



(11) **EP 2 343 389 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.01.2014 Patentblatt 2014/02

(51) Int Cl.:
C22C 19/00 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10008490.4**

(22) Anmeldetag: **16.05.2007**

(54) **Legierung auf der Basis von Nickel und deren Verwendung für Zündkerzenelektroden**

Alloy based on nickel and its application for spark plug electrodes

Alliage à base de nickel et son utilisation pour les électrodes d'allumage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(30) Priorität: **16.05.2006 DE 102006023374**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.2011 Patentblatt 2011/28

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
07009792.8 / 1 867 739

(73) Patentinhaber: **Federal-Mogul Ignition GmbH**
96524 Neuhaus-Schierschnitz (DE)

(72) Erfinder:
• **Niessner, Werner**
71711 Steinheim (DE)
• **Delesky, Hans**
74343 Sachsenheim (DE)

(74) Vertreter: **Twelmeier Mommer & Partner**
Patent- und Rechtsanwälte
Westliche Karl-Friedrich-Strasse 56-68
75172 Pforzheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 3 833 362 DE-A1- 10 224 891
JP-A- 8 120 376 JP-A- 9 092 290
US-A- 5 204 059

EP 2 343 389 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

[0001] Die Erfindung geht von einer Legierung mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen aus. Eine solche Legierung ist aus der DE 29 36 312 C3 bekannt. Die bekannte Legierung besteht aus 0,3 bis 3 Gewichts-% Silizium, 0,2 bis 3 Gewichts-% Aluminium, 0,2 bis 3 Gewichts-% Chrom, 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und 0,01 bis 0,1 Gewichts-% Yttrium und zum Rest aus Nickel.

[0002] Legierungen auf der Basis von Nickel sind besonders als Elektrodenwerkstoff für den Einsatz in Zündkerzen geeignet. Elektroden in Zündkerzen werden auf vielfältige Weise besonders beansprucht, nämlich

- durch hohe Temperaturen, typisch von 800°C bis 950°C,
- durch die Wechselwirkung mit einer Atmosphäre, welche abwechselnd oxidierend und reduzierend ist,
- durch chemische Angriffe, z. B. durch Schwefel, Halogene und Kohlenwasserstoffe und deren Radikale,
- durch elektrische Funkenerosion,
- durch Temperaturwechsel,
- und durch Motorschwingungen.

[0003] Die genannten Belastungen begrenzen die Lebensdauer der Zündkerze vor allem durch Heißgaskorrosion, Hochtemperaturoxidation und Abbrand.

[0004] Die DE 29 36 312 C3 lehrt aus diesem Grund, dass man einer herkömmlichen Nickelbasislegierung aus 0,3 bis 3 Gewichts-% Silizium, bis zu 0,5 Gewichts-% Mangan, 0,2 bis 3 Gewichts-% Chrom und/oder 0,2 bis 3 Gewichts-% Aluminium, Rest Nickel, einen Yttriumgehalt von 0,01 bis 1 Gewichts-% zufügt. Yttrium soll die Beständigkeit der Nickellegierung gegen Oxidation sowie gegen durch Bleioxid hervorgerufene Korrosion verbessern. Der Mangangehalt ist bei der bekannten Nickellegierung auf das zum Gewährleisten einer hinreichenden Desoxidation sowie einer hinreichenden Entschwefelung benötigte Mindestmaß beschränkt.

[0005] Aus der DE 102 24 891 A1 ist eine Legierung auf Nickelbasis für Zündkerzenelektroden bekannt, welche 1,8 bis 2,2 Gewichts-% Silizium, 2 bis 2,4 Gewichts-% Aluminium, 0,05 bis 0,1 Gewichts-% Yttrium und/oder Hafnium und/oder Zirkon enthält und zum Rest aus Nickel besteht. Nach der Lehre der DE 102 24 891 A1 soll insbesondere der geringe Yttriumanteil zu einem guten Hochtemperatur-Oxidationsschutz führen, der besonders in Kombination mit Aluminium und Silizium eine besonders gute Oxidationsbeständigkeit der Legierung nach der Erfindung ergebe. Mangan soll die bekannte Legierung möglichst nicht enthalten, da Mangan zu einer wesentlichen Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit der Legierung führe.

[0006] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Nickellegierung anzugeben, die bei Verwendung für Zündkerzen in Ottomotoren noch weniger Abbrand zeigt als bekannte Nickellegierungen. Darüber hinaus sollen

aus der Nickellegierung gefertigte Elektroden eine hohe Warmfestigkeit und eine hohe Temperatur-Dauerstandsfestigkeit aufweisen. Außerdem muss sich die neue Legierung für den Einsatz in Zündkerzenelektroden durch einen ausreichend hohen Schmelzpunkt und Siedepunkt auszeichnen und muss sich gut verformen und schweißen lassen, um die Zündkerzenelektroden kostengünstig großtechnisch in Serienfertigung herstellen zu können.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Legierung mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Die erfindungsgemäße Legierung auf Nickelbasis enthält 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium, 1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium, 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Yttrium in Kombination mit 0,05 bis 0,3 Gew.-% Lanthan.

[0009] Nickel alleine bildet eine poröse Oxidschicht, durch welche Sauerstoff hindurchdiffundiert und das darunter liegende Nickel angreift, so dass dieses weiterhin oxidiert wird. Aluminium und Silizium bilden stabile Oxide, Al_2O_3 und SiO_2 . Silizium oxidiert ab ca. 500°C zu SiO_2 und verbessert dadurch die Beständigkeit der Nickellegierung gegen Korrosionsangriffe. Bei einem Siliziumanteil von weniger als 1,5 Gewichts-% wird die Wirkung der angestrebten Oxidbildung noch als mangelhaft erachtet. Ein Siliziumanteil von mehr als 2,5 Gewichts-% führt zu einer Erhöhung des Abbrandes. Die erfindungsgemäße Legierung soll deshalb 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium enthalten, vorzugsweise 2 Gewichts-%.

[0010] Das Aluminium erhöht als Legierungsbestandteil die Festigkeit der Nickellegierung und verbessert durch die Bildung des stabilen Al_2O_3 den Korrosionswiderstand der Legierung. Bei den erhöhten Temperaturen, welchen die Legierung bei der Verwendung in Zündkerzen ausgesetzt ist, wird eine spürbare Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ab einem Aluminiumgehalt von 1,5 Gewichts-% erzielt. Bei einem Aluminiumgehalt von mehr als 3 Gewichts-% wird die Bearbeitbarkeit der Nickellegierung so erschwert, dass ein Kaltumformen, wie es im Zuge der Herstellung einer Verbundelektrode mit einem Kupferkern und einem Mantel aus der Nickellegierung für eine Zündkerze üblich ist, nur mit hohem Werkzeugverschleiß durchführbar ist. Daher soll der Anteil des Aluminiums in der erfindungsgemäßen Legierung 1,5 bis 3 Gewichts-% betragen, vorzugsweise 2 Gewichts-%.

[0011] Mangan hat die Aufgabe, die Legierung beim Erschmelzen zu desoxidieren. Ein zu hoher Mangangehalt führt zu einer Verschlechterung der Oxidationseigenschaften der Legierung, weshalb der Anteil des Mangans in der erfindungsgemäßen Legierung nicht mehr als 0,5 Gewichts-% betragen soll. Vorzugsweise beträgt der Mangangehalt 0,2 bis 0,45 Gewichts-%.

[0012] Chrom ist ein häufiger Bestandteil von Nickellegierungen für Zündkerzenelektroden, weil es zur Ver-

besserung der Korrosionsbeständigkeit beiträgt. Bei Temperaturen oberhalb von 900°C, welche bei den Zündkerzen durch Funkenüberschlag in den Elektrodenoberflächen entstehen, tritt ein verstärktes Abdampfen des Chroms als Chromoxid auf, was einen verstärkten Abbrand der Nickellegierung zur Folge hat. Darüber hinaus hat Chrom als Legierungsbestandteil den Nachteil, dass es die Bearbeitung der Legierung bei der Anfertigung von Elektroden, insbesondere bei Verbundelektroden, wie sie in Zündkerzen verwendet werden, erschwert. Außerdem erschwert ein hoher Chromanteil das Schweißen der Elektroden. Vorzugsweise verzichtet die vorliegende Erfindung deshalb völlig auf Chrom als Legierungsbestandteil.

[0013] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass der Verzicht auf einen Gehalt an Chrom durch die gemeinsame Verwendung von Yttrium und Lanthan als Legierungsbestandteile überkompensiert werden kann. Lanthan und Yttrium wirken als Oxidbildner und verbessern die Korrosionsbeständigkeit der Legierung bei hohen Temperaturen. Yttrium schmilzt bei 1547°C, Lanthan bei 920°C, führt aber nicht zu einer kritischen Herabsetzung des Schmelzpunktes der Legierung. Beide bilden stabile Oxide, das Y_2O_3 und das La_2O_3 . Unter einem Gehalt von 0,05 Gewichts-% Yttrium und 0,05 Gewichts-% Lanthan ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung nicht signifikant. Mit zunehmendem Yttriumgehalt steigt die Warmfestigkeit der Legierung stark an. Verbundelektroden mit einem Kern aus Kupfer und einem Mantel aus einer Nickelbasislegierung mit zu hohem Yttriumgehalt können deshalb nicht mehr im Drahtziehverfahren hergestellt werden. Der Gehalt an Yttrium sollte in der erfindungsgemäßen Legierung deshalb nicht mehr als 0,2 Gewichts-% betragen. Lanthan erhöht die Warmfestigkeit der Legierung weniger stark und kann deshalb bis zu 0,3 Gewichts-% in der erfindungsgemäßen Legierung enthalten sein.

[0014] Die Kombination der Legierungszusätze Lanthan und Yttrium führt in der erfindungsgemäßen Legierung in Kombination mit den weiteren Legierungsbestandteilen Aluminium und Silizium in einem überraschenden Ausmaß zu einer Verringerung des Abbrandes, obwohl die dünnen Oxidschichten durch den bei Zündkerzen auftretenden Funkenüberschlag immer wieder durchschlagen werden.

[0015] Der Fortschritt, den die Erfindung bringt, wird anhand von vergleichenden Untersuchungen deutlich, deren Ergebnis in der beigefügten Figur 1 dargestellt ist, welche den Abbrand von Zündkerzenelektroden unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Motorlaufzeit wiedergibt.

[0016] Folgende Legierungen wurden vergleichend untersucht:

1. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,1
2. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,15
3. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,05 Hf 0,04 Zr 0,04
4. Ni Al 2 Si 2 Mn 0,4 Y 0,07 La 0,07

5. Ni Al 2 Si 2 Cr 2 Mn 0,5

6. Inconel 600 (Ni 72 Cr 14 bis 17 Mn 1 Si 0,5)

[0017] Die erste Legierung unterscheidet sich durch Fehlen des Chroms von der Legierung, die aus der DE 29 36 312 C3 bekannt ist und unterscheidet sich durch einen kleinen Mangananteil von der Legierung, die aus der DE 102 24 891 A1 bekannt ist.

[0018] Die zweite Legierung unterscheidet sich von der ersten Legierung durch einen erhöhten Yttriumgehalt.

[0019] Die dritte Legierung enthält als Oxidbildner Yttrium, Hafnium und Zirkon und ähnelt damit der Legierung, die aus der DE 102 24 891 A1 bekannt ist und unterscheidet sich von dieser durch ihren Mangangehalt.

[0020] Die vierte Legierung ist eine Legierung gemäß Patentanspruch 1.

[0021] Die fünfte Legierung ist eine in der Praxis viel verwendete und als besonders abbrandfest und verschleißfest bewährte Legierung mit 2 % Chrom.

[0022] Die sechste Legierung ist Inconel 600. Es handelt sich dabei um eine auch bei hohen Temperaturen besonders oxidations- und korrosionsbeständige Superlegierung, welche deshalb für Zündkerzenelektroden benutzt wird.

[0023] Für die Versuche wurden Zündkerzen auf der Basis der BERU-Zündkerze 14F-7HUR2 mit Massivkörperelektrode hergestellt und in einem 1,0 Liter 4 Zylinder Reihenmotor für eine Dauer von 500 Stunden betrieben. Zum Vergleich wurde eine Serienzündkerze BERU 14F-7HUR2 mit Ni Al 2 Si 2 Cr 2 Mn 0,5 als Nickellegierung herangezogen. Nach jeweils 125 Betriebsstunden wurde der Abbrand der Elektroden gemessen. Er ist in Figur 1 in relativen Einheiten dargestellt.

[0024] Das Ergebnis überzeugt: Elektroden, die mit der erfindungsgemäßen Legierung hergestellt waren, liegen im Abbrand um einen Faktor 4,5 bis 6,5 günstiger als die übrigen untersuchten Legierungen. Zündkerzen, für deren Elektroden Nickellegierungen gemäß der Lehre der DE 29 36 312 C3 und der DE 102 24 891 A1 verwendet wurden, verhalten sich im Abbrand ähnlich wie die Serienzündkerze 14F-7HUR2, so dass die Erfindung auch gegenüber diesen deutlich vorteilhaft ist.

Patentansprüche

1. Legierung auf Nickelbasis mit Zusätzen von Silizium und Aluminium, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium,
1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium,
0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und
0,05 bis 0,2 Gewichts-% Yttrium in Kombination mit 0,05 bis 0,3 Gewichts-% Lanthan und außer üblichen Spurenelementen als Rest Nickel enthält.

2. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie kein Chrom enthält.
3. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Mangan 0,2 bis 0,45 Gewichts-% beträgt.
4. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Silizium 2 Gewichts-% beträgt.
5. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Aluminium 2 Gewichts-% beträgt.
6. Die Verwendung einer Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche für die Herstellung von Elektroden für Zündkerzen.
7. Elektrode für Zündkerzen, bestehend aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

Claims

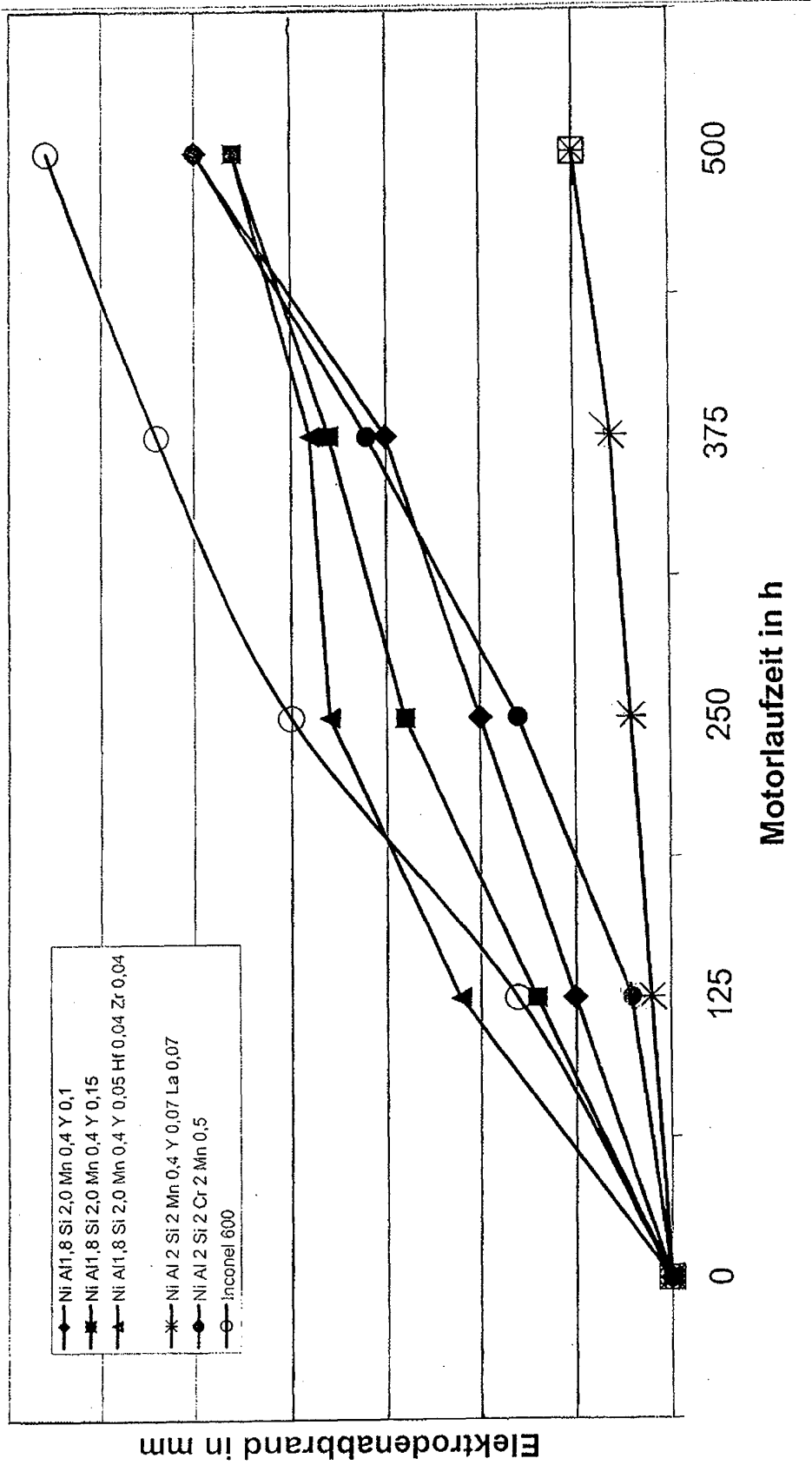
1. Alloy on the basis of nickel with additions of silicon and aluminium, **characterized in that** it includes
 - 1.5 to 2.5 wt-% of silicon,
 - 1.5 to 3 wt-% of aluminium,
 - 0 to 0.5 wt-% of manganese,
 - 0.05 to 0.2 wt-% of yttrium in combination with
 - 0.05 to 0.3 wt-% of lanthanum, the remainder being nickel and usual trace elements.
2. Alloy according to claim 1, **characterized in that** it does not contain chromium.
3. Alloy according to any of the preceding claims, **characterized in that** the manganese content is 0.2 to 0.45 wt-%.
4. Alloy according to any of the preceding claims, **characterized in that** the silicon content is 2 wt-%.
5. Alloy according to any of the preceding claims, **characterized in that** the aluminium content is 2 wt-%.
6. The use of an alloy according to any of the preceding claims for the manufacture of electrodes for spark plugs.
7. Electrode for spark plugs, the electrode consisting of an alloy according to any of the claims 1 to 5.

Revendications

1. Alliage à base de nickel, avec des ajouts de silicium et d'aluminium, **caractérisé en ce qu'il** contient
 - 1,5 à 2,5 % en poids de silicium,
 - 1,5 à 3 % en poids d'aluminium,
 - 0 à 0,5 % en poids de manganèse et
 - 0,05 à 0,2 % en poids d'yttrium, en combinaison avec 0,05 à 0,3 % en poids de lanthane, le reste étant du nickel, mis à part les oligoéléments habituels.
2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** ne contient pas de chrome.
3. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en manganèse est comprise entre 0,2 et 0,45 % en poids.
4. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en silicium s'élève à 2 % en poids.
5. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en aluminium s'élève à 2 % en poids.
6. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications précédentes, pour la fabrication d'électrodes pour bougies d'allumage.
7. Électrode pour bougies d'allumage, constituée d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 5.

Abbrandversuch Nickellegierungen

Fig. 1



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

- DE 2936312 C3 [0001] [0004] [0017] [0024]
- DE 10224891 A1 [0005] [0017] [0019] [0024]