

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Oktober 2006 (26.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/111444 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01T 13/39 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/060884

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2006 (20.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 018 674.2 21. April 2005 (21.04.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENKEN, Lars**
[DE/DE]; Rosenstr. 2, 73072 Donzdorf (DE). **CZER-
WINSKI, Klaus** [DE/DE]; Sturzaeckerstr. 46, 73574
Iggingen (DE). **KAISER, Thomas** [DE/DE]; Burghalden-
weg 21b, 70469 Stuttgart (DE). **FLAIG, Alexander**

[DE/DE]; Kahlhieb 30, 70499 Stuttgart (DE). **BOEHM,
Jochen** [DE/DE]; Irisweg 12, 71672 Marbach (DE).
RAGER, Jochen [DE/DE]; Karlsbader Weg 17, 72406
Bisingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH**;
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

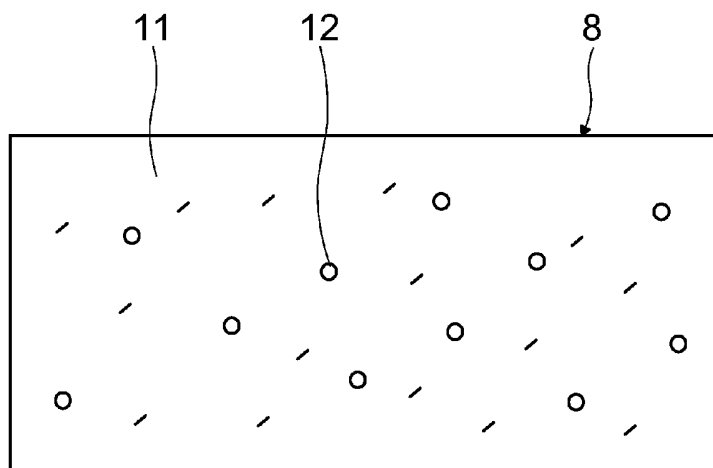
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTRODE FOR A SPARK PLUG

(54) Bezeichnung: ELEKTRODE FÜR EINE ZÜNDKERZE



(57) Abstract: The invention relates to an electrode (8, 9) for a spark plug, said electrode being formed from a base material (11) and at least one additive material (12) which is distributed in the base material (11) in a dispersed manner, is incorporated into the base material (11), and is a metal oxide, and characterised by a negative formation enthalpy which is higher than 800 kJ/mol O₂. The base material (11) is an Au base material or an Rh base material or pure Au or Rh, and the additive material part (12) amounts to between 5 vol. % and 50 vol. %. Alternatively, Pt base materials or pure Pt are provided as the base material (11), and the additive material part (12) amounts to between 21 vol. % and 50 vol. % for average particle diameters (D₅₀) of the additive material (12) between 5 µm and 20 µm, or the additive material (12) consists of at least one metal oxide from the group of rare-earth metal oxides and/or at least one metal oxide from the group containing Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, CaO, SrO, BaO, and/or at least one mixed oxide, such as spinel, consisting of at least one alkaline earth metal oxide, a rare-earth metal oxide, Al₂O₃, Y₂O₃ and/or Sc₂O₃, the additive material part (12) amounting to between 5 vol. % and 50 vol. %.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/111444 A1



ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Elektrode (8, 9) für eine Zündkerze, die aus einem Grundwerkstoff (11) und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff (11) dispers verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff (12) gebildet ist, der in dem Grundwerkstoff (11) eingelagert ist und ein Metalloxid ist sowie durch eine negative Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ gekennzeichnet ist, beschrieben. Der Grundwerkstoff (11) ist ein Au- oder Rh-Basiswerkstoff oder reines Au oder Rh, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt. Alternativ sind als Grundwerkstoff (11) Pt-Basiswerkstoffe oder reines Pt vorgesehen, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) bei mittleren Partikeldurchmessern (D50) des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 µm und 20 µm zwischen 21 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt oder der der Zusatzwerkstoff (12) wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe der Seltenerdmetalloxide und/oder wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, CaO, SrO, BaO und/oder wenigstens ein Mischoxid, wie Spinell, aus wenigstens einem Erdalkalimetalloxid, einem Seltenerdmetalloxid, Al₂O₃, Y₂O₃ und/oder Sc₂O₃ ist, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.

5

Elektrode für eine Zündkerze10 **Stand der Technik**

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für eine Zündkerze, die aus einem Grundwerkstoff und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff dispers verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff gebildet ist, der in dem Grundwerkstoff eingelagert ist.

15

Aus der Praxis bekannte fremdgezündete Verbrennungsmotoren wandeln die im Kraftstoff enthaltene Energie in Bewegungsenergie um, wobei ein in einen Brennraum eingespritztes Kraftstoffgemisch über eine zeitlich gesteuerte Fremdzündung entflammt wird. Die Zündung des Ottomotors erfolgt elektrisch, wobei eine vom Motor gesteuerte Zündanlage periodisch eine
20 Hochspannung erzeugt. Diese Hochspannung bewirkt jeweils einen Funkenüberschlag zwischen den Elektroden der Zündkerzen im Verbrennungsraum. Die in dem Funken enthaltene Energie entzündet das verdichtete Luft-Kraftstoffgemisch, wobei die Zündkerze unter allen Betriebsbedingungen die Zündenergie in dem Brennraum einbringen muss, ohne undicht oder heiß zu werden.

25

Im Betrieb sind die Elektroden einer Zündkerze hohen Belastungen durch den Zündfunken sowie chemisch-thermischen Angriffen ausgesetzt, welche Erosion sowie Korrosion an den Elektroden hervorrufen. Um dem im Betrieb durch Funkenerosion sowie Korrosion im Brennraum auftretenden Elektrodenverschleiß entgegenzutreten zu können, werden die Zündkerzenelektroden
30 aus Werkstoffen hergestellt, die durch eine geringe Oxidations- und Korrosionsneigung sowie eine hohe Verschleißbeständigkeit gegen funkenerosive Angriffe gekennzeichnet sind. Hierbei zeigen Werkstoffe aus reinen Edelmetallen oder auf Edelmetallbasis, wie Platin oder Platin- und Iridiumbasislegierungen, die

besten Eigenschaften. Weitere geeignete Elektrodenwerkstoffe sind Nickel und Silber sowie Nickel- und Silberbasislegierungen.

Der bei der Zündung des Funkens entstehende Lichtbogen verursacht an der Elektrode einen funkenerosiven Verschleiß, wobei bisher neben dem reinen Oxidationsangriff das Wegspritzen geschmolzener Metalltröpfchen von der Elektrode als grundlegender Verschleißmechanismus angesehen worden ist.

Aus der DE 196 31 985 A1 ist eine Elektrode mit einer verschleißfesten Beschichtung bekannt, die mittels eines thermischen Beschichtungsverfahrens auf einem Grundkörper der Elektrode aufgebracht ist. Es wird vorgeschlagen, den Beschichtungswerkstoff in Pulverform einer energiereichen Wärmequelle zuzuführen und aufzuschmelzen. Die schmelzflüssigen Partikel des Beschichtungswerkstoffes werden in Richtung eines Substrats, d. h. dem Grundkörper der Elektrode, beschleunigt und treffen mit meist hoher Geschwindigkeit auf, um eine Schicht zu bilden. Derartig thermisch gespritzte Schichten zeichnen sich durch Schichtdicken im Bereich von 100 µm bis zu einigen Millimetern aus, wobei der Bindungsmechanismus entweder auf mechanischer Verklammerung, Adhäsion, Diffusion, chemischer Bindung oder elektrostatischen Kräften beruht.

Nachteilig dabei ist jedoch, dass die Herstellung der zur Verschleißerhöhung aufzubringenden Verschleißschicht einen hohen apparativen Aufwand erfordert und bei einer Beschädigung der Verschleißschicht der Grundkörper der Elektroden den hohen korrosiven sowie funkenerosiven Belastungen im Betrieb ungeschützt ausgeliefert ist.

Aus der DE 100 15 642 A1 ist eine Zündkerze für eine Brennkraftmaschine bekannt, deren Elektrode mit einem hochabbrandbeständigen Bereich, der einen Teil der der Funkenstrecke zugewandten Stirnfläche der Elektrode bildet, ausgeführt ist. Der hochabbrandbeständige Bereich besteht aus einer Legierung, die mindestens die Legierungsbestandteile Iridium und Nickel aufweist, und ist mit der Grundelektrode verschweißt.

Diese bekannte Zündkerze für eine Brennkraftmaschine weist jedoch den Nachteil auf, dass ihre Elektrode zwischen der Grundelektrode und dem daran angeschweißten hochabbrandbeständigen Bereich kein homogenes Werkstoffgefüge aufweist, wodurch eine Wärmeleitfähigkeit der Elektrode beeinträchtigt ist, was in bestimmten Betriebsbereichen zu unerwünscht hohen Tem-

peraturbelastungen der Elektrode und damit zu einer Herabsetzung der Lebensdauer der Zündkerze führt.

5 Aus der DE 30 38 649 C2 ist eine Funkenelektrode bekannt, welche aus einer Mischung aus einer Metallverbindung und einer ein Edelmetall enthaltenden elektrisch leitenden Substanz hergestellt ist.

10 Als Metallverbindung wird eine Titanverbindung, wie TiO_2 , TiC und/oder TiN oder eine Mischung von TiO_2 und TiC oder von TiN und TiC vorgeschlagen, wohingegen als Edelmetall Pt, eine Mischung aus Pt und Pd, eine Mischung aus Pt und zumindest einem der Elemente Au, Ru, Ag und Rh oder eine Mischung aus Pt, Pd und zumindest einem der Elemente Au, Ru, Ag und Rh vorgeschlagen wird. Des Weiteren können den vorgenannten Mischungen aus der Metallverbindung und dem Edelmetallanteil zusätzliche Stoffe als Basismetall, Oxid, Karbid, Nitrid und/oder als Silizid zugesetzt sein.

15 Die Anteile der einzelnen Stoffe an der Mischung sind unter anderem wenigstens 10 bis 30 Gew.-% Titanverbindungspulver, 40 bis 60 Gew.-% Platinpulver und 20 bis 30 Gew.-% Palladiumpulver, wobei jeder Mischung aus einer Titanverbindung und einem Edelmetall bis zu 3 Gew.-% Basismetall und insgesamt bis zu 10 Gew.-% Oxid, Karbid, Nitrid und Silizid zugesetzt
20 sein können.

Die aus der DE 30 38 649 C2 bekannte Funkenelektrode, welche aus einer Mischung aus einem Zusatzwerkstoff, d. h. einer Titanverbindung, und aus einem Grundwerkstoff, der wenigstens Pt oder eine Pt-Pd-Mischung ist, hergestellt ist, weist den Nachteil auf, dass die Titanverbindungen
25 während eines Sinterprozesses zu einem nicht unerheblichen Teil aufbrechen und das freiwerdende Titan mit dem Platin des Grundwerkstoffes neue Verbindungen eingeht.

Diese während eines Sinterprozesses sich neu ausbildenden Ti-Pt-Verbindungen sind nachteilhafterweise sehr spröde, weshalb die Funkenelektrode nach dem Sinterprozess nur sehr schwer
30 weiter verarbeitbar ist. Darüber hinaus wird das durch die Zugabe der Titanverbindungen zu Platin oder zu Pt-Basiswerkstoffen angestrebte Ziel, die Schmelztemperatur einer auf Platin oder einem Pt-Basiswerkstoff basierenden Funkenelektrode zu erhöhen und dadurch die Erosionsbeständigkeit der Funkenelektrode zu verbessern, nicht in dem erwünschten Umfang erreicht. Dies führt zu keiner Erhöhung der Lebensdauer einer Zündkerze.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode für eine Zündkerze zur Verfügung zu stellen, die einfach und kostengünstig herzustellen ist und eine hohe Lebensdauer aufweist.

5

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Elektrode für eine Zündkerze mit den Merkmalen des Patentanspruches 1, 8 bzw. 15 gelöst.

Vorteile der Erfindung

10

Eine erfindungsgemäß ausgebildete Elektrode für eine Zündkerze mit den Merkmalen des Patentanspruches 1, 8 bzw. 15 hat gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Zündkerzenelektroden den Vorteil, dass ein geringer Elektrodenverschleiß mit niedrigeren Fertigungskosten erzielt wird.

15

Dies wird dadurch erreicht, dass in einem Grundwerkstoff der Elektrode, der ein Au- oder Rh-Basiswerkstoff oder reines Au oder Rh ist, wenigstens ein dispers verteilt angeordneter und als Metalloxid ausgebildeter Zusatzwerkstoff vorgesehen ist, der in dem Grundwerkstoff eingelagert ist und durch eine negative Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ gekennzeichnet ist, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.

20

Die vorgenannten Vorteile werden auch dadurch erreicht, dass in einem Grundwerkstoff der Elektrode, der ein Pt-, -Basiswerkstoff oder reines Pt ist, wenigstens ein dispers verteilt angeordneter und als Metalloxid ausgebildeter Zusatzwerkstoff vorgesehen ist, der in dem Grundwerkstoff eingelagert ist und durch eine negative Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ gekennzeichnet ist, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes zwischen 21 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt und ein mittlerer Durchmesser (D50) des Zusatzwerkstoffes zwischen 5 µm und 20 µm ist.

25

30

Alternativ hierzu besteht auch die Möglichkeit einem Pt-Basiswerkstoff oder reinem Pt wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe der Seltenerdmetalloxide und/oder wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, CaO, SrO, BaO und/oder wenigstens ein Mischoxid, wie Spinell, aus wenigstens einem Erdalkalimetallloxid, einem Seltenerdmetallloxid, Al₂O₃, Y₂O₃ und/oder Sc₂O₃ als Zusatzwerkstoff zuzugeben, wobei der Zusatzwerkstoff eine negative Bil-

dungsenthalpie größer 800 kJ/mol O₂ aufweist, und wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.

- 5 Mit den erfindungsgemäßen Materialzusammensetzungen einer Elektrode einer Zündkerze besteht in vorteilhafter Weise die Möglichkeit, den kostenintensiven Edelmetallanteil einer Elektrode zu reduzieren, ohne eine Funkenerosionsbeständigkeit einer Elektrode herabzusetzen, womit auf einfache Art und Weise die Herstellungskosten einer Zündkerze gegenüber herkömmlichen Zündkerzen bei zumindest gleich bleibender Lebensdauer reduziert sind.
- 10 Durch die Zugabe von als Metalloxiden mit einer negativen Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ ausgebildeten Zusatzwerkstoffen wird der Erkenntnis Rechnung getragen, dass eine Funkenerosionsbeständigkeit von Elektroden, deren Grundwerkstoffe aus Edelmetallen gebildet sind, im Betrieb einer Brennkraftmaschine aufgrund einer Oxidation des Grundwerkstoffes, die sowohl aufgrund des in der Umgebung vorhandenen Sauerstoffs als auch aufgrund des im Betrieb der Zündkerze durch Aufspalten der in der Elektrode vorhandenen Metalloxide freier-
- 15 wendenden Sauerstoffs stattfindet, verschlechtert wird und dadurch eine Lebensdauer einer Zündkerze nachteilhafterweise reduziert wird.
- 20 So bildet sich durch die Oxidation beispielsweise bei einer Platin-Basiswerkstoffelektrode oder bei einer Elektrode, deren Grundwerkstoff aus reinem Platin hergestellt ist, flüchtiges gasförmiges Platinoxid, welches der Elektrode im Betrieb der Zündkerze nachteilhafterweise entzogen wird. Da sich Metalloxide bereits in der höchsten Oxidationsstufe befinden, sind diese gegen weitere Oxidation geschützt. Um zu vermeiden, dass der Sauerstoff des Metalloxids unter Einwirkung des Funkens an den Grundwerkstoff abgegeben wird und die vorgenannten Oxidationsprozesse stattfinden, werden dem Grundwerkstoff Metalloxide mit derartigen negativen Bildungsenthalpien zugegeben, die unter den Einsatzbedingungen einer Zündkerze eine ausreichend stabile Bindung aufweisen, dass der Sauerstoff der Metalloxide nicht abgespalten wird und somit nicht für eine Oxidation des Grundwerkstoffes zur Verfügung steht.
- 25
- 30 Dabei wurde in Versuchen festgestellt, dass eine Funkenerosionsbeständigkeit einer Zündkerzenelektrode, die einen hohen Edelmetallanteil aufweist, durch Zugabe eines Metalloxids, wie MgO, dessen negative Bildungsenthalpie bei etwa 1200 kJ/mol O₂ liegt, gegenüber einer Elektrode, die ohne Metalloxid oder mit Metalloxid ausgeführt ist, dessen negative Bildungsenthalpie im Bereich unterhalb von 800 kJ/mol O₂ liegt, angestiegen ist. D. h., dass höhere Beständigkeit

ten der Verbindungen der als Zusatzwerkstoffe vorgesehenen Metalloxide mit steigender negativer Bildungsenthalpie zu einer Verbesserung der Funkenerosionsbeständigkeit einer Elektrode führen.

- 5 Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bilden die weiteren Gegenstände der Unteransprüche.

Der Anteil des Zusatzwerkstoffes an einer Elektrode mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 beträgt bei einer vorteilhaften Weiterbildung vorzugsweise zwischen 10 Vol.-% und 30 Vol.-%
10 und bei einer Elektrode mit den Merkmalen des Patentanspruches 8 zwischen 21 Vol.-% und 30 Vol.-%.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung einer Elektrode gemäß Patentanspruch 1 ist ein mittlerer Partikeldurchmesser (D50) des Zusatzwerkstoffes zwischen 0,5 µm und 20 µm, vor-
15 zugsweise zwischen 1 µm und 7 µm, so dass eine Elektrode kostengünstig herstellbar ist, da größere Partikelgrößen erhebliche und fertigungskosten erhöhende Prozesszeiten aufgrund langandauernder Glühprozesse nach sich ziehen.

Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltungen des Gegenstandes nach der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung, der Zeichnung und den Patentansprüchen.
20

Zeichnung

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel des Gegenstandes nach der Erfindung schematisch vereinfacht dargestellt und wird in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen
25 Figur 1 eine schematische Darstellung einer Zündkerze in einer Teilschnittansicht; und
Figur 2 eine Masseelektrode der in Figur 1 dargestellten Zündkerze in einem Querschnitt in Al-leinstellung.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Bezug nehmend auf Figur 1 ist eine Teilschnittansicht einer in einem Zylinderkopf einer Brennkraftmaschine anordenbaren Zündkerze 1 dargestellt, die mit einem an einem Gehäuse 2 ausgebildeten Außengewinde 3 in ein Innengewinde des Zylinderkopfes einschraubbar ist.

Die in an sich bekannter Art und Weise ausgebildete Zündkerze 1 besteht vorliegend aus Metall, Keramik und Glas. Diese Werkstoffe haben unterschiedliche Eigenschaften, die durch materialgerechte Konstruktion der Zündkerze 1 genutzt werden. Die wichtigsten Bestandteile der Zündkerze 1 sind ein Anschlussbolzen 5, ein Isolator 6, das Gehäuse 2, eine Mittelelektrode 7 sowie eine Masseelektrode 8, wobei eine in dem Isolator 6 angeordnete und elektrisch leitende Glas-
schmelze 9 die Mittelelektrode 7 mit dem Anschlussbolzen 5 verbindet.

Die Mittelelektrode 7 und die Masseelektrode 8 sind während des Betriebs der Brennkraftmaschine einem hohen Verschleiß ausgesetzt, der aufgrund von Erosion und Korrosion hervorgerufen wird. Beide Faktoren können in ihrer Auswirkung auf den Verschleiß nicht getrennt behandelt werden. Der Verschleiß bewirkt eine Erhöhung der Zündspannung. Weiter wird ein gutes Wärmeableitvermögen von den Elektroden verlangt.

Die Anforderungen können je nach Betriebsbedingungen und Anwendungsfall unterschiedliche Elektrodenformen und Elektrodenwerkstoffe erforderlich machen.

Grundsätzlich leiten reine Metalle die Wärme besser als Metalllegierungen. Andererseits reagieren reine Metalle, wie beispielsweise Nickel, auf chemische Angriffe von Verbrennungsgasen und festen Verbrennungsrückständen empfindlicher als Legierungen.

Aus diesem Grund werden aus der Praxis bekannte Elektroden von Zündkerzen beispielsweise aus Nickel hergestellt, dem u. a. Chrom, Mangan und Silizium zulegiert ist. Die hinzulegierten Metalle haben Sonderaufgaben zu erfüllen. So erhöhen beispielsweise Mangan- und Siliziumzusätze die chemische Beständigkeit vor allem gegen das sehr aggressive Schwefeldioxid. Nickel-Basis-Legierungen mit Zusätzen aus Silizium, Aluminium und Yttrium verbessern darüber hinaus die Zunder- und Oxidationsbeständigkeit.

Darüber hinaus wird auch Silber als Elektrodenwerkstoff verwendet. Dies resultiert aus der Tatsache, dass Silber unter allen Werkstoffen die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aufweist und darüber hinaus chemisch außerordentlich beständig ist, sofern bleifreier Kraftstoff verwendet wird. Eine erhebliche Steigerung der Warmfestigkeit wird durch Teilchenverbundwerkstoffe auf Silberbasis erreicht. Die aufgeführten Eigenschaften von Silber sind maßgebend für die Verwendung als Elektrodenwerkstoff.

Zusätzlich werden auch Platin bzw. Platinbasislegierungen für die Herstellung von Elektroden verwendet, da diese eine sehr gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie eine hohe Abbrandfestigkeit aufweisen.

Figur 2 zeigt die Masseelektrode 8 in einer Querschnittansicht in Alleinstellung, die einen im Wesentlichen rechteckförmigen Querschnitt aufweist und anhand der die vorliegende Erfindung nachfolgend exemplarisch beschrieben wird, da auch Mittelelektroden von Zündkerzen erfindungsgemäß ausgeführt werden können. Die Masseelektrode 8 besteht aus einem Grundwerkstoff 11 und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff 11 feinst verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff 12, der in dem Grundwerkstoff 11 eingelagert ist und aufgrund seiner Verteilung, seiner Materialeigenschaften und der Wechselwirkung mit dem Grundwerkstoff 11 eine Verschleißbeständigkeit der Masseelektrode 8 nicht beeinträchtigt und bei entsprechender Materialauswahl unter Umständen sogar verbessert.

Bei dem Grundwerkstoff 11 der Masseelektrode 8 kann es sich um Au-, oder Rh-Basiswerkstoffe oder reines Au oder Rh handeln. Als Zusatzwerkstoff wird wenigstens ein Metalloxid mit einer negativen Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂, wie insbesondere Erdalkalimetalloxide, Seltenerdmetalloxide, Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, ZrO₂ und deren Mischoxide, wie Spinelle, oder MgO, mit Partikelgrößen bzw. mittleren Durchmessern D50 zwischen 0,5 µm bis 20 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 7 µm und Anteilen von 5 Vol.-% bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 Vol.-% bis 30 Vol.-%, vorgesehen.

Alternativ hierzu kann es sich bei dem Grundwerkstoff 11 der Masseelektrode 8 um Pt-Basiswerkstoffe oder reines Pt handeln, dem als Zusatzwerkstoff wenigstens ein Metalloxid mit einer negativen Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ zugegeben ist. Als Zusatzwerkstoffe sind insbesondere Erdalkalimetalloxide, Seltenerdmetalloxide, Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, ZrO₂ und

deren Mischoxide, wie Spinelle, oder MgO, mit Partikelgrößen bzw. mittleren Durchmessern D50 zwischen 5 µm bis 20 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 7 µm und Anteilen von 21 Vol.-% bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 21 Vol.-% bis 30 Vol.-%, vorgesehen.

- 5 Bei einer weiteren alternativen Lösung ist es vorgesehen, dass der Grundwerkstoff der Masselektrode 8 ein Pt-Basiswerkstoff oder reines Pt ist und der Zusatzwerkstoff wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe der Seltenerdmetalloxide und/oder wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO, SrO, BaO und/oder wenigstens ein Mischoxid, wie Spinell, aus wenigstens einem Erdalkalimetalloxid, einem Seltenerdmetalloxid, Al_2O_3 , Y_2O_3 und/oder
- 10 Sc_2O_3 ist, wobei der Zusatzwerkstoff eine negative Bildungsenthalpie größer 800 kJ/mol O_2 aufweist, und wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.

- Bei allen vorgenannten Alternativen ist der Zusatzwerkstoff 12 in dem Grundwerkstoff 11 in
- 15 Form kleiner Partikel und in einer feinen Dispersion angeordnet. Die Benetzung zwischen den Partikeln des Zusatzwerkstoffes 12 und des Grundwerkstoffes 11, der Volumengehalt des Zusatzwerkstoffes sowie die Korngröße der Partikel des Zusatzwerkstoffes bewirken, dass eine Standzeit von Elektroden im Vergleich zu aus der Praxis bekannten Elektroden für Zündkerzen oder Elektroden, die aus den vorgenannten Grundwerkstoffen gebildet sind, bei wesentlich ge-
- 20 ringeren Materialkosten gleich ist oder verbessert ist, da eine Oxidation des Grundwerkstoffes durch das Vorhandensein des kostengünstigeren Metalloxids nicht begünstigt wird bzw. bei entsprechender Materialauswahl des Zusatzwerkstoffes sogar verbessert wird.

- Die Verbesserung der Beständigkeit der Elektrode gegenüber Oxidation wird durch die hohe
- 25 negative Bildungsenthalpie des Zusatzwerkstoffes erreicht, da der Energieeintrag des Lichtbogens des Zündfunken der Zündkerze in die Elektrode nicht ausreicht, um die Atombindung des Metalloxids aufzubrechen. Damit wird zusatzstoffseitig nur wenig oder überhaupt kein Sauerstoff für die Oxidation des Grundwerkstoffes zur Verfügung gestellt.

- 30 Aus diesem Grund weisen die erfindungsgemäß ausgeführten Elektroden im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Elektroden die gleiche oder eine verbesserte Funkenerosionsbeständigkeit auf. Dies gilt sowohl für Au-Legierungen und Rh-Legierungen sowie für Pt-Legierungen. Bei reinen Pt-, Au- und Rh-Elektroden wird durch die Zugabe des Zusatzwerk-

stoffes eine Reduzierung der Herstellungskosten bei wenigstens annähernd gleichbleibender Verschleißbeständigkeit erreicht.

- 5 Mit einer erfindungsgemäß ausgeführten Elektrode können bei gleicher Performance bei gleicher oder längerer Lebensdauer Edelmetallkosten eingespart werden bzw. durch den Einsatz eines höheren Materialvolumens können bei gleichen Materialkosten längere Standzeiten einer Zündkerze realisiert werden.

5

Ansprüche

- 10 1. Elektrode (8, 9) für eine Zündkerze (1), die aus einem Grundwerkstoff (11) und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff (11) dispers verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff (12) gebildet ist, der in dem Grundwerkstoff (11) eingelagert ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundwerkstoff (11) ein Au- oder Rh-Basiswerkstoff oder reines Au oder Rh ist und der Zusatzwerkstoff (12) wenigstens ein Metalloxid mit einer negativen Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O₂ ist, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.
- 15 2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 10 Vol.-% und 30 Vol.-% beträgt.
- 20 3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein mittlerer Partikeldurchmesser (D50) des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 0,5 µm und 20 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 7 µm, beträgt.
- 25 4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ein Erdalkalimetalloxid oder ein Seltenerdmetalloxid ist.
- 30 5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ oder Sc₂O₃ ist.
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Grundwerkstoff MgO eingelagert ist.

7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Grundwerkstoff Mischoxide, wie Spinelle, aus wenigstens einem Erdalkalimetalloxid einem Seltenerdmetalloxid, Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 und/oder MgO eingelagert ist.
- 5 8. Elektrode (8, 9) für eine Zündkerze (1), die aus einem Grundwerkstoff (11) und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff (11) dispers verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff (12) gebildet ist, der in dem Grundwerkstoff (11) eingelagert ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundwerkstoff (11) ein Pt-Basiswerkstoff oder reines Pt ist und der Zusatzwerkstoff (12) wenigstens ein Metalloxid mit einer negativen Bildungsenthalpie größer als 800 kJ/mol O_2 ist, wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 21 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.
- 10 9. Elektrode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen
15 21 Vol.-% und 30 Vol.-% beträgt.
10. Elektrode nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Partikeldurchmesser (D50) zwischen 5 μm und 20 μm , insbesondere zwischen 5 μm und 7 μm , beträgt.
20
11. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ein Erdalkalimetalloxid oder ein Seltenerdmetalloxid ist.
12. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 oder Sc_2O_3 ist.
25
13. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Grundwerkstoff MgO eingelagert ist.
- 30 14. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Grundwerkstoff Mischoxide, wie Spinelle, aus wenigstens einem Erdalkalimetalloxid einem Seltenerdmetalloxid, Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 und/oder MgO eingelagert ist.

15. Elektrode (8, 9) für eine Zündkerze (1), die aus einem Grundwerkstoff (11) und wenigstens einem in dem Grundwerkstoff (11) dispers verteilt angeordneten Zusatzwerkstoff (12) gebildet ist, der in dem Grundwerkstoff (11) eingelagert ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundwerkstoff (11) ein Pt-Basiswerkstoff oder reines Pt ist und der Zusatzwerkstoff (12) wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe der Seltenerdmetalloxide und/oder wenigstens ein Metalloxid aus der Gruppe Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , SrO , BaO und/oder wenigstens ein Mischoxid, wie Spinell, aus wenigstens einem Erdalkalimetall-oxid, einem Seltenerdmetalloxid, Al_2O_3 , Y_2O_3 und/oder Sc_2O_3 ist, wobei der Zusatzwerkstoff (12) eine negative Bildungsenthalpie größer 800 kJ/mol O_2 aufweist, und wobei der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% beträgt.
16. Elektrode nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 10 Vol.-% und 30 Vol.-% beträgt.
17. Elektrode nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein mittlerer Partikeldurchmesser (D50) des Zusatzwerkstoffes (12) zwischen 0,5 μm und 20 μm , vorzugsweise zwischen 1 μm und 7 μm , beträgt.

1 / 2

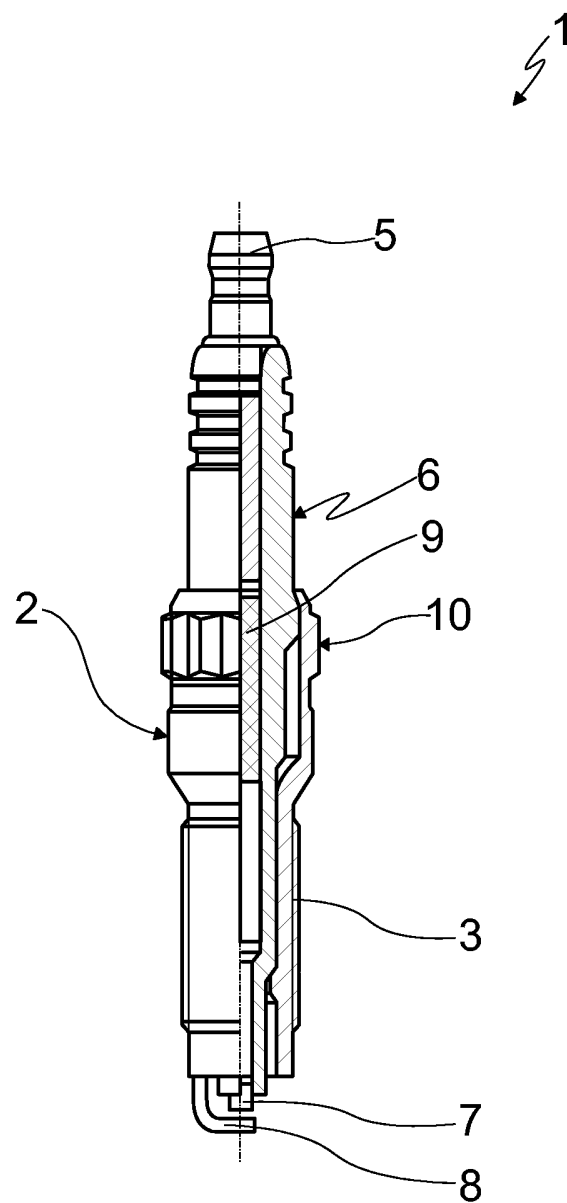


Fig. 1

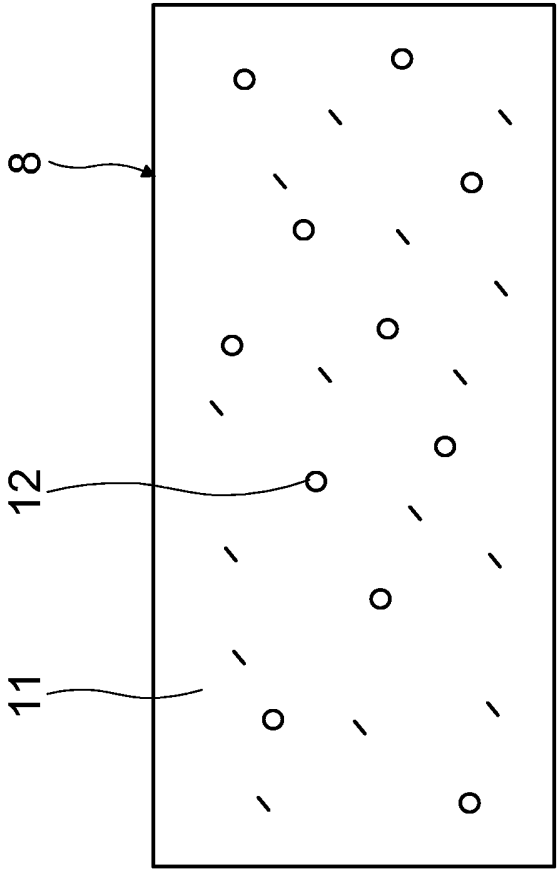


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01T13/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01T

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 936 710 A (DENSO CORPORATION) 18 August 1999 (1999-08-18) column 6, line 24 - line 36	1,4,5,8, 11,12,15
X	US 6 094 000 A (OSAMURA ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) column 4, line 48 - line 60	1,4,5
P,X	DE 103 48 778 B3 (ROBERT BOSCH GMBH) 7 July 2005 (2005-07-07) the whole document	1-17
A	DE 196 31 985 A1 (ROBERT BOSCH GMBH, 70469 STUTTGART, DE) 19 February 1998 (1998-02-19) cited in the application	
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2006

Date of mailing of the international search report

12/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bijn, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060884

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 38 649 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD; NGK SPARK PLUG CO., LTD., NAGOYA, AICHI, JP) 23 April 1981 (1981-04-23) cited in the application -----	
A	DE 100 15 642 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060884

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0936710	A	18-08-1999	DE 69908674 D1	17-07-2003
			DE 69908674 T2	22-04-2004
			JP 3121309 B2	25-12-2000
			JP 11233233 A	27-08-1999
			US 6215235 B1	10-04-2001
US 6094000	A	25-07-2000	CN 1139303 A	01-01-1997
			DE 19623795 A1	19-12-1996
			JP 2877035 B2	31-03-1999
			JP 9007733 A	10-01-1997
DE 10348778	B3	07-07-2005	NONE	
DE 19631985	A1	19-02-1998	BR 9706642 A	12-01-1999
			CN 1198848 A	11-11-1998
			WO 9807220 A1	19-02-1998
			EP 0860043 A1	26-08-1998
			HU 9901495 A2	28-09-1999
			JP 11514145 T	30-11-1999
DE 3038649	A1	23-04-1981	JP 1391919 C	23-07-1987
			JP 56057282 A	19-05-1981
			JP 61044392 B	02-10-1986
			US 4427915 A	24-01-1984
DE 10015642	A1	18-10-2001	WO 0173907 A1	04-10-2001
			EP 1269590 A1	02-01-2003
			JP 2003529198 T	30-09-2003
			US 2003122461 A1	03-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060884

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01T13/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01T

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 936 710 A (DENSO CORPORATION) 18. August 1999 (1999-08-18) Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 36 -----	1,4,5,8, 11,12,15
X	US 6 094 000 A (OSAMURA ET AL) 25. Juli 2000 (2000-07-25) Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 60 -----	1,4,5
P,X	DE 103 48 778 B3 (ROBERT BOSCH GMBH) 7. Juli 2005 (2005-07-07) das ganze Dokument -----	1-17
A	DE 196 31 985 A1 (ROBERT BOSCH GMBH, 70469 STUTTGART, DE) 19. Februar 1998 (1998-02-19) in der Anmeldung erwähnt ----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Juni 2006	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12/06/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bijn, E

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 38 649 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD; NGK SPARK PLUG CO., LTD., NAGOYA, AICHI, JP) 23. April 1981 (1981-04-23) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	DE 100 15 642 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0936710 A	18-08-1999	DE 69908674 D1	17-07-2003
		DE 69908674 T2	22-04-2004
		JP 3121309 B2	25-12-2000
		JP 11233233 A	27-08-1999
		US 6215235 B1	10-04-2001
US 6094000 A	25-07-2000	CN 1139303 A	01-01-1997
		DE 19623795 A1	19-12-1996
		JP 2877035 B2	31-03-1999
		JP 9007733 A	10-01-1997
DE 10348778 B3	07-07-2005	KEINE	
DE 19631985 A1	19-02-1998	BR 9706642 A	12-01-1999
		CN 1198848 A	11-11-1998
		WO 9807220 A1	19-02-1998
		EP 0860043 A1	26-08-1998
		HU 9901495 A2	28-09-1999
		JP 11514145 T	30-11-1999
DE 3038649 A1	23-04-1981	JP 1391919 C	23-07-1987
		JP 56057282 A	19-05-1981
		JP 61044392 B	02-10-1986
		US 4427915 A	24-01-1984
DE 10015642 A1	18-10-2001	WO 0173907 A1	04-10-2001
		EP 1269590 A1	02-01-2003
		JP 2003529198 T	30-09-2003
		US 2003122461 A1	03-07-2003