

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 568 094 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(51) Int Cl.⁶: **C22C 9/01**, C22C 9/05

(21) Anmeldenummer: **93107068.4**

(22) Anmeldetag: **30.04.1993**

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

Nickel free non-ferrous heavy metal alloy and its use

Alliage lourd non-ferreux, exempt de nickel et son application

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR IT

(30) Priorität: **30.04.1992 DE 4214304**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.1993 Patentblatt 1993/44

(73) Patentinhaber: **DEUTSCHE NICKEL AG**
58239 Schwerte (DE)

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

(74) Vertreter: **Lehn, Werner, Dipl.-Ing. et al**
Hoffmann Eitle,
Patent- und Rechtsanwälte,
Postfach 81 04 20
81904 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 437 000 **GB-A- 727 021**
GB-A- 1 034 895 **GB-A- 2 066 849**
US-A- 3 901 692

EP 0 568 094 B1

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).

Beschreibung

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, Haarspangen, Böden von Armbanduhren, Uhrarmbänder, -ketten und -spangen, Knöpfe, Spangen, Niete, Reißverschlüsse und Metallanhänger. Vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Legierung auch für Münzen. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Buntmetalllegierung für Brillengestelle und Teile von Brillengestellen geeignet.

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 Kupfermischkristalllegierung 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 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 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 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- 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 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 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:

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.

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.

Manganzusätze bewirken in den erfindungsgemäß verwendbaren Legierungen eine Steigerung der Festigkeits-eigenschaften 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 Schweißbeignung merklich verbessert.

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 Kupfermischkristalllegierungen 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-Kupfermischkristalllegierungen 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 cm² 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 -Kupfermischkristalllegierung, 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 -Kupfermischkristalllegierung 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:

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

5

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

für den verwendeten Werkstoff erfüllt sind.

- 10
4. Brillengestell oder Brillengestellteil nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Werkstoffteile durch Schweißen, Lötten und/oder Verkleben miteinander verbunden sind.
5. Brillengestell oder Brillengestellteil nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit nikelfreien metallischen und nichtmetallischen Stoffen beschichtet sind.
- 15
6. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schmuck- und Metallgegenständen, insbesondere von Brillengestellen und Brillengestellteilen sowie Münzen.

Claims

20

1. Homogeneous, single-phase α -copper mixed crystal alloy, characterised by the following composition in weight per cent:

25

Mn	more than 5.0 to 15.00 %
Al	4.0 to 7.50 %
Fe	1.0 to 2.80 %
B	0.0005 to 0.01 %
Si	0.0 to 0.30 %
Ni	0.0 to 0.09 %
C	0.0 to 0.08 %
S	0.0 to 0.03 %
P	0.0 to <0.01 %

30

35

and copper with impurities due to smelting as the remainder.

2. Spectacle frame or spectacle frame part, characterised in that it is made from a homogeneous, single-phase α -copper mixed crystal alloy with the following composition in weight per cent:

40

Mn	more than 5.0 to 15.00 %
Al	4.0 to 7.50 %
Fe	1.0 to 2.80 %
B	0.0005 to 0.01 %
Si	0.0 to 0.30 %
Ni	0.0 to 0.09 %
C	0.0 to 0.08 %
S	0.0 to 0.03 %
P	0.0 to <0.01 %

45

50

and copper with impurities due to smelting as the remainder.

3. Spectacle frame or spectacle frame part according to claim 2, characterised in that the relationships:

55

$$\%Al \leq - 0.2 \times \%Mn + 8.5$$

$$\%Al \geq -0.2 \times \%Mn + 7$$

are fulfilled for the material used.

4. Spectacle frame or spectacle frame part according to one of claims 2 to 3, characterised in that the material parts used are joined to one another by welding, soldering and/or bonding.
5. Spectacle frame or spectacle frame part according to one of claims 2 to 4, characterised in that they are coated with nickel-free, metallic and non-metallic materials.
6. Use of an alloy according to claim 1 for producing jewellery and metal objects, particularly spectacle frames and spectacle frame parts as well as coins.

Revendications

1. Alliage homogène à mélange de cristaux de cuivre α , monophasique, caractérisé par la composition suivante, exprimée en pour-cent :

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

et du cuivre, avec les impuretés liées à la fusion, à titre de reste.

2. Monture de lunettes ou partie de monture de lunettes, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée à partir d'un alliage homogène à base de cristaux mélangé de cuivre α , monophasique, ayant la composition ci-après, exprimée en pourcentage en poids :

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

et du cuivre, avec les impuretés liées à la fusion, à titre de reste.

3. Monture de lunettes ou partie de monture de lunettes selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'on satisfait aux inégalités ci-après pour le matériau utilisé :

$$\%Al \leq -0.2 \times \%Mn + 8,5$$

EP 0 568 094 B1

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

- 5 **4.** Monture de lunettes ou partie de monture de lunettes selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisée en ce que les pièces de matériau utilisées sont reliées ensemble par soudage, brasage et/ou collage.
- 5.** Monture de lunettes ou partie de monture de lunettes selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce qu'elles sont revêtues de substances métalliques exemptes de nickel et de substances non métalliques.
- 10 **6.** Utilisation d'un alliage selon la revendication 1, pour la fabrication d'objets de décoration et métalliques, en particulier de montures de lunettes et de parties de montures de lunettes, ainsi que de pièces de monnaie.

15

20

25

30

35

40

45

50

55