

(19)



(11)

EP 2 514 052 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
22.08.2018 Patentblatt 2018/34

(51) Int Cl.:
H01T 13/39 ^(2006.01) **C22C 19/03** ^(2006.01)
C22C 28/00 ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
25.02.2015 Patentblatt 2015/09

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/063021

(21) Anmeldenummer: **10752780.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/054561 (12.05.2011 Gazette 2011/19)

(22) Anmeldetag: **06.09.2010**

(54) **ZÜNDKERZENELEKTRODE, HERGESTELLT AUS VERBESSERTEM ELEKTRODENMATERIAL**
SPARK PLUG ELECTRODE PRODUCED FROM IMPROVED ELECTRODE MATERIAL
ELECTRODE DE BOUGIE D'ALLUMAGE PRODUITE À PARTIR D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE
AMÉLIORÉ

(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 SE SI SK SM TR**

- **OBERLE, Juergen**
71065 Sindelfingen (DE)
- **BAUS, Simone**
71229 Leonberg (DE)

(30) Priorität: **26.10.2009 DE 102009046005**

(74) Vertreter: **Hoefer & Partner Patentanwälte mbB**
Pilgersheimer Straße 20
81543 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.10.2012 Patentblatt 2012/43

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 933 848 EP-A1- 1 065 290
EP-A1- 2 045 342 EP-A2- 2 012 398
WO-A1-2005/083855 JP-A- 2007 092 139
JP-A- 2009 245 640 US-A- 4 684 505
US-A1- 2008 050 264 US-A1- 2008 050 264

(72) Erfinder:

- **MENKEN, Lars**
73072 Donzdorf (DE)
- **BOEHM, Jochen**
6700 Esbjerg (DE)

EP 2 514 052 B2

Beschreibung**Stand der Technik**

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zündkerzenelektrode, die aus einem Elektrodenmaterial auf Legierungsbasis hergestellt wird.

[0002] Aufgrund der steten Weiterentwicklung von Kraftfahrzeugmotoren und deren Komponenten zur Steigerung der Leistungsfähigkeit und Motorkraft, werden auch an die Materialien der Motorbauteile immer höhere Anforderungen gestellt. Insbesondere die Bauteile, die eine tragende Rolle bei der Zündung des Brennstoffgemisches spielen, die Zündkerzen, und insbesondere die Zündkerzenelektroden, sind hohen Belastungen insbesondere durch die Sauerstoffreiche Atmosphäre und hohe Temperaturen im Motorraum, ausgesetzt. Dies macht es erforderlich Zündkerzen bereitzustellen, die diesen hohen Anforderungen genügen.

[0003] Als Basismaterial für Zündkerzenelektroden werden unter anderem Nickellegierungen verwendet, da Nickel sowohl eine hohe Schmelztemperatur aufweist, die für die Temperaturbeständigkeit der Legierung unabdingbar ist, sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion aufweist. Zwar zeigen Werkstoffe aus reinen Edelmetallen oder auf Edelmetallbasis, wie Platin oder Platinlegierungen mit Iridium, hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit gegen funkenerosive Angriffe eine gesteigerte Beständigkeit und damit sehr hohe Lebenszeiten der Elektroden, jedoch stellen Zündkerzenelektrodenmaterialien aus Platin, im Hinblick auf die enormen Kosten, aus wirtschaftlichen Gründen keine geeignete Alternative zu handelsüblichen Nickellegierungen dar. Unter funkenerosiven Angriffen bzw. Erosionsverlusten wird dabei der Materialabtrag von der Elektrode, der durch die Einwirkung des Lichtbogens auf die Elektrodenoberfläche induziert wird, verstanden.

[0004] In herkömmlichen Zündkerzenelektroden, z.B. aus Nickellegierungen, oxidiert unter

[0005] Betriebsbedingungen im Motorraum eines Fahrzeugs ein Großteil der Nickeloberfläche sowie auch ein Teil des Nickels im Inneren des Elektrodenmaterials durch Reaktion mit dem umgebenden Sauerstoff. Dadurch wird eine dicke, sowohl wärmeisolierende wie auch die elektrische Leitfähigkeit unterbindende bzw. reduzierende Nickeloxidschicht gebildet, die schon nach einiger Zeit aufgrund fehlenden Verbundes mit dem nicht oxidierten Nickelbasismaterial zu Korrosion bzw. zu funkenerosiver Erosion neigt.

[0006] EP 2 012 398 A2 offenbart eine Zündkerzenelektrode, hergestellt aus einem Elektrodenmaterial wobei das Elektrodenmaterial a) Nickel als Basismaterial und b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und c) mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Si, Na, K, Li, Ti, Ag und Cu enthält, wobei der Gesamtanteil an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,1 bis 0,3 Gew.% beträgt.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Es sei den weiteren Ausführungen vorangestellt, dass sich alle nachstehenden Gew.-%-Angaben, sofern nicht ausdrücklich anders gekennzeichnet, immer auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials beziehen.

[0008] Die erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode mit den Merkmalen des Anspruchs 1 zeichnet sich durch eine extrem hohe Temperaturbeständigkeit und einen deutlich reduzierten funkenerosiven Verschleiß bzw. Elektrodenabbrand aus und weist eine einzigartige Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit auf. Somit wird ein kostengünstiges Elektrodenmaterial für Zündkerzenelektroden bereitgestellt, das Wechselintervalle erlaubt, die bislang nur mit Elektrodenmaterialien aus Edelmetall- und Edelmetalllegierungen erzielt wurden. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass eine an der Oberfläche des Elektrodenmaterials gebildete Oxidschicht einen elektrischen Widerstand R aufweist, der kleiner oder gleich ist, als durch nachfolgende Gleichung definiert:

$$\log R = a + b * \frac{1000}{T},$$

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 ist, wobei das Elektrodenmaterial aus

- a) Nickel als Basismaterial,
- b) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und
- c) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Si, Na, K, Li, Ti, Ag und Cu besteht, wobei

der Gesamtanteil an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,13 bis 0,17 Gew.-% beträgt, wobei der Gesamtanteil an Element c) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,5 bis 3 Gew.-% und bevorzugt 1,0 bis 2,5 Gew.-% beträgt, und

wobei

das Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-% und insbesondere 0,002 Gew.-% aufweist

oder

wobei das Elektrodenmaterial

a) Nickel als Basismaterial und

b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und

d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti enthält, wobei

der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei

der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

[0009] 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. Erfindungsgemäß wird ferner ein Übergangswiderstand zwischen der Oxidschicht und dem Grundmaterial, also dem unoxidierten Elektrodenmaterial, gesenkt, was eine zusätzlich verbesserte elektrische Leitfähigkeit zur Folge hat. Ist der elektrische Widerstand an der Elektrodenoberfläche befindlichen Oxidschicht gering, also gleich oder kleiner als durch oben definierte Gleichung vorgegeben, so wird die elektrische Spannung, die beim Funkenüberschlag im Brennraum zwischen den Elektrodenoberflächen entsteht, schnell von der Oberfläche der Elektrode in deren Inneres abgeleitet, so dass die lokale Belastung an der Oberfläche der Elektrode deutlich vermindert wird und auch nur von extrem kurzer Dauer ist. Die Fähigkeit, den Strom schnell und gleichmäßig von der Elektrodenoberfläche in das Innere der Zündkerzenelektrode zu leiten, ist umso größer, je kleiner der elektrische Widerstand ist. Ein weiterer positiver Effekt der Erfindung ist, dass dadurch, dass der Strom so schnell abgeleitet wird, außerdem einer lokalen Erwärmung des dem Funken ausgelieferten Materials entgegengewirkt wird, so dass die Neigung des Elektrodenmaterials zur weiteren Bildung von Oxiden wiederum deutlich vermindert wird und somit lediglich nur eine extrem dünne und homogene Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche gebildet wird. Der Verschleiß des Elektrodenmaterials durch Funkenerosion und Korrosion wird dadurch deutlich verringert, so dass die Verschleißrate der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode gegenüber solchen aus herkömmlichen Elektrodenmaterialien erheblich reduziert ist. Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial ist auch bei hohen Temperaturen unter den extremen Bedingungen, wie sie im Brennraum herrschen, stabil und verschleißresistent. Die erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode ist edelmetallfrei, weist jedoch signifikant verbesserte Standzeiten im Vergleich mit herkömmlichen Zündkerzen auf. Besonders bevorzugt erfüllt auch ein Widerstand des Elektrodenmaterials die vorhergehend definierte Gleichung, so dass ein ähnlicher, besonders bevorzugt gleicher, Widerstand der am Elektrodenmaterial gebildeten Oxidschicht und des Elektrodenmaterials vorhanden ist.

[0010] Gemäß der Erfindung besteht das Elektrodenmaterial, das die erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode bildet, aus:

1. a) Nickel als Basismaterial und

2. b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und

3. c) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Si, Na, K, Li, Ti, Ag und Cu, wobei

der Gesamtanteil an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,13 bis 0,17 Gew.-% beträgt, wobei das Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-% und insbesondere 0,002 Gew.-% aufweist. Diese erfindungsgemäße

[0011] Zündkerzenelektrode zeichnet sich durch ein Elektrodenmaterial aus, dessen an seiner Oberfläche befindliche Oxidschicht einen elektrischen Widerstand R aufweist, der gleich oder kleiner ist als derjenige, der durch oben angeführte Gleichung definiert wird, so dass alle oben erwähnten Vorteile mit diesem Elektrodenmaterial erzielt werden. Auch die wärmeleitenden Eigenschaften der Oxide und damit der Gesamtlegierung sind ausgezeichnet so dass das Material ferner auch eine extrem hohe Temperaturbeständigkeit und einen damit einhergehend deutlich reduzierten funkenero-

siven Verschleiß bzw. Elektrodenabbrand aufweist. Die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit des Materials ist auch unter Dauerbelastung sehr gut. Das Element b) zeichnet sich durch hervorragende elektrische und physikalische Eigenschaften aus und unterstützt die Bildung einer dünnen und ebenmäßigen Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche. Konzentration an Element b) von über 0,3 Gew.-% führen zu Ausscheidungen dieses Elements, so dass die Korrosionsbeständigkeit und Erosionsbeständigkeit des Materials wieder sinkt. Konzentration an Element b) von weniger als 0,1 Gew.-% hingegen wirken nicht ausreichend stabilisierend auf das Elektrodenmaterial.

[0012] Demnach bevorzugt ist das Elektrodenmaterial frei von Aluminium. Dadurch lässt sich das Material in Bezug auf bekannte, Aluminium-haltige Materialien, leichter verarbeiten, was den Aufwand für die Produktion solcher Elektrodenmaterialien senken kann. Somit wird ein kostengünstiges Elektrodenmaterial für Zündkerzenelektroden bereitgestellt, das Wechselintervalle erlaubt, die bislang nur mit Elektrodenmaterialien aus Edelmetall- und Edelmetalllegierungen erzielt wurden.

[0013] Gemäß einer Alternative der Erfindung enthält das Elektrodenmaterial, das die erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode bildet:

a) Nickel als Basismaterial und

b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und

d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti, wobei

der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,5$ Gew.-% und bevorzugt $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt. Auch diese erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode zeichnet sich durch ein Elektrodenmaterial aus, dessen an seiner Oberfläche befindliche Oxidschicht einen elektrischen Widerstand R aufweist, der kleiner ist als derjenige, der durch oben angeführte Gleichung definiert wird, so dass alle oben erwähnten Vorteile auch mit diesem Elektrodenmaterial erzielt werden. Die Elemente d), also V, Zn und Ti, fügen sich besonders homogen in eine Nickelmatrix ein. Das Elektrodenmaterial zeichnet sich durch einen geringen Übergangswiderstand zwischen Oxidschicht und dem Elektrodengrundmaterial aus, so dass dessen elektrische Leitfähigkeit stark erhöht ist. Auch die wärmeleitenden Eigenschaften sind ausgezeichnet, so dass verschleißresistentes Material gebildet wird. Die elektrischen Eigenschaften und auch die Wärmeleitfähigkeit der Oxide der Elemente V, Zn und Ti sind dabei so ausgezeichnet, dass vorzugsweise sogar auf das reaktive Element b) verzichtet werden kann. Besonders bevorzugt ist aber, wenn mindestens ein weiteres Element aus der Gruppe bestehend aus Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb zulegiert bzw. zudotiert wird. Auch in diesem Legierungsmaterial zeichnen sich die Elemente b) durch hervorragende elektrische und physikalische Eigenschaften aus und bilden dieselben positiven Strukturen aus, wie bereits oben im Detail ausgeführt. Ist der Anteil an Element d) geringer als 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials, so ist die elektrische Leitfähigkeit im Elektrodengrundmaterial geringer, da zu wenig Metalloxid des Elements d) gebildet ist, das den Übergangswiderstand in dem Elektrodenmaterial senkt. Ein Anteil an Element d) von mehr als 15 Gew.-% oder sogar 18 Gew.-% hat keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften und die Struktur des Elektrodenmaterials.

[0014] Gemäß einer nicht erfindungsgemäßen Alternative enthält ein Elektrodenmaterial die nachfolgenden Elemente:

a) Eisen als Basismaterial und

b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und

e) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Cr, Ni und Mo, wobei

der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,5$ Gew.-% und bevorzugt $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei der Gesamtgehalt an Element e) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 29 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% beträgt. Auch diese Zündkerzenelektrode zeichnet sich durch ein Elektrodenmaterial aus, dessen an seiner Oberfläche befindliche Oxidschicht einen elektrischen Widerstand R aufweist, der kleiner ist als derjenige, der durch oben angeführte Gleichung definiert wird, so dass alle oben erwähnten Vorteile auch mit diesem Elektrodenmaterial erzielt werden. Während hingegen eine Kombination Nickel mit Aluminium oder auch Chrom nicht zu einem ausreichend niedrigen elektrischen Widerstand führt, weist dieses Elektrodenmaterial das Element Eisen in Kombination mit den Elementen e), also Al, Cr, Ni und Mo auf, wodurch eine sehr stabile und homogene Struktur gebildet wird. Auch die wärmeleitenden Eigenschaften der Oxide und damit der Gesamtlegierung sind ausgezeichnet. Die elektrischen Eigenschaften der Oxide der Elemente Al, Cr, Ni und Mo sind dabei so ausgesprochen gut, dass gegebenenfalls bevorzugt sogar auf das reaktive Element b) verzichtet werden kann. Besonders

bevorzugt ist aber, wenn mindestens ein weiteres Element aus der Gruppe bestehend aus Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb zulegiert bzw. zudotiert wird. Auch in diesem Legierungsmaterial zeichnen sich die Elemente b) durch hervorragende elektrische und physikalische Eigenschaften aus und bilden dieselben positiven Strukturen aus, wie bereits oben im Detail ausgeführt. Ist der Anteil an Element e) geringer als 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials, so ist die elektrische Leitfähigkeit im Elektrodengrundmaterial geringer, da zu wenig Metalloxid des Elements e) gebildet ist, das den Übergangswiderstand in dem Elektrodenmaterial senkt. Ein Anteil an Element e) von mehr als 25 Gew.-% oder sogar 29 Gew.-% hat keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften und die Struktur des Elektrodenmaterials.

[0015] Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Weiterbildungen und Verbesserungen der Erfindung.

[0016] Besonders bevorzugt ist es, wenn die sich auf der Oberfläche der Elektrode bildende Oxidschicht eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als 6 W/mK und bevorzugt von mehr als 8 W/mK und besonders bevorzugt von mehr als 10 W/mK aufweist, wobei die Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C gemessen wird. Wird die Wärme von der oxidhaltigen Elektrodenoberfläche sehr schnell in das Innere der Elektrode abgeleitet, so wird die Bildung einer dicken, stark ausgeprägten und unregelmäßig geformten Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche verhindert. Die erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode zeichnet sich durch eine extrem dünne und gleichmäßige Oxidschicht aus, so dass die Zündkerzenelektrode über eine ausgezeichnete Stabilität auch im Dauerbetrieb der Zündkerze verfügt. Ist die Wärmeleitfähigkeit der sich bildenden Oxidschicht geringer als 6 W/mK, so entstehen im Funkenplasma lokal hohe Temperaturen, die nicht ausreichend schnell an die Umgebung abgegeben werden, so dass sich gerade an diesen Stellen bevorzugt Oxidschichten abscheiden, so dass die Oxidschichten gerade an diesen Stellen besonders schnell gebildet werden. Hierdurch erhöht sich die Erosions- und Korrosionsneigung des Materials und somit dessen Verschleiß und es kommt verstärkt zu Hitzestaus, was den Verschleiß weiter begünstigt. Weiter bevorzugt weist auch das Elektrodenmaterial eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als 6 W/mK auf und besonders bevorzugt sind die Wärmeleitfähigkeiten der Oxidschicht und des Elektrodenmaterials gleich.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform hat die an der Oberfläche des Elektrodenmaterials gebildete Oxidschicht eine Dicke von weniger als 10 µm bzw. weist besonders bevorzugt eine Dicke in einem Bereich von 5 bis 8 µm auf. Erfindungsgemäß werden also solche Materialien miteinander zu einem Elektrodenmaterial kombiniert, die sich durch eine reduzierte Neigung zur Bildung von Oxiden unter den vorherrschenden Extrembedingungen auszeichnen. Ist die sich bildende Oxidschicht 10 µm oder stärker, so wirkt die Oxidschicht sowohl gegenüber Wärme als auch in Bezug auf die Leitfähigkeit isolierend. Dies fördert wiederum die Bildung weiterer Oxide und damit auch die Verschleißrate des Elektrodenmaterials. Je geringer also die Dicke der Oxidschicht ist, desto beständiger ist das Material in Bezug auf Funkenerosion und insbesondere oxidative Korrosion.

[0018] Besonders bevorzugt ist es, wenn das Elektrodenmaterial

a) Nickel als Basismaterial und

b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und

d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti enthält, wobei

der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt und wobei der Anteil an Sauerstoff in dem Elektrodenmaterial weniger als 0,003 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials beträgt. Unter Sauerstoff im Elektrodenmaterial wird in Bezug auf die vorliegende Erfindung nicht nur jeglicher gasförmig oder gelöst vorliegende molekulare Sauerstoff verstanden, sondern auch jeglicher in Form von Oxiden gebundene Sauerstoff. Das bedeutet mit anderen Worten, dass das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial und damit auch eine daraus hergestellte Zündkerzenelektrode vor Inbetriebnahme der Zündkerzenelektrode, d.h., ohne Oxidschicht, einen Sauerstoffanteil von weniger als 0,003 Gew.-% aufweist. Es wurde gefunden, dass wenn der Sauerstoffanteil vor Inbetriebnahme der Zündkerzenelektrode über der Grenze von 0,003 Gew.-% liegt, insbesondere die sogenannten reaktiven metallischen Elemente Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, also die Elemente b), bereits zu einem großen Anteil in Form ihrer Oxide vorliegen. Diese Oxide der reaktiven Elemente liegen somit überwiegend als Oxidpartikel oder oxidische intermetallische Phasen vor und sind damit aus der Legierungsmatrix ausgeschieden. Sie können also bei Inbetriebnahme der Zündkerze keinen Sauerstoff mehr binden und tragen damit nicht mehr zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Legierungsmaterials bei. Ferner leidet hierunter auch die Erosionsbeständigkeit und Stabilität des Materials, so dass die Verschleißrate eines solchen Elektrodenmaterials gegenüber einem solchen, gemäß der vorliegenden Erfindung, deutlich erhöht ist. Je geringer der initiale Sauerstoffgehalt vor Inbetriebnahme der Zündkerzenelektrode ist, desto geringer ist auch der Anteil an destabilisierenden Oxidpartikeln, Oxidaggregaten oder sogar oxidischen Phasen, desto besser ist das Material gegenüber Korrosion und Funkenerosion bei Inbetriebnahme der Zündkerze geschützt. Der Grenzwert von 0,003 Gew.-% für den Sauerstoffanteil scheint hierbei ein Schwellenwert zu sein, so dass Sauerstoffgehalte unter diesem Wert zu einem guten und dauerhaft beständigem Elektrodenmaterial führen. Es wurde gefunden, dass dieser geringe Sauerstoffgehalt besonders wichtig

ist für die mindestens ein Element c) enthaltende Nickelbasislegierung. Bei Nickelbasislegierungen, die mindestens eines der Elemente d) enthalten oder aber bei besagter Eisenbasislegierung scheint die Anfälligkeit des Materials gegenüber Oxidation geringer ausgebildet zu sein, so dass auch höhere Sauerstoffgehalte im Legierungsmaterial tolerierbar sind. Der Sauerstoffgehalt in dem Elektrodenmaterial kann dabei durch Heißextraktion einer Probe des Legierungsmaterials nach herkömmlichen Methoden bestimmt werden.

[0019] Besonders bevorzugt liegt der Anteil an Sauerstoff in dem Elektrodenmaterial bei maximal 0,002 Gew.-%. Unterhalb dieser Grenze ist die Ausbildung von metallischen Oxiden in dem Elektrodenmaterial vor Inbetriebnahme des Zündkerze so gering, dass die Elektrode auch bei hohen Temperaturen optimal vor Oxidation und damit vor Destabilisierung durch Korrosion und Erosion geschützt ist.

[0020] Als weiterhin vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn vor Inbetriebnahme der Zündkerze der Gesamtanteil an oxidierten Elementen b) in dem Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials geringer ist als 15 Mol.-% und bevorzugt geringer als 10 Mol.-%. Liegt der Anteil an oxidischem Element b) vor Inbetriebnahme der Elektrode höher als 10 Mol.-% oder sogar 15 Mol.-%, so ist dessen Anteil bereits so hoch, dass das reaktive Element b) nicht mehr ausreichend zur Stabilisierung des Elektrodenmaterials bei Funkenschlag beitragen kann, denn es liegt bereits in seiner oxidierten Form vor und kann somit keinen weiteren Sauerstoff binden. Damit unterliegt nun das Basismaterial und insbesondere das Nickelbasismaterial, dem mindestens eines der Elemente c) zugelegt ist, einer stärkeren Oxidation und das Elektrodenmaterial verschleißt zusehends. Je höher der Anteil an oxidiertem Element b), desto geringer ist der stabilisierende Effekt, den es auf das Elektrodenmaterial ausüben kann. Je geringer der Anteil an oxidiertem Element b), desto höher ist hingegen folglich die stabilisierende Wirkung, die das reaktive Element in dem Nickelgefüge bewirkt.

[0021] Als besonders nachteilig in Bezug auf die Stabilität des Elektrodenmaterials, also dessen Oxidations- sowie Korrosions- und Erosionsbeständigkeit, hat sich die Bildung von intermetallischen Zweitphasen gezeigt. Intermetallische Zweitphasen bilden sich, wie bereits ausgeführt, insbesondere dann, wenn große Anteile an reaktivem Element b) in dem Legierungsmaterial vorliegen, die dann aufgrund von Unverträglichkeiten mit dem Basismaterial nicht in gelöster Form, sondern in Form einer intermetallischen Zweitphase vorliegen. Diese intermetallischen Zweitphasen führen zur Destabilisierung des Elektrodenmaterials, da sie sich nicht homogen in die Legierungsmatrix einfügen, sondern aus dieser ausgeschieden vorliegen, so dass die Bindungen zwischen den Legierungselementen lokal und auch über weitere Bereiche reduziert werden. Das Legierungsgefüge wird durch intermetallische Zweitphasen gestört. Damit ist der elektrische Widerstand des Materials erhöht und folglich insbesondere die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit des Materials reduziert, bzw. werden diese inhomogen über den gesamten Bereich, so dass lokal hohe Temperaturschwankungen auftreten können, die das Material an diesen Stellen aufweiten und zu einem Abplatzen des Materials führen können. Dies fördert den Verschleiß des Elektrodenmaterials. Die Störung des Legierungsgefüges ist besonders groß, wenn der Anteil an intermetallischen Phasen in dem Elektrodenmaterial 15 Mol.-% oder mehr beträgt. Es wurde gefunden, dass intermetallische Phasen, mit einem Anteil von weniger als 15 Mol.-% und bevorzugt von weniger als 10 Mol.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung noch tolerierbar sind, so dass sich deren destabilisierende Wirkungen nicht essentiell auswirken und die Legierungsmatrix ausreichend stabil gebildet ist. Je geringer der Anteil an intermetallischen Phasen, desto stabiler ausgeprägt ist das Legierungsgefüge. Besonders bevorzugt ist es deshalb, wenn im Wesentlichen keine intermetallischen Phasen im Elektrodenmaterial vorliegen.

[0022] Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial für Zündkerzenelektroden kann sowohl für die Herstellung der Mittel-, wie auch für die Masseelektrode wie auch beider Elektroden gleichzeitig, verwendet werden. Die daraus gebildeten Zündkerzen liegen in Bezug auf ihre Standzeiten in etwa in demselben Bereich wie sie mit Edelmetallmaterialzündkerzen erzielt werden, ohne jedoch Edelmetall zu enthalten. Während hingegen die Standzeiten der herkömmlichen edelmetallfreien Zündkerzen lediglich etwa bis 60.000 km betragen, liegen die Standzeiten der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektroden bedeutend höher, d.h., im Bereich von 90.000 km. Dies erzeugt eine wesentlich bessere Akzeptanz auf dem Markt und ist sowohl aus umwelttechnischen wie auch aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil.

[0023] Erfindungsgemäß werden Zündkerzen bereitgestellt, die mindestens eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode umfassen, und die somit eine verbesserte Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, sowie Funkenerosionsbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

[0024] Die Erfindung betrifft eine Zündkerzenelektrode, gekennzeichnet durch ein Elektrodenmaterial, das aus

- a) Nickel als Basismaterial,
- b) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und
- c) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Si, Na, K, Li, Ti, Ag und Cu besteht, wobei

der Gesamtanteil an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,13 bis 0,17 Gew.-% beträgt, wobei der Gesamtanteil an Element c) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,5 bis 3 Gew.-% und

bevorzugt 1,0 bis 2,5 Gew.-% beträgt, und wobei

das Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-% und insbesondere 0,002 Gew.-% aufweist.

Das vorstehend definierte Elektrodenmaterial weist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials, einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,003 Gew.-% auf. In dieser Ausführungsform ist das Elektrodenmaterial sowohl in struktureller als auch in chemisch-physikalischer Hinsicht optimal ausgebildet. Es weist einen kleinen elektrischen Widerstand auf, ist gut wärmeleitend und damit oxidationsstabil und ferner resistent gegenüber Funkenerosion und Korrosion, insbesondere auch bei erhöhten Temperaturen, wie sie z.B. im Motorraum eines Fahrzeugs an Zündkerzen vorliegen können. Das Material lässt sich hervorragend verarbeiten und ist in sich homogen. Eine sich bildende Oxidschicht an der Oberfläche der Elektrode ist aufgrund der gut abgestimmten Materialien stabil aber ausreichend dünn, um die Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit nicht wesentlich nachteilig zu beeinflussen. Das Material ist dauerhaft, also auch bei langen Standzeiten stabil, und zeichnet sich durch eine extrem niedrige Verschleißrate aus.

[0025] Weiterhin betrifft die Erfindung eine Zündkerzenelektrode, gekennzeichnet durch ein Elektrodenmaterial, enthaltend:

a) Nickel als Basismaterial und

b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und

d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti, wobei

der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,5$ Gew.-% und bevorzugt $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei

der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des

[0026] Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt. Es sei angemerkt, dass der Wert für den Gesamtgehalt an Element b) auch Null sein kann.

[0027] Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial der zweiten aufgeführten Alternative weist dabei besonders bevorzugt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials, einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-%, und das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial gemäß der ersten und der zweiten aufgeführten Alternative weist dabei insbesondere einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,002 Gew.-% auf.

Zeichnung

[0028] Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung beschrieben.

Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode,
 Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch eine Zündkerzenelektrode gemäß dem Stand der Technik,
 Figur 3 ist eine logarithmische Darstellung, die den elektrischen Widerstand von Elektroden in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt,
 Figur 4 zeigt Verschleißreduktionen an Zündkerzenelektrode in Abhängigkeit der Zusammensetzung, und
 Figur 5 ist eine Arrhenius-Auftragung, die den elektrischen Widerstand von Elektroden in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

Beschreibung der Ausführungsform

[0029] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die Figuren 1, 3, 4 und 5 eine Zündkerzenelektrode gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben.

[0030] Veranschaulicht werden die Vorteile des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials bzw. der erfindungsgemäßen Zündkerze durch einen Vergleich der Figuren 1 und 2. Figuren 1 und 2 sind mikroskopische Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop in 500facher Vergrößerung eines Teils einer Elektrode. In den Figuren 1 und 2 bezeichnet das Bezugszeichen 1 das jeweilige Elektrodengrundmaterial. Bezugszeichen 2 bezeichnet die Oberfläche des Elektrodenmaterials, auf der sich eine Oxidschicht 3 gebildet hat. Darüber befindet sich ein Gasraum 4, in den die Elektrode eingebracht ist.

[0031] Figur 1 ist eine Mikroskopaufnahme einer erfindungsgemäßen Nickellegierung, die 0,2 Gew.-% Hafnium als Element b) und 1 Gew.-% Silicium als Element c) enthält, sowie einem Sauerstoffgehalt von weniger als 0,0015 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials. Deutlich zu erkennen ist, dass die Oxidschicht 3 in dem erfindungsgemäßen Elektrodenmaterial sehr dünn und gleichmäßig ausgebildet und im Durchschnitt etwa 5 bis

8 μm dick ist. Dies zeigt deutlich den positiven Einfluss der reaktiven Elemente b) auf die Ausbildung der oxidischen Schutzschicht, die erfindungsgemäß dünn und stabil ausgeprägt ist. Oxidierte Bereiche im Inneren des Elektrodenmaterials sind praktisch nicht vorhanden.

[0032] Dies zeigt die Stabilität und damit Korrosions- und Erosionsbeständigkeit des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials.

[0033] Figur 2 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer herkömmlichen Nickellegierung, die 1 Gew.-% Al, 1 Gew.-% Si und 0,2 Gew.-% Y sowie einen Sauerstoffgehalt von 0,0033 Gew.-% aufweist. Hier ist die an der Oberfläche der Elektrode befindliche Oxidschicht 3 ungleichmäßig und porös ausgebildet und zeigt weitläufig große Teilbereiche 6, in denen sich die oxidischen Bereiche bis tief ins Innere des Elektrodenmaterials ziehen. Die an der Oberfläche der Elektrode gebildete Oxidschicht ist bedeutend dicker ausgebildet und liegt im Mittel zwischen 12 und 20 μm . Diese destabilisierenden Effekte sind direkt auf die Zusammensetzung des Elektrodenmaterials zurückzuführen. Hier ist das reaktive Element b) zwar in der optimalen Konzentration, jedoch nicht in gelöstem Zustand, sondern in Form isolierter Aggregate bzw. intermetallische Zweitphasen 5 vorhanden, die aus der Nickelmatrix ausgeschieden sind. So ist das Nickelgefüge fehlerhaft und der umgebende Sauerstoff oxidiert zum Einen das Nickel an der Elektrodenoberfläche bedeutend stärker und zum Anderen dringt der Sauerstoff ins Elektrodeninnere ein und oxidiert hier sowohl weiteres Nickel als auch die intermetallischen Zweitphasen aus reaktivem Element b). Das Elektrodenmaterial zeichnet sich folglich durch eine hohe Verschleißrate aus.

[0034] Figur 3 zeigt Messergebnisse des elektrischen Widerstands R in Ω von Oxidschichten zweier Elektroden logarithmisch in Abhängigkeit der Temperatur T in $^{\circ}\text{C}$. Der obere Kurvenverlauf 10, dessen Messpunkte durch Quadrate gezeichnet sind, wurde an der Elektrode des Standes der Technik (Figur 2) gemessen. Die darunter liegende Kurve 11, deren Messwerte mit Kreuzen gekennzeichnet sind, ist diejenige der erfindungsgemäßen Elektrode (Figur 1). Hier ist deutlich zu erkennen, dass durch die erfindungsgemäße dünnere oxidische Schutzschicht an der Elektrodenoberfläche der elektrische Widerstand R im gesamten Temperaturspektrum bedeutend geringer ist als in einem herkömmlichen Elektrodenmaterial. Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial weist also hervorragende elektrische Leitfähigkeiten auf, ohne dass dabei Edelmetall im Elektrodenmaterial verwendet wurde.

[0035] Figur 4 zeigt verschiedene Verschleißraten von Elektrodenmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung, wie sie in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt sind. In Figur 4 ist dabei der Verschleiß V in μm^3 pro Funke für die verschiedenen Elektrodenmaterialien dargestellt. Dabei stellen die Rauten die Mittelwerte der gemessenen Werte dar und die vertikalen Striche deren Streuung.

Elektrodenmaterial	A erfindungsgemäß	B Standard
Reaktives Element b)	Hf	Y
Menge an reaktivem Element b) in Gew.-%	0,2	0,2
Element c)	Si	Si
Menge an Element c) in Gew.-%	1	1
Sauerstoffgehalt in Gew.-%	0,0015	0,0033
Basismaterial	Ni	Ni
weitere Elemente	---	Al(1 Gew.-%)

[0036] Gut zu erkennen ist, dass das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial eine Reduktion des Verschleißes von etwa 25 % bewirkt.

[0037] In Figur 5 ist eine Arrhenius-Auftragung, welche den elektrischen Widerstand R über der Temperatur T' dargestellt ist, wobei die Temperatur T' durch den Quotienten $1000/T$ in K^{-1} dargestellt ist. Hierdurch kann die Gleichung $\log R = a + b \cdot 1000/T$ definiert werden, wobei a zwischen 0,6 und 0,8 liegt, b zwischen 3,1 und 3,2 liegt und T die entsprechende Elektrodentemperatur in Kelvin ist. Wie aus Figur 5 deutlich ersichtlich ist, ist der elektrische Widerstand der Oxidschicht der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode (Kurve 13) deutlich kleiner als der Widerstand der herkömmlichen Oxidschichten von Elektroden ohne Edelmetalle (Kurve 12).

Patentansprüche

1. Zündkerzenelektrode, hergestellt aus einem Elektrodenmaterial, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine an einer Oberfläche des Elektrodenmaterials vorhandene Oxidschicht einen elektrischen Widerstand R aufweist, der kleiner oder gleich ist als durch nachfolgende Gleichung definiert:

$$\log R = a + b \cdot \frac{1000}{T},$$

- 5 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 ist,
wobei das Elektrodenmaterial aus
- 10 a) Nickel als Basismaterial,
b) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb, und
c) mindestens einem weiteren Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Si, Na, K, Li, Ti, Ag und Cu besteht, wobei
- 15 der Gesamtanteil an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,13 bis 0,17 Gew.-% beträgt,
wobei der Gesamtanteil an Element c) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 0,5 bis 3 Gew.-% und bevorzugt 1,0 bis 2,5 Gew.-% beträgt, und wobei
- 20 das Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-% und insbesondere 0,002 Gew.-% aufweist
oder
wobei das Elektrodenmaterial
- 25 a) Nickel als Basismaterial und
b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und
d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti enthält, wobei
- 30 der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei
der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt.
- 35 **2. Zündkerzenelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidschicht an der Oberfläche des Elektrodenmaterials bei 20 °C eine Wärmeleitfähigkeit von größer als 6 W/mK und bevorzugt 8 W/mK und besonders bevorzugt 10 W/mK, aufweist.
- 3. Zündkerzenelektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidschicht eine Dicke von weniger als 10 µm und bevorzugt eine Dicke in einem Bereich von 5 bis 8 µm aufweist.
- 40 **4. Zündkerzenelektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass** das Elektrodenmaterial
- 45 a) Nickel als Basismaterial und
b) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta und Yb und
d) mindestens ein weiteres Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Zn und Ti enthält, wobei
- 50 der Gesamtgehalt an Element b) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt und wobei der Gesamtgehalt an Element d) bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials 1,5 bis 18 Gew.-% und bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt und wobei das Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials einen Sauerstoffgehalt von maximal 0,003 Gew.-% und insbesondere 0,002 Gew.-% aufweist.
- 55 **5. Zündkerzenelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtanteil an oxidiertem Element b) in dem Elektrodenmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrodenmaterials geringer als 15 Mol.-% und bevorzugt geringer als 10 Mol.-% ist.
- 6. Zündkerzenelektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an

intermetallischen Phasen in dem Elektrodenmaterial bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Elektrodenmaterials geringer als 15 Mol.-% und bevorzugt geringer als 10 Mol.-% ist.

7. Zündkerzenelektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elektrodenmaterial im Wesentlichen keine intermetallischen Phasen enthält.
8. Zündkerze, umfassend mindestens eine Zündkerzenelektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Claims

1. Spark plug electrode produced from an electrode material, wherein an oxide layer present on a surface of the electrode material has an electrical resistance R which is less than or equal to that defined by the below equation:

$$\log R = a + b \cdot \frac{1000}{T},$$

where $0.6 \leq a \leq 0.8$, in particular a is 0.7,

where $3.1 \leq b \leq 3.3$, in particular b is 3.2, and where T is the temperature in Kelvin, wherein the electrode material consists of

- a) nickel as base material and
- b) at least one further element selected from the group consisting of: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta and Yb, and
- c) at least one further element selected from the group consisting of: Si, Na, K, Li, Ti, Ag and Cu, wherein

the total proportion of element b) in relation to the total weight of the electrode material is 0.1 to 0.3% by weight, preferably 0.1 to 0.2% by weight and particularly preferably 0.13 to 0.17% by weight, wherein the total proportion of element c) in relation to the total weight of the electrode material is 0.5 to 3% by weight and preferably 1.0 to 2.5% by weight, and wherein the electrode material has an oxygen content of at most 0.003% by weight and in particular 0.002% by weight, in relation to the total weight of the electrode material
or
wherein the electrode material contains

- a) nickel as base material and
- b) at least one further element selected from the group consisting of: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta and Yb, and
- d) at least one further element selected from the group consisting of: V, Zn and Ti, wherein

the total content of element b) in relation to the total weight of the electrode material is $\leq 0.3\%$ by weight, and wherein the total content of element d) in relation to the total weight of the electrode material is 1.5 to 18% by weight and preferably 2 to 15% by weight.

2. Spark plug electrode according to Claim 1, **characterized in that** the oxide layer on the surface of the electrode material has a thermal conductivity of more than 6 W/mK and preferably 8 W/mK and particularly preferably 10 W/mK at 20°C.
3. Spark plug electrode according to either of the preceding claims, **characterized in that** the oxide layer has a thickness of less than 10 μm and preferably a thickness in a range of 5 to 8 μm .
4. Spark plug electrode according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electrode material contains
 - a) nickel as base material and
 - b) at least one further element selected from the group consisting of: Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta and Yb, and
 - d) at least one further element selected from the group consisting of: V, Zn and Ti, wherein

the total content of element b) in relation to the total weight of the electrode material is $\leq 0.3\%$ by weight, and wherein the total content of element d) in relation to the total weight of the electrode material is 1.5 to 18% by weight and

preferably 2 to 15% by weight and wherein the electrode material has an oxygen content of at most 0.003% by weight and in particular 0.002% by weight, in relation to the total weight of the electrode material.

- 5 5. Spark plug electrode according to Claim 1, **characterized in that** the total proportion of oxidized element b) in the electrode material in relation to the total weight of the electrode material is less than 15 mol% and preferably less than 10 mol%.
- 10 6. Spark plug electrode according to one of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of intermetallic phases in the electrode material in relation to the overall composition of the electrode material is less than 15 mol% and preferably less than 10 mol%.
7. Spark plug electrode according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electrode material contains essentially no intermetallic phases.
- 15 8. Spark plug, comprising at least one spark plug electrode according to one of the preceding claims.

Revendications

- 20 1. Electrode de bougie d'allumage réalisée en un matériau d'électrode, une couche d'oxyde présente sur une surface du matériau d'électrode présentant une résistance électrique R inférieure ou égale à celle définie par l'équation ci-dessous :

$$\log R = a + b * \frac{1000}{T},$$

dans laquelle $0,6 \leq a \leq 0,8$ et en particulier $0,7$, $3,1 \leq b \leq 3,3$ et en particulier $3,2$ et T étant la température en Kelvin, le matériau d'électrode consistant

- a) du nickel comme matériau de base et
- b) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta et Yb et
- c) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de Si, Na, K, Li, Ti, Ag et Cu,

la teneur totale en élément b) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant de 0,1 à 0,3 % en poids, de préférence de 0,1 à 0,2 % en poids et de façon particulièrement préférable de 0,13 à 0,17 % en poids, la teneur totale en élément c) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant de 0,5 à 3 % en poids et de préférence de 1,0 à 2,5 % en poids, et le matériau d'électrode présente par rapport au poids total du matériau d'électrode une teneur en oxygène d'au plus 0,003 % en poids et en particulier de 0,002 % en poids, ou le matériau d'électrode contenant

- a) du nickel comme matériau de base et
- b) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta et Yb et
- d) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de V, Zn et Ti,

la teneur totale en élément b) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant $\leq 0,3$ % en poids et la teneur totale en élément d) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant de 1,5 à 18 % en poids et de préférence de 2 à 15 % en poids.

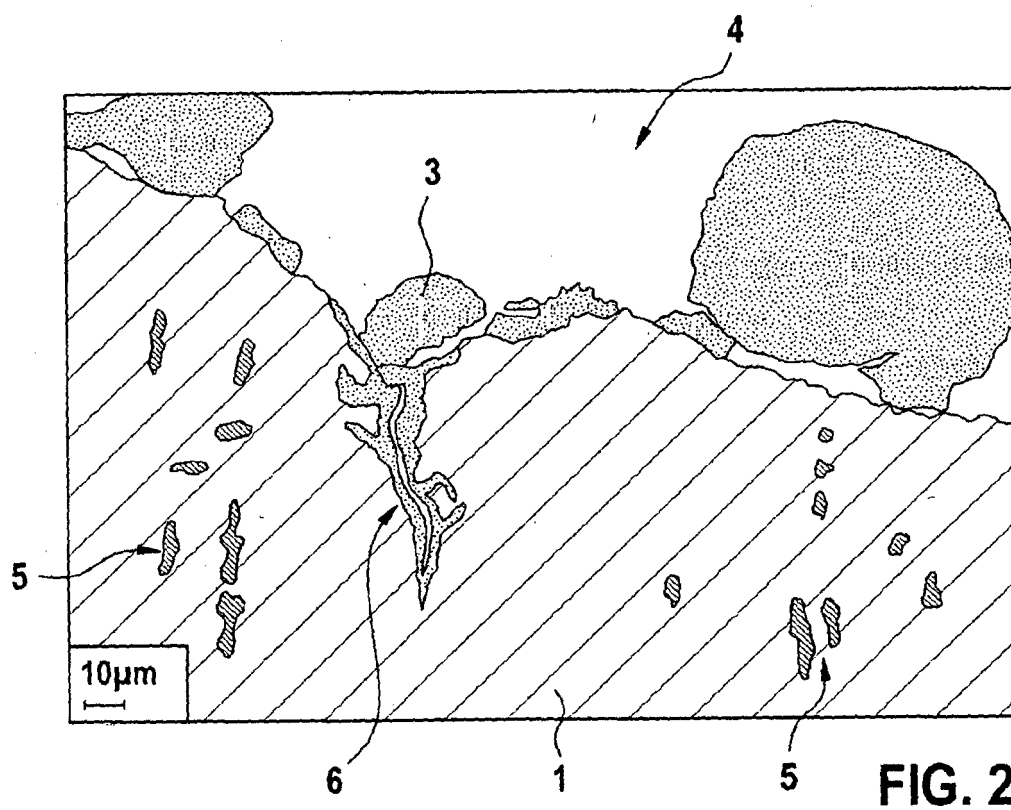
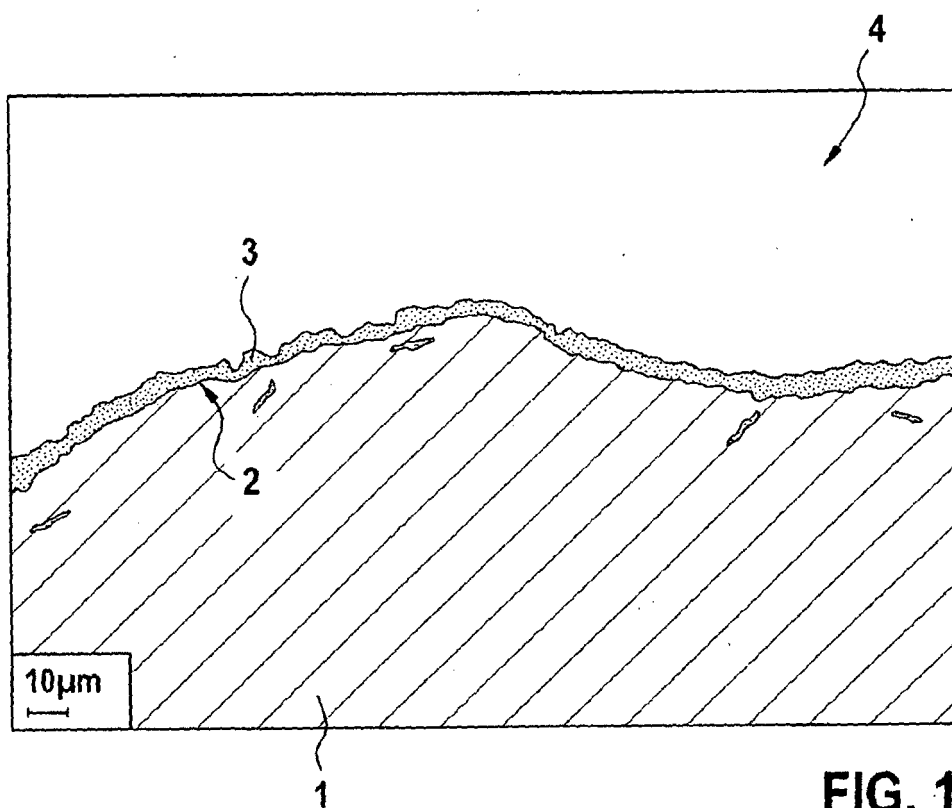
2. Electrode de bougie d'allumage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la couche d'oxyde présente à la surface du matériau d'électrode présente à 20°C une conductivité thermique supérieure à 6 W/m.K, de préférence à 8 W/m.K et de façon particulièrement préférable à 10 W/m.K.
3. Electrode de bougie d'allumage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la couche d'oxyde présente une épaisseur d'au moins 10 μm et de préférence une épaisseur de l'ordre de 5 à 8 μm .
4. Electrode de bougie d'allumage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le matériau

d'électrode contient

- a) du nickel comme matériau de base et
- b) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de Y, Hf, Ce, La, Zr, Ta et Yb et
- d) au moins un autre élément sélectionné dans l'ensemble constitué de V, Zn et Ti,

la teneur totale en élément b) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant $\leq 0,3$ % en poids et la teneur totale en élément d) par rapport au poids total du matériau d'électrode étant de 1,5 à 18 % en poids et de préférence de 2 à 15 % en poids, et le matériau d'électrode présente par rapport au poids total du matériau d'électrode une teneur en oxygène d'au plus 0,003 % en poids et en particulier de 0,002 % en poids.

5. Electrode de bougie d'allumage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur totale en élément oxydé b) dans le matériau d'électrode par rapport au poids total du matériau d'électrode est inférieure à 15 % en moles et de préférence inférieure à 10 % en moles.
6. Electrode de bougie d'allumage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur en phase intermétallique dans le matériau d'électrode par rapport à la composition globale du matériau d'électrode est inférieure à 15 % en mole et de préférence inférieure à 10 % en mole.
7. Electrode de bougie d'allumage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le matériau d'électrode ne contient essentiellement pas de phases intermétalliques.
8. Bougie d'allumage comprenant au moins une électrode de bougie d'allumage selon l'une des revendications précédentes.



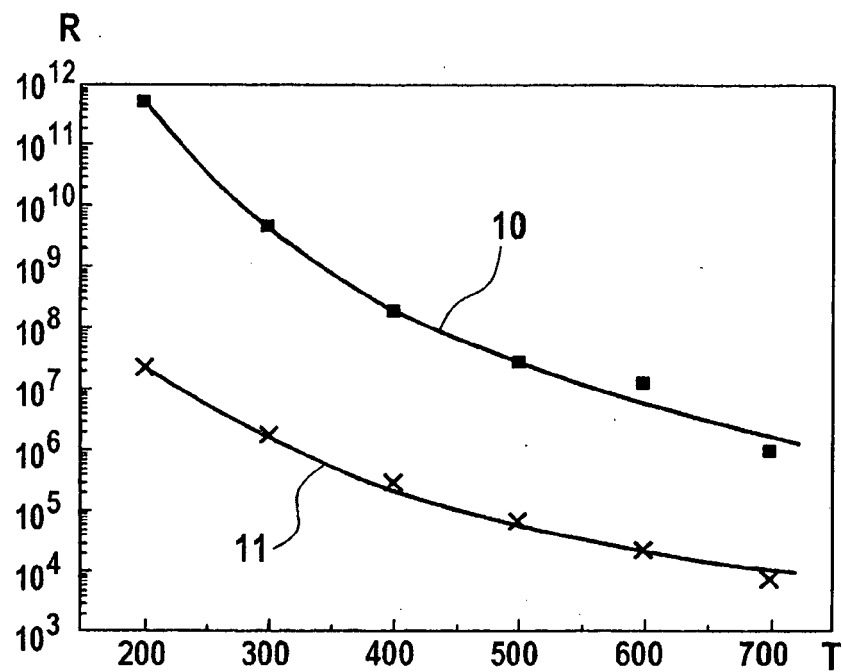


FIG. 3

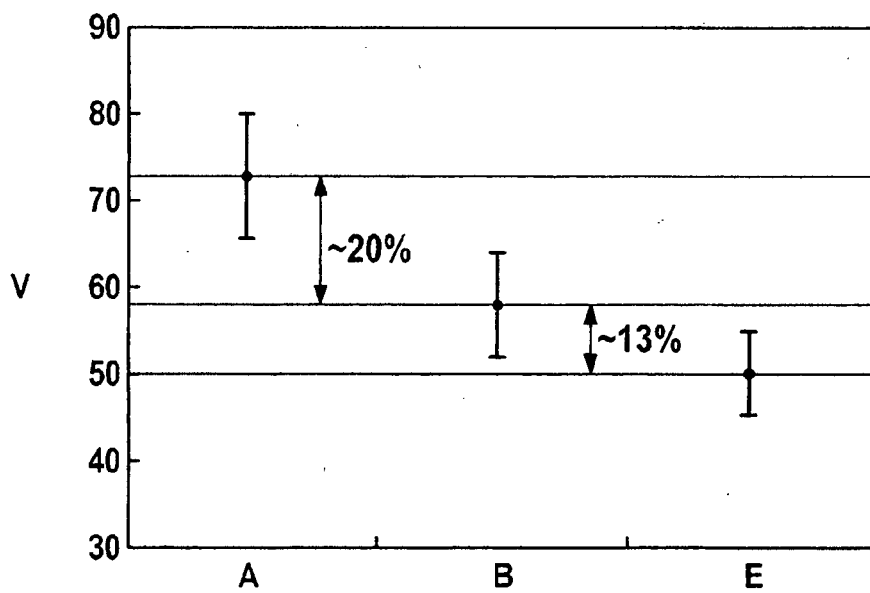


FIG. 4

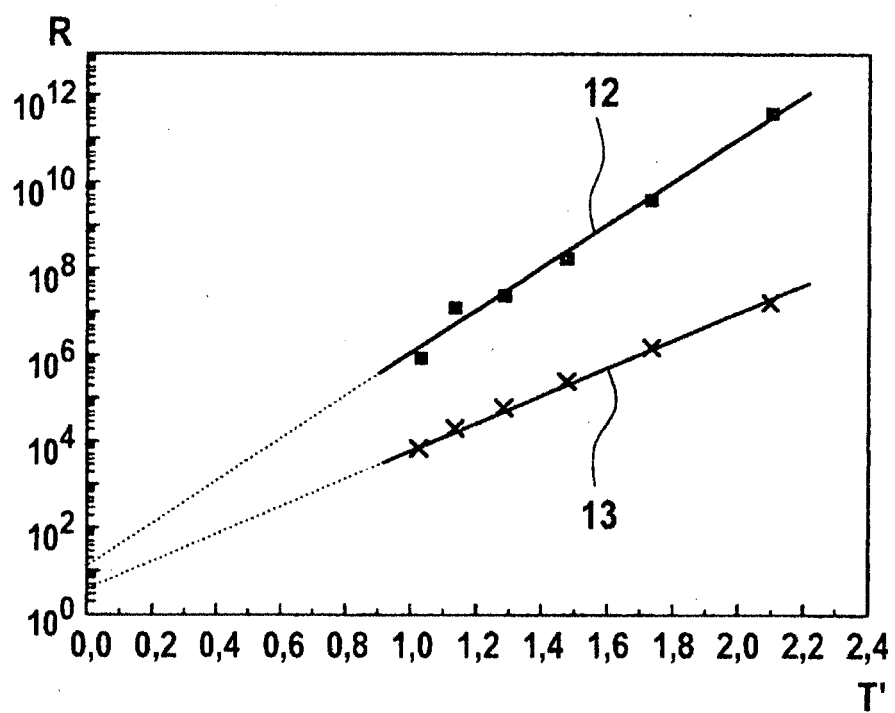


FIG. 5

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

- EP 2012398 A2 [0006]