



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 849 373 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C23C 2/08, C25D 5/50

(21) Anmeldenummer: 97121506.6

(22) Anmeldetag: 06.12.1997

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

(71) Anmelder: Wieland-Werke AG  
89070 Ulm (DE)

(72) Erfinder:  
• Buresch, Isabell, Dipl.-Ing., Dr.rer.nat.  
89257 Illertissen (DE)  
• Sturm, Hermann  
89287 Bellenberg (DE)

(30) Priorität: 19.12.1996 DE 19652987

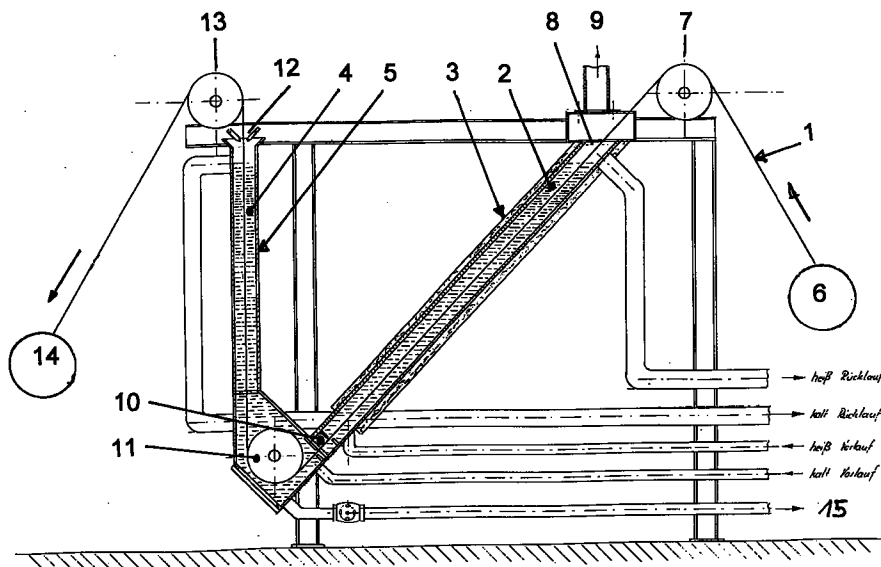
### (54) Bandförmiges Verbundmaterial sowie Verfahren und Vorrichtung zu dessen Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein bandförmiges Verbundmaterial mit einem Grundmaterial aus Metall/-Metall-Legierung und einer Zinn-Beschichtung auf der Oberfläche, wobei zwischen beiden Materialien eine intermetallische Phase (IMP) ausgebildet ist.

Insbesondere zur Erzielung guter Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit des Verbundmaterials bei gleichzeitig oxidfreier Oberfläche sind in einem äußeren

Randabschnitt der Zinn-Beschichtung bis zu einer Dicke D von etwa 2 µm 1 bis 50 At.-%, vorzugsweise 6 bis 30 At.-%, Kohlenstoff (C) eingelagert.

Gleichzeitig werden Verfahren (Ölbehandlung) und Vorrichtung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials angegeben.



EP 0 849 373 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein bandförmiges Verbundmaterial nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Eine gezielte Einstellung der Dicke der intermetallischen Phase (IMP) erfolgt bei feuerverzinnnten Bändern durch nachträgliche Wärmebehandlung in Hauben-, Durchzieh- oder Schwebebandöfen bei Temperaturen zwischen 150 bis 180 °C und Glühzeiten z. B. in Haubenöfen von über 16 h. Bei galvanisch verzinnnten Bändern erfolgt eine zusätzliche Reflowbehandlung mit IR-Strahlung oder Heißluft, um durch Umschmelzen des Zinns eine bessere Lötbarkeit und/oder eine bessere Haftfestigkeit des Zinns auf dem Grundmaterial zu erreichen. In beiden Fällen wird jedoch die Oberfläche leicht oxidiert bzw. nicht vor weiterer Oxidation geschützt, so daß ein dauerhaft niedriger Kontaktwiderstand auch unter mechanischer Belastung nicht gewährleistet ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein bandförmiges Verbundmaterial der genannten Art mit oxidfreier Oberfläche anzugeben, das gute Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß in einem äußeren Randabschnitt der Zinn-Beschichtung bis zu einer Dicke D von etwa 2 µm 1 bis 50 At.-% Kohlenstoff (C), vorzugsweise 6 bis 30 At.-% C, eingelagert sind (At.-% = Atomgewicht-%).

Das Einbauen von Kohlenstoff in die Sn-Schicht führt zur Verbesserung des Reibverhaltens, d. h. bei Steckverbindern zur Verminderung der Steck- und Ziehkraft, zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, insbes. der Beständigkeit gegen Fretting Corrosion und damit Gewährleistung eines konstanten Kontaktübergangswiderstandes während der Lebensdauer von beispielsweise Steckverbindern. Das Öl läßt sich, beispielsweise durch Ultraschallbehandlung in Aceton, nicht entfernen. Die Bindungszustände können verschieden sein. Es liegen jedoch keine oxidischen Bindungsstrukturen der Hauptelemente vor.

Das Grundmaterial besteht vorzugsweise aus Kupfer oder einer Kupfer-Legierung, aus Eisen oder einer Eisen-Legierung, aus Nickel oder einer Nickel-Legierung, aus Zink oder einer Zink-Legierung.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß das verzinnte Grundmaterial bei einer Verweildauer von 1 bis 130 min durch ein heißes Ölbad gezogen wird, welches ein Öl auf Paraffin- und/oder Ester- und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs mit üblichen Additiven, enthält und dessen Temperatur T oberhalb des Schmelzpunkts der jeweiligen Verzinnung liegt. Das heiße Ölbad enthält vorzugsweise ein Paraffinöl oder paraffin-basische Solvent-Raffinate und ist frei von Chlor oder PCB. Die Temperatur liegt oberhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen Verzinnung: bei Rein-Zinn also vorzugsweise 240 °C, bei SnPb 200 °C, bei SnAg0,5Sb1 250 °C. Die Verweildauer beträgt vorzugsweise 2 bis 4 min.

Die intermetallische Phase (IMP) wird je nach Schichtdicke und Temperatur/Zeitbehandlung auf 10 bis 100 % der Gesamtzinnschichtdicke eingestellt. Die Sn-Oberfläche zeigt dann eine hochglänzende Oberfläche, welche korrosionsbeständig, insbes. jedoch reibkorrosionsbeständig ist. Der statische Kontaktwiderstand verändert sich durch die Ölbehandlung nicht. Die Reibkräfte verringern sich dadurch um 20 bis 75 %.

Weiterhin empfiehlt es sich, unmittelbar nach der Ölbehandlung das Verbundmaterial in einem kalten Ölbad auf Paraffin- und/oder Ester- und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs mit üblichen Additiven, bei einer Temperatur von 5 bis 50 °C, insbes. von 10 bis 30 °C, abzuschrecken. Durch dieses Abschrecken wird der C-Gehalt in der Sn-Schicht weiterhin erhöht. Die Verweildauer des Verbundmaterials im kalten Ölbad beträgt vorzugsweise 2 bis 10 min.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieser Erfindungsvariante ist durch die Merkmale der Ansprüche 10 bis 14 gekennzeichnet.

Nach einer weiteren Erfindungsvariante wird Öl auf Paraffin- und/oder Ester- und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs mit üblichen Additiven, direkt nach der Verzinnung des Grundmaterials auf die noch heiße Zinn-Beschichtung aufgesprüht. Das Öl wird hierbei nicht zu fest an die Verzinnung "gebunden", gegenüber der unbehandelten Verzinnung sind jedoch positive Einflüsse, insbes. bezüglich der Reibkorrosion, meßbar.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Die Fig. zeigt schematisch den Verfahrensablauf zur Wärmebehandlung verzinnter Bänder 1 in heißem Öl 2 eines Heißöltraktes 3 mit anschließendem Abschrecken in kaltem Öl 4 eines Kaltöltraktes 5, wobei das Band 1 kalt von einem nicht näher dargestellten Abhaspel 6 über Umlenkrollen 7 und eine Schleuse 8 in das auf 190 bis 270 °C heiße Ölbad 2 eingeführt wird. Die Ölbadtemperatur muß dabei über dem Schmelzpunkt der jeweiligen Verzinnung liegen. Wenn das Band 1 induktiv auf Temperatur gebracht wird und dann in das Ölbad 2 einfährt, besteht die Gefahr der Bildung von Entnetzungen und des "Hundeknocheneffektes".

Eine Rauchabsaugung 9 ist im höchsten Punkt des Heißöltraktes 3 integriert.

Durch eine thermische Schleuse 10 läuft das Band 1 nach Umlenkung durch eine Rolle 11 zum Abschrecken ohne Luftzufuhr in ein gekühltes Ölbad 4 mit einer Temperatur von 5 bis 50 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C. Beim Austauschen aus dem Ölbad 4 wird das überschüssige Öl mit Abblasdüsen 12 oder Abquetschrollen abgestreift und das Band 1 nach Passieren einer Umlenkrolle 13 aufgehaspelt (nicht näher dargestellte Aufhaspel 14). Das heiße Öl 2 wird im Kreislauf mit integriertem Heizbereich gefahren. Das kalte Öl 4 wird im Kreislauf mit integrierter Rückkühleinrichtung gefahren.

Der Ablauf 15 dient nur der Wartung.

#### Zahlenbeispiel:

- 5 Ein CuSn6-Bronzeband der Abmessung 0,63 mm x 80 mm wurde mit Reinzinn feuerverzinkt (Schichtdicke  $\approx 1,8$  mm) und anschließend in einem Bad aus einem handelsüblichen, paraffinbasischem Solvent-Raffinat ölbehandelt (die jeweiligen Behandlungsparameter sind in Spalte I der nachfolgenden Tabelle aufgeführt).

10

15

20

25

I	II		III	IV
Behandlung (A <sup>1.)</sup> = Abschrecken)	Schichtdicke RFA [ $\mu$ m] Coul		C-Gehalt in At.-% 0 $\rightarrow$ 2 $\mu$ m Tiefe	Fretting Corrosion [m $\Omega$ / Zyklen]
	(VS/RS)	(VS/RS)		
Ausgangszustand	1,5/1,7	1,1/1,5	0,7 % $\rightarrow$ 0 %	1000 / 1250
195 °C/1 min	1,5/1,7	0,8/1,3	6 % $\rightarrow$ 0,8 %	1000 / 2080
195 °C/4 min A <sup>1.)</sup>	1,5/1,8	0,8/0,7	1 % $\rightarrow$ 0,6 %	1000 / 1850
250 °C/4 min	1,4/1,8	n.n. <sup>2.)</sup> /0,2	10 % $\rightarrow$ 0,1 %	3,8 / 5000
250 °C/4 min A <sup>1.)</sup>	1,4/1,8	n.n. <sup>2.)</sup> /n.n. <sup>2.)</sup>	25,8 % $\rightarrow$ 0,1 %	2,6 / 5000
	n.n. <sup>2.)</sup> = nicht nachweisbar			

30

35

40

In Spalte II der Tabelle ist jeweils die Schichtdicke auf der Vorderseite (VS) und Rückseite (RS) des Bandes eingetragen. Die mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) gemessene Schichtdicke betrifft dabei die Gesamtdicke der freien Sn-Schicht und der intermetallischen Phase (IMP), während die coulometrisch gemessene Schichtdicke nur die freie Sn-Schicht betrifft. Die Differenz ergibt also die Dicke der IMP.

In Spalte III der Tabelle ist der mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und "secondary-ion-mass-spectroscopy" (sims) gemessene C-Gehalt eingetragen.

In Spalte IV der Tabelle ist die Neigung zu Fretting Corrosion eingetragen, gemessen nach der sogenannten "rider-on-flat"-Methode (Kontaktwiderstand in m $\Omega$  nach n Zyklen bei 1 N Kontaktkraft und 25  $\mu$ m Amplitude). Dabei wird entweder die Anzahl der Zyklen angegeben, nach der ein Kontaktwiderstand von 1000 m $\Omega$  erreicht ist, oder - falls 1000 m $\Omega$  nicht erreicht werden - wird die Messung nach 5000 Zyklen abgebrochen.

Anhand der Tabelle ist festzustellen, daß durch eine Ölbehandlung bei 195 °C gegenüber dem Ausgangszustand zwar eine leichte Verbesserung hinsichtlich der Ausbildung der IMP und der Neigung zu Fretting Corrosion erzielt wird, aber erst durch die erfindungsgemäße Ölbehandlung bei 250 °C wird eine wesentliche Verkürzung der bisher üblichen Zeiten zur Einstellung der IMP erzielt (eine freie Sn-Schicht ist gemäß Spalte II nicht mehr nachweisbar).

Gleichzeitig geht mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Neigung zur Fretting Corrosion beträchtlich zurück.

#### Patentansprüche

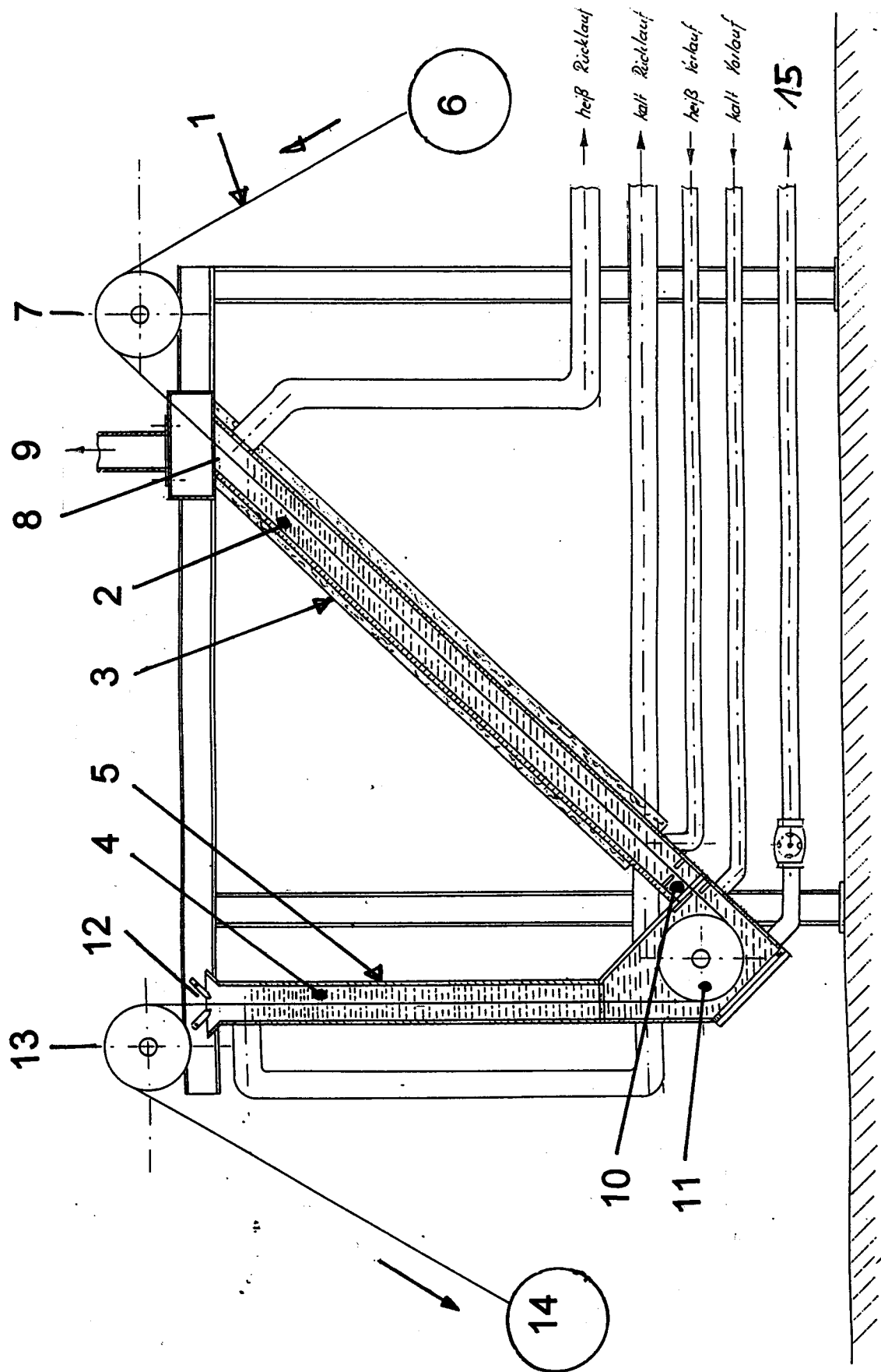
45

50

55

1. Bandförmiges Verbundmaterial mit einem Grundmaterial aus Metall oder einer Metall-Legierung und mit einer galvanisch oder durch Schmelzverzinnen aufgetragenen Oberflächenbeschichtung aus Rein-Zinn oder einer Zinn-Legierung, wobei zwischen beiden Materialien eine intermetallische Phase (IMP) ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß in einem äußeren Randabschnitt der Zinn-Beschichtung bis zu einer Dicke D von etwa 2  $\mu$ m 1 bis 50 At.-% Kohlenstoff (C) eingelagert sind.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 6 bis 30 At.-% C eingelagert sind.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmaterial aus Kupfer oder einer Kupfer-Legierung, aus Eisen oder einer Eisen-Legierung, aus Nickel oder einer Nickel-Legierung, aus Zink oder einer Zink-Legierung besteht.

- 5 4. Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß das verzinn- te Grundmaterial bei einer Verweildauer von 1 bis 130 min durch ein heißes Ölbad gezogen wird,  
welches ein Öl auf Paraffin- und/oder Ester- und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen  
Ursprungs mit üblichen Additiven, enthält und dessen Temperatur T oberhalb des Schmelzpunkts der jeweiligen  
Verzinnung liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer 2 bis 4 min beträgt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verbundmaterial unmittelbar nach der Ölbehandlung in einem kalten Ölbad auf Paraffin- und/oder Ester-  
und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs mit üblichen Additiven, bei einer  
Temperatur von 5 bis 50 °C abgeschreckt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C abgeschreckt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Verweildauer des Verbundmaterials im kalten Ölbad 2 bis 10 min beträgt.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung des Verbundprofils nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet,  
daß Öl auf Paraffin- und/oder Ester- und/oder Fettsäurebasis, sowohl natürlichen als auch synthetischen  
Ursprungs mit üblichen Additiven, direkt nach der Verzinnung des Grundmaterials auf die noch heiße Zinn-  
Beschichtung aufgesprüht wird.
- 25 10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekenn-  
zeichnet,  
daß sie einen Abhaspel (6), einen Heißöltrakt (3), eine thermische Schleuse (10), einen Kaltöltrakt (5) und einen  
Aufhaspel (14) aufweist.
- 30 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,  
daß dem Heißöltrakt (3) eine Schleuse (8) vorgeschaltet ist.
- 35 12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet,  
daß im Kaltöltrakt (5) eine Umlenkrolle (11) angeordnet ist.
13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß für den Heißöltrakt (3) und den Kaltöltrakt (5) jeweils getrennte Kreisläufe vorgesehen sind.
- 40 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß im Kreislauf für den Kaltöltrakt (5) eine Rückkühleinrichtung integriert ist.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 12 1506

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE 24 19 716 A (CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMEN) * Seite T; Ansprüche 1,7 *	1,3	C23C2/08 C25D5/50
A	US 2 274 963 A (EDWARD WILLIAM HOPPER) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	4,6,10	
A	A.D. JONES: "solder coating thin copper wire" IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, Bd. 11, Nr. 7, Dezember 1968, Seite 876 XP002060662 * Seite 876 *	4	
A	GB M02423 A (BERNHARD LOWY) & GB-A-02423 A.D. 1912		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 114 (C-225), 26.Mai 1984 & JP 59 028590 A (SHIN NIPPON SEITETSU KK), 15.Februar 1984, * Zusammenfassung *		
A	BE 569 612 A (MAX SCHLOTTER)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C C25D
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	30.März 1998	Elsen, D	
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)