

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 820583 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 820583

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.02.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.02.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.10.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.04.1981 DE P_31_16_680.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Siemens Aktiengesellschaft, Berlin/München, Wittelsbacherplatz 2, 8000 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Wilhelm, Manfred, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 • Schultz, Ludwig, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Rauter, G, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kontaktmaterial av kopparblandning och förfarande för dess framställning.

Kontaktmaterial av kopparblandning och förfarande för dess framställning.

Kupariseosta oleva kosketinmateriaali ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksintö kohdistuu matalaseosteista kupariseosta olevaan kosketinmateriaaliin erikoisesti pienjännite- ja asennuskytkimiä varten. Keksintö kohdistuu edelleen menetelmään tämän kosketinmateriaalin valmistamiseksi.

10 Sähköisissä koskettimissa käytettyjen materiaalien täytyy voimakkaan kuumenemisen estämiseksi johtaa hyvin sähköä ja lämpöä. Sen mekaaniset ominaisuudet, kuten kovuus, lujuus, kimmo-ominaisuudet täytyy sovittaa optimaalisesti kulloistakin käyttötarkoitusta varten. Lisäksi täytyy sen alttiuden korrosioivien väliaineiden suhteen olla vähäisen. Yleensä voidaan vain verrattain jaloilla materiaaleilla vält-
15 tyä päästö- ja hilsekerroksilta ja siten suurilta kosketusvastuksilta. Lisäksi eivät kosketinmateriaalit saa kytkettäessä liimautua tai hitsautua kiinni ja niiden palohäviön ja materiaalin siirtymisen täytyy olla vähäisten.

20 Nämä ja vielä muitakin, hyvälle kosketinmateriaalille asetetut vaatimukset täyttää hopea, sen seokset sekä hopeaan perustuvat yhdistelmämaterialit niiden erinomaisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi siinä määrässä, että näiden materiaalien käyttö pienjännitetekniikassa on laaja. Hopea on kuitenkin verrattain kallis materiaali niin, että on pyritty korvaamaan se muilla taloudellisesti edullisemmilla materiaaleilla. Tähän soveltuvat kupari ja sen seokset (vert. esim. A. Keil: "Werkstoffe fuer elektrische Kontakte", Springer- Verlag, Berlin 1960, erikoisesti sivut 122-143 tai D. Stöckel ym: "Verkstoffe fuer elektrische Kontakte", Kontakt & Studium Bd. 43, Expert Verlag, 7031 Grafenau 1/Wuertt. 1980). Kuparin suurta sähkö- ja lämmönjohtokykyä, edullista hintaa ja yleensä hyviä hankintamahdollisuuksia ei saavuta mikään muu kosketinmateriaali. Sen hopeaa verrattuna epäjalomman luonteen, erikoisesti sen hapettumisalttiuden vuoksi ei tätä materiaalia kuiten-
35 kaan voida puhtaassa muodossaan useinkaan käyttää kosketin-

osien, erikoisesti pienjännitekytkinlaitteiden ja sähkö-
 asennuskytkentälaitteiden valmistamiseksi kuten esimerkiksi
 releitä, apureleitä, tehokytkimiä ja suojakytkiä varten.
 Tosin voidaan seostamalla siihen määrättyjä alkuaineita pa-
 5 rantaa näiden materiaalien käyttöominaisuuksia kuten esimer-
 kiksi hapettumiskäyttäytymistä. Kuitenkin kupariseoksista
 saatuina tunnetuista, taloudellisesti edullisista seosteaine-
 osista valmistettujen koskettimien kosketusvastus jo muuta-
 mien kytkentöjen jälkeen on verrattain suuri niin, että ne
 10 eivät sovellut useimmiten käytettäväksi pienjännitekytkentä-
 laitteissa tai sähköasennuskytkentälaitteissa.

Esiteltävän keksinnön tehtävänä on siten antaa käy-
 tettäväksi kosketinmateriaali saatuna taloudellisesti edul-
 lisista kupariseoksista, joka toisaalta puhtaaseen kupa-
 15 riin verrattuna omaa oleellisesti pienemmän hapettumisnopeu-
 den hehkutettaessa ja joka toisaalta omaa vähintään liki-
 main vastaavat kosketusominaisuudet kuin hopeaseokset, joi-
 ta käytetään pienjännite- ja sähköasennuskytkentälaitteiden
 koskettimia varten. Erikoisesti täytyy taata verrattain
 20 pieni kosketusvastus.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten,
 että kuparin seosteosina käytetään vähintään yhtä alkuai-
 netta valittuna ryhmästä, johon antimonipitoisuus on välillä
 0,01 - 7 atomiprosenttia, galliumpitoisuus välillä 0,5 - 20 ato-
 25 miprocenttia ja germaniumpitoisuus välillä 0,5 - 10 atomipro-
 senttia.

Mainittujen seosteaineosien liukoisuus kiinteään ku-
 pariin on rajallinen.

Keksinnön avulla saavutettavat edut on nähtävissä eri-
 30 koisesti siinä, että seostamalla mainittuja aineosia kupa-
 riin toisaalta kosketinmateriaalin korrosionkesto paranee
 ja toisaalta näitä seosteaineita käyttäen valmistettujen
 koskettimien kosketinvastus kytkentäkokeissa on hyväksyttä-
 vä. Koska nämä kosketinmateriaalit ovat yleensä halvempia
 35 kuin tunnetut hopeaseokset, voidaan niitä siten käyttää
 edullisesti hopeaperusteisten kosketinmateriaalilien
 korvaukseen.

Keksinnön mukaisen kosketinmateriaalin edullisen jatkokehityksen mukaan voivat kupariseokset sisältää vähintään yhden muun seosteaineosan. Tämä voi olla yksi tai useampia alkuaineita valittuna ryhmästä, johon kuuluvat kadmium, kromi, koboltti, palladium, pii, jolloin kadmiumpitoisuus on välillä 0,1 - 2 atomiprosenttia, kromipitoisuus välillä 0,01 - 0,8 atomiprosenttia, kobolttipitoisuus välillä 0,1 - 1,8 atomiprosenttia, apalladiumpitoisuus välillä 0,1 - 3 atomiprosenttia ja piipitoisuus on välillä 0,5 - 10 atomiprosenttia. Muiden seosaineosien osuus saa tällöin olla korkeintaan yhtä suuri kuin antimonin tai galliumin tai germaniumin osuus.

Keksinnön ja sen alipatenttivaatimuksissa esitettyjen edelleenkehittelyjen selventämiseksi tarkemmin viitataan mukaansiirrettyihin taulukoihin ja piirroksiin, joista voidaan saada määritettyä keksinnön mukaisten kosketinmateriaalien ominaisuudet. Tällöin esittää

kuvion 1 mukainen graafinen esitys eräiden keksinnön mukaisten binääristen metalliseosten kosketusjännitteiden frekvenssikäyriä.

Kuvion 2 graafisessa esityksessä on esitetty kosketusjännitteet määrätyille kupari/germanium-seoksille ja

kuvion 3 graafinen esitys esittää eräiden keksinnön mukaisten ternääristen metalliseosten kosketusjännitteiden frekvenssikäyriä.

Seuraavassa taulukossa on esitetty tuloksia eräiden keksinnön mukaisten binääristen kupariseosten käyttäytymisestä korrosion ja hapettumisen suhteen heikuttaessa puhtaaseen kupariin verrattuna. Mainitut metalliseokset voidaan valmistaa sulattamalla kemiallisesti puhtaita lähtömateriaaleja argonsuojakaasussa grafiittiupokkaassa ja temperoida välillä 600-950°C olevissa lämpötiloissa suoutaumisten välttämiseksi. Näitä metalliseoksia olevia homogeenisia kappaleita voidaan työstää käyttökelpoisten muotoilumenetelmien avulla kuten telaamalla, vasaroimalla tai vetämällä levyiksi, langoiksi ja kosketinosiksi. Vastaavia levyjä käytettiin korrosiokeston tutkimiseksi. Taulukossa

yksittäisten materiaalien mikrogrammoina neliösentimetriä kohti esitetyt painonkasvut Δm on saatu hapettumisen jälkeen ilmassa 24-tuntisen lämpökäsittelyn vaikutuksesta 250°C lämpötilassa.

5

Taulukko

	Δm ($\mu g/cm^2$)
Cu	160-175
CuSb 1,75	45
10 CuGa 1,75	32
CuGe 0,2	36
CuGe 6,0	20

15 Taulukossa on esitetty kulloisenkin seostuslisäyksen osuus kuparissa atomiprosentteina. Kuten taulukosta voidaan havaita, on keksinnön mukaisten metalliseosten taipumus hapettumiseen hehkutettaessa oleellisesti pienempi kuin puhtaan kuparin.

20 Kuvion 1 graafisen esityksen käyrien mukaan voidaan määrittää keksinnön mukaisista materiaaleista valmistettujen kosketinosien kosketusvastus. Tässä esityksessä on abskissana ilmoitettu kosketusjännite U_k millivolteina ja oordinaattana kosketinosista mitatun kosketusjännitteen kumulatiivinen frekvenssi niinsanotun Weibull-tilaston mukaisesti. Kuvan toteutusesimerkin perustana on rele varustettuna koskettimilla, jolloin kytkentä suoritettiin noin 25 2000 kertaa keskimääräisen kuormituksen ollessa 45 A 110 voltin jännitteellä ohmiseen kuormaan.

30 Graafisessa esityksessä merkinnällä I varustetulla alueella ovat kosketusjännitteiden frekvenssikäyrät kupariseoksia olevilla koskettimilla keksinnön mukaisia, jolloin antimonin, galliumin tai germaniumin seososuudet olivat kulloinkin välillä noin 1,75 - 7 atomiprosenttia. Vertailun vuoksi on kuvaan piirretty merkinnällä II varustettu käyrä, joka esittää kosketusjännitteiden frekvenssiä puhtaalla 35 kuparikoskettimella. Merkinnällä III varustettu käyrä esittää frekvenssikäyrää tavanomaista hopeaperusteista kosketinmateriaalia olevaa kosketinta varten, tällöin oli kyse hopea-

kadmiumoksidista, jonka kadmiumpitoisuus oli 15 tilavuusprosenttia.

Kuvion 1 käyristä voidaan havaita, että materiaalien kosketusjännitteet ja siten myös koskettimilla esiintyvät lämpötilan nousut vastaavat vähintään suurimmaksi osaksi tähän mennessä käytettyjen materiaalien kosketusvastuksia ja lämpötilan kasvuja. Mainituilla, verrattain halvoilla materiaaleilla voidaan siten korvata kalliit, hopeaperusteiset kosketinmateriaalit.

Kuviossa 2 on esitetty graafisesti kosketusjännitteet, jotka voidaan mitata binäärisiä kupari/germanium-metalliseoksia olevilta koskettimilta käytettäessä erilaisia germaniumpitoisuuksia. Tällöin on abskissana esitetty germaniumpitoisuus atomiprosentteina ja oordinaattana kosketusjännite U_k millivolteina frekvenssillä 50 %. Kuvan toteutusesimerkissä on kosketusjännitteet mitattu koskettimilta kuormituksen ollessa 45 A ja 110 V vaihtojännitettä ohmisesti kuormitettuna koskettimen 2000 kytkennän jälkeen. Kuten tämän kuvan graafisesta esityksestä voidaan havaita, ovat erikoisesti välillä 3 - 7 atomiprosenttia, edullisesti noin 5 atomiprosenttia olevilla germaniumpitoisuuksilla kosketusjännitteet ja siten kosketusvastukset erikoisen matalia. Tämä tosiasia on erikoisen yllättävä, koska metalliseosten sähköinen ominaisvastus germaniumpitoisuuden ollessa noin 5 atomiprosenttia ei osoita minimiarvoa, vaan on se noin $18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Tämä vastus on suurempi kuin seoksen, jonka germaniumosuus on pienempi kuin 5 atomiprosenttia. Tämä osoittaa, että pieni kosketusvastus voidaan saavuttaa myös verrattain suuren sähköisen ominaisvastuksen omaavilla materiaaleilla, jos vain epäpuhtauskerroksen vastus on pieni (vert. esim. mainittua A. Keil'in ja D. Stöckerl'in kirjaa).

Taulukossa ja molemmissa kuviossa esitetyissä toteutusesimerkeissä lähdettiin kosketinmateriaaleista, jotka muodostuvat binäärisistä kupariseoksista. Haluttaessa voidaan näihin metalliseoksiin lisätä myös muita alkuaineita niin, että tällöin muodostuu esimerkiksi termäärisiä tai

kvaternäärisiä metalliseoksia. Tällöin voidaan parantaa vielä edelleen esimerkiksi korrosiokäyttäytymistä tai kosketusvastusta binäärisiin metalliseoksiin verrattuna. Tällaisina lisäseosteosina tulevat kyseeseen erikoisesti seuraavat materiaalit: kadmium pitoisuudella välillä 0,1 - 2 atomiprosenttia tai kromi pitoisuudella välillä 0,01 - 0,8 atomiprosenttia tai koboltti pitoisuudella välillä 0,1 - 1,8 atomiprosenttia tai palladium pitoisuudella välillä 0,5 - 10 atomiprosenttia. Luonnollisesti voidaan kolmanneksi seosaineosaksi valita myös alkuaine valittuna ryhmästä, johon kuuluvat antimoni, gallium, germanium binääristen seosten yhteydessä mainitussa seosaineosien rajoissa. Seuraavan kolmannen ja/tai neljännen seosaineosan atomiprosentteina mainittu osuus on pienempi tai korkeintaan yhtä suuri kuin toisen seosaineosan antimonin, galliumin tai germaniumin osuus. Eräitä toteutusesimerkkejä sellaisista ternäärisistä, germaniumia sisältävistä metalliseoksista on esitetty kuvion 3 graafisen esityksen avulla, jolloin mittausolosuhteet on valittu samoiksi kuin kuvion 1 graafisen esityksen yhteydessä. Kuvion 3 graafisessa esityksessä on abskissana esitetty kosketusjännite U_k millivolteina ja ordinaattana mitattavan kosketusjännitteen kumulatiivinen frekvenssi. Kosketinmateriaaleiksi on valittu kolme erikoista $\text{CuGe}_{3-x}\text{X}_x$ -metalliseosta, jolloin x tarkoittaa atomiprosenttia, nimittäin: $\text{CuGe}_{2,5}\text{Co}_{0,5}$ (käyrä a), $\text{CuGe}_{2,5}\text{Sb}_{0,5}$ (käyrä b) ja $\text{CuGe}_{2,9}\text{Cr}_{0,1}$ (käyrä c). Lisäksi on vertailun vuoksi esitetty binäärinen $\text{CuGe}_{3,0}$ (käyrä d) ja lisäksi tunnettu hopeaperusteinen kosketinmateriaali, nimittäin AgCdO (käyrä e). Käyrien a-c kulusta graafisessa esityksestä voidaan havaita, että myös ternäariset kupariseokset omaavat kosketusvastuksia, jotka ovat myös hopeaperusteisten kosketinmateriaalien suuruusluokkaa. Erikoisen pieni kosketusvastus on metalliseoksilla, jotka kolmantena aineosana sisältävät kobolttia (käyrä a).

Myös antavat mainitut lisäykset binäärisiin kupari/antimoni- tai kupari/gallium-seoksiin vastaavia kosketusjännitekäyttäytymisiä.

Mainituissa toteutusesimerkeissä käytettäessä binäärisiä tai ternäärisiä kupariseoksia kosketinmateriaaleina keksinnön mukaisesti on lähdetty siitä, että nämä metalliseokset valmistetaan sulametallurgista tietä. On kuitenkin
5 myös mahdollista valmistaa näitä metalliseoksia jauhemetallurgisesti. Tällöin tiivistetään asianmukaisten alkuaineiden jauheseosta haluttuna pitoisuussuhteena painetta ja lämpökäsittelyä käyttäen esimerkiksi tankopuristimen avulla ja homogenisoidaan siten, että kiinteiden aineiden diffuusi-
10 on vaikutuksesta muodostuvat mainitut metalliseokset.

Patenttivaatimukset:

1. Kosketinmateriaali matalaseosteisesta kuparise-
oksesta erikoisesti pienjännite- ja sähköasennuskytkinlait-
5 teita varten, t u n n e t t u siitä, että kuparin seostus-
aineosa on vähintään yksi alkuaine valittuna ryhmästä,
johon kuuluvat antimoni, gallium ja germanium ja jolloin
antimonipitoisuus on välillä 0,01 - 7 atomiprosenttia,
galliumpitoisuus on välillä 0,5 - 20 atomiprosenttia tai
10 germaniumpitoisuus on välillä 0,5 - 10 atomiprosenttia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kosketinmateriaali,
t u n n e t t u siitä, että kupariseos sisältää vähintään
yhtä muuta seosaineosaa valittuna alkuaineiden muodostamas-
ta ryhmästä, johon kuuluvat kadmium, kromi, koboltti, palla-
15 dium ja pii ja jolloin kadmiumpitoisuus on välillä 0,1 - 2
atomiprosenttia tai kromipitoisuus on välillä 0,01 - 0,8 ato-
miprosenttia tai kobolttipitoisuus on välillä 1,8 - 8 atomipro-
senttia tai palladiumpitoisuus on välillä 0,1 - 3 atomipro-
senttia tai piipitoisuus on väliltä 0,5 - 10 atomiprosenttia
20 ja jolloin toisen seosaineosan osuus on korkeintaan yhtäsuu-
ri kuin antimonin tai galliumin tai germaniumin osuus.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kosketin-
materiaali, t u n n e t t u siitä, että metalliseoksen
germaniumpitoisuus on välillä 3 - 7 atomiprosenttia.
- 25 4. Patenttivaatimuksen 3 muainen kosketinmateriaali,
t u n n e t t u siitä, että metalliseoksen germaniumpitoisuus
on noin 5 atomiprosenttia.
5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen kosketinmateri-
aali, t u n n e t t u siitä, että germaniumin osuus korva-
30 taan osittain koboltilla.
6. Menetelmä jonkun patenttivaatimuksista 1-5 mukai-
sen kosketinmateriaalin valmistamiseksi, t u n n e t t u
siitä, että metalliseos sulatetaan.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
35 t u n n e t t u siitä, että sulatus suoritetaan suojakaasu-
atmosfäärissä.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulatetulle metalliseokselle suoritetaan terminen jälkikäsittely.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulatettu metalliseos lämpökäsittelään jälkikäteen välillä 600 - 950°C olevassa lämpötilassa.

10 10. Menetelmä jonkun patenttivaatimuksien 1-5 mukaisen kosketinmateriaalin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kupari ja vähintään yksi seostusaineosa puristetaan jauhemuodossa yhteen ja että lämpökäsittelyn avulla muodostetaan metalliseos kiinteiden aineiden diffuusion avulla.

Patentkrav:

1. Kontaktmaterial av en låglegerad kopparlegering speciellt för lågspännings- och elinstallationskopplings-
5 apparater, k ä n n e t e c k n a t därav, att koppars legeringsbeståndsdel är åtminstone ett element valt ur gruppen, som innefattar antimon, gallium och germanium, varvid antimonhalten är mellan 0,01-7 atomprocent, galliumhalten är mellan 0,5-20 atomprocent eller germaniumhalten
10 är mellan 0,5-10 atomprocent.

2. Kontaktmaterial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kopparlegeringen innehåller minst en andra legeringsbeståndsdel vald ur gruppen av element, som innefattar kadmium krom, krom kobolt, palladium och
15 silicium, varvid kadmiumhalten är mellan 0,1-2 atomprocent eller kromhalten är mellan 0,01-0,8 atomprocent eller kobolthalten är mellan 0,1-8 atomprocent eller palladiumhalten är mellan 0,1-3 atomprocent eller siliciumhalten är mellan 0,5-10 atomprocent och varvid andelen av
20 den andra legeringsbeståndsdel är högst lika stor som andelen av antimon eller gallium eller germanium.

3. Kontaktmaterial enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att legeringen har en germaniumhalt av mellan 3-7 atomprocent.

25 4. Kontaktmaterial enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att legeringen har en germaniumhalt av ca 5 atomprocent.

5. Kontaktmaterial enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att andelen av germanium
30 delvis ersätts med kobolt.

6. Förfarande för framställning av ett kontaktmaterial enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att legeringen smälts.

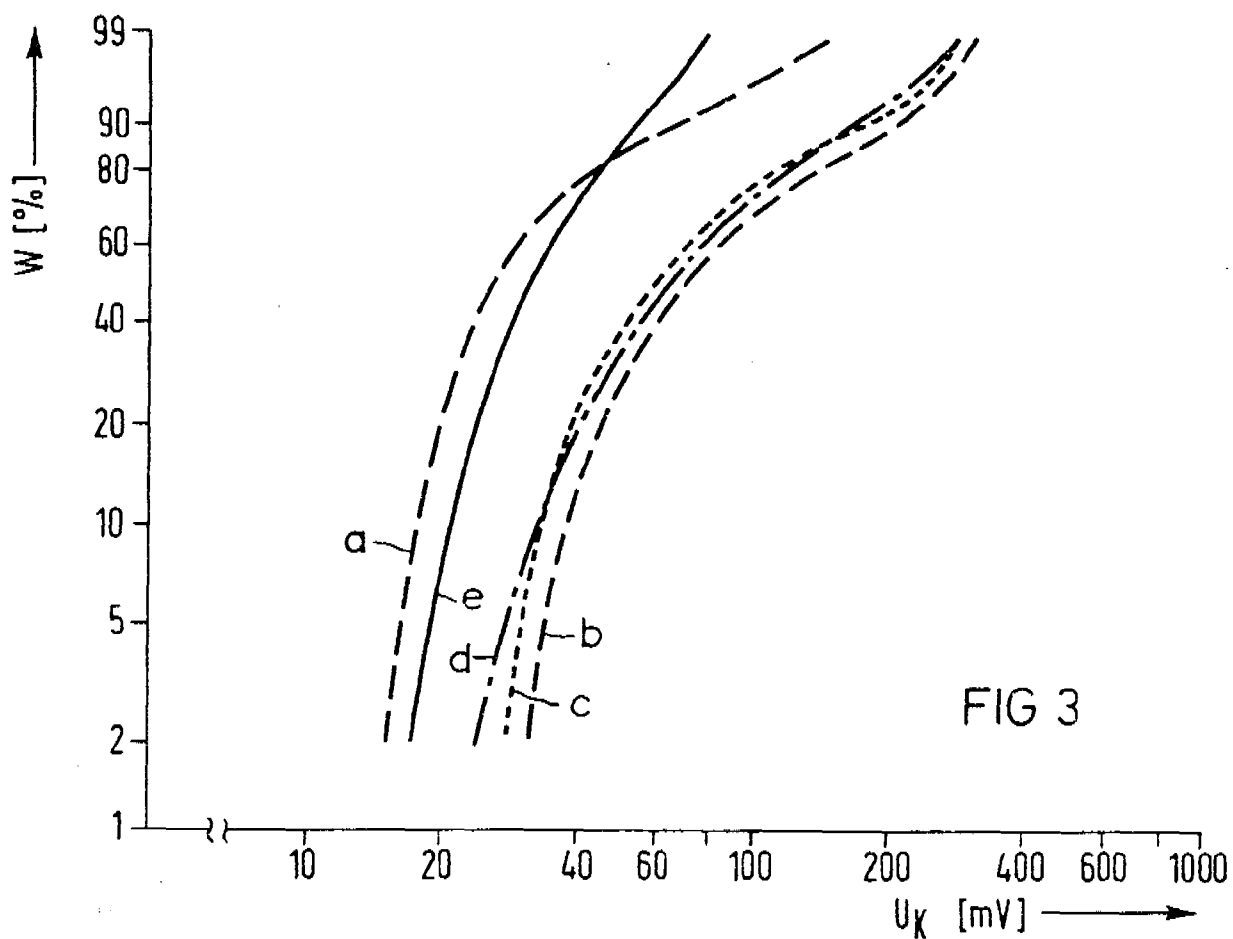
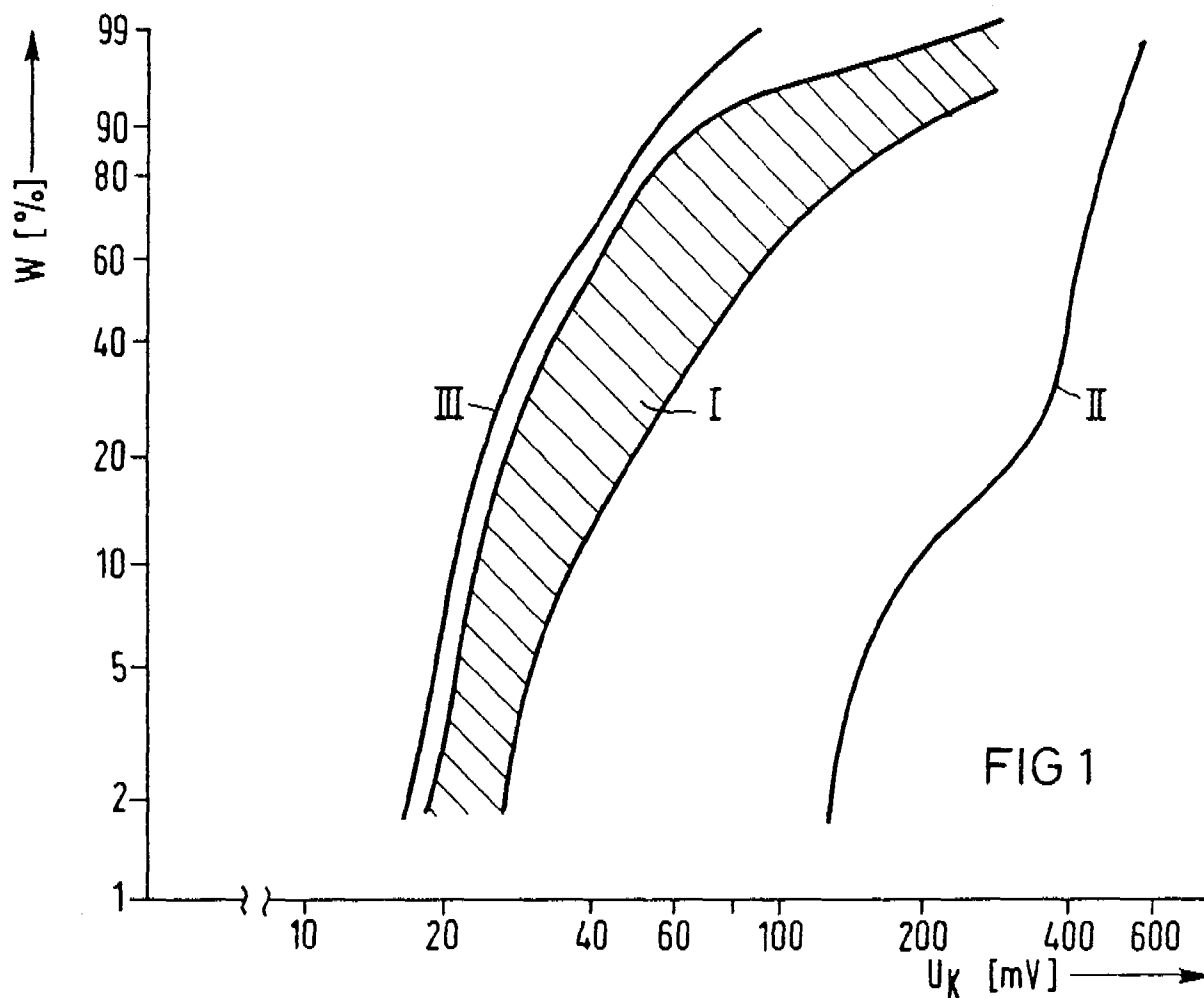
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att smältningen utförs i en skydds-
35

gasatmosfär.

8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den smälta atmosfären utsätts för en termisk efterbehandling.

5 9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att den smälta legeringen värmebehandlas efteråt vid en temperatur mellan 600-950°C.

10 10. Förfarande för framställning av ett kontaktmaterial enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att kopparn och minst en legeringsbeståndsdel sammanpressas i pulverform och att legeringen bildas medelst en värmebehandling med tillhjälp av fastämnesdiffusion.



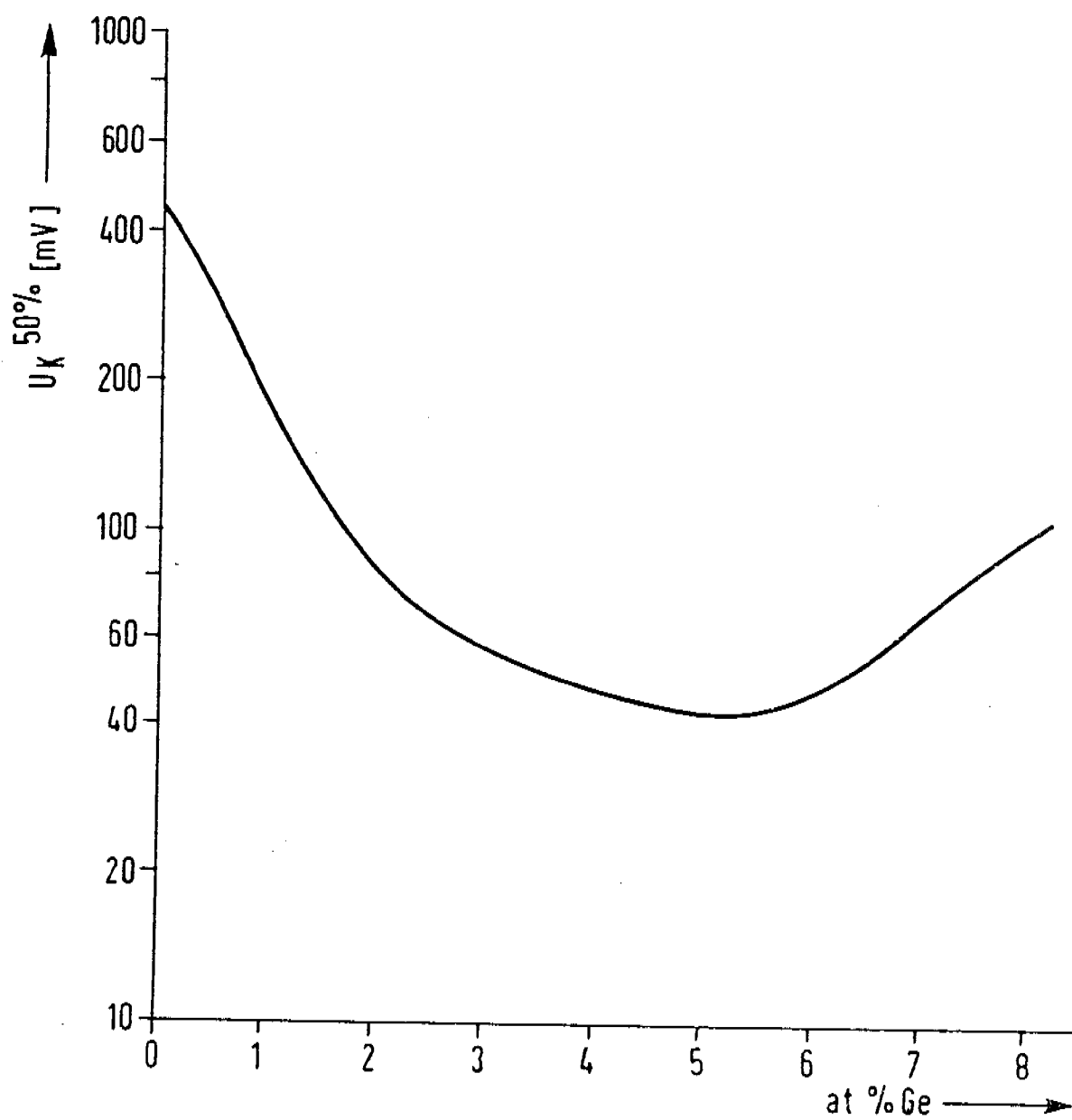


FIG 2

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

H 525/66 (C22C 9/00)Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH P 505 903 (C22F 9/00)DE K 1159 740 (49h 26/01)

DK

FR

GB P 1106 706 (H01R 37/00)

NO

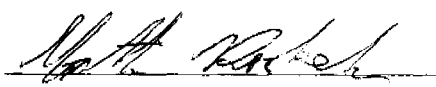
SE

US P 4047 978 (C22F 1/08)Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'M. A. R. K. S. H.', written over a horizontal line.

Allekirjoitus