

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01T 13/02 (2006.01)

H01T 13/52 (2006.01)

H01T 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01122888.1

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246944C

[22] 申请日 2001.5.31 [21] 申请号 01122888.1

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 31 [33] JP [31] 163846/2000

[32] 2001. 3. 30 [33] JP [31] 099528/2001

[71] 专利权人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 西川俭一 高下义秀 杉本诚

审查员 柴德娥

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

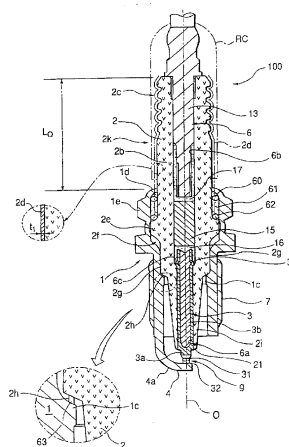
权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图 9 页

[54] 发明名称

火花塞

[57] 摘要

火花塞的釉料层(2d)具有这样的组成成分,它包含 1mol% 或更少的 PbO 形式的铅成分; 25 ~ 45mol% 的二氧化硅 (SiO₂) 形式的硅成分; 20 ~ 40mol% 的三氧化二硼 (B₂O₃) 形式的硼成分; 5 ~ 25mol% 的氧化锌 (ZnO) 形式的锌成分; 0.5 ~ 15mol% 的氧化钡 (BaO) 形式的钡成分和/或氧化锶 (SrO) 形式的锶成分; 至少钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种, 其中碱金属成分的总量为 5 ~ 10mol%, 它们分别采用 Na₂O、K₂O 和 Li₂O 的形式, 其中钾是最基本的成分; 此外, 还包括钼、钨、镍、钴、铁和锰中的一种或两种或多种, 这些金属成分分别采用 MoO₃、WO₃、Ni₃O₄、Co₃O₄、Fe₂O₃ 和 MnO₂ 的形式, 总量为 0.5 ~ 5mol%。



1. 一种火花塞, 包括:

—中央电极;

—金属壳;

—被安置在中央电极和金属壳之间的氧化铝陶瓷绝缘体, 至少绝缘体的部分表面被一包含氧化物的釉料层所覆盖,

所述釉料层包含:

1mol%或更少的PbO形式的铅成分;

25~45mol%的SiO₂形式的硅成分;

20~40mol%的B₂O₃形式的硼成分;

5~25mol%的ZnO形式的锌成分;

总量为0.5~15mol%, BaO形式的钡成分和SrO形式的锶成分这两种成分中至少一种成分;

至少钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种, 其中碱金属成分的总量为5~10mol%, 它们分别采用Na₂O、K₂O和Li₂O的形式, 其中钾是必须的成分;

钼、钨、镍、钴、铁和锰中的至少一种, 这些金属成分分别采用MoO₃、WO₃、Ni₃O₄、Co₃O₄、Fe₂O₃和MnO₂的形式, 总量为0.5~5mol%。

2. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 在釉料层所含有的所有碱金属中, 钾的含量最高。

3. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层还至少包括钛、锆和铪三种金属中一种, 其总含量为0.5~5mol%, 分别采用TiO₂、ZrO₂和HfO₂形式。

4. 根据权利要求1~3之一所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种, 具有满足下列公式的组成成分:

$$N\text{Na}_2\text{O} \leq N\text{Li}_2\text{O} \leq N\text{K}_2\text{O}$$

其中, NLi₂O是以Li₂O形式出现的锂成分的摩尔含量, NNa₂O是以Na₂O形式出现的钠的摩尔含量, NK₂O是以K₂O形式出现的钾的摩尔含量。

5. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层包括钾, 并且至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中两种成分, 满足这样的关系:

0.4 < $\text{NK}_2\text{O} / \text{NR}_2\text{O}$ < 0.8, 当至少两种碱金属被当作R, NR_2O 是以化合物 R_2O 形式出现的两种碱金属的所有摩尔含量, NK_2O 是以 K_2O 形式出现的钾的摩尔含量。

6. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层包括锂, 并且至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中两种成分, 满足这样的关系:

0.2 < $\text{NLi}_2\text{O} / \text{NR}_2\text{O}$ < 0.5, 当至少两种碱金属被当作R, NR_2O 是以化合物 R_2O 形式出现的两种碱金属的所有摩尔含量, NLi_2O 是以 Li_2O 形式出现的锂的摩尔含量。

7. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层包括锌, 还至少包括钡和锶两种成分中一种成分, 釉料层所包含上述成分的总量为10~30mol%, 它们分别以 ZnO 、 BaO 和 SrO 形式出现。

8. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层至少包括铝、钙和镁三种成分中的一种, 其总含量为0.1~15mol%, 其中, 以 Al_2O_3 形式出现的铝为0.1~10mol%, 以 CaO 形式出现的钙为0.1~10mol%, 以 MgO 形式出现的镁为0.1~10mol%。

9. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层至少还包括总含量为5mol%或少于5mol%的铋、锡、锑、磷、铜、铈和铬, 其中, 这些金属分别以 Bi_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 、 CuO 、 CeO_2 和 Cr_2O_3 的形式出现。

10. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 所述绝缘体在轴向中间位置处外圆周方向上具有一个凸起部分, 作为前侧, 即在轴向上向着中央电极的前端的一侧, 在与凸起部分相对的后侧的附近, 一圆柱形表面被形成在绝缘体主体基端部分的外周面上, 基端部分的外周面被釉料层覆盖, 所述釉料层的厚度为7~50 μm 。

11. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 一终端金属夹具和中央电极作为一体而被设置在绝缘体的通孔内, 终端金属夹具通过一导电的结合层与中央电极分离, 绝缘电阻值是400M Ω 或更大, 使整个火花塞的温度为500 $^{\circ}\text{C}$, 使电流通过绝缘体而流过终端金属夹具和金属外壳之间而测出所述绝缘电阻值。

12. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 所述绝缘体包括含85~98mol%以 Al_2O_3 形式出现的铝成分的氧化铝绝缘材料, 当温度为20~350 $^{\circ}\text{C}$ 时,

釉料层的平均热膨胀系数为 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

13. 根据权利要求1所述的火花塞, 其特征在于: 所述釉料层的软化温度是 $520 \sim 620^{\circ}\text{C}$ 。

14. 一种火花塞, 包括:

—中央电极;

—金属壳;

—被安置在中央电极和金属壳之间的氧化铝陶瓷绝缘体, 至少绝缘体的部分表面被一包含氧化物的釉料层所覆盖,

所述釉料层包含:

1mol%或更少的 PbO 形式的铅成分;

25~45mol%的 SiO_2 形式的硅成分;

20~40mol%的 B_2O_3 形式的硼成分;

5~25mol%的 ZnO 形式的锌成分;

总量为0.5~15mol%, BaO 形式的钡成分和 SrO 形式的锶成分这两种成分中至少一种成分;

至少钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种, 其中碱金属成分的总量为5~10mol%, 它们分别采用 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 的形式;

至少钛、锆和铪三种金属中的一种, 其总含量为0.5~5mol%, 分别采用 TiO_2 、 ZrO_2 和 HfO_2 形式; 和

钼、钨、镍、钴、铁和锰中的至少一种, 这些金属成分分别采用 MoO_3 、 WO_3 、 Ni_3O_4 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 MnO_2 的形式, 总量为0.5~5mol%。

15. 根据权利要求14所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种, 具有满足下列公式的组成成分:

$$N\text{Na}_2\text{O} \leq N\text{Li}_2\text{O} \leq N\text{K}_2\text{O}$$

其中, $N\text{Li}_2\text{O}$ 是以 Li_2O 形式出现的锂成分的摩尔含量, $N\text{Na}_2\text{O}$ 是以 Na_2O 形式出现的钠的摩尔含量, $N\text{K}_2\text{O}$ 是以 K_2O 形式出现的钾的摩尔含量。

16. 根据权利要求14所述的火花塞, 其特征在于: 釉料层包括钾, 并且至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中两种成分, 满足这样的关系:

$0.4 < N\text{K}_2\text{O} / N\text{R}_2\text{O} < 0.8$, 当至少两种碱金属被当作R, $N\text{R}_2\text{O}$ 是以化合物 R_2O 形式出现的两种碱金属的所有摩尔含量, $N\text{K}_2\text{O}$ 是以 K_2O 形式出现的钾的摩尔

含量。

17. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:釉料层包括锂,并且至少包括钠、钾和锂三种碱金属成分中两种成分,满足这样的关系:

$0.2 < \text{NLi}_2\text{O} / \text{NR}_2\text{O} < 0.5$, 当至少两种碱金属被当作R, NR_2O 是以化合物 R_2O 形式出现的两种碱金属的所有摩尔含量, NLi_2O 是以 Li_2O 形式出现的锂的摩尔含量。

18. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:釉料层包括锌,还至少包括钡和锶两种成分中一种成分,釉料层所包含上述成分的总量为10~30mol%,它们分别以 ZnO 、 BaO 和 SrO 形式出现。

19. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:釉料层至少包括铝、钙和镁三种成分中的一种,其总含量为0.1~15mol%,其中,以 Al_2O_3 形式出现的铝0.1~10mol%,以 CaO 形式出现的钙0.1~10mol%,以 MgO 形式出现的镁0.1~10mol%。

20. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:釉料层至少还包括总含量为5mol%或少于5mol%的铋、锡、锑、磷、铜、铈和铬,其中,这些金属分别以 Bi_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 、 CuO 、 CeO_2 和 Cr_2O_3 的形式出现。

21. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:所述绝缘体在轴向中间位置处外圆周方向上具有一个凸起部分,作为前侧,即在轴向上向着中央电极的前端的一侧,在与凸起部分相对的后侧的附近,一圆柱形表面被形成在绝缘体主体基端部分的外周面上,基端部分的外周面被釉料层覆盖,所述釉料层的厚度为7~50 μm 。

22. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:一终端金属夹具和中央电极作为一体而被设置在绝缘体的通孔内,终端金属夹具通过一导电的结合层与中央电极分离,绝缘电阻值是400M Ω 或更大,使整个火花塞的温度为500 $^{\circ}\text{C}$,使电流通过绝缘体而流过终端金属夹具和金属外壳之间而测出所述绝缘电阻值。

23. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:所述绝缘体包括含85~98mol%以 Al_2O_3 形式出现的铝成分的氧化铝绝缘材料,当温度为20~350 $^{\circ}\text{C}$ 时,釉料层的平均热膨胀系数为 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

24. 根据权利要求14所述的火花塞,其特征在於:所述釉料层的软化温度是520~620 $^{\circ}\text{C}$ 。

火花塞

技术领域

本发明涉及一种火花塞。

背景技术

用于汽车发动机点火的火花塞通常包括一金属壳，接地极被固定在所述金属壳上；氧化铝陶瓷制成的绝缘体和一个被安置在绝缘体内部的中央电极。绝缘体从金属壳的后开口沿轴向突出。一终端金属夹具（终端）被插入绝缘体的突出部分，并通过一个导电的玻璃封接层或一电阻器被连接到中央电极，所述玻璃封接层在一个玻璃封接工序中被形成。一高电压被施加到终端金属夹具上，导致在接地极和中央电极之间的间隙处产生火花。

在一些混合条件下，例如火花塞温度和环境湿度被增大，可能出现高电压未能在间隙处产生火花的情况，相反在终端金属夹具和金属壳之间发生一种被称作飞弧的放电，所述放电围绕着突出的绝缘体。为了避免放电，大多数火花塞在绝缘体的表面具有一釉料层。釉料层也使绝缘体的表面光滑，因此阻止污染，增强绝缘体的化学和机械强度。

当将氧化铝绝缘体用于火花塞时，硅酸铅玻璃釉料已经被广泛地使用，此时硅酸盐玻璃与大量的PbO混合，以降低软化温度。近些年，人们越来越关心环境问题，包含铅的釉料已经不受欢迎。例如，在对火花塞具有巨大需求的汽车工业，考虑废弃的火花塞对环境的不利的影响，一直在研究在未来逐步淘汰含铅的釉料。

无铅的硼硅玻璃基釉料或碱性的硼硅玻璃基釉料一直被研究作为普通的铅釉料的替代物，但是它们具有不可避免的缺陷，例如高的玻变或不足的绝缘电阻。为了解决这个问题，日本专利JP-A-11-43351提出了一种无铅釉料的组成成分，该组成成分含锌，用于改善玻璃稳定性同时不增加粘度，日本专利JP-A-11-106234介绍了一种无铅釉料的组成成分，通过添加碱性成分，改善了绝缘电阻。

顺便提及，由于用于火花塞的釉料被附着在发动机上，与普通的绝缘陶瓷

相比,容易引起温度升高。此外,近些年来,随着发动机性能的提高,施加在火花塞上的电压已经被提高。为此,要求所使用的釉料具有能够抵御严酷条件的绝缘性能。然而,日本专利JP-A-11-106234所介绍的釉料组成成分不能总是满足高温下的绝缘要求,特别是作为形成在火花塞上的绝缘体上的釉料层不能满足高温要求(例如抗飞弧性能)。

日本专利JP-A-11-106234涉及通过使用包含硅或硼作为玻璃骨架的碱性釉料而改善绝缘电阻,但是没能认识到需要密切注意消除作为绝缘体的组成陶瓷的氧化铝基陶瓷的热膨胀系数和釉料的热膨胀系数之间的差别,绝缘电阻的改善水平不总是令人满意。

发明内容

本发明第一个目的是提供这样一种火花塞,它具有铅成分被减少的釉料层,所述釉料层能够在一相对较低的温度下被烘烤,显示了一良好的绝缘性能,容易获得一烘烤后光滑的表面。

本发明第二目的是提供这样一种火花塞,作为组成绝缘体的氧化铝基陶瓷的热膨胀系数和釉料的热膨胀系数之间的差别被减少,或通过调整釉料中的碱金属成分,使釉料层中的缺陷例如裂纹或龟裂被减少,增大电阻值。

本发明涉及一种火花塞,包括:

—中央电极;

—金属壳;

—被安置在中央电极和金属壳之间的氧化铝陶瓷绝缘体,至少绝缘体的部分表面被一包含氧化物的釉料层所覆盖,

所述釉料层包含:

1mol%或更少的PbO形式的铅成分;

25~45mol%的SiO₂形式的硅成分;

20~40mol%的B₂O₃形式的硼成分;

5~25mol%的ZnO形式的锌成分;

总量为0.5~15mol%, BaO形式的钡成分和SrO形式的锶成分这两种成分中至少一种成分;

至少钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种,其中碱金属成分的总量为5~10mol%,它们分别采用Na₂O、K₂O和Li₂O的形式,其中钾是必须的成分;

钼、钨、镍、钴、铁和锰中的至少一种，这些金属成分分别采用 MoO_3 、 WO_3 、 Ni_3O_4 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 MnO_2 的形式，总量为0.5~5mol%。

本发明涉及一种火花塞，包括：

一中央电极；

一金属壳；

一被安置在中央电极和金属壳之间的氧化铝陶瓷绝缘体，至少绝缘体的部分表面被一包含氧化物的釉料层所覆盖，

所述釉料层包含：

1mol%或更少的 PbO 形式的铅成分；

25~45mol%的 SiO_2 形式的硅成分；

20~40mol%的 B_2O_3 形式的硼成分；

5~25mol%的 ZnO 形式的锌成分；

总量为0.5~15mol%， BaO 形式的钡成分和 SrO 形式的锶成分这两种成分中至少一种成分；

至少钠、钾和锂三种碱金属成分中的一种，其中碱金属成分的总量为5~10mol%，它们分别采用 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 的形式；

至少钛、锆和铪三种金属中的一种，其总含量为0.5~5mol%，分别采用 TiO_2 、 ZrO_2 和 HfO_2 形式；和

钼、钨、镍、钴、铁和锰中的至少一种，这些金属成分分别采用 MoO_3 、 WO_3 、 Ni_3O_4 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 MnO_2 的形式，总量为0.5~5mol%。

附图说明

图1是一个整体的前视图和横截面视图，显示了符合本发明的火花塞；

图2是一个前视图，显示了一个具有釉料层的绝缘体的外型；

图3A和3B是垂直的横截面视图，显示了一些火花塞的实施例；

图4是一个整体的前视图，显示了符合本发明的另一种火花塞；

图5是一个整体的前视图，显示了符合本发明的另一种火花塞；

图6显示了测量火花塞的绝缘电阻值的方法；

图7显示了涂布釉面浆料的步骤；

图8A~8D显示了气密步骤；

图9A和9B显示的步骤是图8A~8D所示步骤的后续步骤。

图中参考数字和代码的意思如下:

- 1: 金属壳
 - 2: 绝缘体
 - 2d: 釉料层
 - 2d': 釉面浆料涂布层
 - 3: 中央电极
 - 4: 接地电极
 - 5: 釉面浆料
- 具体实施方式

符合本发明的火花塞包括一个被安置在中央电极和金属外壳之间的氧化铝陶瓷绝缘体, 至少所述绝缘体的部分表面被一包含氧化物的釉料层所覆盖。

第一种组成成分的特性在于: 釉料层包括1mol%或更少的氧化铅(PbO)形式的铅成分, 25~45mol%的二氧化硅(SiO₂)形式的硅成分, 20~40mol%的三氧化二硼(B₂O₃)形式的硼成分; 5~25mol%的氧化锌(ZnO)形式的锌成分, 0.5~15 mol%的氧化钡(BaO)形式的钡成分和/或氧化锶(SrO)形式的锶成分。

钠、钾和锂三种碱金属成分中的至少一种, 其中总含量为5~10mol%, 它们分别采用Na₂O、K₂O和Li₂O的形式, 其中钾是必须的成分。

此外, 还包括钼、钨、镍、钴、铁和锰中的一种或两种或多种, 这些金属成分分别采用MoO₃、WO₃、Ni₃O₄、Co₃O₄、Fe₂O₃和MnO₂的形式, 总含量是0.5~5mol%。

下文将介绍本发明火花塞的第一种组成成分的效果。

(工作 & 效果A)

为了解决环境问题, 最好所要使用的釉料包含1mol%或更少的氧化铅形式的铅成分(下文将所含铅的成分减少到这种水平的釉料称作“无铅釉料”)。当铅成分以低化合价(例如Pb²⁺)的离子形式出现在釉料中时, 通过电晕放电, 它被氧化成高化合价的离子(例如Pb³⁺)。如果发生上述情况, 釉料层的绝缘特性被降低, 可能破坏抗飞弧性能。从这个观点出发, 有限数量的铅是有益的。一种较好的选择是铅的含量为0.1mol%或更少。最好釉料不含铅(除了微量地不可避免地混入釉料原材料中的铅之外)。

(效果B)

在降低铅的含量的同时，本发明所使用的釉料具有特别设计的成分，用于加强绝缘特性，优化釉料烘烤温度、改善烘烤后釉面的表面光洁度。在普通釉料中，铅成分对于调整软化温度（具体地说，当烘烤釉料时，适当地降低了釉料的软化温度，用于保护流动性）起重要的作用，在无铅釉料中，硼成分（ B_2O_3 ）和碱金属成分对于调整软化温度起很大的作用。发明人已经发现，一特定范围硼成分和相关的硅成分的含量适合于改善烘烤光洁度，以上述成分范围为前提，如果添加钼、钨、镍、钴、铁和锰中的一种或两种或多种，能够提供具有一釉料层的火花塞，当烘烤釉料时，可以保证流动性，这种火花塞能够在较低

的温度下点火，显示良好的绝缘性能，容易获得光滑的表面，因此实现了发明目的。这就是第一个问题被解决。

(效果C)

在普通的釉料中，当烘烤釉面时，铅成分对于流动性起很重要的作用，但是在本发明的无铅釉料中，包含碱金属成分，用于在烘烤釉面时保护流动性，通过如上所述那样确定硅成分的含量范围，可以提供高的绝缘电阻值。这就是当烘烤釉料时，釉料中的碱金属成分降低了釉料的软化温度，保护流动性。如果包含的碱金属成分在上述范围内，这种结果被展示，即在外观上，釉料层难以产生针孔或釉面皱缩。

如果碱金属的含量少于上述范围，当烘烤釉料时，流动性可能被降低。然而，如果选择上述碱金属成分的全部含量，可以假定，这种釉料层可以被提供，即具有均匀的厚度，由于气泡被包括在釉料浆料中，外观上很少有釉面皱缩或针孔。

(效果D)

此外，本发明的第一种组成成分具有一特性，即也将钾作为碱金属。当烘烤釉面时，保持流动性，改善了要被形成的釉料层的光滑，能够极大地提高绝缘性能。原因在于，与别的碱金属例如钠和锂相比，尽管同样的摩尔含量和同样的阳离子数量，钾具有更大的原子量，它占有很大的重量比。为了更加增强这种效果，期望确定在釉料层中在碱金属成分中钾具有最高含量。

符合本发明的火花塞的第二种组成成分的特性是，釉料层包括1mol%或更少的氧化铅(PbO)形式的铅成分，25~45mol%的二氧化硅(SiO₂)形式的硅成分，20~40mol%的三氧化二硼(B₂O₃)形式的硼成分；5~25mol%的氧化锌(ZnO)形式的锌成分，0.5~15mol%的氧化钡(BaO)形式的钡成分和/或氧化锶(SrO)形式的锶成分。

钠、钾和锂三种碱金属成分中的至少一种，其总含量为5~10mol%，它们分别采用Na₂O、K₂O和Li₂O的形式。

钛、锆和铪三种成分中的一种或两种或全部，其总含量为0.5~5mol%，分别采用TiO₂、ZrO₂和HfO₂形式。

钼、钨、镍、钴、铁和锰中的一种或两种或多种，其总含量为0.5~5mol%，分别采用MoO₃、WO₃、Ni₃O₄、Co₃O₄、Fe₂O₃和MnO₂的形式。

除了釉料层不必采用碱金属钾作为必要成分和钛、锆和铪三种成分中的一种或两种或全部被包括在上述范围之内之外，第二种组分与第一种组分在别的釉料成分上相同。因此，效果A~C被同样获得。在其他方面，如果包含钛、锆和铪三种成分中的一种或两种，显示如下的新效果。

(效果E)

添加钛、锆或铪，改善了耐水性。添加锆或铪，釉料层的耐水性的改善效果最显著。顺便提及，“耐水性良好”意味着，例如，釉料的粉末状原材料与一种溶剂例如水混合，作为一种釉料浆料被保留很长时间。由于成分的洗脱，导致釉料浆料的粘度的增加，这种不便是不易发生的。因此，当将这种釉料浆料涂布在绝缘体上时，容易优化涂层的厚度，厚度上的不均匀被减少。因此所述优化和所述减少可以被有效地获得。如果这些成分的添加数量少于0.5mol%时，优化效果是不够的，通过增加膜厚，可能降低釉料层的绝缘电阻值。

对于釉料层，能够选择与第一和第二组成成分之和一致的组成成分，因此可以同时实现效果A~E。

符合本发明的火花塞的第三组成成分的特性在于：釉料层包括1mol%或更少的氧化铅(PbO)形式的铅成分；包含硅或硼中的一种或两种作为玻璃骨架结构，釉料层包括钠、钾和锂三种成分作为碱金属成分，成分关系满足下列公式：

$$NNa_2O < NLi_2O < NK_2O$$

NLi_2O 是以 Li_2O 形式出现的锂成分的摩尔含量， NNa_2O 是以 Na_2O 形式出现的钠成分的摩尔含量， NK_2O 是以 K_2O 形式出现的钾成分的摩尔含量。

这种组成成分的火花塞的釉料层与第一和第二组成成分的相同点在于以氧化铅(PbO)形式出现的铅成分的含量为1mol%或更少。因此，可以获得A效果。同时包含硅或硼中的一种或两种，调整钠、钾和锂三种成分的数量，以满足上述关系，所以显示一种新的效果。

(效果F)

碱金属的离子导电性天性的高，在一玻璃状的釉料层中降低绝缘性能。另一方面，硅或硼成分构成玻璃骨架，如果适当地确定它们的含量，骨架网孔的尺寸被制造的便于阻塞碱金属的离子传导，可以保证良好的绝缘性能。由于硅或硼成分容易形成骨架，当烘烤釉料时，它们起到减少流动性的作用。但是如

果包含上述范围的碱金属成分，由于硅离子和氧离子的相互作用，由于避免了反应和复杂化，降低了熔点，当烘烤釉料时，流动性被增强。

如上所述，由于与钠和锂相比，钾有更大的原子量，当碱金属成分的总含量被设定的具有相同的mol%时，钾不象钠和锂那样能够改善流动性，但是与钠和锂相比（特别是与锂相比），由于在玻璃状的釉料层中，钾离子的运动性较低，虽然增加了包含数量，钾难以降低釉料层的绝缘性能。另一方面，由于锂的原子量小，与钾相比，更能改善流动性，但是由于离子运动性高，额外的添加容易导致釉料层的绝缘性能下降。然而与钾不同，锂具有减少热膨胀系数的性能。

因此，通过使钾具有最大的含量，釉料层的绝缘性能的下降被有效地阻止，通过加入锂，使其含量低于钾的含量，在烘烤时，可以保证流动性，通过加入钾，同时能够遏止釉料层的热膨胀系数的增加，使其与基底氧化铝的热膨胀系数相同。通过同时加入三种成分（将在下文介绍），此时钠的含量比钾和锂的含量低，由加入锂而引起的绝缘性能的下降趋势被有效地遏止。因此，一种理想的釉料组成成分被实现，它具有高的绝缘性能，当烘烤时具有良好的流动性，与作为包含陶瓷的绝缘体的氧化铝的热膨胀系数的差别很小，也就是本发明的第二个问题被解决。

第三种组成成分的釉料层可以与上述第一和/或第二釉料具有一致的组成成分。

下文将解释在上述火花塞的组成成分内，每种釉料层包含范围的关键问题。如果以氧化物形式出现的钨、钨、镍、钴、铁和锰（下文中将被称作“流动性改善过渡金属成分”）中的一种或两种或多种的全部含量低于0.5mol%时，可能出现这样的情况，当烘烤釉料时，不能总是提供改善流动性的效果，以便轻易地获得光滑的釉料层。另一方面，如果超过5mol%，可能出现这样的情况，即由于釉料的软化温度太高了，难以或不可能烘烤釉料。

作为流动性改善过渡金属成分的含量超标时所存在的问题，这种情况可能出现，即不期望的色彩出现在釉料层上。例如，可视的信息例如字母、图象或产品数字被用彩色的釉料印刷在绝缘体的外表上，用于说明生产者或别的信息，如果釉料层的颜色太重，可能难以读出被印刷的可视信息。另一个现实问题是，由釉料的组成成分的改变所引起的色彩的变化被买方看成“外观上熟悉

颜色的不合理的改变”，所以产生麻烦，由于视觉上的抵触，产品不能很快地被接受。

形成釉料层的基底的绝缘体包括看上去是白的氧化铝基的陶瓷，为了阻止或约束着色，期望形成在绝缘体上的釉料层被观察的外观上的着色被调整为0~6色度Cs和7.5~10亮度Vs，例如，上述过渡金属成分的数量被调整。如果色度超过6，灰色或黑色可以被轻易地分辨。对于另一种方式，出现“明显的着色”的感觉不能被消除的问题。色度最好是8~10，最佳为9~10。在本申请中，亮度和色度的测量方法可以采用JIS-Z8721的“颜色测量方法”中的“4光谱比色法”的“反射物体的测量方法4.3A”。作为一种简单的方法，利用目测，通过与符合JIS-Z8721的标准颜色表相比，亮度和色度可以被知道。

通过使钨的含量少于钼和铁的含量，当烘烤釉料时流动性的改善效果最显著。例如，可以使所有必须的过渡金属成分是钼、铁或钨。为了提高烘烤釉料时的流动性的改善效果，最好钼的含量是必须的过渡金属的50mol%或更多。

其次，理想的碱金属成分的总含量为5~10mol%。当低于5mol%时，釉料的软化温度升高，烘烤釉料可能变为不可能。当大于10mol%时，绝缘性能可能下降，可能不具有抗飞弧的能力。碱金属成分的含量最好为5~8mol%。对于碱金属，并不依靠一种碱金属，但是从钠、钾、锂中添加两种或全部，更有效地阻止釉料层的绝缘性能的降低。因此，可以在增加碱金属成分的同时，不降低绝缘性能，因此，能够同时获得两种效果，即保证了在烘烤时的流动性和并能抗飞弧（所谓的碱金属共同添加效果）。

对于钠、钾、锂碱金属成分，期望确定以氧化物形式出现的钾的比率为 $0.4 < K/(Na + K + Li) < 0.8$

因此，增加绝缘性能的效果被增强。但是如果 $K/(Na + K + Li)$ 的值小于0.4，这种效果可能不显著。

另一方面， $K/(Na + K + Li)$ 的值等于或小于0.8的原因是保证烘烤釉料时的流动性，这意味着钾之外的别的碱金属成分在下述范围内被同时添加，为0.2或大于（0.6或小于）。最好 $K/(Na + K + Li)$ 的值被调整为0.5~0.7。

此外在碱金属成分中，如果可行的话，锂也被添加，以便改善绝缘性能、调整釉料层的热膨胀系数、保证烘烤釉料时的流动性、增强机械强度。

期望以氧化物形式出现的锂的mol%为 $0.2 < Li/(Na + K + Li) < 0.5$ 。

如果锂小于0.2, 与氧化铝基底相比, 热膨胀系数太大, 因此缺陷例如龟裂轻易地产生, 因此不足以保证烘烤后的釉料表面的光洁度。相反如果锂大于0.5, 由于在碱金属离子中, 锂离子的运动性相对高, 可能对绝缘性能带来坏的影响。最好 $\text{Li}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Li})$ 的值被调整为0.3~0.45。为了进一步通过添加多种碱金属而增强绝缘性能, 除了第三种成分钠之外, 可以添加别的碱金属成分, 别的金属含量范围被如此确定, 不会由于碱金属总量超标而造成导电性变差。具体地说, 最好钠、钾、锂三种金属都被包含。

对于硅成分, 如果小于25mol%, 则难以保证足够的绝缘性能。如果大于45mol%, 则难以烘烤釉料。硅的含量最好为30~40mol%。

如果硼的数量低于20mol%, 釉料的软化温度上升, 釉料的烘烤将变的困难。另一方面, 如果含量大于40mol%, 容易导致釉面皱折。根据别的成分的数量, 这种忧虑可能会以失去玻璃光泽、绝缘性能降低或与基底的热膨胀系数不一致的形式出现。如果可能的话, 最好将硼的含量确定在25~35mol% 范围内。

如果锌的含量低于5mol%, 釉料层的热膨胀系数太大, 容易在釉料层上出现例如皱折的缺陷。由于锌起到降低釉料软化温度的作用, 如果缺少锌, 釉料的烘烤将很困难。如果锌的含量超过25mol%, 由于失去玻璃光泽, 很容易在釉料层上出现不透明现象。最好将锌的含量确定在10~20mol% 范围内。

钡和锶有助于增强釉料层的绝缘性能, 能够有效地增加强度。如果总含量低于0.5mol%, 釉料层的绝缘性能变差, 可能不能抗飞弧。如果超过20mol%, 釉料层的热膨胀系数太大, 容易在釉料层上出现例如皱折的缺陷。此外, 很容易在釉料层上出现不透明现象。从增强绝缘性能和调整热膨胀系数的角度出发, 最好将钡和锶的总含量确定在0.5~10mol% 范围内。可以包含钡和锶中的一种或两种, 但是钡成分的原材料成本低。

根据所使用的原材料, 钡和锶可以以氧化物形式之外的形式出现在釉料中。例如 BaSO_4 被用作钡的来源, 硫成分可能是釉料层中剩余的, 当烘烤层时, 这种硫磺成分被浓缩在釉料层的表面上, 用于降低熔化的釉料的表面膨胀, 增强所获得的釉料层的光滑度。

以上述的氧化物形式出现的锌、钡和/或锶的总含量被期望是8~30mol%。如果超过30mol%, 很容易在釉料层上出现不透明现象。例如可视信息例如用彩色的釉料将字母、图象或产品数字印刷在绝缘体的外表上, 用于确定生产者和

别的信息, 由于这种不透明, 可能难以读出所印刷的信息。如果少于8mol%, 软化温度急剧升高, 釉料的烘烤是困难的, 导致一种坏的外观, 最好总含量为10~20mol%。

以 Al_2O_3 形式出现的1~10mol%的铝、以 CaO 形式出现的1~10mol%的钙和以 MgO 形式出现的0.1~10mol%的镁, 这三种金属中的一种或两种或全部的总含量为1~15mol%。铝能有效地遏止不透明现象, 钙和镁能够增强釉料层的绝缘性能。具体地说, 从改善釉料层的绝缘性能的角度出现, 钙仅次于钡或锶。如果添加的数量少于每种成分的下限, 效果不充分, 如果添加的数量大于每种成分的上限或大于总含量的上限, 由于软化温度的急剧的增大, 难以或不可能烘烤釉料。

从热膨胀系数的观点出发, 以 B_2O_3 出现的硼和以 ZnO 形式出现的锌, 两者的总摩尔含量是 $N(\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZnO})$, 碱土金属成分RE (RE是钡、镁、钙和锶中的一种或两种或更多种) 以化合物 REO 形式出现, 碱金属成分R (R是钠、钾和锂中的一种或两种或全部) 以化合物 R_2O 形式出现, 全部摩尔含量是 $N(\text{REO}+\text{R}_2\text{O})$, 最好符合下列公式

$$1.5 < N(\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZnO}) / N(\text{REO}+\text{R}_2\text{O}) < 3.0$$

这意味着 B_2O_3 和 ZnO 起降低热膨胀系数的作用, 同时碱土金属氧化物 REO 和碱金属氧化物 R_2O 起增加热膨胀系数的作用, 所以, 能够使热膨胀系数与氧化铝基底的热膨胀系数相符。因此, 可以避免釉料层外观出现皱折、龟裂或剥落现象。如果上述范围小于1.5, 与氧化铝基底相比, 釉料层的热膨胀系数太大, 容易出现例如皱折那样的缺陷, 所以可能不能保证烘烤后釉料表面的光洁度。相反, 如果大于3.0, 与氧化铝基底相比, 釉料层的热膨胀系数太小, 釉料层容易出现例如龟裂或剥落那样的缺陷。为使这种效果更显著, 最好符合下列公式

$$1.7 < N(\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZnO}) / N(\text{REO}+\text{R}_2\text{O}) < 2.5$$

辅助成分铋、锡、锑、磷、铜、铈和铬中的一种或两种被包含在釉料层中, 总含量为5mol%或少于5mol%, 这些金属分别以 Bi_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 、 CuO 、 CeO_2 和 Cr_2O_3 的形式出现, 可以根据目的而主动添加这些成分, 或经常不可避免地被包括在釉料的原材料中 (否则在下文中所提到的当准备釉料浆料时, 这些辅助成分被混合粘土矿物) 或杂质 (否则污染物) 中, 所述杂质来自于用于生

产釉料玻璃料的熔化工序中的耐火材料。这些成分中的每一种成分都可在烘烤釉料时增强流动性，遏止釉料层中气泡的形成或清除粘附在烘烤后的釉料层表面上的物质，以阻止不正常的凸起。铋和镭特别有效。

在本发明的火花塞的化合物中，釉料中所包含的各种成分以氧化物形式出现，由于形成非晶体和玻璃状态的因素，作为氧化物的存在形式不能经常被辨别。在此情况下，如果以氧化物形式出现的成分的含量的值落在上述范围内，认为它们属于本发明的范围。

通过使用众所周知的个体分析方法，例如EPMA（电子探针个体分析）或XPS（X射线光电子能谱学），形成在绝缘体上的釉料层内的各种成分的含量可以被鉴别。例如如果使用EPMA，或者波长分散系统或者能量分散系统都足以测量X射线的特性。此外，还有一种方法，即将釉料层从绝缘体上剥落，使其经历化学分析和气体分析，用于鉴别成分

通过组装而形成具有本发明的釉料层的火花塞，即将一轴向成型的终端金属夹具与中央电极作为一个物体或两者之间具有一粘合剂层即所述金属夹具与中央电极分离，将两者装配在绝缘体上的一个通孔内。此时，整个火花塞被保持在500℃左右，使终端金属夹具和金属外壳之间能够导电，确保能够测量绝缘电阻值。为了在高温下保持长期绝缘，期望绝缘电阻值为200MΩ或更大，最好为400MΩ或更大，以阻止放电。

图6显示了一种测量系统，直流电源（例如1000V电源）被连接到火花塞100的终端金属13的侧面，同时，金属外壳1的侧面接地，设置在一加热炉内的火花塞100被加热到500℃，此时电流通过。例如假设利用一测量电流电阻（电阻值 R_m ），在电压为 V_S 时，测量出的电流值为 I_m ，要被测量的绝缘电阻值 R_x 可以被获得，其值为 $(V_S / I_m) - R_m$ （在图中，通过一个用于放大电流测量电阻两端的电压差的差动放大器的输出，电流值 I_m 被测量）。

绝缘体可以包括氧化铝绝缘材料，所述绝缘材料包含85~98mol%的以 Al_2O_3 形式出现的铝。最好当温度为20~350℃时，釉料的平均热膨胀系数为 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C \sim 8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ，如果小于下限，则在釉料层上容易出现破裂或釉料遗漏。另一方面，如果超过上限，釉料层上容易出现龟裂现象，热膨胀系数最好为 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}C \sim 8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 。

釉料层的热膨胀系数可以被这样测定，从通过混合和熔化原材料而形成的

玻璃状的釉料体上切割出样品，样品的成分几乎与釉料层的成分完全相同，使用众所周知的膨胀计方法，测量出热膨胀系数。可以使用例如激光干涉仪或原子间力显微镜测量绝缘体上的釉料层的热膨胀系数。

在轴向中间位置处，在外圆周方向上，绝缘体具有一个凸起，以轴向上向着中央电极前端的一侧作为前侧，作为前侧，绝缘体主体的底部的外周面是一圆柱形，此时底部的外周面被涂附厚度为 $7\sim 50\mu\text{m}$ 的釉料层。

在一汽车发动机中，利用皮碗，将火花塞连接到发动机的电器设备上，为了增强抗飞弧能力，重点是绝缘体和皮碗内部之间的附着。发明人认真研究并发现，在硼硅玻璃的无铅釉料或碱性硼硅酸盐的无铅釉料中，重要的是调整釉料层的厚度，用于获得烘烤后釉料的光滑的表面，绝缘体主体的底部的外圆周特别要求与皮碗的附着，除非适当调整釉料层的厚度，否则不能保证具有充分的抗飞弧能力。因此，在具有符合本发明火花塞的第三种组成成分的无铅釉料层的绝缘体上，如果覆盖绝缘体底部外圆周的釉料层的厚度被设定在上述数值范围内，烘烤后釉面与皮碗的附着可以被增强，同时在不降低釉料层的绝缘性能的前提下，抗飞弧能力被改善。

如果覆盖在绝缘体底部外圆周的釉料层的厚度少于 $7\mu\text{m}$ ，上述组成成分的釉料难以形成光滑的烘烤表面，所以烘烤后釉面与皮碗的附着被破坏，不能有效地抗飞弧。但是如果釉料层的厚度大于 $50\mu\text{m}$ ，导电的横截面区域增加，上述组成成分的釉料难以保证绝缘性能，可能导致抗飞弧能力下降。

为了使釉料层的厚度均匀或控制过（或特别）厚釉料层，如上所述，添加钛、锆和铪是有益的。

生产本发明的火花塞的方法包括如下步骤：

准备原材料按预定比率混合的釉料粉末，混合物被加热到 $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 并熔化，使熔化的材料快速地冷却、成玻璃化并研成粉末；

将釉料粉末堆砌在绝缘体的表面上形成釉料层；

对绝缘体进行加热，烘烤釉料层。每种成分的粉末状原材料不仅包括氧化物（很复杂的氧化物），而且包括其它无机物，例如氢氧化物、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐或磷酸盐。通过加热和熔化，这些无机物能够转变成氧化物。通过将熔化物放入水中或将熔化物喷到冷却辊的表面上获得薄片而快速地冷却。

釉料粉末被放在水或溶液中，所以可以被用作釉料浆料。例如如果将浆料涂附在绝缘体的表面上并使之干燥，釉料粉末的堆砌层可以被形成涂覆层或釉料浆料。顺便说一句，作为将釉料浆料涂附在绝缘体的表面上的方法，如果采用喷嘴喷的方法，具有均匀厚度的釉料粉末堆砌层可以被轻易地形成，涂覆层厚度的调整很容易。

釉料浆料可以包含适当数量的粘土矿物或有机粘合剂，用于增强釉料粉末的堆砌层的形状保持性。对于粘土矿物，那些主要由硅铝酸盐水合物组成的物质可以被使用，例如那些包含水铝英石、伊毛镉石、硅铁石、蒙脱石、高岭石、埃洛石、胶岭石、蛭石和白云石中的一种或两种或多种（或混合物）可以被使用。对于氧化物，除了 SiO_2 和 Al_2O_3 之外，那些主要包括 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 中的一种或两种或多种的物质可以被使用。

本发明的火花塞由以下部件构成，一具有轴向通孔的绝缘体、一被装配在所述通孔一端的终端金属夹具和一被装配在所述通孔另一端的中央电极。通过主要包括由玻璃和导电材料组成的混合物的导电烧结体（例如导电玻璃封接或电阻器），中央电极和终端金属夹具电连接。具有这样结构的火花塞可以被包括如下步骤的工艺所制成。

一装配步骤：装配一包括具有通孔的绝缘体、一位于所述通孔一端的终端金属夹具、一位于所述通孔另一端的中央电极和位于终端金属夹具和中央电极之间的填充层的结构的步骤，所述填充层包括玻璃粉末和导电材料粉末。

一釉料烘烤步骤：对被装配后的结构中，在绝缘体的表面上形成由釉料粉末组成的堆砌层，然后将该结构加热到 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ ，对绝缘体的表面上所形成的由釉料粉末组成的堆砌层进行烘烤以形成釉料层，同时软化所述填充层内的玻璃粉末。

一施压步骤：使中央电极和终端金属夹具在通孔内紧密接触，因此将中央电极和终端金属夹具之间的填充层压成导电的烧结体。

此时，通过导电的烧结体，中央电极和终端金属夹具电连接，所述烧结体同时还阻塞通孔内侧和中央电极和终端金属夹具之间的间隙。因此，玻璃烘烤步骤也被用做玻璃封接步骤。玻璃封接和釉料烘烤被同时进行，这个工序是有效的。由于上述釉料允许烘烤温度为 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ ，中央电极和终端金属夹具几乎不受氧化的影响，所以火花塞的产量被提高，釉料烘烤步骤先于玻璃封接步

骤也是可行的。

釉料层的软化温度最好被调整到520~700℃。当软化温度大于700℃时，将需要大于950℃的烘烤温度，以进行烘烤和玻璃封接，可能加速中央电极和终端金属夹具的氧化。当软化温度低于520℃时，釉料烘烤温度可能被设定的低于800℃。此时用于导电烧结体的玻璃必须有一个低的软化温度，以便保证满意的玻璃封接。因此，当加工后的火花塞在一高温环境下长期使用时，导电烧结体中的玻璃容易变性，例如，导电烧结体包括一电阻器，玻璃的变性导致性能的下降，例如负载下的使用寿命。有时，釉料层的软化温度被调整为520~620℃。

通过对从绝缘体上脱落下的釉料层进行示差热分析，釉料层的软化温度可以被测量，该温度作为次于第一吸热峰的峰值温度（第二吸热峰）被获得，是一个下垂点。形成在绝缘体表面上的釉料层的软化温度可以从一玻璃样品中所获得的值中估测出来，通过混合原材料并熔化原材料并快速地冷却，而制成所述样品，所述样品的组成成分与要被测量的釉料层的组成成分相同。

下文将结合附图介绍用于实施本发明的模式。图1显示了符合本发明火花塞的第一种结构。火花塞100具有一圆柱形金属外壳1；一装配在金属外壳1内部的绝缘体2，它的端部21从金属外壳1的前端突出；一被设置在绝缘体2内部的中央电极3，它的点火部分31被形成在端部；一接地电极4，它的一端被焊接在金属外壳1，另一端向内弯曲，使该端的一个侧面面对中央电极3的端部。接地电极4具有一个面对着点火部分31的点火部分32，在相互面对的点火部分之间形成火花隙。

金属外壳1由低碳钢形成圆柱形，它具有螺纹，便于将火花塞100拧入内燃机部分（图中未示），符号1代表一六角螺母部分，一个工具例如扳手或板钳作用在所述六角螺母部分，用于紧固金属外壳1。

绝缘体2在它的轴向有一个通孔6。一终端夹具13被固定在所述通孔6的一端，中央电极3被固定在所述通孔的另一端。一电阻15被设置在所述通孔6内，位于中央电极3和夹具13之间。通过导电的玻璃封接层16和17，电阻15的两端分别与中央电极3和终端金属夹具13相连。电阻15和导电玻璃封接层16、17构成导电的烧结体。通过在下文介绍的玻璃封接工序中对玻璃粉末和导电材料粉末（如果期望的话，也可以使用陶瓷粉末，而不是玻璃粉末）的混合物加热

和施加压力，形成电阻15。电阻15可以被省略，中央电极3和终端金属夹具13可以通过一导电玻璃封接的封接层而直接连接。

绝缘体2在它的轴向具有一个通孔6，用于安装中央电极3，用绝缘材料作为一个整体而被形成。也就是绝缘材料主要由氧化铝陶瓷烧结体组成，该烧结体具有以 Al_2O_3 形式出现的含量为85~98mol%的铝。

除了铝之外，特定的成分如下所示。

以 SiO_2 形式出现的硅成分：1.50~5.00mol%

以CaO形式出现的钙成分：1.20~4.00mol%

以MgO形式出现的镁成分：0.05~0.17mol%

以BaO形式出现的钡成分：0.15~0.50mol%

以 B_2O_3 形式出现的硼成分：0.15~0.50mol%

绝缘体2具有一个向外突出的凸起2e，也就是轴向方向的中部的周边上的法兰形状；一个后部2b，它的外径比凸起2e的外径小；一第一前部2g，位于凸起部分2e之前，它的外径比凸起2e的外径小；和一位于第一前部之前的第二前部2i，它的外径比第一前部2g的外径小。使后部2b的后端的周边起皱以形成皱状2c。第一前部2g几乎是圆柱形的，第二前部2i向它的端部2i倾斜。

另一方面，中央电极3的直径比电阻15的直径小。绝缘体2的通孔6被分成具有一圆形横截面的第一部分6a（前部）和一具有一圆形横截面的第二部分6b（后部），中央电极3被安装在第一部分的圆形横截面内，第二部分的圆形横截面的直径比第一部分的圆形横截面的直径大。终端金属夹具13和电阻15被设置在第二部分6b内，中央电极3被插入第一部分6a内，中央电极3的后端具有一个向外的凸起3c围绕它的周边，利用所述凸起固定中央电极。通孔6的第一部分6a和第二部分6b如图3A所示那样在第一前部2g被彼此相连，在连接部分，一凸起接受面6c是倾斜的或圆的，用于接受凸起3c，用于固定中央电极3。

绝缘体2的第一前部2g和第二前部2i在连接部分2h连接，此处绝缘体的外表面上出现差异。金属外壳1在它的内壁在相遇连接部分2h的位置具有一个凸起1c，所以连接部分2h通过一垫圈63与凸起1c配合，以阻止在轴向上的滑动。垫圈62被设置在金属外壳1的内壁和绝缘体2的外侧之间，在法兰形状的凸起部分2e的后部，垫圈60被设置在垫圈62的后部。垫圈60和62之间的空间充满填充物例如滑石。绝缘体被插入金属外壳1并向着外壳1的前端运动，在此条件下，

金属外壳1的后开口边缘被压向垫圈60,用以形成一密封唇1d,金属外壳1被紧固在绝缘体2上。

图3A和3B显示了绝缘体2的具体实施例。绝缘体的尺寸规格如下:

总长度L1: 30~75mm;

第一前部2g的长度L2: 0~30mm (除了与凸起部分2e相连的连接部分2f之外但包括与第二前部2i相连部分2h);

第二前部2i的长度L3: 2~27mm;

后部2b的外径D1: 9~13mm;

凸起部分2e的外径D2: 11~16mm;

第一前部2g的外径D3: 5~11mm;

第二前部2i的外径D4: 3~8mm;

第二前部2i的末端外径 (此时末端是圆形或倾斜的,在一横截面内从圆的或倾斜的部分的底部测量外径) D5: 2.5~7mm;

通孔6的第二部分6b的内径D6: 2~5mm;

通孔6的第一部分6a的内径D7: 1~3.5mm;

第一前部2g的厚度t1: 0.5~4.5mm;

第二前部2i的底部厚度t2 (在垂直于中央轴线0的方向上厚度): 0.3~3.5mm;

第二前部2i的末端厚度t3 (在垂直于中央轴线0的方向上厚度;此时末端的外形是圆的或倾斜的,在一包括中央轴线0的横截面内,在圆的或倾斜的末端的底部测量厚度): 0.2~3mm;

第二前部2i的平均厚度tA ($(t2+t3)/2$): 0.25~3.25mm;

在图1中,绝缘体2的2k部分的长度LQ是23~27mm (也就是大约25mm),该部分从金属外壳1的后端向上突出。在一个包括绝缘体的中央轴线0的垂直横截面内,在绝缘体2的突出部分2k的外轮廓上,沿绝缘体2的轮廓所测量的2k部分的长度LP是26~32mm (例如大约29mm),从对应于金属外壳1的后端的位置开始,通过起皱部分2c,到达绝缘体2的后端。

如图3A所示,绝缘体2具有下列尺寸: L1=大约60mm, L2=大约10mm, L3=大约14mm, D1=大约11mm, D2=大约13mm, D3=大约7.3mm, D4=5.3mm, D5=4.3mm, D6=3.9mm, D7=2.6mm, t1=3.3mm, t2=1.4mm, t3=0.9mm, tA=1.15mm。

图3B所示的绝缘体2在第一前部2g和第二前部2i的外径尺寸比图3A所示的绝缘体的尺寸稍大,具有下列尺寸: $L1$ =大约60mm, $L2$ =大约10mm, $L3$ =大约14mm, $D1$ =大约11mm, $D2$ =大约13mm, $D3$ =大约9.2mm, $D4$ =6.9mm, $D5$ =5.1mm, $D6$ =3.9mm, $D7$ =2.7mm, $t1$ =3.3mm, $t2$ =2.1mm, $t3$ =1.2mm, tA =1.65mm.

如图2所示,釉料层2d被形成在绝缘体2的外表面上,更具体地说,被形成在包括起皱部分2c的后部2b的外表面上。釉料层2d的厚度为7~150 μ m,最好是10~50 μ m。如图1所示,形成在后部2b上的釉料层2d沿向前的方向从金属外壳1的后端延伸预定的长度,同时后侧延伸到后部2b的后端。

釉料层2d具有上述的任何一种用于解决问题、工作和效果的组成成分。每种成分的范围的关键含义已经被详细地介绍了,下文将不再重复说明。在后部2b(圆柱形和不起皱外轮廓部分2c,从金属外壳1向下突出)的底部的外周面上的釉料层的厚度 t_g (平均值)是7~50 μ m。可以省略起皱部分2c,此时,在从金属外壳1的后端向上到达主要部分1b的凸起长度 LQ 的50%的区域内的釉料层2d的平均厚度是 t_g 。

接地极4和中央电极的芯部3a由镍合金制成。中央电极的芯部3a被埋在由芯部3b的内部,所述芯部3包含铜或铜合金,用于加速热的散发。点火部分31和相反的点火部分32主要由贵重金属合金制成,所述贵重金属合金包括铌、铂和铯。中央电极的芯部3的直径在前端被减少,其前面被形成为平的,一由合金制成的包括点火部分的盘与之重叠,使用激光焊接、电子束焊接或电阻焊接方法对重叠部分进行焊接以形成一被焊接部分W,因此,构成点火部分31。相对的点火部分32位于接地极4的末端,在对着点火部分31的位置,接头的周边被焊接,沿外边缘部分形成一类似的被焊接部分W。所述末端由一熔化金属而制成,所述熔化金属包含预定比率的合金成分,或通过成型和烧结合金粉末或具有预定比率的混合金属粉末而制成所述末端。至少点火部分31和相对的点火部分32中的一个可以被省略。

火花塞100可以被如此生产。在准备绝缘体2时,氧化铝粉末与硅、钙、镁、钡、硼组分的原材料粉末用如此混合比混合,烧结后给出上述组成成分,混合后的粉末与规定数量的粘合剂(例如PVA)和水混合以形成浆料。原材料粉末包括例如作为硅成分的 SiO_2 粉末、作为钙成分的 $CaCO_3$ 粉末,作为镁成分的 MgO 粉末,作为钡成分的 $BaCO_3$ 和作为硼成分的 H_3BO_3 。其中用液体形式添加 H_3BO_3 。

浆料被喷雾干燥成颗粒状用于形成一坯体，形成坯体颗粒被送进一橡皮模被压成绝缘体的原型，通过研磨图1所示的绝缘体2的轮廓，对所形成的原型的外侧进行加工，然后在1400~1600℃下烧结，获得绝缘体2。

按下述方法制造釉料浆料。

硅、硼、锌、钡和碱金属（钠、钾、锂）的原材料粉末（例如以 SiO_2 形式出现的硅成分，以 H_3BO_3 形式出现的硼成分，以 ZnO 形式出现的锌成分，以 BaCO_3 形式出现的钡成分，以 Na_2CO_3 形式出现的钠成分，以 K_2CO_3 形式出现的钾成分，以 Li_2CO_3 形式出现的锂成分）被混合，以获得预定的组成成分。在1000~1500℃下，混合的粉末被加热和熔化，然后放在水中快速地冷却用于玻璃化，随后磨碎以制造釉料玻璃粉。釉料玻璃粉与预定数量的粘土矿物例如高岭粘土或娃目粘土和有机粘合剂混合，并加入水制成釉料浆料。

如图7所示，釉料浆料S从喷嘴N喷出用于覆盖绝缘体2所要求的表面，因此，形成一个釉料浆料的覆盖层2d'，作为釉料粉末的堆起的层。

中央电极3和终端金属夹具13被设置在由釉料浆料覆盖层2d'和电阻15组成的绝缘体2内，导电玻璃封头层16和17随后被形成。如图8A所示，中央电极3被插入通孔6的第一部分6a。导电玻璃粉末H如图8B所示被注入通孔6内。通过将一个压缩棒28压入通孔6以形成第一导电玻璃粉末层26，粉末H被初步压缩。用于电阻成分的原材料粉末被注入并用同样的方式进行压缩，因此，如图8所示，第一导电玻璃粉末26、电阻成分粉末层25和第二导电玻璃粉末层27从中央电极3（下侧）处被叠加进入通孔6。

一种装配结构PA被形成，此时如图9A所示终端金属夹具13从上部被插入通孔6。被装配结构PA被安置在一加热炉内，在高于软化温度的800~950℃的温度下被加热，终端金属夹具13从中央电极3相反侧被压入通孔6，因而，在轴向上压叠层25~27。因此，如图9B所示，每个层被压缩和烧结，变成一导电玻璃封接层16、一电阻15和一导电玻璃封接层17（上述是玻璃封接工序）。

如果包含在釉料浆料覆盖层2d'中的釉料粉末的软化温度被设定在600~700℃，层2d'可以如图9A和9B所示那样被烘烤，与上述玻璃封接工序中的烘烤时间相同，变成釉料层2d。由于玻璃封接工序的加热温度从相对较低的温度800~950℃中选择，中央电极和终端金属夹具的表面氧化可以被减少。

如果一种燃烧类型的喷气炉被用作加热炉（也可被用作釉料烘烤炉），加

热气氛中包含相对多的蒸汽作为燃烧产物。如果包含40mol%或更少的硼成分的釉料被使用,当烘烤时,在这种气氛下流动性被保证,能够形成光滑的和均匀的釉料层并具有良好的绝缘性。

在玻璃封接工序之后,接地极4和别的部件被安装在结构PA上,以完成图1所示的火花塞100。使用螺纹7将火花塞100拧入发动机部分,被用作火花源以点燃提供到燃烧腔的空气/燃料混合物。通过橡胶盖RC(包含例如硅橡胶),一种高压电缆或一点火线圈被连接到火花塞100。橡胶盖RC具有一直径比后部2b的外径D1(图3)小大约0.5~1.0mm的小孔。后部2b被压入橡胶盖,同时弹性扩大孔,直到橡胶盖覆盖了后部的基部。

因此,橡胶盖RC与后部2的外表面紧密接触,起到绝缘盖的功能以阻止放电。

顺便说一句,本发明的火花塞不局限于图1所示的类型,而可以是如图4所示,接地极4的末端被制造的面对中央电极3,以形成点火间隙。此外,如图5所示,一半平面放电类型火花塞也是有用的,此时绝缘体2的前端进入中央电极3的侧面和接地极4的前端。

实施例

为了确定本发明的效果,进行了下列实施例。

(实施例1)

绝缘体2被这样制造,氧化铝粉末(氧化铝含量: 95mol%; 钠含量(Na_2O): 0.1mol%; 平均颗粒尺寸: $3.0\mu\text{m}$)按预定的混合比与 SiO_2 (纯度: 99.5%; 平均颗粒尺寸: $1.5\mu\text{m}$)、 CaCO_3 (纯度: 99.9%; 平均颗粒尺寸: $2\mu\text{m}$)、氧化镁(纯度: 99.5%; 平均颗粒尺寸: $2\mu\text{m}$)、 BaCO_3 (纯度: 99.5%; 平均颗粒尺寸: $1.5\mu\text{m}$)、 H_3BO_3 (纯度: 99.0%; 平均颗粒尺寸: $1.5\mu\text{m}$)和 ZnO (纯度: 99.5%; 平均颗粒尺寸: $2.0\mu\text{m}$)混合。以重量计算,100份混合粉末中加3份PVA作为亲水粘合剂和103份水,混合物被混合以形成浆料。

由此获得的浆料被喷雾干燥制成球型颗粒,它们被过筛以获得 $50\sim 100\mu\text{m}$ 颗粒。使用众所周知的橡胶压制方法,在50MP压力下成形。所得成形体的外表面被磨床加工成预定的形状并在 1550°C 下烘烤,以获得绝缘体2。X射线荧光分析揭示,绝缘体2具有下列组成成分。

铝成分(Al_2O_3): 94.9mol%;

硅成分 (SiO_2): 2.4mol%;

钙成分 (CaO): 1.9mol%;

镁成分 (MgO): 0.1mol%;

钡成分 (BaO): 0.4mol%;

硼成分 (B_2O_3): 0.3mol%

图3A所示的绝缘体2具有下列尺寸: $L1$ =大约60mm, $L2$ =大约8mm, $L3$ =大约14mm, $D1$ =大约10mm, $D2$ =大约13mm, $D3$ =大约7mm, $D4$ =5.5mm, $D5$ =4.5mm, $D6$ =4mm, $D7$ =2.6mm, $t1$ =1.5mm, $t2$ =1.45mm, $t3$ =1.25mm, tA =1.35mm. 在图1中, 绝缘体2的2k部分的长度 LQ 是25mm, 该部分从金属外壳1的后端突出. 在一包含绝缘体中央轴线0的垂直横截面视图中, 在绝缘体2的2k突出部分的外轮廓上, 沿绝缘体2的轮廓所测量的2k部分的长度 LP 是29mm, 从对应于金属外壳1的后端的位置开始, 通过起皱部分2c的表面, 到达绝缘体2的后端.

SiO_2 粉末 (纯度: 99.5%)、 H_3BO_3 粉末 (纯度: 98.5%)、 Na_2CO_3 粉末 (纯度: 98.5%)、 K_2CO_3 粉末 (纯度: 99%)、 Li_2CO_3 粉末 (纯度: 99%)、 BaSO_4 粉末 (纯度: 99.5%)、 SrCO_3 粉末 (纯度: 99%)、 ZnO 粉末 (纯度: 99.5%)、 MoO_3 粉末 (纯度: 99%)、 Fe_2O_3 粉末 (纯度: 99%)、 WO_3 粉末 (纯度: 99%)、 Ni_3O_4 粉末 (纯度: 99%)、 Co_3O_4 粉末 (纯度: 99%)、 MnO_2 粉末 (纯度: 99%)、 CaO 粉末 (纯度: 99.5%)、 TiO_2 粉末 (纯度: 99.5%)、 ZrO_2 粉末 (纯度: 98.5%)、 HfO_2 粉末 (纯度: 99%)、 MgO 粉末 (纯度: 99.5%)、 Sb_2O_5 粉末 (纯度: 99%)、 Bi_2O_3 粉末 (纯度: 99%)、 SnO_2 粉末 (纯度: 99.5%)、 P_2O_5 粉末 (纯度: 99%)、 CuO 粉末 (纯度: 99%)、 CeO_2 粉末 (纯度: 99.5%)和 Cr_2O_3 粉末 (纯度: 99.5%)被混合. 混合物在1000~1500℃熔化, 熔化物被倒在水中, 快速地冷却, 用于玻璃化, 随后在一氧化铝球磨机上研磨成颗粒尺寸为50 μm 或更小的粉末. 3重量份的新西兰瓷土和2份作为普通粘合剂的PVA混入100份的釉料粉末, 混合物与100水控制, 以制成釉料浆料.

如图7所示, 釉料浆料从喷嘴被喷到绝缘体2上, 干燥以形成涂覆厚度为100 μm 的釉料浆料覆盖层2d'. 结合图11和12, 通过上述工序, 使用绝缘体2可以生产几种类型的火花塞100. 螺纹7的外径是14. 由包含 B_2O_3 - SiO_2 - BaO - Li_2O 玻璃粉末、 ZrO_2 粉末、碳黑粉末、 TiO_2 粉末和金属铝粉末的混合粉末制成电阻器15. 玻璃封接层16和17由包含 B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 玻璃粉末、铜粉末、铁粉末和Fe-B粉末

的混合粉末制成。用于玻璃封接的加热温度也就是釉料烘烤温度被设定为900℃。

另一方面，这种釉料被生产，没有被粉碎，但是在块体中被结晶。用X射线衍射来确定块状物是否为玻璃化（非结晶）状态。

按下述方法进行实验

（1）化学成分分析

进行X射线荧光分析。每种样品的分析值（氧化物形式）被显示在表1~6中。通过EPMA方法对形成在绝缘体上的釉料层2进行分析所获得的值与对块状样品的测量结果几乎相同。

（2）热膨胀系数

从块状物上切下5mm×5mm×5mm大小的样品，在温度为20~350℃下用众所周知的膨胀计方法进行测量。对从绝缘体2上切下的同样尺寸的样品进行同样的测量。结果是 $73 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

（3）软化温度

对重量为50mg的粉末样品进行不同的热分析，从室温开始加热测量，第二个吸热峰值被当作软化温度。

针对不同的火花塞，结合图8A~8D所介绍的工序，施加1000V电压时，在500℃时的绝缘电阻值被估算。此外，用肉眼观察形成在绝缘体2上的釉料层2d的外观。在横截面上使用SEM观察方法，绝缘体基端部分的外轮廓上的釉料层的膜厚被测量。光泽和透明性方面没有发现变态，是优异的（00），虽然在一个可接受的范围内，存在轻微的皱缩和不透明，但属于良好的（0）。外观变态被显示在表中的各列中。上述结果如表1~6所示

表1

		1	2	3	4	5	6	7
Com. (mol%)	SiO ₂	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
	Al ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	B ₂ O ₃	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
	Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	K ₂ O	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	Li ₂ O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	BaO	4.5	4.5	2.5	-	4.5	4.5	4.5
	SrO	-	-	2.0	4.5	-	-	-
	ZnO	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	MoO ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	1.0	-
	WO ₃	-	-	-	-	1.0	-	-
	Ni ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.5
	Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.5
	MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CaO	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	ZrO ₂	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	HfO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	-	-	-	-	-	-	-
	Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	Li/(Na+Li+K)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	ZnO+BaO+SrO	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	6.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
软化温度 (℃)		570	570	570	570	570	570	570
500℃时绝缘电阻 (MΩ)		800	800	900	800	800	800	800
外观		00	00	00	00	00	00	00
釉料层的厚度 (μm)		40	60	20	40	30	40	20

Com.: 组成成分

*表明落在本发明之外

表 2

Com.		8	9	10	11	12	13	14
(mol%)	SiO ₂	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
	Al ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0
	B ₂ O ₃	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
	Na ₂ O	1.0	2.5	3.5	3.5	2.0	0.5	0.5
	K ₂ O	4.5	2.5	-	-	4.5	2.5	2.5
	Li ₂ O	2.0	2.5	3.0	3.0	1.0	4.5	4.5
	BaO	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	SrO	-	-	-	-	-	-	-
	ZnO	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	MoO ₃	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	WO ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Ni ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	MnO ₂	1.0	-	-	-	-	-	-
	CaO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0
	ZrO ₂	1.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0	-
	TiO ₂	-	-	0.5	0.5	-	-	-
	HfO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	-	-	-	-	-	-	-
	Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.60	0.33	0.00	0.00	0.60	0.33	0.33
	Li/(Na+Li+K)	0.27	0.33	0.46	0.46	0.13	0.60	0.60
	ZnO+BaO+SrO	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	6.0	6.0	6.0	4.0	6.0	6.0	7.0
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		7.0	6.8	7.0	6.9	7.2	6.6	6.6
软化温度 (℃)		570	560	550	545	575	550	545
500℃ 时绝缘电阻 (MΩ)		700	450	350	350	900	300	100
外观		00	00	0	0	0	00	00
釉料层的厚度 (μm)		50	30	20	20	50	20	60

Com.: 组成成分

*表明落在本发明范围以外

表 3

		15	16	17*	18*	19	20	21
Com. (mol%)	SiO ₂	38.0	36.0	30.0	36.0	36.0	37.0	37.0
	Al ₂ O ₃	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	B ₂ O ₃	28.0	28.0	33.0	30.0	25.0	28.0	30.0
	Na ₂ O	0.5	1.0	4.0	0.5	1.0	1.0	1.0
	K ₂ O	2.5	6.5	2.0	1.0	4.5	4.5	4.5
	Li ₂ O	4.5	2.0	5.5	3.0	2.0	2.0	2.0
	BaO	4.5	7.5	4.5	4.5	2.0	7.0	7.0
	SrO	-	-	-	-	-	-	-
	ZnO	16.0	11.0	16.0	16.0	23.0	7.0	9.0
	MoO ₃	1.0	1.0	1.0	1.5	0.5	2.0	-
	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	WO ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Ni ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CaO	5.0	4.0	-	-	3.0	4.5	4.5
	ZrO ₂	-	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	-
	TiO ₂	-	-	-	-	-	1.0	-
	HfO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	-	-	-	3.5	-	3.0	3.0
	Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.33	0.68	0.17	0.22	0.60	0.60	0.60
	Li/(Na+Li+K)	0.60	0.21	0.48	0.67	0.27	0.27	0.27
	ZnO+BaO+SrO	20.5	18.5	20.5	20.5	25.0	14.0	16.0
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	5.0	6.0	2.0	5.5	5.0	9.5	9.5
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		6.5	8.0	8.5	6.4	6.5	7.7	7.7
软化温度 (℃)		540	555	540	590	550	590	590
500℃ 时绝缘电阻 (MΩ)		100	550	200	1500	450	1200	400
外观		0	00	A	B	00	00	00
釉料层的厚度 (μm)		60	40	30	40	50	40	65

Com.: 组成成分, A: 龟裂, B: 釉料不充分的熔化

* 表明落在本发明范围以外

表 4

		22	23*	24*	25	26	27	28
Com (mol%)	SiO ₂	39.0	30.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	Al ₂ O ₃	-	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	B ₂ O ₃	30.0	26.0	22.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	Na ₂ O	1.0	2.0	4.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	K ₂ O	4.5	1.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5
	Li ₂ O	2.0	4.5	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	BaO	7.0	3.0	20.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	SrO	-	-	-	-	-	-	-
	ZnO	9.0	30.0	11.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	MoO ₃	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Fe ₂ O ₃	-	-	0.5	-	-	-	-
	WO ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Ni ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CaO	4.5	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0
	ZrO ₂	-	-	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	TiO ₂	-	1.0	-	-	-	-	-
	HfO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	3.0	-	-	-	-	-	-
	Sb ₂ O ₃	-	-	-	0.5	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	0.5	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	0.5	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.5
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.60	0.13	0.27	0.60	0.60	0.60	0.60
	Li/(Na+Li+K)	0.27	0.60	0.13	0.27	0.27	0.27	0.27
	ZnO+BaO+SrO	16.0	33.0	31.0	23.0	23.0	23.0	23.0
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	7.5	1.5	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		7.6	6.0	8.7	7.9	7.9	7.9	7.9
软化温度 (°C)		585	530	560	560	550	565	565
500°C 时绝缘电阻 (MΩ)		400	350	1000	900	900	1000	800
外观		0	D	A	00	00	00	00
釉料层的厚度 (μm)		65	50	30	40	20	20	50

Com.: 组成成分, A: 龟裂, D: 不透明

* 表明落在本发明范围之外

表 5

Com		29	30	31	32*	33*	34	35
(mol%)	SiO ₂	35.0	35.0	35.0	36.0	36.0	36.0	28.0
	Al ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	B ₂ O ₃	27.0	27.0	27.0	28.0	27.0	28.0	33.5
	Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	4.5	4.5	—	2.0
	K ₂ O	4.5	4.5	4.5	2.0	2.0	—	4.5
	Li ₂ O	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	7.5	10
	BaO	13.0	13.0	13.0	4.5	4.5	4.5	10.0
	SrO	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	10.0	10.0	10.0	16.0	12.0	16.0	16.0
	MoO ₃	1.0	1.0	1.0	—	4.0	1.0	1.0
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	2.0	0.5	—
	WO ₃	—	—	—	—	—	—	—
	Ni ₃ O ₄	—	—	—	—	—	—	—
	Co ₃ O ₄	—	—	—	—	—	—	—
	MnO ₂	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	—	1.0
	ZrO ₂	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	—	1.0
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
	HfO ₂	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	3.5	—
	Sb ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—	1.0	—
	Bi ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
	SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—
	P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
	CuO	0.5	—	—	—	—	—	—
	CeO ₂	—	0.5	—	—	—	—	—
	Cr ₂ O ₃	—	—	0.5	—	—	—	—
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.60	0.60	0.60	0.27	0.27	0.00	0.60
	Li/(Na+Li+K)	0.27	0.27	0.27	0.13	0.13	1.0	0.13
	ZnO+BaO+SrO	23.0	23.0	23.0	20.5	16.5	20.5	26.0
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	5.5	3.0
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		7.9	7.9	7.9	7.2	7.2	6.4	7.5
软化温度 (℃)		565	535	565	570	580	540	550
500℃ 时绝缘电阻 (MΩ)		800	800	800	800	800	50	600
外观		00	00	00	E*	D*	00	00
釉料层的厚度 (μm)		40	20	10	30	30	80	40

Com.: 组成成分, D*: 不透明, E*: 起气泡

* 表明落在本发明范围以外

表 6

Com		36*	37	38*	39*	40	41	42*
(mol%)	SiO ₂	20.0	40.0	48.0	38.0	38.0	38.0	30.0
	Al ₂ O ₃	4.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0
	B ₂ O ₃	38.0	28.0	25.0	18.0	22.0	22.0	41.0
	Na ₂ O	4.5	1.0	5.5	4.5	1.0	1.0	2.0
	K ₂ O	2.0	5.0	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5
	Li ₂ O	1.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0
	BaO	5.5	4.5	4.5	7.5	6.5	6.5	4.5
	SrO	-	-	-	-	-	-	-
	ZnO	16.0	15.0	10.0	16.0	16.0	16.0	12.0
	MoO ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	WO ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Ni ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CaO	4.0	-	-	4.0	4.0	4.0	2.0
	ZrO ₂	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0
	TiO ₂	2.0	0.5	-	2.0	2.0	2.0	-
	HfO ₂	-	-	-	-	-	1.0	-
	MgO	-	-	-	3.0	-	-	-
	Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	全部	100	100	100	100	100	100	100
	K/(Na+Li+K)	0.27	0.56	0.32	0.27	0.60	0.60	0.60
	Li/(Na+Li+K)	0.13	0.33	0.11	0.13	0.27	0.27	0.13
	ZnO+BaO+SrO	21.5	19.5	14.5	23.5	22.5	22.5	16.5
	Al ₂ O ₃ +CaO+MgO	8.0	1.0	1.0	9.0	6.0	6.0	3.0
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶)		7.7	6.9	6.5	7.7	7.5	7.5	6.5
软化温度 (°C)		520	610	640	620	590	590	510
500°C 时绝缘电阻 (MΩ)		500	650	600	800	850	850	800
外观		F	00	B	B	00	00	G
釉料层的厚度 (μm)		30	30	20	40	40	10	50

Com.: 组成成分, B: 釉料不充分熔化, F: 出现龟裂, G: 保持气泡

* 表明落在本发明范围之外

根据结果, 根据本发明的釉料组成成分, 虽然基本上不包含铅, 釉料可以

在相对低的温度下被烘烤，可以保证足够的绝缘性能，烘烤后釉料层的表面的外观是可以接受的。

所有要求外国优先权的外国专利申请都被结合作为参考。

图 2

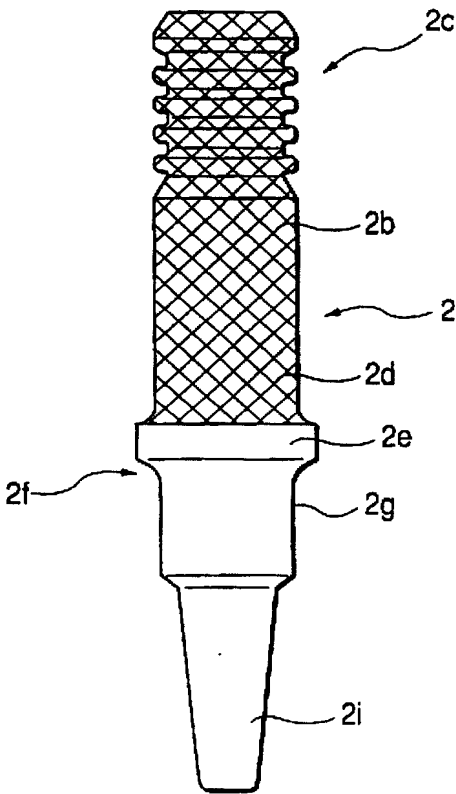


图 3A

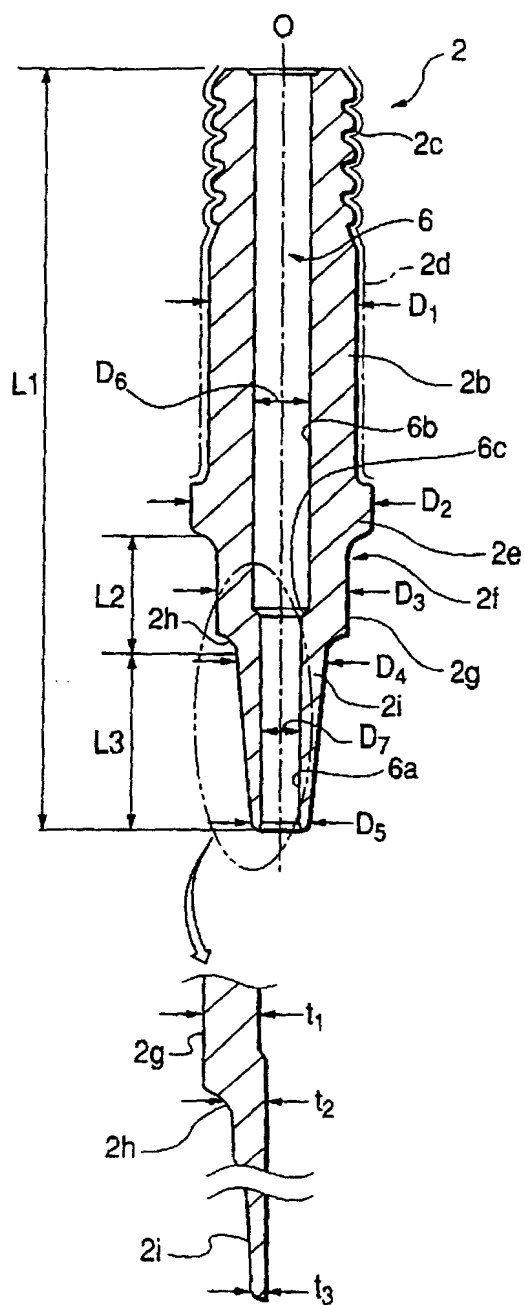


图 3B

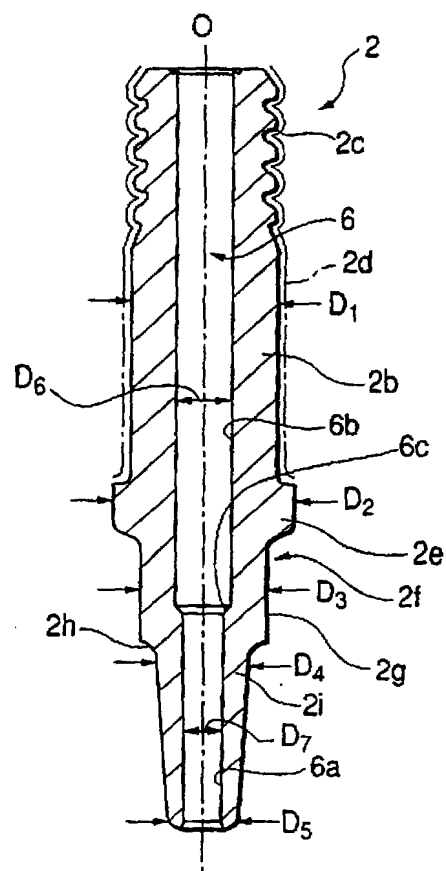


图 4

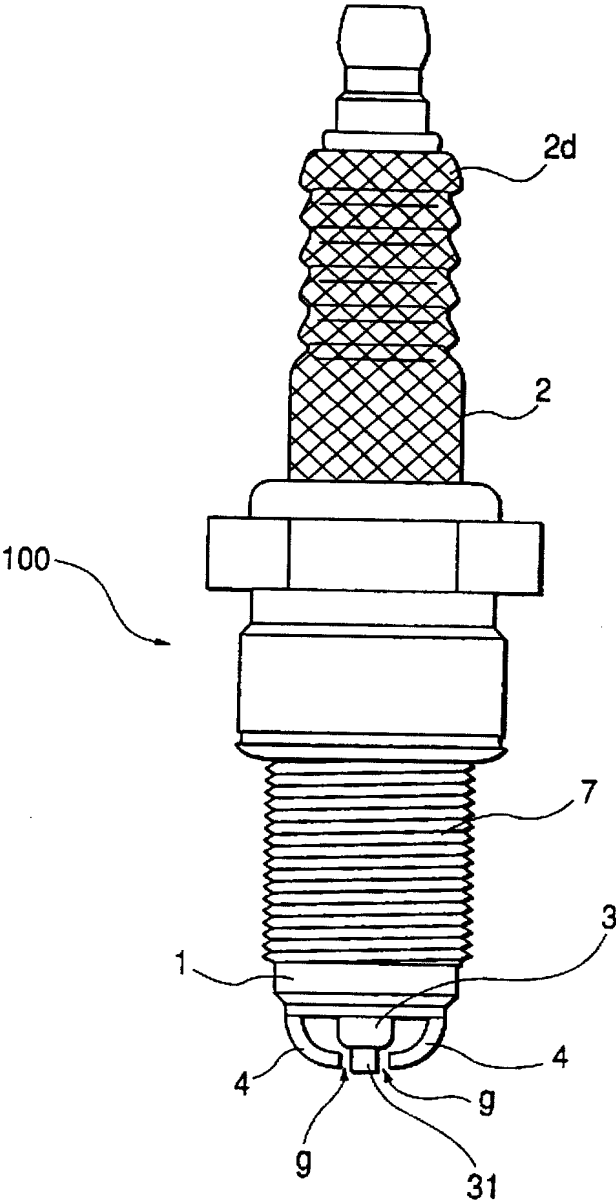
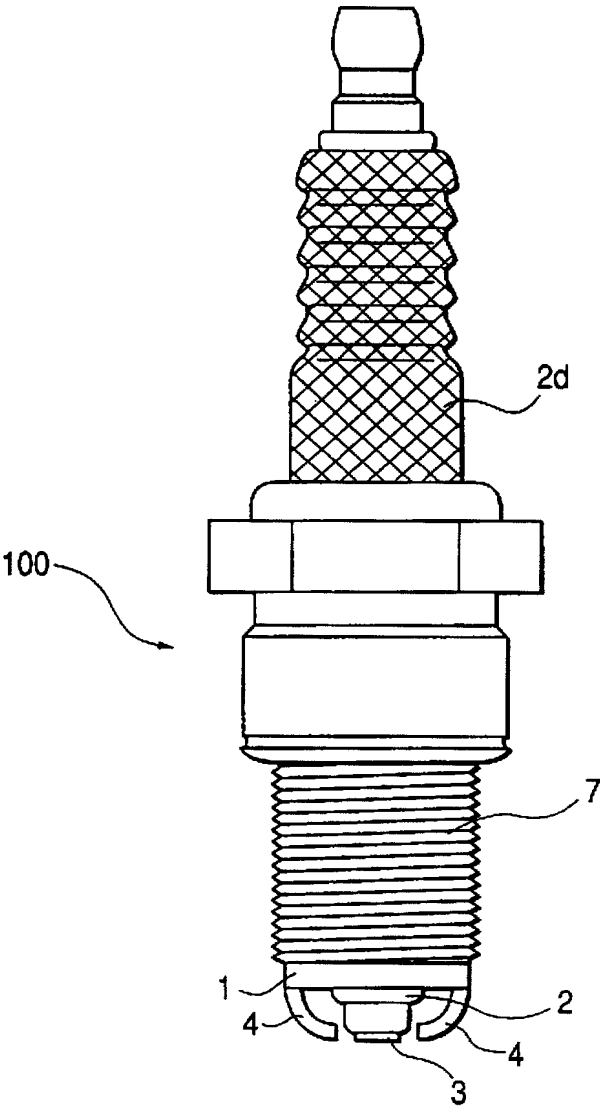
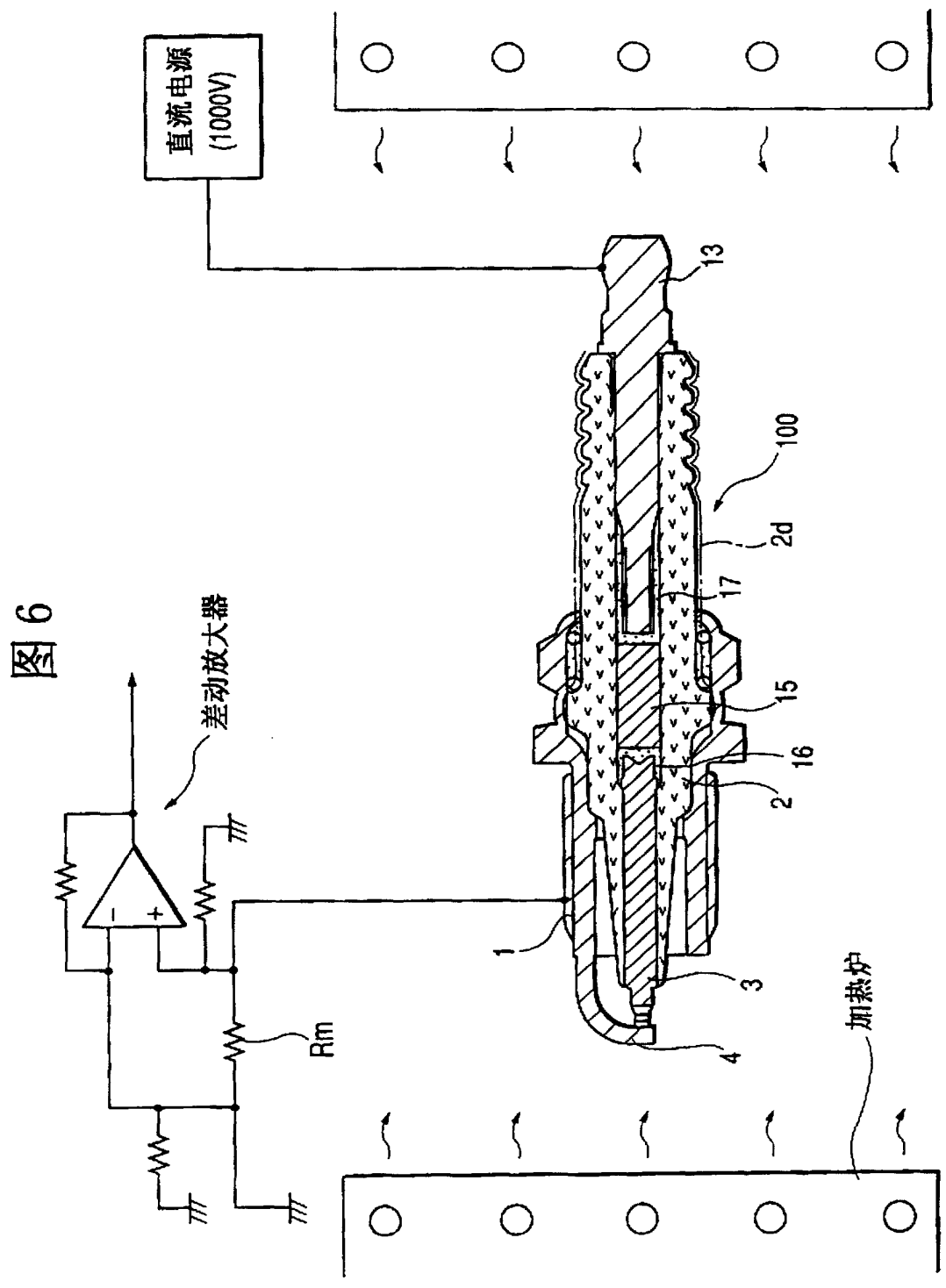


图 5





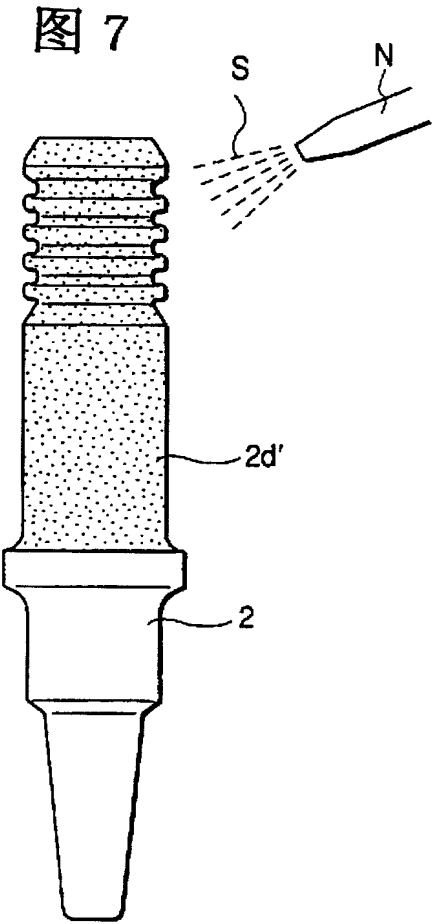


图 8A

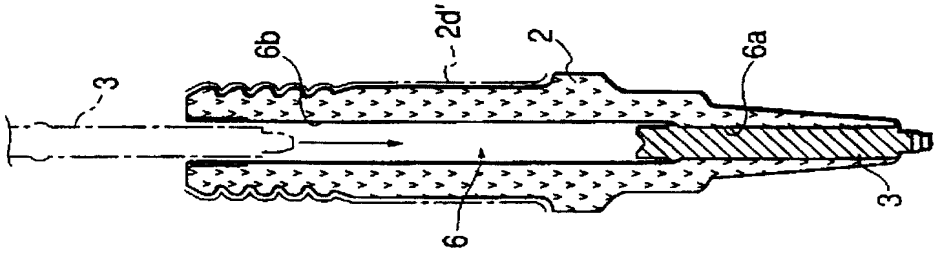


图 8B

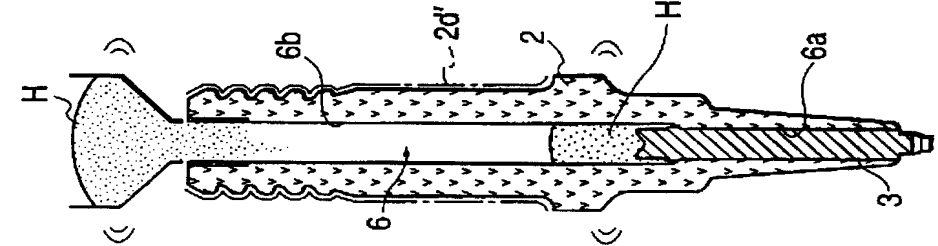


图 8C

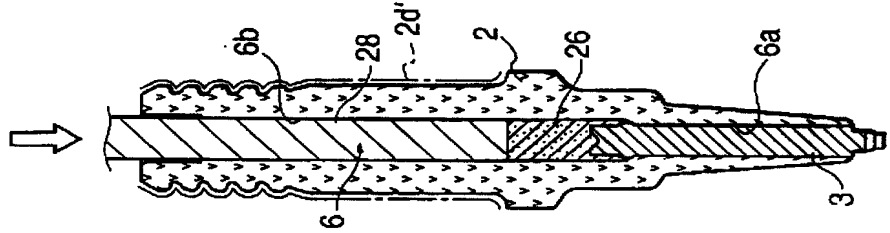


图 8D

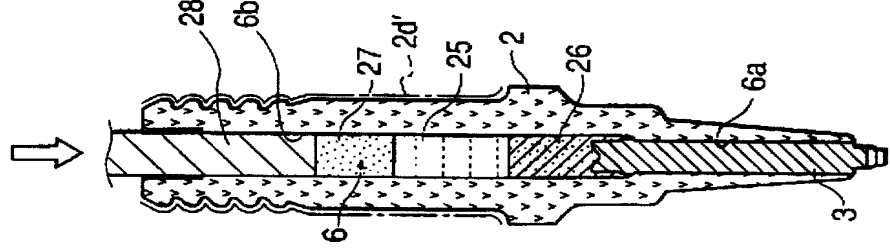


图 9A

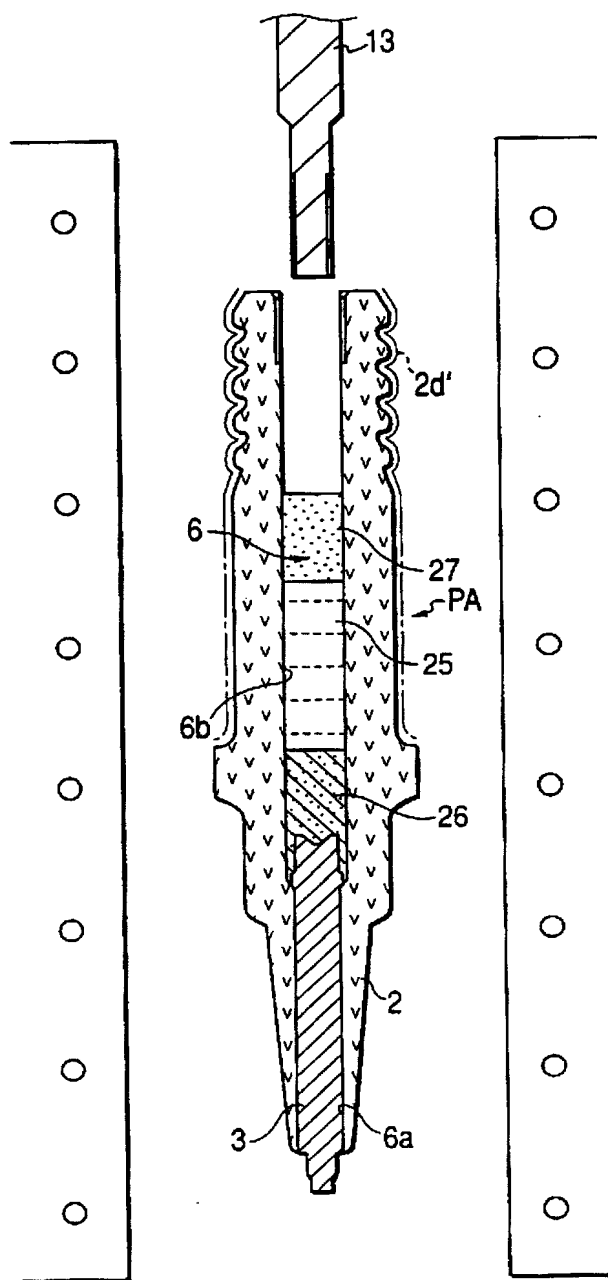


图 9B

