

(19)



(11)

**EP 2 582 854 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**06.08.2014 Patentblatt 2014/32**

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

(21) Anmeldenummer: **11755241.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2011/001174**

(22) Anmeldetag: **08.06.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2011/160617 (29.12.2011 Gazette 2011/52)**

(54) **NICKELBASISLEGIERUNG**

NICKEL BASED ALLOY

ALLIAGE À BASE DE NICKEL

(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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **21.06.2010 DE 102010024488**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.04.2013 Patentblatt 2013/17**

(73) Patentinhaber: **VDM Metals GmbH**  
**58332 Schwelm (DE)**

(72) Erfinder: **HATTENDORF, Heike**  
**58791 Werdohl (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A1- 2 936 312 DE-A1-102006 035 111**  
**US-A- 5 059 257**

**EP 2 582 854 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 betrifft eine Nickelbasislegierung.

**[0002]** Nickelbasislegierungen werden unter anderem dazu eingesetzt, Elektroden von Zündelementen für Verbrennungskraftmaschinen zu erzeugen. Diese Elektroden sind Temperaturen zwischen 400°C und 950°C ausgesetzt. Zusätzlich wechselt die Atmosphäre zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen. Dies erzeugt eine Materialzerstörung bzw. einen Materialverlust durch Hochtemperaturkorrosion im Oberflächenbereich der Elektroden. Die Erzeugung des Zündfunken führt zu einer weiteren Belastung (Funkenerosion). Am Fußpunkt des Zündfunken entstehen Temperaturen von mehreren 1000°C und bei einem Durchbruch fließen in den ersten Nanosekunden Ströme von bis zu 100 A. Bei jedem Funkenüberschlag wird ein begrenztes Materialvolumen in den Elektroden geschmolzen und teilweise verdampft, was einen Materialverlust erzeugt.

**[0003]** Zusätzlich erhöhen Schwingungen vom Motor die mechanischen Belastungen.

**[0004]** Ein Elektrodenwerkstoff sollte die folgenden Eigenschaften haben:

- eine gute Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion, insbesondere Oxidation, aber auch Sulfidierung, Aufkohlung und Nitrierung;
- eine Beständigkeit gegen die durch den Zündfunken entstehende Erosion;
- der Werkstoff sollte nicht empfindlich gegen Thermoschocks und warmfest sein;
- der Werkstoff soll eine gute Wärmeleitfähigkeit, eine gute elektrische Leitfähigkeit und einen ausreichend hohen Schmelzpunkt haben;
- der Werkstoff sollte sich gut verarbeiten lassen und preisgünstig sein.

**[0005]** Insbesondere haben Nickellegierungen ein gutes Potenzial dieses Eigenschaftsspektrum zu erfüllen. Sie sind im Vergleich zu Edelmetallen preisgünstig, zeigen keine Phasenumwandlungen bis zum Schmelzpunkt, wie Kobalt oder Eisen, sind vergleichsweise unempfindlich gegen Aufkohlung und Nitrierung, haben eine gute Warmfestigkeit, eine gute Korrosionsbeständigkeit und sind gut umformbar sowie schweißbar.

**[0006]** Der Verschleiß durch Hochtemperaturkorrosion lässt sich durch Masseänderungsmessungen sowie durch metallographische Untersuchungen nach Auslagerung bei vorgegebenen Prüftemperaturen bestimmen.

**[0007]** Für beide Schadensmechanismen, der Hochtemperaturkorrosion und der Funkenerosion, ist die Art der Oxidschichtausbildung von besonderer Bedeutung.

**[0008]** Um eine optimale Oxidschichtausbildung für den konkreten Anwendungsfall zu erreichen, sind bei Nickelbasislegierungen verschiedene Legierungselemente bekannt.

**[0009]** Im Folgenden sind alle Konzentrationsangaben in Masse-%, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt.

**[0010]** Durch die DE 29 36 312 ist eine gattungsbildende Nickellegierung bekannt geworden, bestehend aus etwa 0,2 bis 3 % Si, etwa 0,5 % oder weniger Mn, wenigstens zwei Metallen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus etwa 0,2 bis 3 % Cr, etwa 0,2 bis 3 % Al und etwa 0,01 bis 1 % Y, Rest Nickel.

**[0011]** In der DE-A 102 24 891 A1 wird eine Legierung auf Nickelbasis vorgeschlagen, welche 1,8 bis 2,2 % Silizium, 0,05 bis 0,1 % Yttrium und/oder Hafnium und/oder Zirkonium, 2 bis 2,4 % Aluminium, Rest Nickel aufweist. Derartige Legierungen lassen sich bezüglich der hohen Aluminium- und Siliziumgehalte nur unter schwierigen Bedingungen bearbeiten und sind somit für den technischen Großeinsatz wenig geeignet.

**[0012]** In der EP 1 867 739 A1 wird eine Legierung auf Nickelbasis vorgeschlagen, die 1,5 bis 2,5 % Silizium, 1,5 bis 3 % Aluminium, 0 bis 0,5 % Mangan, 0,5 bis 0,2 % Titan in Kombination mit 0,1 bis 0,3 % Zirkon beinhaltet, wobei das Zirkon ganz oder teilweise durch die doppelte Masse Hafnium ersetzt werden kann.

**[0013]** In der DE 10 2006 035 111 A1 wird eine Legierung auf Nickelbasis vorgeschlagen, die 1,2 bis 2,0 % Aluminium, 1,2 bis 1,8 % Silizium, 0,001 bis 0,1 % Kohlenstoff, 0,001 bis 0,1 % Schwefel, maximal 0,1 % Chrom, maximal 0,01 % Mangan, maximal 0,1 % Cu, maximal 0,2 % Eisen, 0,005 bis 0,06 % Magnesium, maximal 0,005 % Blei, 0,05 bis 0,15 % Y und 0,05 bis 0,10 % Hafnium oder Lanthan oder jeweils 0,05 bis 0,10 % Hafnium und Lanthan, Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen enthält.

**[0014]** In der Broschüre "Drähte von ThyssenKrupp VDM Automobilindustrie" Ausgabe wird auf Seite 18 eine Legierung nach dem Stand der Technik - NiCr2MnSi mit 1,4 bis 1,8 % Cr, max. 0,3 % Fe, max. 0,5 % C, 1,3 bis 1,8 % Mn, 0,4 bis 0,65 % Si, max. 0,15 % Cu und max. 0,15 % Ti beschrieben. Beispielhaft ist in Tabelle 1 eine Charge T1 dieser Legierung angegeben. Weiterhin ist in Tabelle 1 die Charge T2 angegeben, die nach DE 2936312 mit 1 % Si, 1 % Al und 0,17 % Y erschmolzen worden ist. An diesen Legierungen wurde ein Oxidationstest bei 900°C an Luft durchgeführt, wobei der Versuch alle 96 Stunden unterbrochen und die Massenänderung der Proben durch die Oxidation bestimmt wurde (Nettomassenänderung). Bild 1 zeigt, dass T1 von Anfang an eine negative Massenänderung hat. D. h. Teile des Oxids, das sich bei der Oxidation gebildet hat, sind von der Probe abgeplatzt, so dass der Masseverlust durch Abplatzungen von Oxid größer ist, als die Massenzunahme durch Oxidation. Dies ist unvorteilhaft, da die Schutzschichtbildung an den abgeplatzten Stellen immer wieder erneut beginnen muss. Das Verhalten von T1 ist günstiger. Dort überwiegt die ersten

192 Stunden die Massenzunahme durch Oxidation. Erst danach ist die Massenzunahme durch Abplatzungen größer als die Massenzunahme durch Oxidation, wobei der Massenverlust von T2 deutlich geringer ist als der von T1. D. h. eine Nickellegierung mit ca. 1 % Si, ca. 1% Al und 0,17 % Y verhält sich deutlich günstiger als eine Nickellegierungen mit 1,6 % Cr, 1,5 % Mn und 0,5% Si. Ziel des Erfindungsgegenstandes ist es, eine Nickelbasislegierung bereitzustellen, die zu einer Erhöhung der Lebensdauer von daraus hergestellten Bauteilen führt, was durch Erhöhung der Funkenerosions- und Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig guter Umformbarkeit und Schweißbarkeit (Verarbeitbarkeit) herbeiführbar ist.

**[0015]** Das Ziel des Erfindungsgegenstandes wird erreicht durch eine Nickelbasislegierung, beinhaltend (in Masse-%)

Si	0,8 - 2,0 %
Al	0,001 bis 0,1 %
Fe	0,01 bis 0,2 %
C	0,001 - 0,10 %
N	0,0005 - 0,10 %
Mg	0,0001 - 0,08 %
O	0,0001 bis 0,010%
Mn	max 0,10 %
Cr	max. 0,10 %
Cu	max. 0,50 %
S	max. 0,008 %

wahlweise mit folgenden Elementen

Ca	0,0002 - 0,06 %
Y	0,03 - 0,20 %
Hf	0,03 - 0,25 %
Zr	0,03 - 0,15 %
Ce	0,03 - 0,15 %
La	0,03 - 0,15 %
Ti	max. 0,15 %
Co	max. 0,50 %
W	max. 0,10 %
Mo	max. 0,10 %
V	max.0,10

P	max. 0,020 %
B	max. 0,005 %
Pb	max. 0,005 %
Zn	max. 0,005 %

Ni Rest und den üblichen herstellungsbedingten Verunreinigungen.

**[0016]** Bevorzugte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

**[0017]** Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass die Zugabe von Silizium günstiger für die Funkenerosions- und Korrosionsbeständigkeit ist, als die Zugabe von Aluminium.

**[0018]** Der Siliziumgehalt liegt zwischen 0,8 und 2,0 %, wobei bevorzugt definierte Gehalte innerhalb der Spreizungsbereiche eingestellt werden können:

0,8 bis 1,5 % oder  
0,8 bis 1,2 %

**[0019]** Dies gilt in gleicher Weise für das Element Aluminium, das in Gehalten zwischen 0,001 bis 0,10 % eingestellt wird. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

0,001 bis 0,05 %

**[0020]** Ebenso gilt das für das Element Eisen, das in Gehalten zwischen 0,01 bis 0,20 % eingestellt wird. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

## EP 2 582 854 B1

0,01 bis 0,10 % oder  
0,01 bis 0,05 %

5 **[0021]** Kohlenstoff wird in der Legierung in gleicher Weise eingestellt, und zwar in Gehalten zwischen 0,001 - 0,10 %. Bevorzugt können Gehalte wie folgt in der Legierung eingestellt werden.

0,001 bis 0,05 %

10 **[0022]** Ebenso wird Stickstoff in der Legierung eingestellt, und zwar in Gehalten zwischen 0,0005 - 0,10 %. bevorzugt können Gehalte wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

0,001 bis 0,05 %

15 **[0023]** Magnesium wird in Gehalten 0,0001 bis 0,08 % eingestellt. Bevorzugt besteht die Möglichkeit, dieses Element wie folgt in der Legierung einzustellen:

0,005 bis 0,08 %

20 **[0024]** Die Legierung kann des weiteren Kalzium in Gehalten zwischen 0,0002 und 0,06 % beinhalten.

**[0025]** Der Sauerstoffgehalt wird in der Legierung mit einem Gehalt von 0,0001 bis 0,010% eingestellt. Bevorzugt kann der folgende Gehalt an Sauerstoff eingestellt werden:

0,0001 bis 0,008 %

25 **[0026]** Die Elemente Mn und Cr können in der Legierung wie folgt gegeben sein:

Mn max. 0,10 %

Cr max. 0,10 %.

wobei bevorzugt die folgenden Bereiche gegeben sind:

30 Mn > 0 bis max. 0,05 %

Cr > 0 bis max. 0,05 %.

35 **[0027]** Des Weiteren ist es günstig, der Legierung Yttrium mit einem Gehalt von 0,03 % bis 0,20 % zuzugeben, wobei ein bevorzugter Bereich ist:

0,05 bis 0,15 %

40 **[0028]** Eine weitere Möglichkeit ist es, der Legierung Hafnium mit einem Gehalt von 0,03 % bis 0,25 % zuzugeben, wobei ein bevorzugter Bereich ist:

0,03 bis 0,15 %

**[0029]** Ebenso kann der Legierung Zirkon mit einem Gehalt von 0,03 bis 0,15 zugegeben werden.

**[0030]** Auch die Zugabe von Cer mit einem Gehalt von 0,03 bis 0,15 ist möglich.

45 **[0031]** Des Weiteren kann Lanthan mit einem Gehalt von 0,03 bis 0,15 % zugegeben werden.

**[0032]** Die Legierung kann Ti mit einem Gehalt bis zu max. 0,15% enthalten.

**[0033]** Der Kupfer-Gehalt ist auf max. 0,50 % beschränkt, bevorzugt liegt er bei max. 0,20%

**[0034]** Schließlich können an Verunreinigungen noch die Elemente Kobalt, Wolfram, Molybdän und Blei in Gehalten wie folgt gegeben sein:

50 Co max.0,50 %

W max 0,10 %

Mo max 0,10 %

Pb max. 0,005 %

55 Zn max. 0,005 %

**[0035]** Die erfindungsgemäße Nickelbasislegierung ist bevorzugt einsetzbar als Werkstoff für Elektroden von Zündelementen von Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere von Zündkerzen für Benzinmotoren.

**[0036]** Anhand der nachfolgenden Beispiele wird der Erfindungsgegenstand näher erläutert.

Beispiele:

**[0037]** Tabelle 1 zeigt Legierungszusammensetzungen, die dem Stand der Technik zugehörig sind.

**[0038]** In Tabelle 2 sind Beispiele von nicht erfindungsgemäßen Nickellegierungen mit 1 % Aluminium und verschiedenen Gehalten an sauerstoffaffinen Elementen dargestellt: L1 enthält 0,13% Y, L2 0,18 % Hf, L3 0,12 % Y und 0,20 Hf, L4 0,13% Zr, L5 0,043 % Mg und L6 0,12% Sc. Außerdem enthalten diese Chargen unterschiedliche Sauerstoffgehalte im Bereich von 0,001 % bis 0,004 % und Si-Gehalte < 0,01 %.

**[0039]** In Tabelle 3 sind Beispiele von erfindungsgemäßen Nickellegierungen mit ca. 1 % Silizium und verschiedenen Gehalten an sauerstoffaffinen Elementen dargestellt: E1 und E2 enthalten jeweils ca. 0,1 % Y, E3, E4 und E5 enthalten jeweils ca. 0,20 % Hf, E6 und E7 enthalten jeweils ca. 0,12 % Y und 0,14 bzw. 0,22 Hf, E8 und E9 enthalten jeweils ca. 0,10 % Zr, E10 0,037 % Mg, E11 enthält 0,18 % Hf und 0,055 % Mg, E12 enthält 0,1 % Y und 0,065 % Mg und E13 0,11 % Y und 0,19 % Hf und 0,059 % Mg. Außerdem enthalten diese Chargen unterschiedliche Sauerstoffgehalte im Bereich von 0,002 % bis 0,007 % und Al-Gehalte zwischen 0,003 und 0,035 %.

**[0040]** An diesen Legierungen wurde, wie an den Legierungen in Tabelle 1, ein Oxidationstest bei 900°C an Luft durchgeführt, wobei der Versuch alle 24 Stunden unterbrochen und die Massenänderung der Proben durch die Oxidation bestimmt wurde (Nettomassenänderung  $m_N$ ). Bei diesen Versuchen befanden sich die Proben in Keramiktiegeln, so dass eventuell abgeplatzte Oxide aufgefangen wurden. Durch Wiegen der Tiegel vor dem Versuch ( $m_T$ ) und Wiegen von Tiegel mit den aufgefangenen Abplatzungen und der Probe ( $m_G$ ) jeweils bei der Versuchsunterbrechung lässt sich zusammen mit der Nettomassenänderung die Menge der abgeplatzten Oxide ( $m_A$ ) bestimmen

$$m_A = m_G - m_T - m_N$$

**[0041]** Dabei hat es sich gezeigt, dass alle Chargen aus Tabelle 2 und 3 bis auf die Sc-haltige Charge L6 keine Abplatzungen zeigen (Bild 2). Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber den Chargen nach dem Stand der Technik aus Tabelle 1 und Bild 1. Bild 3 zeigt die Nettomassenänderung für alle Chargen aus den Tabellen 2 und 3, wobei für Charge L6 noch zusätzlich die Massenänderung durch Abplatzungen eingetragen wurde.

**[0042]** Bild 3 zeigt, dass die 1 % Al haltigen Legierungen alle eine größere Massenzunahme durch Oxidation haben als die 1% Si haltigen Legierungen aus Tabelle 3. Deshalb wird der Aluminiumgehalt erfindungsgemäß auf max. 0,10 % beschränkt. Ein zu niedriger Al-Gehalt erhöht die Kosten. Der Al-Gehalt ist deshalb größer gleich 0,001 %.

**[0043]** Wie in Bild 3 zu sehen ist, zeigen die NiSi-Legierungen mit Mg (E10) eine besonders geringe Massenzunahme, d.h. eine besonders gute Oxidationsbeständigkeit. D. h. Mg verbessert die Oxidationsbeständigkeit bei den Si-haltigen Schmelzen. Weiterhin zeigt keine der Si-haltigen Legierungen in Bild 3 im Unterschied zu den Legierungen in Bild 1 Abplatzungen. Dies bedeutet auch, dass auch Y, Hf und Zr, sofern sie in ausreichenden Mengen zugegeben werden, die Oxidationsbeständigkeit verbessern, wenn auch teilweise mit etwas erhöhter Oxidationsrate im Vergleich zum Mg. Auch die Al-haltigen Legierungen zeigen auf Grund der Y, Hf und/oder Zr Zugaben bis auf die Sc-haltige Legierung LB2174 keine Abplatzungen, sondern nur eine erhöhte Oxidationsrate im Vergleich zu den Si-haltigen Legierungen.

**[0044]** Die beanspruchten Grenzen für die Legierung lassen sich daher im Einzelnen wie folgt begründen:

Es ist ein Mindestgehalt von 0,8 % Si notwendig, um die Oxidationsbeständigkeit und die steigernde Wirkung des Si zu erhalten. Bei größeren Si-Gehalten verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit. Die Obergrenze wird deshalb auf 2,0 Gew.-% Si gelegt.

**[0045]** Aluminium verschlechtert die Oxidationsbeständigkeit bei Zugabe im Bereich von 1%. Deshalb wird der Aluminiumgehalt auf max. 0,10 % beschränkt. Ein zu niedriger Al-Gehalt erhöht die Kosten. Der Al-Gehalt ist deshalb größer gleich 0,001 % festgesetzt.

**[0046]** Eisen wird auf 0,20 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert. Ein zu geringer Fe-Gehalt erhöht die Kosten bei der Herstellung der Legierung. Der Fe-Gehalt ist deshalb größer oder gleich 0,01 %.

**[0047]** Der Kohlenstoffgehalt sollte kleiner 0,10 % sein um die Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Zu kleine C-Gehalte verursachen erhöhte Kosten bei der Herstellung der Legierung. Der Kohlenstoffgehalt sollte deshalb größer 0,001 % sein.

**[0048]** Stickstoff wird auf 0,10 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert. Zu kleine N-Gehalte verursachen erhöhte Kosten bei der Herstellung der Legierung. Der Stickstoffgehalt sollte deshalb größer 0,0005 % sein.

**[0049]** Wie Bild 3 zeigt, hat die NiSi-Legierung mit Mg (E10) eine besonders geringe Massenzunahme, d.h. eine besonders gute Oxidationsbeständigkeit, so dass ein Mg-Gehalt günstig ist. Auch verbessern schon sehr geringe Mg-

Gehalte die Verarbeitung, durch das Abbinden von Schwefel, wodurch das Auftreten von niedrig schmelzenden NiS-Eutektika vermieden wird. Für Mg ist deshalb ein Mindestgehalt von 0,0001 % erforderlich. Bei zu hohen Gehalten können intermetallische Ni-Mg-Phasen auftreten, die die Verarbeitbarkeit wieder deutlich verschlechtern. Der Mg-Gehalt wird deshalb auf 0,08 % begrenzt.

**[0050]** Der Sauerstoffgehalt muss kleiner 0,010 % sein, um die Herstellbarkeit der Legierung zu gewährleisten. Zu kleine Sauerstoff-Gehalte verursachen erhöhte Kosten. Der Sauerstoffgehalt sollte deshalb größer 0,0001 % sein.

**[0051]** Mangan wird auf 0,1 % begrenzt, da dieses Element, die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

**[0052]** Chrom wird auf 0,10 % begrenzt, da dieses Element, wie das Beispiele von T1 in Bild 1 zeigt, nicht vorteilhaft ist.

**[0053]** Kupfer wird auf 0,50 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

**[0054]** Die Gehalte an Schwefel sollten so gering wie möglich gehalten werden, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Es werden deshalb max. 0,008 % S festgelegt.

**[0055]** Genauso wie Mg verbessern auch schon sehr geringe Ca-Gehalte die Verarbeitung, durch das Abbinden von Schwefel, wodurch das Auftreten von niedrig schmelzenden NiS-Eutektika vermieden wird. Für Ca ist deshalb ein Mindestgehalt von 0,0002 % erforderlich. Bei zu hohen Gehalten können intermetallische Ni-Ca-Phasen auftreten, die die Verarbeitbarkeit wieder deutlich verschlechtern. Der Ca-Gehalt wird deshalb auf 0,06 % begrenzt.

**[0056]** Es ist ein Mindestgehalt von 0,03 % Y notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Y zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

**[0057]** Es ist ein Mindestgehalt von 0,03 % Hf notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Hf zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,25 % Hf gelegt.

**[0058]** Es ist ein Mindestgehalt von 0,03 % Zr notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Zr zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,15 % Zr gelegt.

**[0059]** Es ist ein Mindestgehalt von 0,03 % Ce notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Ce zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,15 % Ce gelegt.

**[0060]** Es ist ein Mindestgehalt von 0,03 % La notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des La zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,15 % La gelegt.

**[0061]** Die Legierung kann bis zu 0,15 % Ti enthalten, ohne dass deren Eigenschaften verschlechtert werden.

**[0062]** Kobalt wird auf max. 0,50 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

**[0063]** Molybdän wird auf max. 0,10 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert. Das Gleiche gilt für Wolfram und auch für Vanadium.

**[0064]** Der Gehalt an Phosphor sollte kleiner 0,020 % sein, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt.

**[0065]** Der Gehalt an Bor sollten so gering wie möglich gehalten werden, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Es werden deshalb max. 0,005 % B festgelegt.

**[0066]** Pb wird auf max. 0,005 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert. Das Gleiche gilt für Zn.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Legierungen nach dem Stand der Technik

	NiCr2MnSi - 2.4146	DE 2936312
Charge	T1	T2
Element		
Ni	Rest	Rest
Si	0,5	1,0
Al	-	1,0
Y	-	0,17
Ti	0,01	-
C	0,003	-
Co	0,04	-
Cu	0,01	0,01
Cr	1,6	0,01
Mn	1,5	0,02
Fe	0,08	0,13

# EP 2 582 854 B1

Tabelle 2: Analysen der ca. 1 % Al enthaltenden Chargen (nicht erfindungsgemäße Chargen)

Material	NiAlY	NiAlHf	NiAlYHf	NiAlZr	NiAlMg	NiAlSc
Charge	L1	L2	L3	L4	L5	L6
C	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003
S	<0,0006	<0,0005	0,0005	0,0005	0,0009	0,0005
N	0,002	0,002	<0,001	0,003	<0,001	<0,002
Cr	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01
Ni (Rest)	98,5	98,6	98,5	98,5	98,7	98,7
Mn	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Ti	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	0,02	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02
P	0,002	0,004	0,003	0,002	<0,002	<0,005
Al	0,94	0,94	0,95	0,94	0,96	1,13
Mg	0,0004	0,0007	0,0005	0,0004	0,043	0,0001
Pb	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	
O	0,0030	0,0030	0,0020	0,0010	0,0040	0,0020
Ca	0,0002	0,0002	0,0020	0,0004	0,0002	0,0003
C	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zr	0,004	0,016	0,012	0,13	0,009	<0,001
Co	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Y	0,13	<0,001	0,12	<0,001	<0,001	<0,001
B	0,001	0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,001
Hf	0,002	0,18	0,20	0,001	0,001	<0,001
Ce						<0,001
Sc	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,12

Tabelle 3: Analysen der ca. 1 % Si und &lt; 0,05 % Al enthaltenden Chargen (erfindungsgemäße Chargen)

Material	NiSiY	NiSiY	NiSiHf	NiSiHf	NiSiHf	NiSiYHf	NiSiYHf	NiSiZr	NiSiZr	NiSiMg	NiSiHfMg	NiSiYMg	NiSiYHfMg
Charge	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
C	0,004	0,002	0,006	0,0016	0,008	0,004	0,002	0,002	0,0015	0,003	0,005	0,002	0,0019
S	0,0011	0,0005	0,0008	<0,0005	<0,0005	0,0006	0,0006	0,0015	0,0005	0,0014	0,0024	0,0008	<0,0005
N	0,001	<0,002	<0,001	<0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	<0,002	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01
Ni	98,76R	98,67R	98,85R	98,76R	98,75R	98,74R	98,67R	98,73R	98,61R	98,83R	98,70R	98,54R	98,55R
Mn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Si	0,98	1,08	1,07	1,09	1,00	0,98	1,1	1,02	1,11	1,00	0,98	1,04	1,03
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
Nb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03
P	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002
Al	0,035	0,025	0,021	0,003	0,005	0,04	0,027	0,01	0,005	0,009	0,008	0,029	0,032
Mg	0,0003	0,0015	0,0003	0,0003	0,0001	0,0005	0,0017	0,0002	0,0001	0,037	0,055	0,065	0,059
Pb	<0,0018	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
O	0,0070	0,0030	0,0060	0,0070	0,0020	0,0060	0,0020	0,0040	0,0060	0,0040	0,0020	0,0020	0,0020
Ca	0,0007	0,0003	0,0004	0,0003	0,0006	0,0005	0,0003	0,0008	0,0002	0,0004	0,0002	0,0007	0,0006
C	0,0007	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0005	0,0003	0,0008	0,0002	0,0004	0,0002	0,0007	0,0006
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	<0,01	<0,01		<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zr	<0,001	0,001	0,004	0,003	0,004	0,003	0,004	0,10	0,11	0,001	0,005	0,002	0,004
Co	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Y	0,11	0,092	<0,001	<0,001	<0,001	0,12	0,12	<0,001	<0,01	<0,001	<0,001	0,10	0,11



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

(fortgesetzt)

Material	NiSiY	NiSiY	NiSiHf	NiSiHf	NiSiHf	NiSiYHf	NiSiYHf	NiSiZr	NiSiZr	NiSiMg	NiSiHfMg	NiSiYMg	NiSiYHfMg
Charge	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
B	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
Hf	<0,001	<0,001	0,19	0,19	0,20	0,14	0,22	<0,001	<0,001	<0,001	0,18		0,19
Ce					<0,001				<0,001		<0,001	<0,001	<0,001
Sc	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		<0,001	<0,001	<0,001		<0,001			

## Patentansprüche

### 1. Nickelbasislegierung, bestehend aus (in Masse-%)

5	Si 0,8 - 2,0 %
	Al 0,001 bis 0,1 %
	Fe 0,01 bis 0,2 %
	C 0,001 - 0,10 %
	N 0,0005 - 0,10 %
10	Mg 0,0001 - 0,08 %
	O 0,0001 bis 0,010%
	Mn max 0,10 %
	Cr max. 0,10 %
	Cu max. 0,50 %
15	S max. 0,008 %

wahlweise mit folgenden Elementen

	Ca 0,0002 - 0,06 %
20	Y 0,03 - 0,20 %
	Hf 0,03 - 0,25 %
	Zr 0,03 - 0,15 %
	Ce 0,03 - 0,15 %
	La 0,03 - 0,15 %
25	Ti max. 0,15 %
	Co max. 0,50 %
	W max. 0,10 %
	Mo max. 0,10 %
	V max. 0,10 %
30	P max. 0,020 %
	B max. 0,005 %
	Pb max. 0,005 %
	Zn max. 0,005 %
35	Ni Rest und den üblichen herstellungsbedingten Verunreinigungen.

2. Legierung nach Anspruch 1, mit einem Si-Gehalt (in Masse-%) von 0,8 bis 1,5 %.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, mit einem Si-Gehalt (in Masse-%) von 0,8 bis 1,2 %.

40 4. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Al-Gehalt (in Masse-%) von 0,001 bis 0,05%.

5. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit einem Fe-Gehalt (in Masse-%) 0,01 bis 0,10 %.

6. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 mit einem Fe-Gehalt (in Masse-%) von 0,01 bis 0,05 %.

45 7. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 mit einem C-Gehalt (in Masse-%) von 0,001 bis 0,5 % und einem N-Gehalt (in Masse-%) von 0,001 bis 0,05 %.

8. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 mit einem Mg-Gehalt (in Masse-%) von 0,005 bis 0,08 %.

50 9. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit einem O-Gehalt (in Masse-%) von 0,0001 bis 0,008 %.

10. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 mit einem Mn-Gehalt (in Masse-%) von max. 0,05 % und mit einem Cr-Gehalt (in Masse-%) von max. 0,05 %.

55

11. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Y-Gehalt (in Masse-%) von 0,05 bis 0,15 %.

12. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 mit einem Hf-Gehalt (in Masse-%) von 0,03 bis 0,15 %.
13. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 mit einem Cu-Gehalt (in Masse-%) von max. 0,20 %.
- 5 14. Verwendung der Nickelbasislegierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, als Elektrodenwerkstoff für Zündelemente von Verbrennungskraftmaschinen.
15. Verwendung nach Anspruch 14 als Elektrodenwerkstoff für Zündkerzen von Benzinmotoren.

## Claims

1. A nickel based alloy composed of (in % by mass)

15 Si 0.8 - 2.0 %  
 Al 0.001 to 0.1 %  
 Fe 0.01 to 0.2 %  
 C 0.001 - 0.10 %  
 N 0.0005 - 0.10 %  
 20 Mg 0.0001 - 0.08 %  
 O 0.0001 to 0.010 %  
 Mn max. 0.10 %  
 Cr max. 0.10 %  
 Cu max. 0.50 %  
 25 S max. 0.008 %

optionally comprising the following elements :

30 Ca 0.0002 - 0.06 %  
 Y 0.03 - 0.20 %  
 Hf 0.03 - 0.25 %  
 Zr 0.03 - 0.15 %  
 Ce 0.03 - 0.15 %  
 La 0.03 - 0.15 %  
 35 Ti max. 0.15 %  
 Co max. 0.50 %  
 W max. 0.10 %  
 Mo max. 0.10 %  
 V max. 0.10 %  
 40 P max. 0.020 %  
 B max. 0.005 %  
 Pb max. 0.005 %  
 Zn max. 0.005 %  
 Ni rest and the usual production-related impurities.

- 45 2. An alloy according to claim 1, comprising a Si content (in % by mass) of 0.8 to 1.5 %.
3. An alloy according to claim 1 or 2, comprising a Si content (in % by mass) of 0.8 to 1.2 %.
- 50 4. An alloy according to one or more of the claims 1 through 3, comprising an Al content (in % by mass) of 0.001 to 0.05 %.
5. An alloy according to one or more of the claims 1 through 4, comprising a Fe content (in % by mass) of 0.01 to 0.10 %.
6. An alloy according to one or more of the claims 1 through 5, comprising a Fe content (in % by mass) of 0.01 to 0.05 %.
- 55 7. An alloy according to one or more of the claims 1 through 6, comprising a C content (in % by mass) of 0.001 to 0.5 % and a N content (in % by mass) of 0.001 to 0.05 %.

8. An alloy according to one or more of the claims 1 through 7, comprising a Mg content (in % by mass) of 0.005 to 0.08 %.
9. An alloy according to one or more of the claims 1 through 8, comprising an O content (in % by mass) of 0.0001 to 0.008 %.
10. An alloy according to one or more of the claims 1 through 9, comprising a Mn content (in % by mass) of max. 0.05 % and a Cr content (in % by mass) of max. 0.05 %.
11. An alloy according to one or more of the claims 1 through 10, comprising a Y content (in % by mass) of 0.05 to 0.15 %.
12. An alloy according to one or more of the claims 1 through 11, comprising a Hf content (in % by mass) of 0.03 to 0.15 %.
13. An alloy according to one or more of the claims 1 through 12, comprising a Cu content (in % by mass) of max. 0.20 %.
14. A use of the nickel based alloy according to one or more of the claims 1 through 13 as electrode material for ignition elements of internal combustion engines.
15. A use according to claim 14 as electrode material for spark plugs of petrol motors.

## Revendications

1. Alliage à base de nickel, composé de (en % en poids)

Si 0,8 - 2,0 %  
 Al 0,001 à 0,1 %  
 Fe 0,01 à 0,2 %  
 C 0,001 - 0,10 %  
 N 0,0005 - 0,10 %  
 Mg 0,0001 - 0,08 %  
 O 0,0001 à 0,010 %  
 Mn max. 0,10 %  
 Cr max. 0,10 %  
 Cu max. 0,50 %  
 S max. 0,008 %

comprenant sélectivement les éléments suivants :

Ca 0,0002 - 0,06 %  
 Y 0,03 - 0,20 %  
 Hf 0,03 - 0,25 %  
 Zr 0,03 - 0,15 %  
 Ce 0,03 - 0,15 %  
 La 0,03 - 0,15 %  
 Ti max. 0,15 %  
 Co max. 0,50 %  
 W max. 0,10 %  
 Mo max. 0,10 %  
 V max. 0,10 %  
 P max. 0,020 %  
 B max. 0,005 %  
 Pb max. 0,005 %  
 Zn max. 0,005 %  
 Ni le reste et les impuretés usuelles résultant de l'élaboration.

2. Alliage selon la revendication 1, comprenant une teneur en Si (en % en poids) de 0,8 à 1,5 %.
3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant une teneur en Si (en % en poids) de 0,8 à 1,2 %.

## EP 2 582 854 B1

4. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, comprenant une teneur en Al (en % en poids) de 0,001 à 0,05 %.
- 5 5. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, comprenant une teneur en Fe (en % en poids) de 0,01 à 0,10 %.
6. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, comprenant une teneur en Fe (en % en poids) de 0,01 à 0,05 %.
- 10 7. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, comprenant une teneur en C (en % en poids) de 0,001 à 0,5 % et une teneur en N (en % en poids) de 0,001 à 0,05 %.
8. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, comprenant une teneur en Mg (en % en poids) de 0,005 à 0,08 %.
- 15 9. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, comprenant une teneur en O (en % en poids) de 0,0001 à 0,008 %.
- 20 10. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, comprenant une teneur en Mn (en % en poids) de max. 0,05 % et une teneur en Cr (en % en poids) de max. 0,05 %.
11. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, comprenant une teneur en Y (en % en poids) de 0,05 à 0,15 %.
- 25 12. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, comprenant une teneur en Hf (en % en poids) de 0,03 à 0,15 %.
13. Alliage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12, comprenant une teneur en Cu (en % en poids) de max. 0,20 %.
- 30 14. Utilisation d'un alliage à base de nickel selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 13, en tant que matière d'électrode pour des éléments d'allumage des moteurs à combustion interne.
- 35 15. Utilisation selon la revendication 14, en tant que matière d'électrode pour des bougies d'allumage des moteurs à essence.

40

45

50

55

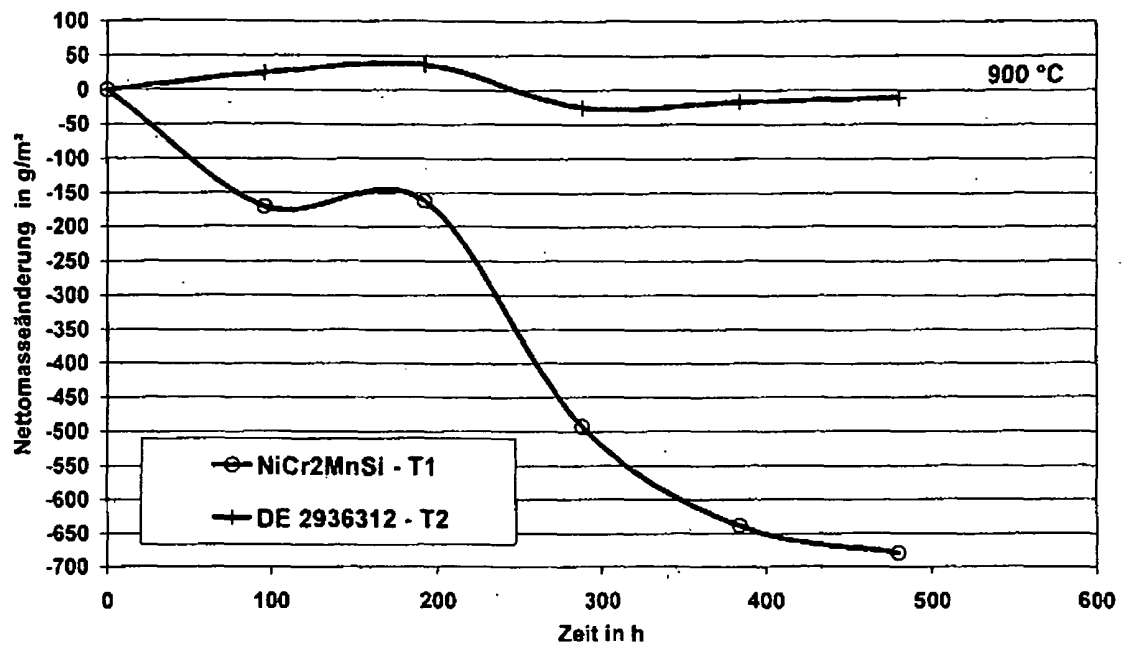


Bild 1 – Nettomassenänderung im Oxidationstest bei 900°C an den Chargen nach dem Stand der Technik aus Tabelle 1

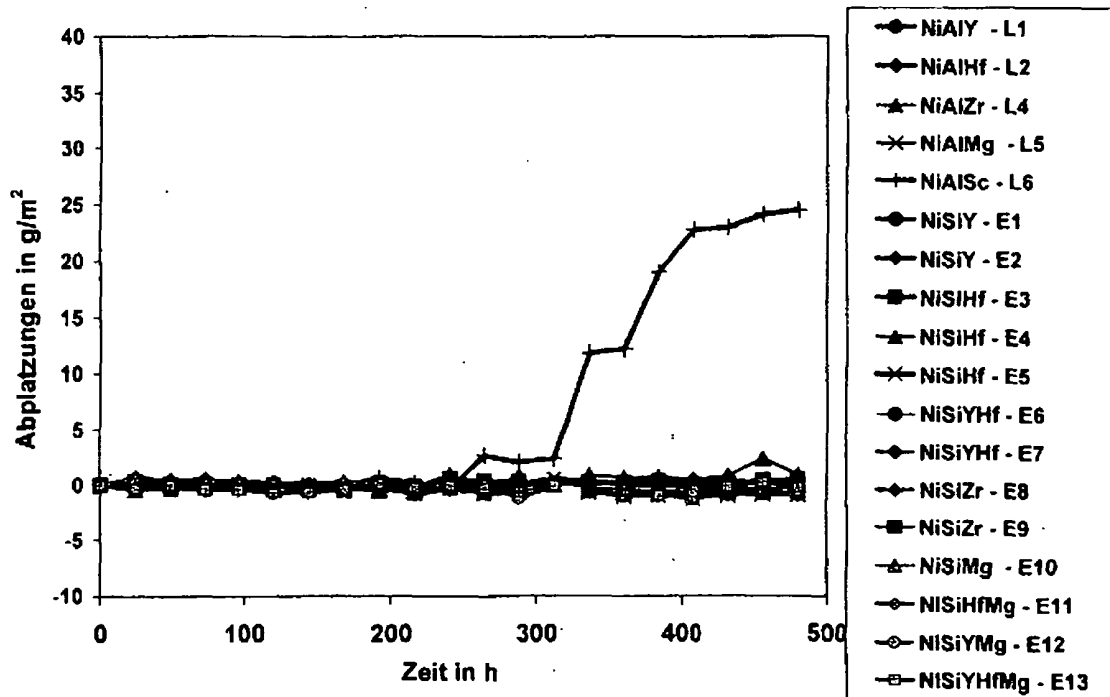


Bild 2 – Menge der Abplatzungen im Oxidationstest bei 900°C an den Chargen aus den Tabelle 2 und 3

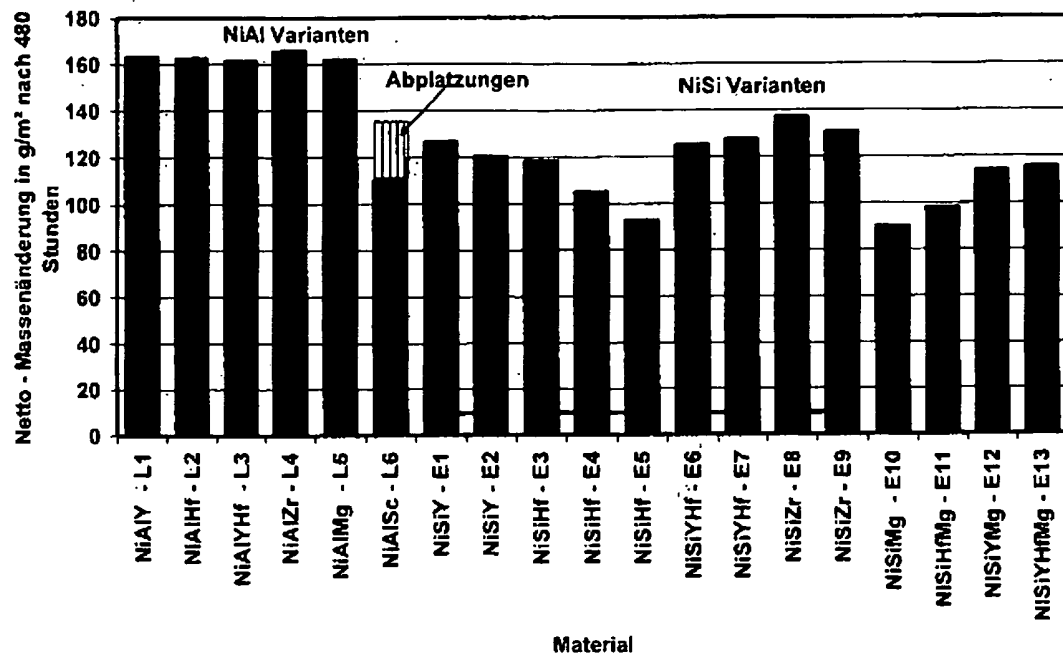


Bild 3 – Nettomassenänderung im Oxidationstest bei 900°C an den Chargen aus den Tabelle 2 und 3

**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 [0010] [0014] [0066]
- DE 10224891 A [0011]
- EP 1867739 A1 [0012]
- DE 102006035111 A1 [0013]