

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82103118.4

51 Int. Cl.³: **H 01 H 1/02**

22 Anmeldetag: 13.04.82

30 Priorität: 27.04.81 DE 3116680

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.82 Patentblatt 82/45

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin
und München
Postfach 22 02 61
D-8000 München 22(DE)

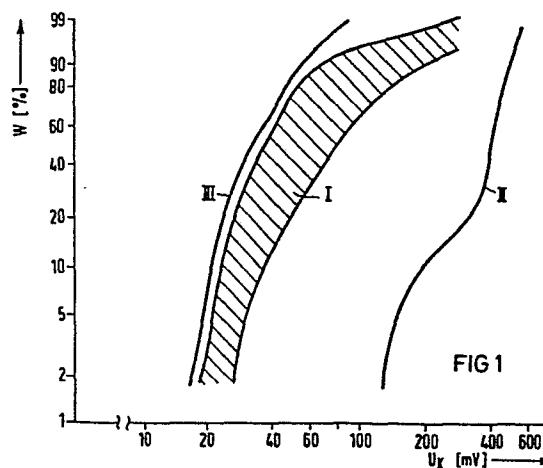
72 Erfinder: **Wilhelm, Manfred, Dr.**
Teutonenstrasse 23
D-8500 Nürnberg(DE)

72 Erfinder: **Rauter, Günther, Dipl.-Ing.**
Amberger Strasse 56a
D-8451 Küssmetersbruck(DE)

72 Erfinder: **Schultz, Ludwig, Dr.**
Hutweide 62
D-8520 Buckenhof(DE)

54 Kontaktwerkstoff aus einer Kupferlegierung.

57 Ein Kontaktwerkstoff für elektrische Kontakte, insbesondere von Niederspannungs- oder Installationsschaltgeräten, besteht aus einer niedriglegierten Kupferlegierung. Kontakte aus solchen Werkstoffen sollen insbesondere niedrigere Kontaktspannungen nach einer Vielzahl von Schaltvorgängen zeigen. Die Erfindung sieht hierzu vor, daß der Legierungspartner des Kupfers mindestens ein Element aus der Gruppe Antimon, Gallium, Germanium ist, wobei der Antimon-Gehalt zwischen 0,01 und 7 Atom-% bzw. der Gallium-Gehalt zwischen 0,5 und 20 Atom-% bzw. der Germanium-Gehalt zwischen 0,5 und 10 Atom-% liegen. Diese Kupferlegierung kann mindestens einen weiteren Legierungspartner enthalten, und zwar eine vorbestimmte Menge eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Cadmium, Chrom, Kobalt, Palladium, Silizium.



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 81 P 7531 E

5 Kontaktwerkstoff aus einer Kupferlegierung und Verfahren
zu seiner Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Kontaktwerkstoff
aus einer niedriglegierten Kupferlegierung, insbesondere
10 für Niederspannungs- und Installationsschaltgeräte. Die
Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung
dieses Kontaktwerkstoffes.

Werkstoffe für elektrische Kontakte müssen zur Ver-
15 hinderung starker Erwärmung elektrisch und thermisch
gut leiten. Ihre mechanischen Eigenschaften wie z.B.
Härte, Festigkeit, elastisches Verhalten sind dem je-
weiligen Anwendungszweck optimal anzupassen. Außerdem
sollte ihre Anfälligkeit gegenüber korrosiven Medien
20 gering sein. Im allgemeinen lassen sich nur auf ver-
hältnismäßig edlen Werkstoffen Anlauf- und Zunder-
schichten und damit hohe Kontaktwiderstände vermeiden.
Darüber hinaus dürfen Kontaktwerkstoffe beim Schalten
weder kleben noch verschweißen, und ihr Abbrand sowie
25 ihre Materialwanderung sollten gering sein.

Diese und noch weitere, an gute Kontaktwerkstoffe zu
stellende Anforderungen werden von Silber, seinen
Legierungen sowie von Verbundwerkstoffen auf Silber-
30 basis dank hervorragender physikalischer und chemischer
Eigenschaften in einem Maße erfüllt, daß diese Mate-
rialien in der Niederspannungstechnik eine breite An-
wendung gefunden haben. Silber ist jedoch ein ver-
hältnismäßig teures Material, so daß man bestrebt ist,
35 es durch andere, kostengünstigere Materialien zu er-

setzen. Hierbei bieten sich Kupfer und seine Legierungen an (vgl. z.B. A. Keil: "Werkstoffe für elektrische Kontakte", Springer-Verlag, Berlin 1960, insbesondere Seiten 122 bis 143, oder D. Stöckel u.a.:

- 5 "Werkstoffe für elektrische Kontakte", Kontakt & Studium Bd. 43, Expert Verlag, 7031 Grafenau 1/Württ., 1980). Die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit des Kupfers, verbunden mit günstigen mechanischen Eigenschaften, tragbaren Kosten und im allgemeinen
10 guter Beschaffungsmöglichkeit werden von keinem anderen Kontaktmaterial erreicht. Wegen seines im Vergleich zum Silber unedleren Charakters, insbesondere seiner Oxidationsfreudigkeit, kann jedoch dieser Werkstoff in reiner Form vielfach nicht zur Fertigung von Kontaktstücken,
15 insbesondere für Niederspannungsschaltgeräte und Installationsschaltgeräte wie z.B. für Schütze, Hilfs- " schütze, Leistungsschalter oder Schutzschalter herangezogen werden. Zwar lassen sich durch Zulegierung bestimmter Elemente die Werkstoffeigenschaften dieser
20 Materialien wie z.B. das Oxidationsverhalten verbessern. Jedoch haben Kontakte aus Kupferlegierungen mit bekannten Legierungspartnern aus kostengünstigen Materialien bereits nach wenigen Schaltungen im allgemeinen einen verhältnismäßig hohen Kontaktwiderstand, so daß
25 sie für Niederspannungsschaltgeräte oder Installationsschaltgeräte meistens nicht geeignet sind.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, einen Kontaktwerkstoff aus einer kostengünstigen Kupferlegierung
30 anzugeben, der einerseits im Vergleich zum reinen Kupfer wesentlich niedrigere Zunderraten zeigt und andererseits gleichzeitig zumindest annähernd ähnliche Kontakteigenschaften hat wie die bekannten, für Kontakte von Niederspannungs- und Installationsschaltgeräten ver-
35 wendeten Silberlegierungen. Insbesondere soll ein verhältnismäßig niedriger Kontaktwiderstand gewähr-

leistet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Legierungspartner des Kupfers mindestens ein

- 5 Element aus der Gruppe Antimon, Gallium, Germanium ist, wobei der Antimon-Gehalt zwischen 0,01 und 7 Atom-% bzw. der Gallium-Gehalt zwischen 0,5 und 20 Atom-% bzw. der Germanium-Gehalt zwischen 0,5 und 10 Atom-% liegen.

10

Die genannten Legierungspartner besitzen eine endliche Löslichkeit in festem Kupfer.

Die mit der Erfindung erreichten Vorteile sind ins-

- 15 besondere darin zu sehen, daß durch das Zulegieren der genannten Stoffe zu dem Kupfer einerseits die Korrosionsbeständigkeit des Kontaktwerkstoffs erhöht wird und andererseits Kontakte mit diesen Legierungs-
materialien in Schaltversuchen einen tolerierbaren
20 Kontaktwiderstand zeigen. Da diese Kontaktwerkstoffe im allgemeinen kostengünstiger als die bekannten Silber-Legierungen sind, können sie somit vorteilhaft als Ersatz für die bekannten Kontaktwerkstoffe auf Silberlegierungsbasis dienen.

25

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des Kontaktwerkstoffs nach der Erfindung kann die Kupferlegierung noch mindestens einen weiteren Legierungspartner enthalten. Dieser kann ein oder mehrere Elemente aus der

- 30 Gruppe Cadmium, Chrom, Kobalt, Palladium, Silizium, sein, wobei der Cadmium-Gehalt zwischen 0,1 und 2 Atom-%, der Chrom-Gehalt zwischen 0,01 und 0,8 Atom-%, der Kobalt-Gehalt zwischen 0,1 und 1,8 Atom-%, der Palladium-Gehalt zwischen 0,1 und 3 Atom-% und
35 der Silizium-Gehalt zwischen 0,5 und 10 Atom-% liegen.

-4- VPA 81 P7531 E

Der Anteil des weiteren Legierungspartners soll dabei höchstens gleich dem Anteil an Antimon oder Gallium oder Germanium sein.

- 5 Zur weiteren Erläuterung der Erfindung und deren in den Unteransprüchen gekennzeichneten Weiterbildungen wird auf die Tabelle und die Diagramme der Zeichnung Bezug genommen, aus denen Eigenschaften von Kontaktwerkstoffen nach der Erfindung zu entnehmen sind.
- 10 Dabei zeigt das Diagramm der Fig. 1 Häufigkeitskurven der Kontaktspannungen einiger binärer Legierungen nach der Erfindung. In dem Diagramm der Fig. 2 sind Kontaktspannungen für spezielle Kupfer-Germanium-Legierungen und in dem Diagramm der Fig. 3 sind
- 15 Häufigkeitskurven der Kontaktspannungen einiger ternärer Legierungen nach der Erfindung wiedergegeben. "

- In der nachfolgenden Tabelle sind Angaben über das Zunder- bzw. Korrosionsverhalten einiger binärer
- 20 Kupferlegierungen nach der Erfindung im Vergleich zu reinem Kupfer zu entnehmen. Die genannten Legierungen können unter Verwendung chemisch reiner Ausgangsmaterialien unter Argon in einem Graphittiegel erschmolzen und bei Temperaturen zwischen 600°C und
- 25 950°C zur Vermeidung von Segregationen getempert werden. Die homogenen Körper aus diesen Legierungen lassen sich nach gebräuchlichen Umformverfahren wie Walzen, Hämmern oder Drahtziehen zu Blechen, Drähten und Kontaktstücken verarbeiten. Entsprechende Bleche
- 30 dienten zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit. Die in der Tabelle in Mikrogramm pro Quadratzentimeter gemessene Gewichtszunahme Δm der einzelnen Materialien ist nach Oxidation an Luft nach einer 24stündigen Wärmebehandlung bei 250°C zu erhalten.

Tabelle

	$\Delta m \text{ [}\mu\text{g / cm}^2\text{]}$
5 Cu	160 - 175
CuSb 1,75	45
CuGa 1,75	32
CuGe 0,2	36
CuGe 6,0	20

10

In der Tabelle sind die Anteile der jeweiligen Legierungszusätze zu dem Kupfer in Atom-% vermerkt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, haben die Legierungen nach der Erfindung eine wesentlich geringere Zunder-

15 neigung als reines Kupfer.

Anhand der Kurven in dem Diagramm der Fig. 1 können Aussagen über den Kontaktwiderstand von Kontaktstücken aus Werkstoffen gemäß der Erfindung gemacht werden.

20 In diesem Diagramm ist auf der Abszisse die Kontaktspannung U_k in Millivolt angegeben, während auf der Ordinate die kumulative Häufigkeit W der an einem Schützkontakt gemessenen Kontaktspannung gemäß der sogenannten Weibull-Statistik aufgetragen ist. Dem

25 Ausführungsbeispiel der Figur ist ein Schütz mit Kontakten zugrundegelegt, die unter einer mittleren Belastung von 45 A bei 110 V Wechselspannung unter ohmscher Last etwa 2000 mal geschaltet wurden.

30 In dem mit I bezeichneten Bereich des Diagramms liegen die Häufigkeitskurven von Kontaktspannungen an Kontakten aus Kupferlegierungen nach der Erfindung, wobei der Legierungsanteil an Antimon bzw. Gallium bzw. Germanium jeweils etwa zwischen 1,75 und 7 Atom-%

35 beträgt. Zum Vergleich ist in der Figur eine mit II

-6- VPA 81 P 7531 E

bezeichnete Kurve eingetragen, welche die Häufigkeit der Kontaktspannungen an reinen Kupferkontakten angibt. Die mit III bezeichnete Häufigkeitskurve ergibt sich für Kontakte aus einem gebräuchlichen Kontaktmaterial auf Silberbasis, hier für Silber-Cadmiumoxid mit einem Cadmiumoxidgehalt von 15 Volumen-%.

Dem Diagramm der Fig. 1 ist zu entnehmen, daß die Kontaktspannungen der Werkstoffe und damit auch die am Kontakt anfallenden Übertemperaturen Kontaktspannungen bzw. Kontakterwärmungen bisher gebräuchlicher Materialien zumindest weitgehend entsprechen. Mit den genannten, verhältnismäßig kostengünstigen Werkstoffen können somit teurere Kontaktwerkstoffe auf Silberbasis ersetzt werden.

In Fig. 2 sind in einem Diagramm Kontaktspannungen angegeben, die an Kontakten aus binären Kupfer-Germanium-Legierungen mit unterschiedlicher Germanium-Konzentration zu messen sind. Dabei sind auf der Abszisse die Germanium-Konzentration in Atom-% und auf der Ordinate die Kontaktspannung U_k in mV für eine Häufigkeit von 50 % aufgetragen. Dem Ausführungsbeispiel der Figur sind Kontaktspannungen an Kontakten bei 45 A und 110 V Wechselspannung unter ohmscher Belastung nach 2000 Schaltungen der Kontakte zugrundegelegt. Wie aus dem Diagramm dieser Figur abzulesen ist, sind insbesondere bei Germanium-Konzentrationen zwischen 3 und 7 Atom-%, vorzugsweise bei etwa 5 Atom-%, die Kontaktspannungen und somit die Kontaktwiderstände besonders niedrig. Diese Tatsache ist insofern überraschend, da der spezifische elektrische Widerstand der Legierungen bei einem Germanium-Gehalt von etwa 5 Atom-% kein Minimum zeigt, sondern einen Wert von

-7- VPA 81 P7531 E

etwa $18 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ annimmt. Dieser Widerstand ist größer als der einer Legierung mit einem unter 5 Atom-% liegenden Germaniumanteil. Hieraus läßt sich ersehen, daß ein niedriger Kontaktwiderstand auch mit Materialien mit verhältnismäßig hohem spezifischen elektrischen Widerstand erreicht wird, wenn nur der Fremdschichtwiderstand niedrig ist (vgl. z.B. die genannten Bücher von A.Keil und D.Stöckel).

- 10 Bei den Ausführungsbeispielen in der Tabelle und den beiden Figuren wurde von Kontaktwerkstoffen ausgegangen, die aus einer binären Kupferlegierung bestehen. Gegebenenfalls können diesen Legierungen noch weitere Elemente hinzugefügt sein, so daß dann
- 15 beispielsweise ternäre oder quaternäre Legierungen gebildet sind. Hiermit läßt sich z.B. das Korrosionsverhalten oder der Kontaktwiderstand gegenüber den binären Legierungen noch weiter verbessern. Als solche zusätzlichen Legierungsbestandteile sind insbesondere
- 20 die folgenden Materialien geeignet:
- Cadmium mit einem Gehalt zwischen 0,1 und 2 Atom-% oder Chrom mit einem Gehalt zwischen 0,01 und 0,8 Atom-% oder Kobalt mit einem Gehalt zwischen 0,1 und 1,8 Atom-% oder Palladium mit einem Gehalt zwischen
- 25 0,1 und 3 Atom-% oder Silizium mit einem Gehalt zwischen 0,5 und 10 Atom-%. Selbstverständlich kann als dritter Legierungsbestandteil auch ein Element aus der Gruppe Antimon, Gallium, Germanium innerhalb der im Zusammenhang mit den binären Legierungen genannte
- 30 Grenzen der Legierungsanteile ausgewählt werden. Der in Atom-% angegebene Anteil der zusätzlichen, dritten und/oder vierten Legierungsbestandteile ist dabei i.a. kleiner oder höchstens gleich dem zweiten Legierungsbestandteil an Antimon oder Gallium oder Germanium.
- 35 Einige Ausführungsbeispiele solcher ternärer, Germanium

enthaltender Legierungen sind den in dem Diagramm der Fig. 3 wiedergegebenen Kurven zugrundegelegt, wobei Meßbedingungen wie bei den Ausführungsbeispielen gemäß dem Diagramm der Fig. 1 gewählt sind. In dem

5 Diagramm der Fig. 3 ist auf der Abszisse die Kontaktspannung U_k in mV angegeben, während auf der Ordinate die kumulative Häufigkeit der zu messenden Kontaktspannungen aufgetragen ist. Als Kontaktmaterialien sind drei spezielle $\text{CuGe}_{3-x}\text{X}_x$ -Legierungen mit x

10 Atom-% als Ausführungsbeispiele ausgewählt, nämlich: $\text{CuGe}_{2,5}\text{Co}_{0,5}$ (Kurve a), $\text{CuGe}_{2,5}\text{Sb}_{0,5}$ (Kurve b) und $\text{CuGe}_{2,9}\text{Cr}_{0,1}$ (Kurve c). Außerdem sind zum Vergleich das binäre CuGe_3 (Kurve d) und ferner ein bekanntes Kontaktmaterial auf Silberbasis, nämlich AgCdO (Kurve

15 e) aufgeführt. Aus dem Verlauf der Kurven a bis c in dem Diagramm ist ersichtlich, daß auch ternäre Kupferlegierungen Kontaktwiderstände aufweisen, die ohne weiteres in der Größenordnung von Kontaktmaterialien auf Silberbasis liegen. Einen besonders geringen

20 Kontaktwiderstand haben die Legierungen mit Kobalt als drittem Partner (Kurve a).

Auch die genannten Zusätze zu den binären Kupfer-Antimon- oder Kupfer-Gallium-Legierungen ergeben

25 ähnliche Kontaktspannungsverhältnisse.

Bei den genannten Ausführungsbeispielen von binären oder ternären Kupferlegierungen als Kontaktwerkstoffen gemäß der Erfindung wurde davon ausgegangen, daß diese

30 Legierungen auf schmelzmetallurgischem Wege hergestellt sind. Es ist jedoch ebenso möglich, diese Legierungen pulvermetallurgisch herzustellen. Danach wird ein Gemisch aus Pulvern der entsprechenden Elemente in dem gewünschten Konzentrationsverhältnis durch Anwendung

35 von Druck und durch eine Wärmebehandlung, beispiels-

-9- VPA 81 P7531 E

weise durch Strangpressen, verdichtet und so homogenisiert, daß durch Feststoffdiffusion die genannten Legierungen gebildet werden.

10 Patentansprüche

3 Figuren

Patentansprüche

1. Kontaktwerkstoff aus einer niedriglegierten Kupfer-
legierung, insbesondere für Niederspannungs- und In-
5 stallationsschaltgeräte, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß der Legierungspartner des
Kupfers mindestens ein Element aus der Gruppe Antimon,
Gallium, Germanium ist, wobei der Antimon-Gehalt zw-
ischen 0,01 und 7 Atom-% bzw. der Gallium-Gehalt zwischen
10 0,5 und 20 Atom-% bzw. der Germanium-Gehalt zwischen
0,5 und 10 Atom-% liegen.

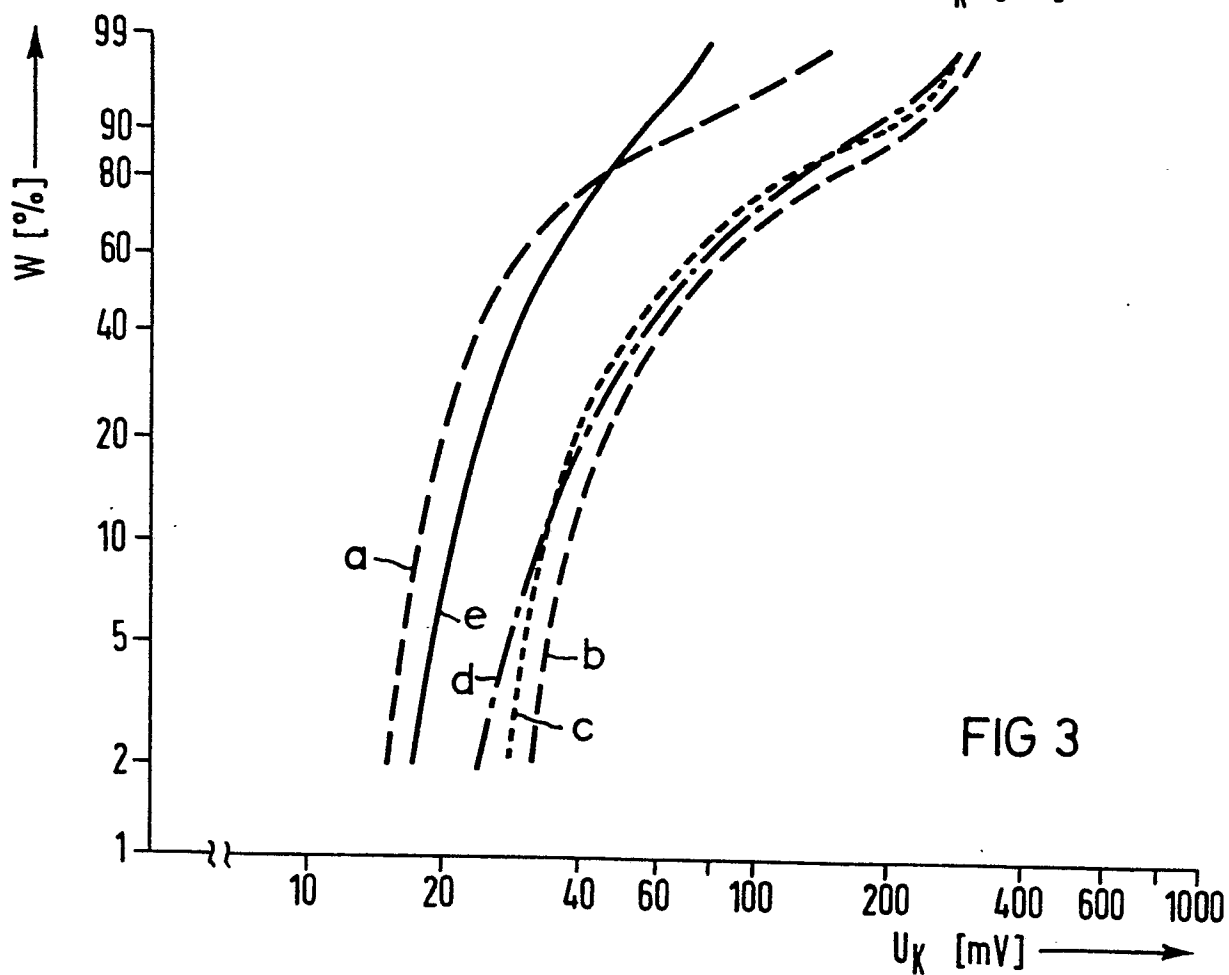
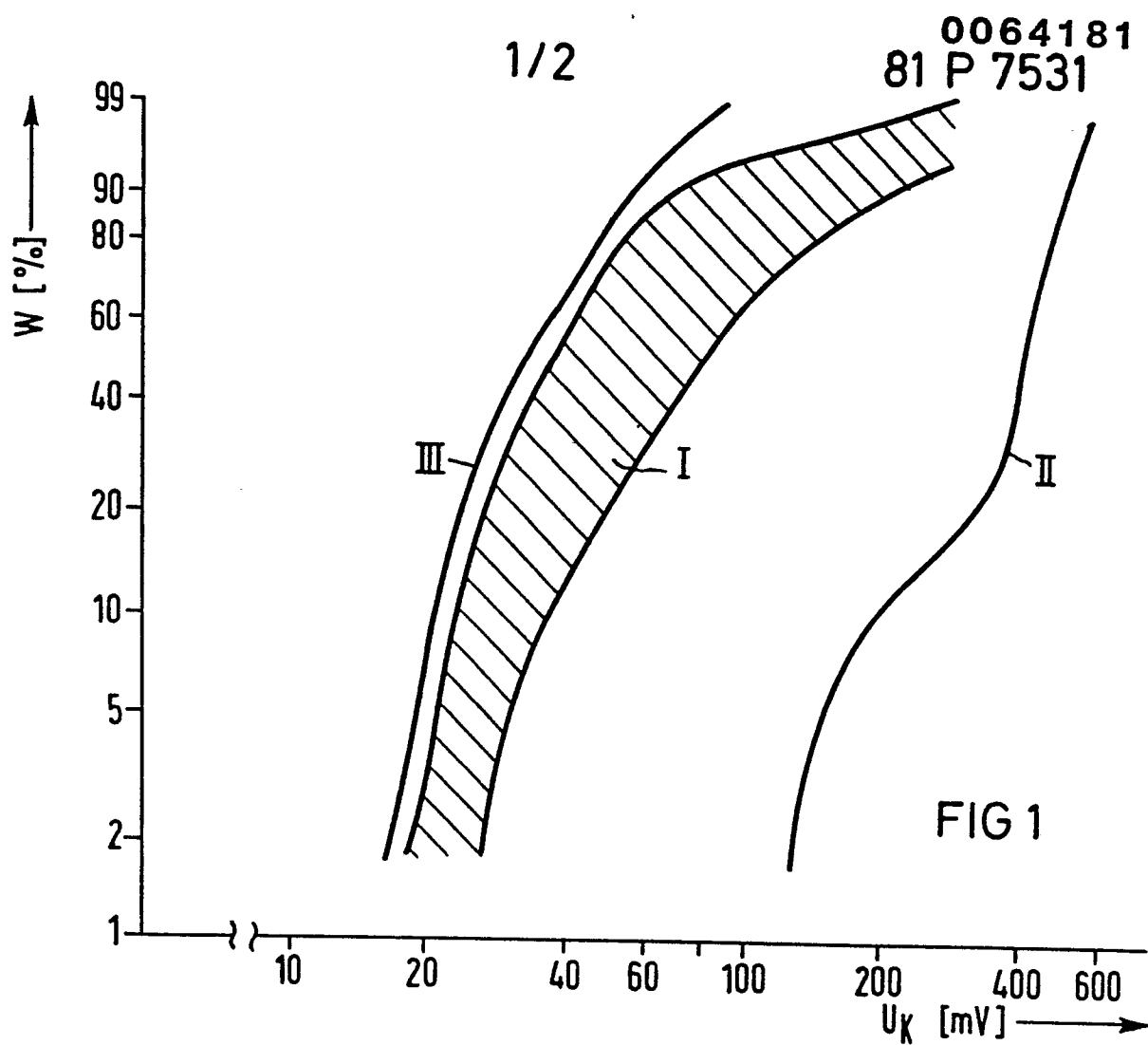
2. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kupferlegie-
15 rung mindestens einen weiteren Legierungspartner
enthält, und zwar ein oder mehrere Elemente aus der " "
Gruppe Cadmium, Chrom, Kobalt, Palladium, Silizium,
wobei der Cadmium-Gehalt zwischen 0,1 und 2 Atom-%
bzw. der Chrom-Gehalt zwischen 0,01 und 0,8 Atom-%
20 bzw. der Kobalt-Gehalt zwischen 0,1 und 1,8 Atom-%
bzw. der Palladium-Gehalt zwischen 0,1 und 3 Atom-%
bzw. der Silizium-Gehalt zwischen 0,5 und 10 Atom-%
liegen und wobei der Anteil des weiteren Legierungs-
partners höchstens gleich dem Anteil an Antimon oder
25 Gallium oder Germanium ist.

3. Kontaktwerkstoff aus einer Kupfer-Germanium-Legie-
rung nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n z e i c h -
n e t durch einen Germanium-Gehalt der Legierung
30 zwischen 3 und 7 Atom-%.

4. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 3, g e k e n n -
z e i c h n e t durch einen Germanium-Gehalt der
Legierung von etwa 5 Atom-%.

-11- VPA 81 P7531 E

5. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 3 oder 4, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der
Anteil des Germaniums teilweise durch Kobalt ersetzt
ist.
- 5
6. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffs
nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Legierung
erschmolzen wird.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Erschmelzung unter
Schutzgasatmosphäre vorgenommen wird.
- 15
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß die erschmolzene
Legierung einer thermischen Nachbehandlung unterzogen
wird.
- 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die erschmolzene Legie-
rung bei Temperaturen zwischen 600°C und 950°C thermisch
nachbehandelt wird.
- 25
10. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffes
nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Kupfer und
der mindestens eine Legierungspartner in Pulverform
zusammengepreßt werden und daß in einer thermischen
30 Behandlung die Legierung durch Feststoffdiffusion ge-
bildet wird.



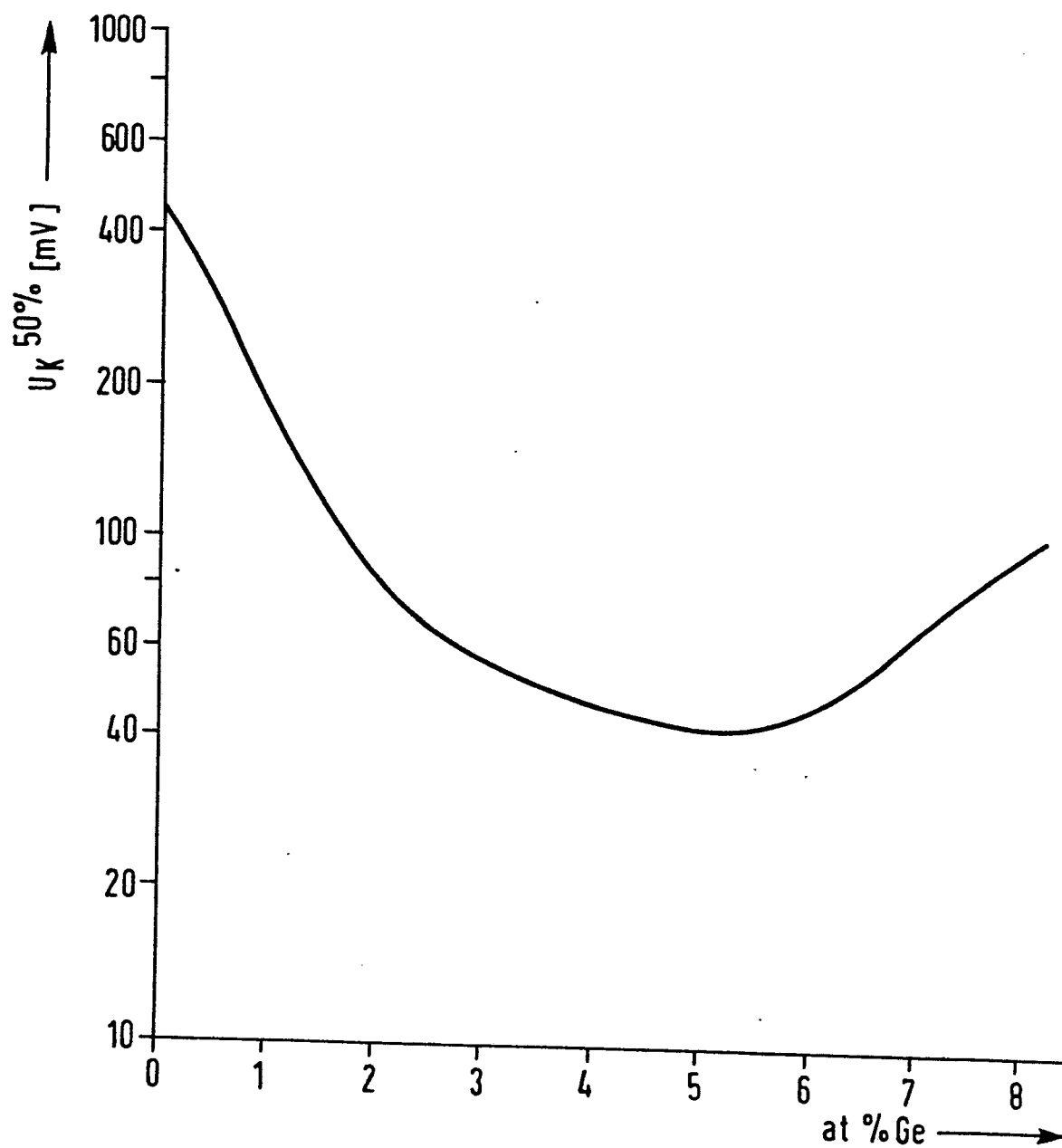


FIG 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0064181

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3118

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 428 904 (NIPPON TELEGRAPH) * Seite 4; Seite 25 * & DE - A - 2 924 238	1,6,7	H 01 H 1/02
A	FR-A-2 294 527 (PLESSEY HANDEL) * Seiten 10-15 *	1,2,7,10	
A	GB-A-1 084 351 (MALLORY) * Seite 2 *	1,6	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, 1977, Seite 262, Nr. 57137a, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 77 30217 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 07-03-1977 * Zusammenfassung *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, 1977, Seite 671, Nr. 149659e, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 77 20288 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 16-02-1977 * Zusammenfassung *	1	H 01 H 1/02 H 01 H 11/00
A	DE-B-1 289 991 (SIEMENS) * Spalten 1,2 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-08-1982	Prüfer JANSSENS DE VROOM P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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			