



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 288 321 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.03.2003 Patentblatt 2003/10

(51) Int Cl.7: **C22C 9/00, H01R 13/03**

(21) Anmeldenummer: **02017970.1**

(22) Anmeldetag: **10.08.2002**

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

(30) Priorität: **21.08.2001 DE 10139953**

(71) Anmelder: **STOLBERGER METALLWERKE GMBH
& CO. KG
D-52222 Stolberg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Adler, Udo
52249 Eschweiler (DE)**
• **Gebhard, Jürgen, Dr.
49086 Osnabrück (DE)**
• **Klenen, Heinrich
49143 Bissendorf (DE)**
• **Helmenkamp, Thomas
49084 Osnabrück (DE)**
• **Leffers, Robert
41236 Mönchengladbach (DE)**

(54) **Werkstoff für ein Metallband**

(57) Der Werkstoff für ein Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen weist - in Gewichtsprozenten ausgedrückt - folgende Zusammensetzung auf:

Rest Kupfer einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

Nickel (Ni)	0,5 - 3,5 %
Silizium (Si)	0,08-1,0%
Zinn (Sn)	0,1-1,0%
Zink (Zn)	0,1-1,0%
Zirkonium (Zr)	0,005 - 0,2 %
Silber (Ag)	0,02 - 0,5 %,

EP 1 288 321 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Werkstoff für ein Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen.

[0002] Steckkontaktverbindungen sind in elektrotechnischen Anwendungen weit verbreitet. Man versteht hierunter grundsätzlich eine mechanische Anordnung aus Stecker und Steckerhülse zum Öffnen und Schließen einer elektrisch leitenden Verbindung. Steckkontaktverbindungen kommen in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen zum Einsatz, beispielsweise in der Kraftfahrzeugelektrik, der Nachrichtentechnik oder der Industrieanlagenelektronik.

[0003] Ein übliches Fertigungsverfahren derartiger Steckkontaktelemente ist, Rohlinge aus einem Kupfer- bzw. einem Kupferlegierungsband auszustanzten und diese zum Steckkontaktelement weiter zu verarbeiten. Kupfer hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Zum Schutz gegen Korrosion und Verschleiß sowie zur Erhöhung der Oberflächenhärte werden die Kupfer- bzw. Kupferlegierungsblätter vorab verzinnt. Zinn eignet sich wegen seiner guten Korrosionsbeständigkeit besonders als Überzugsmaterial für Kupfer. Zum technischen Standard zählt der Auftrag der Beschichtung im Schmelztauchverfahren.

[0004] In diesem Zusammenhang sind unterschiedlichste Zinnlegierungen zur Oberflächenbeschichtung des Basiswerkstoffs bekannt, insbesondere auch Zinn-Silber-Legierungen, da diese zu den sehr guten Kontaktwerkstoffen zählen.

[0005] Durch die europäische Patentschrift 0 443 291 B1 ist es bekannt, bei einem elektrischen Steckverbinderpaar den Basiswerkstoff eines Steckerelements mit Reinzinn oder einer Zinn-Blei-Legierung zu beschichten, während das andere Steckerelement eine auf schmelzflüssigem Wege aufgebrachte härtere Oberflächenbeschichtung aus einer Legierung aufweist, die bis zu 10 Gew.-% Silber enthält. Neben Silber werden noch eine Reihe weiterer Legierungsmetalle vorgeschlagen. Dieser Ansatz ist richtungsweisend für die Herstellung qualitativ hochwertiger Steckverbinder mit gleichbleibend niedrigem Kontaktwiderstand und möglichst geringen Steck- und Ziehkräften.

[0006] Die DE 36 28 783 C2 offenbart ein elektrisches Verbindungsstück aus einer Kupferlegierung, die 0,3 bis 2 Gew.-% Magnesium sowie 0,001 bis 0,1 Gew.-% Phosphor aufweist. Die elektrischen Verbindungsstücke zeichnen sich durch ihre Festigkeit, ihre elektrische Leitfähigkeit und Spannungsrelaxationseigenschaften bei erhöhten Temperaturen aus. Sie zeigen befriedigende Gebrauchseigenschaften, selbst wenn sie in kompakter Größe und komplizierter Form hergestellt sind.

[0007] Zum Stand der Technik zählt durch die DE 43 38 769 A1 auch eine Kupferlegierung zur Herstellung von elektrischen Steckverbindern mit einer Zusammensetzung von im wesentlichen 0,5 bis 3 Gew.-% Nickel, 0,1 bis 0,9-% Zinn, 0,08 bis 0,8 Gew.-% Silizium, 0,1 bis

3 Gew.-% Zink, 0,007 bis 0,25 Gew.-% Eisen, 0,001 bis 0,2 Gew.-% Phosphor sowie 0,001 bis 0,2 % Magnesium mit dem Hauptbestandteil Kupfer als Rest einschließlich der unvermeidbaren Verunreinigungen.

[0008] Die bekannten Metallbänder bzw. die Steckverbinder hieraus haben sich in der Praxis bewährt. Jedoch steigen zunehmend die technischen und qualitativen Anforderungen der Kontaktbauteile hinsichtlich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Dies gilt insbesondere beim Einsatz der Kontaktbauteile unter schwierigen oder aggressiven Umgebungsbedingungen, beispielsweise für Steckverbinder in der Kraftfahrzeugelektrik und hier vor allem in der Motorelektronik. Unter solch schwierigen Einsatzbedingungen können Anforderungen vor allem hinsichtlich Temperaturbeständigkeit, Relaxationsbeständigkeit, Korrosionsfestigkeit und Haftfestigkeit der Beschichtung auftreten, bei denen die bekannten Kontaktbauteile an ihre Grenzen stoßen. Es kann dann zum Abblättern (Peeling) der Oberflächenbeschichtung kommen.

[0009] Der Erfindung liegt - ausgehend vom Stand der Technik - die Aufgabe zugrunde, in ökonomisch vorteilhafter Weise einen Werkstoff für ein Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen zu schaffen, welcher gute elektrische und mechanische Eigenschaften mit einer Verbesserung der Haftung zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung vereinigt.

[0010] Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0011] Danach besteht der Werkstoff aus einer Kupferlegierung mit Nickelanteilen zwischen 0,5 und 3,5 Gew.-%, Siliziumanteilen von 0,08 bis 1,0 Gew.-%, Zinnanteilen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Zinkanteilen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Zirkoniumanteilen zwischen 0,005 bis 0,2 Gew.-% und Silberanteilen zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-%.

[0012] Durch den Zinnanteil im Werkstoff sinkt an sich dessen Leitfähigkeit, jedoch steigt hierdurch die Festigkeit und Zähigkeit. Die Abnahme der Leitfähigkeit wird durch die Zulegierung von Silber kompensiert. Der Hauptzweck des Silberanteils besteht darin, als Matrixkomponente unter Temperatureinfluß an Diffusionsvorgängen mit dem Beschichtungswerkstoff eines Metallbands teilzunehmen und die zu erwartende diffusionsgesteuerte Phasenbildung intermetallischer Verbindungen zu beeinflussen. Der Silberanteil liegt daher zwischen 0,02 Gew.-% und 0,5 Gew.-%. Zirkonium mit einem Anteil zwischen 0,005 und 0,2 Gew.-% steigert die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit und verbessert die Warmformbarkeit.

[0013] Bevorzugt enthält der Werkstoff einen Silbergehalt von weniger als 0,15 Gew.-% (Patentanspruch 2).

[0014] Ein Mangananteil von weniger als 0,5 Gew.-% fördert die Temperaturbeständigkeit (Patentanspruch 3).

[0015] Magnesium mit einem Anteil von kleiner 0,2 Gew.-% (Patentanspruch 4) verbessert die Festigkeit

und die Spannungsrelaxationseigenschaft bei erhöhter Temperatur der Legierung bei nur geringfügiger Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit, die auf dem Hauptbestandteil Kupfer beruht. Magnesium löst sich in der Kupfermatrix.

[0016] Wird Indium gemäß Patentanspruch 5 hinzugefügt, und zwar zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, wird zwar der Schmelzpunkt erniedrigt, jedoch insgesamt die Beständigkeit gegen äußere Bedingungen verbessert. Zusätzlich werden die Lötseigenschaften positiv beeinflusst.

[0017] Wenn entsprechend Patentanspruch 6 Zinn und Zink in einem Verhältnis von etwa 1:1 im Werkstoff enthalten sind, wird der Leitfähigkeitsverlust verringert und die Beschichtbarkeit erhöht. Ferner wird eine maximale Härtesteigerung bei guter Dehnung im ausgehärteten Zustand erzielt.

[0018] Das in Patentanspruch 7 angegebene Verhältnis Zinn zu Silber von etwa 1:4 führt zu Vorteilen bei dem Recycling von mit Zinn beschichteten Metallbändern.

[0019] Des Weiteren ist es von Vorteil, wenn das Verhältnis Silber zu Zink größer 0,1 ist (Patentanspruch 8).

[0020] Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft wird entsprechend Patentanspruch 9 erzielt, wenn das Verhältnis Magnesium und Zirkonium größer 0,01 Zinn bemessen ist.

[0021] Das Peelingverhalten des Werkstoffs wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 10 deutlich verbessert, wenn das Verhältnis (Nickel + Silizium) zu (Zinn + Zink + Silber + Magnesium) größer 1,5, jedoch kleiner 4 bemessen ist.

[0022] Das Metallband unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Werkstoffs gemäß Patentanspruch 11 zeichnet sich zunächst durch seine guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften aus, insbesondere durch seine gute Leitfähigkeit und Relaxationsbeständigkeit bei guter Umformbarkeit sowie Ablösebeständigkeit der Beschichtung. Ein stabiler Kontaktübergangswiderstand ist sichergestellt. Das Metallband weist eine hohe Temperaturbeständigkeit mit niedrigem Übergangswiderstand auf. Es ist abrieb- und durchriebfest bei höherer Härte, dennoch ist es gut verformbar und gut lötbar. Die Steck- und Ziehkräfte sind niedrig bei verbesserter Reibkorrosionsbeständigkeit.

[0023] Darüber hinaus ist das Metallband ökonomisch vorteilhaft, da bei dessen Herstellung Kupferschrott mit Zinnanteilen eingesetzt werden kann. Im Stoffkreislauf wird eine ausgeglichene Zinnbilanz erreicht. Hierdurch kann eine gleichbleibende Qualität der unter Schrotteinsatz hergestellten Metallbänder sichergestellt werden. Durch eine Abstimmung des Einsatzes von blankem Schrott (CuNiSi-Werkstoff), verzinntem Schrott und Neumetall (Kupfer) kann je nach Stärke der Zinnaufgabe des verzinnten Schrotts ein Basiswerkstoff als Gießprodukt gewonnen werden mit einem Zinngehalt von 0,02 bis 1 Gew.-%. Verfahrensvorteilhaft sind Gießprodukte mit einem Zinngehalt zwischen 0,25 und 0,5 Gew.-%.

[0024] Die intermetallische Phase zwischen dem Basiswerkstoff und der Beschichtung ist feinkörnig und gleichmäßig. Hieraus resultieren eine gute Umformbarkeit, insbesondere Biegebarkeit, höhere Scherfestigkeiten und geringe Elastizitätsmodule sowie eine hohe Kriechbeständigkeit des Metallbands.

[0025] Die Legierungsbestandteile Zink und Silber beeinflussen das Diffusionsverhalten in der intermetallischen Phase zwischen dem Basiswerkstoff und der gemäß Patentanspruch 12 vorgenommenen Beschichtung aus Zinn-Silber. Die zwangsläufig durch Diffusion von Kupfer in die Zinnschicht entstehenden Kupfer-Zinn-Phasen werden in ihrer Ausprägung über Temperatur und Zeit im Sinne einer Verlangsamung und Behinderung der Bildung speziell der sogenannten Epsilon-Phase beeinflusst. Hierdurch wird eine wesentlich bessere Festigkeit zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung gewährleistet. Damit werden Ablöseerscheinungen, insbesondere das Abblättern (Peeling) der Beschichtung auch bei ungünstigen und schwierigen Einsatzbedingungen des Metallbands bzw. der hieraus hergestellten Steckverbinder zu größeren Temperaturen und längeren Zeiten verschoben.

[0026] Wesentliche Ursache für ein mögliches alterungsbedingtes Versagen der Beschichtung gerade bei Temperaturen über 150°C ist eine überproportional schnelle Umwandlung der sogenannten η -Phase (Cu_6Sn_5) in die ϵ -Phase (Cu_3Sn) hinein bei der Ausbildung, ausgehend von der Phasengrenze zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung aufgrund hoher Diffusionsgeschwindigkeiten. Die Erfindung macht sich nunmehr die Erkenntnis zu eigen, daß das Vorhandensein der ϵ -Phase allein nicht notwendigerweise zu Ablösevorgängen an der Grenze zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung führt, auch nicht bei einem durch den Umformvorgang hervorgerufenen Spannungszustand eines Steckverbinders. Wird die Ausprägung der ϵ -Phase unterbunden oder behindert, wirkt sich dies positiv auf die intermetallische Phase und Langzeitbeständigkeit der Beschichtung aus.

[0027] Zink und Silber sowie das im Werkstoff vorliegende Nickel sind in ihren erfindungsgemäß vorgesehenen Anteilen geeignet, beim Diffusionsvorgang und ihrer Teilnahme an der Bildung der intermetallischen Phase speziell durch Anreicherung in der Phasengrenze die schnelle Umwandlung von der η -Phase zur ϵ -Phase zu unterdrücken bzw. wesentlich zu verlangsamen mit dem Erfolg eines homogenen hochhaftenden Verbunds zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung.

Patentansprüche

1. Werkstoff für ein Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, welcher - in Gewichtsprozenten ausgedrückt - folgende Zusammensetzung aufweist:

Nickel (Ni)	0,5 - 3,5 %
Silizium (Si)	0,08-1,0 %
Zinn (Sn)	0,1 - 1,0%
Zink(Zn)	0,1-1,0%
Zirkonium (Zr)	0,005 - 0,2 %
Silber (Ag)	0,02 - 0,5 %,

5

Rest Kupfer einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. 10

2. Werkstoff nach Patentanspruch 1, welcher Silber (Ag) mit einem Anteil kleiner als 0,15 % enthält. 15
3. Werkstoff nach Patentanspruch 1 oder 2, welcher Mangan (Mn) mit einem Anteil kleiner als 0,5 % enthält.
4. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, welcher Magnesium (Mg) mit einem Anteil kleiner als 0,2 % enthält. 20
5. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, welcher Indium (In) mit einem Anteil von 0,1 bis 5 % enthält. 25
6. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, in welchem Zinn und Zink in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 enthalten sind. 30
7. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, in welchem Zinn und Silber in einem Verhältnis von etwa 1 : 4 enthalten sind. 35
8. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 7 mit einem Verhältnis Ag größer 0,1 Zn.
9. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 4 bis 8 mit einem Verhältnis (Mg + Zr) größer 0,01 Sn. 40
10. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 4 bis 9, bei welchem das Verhältnis (Ni + Si) zu (Sn + Zn + Ag + Mg) größer 1,5, jedoch kleiner 4 bemessen ist. 45
11. Verwendung eines Werkstoffs gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 10 für ein beschichtetes, elektrisch leitfähiges Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, insbesondere Teilen von in höheren Temperaturbereichen des Kraftfahrzeugbaus (Motorraum) einsetzbaren Steckverbindern. 50
12. Verwendung eines Werkstoffs nach Patentanspruch 11, für ein mit einer Zinn-Silber-Legierung beschichtetes Metallband. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 7970

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P,X	EP 1 158 618 A (STOLBERGER METALLWERKE GMBH) 28. November 2001 (2001-11-28) * Anspruch 1 *	1-4,6-12	C22C9/00 H01R13/03
P,X	EP 1 157 820 A (STOLBERGER METALLWERKE GMBH) 28. November 2001 (2001-11-28) * Ansprüche 5-7 *	1-4,6-12	
A,D	DE 43 38 769 A (MITSUBISHI SHINDO KK) 19. Mai 1994 (1994-05-19) * das ganze Dokument *	1-12	
A	EP 1 024 212 A (YAZAKI CORP ; DOWA MINING CO (JP)) 2. August 2000 (2000-08-02) * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C22C H01R
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 27. November 2002	Prüfer Swiatek, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	
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			

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 7970

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1158618 A	28-11-2001	DE 10025106 A1	22-11-2001
		CN 1325156 A	05-12-2001
		EP 1158618 A2	28-11-2001
		JP 2002025334 A	25-01-2002
		US 2001055697 A1	27-12-2001
EP 1157820 A	28-11-2001	DE 10025107 A1	22-11-2001
		CN 1325155 A	05-12-2001
		EP 1157820 A1	28-11-2001
		JP 2002020825 A	23-01-2002
		US 2002096662 A1	25-07-2002
DE 4338769 A	19-05-1994	JP 2780584 B2	30-07-1998
		JP 6145847 A	27-05-1994
		DE 4338769 A1	19-05-1994
		US 5508001 A	16-04-1996
EP 1024212 A	02-08-2000	JP 2000212720 A	02-08-2000
		EP 1024212 A2	02-08-2000
		US 6336979 B1	08-01-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82