



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 123 985 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.08.2001 Patentblatt 2001/33

(51) Int Cl.7: **C22C 5/04, H01T 13/39**

(21) Anmeldenummer: **00128598.0**

(22) Anmeldetag: **28.12.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **09.02.2000 DE 10005559**

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH
70442 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **Menken, Lars
73072 Donzdorf (DE)**
• **Reinsch, Bernd, Dr.
71642 Lugwigsburg (DE)**
• **Hrastnik, Klaus
70180 Stuttgart (DE)**
• **Postler, Iris
71229 Leonberg (DE)**
• **Czerwinski, Klaus
73574 Iggingen (DE)**

(54) **Metalllegierung mit Ruthenium und Zündkerze mit dieser Legierung**

(57) Es wird eine Metalllegierung, insbesondere zur Verwendung als funkenerosionsbeständiger Elektrodenwerkstoff, mit Ruthenium als Hauptbestandteil und mindestens einem Metall, ausgewählt aus der Gruppe Rhodium, Iridium, Platin, Palladium und Rhenium als

Nebenbestandteil vorgeschlagen. Diese Metalllegierung eignet sich besonders zum Einsatz in einer Zündkerze (10) mit mindestens einer Elektrode (13, 14), die zumindest bereichsweise mindestens einen Elektrodenbereich (31, 32) aufweist, der zumindest weitgehend aus der Metalllegierung besteht.

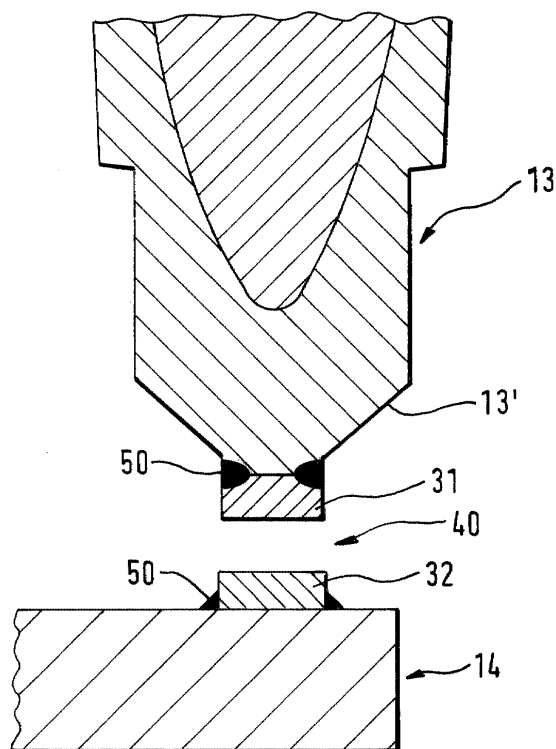


Fig. 2

EP 1 123 985 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine rutheniumhaltige Metallegierung, die insbesondere zur Verwendung als funkenerosionsbeständiger Elektrodenwerkstoff geeignet ist, sowie eine Zündkerze mit dieser Legierung nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

[0002] Für Longlife- und Lifetime-Zündkerzen werden Elektroden aus funkenerosionsbeständigen Werkstoffen benötigt. Voraussetzung für eine hohe Funkenerosionsbeständigkeit ist dabei eine hohe Elektronenaustrittsarbeit, eine hohe Schmelz- und Verdampfungstemperatur, sowie eine gute Oxidationsbeständigkeit des jeweiligen Materials. So wird insbesondere bei Werkstoffen mit hoher Elektronenaustrittsarbeit, die in Zündkerzen eingesetzt werden, bei der Nachentladung des Zündfunken der Anteil der stark funkenerosiv wirkenden Bogenentladung zugunsten des Anteils der für die Funkenerosion günstigeren Glimmentladung verringert.

[0003] Aus EP 866 530 A1 ist ein Elektrodenwerkstoff in Form einer Metallegierung bekannt, der sich besonders zur Verwendung in Zündkerzen eignet. Dieser Werkstoff ist eine Metallegierung mit Iridium als Hauptbestandteil und weiteren Edelmetallen wie Rhodium, Ruthenium oder Rhenium als Nebenbestandteile.

Vorteile der Erfindung

[0004] Die erfindungsgemäße Metallegierung und die erfindungsgemäße Zündkerze mit dieser Metallegierung hat gegenüber Serienelektroden auf Nickel-Basis den Vorteil einer deutlich höheren Funkenerosionsbeständigkeit.

[0005] Daneben zeigt die erfindungsgemäße Metallegierung eine an Elektrodenwerkstoffe bzw. Legierungen auf Basis von Platin oder Iridium angenähert gute Funkenerosionsbeständigkeit bei gleichzeitig hohen Kostenvorteilen. So ist insbesondere Ruthenium derzeit ca. 60 bis 70 % billiger als Iridium oder Platin.

[0006] Die erfindungsgemäße Metallegierung mit Ruthenium als Hauptbestandteil und einem weiteren Edelmetall zeigt zudem eine gegenüber reinem Ruthenium deutlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit.

[0007] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Metallegierung als Elektrodenmaterial in einer Zündkerze, insbesondere im Bereich der Funkenstrecke, ergeben sich somit erhebliche Kostenvorteile und Qualitätsvorteile hinsichtlich Langlebigkeit und Zündverhalten.

[0008] Weiter hat die erfindungsgemäße Zündkerze gegenüber üblichen Zündkerzen den Vorteil, daß der Anteil der stark funkenerosiv wirkenden Bogenentladung zugunsten des Anteils der günstigeren Glimmentladung deutlich verringert ist.

[0009] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten

Maßnahmen.

[0010] So hat sich herausgestellt, daß die Oxidationsbeständigkeit der Metallegierung dann besonders hoch ist, wenn diese aus 68 bis 92 Massenprozent Ruthenium und 8 bis 32 Massenprozent Rhodium besteht. Anstelle von Rhodium kann die Oxidationsbeständigkeit jedoch auch durch die Zugabe von Rhenium, Iridium, Platin oder Palladium verbessert werden.

[0011] Daneben ergibt sich bei Zugabe des derzeit ca. 20-fach teureren Rhodiums gegenüber Ruthenium immer noch ein Kostenvorteil von 60 bis 70 % gegenüber den aus EP 866 530 A1 bekannten Elektrodenwerkstoffen. Beispielsweise liegen die Materialkosten für eine Ru90Rh10-Legierung um 70 % unter der bekannten Ir90Rh10-Legierung.

[0012] Im Fall der Legierung Ru84Rh16 ist besonders vorteilhaft, daß diese schon bei einem hohem Funkenstrom, d.h. in einer frühen Phase der Nachentladung, einen Übergang von der Bogen- zur Glimmentladung zeigt.

[0013] Dieser positive Effekt des frühen Übergangs von der Bogen zur Glimmentladung, der sich insbesondere aufgrund der hohen Elektronenaustrittsarbeit der Legierungspartner der erfindungsgemäßen Metallegierung ergibt, kann weiter durch konstruktive Maßnahmen, beispielsweise die Vergrößerung der Kathoden- bzw. Elektrodenoberflächen im Bereich der Funkenstrecke, weiter verbessert werden.

[0014] Da im motorischen Betrieb die Zündkerzenelektroden unvermeidbar stets einen bestimmten Anteil der Funkenenergie aufnehmen, tritt in Zündkerzen je nach Betrag der aufgenommenen Funkenenergie und den Schmelz- und Verdampfungstemperaturen der eingesetzten Elektrodenwerkstoffe stets ein funkenerosiver Materialabtrag auf, indem die Elektroden in der Umgebung der Funkenstrecken teilweise aufgeschmolzen und/oder verdampft werden. Auch von diesem Standpunkt weist das Edelmetall Ruthenium mit einem hohen Schmelzpunkt von ca. 2310°C günstige Voraussetzungen für eine Funkenerosionsbeständigkeit auf. Der Schmelzpunkt von Platin liegt lediglich bei 1772°C, der von Nickel bei 1450°C.

[0015] Weiterhin ist vorteilhaft, daß die starke Oxidationsneigung von reinem Ruthenium, die an Luft bereits bei Temperaturen oberhalb 600°C zur Bildung flüchtiger Oxide führt, durch das Legieren mit den genannten Nebenbestandteilen erheblich reduziert wird, so daß sich eine für die Praxis ausreichende Oxidationsbeständigkeit ergibt.

[0016] Die vorgeschlagenen Metallegierungen können im übrigen vorteilhaft sowohl schmelzmetallurgisch als auch pulvermetallurgisch hergestellt werden. Im Fall des Einsatzes von schmelzmetallurgischen Verfahren wird die Legierung beispielsweise aus Elementstücken oder Pulvermischungen, die als Haufwerk oder Preßkörper vorliegen, erschmolzen. Das Aufschmelzen erfolgt dabei vorteilhaft im Licht-, Induktions- oder Elektrodenstrahlöfen.

[0017] Wird ein pulvermetallurgisches Verfahren zum Herstellen der Metallegierung eingesetzt, erfolgt dies vorteilhaft mittels Herstellung von zunächst gepreßten, dann gesinterten und schließlich ggf. nachverdichteten Formkörpern.

[0018] Schließlich bieten sich zum Aufbringen der Metallegierung auf eine oder mehrere Elektroden der Zündkerze verschiedene, jeweils an sich bekannte und technisch gut beherrschbare Verbindungstechniken an. So kann die Metallegierung in Form eines Drahtes auf die Elektroden der Zündkerze, insbesondere im Bereich bzw. der Umgebung der Funkenstrecken, aufgebracht werden. Dies erfolgt beispielsweise durch Schweißen, insbesondere Laserschweißen oder Widerstandsschweißen, oder Löten.

[0019] Sofern die Metallegierung als Pulver, beispielsweise durch Mahlen aus schmelz- oder pulvermetallurgisch hergestellten Legierungen oder durch Verdünnen einer Schmelze der Legierung, vorliegt, können die Elektroden beispielsweise unter Einsatz eines Laserstrahls oder eines Elektronenstrahls mit der erfindungsgemäßen Metallegierung beschichtet werden, oder es erfolgt eine Aufbringung des Metallegierungspulvers durch Flamm- oder Plasmaspritzen. Schließlich stehen auch vielfältige Möglichkeiten zur physikalischen oder chemischen Abscheidung aus der Gasphase, beispielsweise mittels PVD oder CVD, zur Verfügung.

[0020] Insgesamt zeigen die hergestellten Zündkerzen auf Basis des rutheniumhaltigen Werkstoffes eine deutliche Verbesserung der Elektrodenstandzeit gegenüber Serienmaterialien auf Nikkelbasis, sowie eine Annäherung an die Standzeiten von Elektroden auf Platinbasis. Gleichzeitig haben sie demgegenüber deutliche Kostenvorteile.

Zeichnungen

[0021] Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

[0022] Es zeigt Figur 1 einen Schnitt durch den elektrodenseitigen Abschnitt einer Zündkerze und Figur 2 einen vergrößerten Ausschnitt aus Figur 1 im Bereich der Funkenstrecke der Zündkerze.

Ausführungsbeispiele

[0023] Es wird zunächst eine Metallegierung mit Ruthenium als Hauptbestandteil und Rhodium als Nebenbestandteil aus Elementstücken erschmolzen. Anstelle von Rhodium als Nebenbestandteil kann jedoch auch Iridium, Platin, Palladium, Rhenium oder eine Mischung aus diesen Elementen eingesetzt werden. Der Anteil an Ruthenium beträgt mindestens 50 Massenprozent in der Legierung. Weiter ist mindestens eines der obengenannten Metalle als Nebenbestandteil in einem Anteil von mehr als 5 Massenprozent zugesetzt.

[0024] Als besonders geeignet hat sich eine Metallegierung herausgestellt, die 8 bis 32 Massenprozent

Rhodium und 68 bis 92 Massenprozent Ruthenium aufweist. Besonders bevorzugt ist hinsichtlich der Funkenerosionsbeständigkeit die Legierung Ru84Rh16. Diese Legierung zeigt einen Übergang von der Bogen- zur Glimmentladung schon bei besonders hohem Funkenstrom.

[0025] Neben der genannten Legierung Ru84Rh16 hat sich auch die Legierung Ru91Rh8Ir1 als vorteilhaft erwiesen. Günstige Eigenschaften werden zudem bei der Legierung Ru75Rh24Ir1 oder Ru92Rh8 sowie Ru76Rh24 und Ru83Rh16Ir1 beobachtet.

[0026] Eine Zündkerze mit einer der vorstehend beschriebenen Metallegierungen auf Basis von Ruthenium als Hauptbestandteil wird mit Hilfe der Figur 1 erläutert. Dabei sei betont, daß eine derartige Zündkerze, abgesehen von der speziellen Metallegierung als Elektrodenwerkstoff, prinzipiell beispielsweise bereits aus EP 0 866 530 A1 bekannt ist. Daher soll auf eine detaillierte Erläuterung hier verzichtet werden. Details sind der genannten Schrift zu entnehmen.

[0027] Im einzelnen ist in Figur 1 eine Zündkerze 10 dargestellt, die eine Metallhülle 11, einen innerhalb der Metallhülle 11 konzentrisch geführten Isolator 12, und eine innerhalb des Isolators 12 angeordnete Mittelelektrode 13 aufweist. Die Mittelelektrode 13 ist dazu innerhalb des Isolators 12 von diesem bevorzugt über einen Hohlraum 16 beabstandet. Die Metallhülle 11 steht in an sich bekannter Weise mit einer Massenelektrode 14 elektrisch leitend in Verbindung.

[0028] Die Mittelelektrode 13 ist weiter im Bereich ihrer der Massenelektrode 14 zugewandten Seite in Form einer Spitze 13' ausgebildet, an deren Ende sich ein erster Elektrodenbereich 31 befindet. Darüberhinaus ist vorgesehen, daß sich gegenüber dem ersten Elektrodenbereich 31 ein mit der Massenelektrode 14 verschweißter zweiter Elektrodenbereich 32 befindet. Der erste Elektrodenbereich 31 und der zweite Elektrodenbereich 32 sind im erläuterten Beispiel durch ein Laserschweißverfahren mit der Massenelektrode 14 bzw. der Mittelelektrode 13 verschweißt worden. Sie bestehen aus der Metallegierung Ru84Rh16. Neben Ru84Rh16 eignen sich jedoch auch die übrigen, vorstehend erläuterten erfindungsgemäßen Metallegierungen zur Verwendung in dem Elektrodenbereich 31 bzw. 32.

[0029] Die Elektrodenbereiche 31 bzw. 32 sind im übrigen in an sich bekannter Weise elektrisch isoliert beabstandet voneinander ausgeführt und definieren eine Funkenstrecke 40, über der sich eine Funkenentladung einstellen kann.

[0030] In Figur 1 ist weiter dargestellt, daß die Metallhülle 11 mit einem Gewinde 17 versehen ist, und daß der Isolator 12 im unteren, d.h. dem Elektrodenbereich 31 zugewandten Bereich 21 gegenüber der Mittelelektrode 13 rückgesetzt ist, so daß die Mittelelektrode 13 aus dem Isolator 12 herausragt.

[0031] Die Figur 2 zeigt eine Ausschnittvergrößerung aus Figur 1 im Bereich der Funkenstrecke 40 im Schnitt. Dabei ist dargestellt, wie die Massenelektrode 14 mit

dem zweiten Elektrodenbereich 32 aus der Metallegierung Ru84Rh16 verschweißt ist. Diese Verschweißung erfolgte in den Schweißbereichen 50. Außerdem ist dargestellt, wie die Mittelelektrode 13 im Bereich ihrer Spitze 13' mit dem ersten Elektrodenbereich 31 aus der Metallegierung Ru84Rh16 durch Verschweißen in dem Schweißbereich 50 verbunden ist.

9. Zündkerze nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei, elektrisch isoliert beabstandet, insbesondere gegenüber voneinander angeordnete Elektrodenbereiche (31, 32) vorgesehen sind, die eine Funkenstrecke (40) bilden.

Patentansprüche

1. Metallegierung, insbesondere zur Verwendung als funkenerosionsbeständiger Elektrodenwerkstoff, mit Ruthenium als Hauptbestandteil und mindestens einem Metall, ausgewählt aus der Gruppe Rhodium, Iridium, Platin, Palladium und Rhenium als Nebenbestandteil. 10
2. Metallegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Ruthenium mindestens 50 Massenprozent beträgt. 15
3. Metallegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metall der Nebenbestandteile in einem Anteil von mehr als 5 Massenprozent zugesetzt ist. 20
4. Metallegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung aus 8 bis 32 Massenprozent Rhodium und 68 bis 92 Massenprozent Ruthenium besteht. 25
5. Metallegierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung aus 8 bis 18 Massenprozent Rhodium, insbesondere 16 Massenprozent Rhodium, und 82 bis 92 Massenprozent Ruthenium, insbesondere 84 Massenprozent Ruthenium, besteht. 30
6. Metallegierung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß weiter mindestens ein Metall, insbesondere ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Iridium, Platin, Palladium oder Rhenium, in einem Anteil von insgesamt bis zu 8 Massenprozent zugesetzt ist. 35
7. Zündkerze mit mindestens einer Elektrode (13, 14), die zumindest bereichsweise mindestens einen Elektrodenbereich (31, 32) aufweist, der zumindest weitgehend aus der Metallegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 besteht. 40
8. Zündkerze nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung bereichsweise zumindest im Bereich einer Spitze (13') einer Elektrode, insbesondere einer Mittelelektrode (13), vorgesehen ist. 45

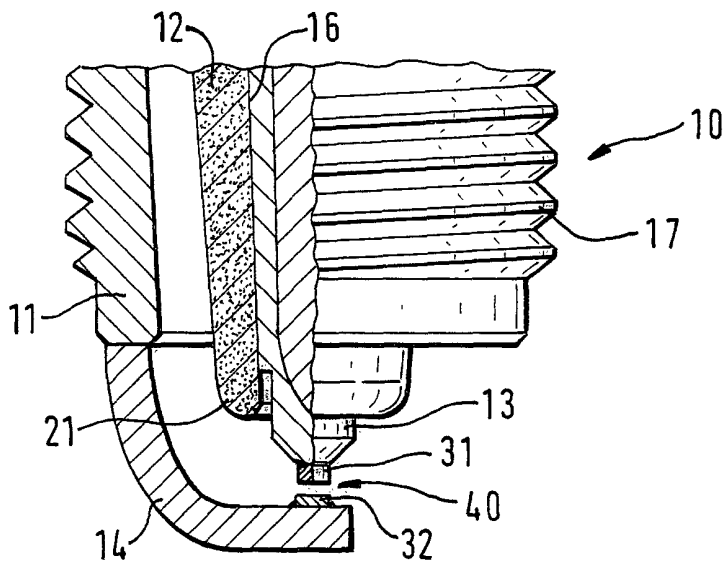


Fig. 1

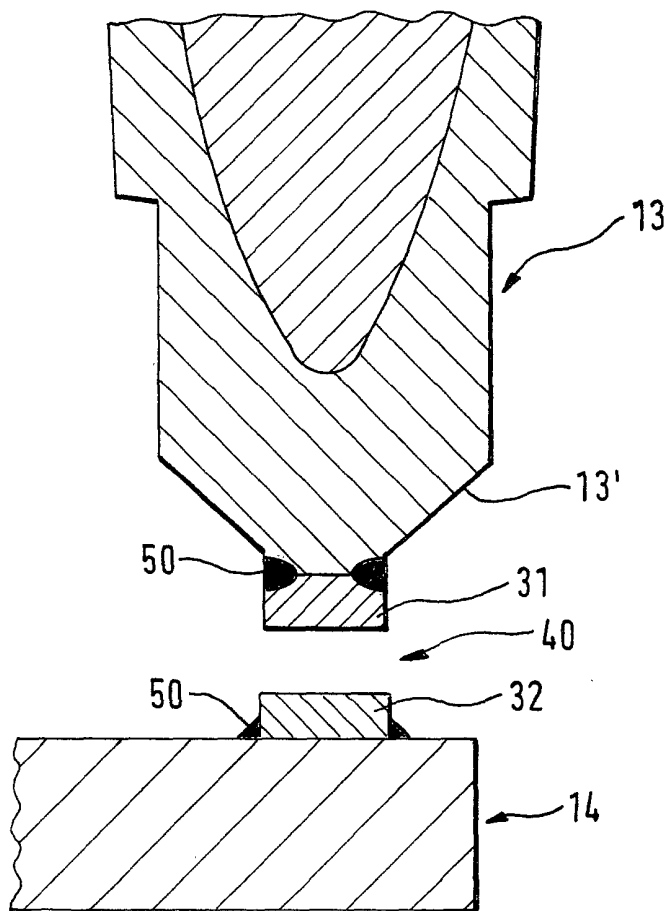


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 8598

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 1 850 818 A (R.G. WALTEBERG ET AL) 22. März 1932 (1932-03-22) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 17 * * Seite 1, Zeile 42 - Zeile 56 * * Seite 1, Zeile 71 - Zeile 79; Ansprüche 1,5,8 *	1-5	C22C5/04 H01T13/39
A	---	6,7	
X	US 3 362 799 A (JONES BRYAN ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) * Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 32; Ansprüche 1-8 *	1-3,7	
A	---	8,9	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 25, 21. Juni 1999 (1999-06-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 341316, M. VUKOVIC ET AL: "Electrolytic activity and anodic stability of electrodeposited Ru-Rh coatings on titanium" XP002167764 * Zusammenfassung * & M. VUCOVIC ET AL: "Electrolytic activity and anodic stability of electrodeposited Ruthenium - Rhodium coatings on titanium" JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE, Bd. 34, Nr. 4, 1999, Seiten 869-874, * Zusammenfassung *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22C H01T
X	GB 2 060 773 A (CHAMPION SPARK PLUG CO) 7. Mai 1981 (1981-05-07) * Seite 1, Zeile 30 - Zeile 48 * * Seite 1, Zeile 71 - Zeile 76 * * Seite 1, Zeile 91 - Zeile 102; Anspruch 3 *	1,7 2,8,9	
Y	---		
	--- -/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 18. Mai 2001	Prüfer Lilimpakis, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 8598

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,Y	EP 0 866 530 A (NGK SPARK PLUG CO) 23. September 1998 (1998-09-23) * Zusammenfassung; Anspruch 1 *	2,8,9	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 150 (C-233), 12. Juli 1984 (1984-07-12) & JP 59 056548 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK), 2. April 1984 (1984-04-02) * Zusammenfassung *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 18. Mai 2001	Prüfer Lilimpakis, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 8598

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 1850818 A	22-03-1932	KEINE	
US 3362799 A	09-01-1968	GB 1032005 A	08-06-1966
		BE 663905 A	16-11-1965
		DE 1295842 B	
		FR 1438650 A	29-07-1966
		NL 6506102 A	15-11-1965
GB 2060773 A	07-05-1981	AU 537242 B	14-06-1984
		AU 6285780 A	30-04-1981
		BR 8006759 A	28-04-1981
		CA 1168531 A	05-06-1984
		DE 3036223 A	30-04-1981
		FR 2468234 A	30-04-1981
		IT 1127892 B	28-05-1986
		JP 1734155 C	17-02-1993
		JP 4010195 B	24-02-1992
		JP 56067187 A	06-06-1981
		MX 148143 A	16-03-1983
		NZ 195331 A	24-08-1984
		US 4771209 A	13-09-1988
		ZA 8005008 A	26-08-1981
EP 0866530 A	23-09-1998	JP 10321342 A	04-12-1998
		DE 69800238 D	07-09-2000
		DE 69800238 T	21-12-2000
		US 5998913 A	07-12-1999
JP 59056548 A	02-04-1984	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82