



(11)

EP 2 697 404 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.06.2018 Patentblatt 2018/26

(51) Int Cl.:
C22C 19/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12707052.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/052561

(22) Anmeldetag: **15.02.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/139790 (18.10.2012 Gazette 2012/42)

(54) **ZÜNDKERZENELEKTRODENMATERIAL UND ZÜNDKERZE, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES ZÜNDKERZENELEKTRODENMATERIALS UND EINER ELEKTRODE FÜR DIE ZÜNDKERZE**

SPARK PLUG ELECTRODE MATERIAL, SPARK PLUG AND MANUFACTURING PROCESS

ALLIAGE POUR ELECTRODE DE BOUGIE D'ALLUMAGE, BOUGIE D'ALLUMAGE ET PROCEDE POUR LA FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **BOEHM, Jochen**
DK-6700 Esbjerg (DK)
- **BAUS, Simone**
71229 Leonberg (DE)

(30) Priorität: **15.04.2011 DE 102011007496**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102009 046 005 JP-A- H04 370 686
US-A- 2 958 598 US-A1- 2008 308 057

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.2014 Patentblatt 2014/08

(73) Patentinhaber: **Robert Bosch GmbH**
70442 Stuttgart (DE)

- **SPIEKERMANN P: "LEGIERUNGEN - EIN BESONDERES PATENTRECHTLICHES PROBLEM? - LEGIERUNGSPRUEFUNG IM EUROPÄISCHEN PATENTAMT -", MITTEILUNGEN DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTE, HEYMANN, KOLN, DE, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 178-190, XP000961882, ISSN: 0026-6884**

(72) Erfinder:

- **OBERLE, Juergen**
71065 Sindelfingen (DE)
- **MENKEN, Lars**
73072 Donzdorf (DE)

EP 2 697 404 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Zündkerzenelektrodenmaterial, sowie eine Zündkerze umfassend eine Elektrode, die aus dem Zündkerzenelektrodenmaterial gebildet ist und Verfahren zur Herstellung des Zündkerzenelektrodenmaterials sowie der Elektrode.

[0002] Zündkerzen sind im Stand der Technik in unterschiedlichen Ausgestaltungen bekannt. Zündkerzen erzeugen in Otto-Motoren zwischen ihren Elektroden Zündfunken für die Zündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches. Die Zündkerzen weisen hierbei Masseelektroden und Mittelelektroden auf, wobei Zündkerzenbauformen mit zwei bis fünf Elektroden bekannt sind. Die Elektroden werden hierbei entweder auf das Zündkerzengehäuse (Masseelektrode) oder als Mittelelektroden in einem Keramikisolator eingebracht. Die Lebensdauer einer Zündkerze wird durch die Korrosions- und Erosionsbeständigkeit des Elektrodenmaterials beeinflusst. Herkömmliche Elektrodenmaterialien basieren auf Nickellegierungen mit Aluminiumanteilen. Diese haben jedoch das Problem, dass unter Betriebsbedingungen im Motorraum, also bei hohen Temperaturen und oxidierender Atmosphäre, ein Großteil der Nickeloberfläche sowie auch ein Teil des Nickels im Inneren des Elektrodenmaterials durch Reaktionen mit dem umgebenden Sauerstoff oxidiert. Dadurch wird eine Nickeloxidschicht gebildet, welche sowohl wärmeisolierende wie auch die elektrische Leitfähigkeit unterbindende Eigenschaften aufweist und schon nach einiger Zeit zu Korrosionen bzw. zu funkenerosiver Erosion neigt. Hierdurch wird der Elektrodenabstand vergrößert, was letztendlich zum Versagen der Zündkerze führt. Die Bildung einer Oxidschicht bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der Zündkerze lässt sich allenfalls durch Verwendung von Elektrodenwerkstoffen aus reinem Edelmetall oder auf Edelmetallbasis, wie z.B. Platin oder Platinlegierungen mit Iridium erreichen, die eine gesteigerte Beständigkeit hinsichtlich eines Verschleißes gegen funkenerosive Angriffe aufweisen. Derartige Elektrodenmaterialien, insbesondere Platin, führen jedoch zu enormen Kosten, welche bei derartigen Massebauteilen wie Zündkerzen, problematisch sind. Aus der US 2008/0308057 A1 ist beispielsweise eine Zündkerze bekannt, deren Elektroden aus einer Nickellegierung bestehen. Die Nickellegierung weist unter anderem Zirkonium, Bor und Silizium auf. Aus der US 2,958598 ist ein Zündkerzenelektrodenmaterial mit einer Basis aus einer Nickellegierung bekannt. Das Zündkerzenelektrodenmaterial weist unter anderem 1,8% - 2,2% Silizium und geringe Mengen von Mangan, Kupfer und Magnesium auf.

Offenbarung der Erfindung

[0003] Gemäß Anspruch 1 besteht das Zündkerzene-

lektrodenmaterial, abgesehen von technisch bedingten, unvermeidbaren Verunreinigungen, aus 0,7 bis 1,3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,75 Gew.-% Kupfer und optional 0,07 bis 0,13 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% Yttrium und enthält weniger als 0,003 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,002 Gew.-% Sauerstoff, 0,001 Gew.-% Schwefel und 0,003 Gew.-% Kohlenstoff, wobei das restliche Material aus Nickel gebildet ist, wobei der Anteil an metallischen Verunreinigungen in Summe weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Dieses Elektrodenmaterial weist aufgrund seiner Zusammensetzung einen minimalen funkenerosiven Verschleiß und eine minimale Korrosionsneigung auf. Das erfindungsgemäße Zündkerzenelektrodenmaterial mit den Merkmalen des Anspruchs 1 weist den Vorteil auf, dass es auf einer Nickelbasislegierung basiert, was die Kosten des Elektrodenmaterials und damit der Zündkerze gering hält. Ferner weist dieses Zündkerzenelektrodenmaterial den Vorteil auf, dass sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch, also bei erhöhter Temperatur und Anwesenheit von Sauerstoff, mindestens auf einem Teil seiner Oberfläche innerhalb kürzester Zeit, meist schon nach wenigen Stunden, eine besonders homogene, relativ dünne Oxidschicht ausbildet. Diese Oxidschicht zeichnet sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit von mindestens 6 W/mK, insbesondere mindestens 8 W/mK oder sogar 10 W/mK und mehr, sowie eine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Dadurch kann die anliegende Spannung und einwirkende Temperatur schnell gleichmäßig auf das gesamte Elektrodenmaterial verteilt werden, wodurch auf einen kleinen Bereich der Elektrodenoberfläche begrenzte, also lokale Temperaturmaxima und Spannungsmaxima, verhindert werden, was die Korrosion und Erosion des Elektrodenmaterials deutlich reduziert. Durch den gezielten Einsatz von Silizium und Kupfer wird neben der elektrischen Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit auch die Oxidationsbeständigkeit der sich bildenden Oxidschicht und auch deren thermodynamische Stabilität verbessert, wodurch wiederum der funkenerosive Verschleiß des Elektrodenmaterials reduziert wird. Der Anteil an Silizium liegt dabei in einem Bereich von 0,7 bis 1,3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials. Schon bei einem geringen Anteil an Silizium von 0,7 Gew.-% wird das Oxidationsverhalten des Elektrodenmaterials und der elektrische Widerstand, der sich auf dem Elektrodenmaterial bildenden Oxidschicht positiv beeinflusst. Ab einem Anteil an Silizium von mehr als 1,3 Gew.-% tritt jedoch ein gegenläufiger Effekt ein. Durch Zugabe von Kupfer mit einem Anteil von 0,5 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials wird der elektrische Widerstand des Elektrodenmaterials weiter verringert, da die Kupferionen in das Nickeloxidgitter eingelagert werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der sich bildenden Oxidschicht erhöht wird. Dieser Effekt ist bereits bei einem geringen Kupferanteil von 0,5 Gew.-% messbar. Der Anteil an Kupfer sollte jedoch 1 Gew.-% nicht übersteigen, da ansonsten eine ausreichende

mechanische Festigkeit des Zündkerzenelektrodenmaterials nicht mehr ausreichend gewährleistet werden kann. Die Erfindung geht somit einen neuen Weg, da durch gezielte Wahl der Komponenten des Elektrodenmaterials, nämlich Nickel, Kupfer und Silizium, eine sich beim bestimmungsgemäßen Gebrauch bildende Oxidschicht optimiert wird, und nicht wie im Stand der Technik das Hauptaugenmerk auf eine möglichst hohe Korrosionsbeständigkeit gelegt wird.

[0004] Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung.

[0005] Mengenangaben der einzelnen Elemente und Verbindungen beziehen sich im Folgenden, soweit nicht anders angegeben, jeweils auf das Gesamtgewicht des Zündkerzenelektrodenmaterials.

[0006] Besonders bevorzugt weist das Zündkerzenelektrodenmaterial einen Gehalt an Silizium von 0,9 bis 1,1 Gew.-% und insbesondere von 1 Gew.-% und/oder einen Gehalt an Kupfer von 0,6 bis 0,85 Gew.-%, insbesondere von 0,75 Gew.-%, auf, wobei der Gehalt an Nickel etwa 97,5 bis 98,5 Gew.-%, beträgt. In diesen Anteilen führen die beigefügten Elemente zu einer besonders hohen Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit der bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der Zündkerze gebildeten Oxidschicht. Die sich bildende Oxidschicht ist ferner thermodynamisch und mechanisch ausreichend stabil, so dass auch der funkenerosive Verschleiß und die Korrosion des erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterials wirksam reduziert werden.

[0007] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung zeichnet sich das erfindungsgemäße Zündkerzenelektrodenmaterial dadurch aus, dass es ferner 0,07 bis 0,13 Gew.-%, insbesondere 0,09 bis 0,11 Gew.-% und insbesondere 0,10 Gew.-% Yttrium enthält. Die Zugabe solch geringer Mengen an Yttrium verhindert ein abnormales Kornwachstum während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs einer Zündkerze, die das erfindungsgemäße Zündkerzenelektrodenmaterial aufweist. Der Yttriumgehalt kann beispielsweise durch einen niedrigen Sauerstoffgehalt der Legierung gezielt niedrig gehalten werden. Ab einem Anteil von Yttrium von mehr als 0,13 Gew.-% wird das Oxidationsverhalten und damit auch der elektrische Widerstand der sich bildenden Oxidschicht negativ beeinflusst.

[0008] Besonders bevorzugt ist das Elektrodenmaterial im Wesentlichen frei von Aluminium und/oder Aluminiumverbindungen und/oder intermetallischen Phasen. Aluminium und dessen Verbindungen erniedrigen die elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials und der sich ausbildenden Oxidschicht und fördern somit den funkenerosiven Verschleiß des Elektrodenmaterials. Durch den Verzicht auf Aluminium wird das Oxidationsverhalten und insbesondere der elektrische Widerstand der sich ausbildenden Oxidschicht und damit das Erosionsverhalten des Zündkerzenelektrodenmaterials deutlich verbessert (messbar verbessert). Zudem wird die Umformbarkeit des Materials deutlich verbessert. Einen ähnlichen Effekt hat auch der Verzicht auf intermetalli-

sche Phasen, denn intermetallische Phasen liegen als Ausscheidungen in der Nickelmatrix vor und führen zu thermomechanischen Spannungen und einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit, wodurch der funkenerosive Verschleiß und die Korrosion des Elektrodenmaterials erhöht werden.

[0009] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung zeichnet sich das Zündkerzenelektrodenmaterial durch einen Anteil an metallischen Verunreinigungen aus, der in Summe weniger als 0,15 Gew.-% beträgt. Metallische Verunreinigungen umfassen dabei Elemente und Verbindungen wie beispielsweise Eisen, Titan, Chrom, Mangan und dergleichen. Solche Verunreinigungen vermindern den Effekt der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, wie er durch Beimengung von Silizium und Kupfer im angegebenen Bereich zu dem Nickelbasismaterial, erzielt wird. Zudem wird durch diese Verunreinigungen die Wärmeleitfähigkeit der Legierung vermindert.

[0010] Besonders bevorzugt ist der Gehalt an Eisen und/oder Chrom und/oder Titan kleiner als 0,05 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,01 Gew.-%, da gerade diese Elemente die elektrische Leitfähigkeit der Oxidschicht nachteilig beeinflussen.

[0011] Weiter bevorzugt ist der Gehalt an Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und/oder Kohlenstoff und/oder Kohlenstoffverbindungen kleiner als 0,01 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,005 Gew.-% und insbesondere kleiner als 0,001 Gew.-%, da auch diese Elemente und Verbindungen sich negativ auf das Oxidationsverhalten der Legierung auswirken, insbesondere können sie zu einer verstärkten Korrosion des Elektrodenmaterials führen.

Besonders bevorzugt ist es, wenn der Gehalt an Sauerstoff im Zündkerzenelektrodenmaterial kleiner ist als 0,003 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,002 Gew.-%, da Sauerstoff die Oxidation nicht nur des Nickelmaterials, sondern auch etwaiger Verunreinigungen fördert, was wiederum zu einem erhöhten Verschleiß des Elektrodenmaterials beiträgt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besteht das Zündkerzenelektrodenmaterial im Wesentlichen, also abgesehen von technisch bedingten, unvermeidbaren Verunreinigungen, aus 1 Gew.-% Silizium, 0,75 Gew.-% Kupfer und 0,1 Gew.-% Yttrium, wobei das restliche Material aus Nickel gebildet ist und ca. 98,15 Gew.-% ausmacht. Ein solches Elektrodenmaterial bildet bei bestimmungsgemäßem Gebrauch eine stabile, dünne und gleichförmige Oxidschicht mit hoher Wärmeleitfähigkeit von mehr als 10 W/mK und einem geringen elektrischen Widerstand, also einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, aus. Das Zündkerzenelektrodenmaterial weist damit einen reduzierten funkenerosiven Verschleiß und eine deutlich verminderte Korrosionsneigung auf und ist somit für den Dauergebrauch bei hohen Temperaturen bestens geeignet.

[0012] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen

Zündkerzenelektrodenmaterials, wobei das Verfahren die Schritte des Herstellens einer Nickelbasislegierung und Beimengens weiterer Elemente, wie Silizium, Kupfer und ggf. Yttrium, umfasst.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode, umfassend die Schritte:

- Herstellen einer Nickelbasislegierung
- Beimengen weiterer Elemente
- Bilden einer Oxidschicht mit einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 6 W/mK, insbesondere von mindestens 8 W/mK und insbesondere von mindestens 10 W/mK und einem elektrischen Widerstand, der kleiner oder gleich ist als durch nachfolgende Gleichung definiert:

$$\log R = a + b \cdot T/1000,$$

wobei $0,6 \leq a \leq 0,8$, insbesondere 0,7, ist, wobei $3,1 \leq b \leq 3,3$, insbesondere 3,2, ist und wobei T die Temperatur in Kelvin, auf mindestens einem Teil der Oberfläche der Zündkerzenelektrode ist,

wobei das Zündkerzenelektrodenmaterial vor Bildung der Oxidschicht aus den im Anspruch 1 genannten Elementen besteht. Die nach diesem Verfahren hergestellte Zündkerzenelektrode kann sowohl als Ein-Stoff-Elektrode, wie auch als Zwei-Stoff-Elektrode hergestellt werden, wobei eine Zwei-Stoff-Elektrode im Vergleich zu einer Ein-Stoff-Elektrode das erfindungsgemäße Zündkerzenelektrodenmaterial lediglich als Mantelmaterial aufweist, wobei das Kernmaterial beispielsweise aus Kupfer gebildet ist. Das Kernmaterial ist vorzugsweise als Profildraht vorgesehen.

[0013] Die Oxidschicht, die sich an der Oberfläche der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode bildet, weist eine optimierte Struktur auf. Unter einer optimierten Struktur wird dabei verstanden, dass die Oxidschicht einen gleichmäßigen und stabilen Verbund aufweist und zudem relativ dünn und an der Oberfläche ebenmäßig ist im Vergleich zu sich auf herkömmlichen Elektroden bildenden Oxidschichten. Dies ermöglicht einen geringen elektrischen Widerstand der Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche was eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit dieser Oxidschicht zur Folge hat. Zudem ist auch die Wärmeleitfähigkeit des Elektrodenmaterials erhöht. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Zündkerzenelektrode aus kostengünstigem Elektrodenmaterial bereitgestellt, die sich durch eine extrem hohe Temperaturbeständigkeit, einen deutlich reduzierten funkenerosiven Verschleiß, d.h. einen geringen Elektrodenabbrand, auszeichnet und eine hervorragende Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit aufweist. Die erfindungsgemäß hergestellte Zündkerzenelektrode ist so-

mit auch bei hohen Temperaturen unter den extremen Bedingungen, wie sie im Brennraum eines Motors herrschen, stabil und verschleißresistent.

[0014] Vorzugsweise ist die Oxidschicht durch bestimmungsgemäßen Gebrauch der Zündkerzenelektrode bildbar. Dies hat den Vorteil, dass die Zündkerzenelektrode vor ihrem Gebrauch beliebig lange gelagert werden kann, ohne eine qualitative Minderung zu erfahren und erst nach Inbetriebnahme durch Ausbildung der Oxidschicht "aktiviert" wird.

[0015] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrode aus dem vorstehend beschriebenen Zündkerzenelektrodenmaterial, wobei die Elektrode als Mittelelektrode und/oder als Masseelektrode und diese sowohl mit als auch ohne Kern, vorzugsweise einem Kupferkern oder Silberkern in der Mittel- und/oder Masseelektrode verwendet werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

20

[0016] Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung im Detail beschrieben. In der Zeichnung ist:

25 **Figur 1** ein Diagramm, das den Verschleiß des erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterials im Vergleich zu einem herkömmlichen Zündkerzenelektrodenmaterial pro Zündfunken zeigt

30

Figur 2 eine Zündkerze im Sinne der Erfindung umfassend eine Masseelektrode und eine Mittelelektrode, wobei die Mittelelektrode als Zweistoffelektrode und die Masseelektrode als Einstoffelektrode ausgebildet ist und

35

Figur 3 eine Zündkerze im Sinne der Erfindung umfassend eine Masseelektrode und eine Mittelelektrode, wobei die Mittelelektrode als Zweistoffelektrode und die Masseelektrode ebenfalls als Zweistoffelektrode ausgeführt ist.

40

Ausführungsformen der Erfindung

45 **[0017]** Figur 1 ist ein Diagramm, das den Verschleiß in $\mu\text{m}^3/\text{pro Funke}$, inklusive Standardabweichung, des erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterials A im Vergleich zu einem herkömmlichen Zündkerzenelektrodenmaterial B, wie nachfolgend beschrieben, pro Zündfunken zeigt.

50

[0018] Das erfindungsgemäße Zündkerzenelektrodenmaterial A wies folgende Zusammensetzung auf:

55

- a) 1 Gew.-% Silizium,
- b) 0,75 Gew.-% Kupfer
- c) 0,1 Gew.-% Yttrium
- d) 0,002 Gew.-% Sauerstoff
- e) 0,001 Gew.-% Schwefel,

f) 0,003 Gew.-% Kohlenstoff,

wobei der das restliche Material aus Nickel bestand und wobei der Anteil an metallischen Verunreinigungen in Summe weniger als 0,1 Gew.-% betrug.

[0019] Das herkömmliche Zündkerzenelektrodenmaterial B wies folgende Zusammensetzung auf:

- a) 1 Gew.-% Silizium,
- b) 1 Gew.-% Aluminium
- c) 0,2 Gew.-% Yttrium

wobei das restliche Material aus Nickel bestand. Die jeweiligen Gehalte der Elemente der Zündkerzenelektrodenmaterialien wurden mittels ICP bestimmt.

[0020] Beide Materialien A und B wurden einem Funkenerosionstest bei einer Elektrodentemperatur von 900 °C unter Luft, einem Druck von 7 bar und unter Zuhilfenahme von Zündspulen mit einem Anfangsfunkensstrom von 90 mA, unterzogen. Das Diagramm zeigt deutlich den erhöhten Verschleiß pro Zündfunke des herkömmlichen, Aluminium-haltigen Elektrodenmaterials B mit ca. 25 μm^3 /Funke, im Vergleich zu dem optimierten, erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterial A mit ca. 18 μm^3 /Funke. Der deutlich geringere funkenerosive Verschleiß des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials A ist dabei auf die Bildung einer homogenen, relativ dünnen Oxidschicht mit ausgezeichneter Wärmeleitfähigkeit und geringem elektrischen Widerstand, also hoher elektrischer Leitfähigkeit, zurückzuführen.

[0021] Figur 2 zeigt eine Zündkerze 1 im Sinne der Erfindung, mit einer Mittelelektrode 2 und einer Masseelektrode 3, wobei sowohl die Mittelelektrode 2 als auch die Masseelektrode 3 aus dem erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterial gebildet. Die Mittelelektrode 2 ist dabei als Zweistoffelektrode und die Masseelektrode 3 als Einstoffelektrode ausgebildet.

[0022] Figur 3 zeigt eine Zündkerze 1 im Sinne der Erfindung, mit einer Mittelelektrode 2 und einer Masseelektrode 3, wobei die Mittelelektrode 2 und ebenfalls die Masseelektrode 3 als Zweistoffelektrode, umfassend einen Elektrodenmantel 5 aus dem erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrodenmaterial und einen Elektrodenkern 4 aus einem Kernmaterial, vorzugsweise aus Kupfer, ausgebildet sind.

[0023] Erfindungsgemäß wird somit ein Zündkerzenelektrodenmaterial zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode oder allgemein einer Zündkerze, bereitgestellt, das sich aufgrund der Bildung einer Oxidschicht insbesondere bei bestimmungsgemäßem Gebrauch, durch einen geringen funkenerosiven Verschleiß und eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit bei minimierten Herstellkosten und ausreichender thermodynamischer wie mechanischer Stabilität, auszeichnet.

Patentansprüche

1. Zündkerzenelektrodenmaterial auf Basis einer Nickelbasislegierung bestehend aus

0,7 bis 1,3 Gew.-% Silizium,
0,5 bis 1,0 Gew.-% Kupfer und Rest Nickel und technisch bedingte, unvermeidbare Verunreinigungen, sowie optional:

0,07 bis 0,13 Gew.-% Yttrium und/oder Eisen und/oder Chrom und/oder Titan mit einem Gehalt kleiner als 0,05 Gew.-% und/oder Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und/oder Kohlenstoff und/oder Kohlenstoffverbindungen mit einem Gehalt kleiner als 0,01 Gew.-% und/oder Sauerstoff mit einem Gehalt kleiner als 0,003 Gew.-%.

2. Zündkerzenelektrodenmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Silizium 0,9 bis 1,1 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% und/oder der Gehalt an Kupfer 0,6 bis 0,85 Gew.-%, insbesondere 0,75 Gew.-%, und der Gehalt an Nickel 97,5 bis 98,5 Gew.-%, beträgt.

3. Zündkerzenelektrodenmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ferner 0,09 bis 0,11 Gew.-% und insbesondere 0,10 Gew.-% Yttrium enthält.

4. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elektrodenmaterial abgesehen von technisch bedingten, unvermeidbaren Verunreinigungen frei ist von Aluminium und/oder Aluminiumverbindungen und/oder intermetallischen Phasen.

5. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an metallischen Verunreinigungen in Summe weniger als 0,15 Gew.-% beträgt.

6. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Eisen und/oder Chrom und/oder Titan kleiner als 0,01 Gew.-% ist.

7. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und/oder Kohlenstoff und/oder Kohlenstoffverbindungen kleiner als 0,005 Gew.-% und insbesondere kleiner als 0,001 Gew.-% ist.

8. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vor-

hergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Sauerstoff kleiner als 0,002 Gew.-% ist.

9. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, abgesehen von technisch bedingten, unvermeidbaren Verunreinigungen bestehend aus:

98,15 Gew.-% Nickel
1 Gew.-% Silizium,
0,75 Gew.-% Kupfer und
0,1 Gew.-% Yttrium.

10. Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, abgesehen von technisch bedingten, unvermeidbaren Verunreinigungen bestehend aus:

0,7 bis 1,3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% Silizium,
0,5 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,75 Gew.-% Kupfer
0,07 bis 0,13 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% Yttrium
weniger als 0,003 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,002 Gew.-% Sauerstoff
0,001 Gew.-% Schwefel,
0,003 Gew.-% Kohlenstoff,
Rest: Nickel
wobei der Anteil an metallischen Verunreinigungen in Summe weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Zündkerzenelektrodenmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfassend die Schritte:

- Herstellen einer Nickelbasislegierung
- Beimengen weiterer Elemente.

12. Verfahren zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode umfassend die Schritte:

- Herstellen einer Nickelbasislegierung
- Beimengen weiterer Elemente
- Bilden einer Oxidschicht mit einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 6 W/mK, insbesondere von mindestens 8 W/mK und insbesondere von mindestens 10 W/mK und einem elektrischen Widerstand, der kleiner oder gleich ist als durch nachfolgende Gleichung definiert:

$$\log R = a + b \cdot T/1000,$$

wobei $0,6 \leq a \leq 0,8$, insbesondere 0,7, ist,
wobei $3,1 \leq b \leq 3,3$, insbesondere 3,2, ist

und

wobei T die Temperatur in Kelvin, auf mindestens einem Teil der Oberfläche der Zündkerzenelektrode ist,

wobei das Zündkerzenelektrodenmaterial vor Bildung der Oxidschicht aus dem Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidschicht durch bestimmungsgemäßen Gebrauch der Zündkerzenelektrode bildbar ist.

14. Zündkerze umfassend eine Elektrode aus einem Zündkerzenelektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

15. Zündkerze nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrode eine Mittelelektrode und/oder eine Masseelektrode ist und diese sowohl mit als auch ohne Kern, insbesondere einem Kupferkern, in der Mittel- und/oder Masseelektrode verwendet werden kann.

Claims

1. Spark plug electrode material based on a nickel-based alloy consisting of
from 0.7 to 1.3% by weight of silicon,
from 0.5 to 1.0% by weight of copper and
balance nickel and technology-related, unavoidable impurities,
and optionally:

from 0.07 to 0.13% by weight of yttrium and/or iron and/or chromium and/or titanium in an amount of less than 0.05% by weight and/or sulfur and/or sulfur compounds and/or carbon and/or carbon compounds in an amount of less than 0.01% by weight and/or oxygen in an amount of less than 0.003% by weight.

2. Spark plug electrode material according to Claim 1, **characterized in that** the content of silicon is from 0.9 to 1.1% by weight, in particular 1% by weight, and/or the content of copper is from 0.6 to 0.85% by weight, in particular 0.75% by weight, and the content of nickel is from 97.5 to 98.5% by weight.

3. Spark plug electrode material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it additionally contains from 0.09 to 0.11% by weight and in particular 0.10% by weight of yttrium.

4. Spark plug electrode material according to any of

the preceding claims, **characterized in that** the electrode material is, apart from technology-related, unavoidable impurities, free of aluminium and/or aluminium compounds and/or intermetallic phases.

5. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of metallic impurities is less than 0.15% by weight in total.

6. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, **characterized in that** the content of iron and/or chromium and/or titanium is less than 0.01% by weight.

7. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, **characterized in that** the content of sulfur and/or sulfur compounds and/or carbon and/or carbon compounds is less than 0.005% by weight and in particular less than 0.001% by weight.

8. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, **characterized in that** the content of oxygen is less than 0.002% by weight.

9. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, consisting of, apart from technology-related, unavoidable impurities: 98.15% by weight of nickel,

1% by weight of silicon,
0.75% by weight of copper and
0.1% by weight of yttrium.

10. Spark plug electrode material according to any of the preceding claims, consisting of, apart from technology-related, unavoidable impurities:

from 0.7 to 1.3% by weight, in particular 1% by weight, of silicon,
from 0.5 to 1.0% by weight, in particular 0.75% by weight, of copper,
from 0.07 to 0.13% by weight, in particular 0.1% by weight, of yttrium,
less than 0.003% by weight, in particular less than 0.002% by weight, of oxygen,

0.001% by weight of sulfur,
0.003% by weight of carbon,
balance: nickel,
where the proportion of metallic impurities is less than 0.1% by weight in total.

11. Process for producing a spark plug electrode material according to any of Claims 1 to 10, comprising the steps:

- production of a nickel-based alloy,

- introduction of further elements.

12. Process for producing a spark plug electrode, comprising the steps:

- production of a nickel-based alloy,
- introduction of further elements,
- formation of an oxide layer having a thermal conductivity of at least 6 W/mK, in particular at least 8 W/mK and in particular at least 10 W/mK, and an electrical resistance which is smaller than or equal to as defined by the following equation:

$$\log R = a + b * T/1000$$

where $0.6 \leq a \leq 0.8$, in particular 0.7,
where $3.1 \leq b \leq 3.3$, in particular 3.2, and
where T is the temperature in kelvin, on at least part of the surface of the spark plug electrode,
wherein the spark plug electrode material consists, before formation of the oxide layer, of the spark plug electrode material according to any of Claims 1 to 10.

13. Process according to Claim 12, **characterized in that** the oxide layer can be formed by use as intended of the spark plug electrode.

14. Spark plug comprising an electrode composed of a spark plug electrode material according to any of Claims 1 to 10.

15. Spark plug according to Claim 14, **characterized in that** the electrode is a centre electrode and/or a ground electrode and this can be used either with or without a core, in particular a copper core, in the centre and/or ground electrode.

Revendications

1. Matériau pour électrode de bougie d'allumage à base d'un alliage à base de nickel constitué par :

0,7 à 1,3 % en poids de silicium,
0,5 à 1,0 % en poids de cuivre,
le reste étant du nickel et des impuretés inévitables d'origine technique,
ainsi qu'éventuellement
0,07 à 0,13 % en poids d'yttrium et/ou du fer et/ou du chrome et/ou du titane en une teneur inférieure à 0,05 % en poids et/ou du soufre et/ou des composés de soufre et/ou du carbone et/ou des composés de carbone en

une teneur inférieure à 0,01 % en poids et/ou de l'oxygène en une teneur inférieure à 0,003 % en poids.

2. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en silicium est de 0,9 à 1,1 % en poids, notamment de 1 % en poids, et/ou la teneur en cuivre est de 0,6 à 0,85 % en poids, notamment de 0,75 % en poids, et la teneur en nickel est de 97,5 à 98,5 % en poids. 5 10
3. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre 0,09 à 0,11 % en poids et notamment 0,10 % en poids d'yttrium. 15
4. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau pour électrode est, à l'exception des impuretés inévitables d'origine technique, exempt d'aluminium et/ou de composés d'aluminium et/ou de phases intermétalliques. 20
5. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion d'impuretés métalliques est au total inférieure à 0,15 % en poids. 25
6. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en fer et/ou en chrome et/ou en titane est inférieure à 0,01 % en poids. 30
7. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en soufre et/ou en composés de soufre et/ou en carbone et/ou en composés de carbone est inférieure à 0,005 % en poids et notamment inférieure à 0,001 % en poids. 35 40
8. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en oxygène est inférieure à 0,002 % en poids. 45
9. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes constitué, à l'exception des impuretés inévitables d'origine technique, par : 50

98,15 % en poids de nickel,
1 % en poids de silicium,
0,75 % en poids de cuivre et
0,1 % en poids d'yttrium.
10. Matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué, à l'exception des impuretés inévitables

d'origine technique, par :

0,7 à 1,3 % en poids, notamment 1 % en poids, de silicium, 0,5 à 1,0 % en poids, notamment 0,75 % en poids, de cuivre, 0,07 à 0,13 % en poids, notamment 0,1 % en poids, d'yttrium, moins de 0,003 % en poids, notamment moins de 0,002 % en poids, d'oxygène, 0,001 % en poids de soufre, 0,003 % en poids de carbone, le reste : du nickel, la proportion d'impuretés métalliques étant au total inférieure à 0,1 % en poids.

11. Procédé de fabrication d'un matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :

- la fabrication d'un alliage à base de nickel,
- l'incorporation d'autres éléments.

12. Procédé de fabrication d'une électrode de bougie d'allumage comprenant les étapes suivantes :

- la fabrication d'un alliage à base de nickel,
- l'incorporation d'autres éléments,
- la formation d'une couche d'oxyde ayant une conductivité thermique d'au moins 6 W/mK, notamment d'au moins 8 W/mK et notamment d'au moins 10 W/mK, et une résistance électrique qui est inférieure ou égale à celle définie par l'équation suivante :

$$\log R = a + b * T/1000,$$

avec $0,6 \leq a \leq 0,8$, notamment 0,1,
 $3,1 \leq b \leq 3,3$, notamment 3,2, et
 T étant la température en Kelvin sur au moins une partie de la surface de l'électrode de bougie d'allumage,
 le matériau pour électrode de bougie d'allumage avant la formation de la couche d'oxyde étant constitué par le matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde peut être formée par usage conforme de l'électrode de bougie d'allumage. 50
14. Bougie d'allumage comprenant une électrode en un matériau pour électrode de bougie d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10. 55

15. Bougie d'allumage selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** l'électrode est une électrode centrale et/ou une électrode de masse, et celle-ci peut être utilisée aussi bien avec que sans noyau, notamment un noyau en cuivre, dans l'électrode centrale et/ou de masse.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

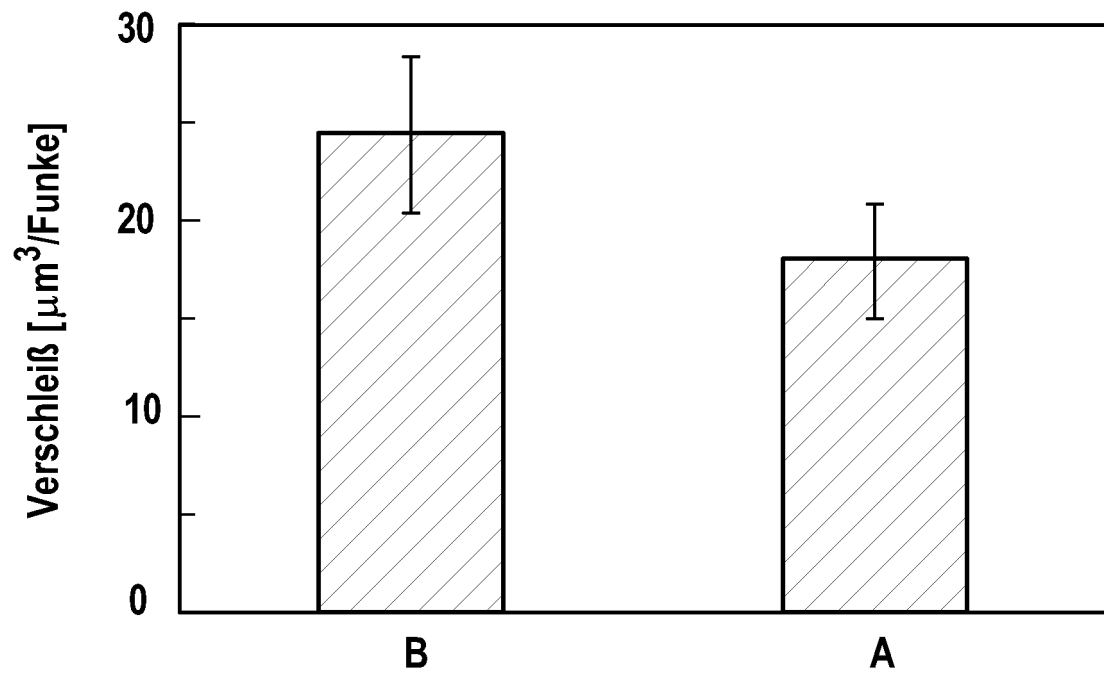


FIG. 1

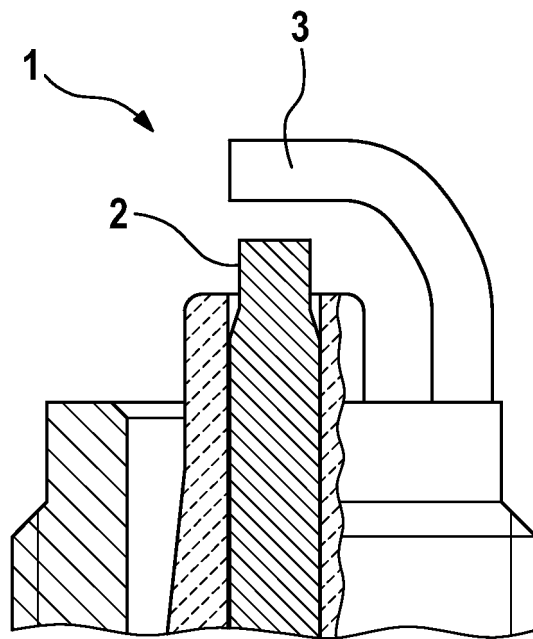


FIG. 2

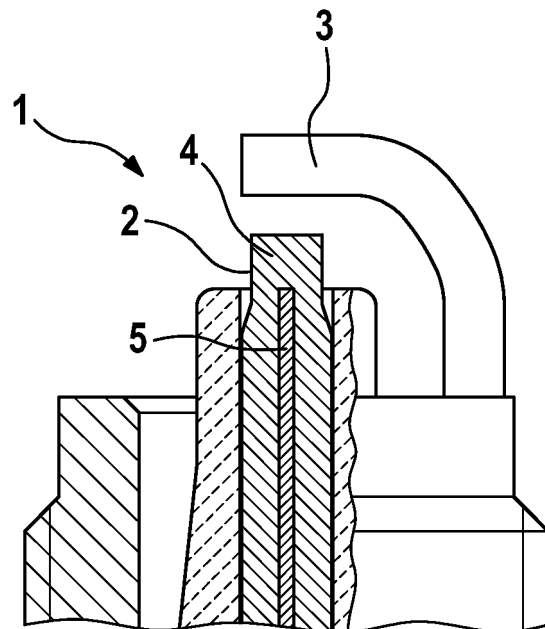


FIG. 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20080308057 A1 [0002]
- US 2958598 A [0002]