

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 178 124 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(51) Int Cl.7: **C22C 5/02**

(21) Anmeldenummer: **01118393.6**

(22) Anmeldetag: **28.07.2001**

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

(30) Priorität: **31.07.2000 DE 10038698**

(71) Anmelder: **Fachhochschule Pforzheim
Hochschule für Gestaltung Technik und
Wirtschaft
75175 Pforzheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Böhm, Wolfgang
75175 Pforzheim (DE)**
• **Bauer, Petra, geb. Skokanova
75015 Bretten (DE)**

(74) Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)**

(54) **Weissgoldlegierung**

(57) Weißgoldlegierung mit Gold in einer für Schmuckwaren gebräuchlichen Menge, welche als Weißmacher 0,5 - 10 Gew.-% Mangan in Kombination mit 0,5 - 8 Gew.-% Chrom enthält und, falls die Summe

dieser drei Bestandteile weniger als 100 % ergibt, als Rest einen oder mehrere Wahlbestandteile enthält.

EP 1 178 124 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht aus von einer Weißgoldlegierung mit Gold als notwendigem erstem Bestandteil in einer für Schmuckwaren gebräuchlichen Menge, mit Silber als notwendigem zweitem Bestandteil, mit Mangan als drittem notwendigem Bestandteil und mit weiteren Bestandteilen, die teils notwendig, teils wahlfrei sind. Eine solche Legierung ist aus der DE 43 20 928 C1 bekannt.

[0002] Bis heute sind nur zwei verschiedene Legierungstypen für Weißgold gebräuchlich, nämlich einerseits Legierungen auf der Basis von Gold-Silber-Kupfer-Nickel-Zink und andererseits Legierungen auf der Basis von Gold-Palladium-Silber (Grahame P. O'Connor: "Improvement of 18 Carat White Gold Alloys", Gold Bulletin, 1978, 11 (2), Seiten 35 bis 39; Greg Normandeau: "White Golds: A Review of Commercial Material Characteristics & Alloy Design Alternatives", Gold Bulletin, 1992, 25 (3), Seiten 94 bis 103). Diese beiden Legierungstypen haben sich technologisch bewährt. Nickelhaltige Weißgoldlegierungen können jedoch zu allergischen Reaktionen führen. Deshalb gibt es Bestrebungen, nickelhaltige Weißgoldlegierungen zu vermeiden oder den Nickelgehalt mindestens soweit zu reduzieren, daß keine allergischen Reaktionen mehr auftreten (M. Dabalà et al.: "Production and characterisation of 18 carat white gold alloys conforming to European Directive 94/27 CE", Gold Technology, Nr. 25, April 1999, Seiten 29 bis 31). In der Regel treten allergische Reaktionen erst bei mehr als 3 Gew.-% Nickel ein.

[0003] O'Connor (a.a.O.) hat zahlreiche Legierungsmetalle auf ihre Eignung als Weißmacher für Weißgoldlegierungen untersucht, nämlich Silber, Aluminium, Kobalt, Chrom, Eisen, Indium, Mangan, Niob, Nickel, Palladium, Zinn, Tantal, Titan, Vanadium und Zink. Als Ergebnis seiner systematischen Untersuchung kommt O'Connor zu dem Schluß, daß nur mit Nickel und Palladium Legierungen hergestellt werden konnten, welche Eigenschaften aufwiesen, die den Anforderungen der Schmuckhersteller genügten. Diese Anforderungen sind in erster Linie

- ♦ eine gute weiße Farbe und ein gutes Reflexionsvermögen (Glanz), eine Härte von nicht mehr als 200 HV, vorzugsweise zwischen 120 und 150 HV,
 - ♦ eine gute Kaltverformbarkeit mit einer Streckfähigkeit von wenigstens 25%,
 - ♦ eine Liquidustemperatur von nicht mehr als 1.200° C,
 - ♦ die Eignung zum Gießen
 - ♦ und vertretbare Kosten, was zu teure Edelmetalle als Legierungsbestandteile ausschließt.
- Anforderungen, die in zweiter Linie von Bedeutung sind, sind
- ♦ die Eignung zum Weichlöten und Hartlöten,
 - ♦ die Eignung elektrolytisch beschichtet zu werden,
 - ♦ Rißfreiheit nach Behandlung bei hohen Temperatu-

ren,

- ♦ eine gute Polierfähigkeit,
- ♦ Korrosionsbeständigkeit und schließlich
- ♦ keine Schwierigkeiten bei der Wiederaufarbeitung.

[0004] Schon die in erster Linie genannten Anforderungen sämtlich zu erfüllen, ist außerordentlich schwierig. Von den Legierungsmetallen, welche O'Connor untersuchte, wiesen nur Silber, Chrom, Eisen, Nickel, Palladium und Vanadium eine hinreichend stark entfärbende Wirkung auf Gold auf, aber Chrom führte zu einer Versprödung, die die Kaltverformung behindert; Eisen machte das Weißgold bei hohen Konzentrationen ebenfalls zu spröde, es sei denn man verwendete Eisen in Kombination mit Nickel; Vanadium erwies sich als ungeeignet, weil es die Legierung zu hart machte und toxikologisch bedenklich ist. So blieben als gute Weißmacher die schon bisher verwendeten Legierungsbestandteile Silber, Nickel und Palladium übrig. Greg Normandeau (a.a.O.) zog aus den Untersuchungen den Schluß, es sei sehr unwahrscheinlich, daß man eine geeignete Weißgoldlegierung entwickeln könne, welche weder Nickel noch Palladium enthalte. Auch M. Dabalà et al. (a.a.O.) berichten, daß brauchbare **nickelfreie** Weißgoldlegierungen nur dann erhalten wurden, wenn sie Palladium enthielten, wobei sie als Nachteil anmerken, daß die palladiumhaltige Legierung wegen ihres Palladiumgehaltes teuer wird. In der Tat ist der Preis von Palladium in den letzten Jahren enorm gestiegen. Auch Cretu und van der Lingen: "Coloured Gold Alloys", Gold Bulletin 1999, 32 (4), Seiten 115 bis 126 sehen derzeit keine Alternative zu Weißgoldlegierungen, die entweder Palladium oder Nickel enthalten, wobei die palladiumhaltigen Weißgoldlegierungen wegen ihrer hohen Liquidustemperatur, wegen ihrer hohen Dichte und insbesondere wegen der angestiegenen Palladiumkosten als nicht attraktiv bezeichnet werden. Nachteilig an bekannten palladiumhaltigen Weißgoldlegierungen ist auch, daß diese bei niedrigen Palladiumgehalten leicht gelblich sind und eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit aufweisen, weshalb häufig Rhodinieren erforderlich ist. Bei hohen Palladiumgehalten stellt sich dagegen eine unschöne graue Färbung ein.

[0005] Die DE 43 20 928 C1 offenbart eine 14-karätige Weißgoldlegierung aus 58,5 - 60 Gew.-% Gold, 25 - 40,5 Gew.-% Silber, 0,5 - 10 Gew.-% Mangan, 0,5 - 5 Gew.-% Gallium und / oder Germanium sowie mit den Wahlbestandteilen 0 - 5 Gew.-% Zink, 0 - 3 Gew.-% Zinn, 0 - 5 Gew.-% Indium, 0 - 10 Gew.-% Kupfer, 0 - 8 Gew.-% Eisen und 0 - 1 Gew.-% Ruthenium, Rhodium, Rhenium und / oder Iridium. Als 18-karätige Weißgoldlegierung offenbart die DE 43 20 928 C1 eine Legierung aus 75 - 85 Gew.-% Gold, 1 - 20 Gew.-% Silber, 0,5 - 10 Gew.-% Mangan, 0,5 - 5 Gew.-% Gallium und / oder Germanium, 0 - 5 Gew.-% Zink, 0 - 5 Gew.-% Zinn, 0 - 3 Gew.-% Zinn, 0 - 3 Gew.-% Indium, 0 - 4 Gew.-% Kupfer, 0 - 4 Gew.-% Eisen und 0 - 1 Gew.-% Ruthenium, Rhodium, Rhenium und / oder Iridium. In den aus der

DE 43 20 928 C1 bekannten Legierungen dienen das Gallium und das Germanium zur Herabsetzung des Schmelzpunktes, um die Legierung leichter gießen zu können. Die Wahlkomponenten Zink, Zinn, Indium, Kupfer und Eisen dienen zur Beeinflussung der Farbe und der mechanischen Eigenschaften der Legierung, die Wahlkomponenten Ruthenium, Rhodium, Rhenium und Iridium dienen als Kornfeinungsmittel.

[0006] Mangan ist kein guter Weißmacher. Die meisten der in der DE 43 20 928 C1 offenbarten Legierungen werden deshalb als "gelbweiß" bezeichnet. O'Connor und Cretu et al. (a.a.O.) beurteilen Mangan übereinstimmend als schlechten Weißmacher und weisen außerdem darauf hin, daß Mangan ein starker Oxidbildner ist. Deshalb neigt Mangan zur Bildung von Braunstein, was bei einer Wärmebehandlung und bei längerer Lagerzeit der bekannten Weißgoldlegierung zu einer nicht hinnehmbaren Braunverfärbung des Weißgoldes führt. Außerdem läßt sich die bekannte Legierung schlecht löten. Die in der DE 43 20 928 C1 offenbarten Legierungen haben sich wegen der genannten Nachteile nicht durchsetzen können.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, eine Weißgoldlegierung anzugeben, welche mit so wenig Nickel auskommt, daß allergische Reaktionen ausbleiben, am besten ohne jedes Nickel auskommt, und auch kein Palladium enthalten muß, um die wesentlichsten Anforderungen an die Verarbeitbarkeit und Farbe der Legierung für Schmuckzwecke zu erfüllen.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Weißgoldlegierung mit der im Patentanspruch 1 angegebenen Zusammensetzung. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Erfindungsgemäße Weißgoldlegierungen enthalten Gold als ersten notwendigen Bestandteil und als Weißmacher 0,5 - 10 Gew.-% Mangan in Kombination mit 0,5 - 8 Gew.-% Chrom als notwendigen Bestandteilen. Das Gold ist in einer für Schmuckwaren gebräuchlichen Menge enthalten. Die gebräuchlichsten Weißgoldlegierungen haben Goldgehalte von 18 Karat, 14 Karat, 10 Karat, 9 Karat und 8 Karat. Bevorzugt sind daher Goldgehalte von 75 Gew.-%, 58,5 Gew.-%, 41,7 Gew.-%, 37,5 Gew.-% und 33,3 Gew.-%.

[0010] Darüberhinaus sind auch noch Legierungen mit 75 Gew.-% übersteigenden Goldgehalten, sogar mit Goldgehalten über 90 Gew.-% möglich und gebräuchlich.

[0011] Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß die entfärbende und weißmachende Wirkung der Kombination der Legierungselemente Chrom und Mangan besser ist als die von Mangan allein und gleich gut oder sogar noch besser ist als die von Chrom allein. Weiterhin hat sich überraschenderweise gezeigt, daß in der Weißgoldlegierung zum einen die Neigung des Mangans zur Oxidbildung durch die gleichzeitige Verwendung von Chrom als Legierungsbestandteil erheblich

herabgesetzt wird und daß zum andern die Neigung des Chroms, in der Weißgoldlegierung harte Ausscheidungen zu bilden, durch die gleichzeitige Verwendung von Mangan als Legierungsbestandteil erheblich herabgesetzt und durch die Wahlbestandteile praktisch vollständig unterbunden werden kann. Die Nachteile, die dem Chrom und dem Mangan als Legierungsbestandteilen von Weißgoldlegierungen in der Literatur beigemessen werden, treten erstaunlicherweise nicht auf, wenn Chrom und Mangan in Kombination als Legierungsbestandteile verwendet werden. Es ist die Kombination von Chrom und Mangan, die es erlaubt, Weißgoldlegierungen herzustellen, die weder Nickel noch Palladium enthalten müssen und dennoch hinreichend weiß sind, ein hohes Reflexionsvermögen haben, mit einer Härte von weniger als 200 HV hergestellt werden können, für Schmuckzwecke gut kalt verformbar sind, durch Gießen verarbeitet werden können und als Legierungspartner des Goldes keinen teuren Legierungsbestandteil wie das Palladium enthalten müssen. Erfindungsgemäße Legierungen lassen sich weich löten und hart löten, was sie wesentlich von den aus der DE 43 20 928C1 bekannten Weißgoldlegierungen unterscheidet, welche zwar Mangan, aber kein Chrom enthalten, sie lassen sich elektrolytisch polieren und beschichten und sind hinreichend korrosionsfest.

[0012] Bevorzugt sind als Wahlbestandteile 0 - 14 Gew.-% Kupfer, 0 - 14 Gew.-% Palladium und einer oder mehrere sonstige Wahlbestandteile, welche zusammengekommen 0-4 Gew.-% betragen, mit Silber als Rest. Bevorzugt hierzu ist eine Weißgoldlegierung, in welcher der Goldgehalt, die zwingenden Bestandteile Chrom und Mangan sowie die Wahlbestandteile Kupfer und Palladium und die sonstigen Wahlbestandteile zusammengekommen weniger als 100 % ergeben und die Weißgoldlegierung zwingend einen Gehalt an Silber hat. Silber ist als Legierungszusatz besonders bevorzugt, hat eine vorteilhaft aufhellende Wirkung und erleichtert die Verarbeitung der Legierung.

[0013] Palladium läßt sich der erfindungsgemäßen Weißgoldlegierung zusetzen, um die Härte herabzusetzen und die Oxidation beim Schmelzen zu mindern, doch ist dies keinesfalls erforderlich.

[0014] Bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Weißgoldlegierung mindestens 33 Gew.-% Gold. Bevorzugt beträgt der Gehalt von Mangan, Chrom, Kupfer, Palladium und sonstigen Wahlbestandteilen insgesamt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-%.

[0015] Unterhalb eines Gehaltes von 0,5 % Chrom und 0,5 % Mangan ist die entfärbende Wirkung zu gering. Oberhalb eines Gehaltes von 8 Gew.-% Chrom und 10 Gew.-% Mangan tritt eine weitere Verbesserung der Weißfärbung nicht ein, aber es leidet die Kaltverformbarkeit und die Polierbarkeit der Legierung. Optimale Ergebnisse werden erzielt mit einem Chromgehalt von 0,5 - 3 Gew.-% oder auch 2 - 6 Gew.-% und mit einem Mangan Gehalt von 1 - 5 Gew.-%, insbesondere 1 - 4

Gew.-%.

[0016] Die Wahlbestandteile können einzeln oder in Kombination vorhanden sein, sie müssen aber nicht vorhanden sein. Sie können, wie in bekannten Weißgoldlegierungen, dazu dienen, den Farbton und / oder die mechanischen Eigenschaften der Legierung zu optimieren. Zudem können sie die Löslichkeit der Legierungsbestandteile in Gold und / oder Silber und / oder Kupfer erhöhen. Eisen und Zinn unterstützen die entfärbende Wirkung der Kombination aus Mangan und Chrom und werden vorzugsweise in Mengen von 1 - 2 Gew.-% vorgesehen. In diesen Mengen wirken sie sich nicht nachteilig auf das mechanische Verhalten der Weißgoldlegierungen aus und erhöhen in erwünschter Weise die Härte der Legierung nach vorausgegangener Kaltverformung auf Werte von z.B. 200 HV bis 240 HV.

[0017] Ein Gehalt an Kupfer ist geeignet, den Farbton des Weißgoldes etwas wärmer zu machen und erhöht etwas die Härte der im übrigen gut kalt verformbaren Weißgoldlegierung. Bevorzugt bleibt der Kupfergehalt unter 8 Gew.-%.

[0018] Die üblichen kornfeinernden Zusätze (siehe DE 43 20 928 C1) können in einer erfindungsgemäßen Legierung nach Bedarf in geringen Mengen (bis ca. 1 Gew.-%) enthalten sein.

[0019] Die erfindungsgemäße Legierung könnte aus technologischen Gründen auch etwas Palladium enthalten, doch ist das aus Kostengründen unerwünscht.

[0020] Eine bevorzugte erfindungsgemäße 18-karätige Weißgoldlegierung enthält 75 Gew.-% Gold und 1 - 5 Gew.-%, bevorzugt 1 - 4 Gew.-% und insbesondere 2-3,5 Gew.-% Mangan, 2 - 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% oder 0,5 - 3 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% Chrom und 0 - 4 Gew.-%, insbesondere 1 - 2 Gew.-% Wahlbestandteile aus der Eisen, Zinn, Gallium und Indium enthaltenden Gruppe sowie als Rest Silber, wobei ein Teil des Silbers durch bis zu 8 Gew.-% Kupfer ersetzt werden kann.

[0021] In den angegebenen Weißgoldlegierungen darf der Goldgehalt die für Schmucklegierungen üblichen oder zulässigen Abweichungen vom nominalen Gehalt aufweisen.

Ausführungsbeispiel:

[0022] Eine besonders gut geeignete 18-karätige Weißgoldlegierung enthält 75 Gew.-% Gold, 3,5 Gew.-% Mangan, 1,5 Gew.-% Chrom, 0,7 Gew.-% Gallium und 9,3 Gew.-% Silber.

[0023] Eine weitere besonders gut geeignete 18-karätige Weißgoldlegierung enthält 75 Gew.-% Gold, 2 Gew.-% Mangan, 4,3 Gew.-% Chrom, 0,7 % Gallium und 18 Gew.-% Silber. Diese Legierungen wurde unter Einsetzen einer AuCr18-Vorlegierung induktiv erschmolzen. Als Schmelztiegel eignete sich sowohl ein Graphittiegel als auch ein Keramiktiegel. Die Schmelze wurde mindestens zwei Minuten lang auf ihrer Temperatur gehalten und dann in eine Stahlkokille gegossen.

Beide Legierungen hatten nach dem Gießen eine Härte von 140 HV, welche durch Kaltverformung, nämlich durch Auswalzen zu einem 1 mm dicken Blech, auf 240 HV anstieg und nach 0,5 Stunden Zwischenglühen bei 750°C wieder auf 160 HV fiel.

Patentansprüche

1. Weißgoldlegierung mit Gold in einer für Schmuckwaren gebräuchlichen Menge, welche als Weißmacher 0,5 - 10 Gew.-% Mangan in Kombination mit 0,5-8 Gew.-% Chrom enthält und, falls die Summe dieser drei Bestandteile weniger als 100 % ergibt, als Rest einen oder mehrere Wahlbestandteile enthält.
2. Weißgoldlegierung nach Anspruch 1
mit 0 - 14 Gew.-% Kupfer als Wahlbestandteil, mit 0 - 14 Gew.-% Palladium als Wahlbestandteil, mit einem oder mehreren sonstigen Wahlbestandteilen, welche zusammengenommen 0 - 4 Gew.-% betragen, und mit Silber als Rest.
3. Weißgoldlegierung nach Anspruch 2, in welcher der Goldgehalt, die zwingenden Bestandteile Chrom und Mangan sowie die Wahlbestandteile Kupfer und Palladium und die sonstigen Wahlbestandteile zusammengenommen weniger als 100 % ergeben und die Weißgoldlegierung zwingend einen Gehalt an Silber hat.
4. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Goldgehalt von mindestens 33,3 Gew.-%.
5. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kupfergehalt 0 - 8 Gew.-% beträgt.
6. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an den zwingenden Bestandteilen Mangan und Chrom sowie den Wahlbestandteilen Kupfer und/oder Palladium und/oder einem oder mehreren der sonstigen Wahlbestandteile insgesamt weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% beträgt.
7. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Chromgehalt von nicht mehr als 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-%.
8. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden

Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Mangengehalt von 0,5 - 8 Gew.-%.

9. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Mangengehalt von 1 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 4 Gew.-%. 5
10. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als sonstigen Wahlbestandteil bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 2 Gew.-% Eisen enthält. 10
11. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als sonstigen Wahlbestandteil bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 2 Gew.-% Zinn enthält. 15
12. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als sonstigen Wahlbestandteil bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 2 Gew.-% Gallium enthält. 20
13. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Wahlbestandteil bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 2 Gew.-% Indium enthält. 25
14. Weißgoldlegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, welche 75 Gew.-%, 58,5 Gew.-%, 41,7 Gew.-%, 37,5 Gew.-% oder 33,3 Gew.-% Gold enthält. 30
15. Verwendung von 0,5 - 10 Gew.-% Mangan in Kombination mit 0,5 - 8 Gew.-% Chrom als Weißmacher in einer Weißgoldlegierung mit wenigstens 33,3 Gew.-% Gold. 35

40

45

50

55