



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
02.11.95 Patentblatt 95/44

⑤① Int. Cl.⁶ : **H01T 13/39**

②① Anmeldenummer : **93101302.3**

②② Anmeldetag : **28.01.93**

⑤④ **Silber-Nickel-Verbundwerkstoff für elektrische Kontakte und Elektroden.**

③⑦ Priorität : **05.02.92 DE 4203250**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.08.93 Patentblatt 93/32

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
02.11.95 Patentblatt 95/44

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 401 598
DE-A- 2 361 274

⑦③ Patentinhaber : **BERU Ruprecht GmbH & Co.
KG**
Wernerstrasse 35
D-71636 Ludwigsburg (DE)
Patentinhaber : **G. Rau GmbH. & Co.**
Kaiser-Friedrich-Strasse 7
D-75172 Pforzheim (DE)

⑦② Erfinder : **Löffler, Otto**
Mannheimer Strasse 5B
W-7000 Stuttgart 50 (DE)
Erfinder : **Niessner, Werner**
Benzstrasse 6
W-7141 Steinheim (DE)
Erfinder : **Ambacher, Heinz**
Lange Strasse 11
W-7141 Benningen (DE)
Erfinder : **Schneider, Friedrich E.**
Max-Planck-Strasse 23
W-7530 Pforzheim (DE)

⑦④ Vertreter : **WILHELMS, KILIAN & PARTNER**
Patentanwälte
Eduard-Schmid-Strasse 2
D-81541 München (DE)

EP 0 554 792 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Silber-Nickel-Verbundwerkstoff für elektrische Kontakte und Elektroden, insbesondere für Zündkerzenelektroden.

Ein derartiger Silber-Nickel-Verbundwerkstoff in Form eines Silber-Nickel-Faserverbundes für Elektroden sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung sind aus der DE-OS 2 508 490 (vergl. auch DE-A-2361274) bekannt. Ein Fertigungsverfahren für Silber-Nickel-Faserverbundwerkstoffe ist weiterhin auch der DE-OS 2 259 636 zu entnehmen.

Aus der DE-OS 3 213 481 ist es weiterhin bekannt, einen Verbundwerkstoff aus zwei spiralförmig aufgewickelten Silberlegierungsschichten zu bilden, indem nach dem spiralförmigen Aufrollen der Werkstoff in einem Rohr angeordnet und zu einem Draht stranggepreßt bzw. gezogen wird.

Wenn derartige Verbundwerkstoffe für elektrische Kontakte und Elektroden, insbesondere Zündkerzenelektroden, verwandt werden, dann besteht aufgrund der Tatsache, daß Silber sauerstoffdurchlässig ist, die Gefahr, daß die von der Silberkomponente umgebene Nickelkomponente insbesondere in eine Silbermatrix eingebettete Nickelfasern chemischen Angriffen ausgesetzt sind. Das ist insbesondere bei der Verwendung derartiger Silber-Nickel-Verbundwerkstoffe zur Bildung von Zündkerzenelektroden der Fall, die chemischen Angriffen in den Brennräumen ausgesetzt sind. Das setzt die Lebens- oder Laufdauer der entsprechenden Zündkerzen herab.

Da aufgrund der Zunahme der elektronischen Komponenten in Kraftfahrzeugen und den Auflagen für den Umweltschutz der Bauraum im Motorbereich immer stärker begrenzt ist und somit die Wartung im Motorbereich sehr aufwendig geworden ist, ist es erwünscht, möglichst selten einen Austausch der Zündkerzen oder Zündkontakte vornehmen zu müssen. Gleiches gilt auch für Bio- und Gasmotoren, deren Zündkerzen lange Laufzeiten bei sehr hohen Belastungen haben sollen, die in der Regel nur Platinzündkerzen bzw. mit Platinmetallen oder Platinlegierungen bestückte Elektroden haben können.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht daher darin, einen Silber-Nickel-Verbundwerkstoff der eingangs genannten Art zu schaffen, der eine höhere Lebensdauer der aus ihm gebildeten elektrischen Kontakte und Elektroden und der mit diesen Kontakten und Elektroden bestückten Einrichtungen, beispielsweise Zündkerzen, erlaubt.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Silberkomponente aus einer sauerstoffundurchlässigen Silberlegierung besteht und die Nickelkomponente aus Nickel oder einer Nickellegierung besteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Silber-Nickel-Verbundwerkstoff werden somit Sauerstoffangriffe auf die Nickelkomponente, insbesondere auf Nickelfa-

sern in einer Silbermatrix verhindert, so daß sich eine höhere chemische Beständigkeit ergibt und der erfindungsgemäße Silber-Nickel-Verbundwerkstoff als Elektrodenmaterial für Kontakte und Elektroden mit hoher Lebensdauer geeignet ist.

In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß aus der EP-A-401 598 eine Mittelelektrode für Zündkerzen bekannt ist, welche einen Kern aus Kupfer aufweist der im Bereich der Zündspitze mit einer Ummantelung aus einer Silberlegierung mit verminderter Sauerstoffdurchlässigkeit versehen ist.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Silber-Nickel-Verbundwerkstoffes für Zündkerzenelektroden ergibt sich darüber hinaus ein gutes Abbrandverhalten, so daß Zündkerzen mit derartigen Elektroden eine lange Lebensdauer haben.

Besonders bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Silber-Nickel-Verbundwerkstoffes sind Gegenstand der Patentansprüche 2 bis 8.

Bei dem erfindungsgemäßen Silber-Nickel-Verbundwerkstoff kann insbesondere die Nickelkomponente aus Nickelfasern mit ca. 1.000 Fasern pro mm² Querschnitt bestehen, die in eine Silbermatrix eingelagert sind. Grundsätzlich ist eine hohe Anzahl von Fasern pro Querschnittsflächeneinheit wichtig, die ausreichend dünn sind, damit sich der Verbund aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung nicht auseinander sprengt.

Es ist weiterhin möglich, wechselweise Silber- und Nickelbleche spiralförmig aufzurollen und anschließend zu runden Drähten mit dünnen Schichten zu reduzieren, so daß im Querschnitt Silber- und Nickelbereiche einander abwechseln. Weiterhin können abwechselnd Silber- und Nickelrohre ineinandergesteckt sein und zu einem festen Verbundwerkstoff mit dünnen Schichten reduziert werden. Es ist schließlich auch möglich, anstelle von Nickelfasern Nickelrohre zu verwenden, die in eine Silbermatrix eingebettet werden und mit den Elektronenaustritt begünstigenden Füllstoffen, d.h. mit Füllstoffen gefüllt sind, die die Austrittsarbeit absenken, und so nachbearbeitet werden, daß Nickel als dünne Faser vorliegt. Derartige Füllstoffe können Metalloxide oder Halbleitermaterialien sein. Der in dieser Weise gebildete Verbundwerkstoff kann durch mehrfaches spanloses Umarbeiten in eine gewünschte Drahtform als Ausgangsmaterial für die Mittel- oder Körperelektroden von Zündkerzen in Rund- oder Profilform gebracht werden.

Wenn die Mittel- und/oder Körperelektroden von Zündkerzen aus einem derartigen Verbundwerkstoff bestehen, ergeben sich durch Spitzenwirkung und Feldverzerrung (Silber unmagnetisch, Nickel magnetisch) sehr niedrige Ansprechspannungen, was Kaltstarts erleichtert. Der gleichmäßige Abbrand über den Querschnitt, verglichen mit Elektroden, die nur aus Silber oder nur aus Nickel bestehen und an den

Kanten abbrennen, ermöglicht in Verbindung mit der chemischen Beständigkeit der Elektroden eine lange Lebensdauer der Zündkerze.

Die sauerstoffdichte Silberlegierung, aus der gemäß der Erfindung die Silberkomponente besteht, enthält vorzugsweise Silizium- oder Zinnzusätze oder Zusätze von Materialien mit ähnlicher Wirkung, d.h. einer Wirkung, die die Silberlegierung sauerstoffdicht macht, wobei insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew.-% Silizium, vorzugsweise 0,3 Gew.-% Silizium, oder mehr als 2 Gew.-% Zinn zugesetzt sind.

Im folgenden wird anhand der zugehörigen Zeichnung ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben.

Die einzige Figur zeigt eine Teilschnittansicht einer Zündkerze.

Die in der Zeichnung dargestellte Zündkerze besteht üblicherweise aus einem Isolator 1, einem Körperteil 2, einer Mittelelektrode 3, einer Glaseinschmelzung 4 und einer Körperelektrode 5. Zwischen der Körperelektrode 5 und der Mittelelektrode 3 besteht die Funkenstrecke 6.

Der Werkstoff für die Mittelelektrode 3 und die Körperelektrode 5 ist ein Silber-Nickel-Verbundwerkstoff z.B. aus einer sauerstoffundurchlässigen Silberlegierungsmatrix und eingelagerten Fasern aus einer Nickellegierung, die bei Zündkerzen üblich ist, oder aus konzentrischen Ringen oder spiralig gewickelten Blechen aus abwechselnd einer sauerstoffundurchlässigen Silberlegierung und einer üblichen Nickellegierung. Elektroden aus dem erfindungsgemäßen Silber-Nickel-Verbundwerkstoff können in Kombination mit marktüblichen Gegenelektroden aus Nickel, aus einem Nickelmantel und Kupferkern, aus Vollsilber, mit Platin bestückt oder aus einem Silbermantel, Kupferkern und Trennschicht verwandt werden.

Beispielsweise kann der erfindungsgemäße Silber-Nickel-Verbundwerkstoff aus 20-80 % Ni bzw. Ni-Legierung und dem sauerstoffundurchlässigen Silber bei 100 bis 6.000 Fasern aus Nickel (Nickellegierung) pro mm² bestehen. Eine bevorzugte Nickellegierung enthält 0,3 Gew.-% Mg und 1 - 4 Gew.-% Si, wobei auch andere Legierungen wie z.B. Inconel 601 oder Nickel mit einem Chromanteil usw. verwandt werden können.

Der erfindungsgemäße Silber-Nickel-Verbundwerkstoff kann auch zur Bildung von elektrischen Kontakten verwandt werden, wobei diese aus dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff als Vollmaterial bestehen oder mit aufgeschweißten Scheiben aus dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial versehen sein können, wobei in diesem Fall der Trägerwerkstoff auch Kupfer oder Stahl sein kann, da er den Verhältnissen im Motorbrennraum nicht ausgesetzt ist.

Wenn statt Nickelfasern mit die Ansprechspannung absenkenden Stoffen gefüllte Nickelrohre in die Silbermatrix eingebettet sind, so werden als Füllstof-

fe Metalloxide und Halbleiter verwandt, die den Brennraumbedingungen standhalten.

Es wurde eine Zündkerze mit einer Mittelelektrode aus dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff im Dauerbetrieb geprüft, wobei sich zeigte, daß die Ansprechspannung über 300 Stunden Dauerlauf nahezu gleich geblieben ist (weniger als 10 % Änderung). Der minimale Abbrand war verglichen mit anderen Elektrodenmaterialien gleichmäßiger über die ganze von Funken bestrichene Zündfläche, die Kanten waren gegenüber dem Abbrand wesentlich stabiler.

Der erfindungsgemäße Silber-Nickel-Verbundwerkstoff ist der Mengenfertigung zugänglich, die Glaseinschmelzung einer Mittelelektrode aus diesem Verbundwerkstoff ist mit marktüblichen langlebensdauerbeständigen Widerstands-Einschmelzglasern unter Luftsauerstoff möglich, wobei die Nickelfasern die notwendige mechanische und thermische Stabilität geben.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wird nur minimal chemisch angegriffen, so daß sich lange Standzeiten ergeben. Die niedrige Ansprechspannung erlaubt größere Elektrodenabstände.

Es ist darüber hinaus möglich, je nach Art der zu befürchtenden chemischen Angriffe, der Silberkomponente weitere Zusätze, beispielsweise Zusätze gegen Schwefelangriffe wie z.B. Palladium zuzugeben.

Der Silber-Nickel-Faserverbundwerkstoff kann auch nur in oder an üblichen Mittel- und/oder Körperelektroden als An- oder Einsatz beim zündseitigen Ende angebracht werden.

Patentansprüche

1. Silber-Nickel-Verbundwerkstoff für elektrische Kontakte und Elektroden, insbesondere für Zündkerzenelektroden, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberkomponente aus einer sauerstoffundurchlässigen Silberlegierung und die Nickelkomponente aus Nickel oder einer Nickellegierung besteht.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberlegierung Silizium oder Zinn enthält.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberlegierung 0,05 - 0,3 Gew.-% Silizium enthält.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberlegierung mehr als 2 Gew.-% Zinn enthält.
5. Verbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

die Nickelkomponente aus 100 - 6.000 Nickelfasern pro mm² besteht, die in eine Matrix der Silberlegierung eingelagert sind.

6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelkomponente aus Nickel- oder Nickellegierungsrohren besteht, die mit einem die Austrittsarbeit senkenden Material gefüllt und in einer Silbermatrix eingelagert und so nachbearbeitet sind, daß Nickel als dünne Faser vorliegt. 5
7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß abwechselnd Silber- und Nickelrohre ineinander angeordnet und durch Verformung auf dünne Schichten reduziert sind. 10
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Silber-Nickel-Blechverbund spiralförmig aufgewickelt und zu einem Verbund mit dünnen Schichten reduziert ist. 15

Claims

1. Silver-nickel composite material for electrical contacts and electrodes, especially for spark plug electrodes, characterised in that the silver component comprises an oxygen-impermeable silver alloy and the nickel component comprises nickel or a nickel alloy. 20
2. Composite material according to claim 1, characterised in that the silver alloy contains silicon or tin. 25
3. Composite material according to claim 2, characterised in that the silver alloy contains from 0.05 to 0.3% by weight of silicon. 30
4. Composite material according to claim 2 or 3, characterised in that the silver alloy contains more than 2% by weight of tin. 35
5. Composite material according to any one of the preceding claims, characterised in that the nickel component comprises from 100 to 6000 nickel fibres per mm² which are embedded in a matrix of the silver alloy. 40
6. Composite material according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the nickel component comprises nickel tubes or nickel alloy tubes which are filled with a material that reduces the work of emission and are embedded in a silver matrix and are so finished that the nickel is in 45

the form of a thin fibre.

7. Composite material according to any one of claims 1 to 4, characterised in that silver and nickel tubes are arranged inside one another in alternation and are reduced to thin layers by deformation. 50
8. Composite material according to any one of claims 1 to 4, characterised in that a silver-nickel sheet-metal composite is wound spirally and reduced to a composite with thin layers. 55

Revendications

1. Matériau composite argent-nickel pour contacts électriques et électrodes, en particulier pour électrodes de bougies d'allumage, caractérisé en ce que le composant argent consiste en un alliage d'argent imperméable à l'oxygène et le composant nickel consiste en nickel ou un alliage de nickel. 20
2. Matériau composite selon revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage d'argent contient du silicium ou de l'étain. 25
3. Matériau composite selon revendication 2, caractérisé en ce que l'alliage d'argent contient 0,05 à 0,3% en poids de silicium. 30
4. Matériau composite selon revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'alliage d'argent contient plus de 2% en poids d'étain. 35
5. Matériau composite selon une ou plusieurs des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le composant nickel consiste en 100 à 6 000 fibres de nickel par mm², qui sont noyées dans une gangue de l'alliage d'argent. 40
6. Matériau composite selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composant nickel consiste en tubes de nickel ou d'alliage de nickel qui sont remplis d'une matière diminuant le travail d'échappement et sont noyés dans une gangue d'argent puis soumis à un façonnage complémentaire mettant le nickel à l'état de fibres minces. 45
7. Matériau composite selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que des tubes d'argent et des tubes de nickel sont enfilés les uns dans les autres alternativement et réduits à l'état de couches minces par façonnage. 50
8. Matériau composite selon une des revendica- 55

tions 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste en un assemblage de feuilles d'argent et de nickel enroulées alternativement en spirale et réduit en une matière composite à couches minces.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

