

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 288 321 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2005 Patentblatt 2005/23

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

(21) Anmeldenummer: **02017970.1**

(22) Anmeldetag: **10.08.2002**

(54) **Werkstoff für ein Metallband**

Material for a metal strip

Matériau pour une bande métallique

(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**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.03.2003 Patentblatt 2003/10

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal
Aktiengesellschaft
49074 Osnabrück (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)**

(74) Vertreter: **Pietrzykowski, Anja
Klosterstrasse 29
49074 Osnabrück (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 024 212 EP-A- 1 157 820
EP-A- 1 158 618 DE-A- 4 338 769

EP 1 288 321 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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. Kupferlegierungsbänder 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] Im Umfang der EP 1 158 618 A2 zählt ein elektrisch leitfähiges Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, insbesondere von Steckverbindern, mit einem Basiswerkstoff aus einer Kupferlegierung zum Stand der Technik. Der Basis-Werkstoff weist eine schmelztechnisch aufgebrachte metallische Beschichtung aus einer Zinn-Silber-Legierung auf, wobei zwischen dem Basiswerkstoff und der Beschichtung eine intermetallische Phase ausgebildet ist. Der Basiswerkstoff - in Gew.-% ausgedrückt - besteht aus Nickel (Ni) 1,0 % bis 4,0 %, Silizium (Si) 0,08 % bis 1,0 %, Zinn (Sn) 0,02 % bis 1,0 %, Zink (Zn) 0,01 % bis 2,0 %, Zirkonium (Zr) 0,005 % bis 0,2 %, Silber (Ag) 0,02 % bis 0,5 %, Rest Kupfer einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Die Beschichtung besteht aus einer Zinn-Silber-Legierung mit einem Silberanteil zwischen 1 Gew.% und 3,8 Gew.-%.

[0009] Auch durch die EP 1 157 820 A1 zählt ein elektrisch leitfähiges Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, insbesondere von Steckverbindern, mit einem Basiswerkstoff aus Kupfer bzw. einer Kupferlegierung zum Stand der Technik. Der Basiswerkstoff weist eine schmelztechnisch aufgebrachte metallische Beschichtung aus einer Zinn-Silber-Legierung auf, wobei zwischen dem Basiswerkstoff und der Beschichtung eine intermetallische Phase ausgebildet ist. Die Beschichtung besteht aus einer Zinn-Silber-Legierung mit einem Silberanteil zwischen 1 Gew.-% und 3,8 Gew.-%.

[0010] 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 Grenze stoßen. Es kann dann zum Abblättern (Peeling) der Oberflächenbeschichtung kommen.

[0011] 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.

[0012] Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0013] 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.-%, Silberanteilen zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und Indiumanteilen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

[0014] 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.-%. Das Zirkonium mit einem Anteil zwischen 0,005 und 0,2 Gew.-% steigert die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit und verbessert die Warmformbarkeit. Indium zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% erniedrigt zwar den Schmelzpunkt, verbessert jedoch insgesamt die Beständigkeit gegen äußere Bedingungen. Zusätzlich werden die Lötseigenschaften positiv beeinflusst. Bevorzugt enthält der Werkstoff einen Silbergehalt von weniger als 0,15 Gew.-% (Patentanspruch 2).

[0015] Ein Mangananteil von weniger als 0,5 Gew.-% fördert die Temperaturbeständigkeit (Patentanspruch 3).

[0016] 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.

[0017] Wenn entsprechend Patentanspruch 5 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 6 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 7).

[0020] Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft wird entsprechend Patentanspruch 8 erzielt, wenn das Verhältnis Magnesium und Zirkonium größer 0,1 Zinn bemessen ist.

[0021] Das Peelingverhalten des Werkstoffs wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 9 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 10 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 11 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 Diffusi-

onsgeschwindigkeiten. Die Erfindung macht sich nunmehr die Erkenntnis zu eigen, dass das Vorhandensein der ϵ -Phase allein nicht notwendigerweise zu Ablösvorgängen 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 %
Indium (In)	0.1 - 5 %

wahlweise Mangan weniger als 0,5% und Magnesium weniger als 0,2% Rest Kupfer einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

2. Werkstoff nach Patentanspruch 1, welcher Silber (Ag) mit einem Anteil kleiner 0,15 % enthält.
3. Werkstoff nach Patentanspruch 1 oder 2, welcher Mangan (Mn) mit einem Anteil kleiner 0,5 % enthält.
4. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, welcher Magnesium (Mg) mit einem Anteil kleiner 0,2 % enthält.
5. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, in welchem Zinn und Zink in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 enthalten sind.
6. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, in welchem Zinn und Silber in einem Verhältnis von etwa 1 : 4 enthalten sind.

7. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 1 bis 6 mit einem Verhältnis Ag größer 0,1 Zn.
8. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 4 bis 7 mit einem Verhältnis (Mg + Zr) größer 0,1 Sn.
9. Werkstoff nach einem der Patentansprüche 4 bis 8, bei welchem das Verhältnis (Ni + Si) zu (Sn + Zn + Ag + Mg) größer 1,5, jedoch kleiner 4 bemessen ist.
10. Verwendung eines Werkstoffs gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9 für ein beschichtetes, elektrisch leitfähiges Metallband zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, insbesondere Teilen von in höheren Temperaturbereichen des Kraftfahrzeugbaus (Motorraum) einsetzbaren Steckverbindern.
11. Verwendung eines Werkstoffs nach Patentanspruch 10, für ein mit einer Zinn-Silber-Legierung beschichtetes Metallband.

Claims

1. Material for a metal strip for manufacturing electric contact components, which - expressed in percent by weight - has the following composition:

Nickel (Ni)	0.5 to 3.5 %
Silicon (Si)	0.08 to 1.0 %
Tin (Sn)	0.1 to 1.0 %
Zinc (Zn)	0.1 to 1.0 %
Zirconium (Zr)	0.005 to 0.2 %
Silver (Ag)	0.02 to 0.5 %
Indium (In)	0.1 to 5 %

optionally manganese less than 0.5 % and magnesium less than 0.2 %, remainder copper including impurities caused by smelting.

2. Material according to claim 1, containing silver (Ag) in a proportion of less than 0.15%.
3. Material according to claim 1 or 2, containing manganese (Mn) in a proportion of less than 0.5 %.
4. Material according to any one of claims 1 to 3, containing magnesium (Mg) in a proportion of less than 0.2 %.
5. Material according to any one of claims 1 to 4, in which tin and zinc are contained in a ratio of about 1:1.
6. Material according to any one of claims 1 to 5, in which tin and silver are contained in a ratio of about

1:4.

7. Material according to any one of claims 1 to 6, having a ratio Ag to Zn greater than 0.1.

8. Material according to any one of claims 4 to 7, having a ratio (Mg + Zr) to Sn greater than 0.1.

9. Material according to any one of claims 4 to 8, in which the ratio (Ni + Si) to (Sn + Zn + Ag + Mg) is greater than 1.5, but less than 4.

10. Use of a material according to any one of claims 1 to 9 for a coated, electrically conductive metal strip for manufacturing electric contact components, in particular parts of plug connectors which can be used in relatively high temperature areas of motor vehicle construction (engine compartment).

11. Use of a material according to claim 10, for a metal strip coated with a tinsilver alloy.

6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, contenant de l'étain et de l'argent dans un rapport d'environ 1:4.

5 7. Matériau selon l'une des revendications 1 à 6, avec un rapport Ag / Zn supérieur à 0,1.

8. Matériau selon l'une des revendications 4 à 7, avec un rapport (Mg + Zr) / Sn supérieur à 0,1.

10 9. Matériau selon l'une des revendications 4 à 8, dans lequel le rapport (Ni + Si) / (Sn + Zn + Ag + Mg) est supérieur à 1,5 mais inférieur à 4.

15 10. Utilisation d'un matériau conforme à l'une des revendications 1 à 9 pour une bande métallique conductrice d'électricité revêtue destinée à la fabrication d'éléments de contact électriques, notamment de parties de connecteurs pouvant être utilisés dans des zones de températures relativement élevées dans la construction automobile (compartiment moteur).

Revendications

1. Matériau pour une bande métallique destinée à la fabrication d'éléments de contact électriques, et présentant la composition suivante (exprimée en pourcentages en poids) :

Nickel (Ni)	0,5 - 3,5 %
Silicium (Si)	0,08 - 1,0 %
Etain (Sn)	0,1 - 1,0 %
Zinc (Zn)	0,1 - 1,0 %
Zirconium (Zr)	0,005 - 0,2 %
Argent (Ag)	0,02 - 0,5 %
Indium (In)	0,1 - 5 %

facultativement du manganèse en quantité inférieure à 0,5 % et du magnésium en quantité inférieure à 0,2 %, le reste étant du cuivre y compris les impuretés dues à la fusion.

2. Matériau selon la revendication 1, contenant de l'argent (Ag) dans une proportion inférieure à 0,15 %.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, contenant du manganèse (Mn) dans une proportion inférieure à 0,5 %.

4. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, contenant du magnésium (Mg) dans une proportion inférieure à 0,2 %.

5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, contenant de l'étain et du zinc dans un rapport d'environ 1:1.

11. Utilisation d'un matériau selon la revendication 10, pour une bande métallique revêtue d'un alliage étain-argent.

25

30

35

40

45

50

55