,09%
C:	0,0 bis 0,08%
S:	0,0 bis 0,03%
P:	0,0 bis <0,01%

und Kupfer mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen als Rest.

Eine solche Kupfermischkristalllegierung eignet sich vor allem als Werkstoff für Schmuck- und Metallgegenstände, die bei normaler Anwendung in Kontakt mit der Haut stehen, insbesondere für Brillengestelle und Teile von Brillengestellen und Münzen. Die erfindungsgemäßen Legierungen lösen keine Nickel-bedingte Allergien aus.

EP 0 568 094 A1

Die Erfindung betrifft im wesentlichen nickelfreie Buntmetalllegierungen und ihre Verwendung als Werkstoff für Schmuck- und Metallgegenstände, die bei normaler Anwendung mit menschlicher Haut in Berührung kommen, insbesondere Brillengestelle und Teile von Brillengestellen.

Zur Herstellung von Augenranddrähten und anderen Teilen für Brillengestelle werden nickelhaltige Werkstoffe verwendet. Als Beispiele sind die in Tabelle 1 aufgeführten Buntmetalllegierungen mit entsprechenden Werkstoffnummern gemäß DIN und Zusammensetzungen zu nennen:

Tabelle 1

Buntmetalllegierungen gemäß DIN		
Werkstoffnr.	Legierung	DIN
2.0730	CuNi 12 Zn 24	17663
2.0740	CuNi 18 Zn 20	17663
2.0842	CuNi 44 Mn 1	17664
2.4110	NiMn 2	17741
2.4360	NiCu 30 Fe	17743
2.4361	LC-NiCu 30 Fe	17743
2.4870	NiCr 10	17742/73

Bei der Verwendung solcher Legierungen kann bedingt durch den Nickelgehalt eine allergische Reaktion bei einem längeren Hautkontakt auftreten. Ähnliche Probleme können entstehen, wenn solche nickelhaltigen Legierungen zur Herstellung von Schmuck- oder Metallgegenständen verwendet werden und diese üblicherweise in engem Hautkontakt getragen werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff für Schmuck- und Metallgegenstände, die bei normaler Anwendung mit menschlicher Haut in Berührung kommen, zur Verfügung zu stellen, bei dem das Problem möglicher allergischer Reaktionen nicht auftritt.

Damit verbunden ist die Aufgabe, Buntmetalllegierungen für Brillengestelle und Teile von Brillengestellen zur Verfügung zu stellen, die neben der Hautverträglichkeit eine hohe Stabilität und Festigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine nickelfreie oder im wesentlichen nickelfreie Buntmetalllegierung mit der folgenden Zusammensetzung in Gewichtsprozent gelöst:

Mn:	mehr als 5,0 bis 15,00%
Al:	4,0 bis 7,50%
Fe:	1,0 bis 2,80%
B:	0,0005 bis 0,01%
Si:	0,0 bis 0,30%
Ni:	0,0 bis 0,09%
C:	0,0 bis 0,08%
S:	0,0 bis 0,03%
P:	0,0 bis <0,01%

und Kupfer mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen als Rest.

Die Legierung läßt sich nach üblichen metallurgischen Verfahren herstellen.

Der Werkstoff und daraus gefertigte Gegenstände, z.B. Brillen und Brillenteile, rufen bei längerem Kontakt mit menschlicher Haut keine Nickel-allergische Reaktion hervor. Diese wesentliche Bedingung wird erfindungsgemäß durch die Buntmetalllegierung gemäß Anspruch 1 erfüllt, die bis auf maximal 0.09 % frei von Nickel ist. In Tabelle 2 sind die im Korrosionsversuch ermittelten Nickelabgaben von erfindungsgemäßen Legierungen angegeben.

Die erfindungsgemäße Legierung läßt sich als Werkstoff zur Herstellung von Schmuck- und Metallgegenständen einsetzen, die bei normaler Anwendung in Kontakt mit der Haut stehen. Beispiele hierfür sind Ohrschmuck und Ohrenstecker, Halsschmuck, Armbänder und -ketten, Fußketten, Fingerringe, Haarspannen, Böden von Armbanduhren, Uhrarmbänder, -ketten und -spangen, Knöpfe, Spangen, Nieten, Reißverschlüsse und Metallanhänger. Vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Legierung auch für Münzen. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Buntmetalllegierung für Brillengestelle und Teile von Brillengestellen geeignet.

net.

Werkstoffe für Brillengestelle oder Teile davon werden bei der Herstellung durch Kaltverformung verfestigt. Dies bedingt eine gute Kaltumformbarkeit. Diese Forderung wird erfindungsgemäß dadurch erfüllt, daß eine aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung homogene, insbesondere einphasige Kupfer-
 5 mischkristallegierung verwendet wird. Beispiele von erfindungsgemäßen Legierungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Bei der Herstellung von Brillengestellen werden die einzelnen Teile miteinander verbunden. Die Verbindung solcher Einzelteile erfolgt u.a. mittels Schweißen, vorzugsweise Widerstandsschweißen, aber auch durch andere Verfahren, die sehr geringe Wärmemengen in die zu verbindenden Teile einleiten. Das
 10 Verbinden kann auch durch Löten, vorzugsweise Hart-, Widerstands- oder Hochfrequenzlöten erfolgen. Die Verbindungen können auch verklebt sein.

Von großer Bedeutung für die Funktionserfüllung von Brillengestellen oder Brillenteilen ist deren Stabilität bzw. Steifigkeit. Diese wird üblicherweise durch die Verwendung von durch Umformung verfestigten, vorzugsweise kaltverfestigten Werkstoffen erreicht. Diese Kaltverfestigung muß zwingend auch nach
 15 einer der vorstehend beschriebenen Verbindungsarbeiten erhalten bleiben und darf auch punktuell nur wenig abfallen, damit die Gesamtstabilität des Brillengestells erreicht wird.

Überraschenderweise zeigt sich, daß diese wesentliche Forderung durch die erfindungsgemäßen Brillengestelle und Teile von Brillengestellen gemäß Anspruch 2, und insbesondere gemäß Anspruch 3 aus einer homogenen, einphasigen Buntmetalllegierung erfüllt wird. Diese Erscheinung ist von entscheidender
 20 Bedeutung, da eine homogene, einphasige Buntmetalllegierung aufgrund fehlender Ausscheidungsmöglichkeiten keiner festigkeitssteigernden Aushärtebehandlung unterzogen werden kann.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der homogenen, einphasigen, im wesentlichen nickelfreien Legierung gemäß Anspruch 1 bis 3 ergibt sich zudem, bedingt durch den Wegfall einer Wärmebehandlung, ein wirtschaftlicher Vorteil bei der Herstellung von Brillengestellen und Teilen davon im Vergleich mit zwei-
 25 oder mehrphasigen Buntmetalllegierungen. Diese müssen nämlich im Anschluß an Verbindungsarbeiten, bedingt durch starken Festigkeitsabfall im Verbindungsbereich, noch einer teuren Aushärteglühbehandlung zur Erzielung einer für die Gesamtstabilität der Brille notwendigen Festigkeit unterzogen werden.

Überraschend zeigte sich, daß die erfindungsgemäße Verwendung die wirtschaftliche Herstellung aller metallischen Teile eines Brillengestells und deren Verbindung aus einer einzigen Buntmetalllegierung
 30 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 ermöglicht.

Bei der Fertigung werden die Brillengestelle oder Brillengestellteile verschiedenen Oberflächenbehandlungen unterzogen und/oder mit Beschichtungen mit nickelfreien metallischen und nicht-metallischen Stoffen versehen. Eine solche Beschichtung dient zu verbessertem Schutz der Legierung vor atmosphärischer Korrosion und/oder zur Verbesserung des Erscheinungsbildes; dagegen dient die Beschichtung nicht
 35 zum Schutz der menschlichen Haut vor nickel-allergischen Reaktionen. Als Oberflächenbehandlung sind u.a. das Polieren und das Galvanisieren zu nennen. Die erfindungsgemäßen Legierungen erfüllen die Forderung der Galvanisier- und Polierfähigkeit.

Im folgenden sind Erläuterungen zur Begrenzung des Gehalts der einzelnen Legierungselemente gemäß Anspruch 1 bis 3 gegeben:

40 Reines Kupfer kann durch Kaltverformung nicht auf eine für die Brillengestell- oder Brillenteilefertigung notwendige Festigkeit gebracht werden. Ferner ist die Korrosionsbeständigkeit für die genannte Verwendung als nicht ausreichend zu bezeichnen.

Zusätze von Aluminium bewirken eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit sowie eine Steigerung der Festigkeit und Härte durch Mischkristallverfestigung. Eine merkliche Verbesserung dieser Eigenschaften wird aber erst durch Zusätze oberhalb von ca. 4 % erreicht. Dagegen darf ein Gehalt von 7,5 % Al im Kupfer in Abhängigkeit von weiteren Zusatzelementen nicht überschritten werden, um in allen Temperaturbereichen bis zum Erreichen der Solidustemperatur ein einphasiges homogenes Gefüge zu gewährleisten. Oberhalb von 7,5 % Al erfolgt ein deutlicher und für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck unerwünschter Dehnungsabfall.

50 Zusätze von Eisen bewirken neben einer Erhöhung der Zugfestigkeit durch Mischkristallverfestigung eine starke Kornfeinung des Gefüges, welche sich positiv auf die Kaltumformeigenschaften auswirkt. Eine merkliche Verbesserung dieser Eigenschaften wird erst durch Zusätze oberhalb von ca. 1 % erreicht, während ein Gehalt von 2,8 % Fe zur Gewährleistung eines einphasigen, homogenen Gefüges nicht überschritten werden darf.

55 Manganzusätze bewirken in den erfindungsgemäß verwendbaren Legierungen eine Steigerung der Festigkeitseigenschaften durch Mischkristallverfestigung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen. Weiterhin verbessern sie die bereits erwähnte notwendige Kaltumformbarkeit, insbesondere der homogenen alpha-Kupferlegierungen. Durch Mangan-Zusätze wird die Schweißneigung merklich ver-

bessert.

Von entscheidender Bedeutung für die erfindungsgemäßen Legierungen ist die Erscheinung, daß sich durch die Einlagerung von Manganatomen im homogenen, einphasigen alpha-Kupfergitter die Rekristallisationstemperatur gegenüber manganfreiem Kupfer stark erhöht und somit ein träges Rekristallisationsverhalten erreicht wird.

Diese wesentliche Erscheinung wird bei der Verwendung der Legierung zur Fertigung von Brillen- oder Brillenteilen ausgenutzt, so daß Verbindungsarbeiten, insbesondere diverse Löt- und Schweißverfahren, durchgeführt werden können und so die durch Kaltverformung erreichte Festigkeit auch nach eben diesen Verbindungsarbeiten weitgehend erhalten bleibt. Die metallkundliche Erklärung einer nur geringen Festigkeitsverminderung im Wärmeeinflußbereich einer Lötung von kaltverfestigten erfindungsgemäßen Buntmetalllegierungen liegt in der geringen Temperaturdifferenz, d.h. einer nur geringen thermischen Aktivierung als treibender Kraft der primären Rekristallisation, zwischen der Arbeitstemperatur des Lötverfahrens und der hohen Rekristallisationstemperatur der verwendeten Legierung.

Die Begrenzung des Mangangehalts auf mehr als 5 bis 15% ergibt sich daraus, daß die vorstehend beschriebene Erscheinung mit steigenden Mn-Gehalten erst oberhalb von 5 % wirksam wird, während hingegen Mn-Gehalte über 15 % keinen nennenswerten Beitrag mehr liefern, sondern eine deutliche Absenkung der ebenfalls wesentlichen Dehnungseigenschaften bewirken. Bei der Begründung für die Begrenzung des Mangangehaltes auf maximal 15 % muß auch die Wechselwirkung mit Aluminium berücksichtigt werden. Steigende Mangangehalte verringern die Löslichkeit von Aluminium im homogenen alpha-Kupfermischkristall, welcher, wie bereits vorstehend beschrieben, erfindungsgemäß zwingend notwendig ist. Abgesenkte Aluminiumgehalte aber verschlechtern bekanntlich die Festigkeits- und Korrosionseigenschaften. Somit ergibt sich vorteilhaft ein Streubereich mit für die Brillen- und Brillenteilefertigung günstigen Werkstoff- und Verarbeitungseigenschaften, welcher für die Wechselwirkung zwischen Mangan- und Aluminiumgehalten durch folgende Beziehungen beschrieben wird:

$$\%Al \leq -0,2 \times \%Mn + 8,5$$

$$\%Al \geq -0,2 \times \%Mn + 7$$

Der Siliziumgehalt wird gemäß Anspruch 1 auf maximal 0,3 % begrenzt, da ein höherer Gehalt in der erfindungsgemäßen Legierung mit 5,0 bis 15,0 % Mangan, 4,0 bis 7,5 % Aluminium und 1,0 bis 2,8 % Eisen zu Ausscheidungen führen und somit kein homogener alpha-Kupfermischkristall vorliegen würde. Ferner wird durch höhere Siliziumgehalte über 0,3 % die notwendige sehr gute Schweißbeignung verschlechtert.

Die Schwefelgehalt wird auf maximal 0,03% begrenzt, während der Phosphorgehalt weniger als 0,01% betragen sollte, da höhere Gehalte in Kupfermischkristallegierungen zu Warmbrüchigkeit führen und insbesondere die geforderte gute Schweißbeignung wesentlich verschlechtern.

Eine Zugabe von Bor in Gehalten von 0,0005 bis 0,01 % zu homogenen alpha-Kupfermischkristallegierungen wirkt sich vorteilhaft in einer merklichen Verbesserung der Warmverformbarkeit bzw. Reduzierung der Warmbrüchigkeit aus. Ferner fördert Bor die Feinkörnigkeit, was sich wiederum positiv auf die Kaltverformungsfähigkeit auswirkt. Eine Begrenzung auf maximal 0,010 % soll das Auftreten von unerwünschten Borausscheidungen vermeiden.

Korrosionsversuch

Nach der dänischen Rechtsverordnung Nr.472 vom 27. Juni 1989 rufen Werkstoffe und daraus gefertigte Gegenstände dann keine Nickel-allergische Reaktion hervor, wenn sie während eines Korrosionsversuches in einer Prüflösung aus künstlichem Schweiß, bestehend aus:

Natriumchlorid	0,5 Gew.-%
Milchsäure	0,1 Gew.-%
Harnstoff	0,1 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%
pH-Wert	6,5
(mit 2,5 Gew.% Ammoniakwasser eingestellt)	

nicht mehr als 0.5 µg Nickel pro cm² und pro Woche abgeben. Diese Forderung gilt für den verwendeten Werkstoff und die daraus gefertigten Gegenstände im unbeschichteten und im beschichteten Zustand.

Vier erfindungsgemäße Buntmetalllegierungen (1 bis 4) und eine üblicherweise für Brillengestelle verwendete nickelhaltige Vergleichslegierung (5) mit den in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen wurden dem Korrosionsversuch gemäß der dänischen Rechtsverordnung Nr.472 unterzogen. Die Werte für die ermittelte Nickelabgabe sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Nickelabgabe der erfindungsgemäßen Legierungen liegt unter dem geforderten Grenzwert von 0,5 μg pro cm^2 und pro Woche und ist deutlich geringer als die Nickelabgabe der Vergleichslegierung.

Tabelle 2

Chemische Zusammensetzung der Versuchslegierungen 1 bis 4 und der Vergleichslegierung 5 in Gewichtsprozent und deren im Korrosionsversuch ermittelte Nickelabgabe in μg pro cm^2 und pro Woche:					
Legierung	1	2	3	4	5
Mn	5,3	9,2	9,8	14,6	1,1
Al	7,2	6,0	6,1	4,9	0,4
Fe	2,4	1,8	2,1	1,2	2,1
Si	0,07	0,15	0,01	0,05	0,10
Ni	0,14	0,02	0,03	0,01	Rest
C	0,027	0,008	0,003	0,049	0,08
S	0,009	0,001	0,002	0,006	0,006
P	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
B	0,001	0,004	0,002	0,009	-
Cu	Rest	Rest	Rest	Rest	32,5
Ni-Abgabe	0,48	0,18	0,11	0,15	85,4

Patentansprüche

1. Homogene, einphasige α -Kupfermischkristallegierung, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Mn:	mehr als 5,0 bis 15,00%
Al:	4,0 bis 7,50%
Fe:	1,0 bis 2,80%
B:	0,0005 bis 0,01%
Si:	0,0 bis 0,30%
Ni:	0,0 bis 0,09%
C:	0,0 bis 0,08%
S:	0,0 bis 0,03%
P:	0,0 bis <0,01%

und Kupfer mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen als Rest.

2. Brillengestell oder Brillengestellteil, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer homogenen, einphasigen α -Kupfermischkristallegierung mit folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent gefertigt ist:

Mn:	mehr als 5,0 bis 15,00%
Al:	4,0 bis 7,50%
Fe:	1,0 bis 2,80%
B:	0,0005 bis 0,01%
Si:	0,0 bis 0,30%
Ni:	0,0 bis 0,09%
C:	0,0 bis 0,08%
S:	0,0 bis 0,03%
P:	0,0 bis <0,01%

und Kupfer mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen als Rest.

3. Brillengestell oder Brillengestellteil nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beziehungen:

$$\%Al \leq -0,2 \times \%Mn + 8,5$$

$$\%Al \geq -0,2 \times \%Mn + 7$$

für den verwendeten Werkstoff erfüllt sind.

4. Brillengestell oder Brillengestellteil nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Werkstoffteile durch Schweißen, Löten und/oder Verkleben miteinander verbunden sind.

5. Brillengestell oder Brillengestellteil nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit nickelfreien metallischen und nichtmetallischen Stoffen beschichtet sind.

6. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schmuck- und Metallgegenständen, insbesondere von Brillengestellen und Brillengestellteilen sowie Münzen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 7068

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 066 849 (VEB DIESELMOTORENWERK ROSTOCK) * das ganze Dokument *	1	C22C9/01 C22C9/05
A	EP-A-0 437 000 (BOLIDEN LDM NEDERLAND B.V.) * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-3 901 692 (MIKAWA) *Patentansprüche 1-4 ; Spalte 5, Zeile 28 - Spalte 6, Zeile 5*	1,6	
A	GB-A-727 021 (J.STONE & CY.) * das ganze Dokument *	1	
A	GB-A-1 034 895 (LIPS N.V.) * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	14 JULI 1993		LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			