

Weißgoldlegierungen – Quo vadis ?

Die Verwendung von Weißgoldlegierungen für die Herstellung von Schmuck unterliegt modischen Trends. Die zurzeit anhaltende „weiße Welle“ führt auch zu einer anhaltenden Nachfrage von Weißgold. In den gängigen 585/000- und 750/000-Legierungen finden hauptsächlich Palladium und Nickel als „Weißmacher“ Verwendung. Silber wird dagegen in Legierungen mit niedrigen Feingehalten eingesetzt. In Deutschland verdrängten Anfang der 90er Jahre die Palladiumweißgolde die Legierungen auf Nickelbasis. Die wesentlichen Gründe lagen in dem Allergisierungspotenzial von Nickel und in dem damals noch günstigen Palladiumpreis.

Die aktuelle Diskussion um die Weißgoldlegierungen ist zurückzuführen auf die nach wie vor hohe Nachfrage nach Weißgoldschmuck, die neuen, jetzt verbindlichen Rahmenbedingungen seitens der EU-Richtlinie 94/27/EG und der damit verbundenen Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung sowie des sehr hohen Palladiumpreises. Das Optimum wäre, mit einer weißen, palladium- und nickelfreien Universallegierung kostenoptimiert Goldschmuck herzustellen. Die Kompatibilität mit der EU-Richtlinie wäre gewährleistet und darüber hinaus bestünde beim Kunden nicht die Gefahr einer Sensibilisierung oder einer allergischen Reaktion auf Nickel. Ob dieses Ziel zu erreichen ist, ist fraglich. Es ist notwendig, die Legierungsalternativen, deren Vor- und Nachteile und den Sachverhalt der EU-Richtlinie zu kennen und zu interpretieren. Dies sollte die Basis sein, insbesondere für die Schmuckhersteller, um eine individuelle Legierungswahl zu treffen.

EU-Richtlinie 94/27/EG

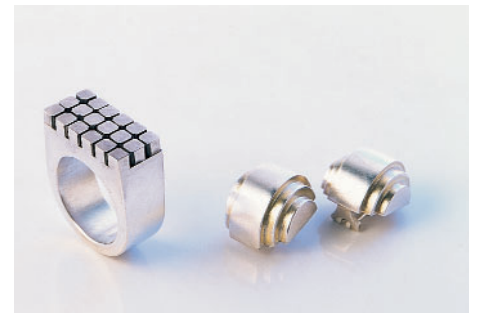
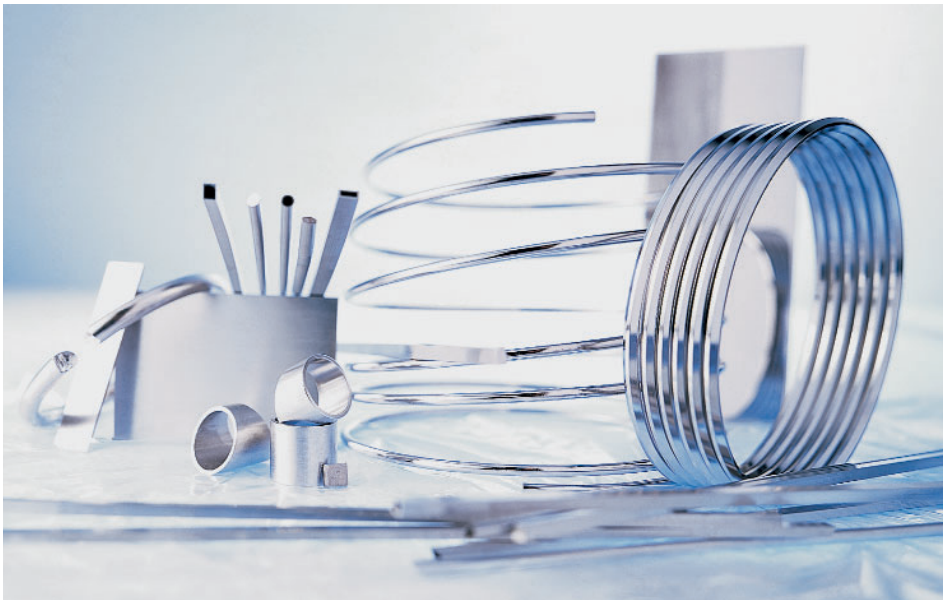
Die EU-Richtlinie 94/27/EG vom 30. 6. 1994 regelt die Verwendung und Abgabe von Nickel bei Bedarfsgegenständen. Mit der Veröffentlichung der 7. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung im Bundesgesetzblatt ist die EU-Richtlinie mit Wirkung vom 24. 6. 2000 in deutsches Recht umgesetzt. Der Nickelgehalt muss bei Ohrsteckern und ähnlichen Erzeugnissen, die in offene Wunden eingeführt werden, unter 0,05 Gew. % liegen und der Grenzwert

der Nickelabgabe von Produkten, die in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen, darf maximal $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ betragen. Diese Höchstabgabemenge gilt ebenfalls für Bedarfsgegenstände mit einer nickelfreien Beschichtung für einen Zeitraum von mindestens zwei Jahren. Produkte, die diese Kriterien nicht erfüllen, dürfen unter Beachtung von Übergangsfristen nicht mehr in Verkehr gebracht werden. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur bisherigen Kennzeichnung „Erzeugnis nickeltaltig“. Die Kennzeichnungspflicht entfällt zukünftig. Es gelten folgende Übergangsfristen: Bedarfsgegenstände, die vor dem 24. 6. 2000 hergestellt worden sind und die nicht den Anforderungen entsprechen, dürfen bis zum Abbau der Bestände nach den alten Vorschriften in Verkehr gebracht werden. Produkte, die nach dem 24. 6. 2000 hergestellt wurden und die den neuen Anforderungen nicht entsprechen, dürfen bis zum 20. 10. 2000 erstmals (Schmuckhersteller an Handel) und bis zum 20. 10. 2001 weiter (Handel an Endverbraucher) in den Verkehr gebracht werden.

Die Relevanz des Grenzwertes von $0,5 \mu\text{g Ni}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ belegen beispielsweise Veröffentlichungen von T. Menne (z.B. T. Menne, Annals of Clinical and Laboratory Science, Vol.26, No.2): Es besteht eine lineare Korrelation zwischen der Nickelabgabe ausgedrückt in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und der Reaktion sensibilisierter Personen. Korrosionsraten von Nickel kleiner als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ rufen nur bei einer geringen Anzahl von sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervor. Darüber hinaus wird erwartet, dass die Schwellendosis ausreicht, um die meisten Fälle einer primären Nickel-Sensibilisierung zu verhindern. Weitergehende Informationen zum Thema „Schmuck – und wie unser Körper auf ihn reagieren kann“ sind in Form einer Broschüre bei der Gold- und Silberscheideanstalt C. Hafner GmbH erhältlich. Der Autor, Prof. Dr. med. Reisert, Medizinischer Sicherheitsberater von C. Hafner, informiert über die Häufigkeit von Unverträglichkeiten und über unerwartete Reaktionen beim Tragen von Schmuck aus Metall.

Die Bestimmung des Nickelgehaltes und der Nickelabgabe mit oder ohne nickelfreier Beschichtung erfolgt nach den Normen EN 1810, EN 1811 und EN 12472. In der Praxis ist die Bestimmung der Nickelabgabe nach der Norm EN 1811 jedoch problematisch. Die Gründe liegen in der Unsicherheit der Oberflächenbestimmung (pro cm^2) und im Prüfverfahren selbst. R. Rushforth (Gold Technology No. 28, 2000) berichtet von Unterschieden in der Oberflächenbestimmung von Ohrringen von 40 % und bei den Messungen der Nickelabgabe an Referenzscheiben mit bekannter Oberfläche von Differenzen bis zu 84 % von Labor zu Labor. Im ungünstigsten Fall könnten mit der Norm EN 1811 kompatible Produkte aufgrund der genannten Unsicherheiten ausgeschlossen werden. Um dies zu verhindern, sieht die Norm vor, den Messwert mit 0,1 zu multiplizieren. Die so erhaltene „angepasste Zahl“ wird mit dem Schwellenwert $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ verglichen. Das heißt, alle Messwerte unter $5,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ ergeben eine „angepasste Zahl“ kleiner $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und sind somit akzeptiert.

Die Unsicherheiten in der Oberflächenbestimmung ergeben sich von selbst aus der Komplexität der Form (z. B. Ketten) und aus der Bestimmung der „Probefläche“. Nur die Oberfläche eines Gegenstandes, die in Kontakt mit der Haut kommt, muss analysiert werden. Die Norm EN 1811 sieht vor, die Gegenstände für eine Woche in eine künstliche Schweiß-Prüflösung zu geben. Anschließend wird die Konzentration an gelöstem Nickel in der Lösung analytisch ermittelt. Die Schwierigkeiten resultieren nicht aus dem Messverfahren, also der Genauigkeit der Bestimmung der Nickel-Ionen in der Lösung. Sondern vielmehr sind für die Korrosionsrate die Bedingungen in der Prüfdurchführung und -anordnung, z. B. die Effektivität der Oberflächenentfettung, Temperaturschwankungen während der Auslagerung, Zusammensetzung (insbesondere Sauerstoffgehalt) des künstlichen Schweißes und die Badbewegung, mit entscheidend. Weitere verfahrenstechnische Einflüsse sind nicht auszuschließen. Sind die Para-



Halbfabrikate und Schmuckfertigteile aus Weißgoldlegierungen von C. Hafner, Pforzheim, die den Anforderungen der EU-Richtlinie 94/27/EG entsprechen.

meter während der Auslagerung nicht konstant oder ist die Präzision in den Einstellungen der Parameter von Labor zu Labor unterschiedlich, dann ergeben sich verschiedene Messwerte. Darüber hinaus bestimmen die Legierung, das kristallographische Gefüge, die Oberfläche und mögliche Materialkombinationen die Korrosionsrate von Nickel. Diese Faktoren hängen wiederum ab von der Verarbeitungs- und Verbindungstechnik der Schmuckherstellung: Gussgefüge zeigen andere Korrosionsraten als das verformte oder rekristallisierte Gefüge eines Halbzeuges, Inhomogenitäten (Seigerungen, Porosität) und Mehrphasigkeit erhöhen die Korrosionsrate, Kombinationen aus unterschiedlichen Materialien, z. B. Lot / Legierung, Stahl / Weißgold, können Kontaktkorrosion bedingen.

In der Konsequenz können Halbzeuge aus nickelhaltigen Legierungen (z. B. Draht, Blech, Rohr), aber auch Gussplättchen oder Granalien den Nickelabgabetest bestehen, aber daraus hergestellter Schmuck nicht. Eigene Untersuchungen bestätigen, dass die Korrosionsrate im engeren Sinne keine legierungsspezifische Eigenschaft ist. Sie hängt auch vom Schmuckstück selbst, der damit verbundenen Verarbeitungs- und Verbindungstechnik sowie von den Parametern der Prüfverordnung und -durchführung ab. In diesem komplexen Umfeld stellt sich die Frage – was ist zu tun? Von Seiten der Bedarfsgegenstandsverordnung können nickelhaltige Legierungen verwendet werden. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass diese Legierungen und im Grunde genommen auch jedes einzelne Schmuckdesign auf die Abgabe von Nickel getestet werden muss.

Weißgoldlegierungen

In den 90er Jahren wurde in Deutschland überwiegend mit Legierungen auf Palladium-Basis gearbeitet. Die Bedeutung der hoch nickelhaltigen Legierungen ging zurück. Der wesentliche Grund lag im aufkommenden Bewusstsein der Nickel-Problematik und damit verbunden in den Anforderungen der Bedarfsgegenstandsverordnung (Kennzeichnungspflicht „Erzeugnis nickelhaltig“). Das europäische Ausland und insbesondere Italien verwendete aber weiterhin hoch nickelhaltige Legierungen. Der starke Preisanstieg des Palladiums seit 1999 bis heute führte in Deutschland auf der einen Seite zum Angebot manganlegierter Weißgolde (Mangan-Basis), frei von Nickel und Palladium, und auf der anderen Seite zur Einführung von nickelreduzierten Legierungen ohne Palladium (nickelreduziert). Mittlerweile sind auch Mischformen erhältlich, die der Preissituation und den Anforderungen der EU-Richtlinie Rechnung tragen. Diese Legierungen sind reduziert im Palladiumgehalt, frei von Nickel und enthalten einige Gewichtsprozent Mangan (Pd/Mn-Basis).

Bei den Weißgoldenen auf Palladium-Basis handelt es sich um universell einsetzbare Legierungen (Tab. 1). Aufgrund des einphasigen Gefüges und der mechanischen Eigenschaften sind sie gut zu verarbeiten. Es besteht keine Oxidationsneigung. Wegen des hohen Schmelzintervalls muss mit hohen Gießtemperaturen gearbeitet werden. Der Schmuckguss an sich erfordert im Vergleich zum Farbgold ein sorgfältigeres Arbeiten. Die Farbe, insbesondere der Legierungen mit Gehalten größer als 10 Gew. % Pd, ist gut bis sehr gut. Es existiert keine Nickel-Problematik. Der Legierungstyp erfüllt an sich alle Ansprüche, mit Ausnahme der Materialkosten. Der sehr hohe Preis für Feinpalladium von in der Spitze über 60,- DM/g lässt den Einsatz der Legierungen im Massensegment fraglich erscheinen.

Die nickelbasierten Weißgolde (Tab. 1) lassen sich ebenfalls gut gießen, die verwendeten Temperaturen sind deutlich niedriger. Tendenziell sollte die Ausschussrate im Vergleich zu den Palladium-Weißgoldenen geringer sein. Aufgrund des mehrphasigen Gefüges sind die Verarbeitungseigenschaften und die Oxidationsbeständigkeit aber deutlich

Tab. 1: Weißgoldlegierungstypen (585/000 und 750/000) und deren Eigenschaftsprofil
(++ sehr gut, + gut, o befriedigend, - schlecht, -- sehr schlecht)

Typ	Gießen	Umformen/ Wärme- behandeln	Löten	Polieren	Fassen	Farbe	Ni-Ab- gabe- test	Preis
Pd-Basis	+	++	++	+ / ++	++	++		--
Ni-Basis	+	o	++	++	+	+	???	++
Ni-reduziert	++	o / +	++	++	+	+	?	++
Pd/Mn-Basis	-	+	o	+	++	+		-
Mn-Basis	-	+	--	o	++	+		++

Legierungen

schlechter. Die Legierungen sind sehr hart und verfestigen sehr schnell, so dass mehrmaliges Zwischenglühen notwendig ist. Für die Wärmebehandlung ist eine ausreichende Kaltverfestigung wichtig. Die Legierungen müssen langsam abkühlen, um Rissbildung zu vermeiden. Insgesamt erfordern die Legierungen eine schonende Wärmebehandlung. Die hohe Oxidationsneigung verlangt bei der Wärmebehandlung und beim Löten ein Abdecken der Oberfläche. Die Materialkosten spielen hier keine Rolle. Inwieweit die hoch nickelhaltigen Legierungen den Korrosionstest bestehen, kann aus unserer Erfahrung noch nicht abschließend beurteilt werden. Die vorliegenden Messergebnisse erfordern weitergehende Untersuchungen. Zurzeit ist von der Verwendung dieser Legierungen jedoch eher abzuraten.

Die nickelreduzierten Legierungen (Tab. 1) verhalten sich ähnlich wie die hoch nickelhaltigen. Wegen des geringeren Nickelgehaltes lassen sie sich noch besser gießen. Die Neigung zur Rissbildung ist geringer und sie verhalten sich beim Umformen und Wärmebehandeln weniger problematisch. Die Frage der Kompatibilität mit der Bedarfsgegenstandsverordnung ist auch hier schwierig zu beantworten. Eigene Untersuchungen zeigen, dass Halbzeuge aus diesen Legierungen ausreichend geringe Nickel-Abgaben zeigen, Schmuckwaren im Einzelfall den Test jedoch nicht bestehen. Hier spielen die Unsicherheiten aus der Oberflächenbestimmung und der individuellen Verarbeitungstechnik bei der Schmuckherstellung eine wesentliche Rolle. Diese Legierungen könnten als „90 % sicher“ beurteilt werden.

Die Legierungstypen mit Mangan (Tab. 1) leiden alle unter der starken Oxidationsneigung. Mangan verschlackt sehr stark beim Gießen. Die Legierungen sind daher wenig geeignet für den Schlegelguss. Schlackereste können in das Gussgefüge mit eingebracht werden und es schädigen. Es ist empfehlenswert, mit Vakuum-Druck-Guss zu arbeiten. Die Schlacke verbleibt hier im Gusstiegel. Auch das Löten ist schwierig, die Legierungen oxidieren und geeignete Flussmittel sind notwendig. Darüber hinaus sind kaum palladium-/nickelfreie Lote erhältlich. Weiße Lote sind überwiegend mit Nickel legiert.

Die Verarbeitungsprobleme werden umso gravierender, je höher der Mangan Gehalt ist. Für die Mangan-Basislegierungen ist aufgrund des sehr niedrigen Schmelzintervalls kein passendes Weißgoldlot erhältlich. Es muss daher mit extraweichem Gelbgoldlot gearbeitet werden. Aufgrund der hohen Oxidationsneigung ist auch Vorsicht bei der Wärmebehandlung geboten. Bei hohen Mangan-Gehalten kann es sogar zu einem Anlaufen während des Poliervorganges aufgrund der Wärmeentwicklung kommen. Für manganhaltige Legierungen ohne Palladium sprechen die Kompatibilität mit der Bedarfsgegenstandsverordnung und der günstige Preis.

Quo vadis

Die aktuelle Situation ist gekennzeichnet durch den hohen Palladium-Preis und die rechtskräftige Nickel-Verordnung. Die Produzenten reagieren darauf unterschiedlich. Im hochpreisigen Segment Schmuck verarbeiten die Hersteller weiterhin überwiegend Legierungen auf Palladium-Basis. Die wesentlichen Gründe liegen vermutlich im geringeren Metallkostenanteil und im Anspruch des Facheinzelhandels und des angesprochenen Kundenklientels, die das Thema „Nickel“ nicht im Zusammenhang mit hochwertigem Schmuck diskutieren möchten. Der „Erlebniseinkauf“ sollte positive Emotionen vermitteln. Das mit Nickel verbundene Gesundheitsrisiko eignet sich dazu nicht. Im Massensegment mit einem höheren Metallkostenanteil werden zunehmend nickelreduzierte Legierungen und Legierungen mit Mangan-Zusätzen verwendet. Die nickelreduzierten Legierungen bzw. daraus hergestellte Schmuckwaren scheinen nicht zu 100 % sicher, d. h. kompatibel mit der Bedarfsgegenstandsverordnung, zu sein. Hier sollte sich der Schmuckhersteller durch eine entsprechende Qualitätssicherung in der Fertigung und Endprüfung für jedes Design einzeln absichern. Mit den entsprechenden Maßnahmen und eventuell Änderungen im Fertigungsablauf würden sie dann eine sichere und kostengünstige Alternative darstellen. Offen ist jedoch, wie sich insbesondere der Großhandel in diesem Bereich verhält. Zurzeit wird aufgrund von Unkenntnis über den Inhalt der neuen Bedarfsgegenstandsverordnung teilweise Nickelfreiheit verlangt. Man kann jedoch davon

ausgehen, dass sich dies in den nächsten Wochen ändert und die neue Bedarfsgegenstandsverordnung zukünftig als Mindeststandard im Großhandel Akzeptanz findet. Die Akzeptanz wird auch verstärkt durch Druck aus dem europäischen Ausland. Weißgoldschmuck aus Italien beispielsweise wird nach wie vor überwiegend mit Nickel legiert sein und nach Herstellerangabe ebenfalls mit der EU-Richtlinie übereinstimmen. Manganbasierte Legierungen ohne oder mit geringen Palladium-Zusätzen sind zwar nickelfrei und bringen einen Kostenvorteil mit sich, zeigen aber deutliche Nachteile in der Verarbeitung. Diese Schwächen resultieren in einer zeitlich aufwändigeren Bearbeitung und in höheren Ausschussraten. Sie wiegen den Vorteil der geringeren Materialkosten teilweise wieder auf. Die Alternativen im Bereich der palladium- und nickelfreien Legierungen sind gering und zurzeit nicht überzeugend. Hier sind weitergehende Legierungsentwicklungen mit dem primären Ziel einer einfacheren Verarbeitung notwendig. Erst dann wird die Akzeptanz für diese Legierungsgruppe steigen.

Für die Zukunft ist auch entscheidend, wie sich der Preis für Palladium weiterentwickelt. Bei anhaltend hohen Preisen und einer steigenden Akzeptanz der Bedarfsgegenstandsverordnung wird die Bedeutung der nickelreduzierten Legierungen zunehmen. Fällt mittelfristig der Palladium-Preis auf ein Niveau von 20,- bis 30,- DM/g oder gar darunter, könnten auch im Massensegment die Palladium-Basislegierungen wieder profitieren. Diese Legierungsgruppe repräsentiert heute nach dem Wegfall der Nickel-Basislegierungen die einzig verfügbare universell einsetzbare Weißgoldle.

Dr. G. Wagner

C. HAFNER GmbH + Co.
Gold- und Silberscheideanstalt
Bleichstraße 13-17
75173 Pforzheim
Tel.: +49 (7231) 920-0
Fax: +49 (7231) 920-207
www.c-hafner.de