



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 30 602 T2** 2008.06.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 160 942 B1**

(51) Int Cl.⁸: **H01T 13/38** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 30 602.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 304 771.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **31.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.06.2008**

(30) Unionspriorität:

2000163846 **31.05.2000** **JP**

2001099528 **30.03.2001** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(72) Erfinder:

**Nishikawa, Kenichi, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aich
467, JP; Kouge, Yoshihide, Mizuho-ku,
Nagoya-shi, Aich 467, JP; Sugimoto, Makoto,
Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aich 467, JP**

(74) Vertreter:

Zimmermann & Partner, 80331 München

(54) Bezeichnung: **Zündkerze**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zündkerze.

2. Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Eine Zündkerze, die zum Zünden eines zum Beispiel in einem Auto eingebauten Motors benutzt wird, umfasst normalerweise einen Metallmantel, an dem eine Masseelektrode befestigt ist, einen Isolator aus Aluminiumoxid-Keramik und eine in dem Isolator angeordnete Mittelelektrode. Der Isolator ragt in axialer Richtung aus der rückwärtigen Öffnung des Metallmantels heraus. Ein abschließendes Metallstück (Anschluss) ist in den herausragenden Teil des Isolators eingesetzt und über eine durch Abdichten mit Glas gebildete, leitende Glasdichtschicht oder einen Widerstand mit der Mittelelektrode verbunden. An das abschließende Metallstück wird eine Hochspannung angelegt, um einen Funkenüberschlag zwischen der Masseelektrode und der Mittelelektrode zu bewirken.

[0003] Bei bestimmten Bedingungskombinationen, zum Beispiel bei erhöhter Zündkerzentemperatur und höherer Umgebungsfeuchtigkeit, kann es passieren, dass das Anlegen einer Hochspannung nicht zum Funkenüberschlag führt, sondern dass es stattdessen zwischen dem abschließenden Metallstück und dem Metallmantel zu einer Entladung, einem so genannten Flashover, kommt, der sich um den herausragenden Isolator ausbreitet. Insbesondere zur Vermeidung von Flashover oder Überschlägen weisen die meisten allgemein verwendeten Zündkerzen auf der Oberfläche des Isolators eine Glasurschicht auf. Die Glasurschicht dient auch zum Glätten der Isolatoroberfläche und somit zur Vermeidung von Verunreinigungen sowie zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit oder der mechanischen Festigkeit des Isolators.

[0004] Bei dem Aluminiumoxid-Isolator für Zündkerzen wird bislang üblicherweise eine Glasur aus Bleisilikatglas verwendet, wobei das Silikatglas zur Senkung des Erweichungspunkts mit einem relativ hohen Anteil an PbO gemischt ist. In den letzten Jahren sind jedoch angesichts der allgemein wachsenden Sorge um die Erhaltung der Umwelt Pb-haltige Glasuren weniger nachgefragt. In der Automobilindustrie, wo Zündkerzen einen enormen Absatzmarkt haben, wurde zum Beispiel untersucht, wie man angesichts der schädlichen Einflüsse von gebrauchten Zündkerzen auf die Umwelt die Herstellung von Pb-haltigen Glasuren in Zukunft vermeiden kann.

[0005] Als Ersatz für die herkömmlichen Pb-haltigen Glasuren wurden Glasuren auf der Grundlage von bleifreiem Borsilikatglas oder Alkali-Borsilikatglas untersucht, aber diese weisen jedoch unvermeidliche Nachteile wie einen hohen Glasübergang oder einen unzureichenden Isolationswiderstand auf. Zur Lösung dieses Problems wird in JP-A-11-43351 eine bleifreie Glasurzusammensetzung vorgeschlagen, die zur Verbesserung der Glasstabilität ohne gleichzeitige Erhöhung der Viskosität einen entsprechend eingestellten Zn-Bestandteil aufweist, und in JP-A-11-106234, das als das Patent nach dem neuesten Stand der Technik gilt, wird eine Zusammensetzung einer bleifreien Glasur beschrieben, die aufgrund der Wirkungen einer gemeinsamen Zugabe von Alkali-Bestandteilen zur Verbesserung des Isolationswiderstands führt.

[0006] Da die mit den erwähnten Glasuren versehenen Zündkerzen in Motoren eingeschraubt werden, sind die Glasuren im Übrigen einem höheren Temperaturanstieg ausgesetzt als sonst übliche Isolationsporzellane. Darüber hinaus ist in den letzten Jahren im Zuge der Leistungssteigerung der Motoren ein Anstieg der an die Zündkerzen angelegten Spannung zu verzeichnen. Aus den genannten Gründen musste die Glasur für diesen Anwendungsbereich ein den schwierigeren Einsatzbedingungen angepasstes Isolationsvermögen aufweisen. Die in JP-A-11-106234 beschriebene Glasurzusammensetzung ist jedoch in Bezug auf ihr Isolationsvermögen bei hohen Temperaturen nicht in allen Fällen zufriedenstellend, und zwar insbesondere was die untersuchten Eigenschaften (z. B. Anti-Flashover-Eigenschaften) einer auf dem Isolator einer Zündkerze ausgebildeten Glasurschicht betrifft.

[0007] JP-A-11-106234 bezieht sich zwar auf die Erhöhung des Isolationswiderstands aufgrund der Wirkungen einer gemeinsamen Zugabe von Alkali-Bestandteilen bei der Herstellung der Si oder B als Glas-Grundstruktur enthaltenden Glasur, aber eine hinreichende Beachtung einer Aufhebung des differentiellen thermischen Expansionskoeffizienten in Bezug auf Aluminiumoxid-Keramik als Werkstoff für den Isolator konnte jedoch kaum festgestellt werden, und der Grad der Erhöhung des Isolationswiderstands ist nicht immer zufrieden-

denstellend.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Ein erstes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer Zündkerze mit einer Glasurschicht, die einen geringeren Pb-Gehalt aufweist, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gebrannt werden kann, ausgezeichnete Isolationseigenschaften zeigt und sich problemlos mit einer glatten gebrannten Oberfläche herstellen lässt.

[0009] Ein zweites Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer Zündkerze, bei der der differenzielle thermische Expansionskoeffizient in Bezug auf die Aluminiumoxid-Keramik als Werkstoff für den Isolator durch Einstellen eines Alkalimetall-Bestandteils in der Glasur geringer ist, wodurch die Neigung zur Bildung von Rissen oder Haarrissen in der Glasurschicht verringert und der Isolationswiderstand weiter erhöht wird.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] [Fig. 1](#) zeigt eine vollständige Vorder- und Querschnittsansicht der Zündkerze nach der Erfindung.

[0011] [Fig. 2](#) zeigt den Isolator mit der Glasurschicht in einer Außenansicht von vorn.

[0012] [Fig. 3A](#) und [Fig. 3B](#) zeigen vertikale Schnittansichten einiger Beispiele des Isolators.

[0013] [Fig. 4](#) zeigt eine vollständige Vorderansicht eines weiteren Beispiels der Zündkerze nach der Erfindung.

[0014] [Fig. 5](#) zeigt eine vollständige Vordersicht noch eines Beispiels der Zündkerze nach der Erfindung.

[0015] [Fig. 6](#) zeigt eine erläuternde Ansicht, die das Messverfahren für den Isolationswiderstandswert der Zündkerze verdeutlicht.

[0016] [Fig. 7](#) zeigt eine erläuternde Ansicht des Aufbringens der Glasurschlickerschicht.

[0017] [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8D](#) zeigen erläuternde Ansichten des Abdichtens mit Glas.

[0018] [Fig. 9A](#) und [Fig. 9B](#) zeigen erläuternde Ansichten als Fortsetzung von [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8D](#).

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Die Zündkerze nach der Erfindung umfasst einen zwischen einer Mittelelektrode und dem Metallmantel angeordneten Aluminiumoxid-Keramik-Isolator, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Isolators mit einer Oxide enthaltenden Glasurschicht bedeckt ist.

[0020] Eine erste Zusammensetzung der Glasurschicht nach Anspruch 1 ist dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 Mol-% oder weniger eines Pb-Bestandteils bezogen auf PbO, 25 bis 45 Mol-% eines Si-Bestandteils bezogen auf SiO₂, 20 bis 40 Mol-% eines B-Bestandteils bezogen auf B₂O₃, 5 bis 25 Mol-% eines Zn-Bestandteils bezogen auf ZnO, 0,5 bis 15 Mol-% eines Ba- und/oder Sr-Bestandteils bezogen auf BaO oder SrO, insgesamt 5 bis 10 Mol-% von mindestens einem Alkalimetall-Bestandteil von Na, K und Li bezogen auf Na₂O, K₂O beziehungsweise Li₂O, wobei K erforderlich ist, und ferner insgesamt 0,5 bis 5 Mol-% von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn bezogen auf MoO₃, WO₃, Ni₃O₄, Co₃O₄, Fe₂O₃ beziehungsweise MnO₂ umfasst.

[0021] Die nachstehende Beschreibung bezieht sich auf die Wirkungen der ersten Zusammensetzung für die Zündkerze nach der Erfindung.

Untersuchungen und Wirkung A

[0022] Um dem Umweltschutz gerecht zu werden, ist eine unabdingbare Voraussetzung darin zu sehen, dass die verwendete Glasur 1,0 Mol-% oder weniger des Pb-Bestandteils bezogen auf PbO enthält (nachstehend wird die Glasur mit dem auf diesen Wert verringerten Pb-Bestandteil als „bleifreie Glasur“ bezeichnet). Liegt der Pb-Bestandteil in der Glasur in Form eines Ions mit niedrigerer Valenz vor (zum Beispiel Pb²⁺), wird es

durch eine Corona-Entladung zu einem Ion mit höherer Valenz (zum Beispiel Pb^{3+}) oxidiert. Wenn dies geschieht, werden die Isolationseigenschaften der Glasurschicht verringert, was die Anti-Flashover-Eigenschaften wahrscheinlich beschädigt. Auch vor diesem Hintergrund ist der begrenzte Pb-Gehalt vorteilhaft. Der Pb-Gehalt beträgt vorzugsweise 0,1 Mol-% oder weniger. Am besten enthält die Glasur im Wesentlichen kein Pb (bis auf unvermeidliche Spuren von Blei, die in den Ausgangsstoffen der Glasur enthalten sind).

Wirkung B

[0023] Neben dem verringerten Pb-Gehalt weist die Glasur nach der Erfindung zur Gewährleistung der Isolationseigenschaften, Optimierung der Brenntemperatur der Glasur und Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der gebrannten Glasurfläche eine speziell entwickelte Zusammensetzung auf. In herkömmlichen Glasuren spielte der Pb-Bestandteil bislang eine wichtige Rolle bei der Einstellung des Erweichungspunkts (in der Praxis bedeutet dies eine leichte Senkung des Erweichungspunkts der Glasur, um die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur sicherzustellen), während in der bleifreien Glasur ein B-Bestandteil (B_2O_3) und der Alkalimetall-Bestandteil großen Einfluss auf die Einstellung des Erweichungspunkts haben. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben festgestellt, dass es einen bestimmten Bereich des B-Bestandteils im Verhältnis zum Gehalt des Si-Bestandteils gibt, der eine Verbesserung der gebrannten Glasuroberfläche bewirken kann, und dass es auf der Grundlage dieses Gehaltsbereichs bei Zugabe von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn möglich ist, eine solche Zündkerze mit einer Glasurschicht bereitzustellen, die die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur sicherstellt, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gebrannt werden kann, ausgezeichnete Isolationseigenschaften aufweist und sich problemlos mit einer glatten Oberfläche herstellen lässt und die somit die vorliegende Erfindung ermöglicht. Damit ist das erste Problem gelöst.

Wirkung C

[0024] Bei herkömmlichen Glasuren spielt der Pb-Bestandteil im Hinblick auf die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur eine wichtige Rolle, bei der bleifreien Glasur nach der Erfindung, die zwar den Alkalimetall-Bestandteil enthält, der die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur sicherstellt, lässt sich jedoch der hohe Isolationswiderstand wie erwähnt durch Festlegen des Gehaltsbereichs des Si-Bestandteils erzielen. Das bedeutet, dass der Alkalimetall-Bestandteil in der Glasur den Erweichungspunkt der Glasur senkt und ihre Fließfähigkeit während des Brennens sicherstellt. Liegt der Alkalimetall-Bestandteil in dem vorstehend genannten Gehaltsbereich, zeigt sich, dass die entstehende Glasurschicht seltener Nadelloch oder Falten bildet.

[0025] Liegt der Gehalt des Alkalimetall-Bestandteils unterhalb des vorstehend genannten Bereichs, wird die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur wahrscheinlich verringert. Wird jedoch der vorstehend erwähnte Gesamtgehalt des Alkalimetall-Bestandteils eingestellt, ist davon auszugehen, dass eine Glasurschicht bereitgestellt werden kann, die eine gleichmäßige Dicke aufweist und bei der es seltener zur Bildung von Falten oder Nadellöchern durch Luftblasen in der Glasurschicht kommt.

Wirkung D

[0026] Darüber hinaus ist die erste Zusammensetzung nach der Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen K als Alkalimetall-Bestandteil aufweist. Es ist möglich, neben dem Sicherstellen der Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur und der dadurch erzielten besseren Glätte der gebildeten Glasurschicht gleichzeitig das Isolationsvermögen erheblich zu erhöhen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der K-Bestandteil aufgrund seines höheren Atomgewichts gegenüber den anderen Alkalimetall-Bestandteilen von Na und Li trotz des gleichen Molgehalts und derselben Kationenanzahl ein größeres Gewichtsverhältnis besitzt. Um diese Wirkung noch zu verstärken, empfiehlt es sich, unter den Alkalimetall-Bestandteilen in der Glasurschicht K als Bestandteil mit dem höchsten Gehalt festzulegen.

[0027] Eine zweite Zusammensetzung für die Zündkerze nach der Erfindung ist nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Glasurschicht umfasst: 1 Mol-% oder weniger des Pb-Bestandteils bezogen auf PbO , 25 bis 45 Mol-% des Si-Bestandteils bezogen auf SiO_2 , 20 bis 40 Mol-% des B-Bestandteils bezogen auf B_2O_3 , 5 bis 25 Mol-% des Zn-Bestandteils bezogen auf ZnO , 0,5 bis 15 Mol-% des Ba- und/oder Sr-Bestandteils bezogen auf BaO oder SrO , insgesamt 5 bis 10 Mol-% von mindestens einem Alkalimetall-Bestandteil von Na, K und Li bezogen auf Na_2O , K_2O beziehungsweise Li_2O , insgesamt 0,5 bis 5 Mol-% von mindestens einem von Ti, Zr und Hf bezogen auf TiO_2 , ZrO_2 beziehungsweise HfO_2 , und insgesamt 0,5 bis 5 Mol-% von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn bezogen auf MoO_3 , WO_3 ,

Ni_3O_4 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 beziehungsweise MnO_2 .

[0028] Die zweite Struktur ist die gleiche wie die erste bei anderen Glasurzusammensetzungen mit Ausnahme der Tatsache, dass die Glasurschicht den Alkalimetall-Bestandteil K nicht unbedingt als wesentlichen Bestandteil aufweist und dass mindestens ein Bestandteil von Ti, Zr und Hf in dem vorstehend genannten Gehaltsbereich enthalten ist. Daher werden die Wirkungen A bis C gleichermaßen erzielt. Andererseits können sich bei einem Gehalt von mindestens einem Bestandteil von Ti, Zr und Hf die im Folgenden beschriebenen neuen Wirkungen zeigen.

Wirkung E

[0029] Durch Zugabe von Ti, Zr oder Hf wird die Wasserbeständigkeit erhöht. Was die Zr- oder Hf-Bestandteile angeht, so ist die verbesserte Wirkung auf die Wasserbeständigkeit der Glasurschicht auffälliger. Im Übrigen bedeutet eine gute Wasserbeständigkeit in diesem Zusammenhang, dass es, wenn zum Beispiel ein pulverartiger Ausgangsstoff der Glasur mit einem Lösungsmittel wie Wasser gemischt und über längere Zeit als Glasurschlicker stehen gelassen wird, seltener dazu kommt, dass die Viskosität des Glasurschlickers aufgrund der Elution des Bestandteils zunimmt. Daher lässt sich beim Beschichten des Isolators mit dem Glasurschlicker die Schichtdicke leicht optimieren, so dass eine mögliche Ungleichmäßigkeit der Schichtdicke verringert wird. Auf diese Weise lassen sich besagte Optimierung und Reduzierung wirksam erreichen. Liegt die Zugabemenge dieser Bestandteile unter 0,5 Mol-%, hält die Optimierungswirkung nur kurz an, was aufgrund einer Erhöhung der Filmdicke vermutlich zu einer Senkung des Isolationswiderstands der Glasurschicht führt.

[0030] Für die Glasurschicht kann eine Zusammensetzung gewählt werden, die einer Kombination aus der vorstehenden ersten und zweiten Zusammensetzung entspricht. Auf diese Weise können die Wirkungen A bis E gleichzeitig erzielt werden.

[0031] Eine dritte Zusammensetzung für die Zündkerze nach der Erfindung ist nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Glasurschicht 1 Mol-% oder weniger des Pb-Bestandteils bezogen auf PbO, mindestens einen von Si- und B-Bestandteilen als Glas-Grundstruktur und drei Bestandteile von Li, Na und K als Alkalimetall-Bestandteile umfasst sowie eine Zusammensetzung aufweist, die folgende Beziehung erfüllt:



wobei NLi_2O ein Gesamtmolgehalt des Li-Bestandteils bezogen auf Li_2O , NNa_2O ein Molgehalt des Na-Bestandteils bezogen auf Na_2O und NK_2O ein Molgehalt des K-Bestandteils bezogen auf K_2O ist.

[0032] Die Glasurschicht der Zündkerze mit dieser Zusammensetzung ist insofern dieselbe wie bei der ersten und zweiten Zusammensetzung, als der Pb-Bestandteil 1 Mol-% oder weniger bezogen auf PbO beträgt. Demnach kann die Wirkung A erzielt werden. Obwohl mindestens einer der Si- und B-Bestandteile enthalten ist, werden die Gehaltsanteile der drei Bestandteile von Li, Na und K entsprechend eingestellt, um die vorstehend erwähnte Beziehung derart zu erfüllen, dass eine neue Wirkung wie folgt erzielt werden kann.

Wirkung F

[0033] Der Alkalimetall-Bestandteil weist eine hohe Eigenionenleitfähigkeit auf, wodurch die Isolationseigenschaften in einer glasartigen Glasurschicht gemindert werden. Andererseits bilden die Si- oder B-Bestandteile die Glas-Grundstruktur, und wenn ihr Gehalt entsprechend festgelegt ist, sind die Abmessungen dieses Materialgitters derart beschaffen, dass die Ionenleitfähigkeit des Alkalimetalls blockiert wird, so dass die vorteilhaften Isolationseigenschaften sichergestellt werden können. Da die Si- oder B-Bestandteile problemlos die Grundstruktur bilden können, führen sie beim Brennen der Glasur zu einer Verringerung der Fließfähigkeit, aber wenn die Glasur den Alkalimetall-Bestandteil in dem vorstehend genannten Gehaltsbereich enthält, wird die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur erhöht, indem der Schmelzpunkt aufgrund einer eutektischen Reaktion und der Vermeidung der Bildung komplexer Anionen durch die Wechselwirkung von S- und O-Ionen gesenkt wird.

[0034] Bei der vorliegenden Zusammensetzung zeigt der K-Bestandteil, da er, wie erwähnt, ein höheres Atomgewicht aufweist als Na und Li, bei Einstellung des Gesamtgehalts der Alkalimetall-Bestandteile auf denselben Mol-%-Wert keine Verbesserung der Fließfähigkeit, wie dies bei den Na- und Li-Bestandteilen der Fall ist, weist jedoch im Vergleich zu Na und Li (insbesondere Li), weil die Ionenmobilität in der glasartigen Glasurschicht vergleichsweise gering ist, die Eigenschaft auf, dass er die Isolationseigenschaften der Glasurschicht

auch bei einer Erhöhung des Gehaltsanteils kaum beeinträchtigt. Andererseits zeigt der Li-Bestandteil, weil sein Atomgewicht geringer ist, eine stärkere Verbesserung der Fließfähigkeit als der K-Bestandteil, aufgrund der hohen Ionenmobilität führt jedoch eine zu hohe Zugabemenge zur Verschlechterung der Isolationseigenschaften der Glasurschicht. Anders als der K-Bestandteil verringert der Li-Bestandteil jedoch den thermischen Expansionskoeffizienten.

[0035] Daher lässt sich die Isolationseigenschaft der Glasurschicht dadurch wirksam bewahren, dass der K-Bestandteil den größten Anteil ausmacht, und die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur kann sichergestellt werden, indem der Li-Bestandteil in einer Menge ähnlich der des K-Bestandteils zugemischt wird, und gleichzeitig ist es möglich, den Anstieg des thermischen Expansionskoeffizienten der Glasurschicht durch Zugabe des K-Bestandteils derart zu unterdrücken, dass eine Übereinstimmung mit dem thermischen Expansionskoeffizienten eines Aluminiumoxids des Substrats erzielt wird. Der Neigung zur Minderung der Isolationseigenschaft durch Zugabe des Li-Bestandteils lässt sich wirksam durch die (weiter unten beschriebene) gemeinsame Zugabe der drei Bestandteile entgegenwirken, wobei der Na-Bestandteil geringer ist als K und Li. Daraus ergibt sich eine ideale Zusammensetzung der Glasur, die gute Isolationseigenschaften, eine gute Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur und nur einen geringen Unterschied des thermischen Expansionskoeffizienten zu dem von Aluminiumoxid als der den Isolator bildenden Keramik zeigt. Damit ist auch das zweite Problem der Erfindung gelöst.

[0036] Die nach der dritten Zusammensetzung hergestellte Glasurschicht kann eine Zusammensetzung entsprechend der Glasurzusammensetzung der vorstehenden ersten und/oder zweiten Glasur aufweisen.

[0037] Nachstehend wird die entscheidende Bedeutung des Gehaltsbereichs der jeweiligen Glasurschicht in den vorstehend genannten Zusammensetzungen für die Zündkerze erläutert. Liegt der Gesamtgehalt von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn bezogen auf die jeweiligen Oxide (nachstehend als „die Fließfähigkeit verbessernder Übergangsmetall-Bestandteil“ bezeichnet) unter 0,5 Mol-% wird wahrscheinlich nicht in allen Fällen eine Verbesserung der Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur zur leichteren Herstellung einer glatten Oberfläche erreicht. Andererseits ist es bei einem Gesamtgehalt von über 5 Mol-% wahrscheinlich, dass sich die Glasur aufgrund der zu großen Erhöhung ihres Erweichungspunkts nur schwer oder gar nicht brennen lässt.

[0038] Wenn der Gehalt des die Fließfähigkeit verbessernden Übergangsmetall-Bestandteils zu hoch ist, kann das Problem auftreten, dass sich die Glasurschicht unbeabsichtigt verfärbt. Zum Beispiel werden zur Angabe des Herstellers oder für sonstige Angaben visuelle Informationen wie Buchstaben, Bilder oder Produktnummern mit farbigen Glasuren außen auf die Isolatoren gedruckt, und wenn die Farben der Glasurschicht zu stark sind, könnte das Lesen der aufgedruckten visuellen Informationen erschwert werden. Ein weiteres realistisches Problem besteht darin, dass eine Änderung der Färbung aufgrund einer Änderung in der Glasurzusammensetzung vom Käufer als „unangemessene Änderung der gewohnten Farben im äußeren Erscheinungsbild“ angesehen wird, so dass die Produkte wegen einer ihnen dadurch entgegengebrachten eher ablehnenden Haltung möglicherweise nicht immer sofort akzeptiert werden.

[0039] Der Isolator, der das Substrat für die Glasurschicht bildet, besteht aus weißer Aluminiumoxid-Keramik, und um eine Verfärbung zu verhindern oder zu hemmen, ist es wünschenswert, dass die Färbung im äußeren Erscheinungsbild der auf dem Isolator gebildeten Glasurschicht zum Beispiel auf eine Farbsättigung, Chroma Cs, von 0 bis 6 und eine Farbhelligkeit Vs von 7,5 bis 10 eingestellt und der Gehalt des oben genannten Übergangsmetall-Bestandteils angepasst wird. Liegt die Farbsättigung (Chroma) über 6, hebt sich die graue oder schwarze Färbung eindeutig ab. In beiden Fällen ergibt sich das Problem, dass sich der Eindruck einer „scheinbaren Färbung“ nicht leugnen lässt. Die Farbsättigung, Chroma Cs, beträgt vorzugsweise 8 bis 10, besser noch 9 bis 10. In der vorliegenden Spezifikation wird für die Messung der Helligkeit Vs und der Sättigung (Chroma) Cs das in JIS-Z8721 „A Measuring Method of Colors“ im Abschnitt „4. Spectral Colorimetry“, Unterpunkt „4.3 A Measuring Method of Reflected Objects“, beschriebene Verfahren angewendet. Bei diesem einfachen Verfahren können die Farbhelligkeit und Farbsättigung durch visuellen Vergleich mit Standard-Farbtafeln nach JIS-Z8721 bestimmt werden.

[0040] Die Verbesserung der Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur wird besonders deutlich bei Verwendung von W neben Mo und Fe. Zum Beispiel können Mo, Fe oder W alle wesentlichen Übergangsmetall-Bestandteile ausmachen. Zur weiteren Verbesserung der Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur hat Mo vorzugsweise einen Molgehalt von 50 Mol-% oder mehr bezogen auf die wesentlichen Übergangsmetalle.

[0041] Des Weiteren beträgt der Gesamtgehalt der Alkalimetall-Bestandteile vorzugsweise 5 bis 10 Mol-%

Liegt er unter 5 Mol-% steigt der Erweichungspunkt der Glasur, wodurch das Brennen der Glasur unmöglich werden könnte. Beträgt er mehr als 10 Mol-% nimmt das Isolationsvermögen wahrscheinlich ab, und die Anti-Flashover-Eigenschaften dürften beeinträchtigt werden. Der Gehalt der Alkalimetall-Bestandteile liegt vorzugsweise zwischen 5 und 8 Mol-%. Die Alkalimetall-Bestandteile haben unabhängig von ihrer Art bei gleichzeitiger Zugabe von mindestens zwei Bestandteilen von Na, K und Li zur Folge, dass eine Verringerung der Isolationseigenschaften der Glasurschicht wirksamer gehemmt wird. Daher kann der Gehalt der Alkalimetall-Bestandteile erhöht werden, ohne die Isolationseigenschaften zu beeinträchtigen, und somit ist es möglich, die beiden Ziele, das Sicherstellen der Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur und das Gewährleisten der Anti-Flashover-Eigenschaften (die so genannte Wirkung der gemeinsamen Alkali-Zugabe), gleichzeitig zu erreichen.

[0042] Bei den Alkali-Bestandteilen von Na, K und Li ist es wünschenswert, den Gehalt des K-Bestandteils bezogen auf das Oxid so einzustellen, dass die Beziehung $0,4 \leq K/(Na + K + Li) \leq 0,8$ erfüllt ist. Dadurch wird die Wirkung im Hinblick auf eine Verbesserung der Isolationseigenschaften noch verstärkt. Liegt der Wert von $K/(Na + K + Li)$ unter 0,4, ist diese Wirkung wahrscheinlich unzureichend.

[0043] Andererseits sollte der Wert von $K/(Na + K + Li)$ höchstens 0,8 betragen, damit die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur sichergestellt ist, was bedeutet, dass die anderen Alkalimetall-Bestandteile, abgesehen von K, in einem Bereich des Rests von mindestens 0,2 (höchstens 0,6) gemeinsam zugegeben werden. Der Wert von $K/(Na + K + Li)$ wird vorzugsweise auf 0,5 bis 0,7 eingestellt.

[0044] Ferner ist in den Alkalimetall-Bestandteilen, sofern für die gemeinsame Zugabe von Alkali-Bestandteilen durchführbar, vorzugsweise der Li-Bestandteil enthalten, um das Isolationsvermögen zu verbessern und gleichzeitig den thermischen Expansionskoeffizienten der Glasurschicht einzustellen, die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur sicherzustellen und die mechanische Festigkeit zu erhöhen.

[0045] Es ist wünschenswert, den Li-Bestandteil in Mol-% bezogen auf das Oxid so einzustellen, dass die Beziehung $0,2 \leq Li/(Na + K + Li) \leq 0,5$ erfüllt ist.

[0046] Liegt Li unter 0,2, ist der thermische Expansionskoeffizient im Vergleich zu dem des Aluminiumoxid-Substrats zu groß und daher treten leicht Defekte wie Haarrissbildung auf, so dass eine zufriedenstellende Oberflächenbeschaffenheit der gebrannten Glasur möglicherweise nicht sichergestellt werden kann. Liegt Li dagegen über 0,5, ist eine Beeinträchtigung der Isolationseigenschaften wahrscheinlich, weil das Li-Ion im Vergleich zu anderen Alkalimetallionen eine hohe Mobilität aufweist. Daher empfiehlt es sich, die Werte von $Li/(Na + K + Li)$ möglichst auf einen Bereich von 0,3 bis 0,45 einzustellen. Um die Isolationseigenschaften durch die gemeinsame Zugabe der Alkalimetall-Bestandteile noch weiter zu verbessern, können andere Alkalimetall-Bestandteile nach dem dritten Bestandteil wie Na in einem Bereich zugegeben werden, durch den die elektrische Leitfähigkeit nicht durch eine zu hohe gemeinsame Zugabe der Gesamtmenge der Alkalimetall-Bestandteile beeinträchtigt wird. Besonders wünschenswert ist es, wenn alle drei Na-, K- und Li-Bestandteile enthalten sind.

[0047] Beträgt der Molgehalt des Si-Bestandteils weniger als 25 Mol-%, ist es oft schwierig, ausreichende Isolationseigenschaften sicherzustellen. Ein Gehalt von über 45 Mol-% erschwert häufig das Brennen der Glasur. Daher sollte der Si-Gehalt vorzugsweise zwischen 30 und 40 Mol-% liegen.

[0048] Bei einem B-Gehalt von unter 20 Mol-% steigt der Erweichungspunkt der Glasur, wodurch das Brennen der Glasur erschwert wird. Andererseits neigt die Glasur bei einem B-Gehalt von über 40 Mol-% zu Faltenbildung. Je nach dem Gehalt der anderen Bestandteile können auch Nachteile wie ein Entglasen der Glasurschicht, eine Minderung der Isolationseigenschaften oder eine Differenz des thermischen Expansionskoeffizienten zu dem des Substrats eintreten. Daher empfiehlt es sich, den B-Gehalt möglichst auf einen Bereich von 25 bis 35 Mol-% einzustellen.

[0049] Liegt der Zn-Gehalt unter 5 Mol-%, ist der thermische Expansionskoeffizient der Glasurschicht zu groß, und daher treten in der Glasurschicht leicht Defekte wie Haarrissbildung auf. Da der Zn-Bestandteil eine Senkung des Erweichungspunkts der Glasur bewirkt, wird das Brennen der Glasur erschwert, wenn die Zeit zu kurz ist. Bei einem Gehalt von über 25 Mol-% neigt die Glasurschicht aufgrund der Entglasung zu Trübung. Daher empfiehlt es sich, den Zn-Gehalt auf 10 bis 20 Mol-% einzustellen.

[0050] Die Ba- und Sr-Bestandteile tragen zur Verbesserung der Isolationseigenschaften der Glasurschicht bei und bewirken eine Erhöhung ihrer Festigkeit. Liegt der Gesamtgehalt unter 0,5 Mol-%, nimmt das Isolationsvermögen der Glasurschicht ab, und es kommt möglicherweise zu einer Beeinträchtigung der Anti-Flasho-

ver-Eigenschaften. Bei einem Gehalt von über 20 Mol-% ist der thermische Expansionskoeffizient der Glasurschicht zu hoch, was leicht Defekte wie Haarrissbildung in der Glasurschicht zur Folge hat. Darüber hinaus neigt die Glasurschicht zur Trübung. Unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Isolationseigenschaften und der Einstellung des thermischen Expansionskoeffizienten wird der Gesamtgehalt von Ba und Sr vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Mol-% eingestellt. Mindestens einer der beiden Ba- und Sr-Bestandteile kann enthalten sein, wobei jedoch der Ba-Bestandteil als Ausgangsstoff kostengünstiger ist.

[0051] Die Ba- und Sr-Bestandteile können, je nach den verwendeten Ausgangsstoffen, auch in anderer als in Oxidform in der Glasur vorliegen. Zum Beispiel wird BaSO_4 als Quelle für den Ba-Bestandteil verwendet, wobei ein S-Bestandteil als Rest in der Glasurschicht vorliegen könnte. Dieser Schwefel-Bestandteil konzentriert sich beim Brennen der Glasur nahe der Oberfläche der Glasurschicht, wodurch die Oberflächendehnung einer Glasurschmelze verringert und die Glätte einer herzustellenden Glasurschicht erhöht wird.

[0052] Der Gesamtgehalt der Zn- und Ba- und/oder Sr-Bestandteile liegt vorzugsweise zwischen 8 und 30 Mol-% bezogen auf die vorstehend genannten Oxide. Bei einem Gehalt von über 30 Mol-% kommt es in der Glasurschicht zur Trübung. Zum Beispiel werden Informationen wie Buchstaben, Bilder oder Produktnummern zur Angabe des Herstellers oder für sonstige Angaben mit farbigen Glasuren außen auf die Isolatoren gedruckt, so dass ein Lesen der aufgedruckten Informationen bei einer derartigen Trübung erschwert werden dürfte. Bei einem Gehalt von unter 8 Mol-% steigt der Erweichungspunkt extrem an, das Brennen der Glasur wird schwierig und das äußere Erscheinungsbild des Isolators wird stark beeinträchtigt. Der Gesamtgehalt beträgt vorzugsweise 10 bis 20 Mol-%.

[0053] Von mindestens einem von 1 bis 10 Mol-% eines Al-Bestandteils bezogen auf Al_2O_3 , 1 bis 10 Mol-% eines Ca-Bestandteils bezogen auf CaO und 0,1 bis 10 Mol-% eines Mg-Bestandteils bezogen auf MgO können insgesamt 1 bis 15 Mol-% enthalten sein. Der Al-Bestandteil bewirkt eine Hemmung der Entglasung, während der Ca- und der Mg-Bestandteil zur Verbesserung der Isolationseigenschaften der Glasurschicht beitragen. Insbesondere der Ca-Bestandteil eignet sich neben dem Ba- oder dem Zn-Bestandteil zur Erhöhung des Isolationsvermögens der Glasurschicht. Liegt die Zugabemenge jeweils unter den Untergrenzen, ist die Wirkung unzureichend; liegt die Zugabemenge jedoch über der Obergrenze für den jeweiligen Bestandteil oder über der Obergrenze für den Gesamtgehalt, wird das Brennen der Glasur durch den enormen Anstieg des Erweichungspunkts der Glasurschicht erschwert, wenn nicht sogar unmöglich gemacht.

[0054] Im Hinblick auf den thermischen Expansionskoeffizienten empfiehlt es sich, dass der Gesamtmolgehalt, wenn B in Form von B_2O_3 und Zn in Form von ZnO vorliegt, $\text{N}(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$ ist und dass er, wenn der Erdalkalimetall-Bestandteil RE (RE ist mindestens einer von Ba, Mg, Ca und Sr) in der Strukturformel REO und der Alkalimetall-Bestandteil R (R ist mindestens einer von Na, K und Li) in der Strukturformel R_2O vorliegt, $\text{N}(\text{REO} + \text{R}_2\text{O})$ beträgt, wobei vorzugsweise die Beziehung

$$1,5 \leq \text{N}(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})/\text{N}(\text{REO} + \text{R}_2\text{O}) \leq 3,0$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, dass B_2O_3 und ZnO eine Senkung des thermischen Expansionskoeffizienten bewirken, während das Erdalkalimetalloxid REO und das Alkalimetalloxid R_2O eine Erhöhung des thermischen Expansionskoeffizienten verursachen, so dass eine Übereinstimmung des thermischen Expansionskoeffizienten mit dem des Aluminiumoxid-Substrats erreicht werden kann. Dadurch kann verhindert werden, dass in der Glasurschicht Defekte wie Haarrisse, Risse oder Abplatzungen auftreten. Liegen die vorstehend genannten Werte unter 1,5, ist der thermische Expansionskoeffizient im Vergleich zu dem des Aluminiumoxid-Substrats zu groß und daher kommt es leicht zu Defekten wie Haarrissen, so dass eine zufriedenstellende Oberflächenbeschaffenheit der gebrannten Glasur möglicherweise nicht sichergestellt werden kann. Dagegen ist bei Werten über 3,0 der thermische Expansionskoeffizient im Vergleich zu dem des Aluminiumoxid-Substrats zu gering, was in der Glasurschicht leicht zu Rissen, Abplatzungen oder Falten führt. Um die genannten positiven Wirkungen in noch deutlicherem Maße zu erzielen, sollte vorzugsweise die folgende Beziehung erfüllt sein:

$$1,7 \leq \text{N}(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})/\text{N}(\text{REO} + \text{R}_2\text{O}) \leq 2,5.$$

[0055] Bei einem Molgehalt von insgesamt 5 Mol-% oder weniger können weitere Bestandteile von mindestens einem von Bi, Sn, Sb, P, Cu, Ce und Cr bezogen auf Bi_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_5 , P_2O_5 , CuO, CeO_2 bzw. Cr_2O_3 enthalten sein. Diese Bestandteile können je nach Zweck extra zugegeben werden oder sind häufig bereits unvermeidlich in den Ausgangsstoffen der Glasur (nachstehend auch als Tonminerale bezeichnet, die zur Herstellung eines Glasurschlickers beigemischt werden) oder als Verunreinigungen (auch als Verschmutzungen bezeichnet) durch feuerfeste Materialien im Schmelzverfahren zur Herstellung der Glasurfritte enthalten.

Jeder dieser Bestandteile erhöht die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur, hemmt die Blasenbildung in der Glasurschicht oder umhüllt an der gebrannten Glasuroberfläche anhaftende Materialien derart, dass keine anomalen Erhebungen in der Oberfläche entstehen. Bi und Sb sind besonders wirksam.

[0056] Bei der Zusammensetzung für die Zündkerze nach der Erfindung sind die jeweiligen Bestandteile in Form von Oxiden in der Glasur enthalten, und aufgrund von Faktoren, die amorphe und glasartige Phasen entstehen lassen, können vorhandene Formen wie Oxide häufig nicht nachgewiesen werden. In diesen Fällen wird davon ausgegangen, dass die Gehaltsmengen der Bestandteile, wenn sie in Werten bezogen auf Oxide in die vorstehend genannten Bereiche fallen, zu den Bereichen nach der Erfindung zählen.

[0057] Die Gehaltsmengen der jeweiligen Bestandteile in der auf dem Isolator gebildeten Glasurschicht lassen sich mit Hilfe bekannter Mikroanalyse-Methoden wie EPMA (Elektronenstrahl-Mikroanalyse) oder XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) nachweisen. Zum Beispiel reicht bei Anwendung der EPMA-Methode zum Messen der charakteristischen Röntgenstrahlen entweder ein Wellenlängen- oder ein Energie-Dispersionssystem aus. Ferner gibt es ein Verfahren, bei dem die Glasurschicht vom Isolator abgezogen und zur Untersuchung der Zusammensetzung einer chemischen Analyse oder einer Gasanalyse unterzogen wird.

[0058] Die Zündkerze mit der Glasurschicht nach der Erfindung kann ein axial geformtes abschließendes Metallstück und die Mittelelektrode als einen Körper in einer durchgehenden Öffnung des Isolators oder ein abschließendes Metallstück und die Mittelelektrode, durch eine leitende Haftschrift miteinander verbunden, aufweisen, wobei das Metallstück separat von der Mittelelektrode bereitgestellt ist. In diesem Fall wird die gesamte Zündkerze bei einer Temperatur von etwa 500°C gehalten und eine elektrische Leitfähigkeit wird zwischen dem abschließenden Metallstück und einem Metallmantel hergestellt, so dass der Widerstandswert der Isolierung gemessen werden kann. Um die Beständigkeit der Isolierung bei hohen Temperaturen sicherzustellen, sollte der Widerstandswert der Isolierung mit Sicherheit 200 MΩ oder mehr, besser noch 400 MΩ oder mehr betragen, um Überschlüge zu verhindern.

[0059] [Fig. 6](#) zeigt ein Beispiel für ein Messsystem. Das heißt, eine Gleichstrom-Konstantspannungsquelle (zum Beispiel mit einer Quellspannung von 1.000 V) ist an der Seite eines abschließenden Metallstücks **13** der Zündkerze **100** angeschlossen, während gleichzeitig die Seite des Metallmantels **1** geerdet ist, und ein Strom wird durch die in einem Heizofen bei 500°C angeordnete Zündkerze **100** hindurchgeleitet. Wird zum Beispiel angenommen, dass ein Stromwert I_m mit Hilfe eines Strommesswiderstands (Widerstandswert R_m) bei der Spannung V_S gemessen wird, kann ein zu messender Widerstandswert R_x der Isolierung als $(V_S/I_m) - R_m$ erhalten werden (in der Zeichnung wird der Stromwert I_m anhand des Ausgangs eines Differenzialverstärkers zum Verstärken der Spannungsdifferenz an beiden Enden des Strommesswiderstands gemessen).

[0060] Der Isolator kann ein Aluminiumoxid-Isolationsmaterial umfassen, das 85 bis 98 Mol-% des Al-Bestandteils bezogen auf Al_2O_3 enthält. Die Glasur weist vorzugsweise einen durchschnittlichen thermischen Expansionskoeffizienten von $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ bis $8,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 350°C auf. Unter dieser Untergrenze treten in der Glasurschicht leicht Defekte wie Risse oder Abplatzungen auf. Andererseits kommt es oberhalb der genannten Obergrenze in der Glasurschicht zu Defekten wie Haarrissen. Der thermische Expansionskoeffizient liegt besser noch im Bereich von $6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ bis $8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$.

[0061] Der thermische Expansionskoeffizient der Glasurschicht wird bestimmt, indem Proben aus einem glasartigen Glasurkörper geschnitten werden, der durch Mischen und Schmelzen von Ausgangsstoffen derart hergestellt wird, dass nahezu dieselbe Zusammensetzung wie bei der Glasurschicht erzielt wird, und die Werte nach einem bekannten Dilatometerverfahren gemessen werden. Der thermische Expansionskoeffizient der Glasurschicht auf dem Isolator kann zum Beispiel mit einem Laser-Interferometer oder einem Mikroskop zur Bestimmung der zwischenatomaren Kräfte (Rasterkraftmikroskop) gemessen werden.

[0062] Der Isolator ist mit einem herausragenden Teil in einer äußeren Umfangsrichtung an einer axial zentralen Position ausgebildet. Wenn als Vorderseite eine auf das vordere Ende der Mittelelektrode in axialer Richtung zeigende Seite genommen wird, ist eine zylindrische Fläche in der äußeren Umfangsfläche am Basisteil des Isolator-Hauptkörpers in der Nähe einer dem herausragenden Teil gegenüber befindlichen Rückseite ausgebildet. In diesem Fall ist die äußere Umfangsfläche an dem Basisteil mit der Glasurschicht bedeckt, die mit einer Filmdicke von 7 bis 50 µm gebildet ist.

[0063] Bei Automotoren ist es üblich, dass die Zündkerze mit Hilfe von Gummikappen mit der Motor-Elektrik verbunden ist, und für verbesserte Anti-Flashover-Eigenschaften ist die Haftung zwischen dem Isolator und der Innenseite der Gummikappe entscheidend. Die Erfinder haben in eingehenden Untersuchungen festgestellt,

dass bei der bleifreien Glasur aus Borsilikatglas oder Alkaliborsilikat die Dicke der Glasurschicht entsprechend eingestellt werden muss, um eine glatte Oberfläche der gebrannten Glasur zu erzielen, und weil die Gummikappe insbesondere am äußeren Umfang des Basisteils des Isolator-Hauptkörpers haften muss, können ausreichende Anti-Flashover-Eigenschaften nur sichergestellt werden, wenn die Filmdicke entsprechend eingestellt wird. Daher kann bei dem Isolator mit der bleifreien Glasurschicht in der vorstehend erwähnten dritten Zusammensetzung für die Zündkerze nach der Erfindung, sofern die Filmdicke der den äußeren Umfang des Basisteils des Isolators bedeckenden Glasurschicht in dem Bereich der oben genannten Werte eingestellt wird, die Haftung zwischen der gebrannten Glasurfläche und der Gummikappe erhöht werden, wodurch wiederum die Anti-Flashover-Eigenschaften verbessert werden können, ohne die Isolationseigenschaften der Glasurschicht zu verringern.

[0064] Beträgt die Dicke der Glasurschicht am Basisteil des Isolators weniger als 7 μm , kann die bleifreie Glasur in der oben erwähnten Zusammensetzung nur schwer eine glatte gebrannte Oberfläche bilden, so dass die Haftung zwischen der gebrannten Glasurfläche und der Gummikappe beeinträchtigt wird und die Anti-Flashover-Eigenschaften nicht mehr ausreichen. Ist die Glasurschicht jedoch dicker als 50 μm , steigt die Querschnittsfläche für die elektrische Leitfähigkeit und die Isolationseigenschaften durch die bleifreie Glasur in der oben erwähnten Zusammensetzung können nicht mehr ausreichend sichergestellt werden, was vermutlich zu einer Beeinträchtigung der Anti-Flashover-Eigenschaften führt.

[0065] Zur Erzielung einer einheitlichen Dicke der Glasurschicht oder zur Verhinderung übermäßig (oder teilweise zu) dicker Glasurschichten empfiehlt sich, wie vorstehend erwähnt, die Zugabe von Ti, Zr oder Hf.

[0066] Die Zündkerze nach der Erfindung lässt sich mit einem Produktionsverfahren herstellen, das folgende Schritte umfasst:

Zubereiten von Glasurpulvern, bei denen die Ausgangsstoffe in Pulverform in einem vorbestimmten Verhältnis gemischt werden, die Mischung auf 1.000 bis 1.500°C erwärmt und geschmolzen wird, die Schmelze rasch abgekühlt, verglast und zu Pulver gemahlen wird, aufbringen des Glasurpulvers auf die Oberfläche eines Isolators zum Bilden einer Glasurpulverschicht und erwärmen des Isolators, wodurch die Glasurpulverschicht auf der Oberfläche des Isolators gebrannt wird.

[0067] Das Ausgangspulver des jeweiligen Bestandteils umfasst nicht nur ein Oxid desselben (beziehungsweise ausreichende Bestandteile bei komplexen Oxiden), sondern auch andere anorganische Stoffe wie Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat oder Phosphat. Diese anorganischen Stoffe sollten durch Erwärmen und Schmelzen in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden können. Das rasche Abkühlen kann erreicht werden, indem die Schmelze in Wasser getaucht oder auf eine Kühlwalze gesprüht wird, so dass Flocken entstehen.

[0068] Das Glasurpulver wird im Wasser oder Lösungsmittel dispergiert, so dass es als Glasurschlicker verwendet werden kann. Wird zum Beispiel der Glasurschlicker zum Trocknen auf die Isolatoroberfläche aufgebracht, kann die aufgebrachte Glasurpulverschicht als Schicht aus dem Glasurschlicker ausgebildet sein. Bei dem Verfahren zur Beschichtung der Isolatoroberfläche mit dem Glasurschlicker kann im Übrigen auch anhand eines Sprühverfahrens mit einer Zerstäuberdüse die Glasurpulverschicht leicht in gleichmäßiger Dicke auf die Isolatoroberfläche aufgebracht und die Schichtdicke problemlos eingestellt werden.

[0069] Der Glasurschlicker kann zur Verbesserung der Formhaltung der aufgetragenen Glasurpulverschicht eine geeignete Menge eines Tonminerals oder organischen Bindemittels enthalten. Als das Tonmineral können Substanzen verwendet werden, die im Wesentlichen Aluminiumsilikathydrate enthalten, das heißt, die zum Beispiel hauptsächlich aus mindestens einer der folgenden Verbindungen bestehen: Allophan, Imogolit, Hisingerit, Smektit, Kaolinit, Halloysit, Montmorillonit, Vermikulit und Dolomit (oder Gemische davon). In Bezug auf die Oxid-Bestandteile können neben SiO_2 und Al_2O_3 jene Oxide verwendet werden, die im Wesentlichen mindestens eines von Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O und K_2O enthalten.

[0070] Die Zündkerze nach der Erfindung umfasst einen Isolator, der eine in axialer Richtung ausgebildete durchgehende Öffnung, ein in einem Ende der durchgehenden Öffnung eingesetztes abschließendes Metallstück und eine im anderen Ende eingesetzte Mittelelektrode aufweist. Das abschließende Metallstück und die Mittelelektrode sind über einen stromleitenden Sinterkörper, der im Wesentlichen aus einem Gemisch von Glas und einem leitenden Material (zum Beispiel einer leitenden Glasdichtung oder einem Widerstand) besteht, elektrisch miteinander verbunden. Eine Zündkerze mit diesem Aufbau kann nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfasst.

[0071] Zusammenbau: Zusammenbauen einer Konstruktion, die den Isolator mit der durchgehenden Öffnung, das in einem Ende der durchgehenden Öffnung eingesetzte abschließende Metallstück, die im anderen Ende eingesetzte Mittelelektrode sowie eine zwischen dem abschließenden Metallstück und der Mittelelektrode ausgebildete Füllschicht umfasst, die aus dem Glaspulver und dem Pulver aus leitfähigem Material besteht.

[0072] Brennen der Glasur: Erwärmen der zusammengebauten Konstruktion mit der auf der Oberfläche des Isolators aufgetragenen Glasurpulverschicht bei einer Temperatur zwischen 800 und 950°C zum Brennen der auf die Isolatoroberfläche aufgetragenen Glasurpulverschicht zur Bildung einer Glasurschicht und zum gleichzeitigen Erweichen des Glaspulvers in der Füllschicht.

[0073] Pressen: Einsetzen der Mittelelektrode und des abschließenden Metallstücks, so dass sich diese in der durchgehenden Öffnung vergleichsweise nahe kommen, wobei die Füllschicht zwischen der Mittelelektrode und dem abschließenden Metallstück in den stromleitenden Sinterkörper gepresst wird.

[0074] Auf diese Weise sind das abschließende Metallstück und die Mittelelektrode über den stromleitenden Sinterkörper elektrisch miteinander verbunden, um gleichzeitig die Lücke zwischen dem Inneren der durchgehenden Öffnung und dem abschließenden Metallstück und der Mittelelektrode zu schließen. Daher dient das Brennen der Glasur auch zum Abdichten mittels Glas. Dieses Verfahren ist deshalb so effizient, weil das Glas-Abdichten und das Brennen der Glasur gleichzeitig erfolgen. Da die vorstehend beschriebene Glasur eine Brenntemperatur von nur 800 bis 950°C erlaubt, treten bei der Mittelelektrode und dem abschließenden Metallstück kaum Produktionsfehler durch Oxidation auf, was zu einer Steigerung der Produktionsausbeute an Zündkerzen führt. Das Brennen der Glasur kann auch vor dem Glas-Abdichten erfolgen.

[0075] Der Erweichungspunkt der Glasurschicht wird vorzugsweise so eingestellt, dass er zum Beispiel zwischen 520 und 700°C liegt. Ist der Erweichungspunkt höher als 700°C, ist eine Brenntemperatur von über 950°C erforderlich, um sowohl das Brennen als auch das Glas-Abdichten durchzuführen, wodurch es schneller zur Oxidation der Mittelelektrode und des abschließenden Metallstücks kommen kann. Liegt der Erweichungspunkt unter 520°C, sollte die Brenntemperatur der Glasur auf unter 800°C eingestellt werden. In diesem Fall muss das in dem leitenden Sinterkörper verwendete Glas einen niedrigen Erweichungspunkt aufweisen, um eine zufriedenstellende Glasabdichtung sicherzustellen. Daher neigt das Glas in dem leitenden Sinterkörper, wenn eine fertige Zündkerze über einen längeren Zeitraum bei vergleichsweise hohen Temperaturen verwendet wird, zur Denaturalisierung, und in den Fällen, in denen zum Beispiel der leitende Sinterkörper einen Widerstand umfasst, führt die Denaturalisierung des Glaswerkstoffs normalerweise zur Leistungsminderung, etwa in Bezug auf die Gesamtbetriebsdauer. Der Erweichungspunkt der Glasur wird im Übrigen in einem Temperaturbereich von 520 bis 620°C eingestellt.

[0076] Der Erweichungspunkt der Glasurschicht wird mittels Differenzialthermoanalyse gemessen, die an der vom Isolator abgeschälten und erwärmten Glasurschicht durchgeführt wird, und als Temperatur eines neben einem ersten endothermischen Peak erscheinenden Peaks (dem zweiten endothermischen Peak) erhalten, der einen Durchbiegungspunkt angibt. Der Erweichungspunkt der auf der Oberfläche des Isolators ausgebildeten Glasurschicht lässt sich auch anhand eines Wertes einer Glasprobe bestimmen, die hergestellt wird, indem die Ausgangsstoffe so gemischt werden, dass im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie bei der zu untersuchenden Glasurschicht entsteht, und die Glasprobe geschmolzen und sodann rasch abgekühlt wird.

[0077] Nachstehend werden unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. [Fig. 1](#) zeigt ein Beispiel für die Zündkerze mit dem ersten Aufbau nach der Erfindung. Die Zündkerze **100** umfasst einen zylindrischen Metallmantel **1**, einen im Inneren des Metallmantels **1** befestigten Isolator **2**, dessen Spitze **21** über das vordere Ende des Metallmantels **1** herausragt, eine im Isolator **2** angeordnete Mittelelektrode **3**, deren Zündteil **31** an ihrer Spitze ausgebildet ist, sowie eine Masseelektrode **4**, deren eines Ende an dem Metallmantel **1** angeschweißt und deren anderes Ende so nach innen gebogen ist, dass eine Seite dieses Endes der Spitze der Mittelelektrode **3** gegenüberliegt. Die Masseelektrode **4** weist einen Zündteil **32** auf, der dem Zündteil **31** so gegenüberliegt, dass zwischen den einander gegenüberliegenden Zündteilen eine Funkenstrecke **g** entsteht.

[0078] Der Metallmantel **1** ist zylindrisch geformt zum Beispiel aus kohlenstoffarmem Stahl. Er weist an seinem Umfang ein Gewinde **7** zum Eindrehen der Zündkerze **100** in den (nicht gezeigten) Motorblock auf. Das Bezugszeichen **1e** bezeichnet den Abschnitt einer Sechskantmutter, über die ein Werkzeug wie ein Schraubenschlüssel zum Festdrehen des Metallmantels **1** passt.

[0079] Der Isolator **2** weist eine in axialer Richtung durchgehende Öffnung **6** auf. In einem Ende der durch-

gehenden Öffnung **6** ist ein abschließendes Metallstück **13** und in dem anderen Ende die Mittelelektrode **3** befestigt. Zwischen dem abschließenden Metallstück **13** und der Mittelelektrode **3** ist in der durchgehenden Öffnung **6** ein Widerstand **15** angeordnet. Der Widerstand **15** ist an seinen beiden Enden durch die leitenden Glasdichtschichten **16** bzw. **17** mit der Mittelelektrode **3** und dem abschließenden Metallstück **13** entsprechend verbunden. Der Widerstand **15** und die leitenden Glasdichtschichten **16** und **17** bilden den leitenden Sinterkörper. Der Widerstand **15** wird durch Erwärmen und Pressen einer Pulvermischung aus dem Glaspulver und dem leitenden Pulvermaterial (und, falls gewünscht, aus einem anderen keramischen Pulver als dem Glaspulver) in einem später beschriebenen Schritt des Glas-Abdichtens hergestellt. Der Widerstand **15** kann weggelassen werden, und das abschließende Metallstück **13** und die Mittelelektrode **3** können direkt durch eine leitende Glasdichtung miteinander verbunden sein.

[0080] Der Isolator **2** weist in seiner axialen Richtung die durchgehende Öffnung **6** zum Befestigen der Mittelelektrode **3** auf und ist als Ganzes aus einem nachstehend beschriebenen Isolationsmaterial gebildet. Das heißt, das Isolationsmaterial besteht im Wesentlichen aus einem Sinterkörper aus Aluminiumoxidkeramik mit einem Al-Gehalt von 85 bis 98 Mol-% (vorzugsweise 90 bis 98 Mol-%) bezogen auf Al_2O_3 .

[0081] Die anderen spezifischen Bestandteile neben Al sind zum Beispiel:

Si-Bestandteil: 1,50 bis 5,00 Mol-% bezogen auf SiO_2 ,
 Ca-Bestandteil: 1,20 bis 4,00 Mol-% bezogen auf CaO,
 Mg-Bestandteil: 0,05 bis 0,17 Mol-% bezogen auf MgO,
 Ba-Bestandteil: 0,15 bis 0,50 Mol-% bezogen auf BaO und
 B-Bestandteil: 0,15 bis 0,50 Mol-% bezogen auf B_2O_3 .

[0082] Der Isolator **2** weist an seiner Umfangsfläche im mittleren Bereich in axialer Richtung einen nach außen herausragenden zum Beispiel flanschartigen Abschnitt **2e**, einen hinteren Abschnitt **2b**, dessen Außendurchmesser kleiner ist als der des herausragenden Abschnitts **2e**, einen ersten vorderen Abschnitt **2g** vor dem herausragenden Abschnitt **2e**, dessen Außendurchmesser kleiner ist als der des herausragenden Abschnitts **2e**, sowie einen zweiten vorderen Abschnitt **2i** vor dem ersten vorderen Abschnitt **2g** auf, dessen Außendurchmesser kleiner ist als der des ersten vorderen Abschnitts **2g**. Das hintere Ende des hinteren Abschnitts **2b** ist auf seinem Umfang mit Rillen **2c** versehen. Der erste vordere Abschnitt **2g** ist nahezu zylindrisch ausgebildet, während der zweite vordere Abschnitt **2i** kegelförmig auf die Spitze **21** zuläuft.

[0083] Andererseits weist die Mittelelektrode **3** einen kleineren Durchmesser als der Widerstand **15** auf. Die durchgehende Öffnung **6** des Isolators **2** ist in einen ersten Abschnitt **6a** (vorderer Abschnitt) mit einem kreisförmigen Querschnitt, in dem die Mittelelektrode **3** befestigt ist, und einen zweiten Abschnitt **6b** (hinterer Abschnitt) mit einem kreisförmigen Querschnitt und einem größeren Durchmesser als der erste Abschnitt **6a** unterteilt. Das abschließende Metallstück **13** und der Widerstand **15** sind in dem zweiten Abschnitt **6b** angeordnet, und die Mittelelektrode **3** ist in den ersten Abschnitt **6a** eingesteckt. Die Mittelelektrode **3** weist an ihrem Umfang nahe ihrem hinteren Ende einen nach außen herausragenden Abschnitt **3c** auf, mit dem sie an der Elektrode befestigt ist. Ein erster Abschnitt **6a** und ein zweiter Abschnitt **6b** der durchgehenden Öffnung **6** sind im ersten vorderen Abschnitt **2g** in [Fig. 3A](#) miteinander verbunden, und an diesem Verbindungsstück ist eine Fläche **6c** zur Aufnahme des herausragenden Abschnitts **3c** zur Befestigung der Mittelelektrode **3** kegelförmig oder abgerundet ausgebildet.

[0084] Der erste vordere Abschnitt **2g** und der zweite vordere Abschnitt **2i** des Isolators **2** sind an einem Verbindungsstück **2h** miteinander verbunden, wo an der Außenfläche des Isolators **2** ein Durchmesserunterschied ausgebildet ist. Der Metallmantel **1** weist an seiner Innenwand an der Position, an der sie das Verbindungsstück **2h** berührt, einen herausragenden Abschnitt **1c** auf, so dass das Verbindungsstück **2h** mittels eines Dichtungsringes **63** auf den herausragenden Abschnitt **1c** passt, wodurch ein Gleiten in axialer Richtung verhindert wird. Zwischen der Innenwand des Metallmantels **1** und der Außenseite des Isolators **2** ist an der Rückseite des flanschartigen herausragenden Abschnitts **2e** ein Dichtungsring **62** angeordnet, und hinter diesem ist ein Dichtungsring **60** vorgesehen. Der Raum zwischen den beiden Dichtungen **60** und **62** ist mit einem Füllstoff **61** wie zum Beispiel Talk ausgefüllt. Der Isolator **2** ist in den Metallmantel **1** zum vorderen Ende desselben hin eingesteckt, und auf diese Weise wird die Kante der rückwärtigen Öffnung des Metallmantels **1** unter Bildung einer Dichtungslippe **1d** nach innen zur Dichtung **60** hin gepresst und der Metallmantel **1** wird zum am Isolator **2** hin gesichert.

[0085] [Fig. 3A](#) und [Fig. 3B](#) zeigen praktische Beispiele für den Isolator **2**. Die Abmessungen dieser Isolatoren liegen in folgenden Bereichen:
 Gesamtlänge L1: 30 bis 75 mm,

Länge L₂ des ersten vorderen Abschnitts **2g**: 0 bis 30 mm (ohne das Verbindungsstück **2f** zum herausragenden Abschnitt **2e** und einschließlich des Verbindungsstücks **2h** zum zweiten vorderen Abschnitt **2i**),
 Länge L₃ des zweiten vorderen Abschnitts **2i**: 2 bis 27 mm, Außendurchmesser D₁ des hinteren Abschnitts **2b**: 9 bis 13 mm,
 Außendurchmesser D₂ des herausragenden Abschnitts **2e**: 11 bis 16 mm,
 Außendurchmesser D₃ des ersten vorderen Abschnitts **2g**: 5 bis 11 mm,
 Äußerer Basisdurchmesser D₄ des zweiten vorderen Abschnitts **2i**: 3 bis 8 mm,
 Äußerer Spitzendurchmesser D₅ des zweiten vorderen Abschnitts **2i** (bei abgerundeter oder abgeschrägter äußerer Umfangsfläche an der Spitze wird der Außendurchmesser an der Basis des abgerundeten oder abgeschrägten Abschnitts in einem Querschnitt, der die Mittelachse O enthält, gemessen): 2,5 bis 7 mm,
 Innendurchmesser D₆ des zweiten Abschnitts **6b** der durchgehenden Öffnung **6**: 2 bis 5 mm,
 Innendurchmesser D₇ des ersten Abschnitts **6a** der durchgehenden Öffnung **6**: 1 bis 3,5 mm,
 Dicke t₁ des ersten vorderen Abschnitts **2g**: 0,5 bis 4,5 mm,
 Dicke t₂ an der Basis des zweiten vorderen Abschnitts **2i** (Dicke senkrecht zur Mittelachse O): 0,3 bis 3,5 mm,
 Dicke t₃ an der Spitze des zweiten vorderen Abschnitts **2i** (Dicke senkrecht zur Mittelachse O; bei abgerundeter oder abgeschrägter äußerer Umfangsfläche an der Spitze wird die Dicke an der Basis des abgerundeten oder abgeschrägten Abschnitts in einem Querschnitt, der die Mittelachse O enthält, in gemessen): 0,2 bis 3 mm, und durchschnittliche Dicke $t_A((t_2 + t_3)/2)$ des zweiten vorderen Abschnitts **2i**: 0,25 bis 3,25 mm.

[0086] In [Fig. 1](#) weist der über das hintere Ende des Metallmantels **1** herausragende Abschnitt **2k** des Isolators **2** eine Länge L_Q von 23 bis 27 mm (zum Beispiel etwa 25 mm) auf. In einem senkrechten Querschnitt in der Ebene der Mittelachse O des Isolators **2** am äußeren Umriss des herausragenden Abschnitts **2k** des Isolators **2** beläuft sich die Länge L_P des Abschnitts **2k** entlang des Profils des Isolators **2** auf 26 bis 32 mm (zum Beispiel etwa 29 mm), beginnend an einer Position, die dem hinteren Ende des Metallmantels **1** entspricht, über die Fläche der Rillen **2c** bis zum hinteren Ende des Isolators **2**.

[0087] Der in [Fig. 3A](#) gezeigte Isolator **2** hat die folgenden Abmessungen: L₁ = ca. 60 mm, L₂ = ca. 10 mm, L₃ = ca. 14 mm, D₁ = ca. 11 mm, D₂ = ca. 13 mm, D₃ = ca. 7,3 mm, D₄ = 5,3 mm, D₅ = 4,3 mm, D₆ = 3,9 mm, D₇ = 2,6 mm, t₁ = 3,3 mm, t₂ = 1,4 mm, t₃ = 0,9 mm und t_A = 1,15 mm.

[0088] Der in [Fig. 3B](#) gezeigte Isolator **2** ist so ausgelegt, dass er in seinem ersten und zweiten vorderen Abschnitt **2g** und **2i** etwas größere Außendurchmesser aufweist als bei dem in [Fig. 3A](#) gezeigten Beispiel. Er hat folgende Abmessungen: L₁ = ca. 60 mm, L₂ = ca. 10 mm, L₃ = ca. 14 mm, D₁ = ca. 11 mm, D₂ = ca. 13 mm, D₃ = ca. 9,2 mm, D₄ = 6,9 mm, D₅ = 5,1 mm, D₆ = 3,9 mm, D = 2,7 mm, t₁ = 3,3 mm, t₂ = 2,1 mm, t₃ = 1,2 mm und t_A = 1,65 mm.

[0089] Wie in [Fig. 2](#) gezeigt, ist die Glasurschicht **2d** auf der Außenfläche des Isolators **2**, genauer gesagt, auf der äußeren Umfangsfläche des hinteren Abschnitts **2b** einschließlich des Rillenbereichs **2c** ausgebildet. Die Glasurschicht **2d** hat eine Dicke von 7 bis 150 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm. Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, erstreckt sich die auf dem hinteren Abschnitt **2b** gebildete Glasurschicht **2d** in vorderer Richtung weiter (? Original S. 36, Zeile 20–23) vom hinteren Ende des Metallmantels **1** auf eine vorbestimmte Länge, während sich die Rückseite bis zur hinteren Kante des hinteren Abschnitts **2b** erstreckt.

[0090] Die Glasurschicht **2d** weist eine der Zusammensetzungen auf, die in den Tabellen im Hinblick auf Problemlösungen, Untersuchungen und Wirkungen erläutert sind. Da die entscheidende Bedeutung der einzelnen Bestandteile in der Zusammensetzung bereits ausführlich diskutiert wurde, wird hier auf eine Wiederholung verzichtet. Die Dicke t_g (Durchschnittswert) der Glasurschicht **2d** auf dem äußeren Umfang der Basis des hinteren Abschnitts **2b** (das heißt, der zylindrische und nicht gerillte äußere Umfangsbereich **2c**, der nach unten aus dem Metallmantel **1** herausragt) beträgt 7 bis 50 µm. Die Rillen **2c** können weggelassen werden. In diesem Fall wird die durchschnittliche Dicke der Glasurschicht **2d** in dem Bereich vom hinteren Ende des Metallmantels **1** bis zur Hälfte der herausragenden Länge L_Q des Hauptbereichs **1b** als tg genommen.

[0091] Die Masseelektrode **4** und der Kern **3a** der Mittelelektrode bestehen aus einer Ni-Legierung. Der Kern **3a** der Mittelelektrode **3** weist in seinem Inneren einen Kern **3b** auf, der zur Beschleunigung de Wärmeaustauschs Cu oder eine Cu-Legierung enthält. Ein Zündteil **31** und ein gegenüberliegender Zündteil **32** bestehen im Wesentlichen aus einer Edelmetalllegierung auf der Grundlage von mindestens einem von Ir, Ft und Rh. Der Kern **3a** der Mittelelektrode **3** weist an seinem vorderen Ende einen reduzierten Durchmesser auf und ist an der Vorderseite flach ausgebildet, auf die eine Scheibe aus der Legierung aufgelegt ist, aus der der Zündteil besteht, und der Umfang der Verbindungsstelle ist mittels Laser-, Elektronenstrahl- oder Widerstandsschweißen zu einem geschweißten Teil W geschweißt, wodurch der Zündteil **31** entsteht. Der gegenüberliegende

Zündteil **32** bildet eine Spitze an der Masseelektrode **4** an der Position, die dem Zündteil **31** gegenüberliegt, und der Umfang der Verbindungsstelle ist zu einem ähnlich geschweißten Teil W entlang einer Außenkante geschweißt. Die Spitzen werden aus einer Metallschmelze, die Legierungsbestandteile in einem vorbestimmten Verhältnis enthält, oder durch Formen und Sintern eines Legierungspulvers oder einer Metallpulvermischung in einem vorbestimmten Verhältnis hergestellt. Mindestens eines von dem Zündteil **31** und dem gegenüberliegenden Zündteil **32** kann weggelassen werden.

[0092] Die Zündkerze **100** kann wie folgt hergestellt werden. Zur Herstellung des Isolators **2** wird ein Aluminiumoxidpulver mit Ausgangsstoffen in Pulverform für einen Si-Bestandteil, Ca-Bestandteil, Mg-Bestandteil, Ba-Bestandteil und B-Bestandteil in einem solchen Mischungsverhältnis gemischt, dass nach dem Sintern die oben genannte Zusammensetzung entsteht, und die Pulvermischung wird mit einer vorgegebenen Menge eines Bindemittels (zum Beispiel PVA) und Wasser zur Zubereitung eines Schlickers gemischt. Die Ausgangspulver umfassen zum Beispiel SiO_2 -Pulver als Si-Bestandteil, CaCO_3 -Pulver als Ca-Bestandteil, MgO-Pulver als Mg-Bestandteil, BaCO_3 als Ba-Bestandteil und H_3BO_3 als B-Bestandteil. H_3BO_3 kann in Form einer Lösung zugegeben werden.

[0093] Zur Bildung einer Basis wird ein Schlicker zu Granulat sprühgetrocknet, und das die Basis bildende Granulat wird mittels eines Gummis zu einem Pressling gepresst, der einen Prototyp des Isolators bildet. Der so gebildete Körper wird an seiner Außenseite auf die Umrisse des in [Fig. 1](#) gezeigten Isolators **2** geschliffen und dann bei 1.400 bis 1.600°C gebrannt, um den Isolator **2** zu erhalten.

[0094] Der Glasurschlicker wird wie folgt hergestellt.

[0095] Ausgangsstoffe in Pulverform werden als Quellen für die Si-, B-, Zn-, Ba- und Alkali-Bestandteile (Na, K, Li) (zum Beispiel SiO_2 -Pulver als Si-Bestandteil, H_3BO_3 -Pulver als B-Bestandteil, ZnO-Pulver als Zn-Bestandteil, BaCO_3 -Pulver als Ba-Bestandteil, Na_2CO_3 -Pulver als Na-Bestandteil, K_2CO_3 -Pulver als K-Bestandteil und Li_2CO_3 -Pulver als Li-Bestandteil) gemischt, um eine bestimmte Zusammensetzung zu erhalten. Das gemischte Pulver wird erwärmt und bei 1.000 bis 1.500°C geschmolzen, zum raschen Abkühlen in Wasser getaucht, damit es verglast, und sodann gemahlen, um eine Glasurfritte herzustellen. Die Glasurfritte wird mit geeigneten Mengen eines Tonminerals, zum Beispiel Kaolin oder Gairome-Ton, und eines organischen Bindemittels gemischt, und diesem Gemisch wird Wasser zugegeben, um den Glasurschlicker herzustellen.

[0096] Wie in [Fig. 7](#) gezeigt, wird der Glasurschlicker S zum Beschichten einer erforderlichen Oberfläche des Isolators **2** aus einer Düse N gesprüht, um eine Schicht **2d'** des Glasurschlickers als aufgetragene Glasurpulverschicht zu bilden.

[0097] Nachstehend ist beschrieben, wie die Mittelelektrode **3** und das abschließende Metallstück **13** in den Isolator **2**, der mit einer Schicht **2d'** des Glasurschlickers beschichtet ist, eingesteckt werden und wie der Widerstand **15** und die elektrisch leitenden Glasdichtschichten **16** und **17** ausgebildet werden. Wie in [Fig. 8A](#) gezeigt, wird die Mittelelektrode **3** in den ersten Abschnitt **6a** der durchgehenden Öffnung **6** eingeschoben. Sodann wird ein leitendes Glaspulver H in die durchgehende Öffnung **6** eingefüllt, wie in [Fig. 8B](#) gezeigt. Das Pulver H wird vorläufig durch Drücken einer Pressstange **28** in die durchgehende Öffnung **6** so zusammengepresst, dass eine erste leitende Glaspulverschicht **26** entsteht. Für den Widerstand wird ein Ausgangspulvergemisch in einer bestimmten Zusammensetzung eingefüllt und in gleicher Weise vorläufig zusammengepresst, so dass, wie in [Fig. 8D](#) gezeigt, die erste leitende Glaspulverschicht **26**, die Widerstandspulverschicht **25** und eine zweite leitende Glaspulverschicht **27** von der Mittelelektrode **3** (Unterseite) in der durchgehenden Öffnung **6** übereinander geschichtet werden.

[0098] Eine zusammengesetzte Struktur PA entsteht, wenn das abschließende Metallstück **13**, wie in [Fig. 9A](#) gezeigt, von oben in die durchgehende Öffnung **6** eingeschoben wird. Die zusammengesetzte Einheit PA wird in einen Heizofen gegeben und bei einer vorbestimmten, über dem Glaserweichungspunkt liegenden Temperatur von 800 bis 950°C erwärmt, ehe das abschließende Metallstück **13** von einer der Mittelelektrode **3** gegenüberliegenden Seite so in die durchgehende Öffnung **6** gepresst wird, dass die übereinander liegenden Schichten **25** bis **27** in axialer Richtung zusammengedrückt werden. Dadurch werden die Schichten, wie in [Fig. 9B](#) gezeigt, jeweils zusammengedrückt und gesintert, um zu einer leitenden Glasdichtschicht **16**, einem Widerstand **15** und einer leitenden Glasdichtschicht **17** zu werden (der vorstehend beschriebene Verfahrensschritt ist das Abdichten mit Glas).

[0099] Wird der Erweichungspunkt des in der Glasurschlickerschicht **2d'** enthaltenen Glasurpulvers auf 600 bis 700°C eingestellt, kann die Schicht **2d'**, wie in [Fig. 9A](#) und [Fig. 9B](#) gezeigt, gleichzeitig mit dem Erwärmen

in dem vorstehend genannten Verfahrensschritt des Glas-Abdichtens zur Glasurschicht **2d** gebrannt werden. Da die Erwärmung beim Glas-Abdichten bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 800 bis 950°C erfolgt, kommt es seltener zum Oxidieren der Oberflächen der Mittelelektrode **3** und des abschließenden Metallstücks **13**.

[0100] Wird als Heizofen ein Gasbrennofen verwendet (der auch als Glasur-Brennofen dient), enthält die Atmosphäre im Heizofen als Verbrennungsprodukt relativ viel Dampf. Wird die Glasurzusammensetzung mit einem B-Bestandteil von 40 Mol-% oder weniger verwendet, kann die Fließfähigkeit beim Brennen der Glasur selbst in einer solchen Atmosphäre sichergestellt werden, und es ist möglich, eine glatte und homogene Glasurschicht mit ausgezeichneten Isolationseigenschaften herzustellen.

[0101] Nach dem Schritt des Glas-Abdichtens werden der Metallmantel **1**, die Masseelektrode **4** und sonstige Teile an der Einheit PA befestigt, so dass die in [Fig. 1](#) gezeigte Zündkerze **100** gefertigt wird. Die Zündkerze **100** wird mit ihrem Gewinde **7** in einen Motorblock eingedreht und als Zündquelle zum Zünden des in die Verbrennungskammer eingeführten Luft/Kraftstoff-Gemischs verwendet. An die Zündkerze **100** wird mittels einer Gummikappe RC (die zum Beispiel aus Silikongummi besteht) ein Hochspannungskabel oder eine Zündspule angeschlossen. Die Gummikappe RC weist einen um etwa 0,5 bis 1,0 mm kleineren Öffnungsdurchmesser als der Außendurchmesser D_1 ([Fig. 3](#)) des hinteren Abschnitts **2b** auf. Der hintere Abschnitt **2b** wird in die Gummikappe gepresst, wobei er die Öffnung derselben elastisch erweitert wird, bis dieser bis der hintere Abschnitt zu seiner Basis damit bedeckt ist.

[0102] Daher kommt die Gummikappe RC in direkten Kontakt mit der äußeren Oberfläche des hinteren Abschnitts **2b** und fungiert als Isolatorabdeckung zur Vermeidung von Überschlagen.

[0103] Im Übrigen ist die Zündkerze nach der Erfindung nicht auf den in [Fig. 1](#) gezeigten Typ beschränkt, sondern die Spitze der Masseelektrode **4** kann zum Beispiel, wie in [Fig. 4](#) gezeigt, seitlich der Mittelelektrode **3** gegenüberstehen, um eine Funkenstrecke g zu bilden. Darüber hinaus kann, wie in [Fig. 5](#) gezeigt, eine semi-planare Entladungszündkerze verwendet werden, wobei das vordere Ende des Isolators **2** zwischen die Seite der Mittelelektrode **3** und dem vorderen Ende der Masseelektrode **4** vorgerückt ist.

BEISPIELE

[0104] Zur Bestätigung der Wirkungen nach der Erfindung wurden folgende Versuche durchgeführt.

Versuch 1

[0105] Der Isolator **2** wurde wie folgt hergestellt. Aluminiumoxidpulver (Aluminiumoxidgehalt: 95 Mol-%; Na-Gehalt (als Na_2O): 0,1 Mol-%; durchschnittliche Korngröße: 3,0 μm) wurde in einem vorbestimmten Mischungsverhältnis mit SiO_2 (Reinheit: 99,5%; durchschnittliche Korngröße: 1,5 μm), CaCO_3 (Reinheit: 99,9%; durchschnittliche Korngröße: 2,0 μm), MgO (Reinheit: 99,5%; durchschnittliche Korngröße: 2 μm) BaCO_3 (Reinheit: 99,5%; durchschnittliche Korngröße: 1,5 μm), H_3BO_3 (Reinheit: 99,0%; durchschnittliche Korngröße 1,5 μm) und ZnO (Reinheit: 99,5%, durchschnittliche Korngröße: 2,0 μm) gemischt. Zu 100 Gewichtsteilen der so hergestellten Pulvermischung wurden 3 Gewichtsteile PVA als hydrophiles Bindemittel und 103 Gewichtsteile Wasser gegeben, und diese Mischung wurde zu einem Schlicker geknetet.

[0106] Der entstandene Schlicker wurde zu kugelförmigem Granulat sprühgetrocknet, das gesiebt wurde, um eine Fraktion mit einer Korngröße von 50 bis 100 μm zu erhalten. Das Granulat wurde mit einem bekannten Gummipressverfahren bei einem Druck von 50 MPa geformt. Die Außenfläche des geformten Körpers erhielt durch Schleifen eine vorbestimmte Gestalt und wurde bei 1.550°C gebrannt, um den Isolator **2** zu erhalten. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergab, dass der Isolator **2** die folgende Zusammensetzung aufwies:

Al-Bestandteil (als Al_2O_3): 94,9 Mol-%,

Si-Bestandteil (als SiO_2): 2,4 Mol-%,

Ca-Bestandteil (als CaO): 1,9 Mol-%,

Mg-Bestandteil (als MgO): 0,1 Mol-%,

Ba-Bestandteil (als BaO): 0,4 Mol-% und

B-Bestandteil (als B_2O_3): 0,3 Mol-%.

[0107] Der in [Fig. 3A](#) gezeigte Isolator **2** weist folgende Abmessungen auf: L_1 = ca. 60 mm, L_2 = ca. 8 mm, L_3 = ca. 14 mm, D_1 = ca. 10 mm, D_2 = ca. 13 mm, D_3 = ca. 7 mm, D_4 = 5,5 mm, D_5 = 4,5 mm, D_6 = 4 mm, D_7 = 2,6 mm, t_1 = 1,5 mm, t_2 = 1,45 mm, t_3 = 1,25 mm und t_A = 1,35 mm. In [Fig. 1](#) beträgt eine Länge L_Q des Ab-

schnitts **2k** des Isolators **2**, der über das hintere Ende des Metallmantels **1** hinausragt, 25 mm. In einem senkrechten Querschnitt in der Ebene der Mittelachse O des Isolators **2** am äußeren Umriss des herausragenden Abschnitts **2k** des Isolators **2** beläuft sich die Länge L_p des Abschnitts **2k** entlang des Profils des Isolators **2** auf 29 mm, beginnend an einer Position, die dem hinteren Ende des Metallmantels **1** entspricht, über die Fläche der Rillen **2c** bis zum hinteren Ende des Isolators **2**.

[0108] Gemischt wurden SiO_2 -Pulver (Reinheit: 99,5%), Al_2O_3 -Pulver (Reinheit: 99,5%), H_3BO_3 -Pulver (Reinheit: 98,5%), Na_2CO_3 -Pulver (Reinheit: 99,5%), K_2CO_3 -Pulver (Reinheit: 99%), Li_2CO_3 -Pulver (Reinheit: 99%), BaSO_4 -Pulver (Reinheit: 99,5%), SrCO_3 -Pulver (Reinheit: 99%), ZnO -Pulver (Reinheit: 99,5%), MoO_3 -Pulver (Reinheit: 99%), Fe_2O_3 -Pulver (Reinheit: 99%), WO_3 -Pulver (Reinheit: 99%), Ni_3O_4 -Pulver (Reinheit: 99%), Co_3O_4 -Pulver (Reinheit: 99%), MnO_2 -Pulver (Reinheit: 99%), CaO -Pulver (Reinheit: 99,5%), TiO_2 -Pulver (Reinheit: 99,5%), ZrO_2 -Pulver (Reinheit: 99,5%), HfO_2 -Pulver (Reinheit: 99%), MgO -Pulver (Reinheit: 99,5%), Sb_2O_5 -Pulver (Reinheit: 99%), Bi_2O_3 -Pulver (Reinheit: 99%), SnO_2 -Pulver (Reinheit: 99,5%), P_2O_5 -Pulver (Reinheit: 99%), CuO -Pulver (Reinheit: 99%), CeO_2 -Pulver (Reinheit: 99,5%) und Cr_2O_3 -Pulver (Reinheit: 99,5%). Diese Mischung wurde bei 1.000 bis 1.500°C geschmolzen, und die Schmelze wurde in Wasser gegossen und somit rasch abgekühlt, um sie zu verglasen; daraufhin wurde sie in einer Aluminiumoxid-Topfmühle zu Pulver mit einer Korngröße von höchstens 50 µm gemahlen. 3 Gewichtsteile Neuseeland-Kaolin und 2 Gewichtsteile PVA als organisches Bindemittel wurden in 100 Gewichtsteile Glasurpulver eingemischt, und die Mischung wurde mit 100 Gewichtsteilen Wasser zu dem Glasurschlicker geknetet.

[0109] Der Glasurschlicker wurde aus der Zerstäuberdüse auf den Isolator **2** gesprüht, wie in [Fig. 7](#) gezeigt und getrocknet, um die Glasurschlickerschicht **2d'** zu bilden mit einer Filmdicke von etwa 100 µm. Unter Verwendung des Isolators **2** wurden nach dem anhand von [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) erläuterten Verfahren mehrere Arten der Zündkerze **100** hergestellt. Der Außendurchmesser des Gewindes **7** betrug 14 mm. Der Widerstand **15** wurde aus der aus B_2O_3 - SiO_2 - BaO - LiO_2 -Glaspulver, ZrO_2 -Pulver, Rußpulver, TiO_2 -Pulver und metallischem Al-Pulver bestehenden Pulvermischung hergestellt. Die elektrisch leitenden Glasdichtschichten **16** und **17** wurden aus der aus B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O -Glaspulver, Cu-Pulver, Fe-Pulver und Fe-B-Pulver bestehenden Pulvermischung hergestellt. Die zum Glas-Abdichten erforderliche Temperatur, das heißt, die Glasurbrenntemperatur, wurde auf 900°C eingestellt.

[0110] Andererseits wurden Glasurproben hergestellt, die nicht zu Pulver vermahlen wurden, sondern als Ganzes erstarrten. Der verglaste (amorphe) Zustand der blockförmigen Proben wurde durch Röntgendiffraktionsanalyse bestätigt. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt.

(1) Chemische Analyse

[0111] Eine Röntgenfluoreszenzanalyse wurde durchgeführt. Die Analysewerte der einzelnen Proben (bezogen auf die zugehörigen Oxide) sind in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt. Die EPMA-Analyseergebnisse für die auf dem Isolator gebildete Glasurschicht **2d** stimmten weitgehend mit den Messergebnissen für die blockförmigen Proben überein.

(2) Thermischer Expansionskoeffizient

[0112] Aus der blockförmigen Probe wurde ein 5 mm × 5 mm × 5 mm großes Probestück geschnitten und mit dem bekannten Dilatometerverfahren bei einer Temperatur von 20 bis 350°C gemessen. Dieselbe Messung wurde mit einer aus dem Isolator **2** geschnittenen Probe gleicher Größe durchgeführt. Als Messergebnis wurde der Wert von $73 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ erhalten.

(3) Erweichungspunkt

[0113] Die Pulverprobe von 50 mg wurde einer Differenzialthermoanalyse unterzogen, wobei die Erwärmung ausgehend von der Raumtemperatur gemessen wurde. Der zweite endothermische Peak wurde als Erweichungspunkt genommen.

[0114] Im Hinblick auf die jeweiligen Zündkerzen wurde der Isolationswiderstand bei 500°C bei einer angelegten Spannung von 1.000 V mit dem anhand von [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8D](#) erläuterten Verfahren beurteilt. Des Weiteren wurde das Aussehen der auf dem Isolator **2** gebildeten Glasurschicht **2d** einer Sichtprüfung unterzogen. Die Filmdicke der Glasurschicht auf der äußeren Umfangsfläche im Kantenbereich der Basis des Isolators wurde im Querschnitt mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei der Beurteilung des Aussehens der Glasurschicht wurde es als ausgezeichnet (OO) bezeichnet, wenn keine Anomalien in Bezug auf den

Glanz und die Transparenz festgestellt wurden; leichte Faltenbildung oder geringfügige Entglasung, wenn auch in einem zulässigen Bereich, ergaben die Beurteilung gut (O). Sichtbare Anomalien sind in der zugehörigen Spalte gesondert angegeben. Die vorstehend genannten Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt.

TABELLE 1

		1	2	3	4	5	6	7
Zusammensetzung (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 ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	0,5
	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	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 ₅	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Gesamt	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

Thermischer Expansionskoeffizient ($\times 10^{-6}$)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Erweichungspunkt (°C)	570	570	570	570	570	570	570
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)	800	400	900	800	800	800	800
Aussehen	OO	OO	OO	OO	00	00	00
Filmdicke der Glasurschicht (μm)	40	60	20	40	30	40	20

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

TABELLE 2

	8	9	10	11	12	13	14
--	---	---	----	----	----	----	----

Zusammensetzung (Mol-%)	SiO ₂	36,0	36,0	36,0	38,0	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 ₅	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Gesamt	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
Thermischer Expansionskoeffizient (×10 ⁻⁶)		7,0	6,8	7,0	6,9	7,2	6,6	6,6
Erweichungspunkt (°C)		570	560	550	545	575	550	545
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)		700	450	350	350	900	300	100
Aussehen		OO	OO	O	O	O	OO	OO
Filmdicke der Glasurschicht (µm)		50	30	20	20	50	20	60

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

TABELLE 3

		15	16	17*	18*	19	20	21
Zusammensetzung (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 ₅	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Gesamt	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

Thermischer Expansionskoeffizient ($\times 10^{-6}$)	6,5	8,0	8,5	6,4	6,5	7,7	7,7
Erweichungspunkt (°C)	540	555	540	590	550	590	590
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)	100	550	200	1500	450	1200	400
Aussehen	OO	OO	A	B	OO	OO	OO
Filmdicke der Glasurschicht (µm)	60	40	30	40	50	40	65

A: Haarrissbildung

B: Unzureichendes Schmelzen der Glasur

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

TABELLE 4

	22	23*	24*	25	26	27	28
--	----	-----	-----	----	----	----	----

Zusammensetzung (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 ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-
	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 ₅	-	-	-	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	-	-	-	-	-	-	-
	Gesamt	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
Thermischer Expansionskoeffizient (×10 ⁻⁶)		7,6	6,0	8,7	7,9	7,9	7,9	7,9
Erweichungspunkt (°C)		585	530	560	560	550	565	565
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)		400	350	1000	900	900	1000	800
Aussehen		O	D	A	OO	OO	OO	OO
Filmdicke der Glasurschicht (µm)		65	50	30	40	20	20	50

A: Haarrissbildung

D: Entglasung

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

TABELLE 5

		29	30	31	32*	33*	34	35
Zusammen- setzung (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	1,0
	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 ₅	-	-	-	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	-	-	-	-
	Gesamt	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	1,00	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

Thermischer Expansionskoeffizient ($\times 10^{-6}$)	7,9	7,9	7,9	7,2	7,2	6,4	7,5
Erweichungspunkt (°C)	565	535	565	570	580	540	550
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)	800	800	800	800	800	50	600
Aussehen	OO	OO	OO	E*	D*	OO	OO
Filmdicke der Glasurschicht (µm)	40	20	10	30	30	80	40

D*: Entglasung

E*: Bläschenbildung

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

TABELLE 6

	36*	37	38*	39*	40	41	42*
--	-----	----	-----	-----	----	----	-----

Zusammensetzung (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 ₅	-	-	-	-	-	-	-
	Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	Gesamt	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
Thermischer Expansionskoeffizient (×10 ⁻⁶)		7,7	6,9	6,5	7,7	7,5	7,5	6,5
Erweichungspunkt (°C)		520	610	640	620	590	590	510
Isolationswiderstand bei 500°C (MΩ)		500	650	600	800	850	850	800
Aussehen		F	OO	B	B	OO	OO	G
Filmdicke der Glasurschicht (µm)		30	30	20	40	40	10	50

B: Unzureichendes Schmelzen der Glasur

F: Faltenbildung

G: bleibende Bläschen

* bedeutet „außerhalb“ der Erfindung

[0115] Laut den vorstehenden Ergebnissen kann die Glasur je nach ihrer Zusammensetzung nach der Erfindung, obwohl im Wesentlichen kein Pb enthalten ist, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gebrannt werden, wobei hinreichende Isolationseigenschaften sichergestellt sind und das Aussehen der gebrannten Glasurflächen in fast allen Fällen zufriedenstellend ist.

Bezugszeichenliste

- 1** Metallmantel,
- 2** Isolator,
- 2d** Glasurschicht,
- 2d'** Glasurschlickerschicht,
- 3** Mittelelektrode,
- 4** Masseelektrode und
- S** Glasurschlicker

Patentansprüche

1. Zündkerze, umfassend:

eine Mittelelektrode,

einen Metallmantel; und

einen Aluminiumoxid-Keramik-Isolator zwischen der Mittelelektrode und dem Metallmantel, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Isolators mit einer Oxide enthaltenden Glasurschicht bedeckt ist,

wobei die Glasurschicht umfasst:

1 mol% oder weniger eines Pb-Bestandteils bezogen auf PbO;

25 bis 45 mol% eines Si-Bestandteils bezogen auf SiO₂;

20 bis 40 mol% eines B-Bestandteils bezogen auf B₂O₃;

5 bis 25 mol% eines Zn-Bestandteils bezogen auf ZnO;

insgesamt 0,5 bis 15 mol% von mindestens einem von Ba- und Sr-Bestandteilen bezogen auf BaO beziehungsweise SrO;

insgesamt 5 bis 10 mol% von mindestens einer Alkalimetall-Komponente von Na, K und Li bezogen auf Na₂O, K₂O beziehungsweise LiO₂, wobei K erforderlich ist; und

insgesamt 0,5 bis 5 mol% von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn bezogen auf MoO₃, WO₃, Ni₃O₄, Co₃O₄, Fe₂O₃ beziehungsweise MnO₂.

2. Zündkerze nach Anspruch 1, wobei K einen höchsten Anteil an der mindestens einen Alkalimetall-Komponente in der Glasurschicht hat.

3. Zündkerze nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Glasurschicht ferner insgesamt 0,5 bis 5 mol% von mindestens einem von Ti, Zr und Hf bezogen auf TiO₂, ZrO₂ beziehungsweise HfO₂ umfasst.

4. Zündkerze, umfassend:

eine Mittelelektrode,

einen Metallmantel; und

einen Aluminiumoxid-Keramik-Isolator zwischen der Mittelelektrode und dem Metallmantel, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Isolators mit einer Oxide enthaltenden Glasurschicht bedeckt ist,

wobei die Glasurschicht umfasst:

1 mol% oder weniger eines Pb-Bestandteils bezogen auf PbO;

25 bis 45 mol% eines Si-Bestandteils bezogen auf SiO₂;

20 bis 40 mol% eines B-Bestandteils bezogen auf B₂O₃;

5 bis 25 mol% eines Zn-Bestandteils bezogen auf ZnO;

insgesamt 0,5 bis 15 mol% von mindestens einem von Ba- und Sr-Bestandteilen bezogen auf BaO beziehungsweise SrO;

insgesamt 5 bis 10 mol% von mindestens einem Alkalimetall-Bestandteil von Na, K und Li bezogen auf Na₂O, K₂O beziehungsweise LiO₂; und

insgesamt 0,5 bis 5 mol% von mindestens einem von Ti, Zr und Hf bezogen auf TiO₂, ZrO₂ beziehungsweise

HfO₂, und

insgesamt 0,5 bis 5 mol% von mindestens einem von Mo, W, Ni, Co, Fe und Mn bezogen auf MoO₃, WO₃, Ni₃O₄, Co₃O₄, Fe₂O₃ beziehungsweise MnO₂.

5. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Glasurschicht drei Li-, Na- und K-Bestandteile als den mindestens einen Alkalimetall-Bestandteil umfasst und eine Zusammensetzung aufweist, die der folgenden Beziehung entspricht:



wobei NLi₂O ein Molgehalt des Li-Bestandteils bezogen auf Li₂O ist, NNa₂O ein Molgehalt des Na-Bestandteils bezogen auf Na₂O ist, und NK₂O ein Molgehalt des K-Bestandteils bezogen auf K₂O ist.

6. Zündkerze, umfassend:

eine Mittelelektrode;

einen Metallmantel; und

einen Aluminiumoxid-Keramik-Isolator zwischen der Mittelelektrode und dem Metallmantel, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Isolators mit einer Oxide enthaltenden Glasurschicht bedeckt ist, wobei die Glasurschicht umfasst: 1 mol% oder weniger eines Pb-Bestandteils bezogen auf PbO; mindestens einen von Si- und B-Bestandteilen als Glas-Grundstruktur; und drei Li-, Na- und K-Bestandteile als Alkalimetall-Bestandteile, und die Glasurschicht eine Zusammensetzung aufweist, die folgende Beziehung erfüllt:



wobei NLi₂O ein Molgehalt des Li-Bestandteils bezogen auf Li₂O ist, NNa₂O ein Molgehalt des Na-Bestandteils bezogen auf Na₂O ist, und NK₂O ein Molgehalt des K-Bestandteils bezogen auf K₂O ist.

7. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Glasurschicht den K-Bestandteil und mindestens zwei Alkalimetall-Bestandteile unter den Li-, Na-, und K-Bestandteilen umfasst, und die Beziehung erfüllt: $0,4 < N\text{K}_2\text{O}/N\text{R}_2\text{O} < 0,8$, wenn die mindestens zwei Alkalimetalle als R genommen werden, NR₂O ein gesamter Molgehalt der mindestens zwei Alkalimetalle bezogen auf die Summenformel R₂O ist, und NK₂O ein Molgehalt des K-Bestandteils bezogen auf K₂O ist.

8. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Glasurschicht den Li-Bestandteil und mindestens zwei Alkalimetall-Bestandteile unter den Li-, Na-, und K-Bestandteilen umfasst, und die Beziehung erfüllt: $0,2 < N\text{Li}_2\text{O}/N\text{R}_2\text{O} < 0,5$, wenn die mindestens zwei Alkalimetalle als R genommen werden, NR₂O ein gesamter Molgehalt der mindestens zwei Alkalimetalle bezogen auf die Summenformel R₂O, und NLi₂O ein Molgehalt des Li-Bestandteils bezogen auf Li₂O ist.

9. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Glasurschicht den Zn-Bestandteil und den mindestens einen von Ba- und Sr-Bestandteilen in einer Menge von insgesamt 10 bis 30 mol% bezogen auf ZnO, BaO beziehungsweise SrO umfasst.

10. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Glasurschicht ferner umfasst: insgesamt 0,1 bis 15 mol% von mindestens einem von 0,1 bis 10 mol% eines Aluminiumbestandteils bezogen auf Al₂O₃, 0,1 bis 10 mol% eines Ca-Bestandteils bezogen auf CaO, und 0,1 bis 10 mol% eines Mg-Bestandteils bezogen auf MgO.

11. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Glasurschicht ferner insgesamt 5 mol% oder weniger von mindestens einem von Bi, Sn, Sb, P, Cu, Ce und Cr bezogen auf Bi₂O₃, SnO₂, Sb₂O₅, P₂O₅, CuO, CeO₂, beziehungsweise Cr₂O₃ umfasst.

12. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Isolator mit einem herausragenden Teil in einer äußeren Umfangsrichtung an einer axial zentralen Position ausgebildet ist, wenn als Vorderseite eine auf das vordere Ende der Mittelelektrode in axialer Richtung zeigende Seite genommen wird, eine zylindrische Fläche in der äußeren Umfangsfläche am Basisteil des Isolator-Hauptkörpers in der Nähe einer dem herausragenden Teil gegenüber befindlichen Rückseite ausgebildet ist, und die äußere Umfangsfläche an dem Basisteil mit einer Glasurschicht, die mit einer Filmdicke von 7 bis 50 µm gebildet ist, bedeckt ist.

13. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die eines der folgenden umfasst:
ein abschließendes Metallstück und die Mittelelektrode als einen Körper in einer durchgehenden Öffnung des Isolators; und ein abschließendes Metallstück und die Mittelelektrode, durch eine leitende Haftschrift separat von der Mittelelektrode bereitgestellt; und
ein Widerstandswert der Isolierung $400\text{ M}\Omega$ oder mehr beträgt, der durch Halten der ganzen Zündkerze bei ungefähr 500°C und Durchleiten eines Stroms über den Isolator zwischen dem abschließenden Metallstück und dem Metallmantel gemessen wird.

14. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Isolator ein Aluminiumoxid-Isolationsmaterial mit 85 bis 98 mol% eines Al-Bestandteils bezogen auf Al_2O_3 umfasst, und die Glasurschicht einen durchschnittlichen thermischen Expansionskoeffizienten bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 350°C von $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ bis $8,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ aufweist.

15. Zündkerze nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Glasurschicht einen Erweichungspunkt von 520 bis 620°C aufweist.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

FIG. 2

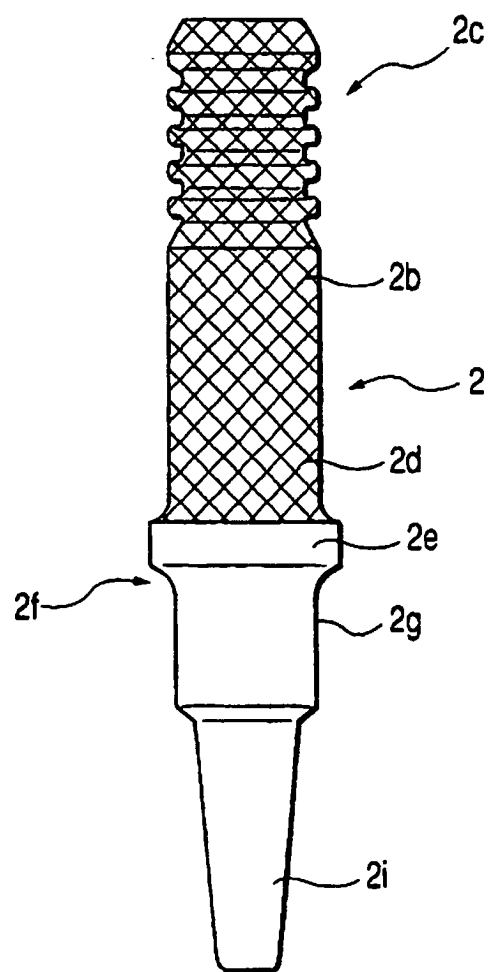


FIG. 3A

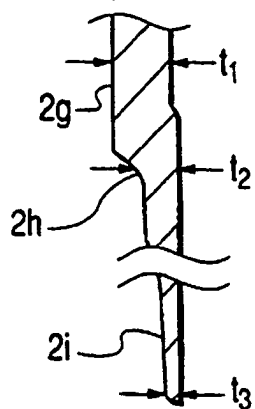
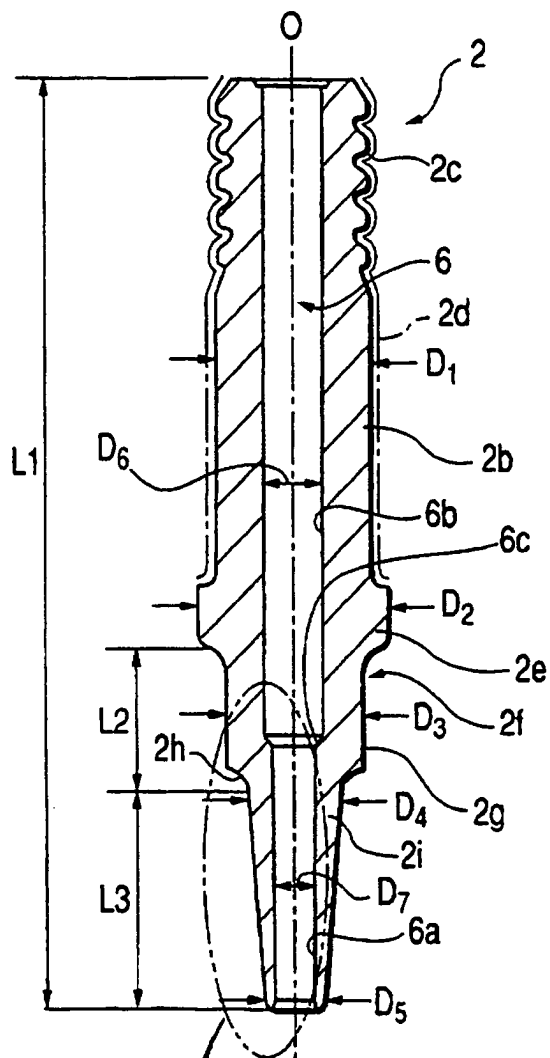


FIG. 3B

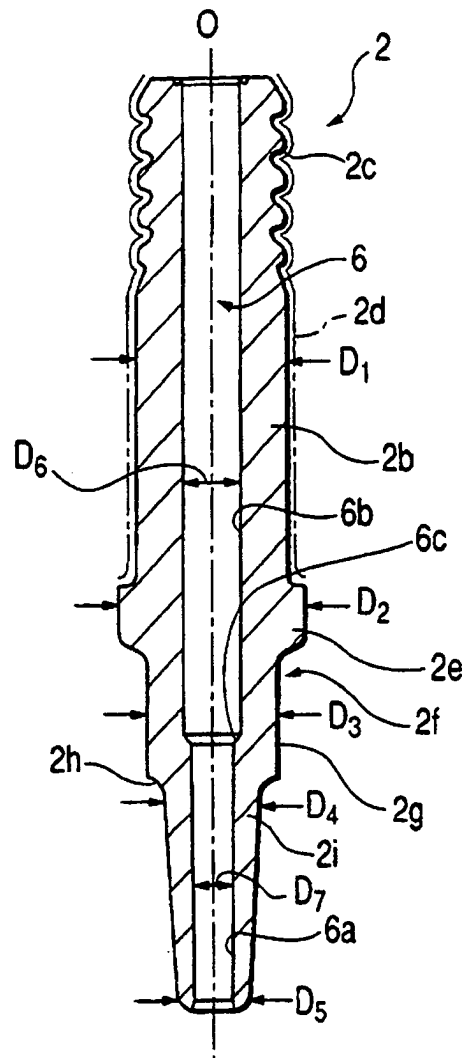


FIG. 4

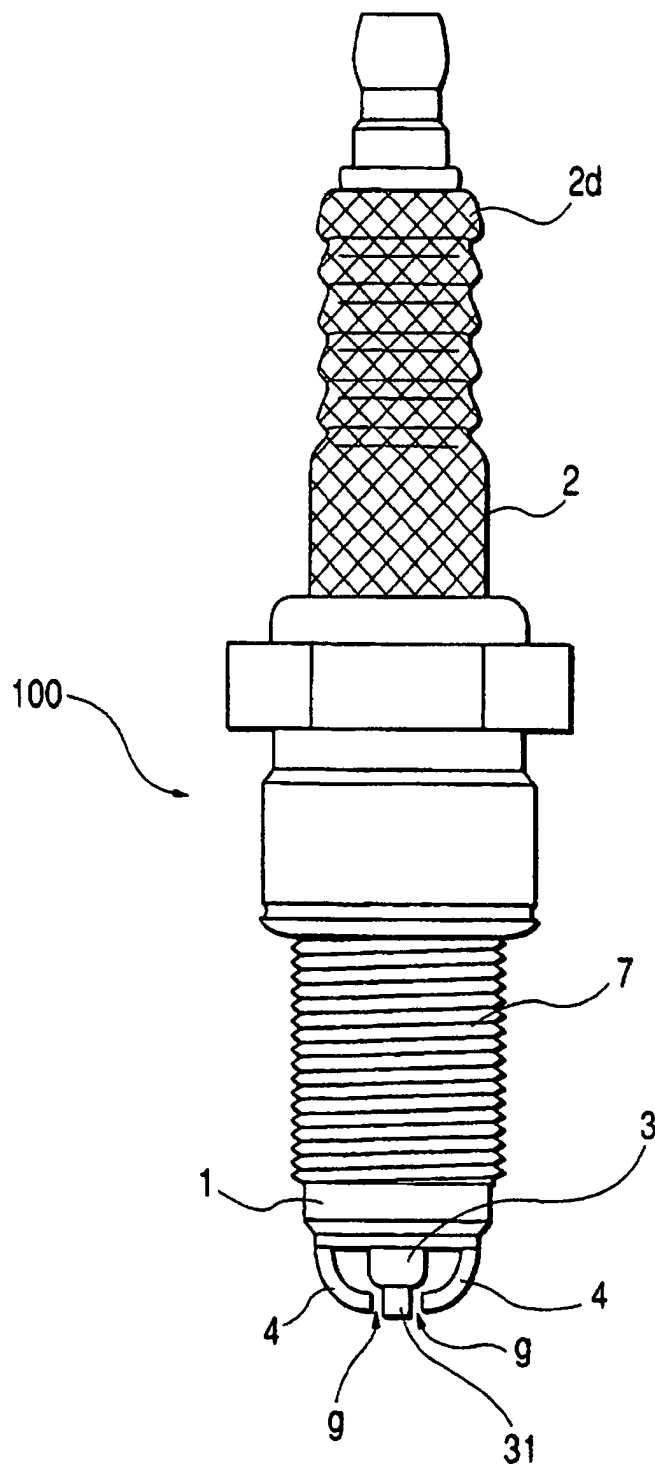


FIG. 5

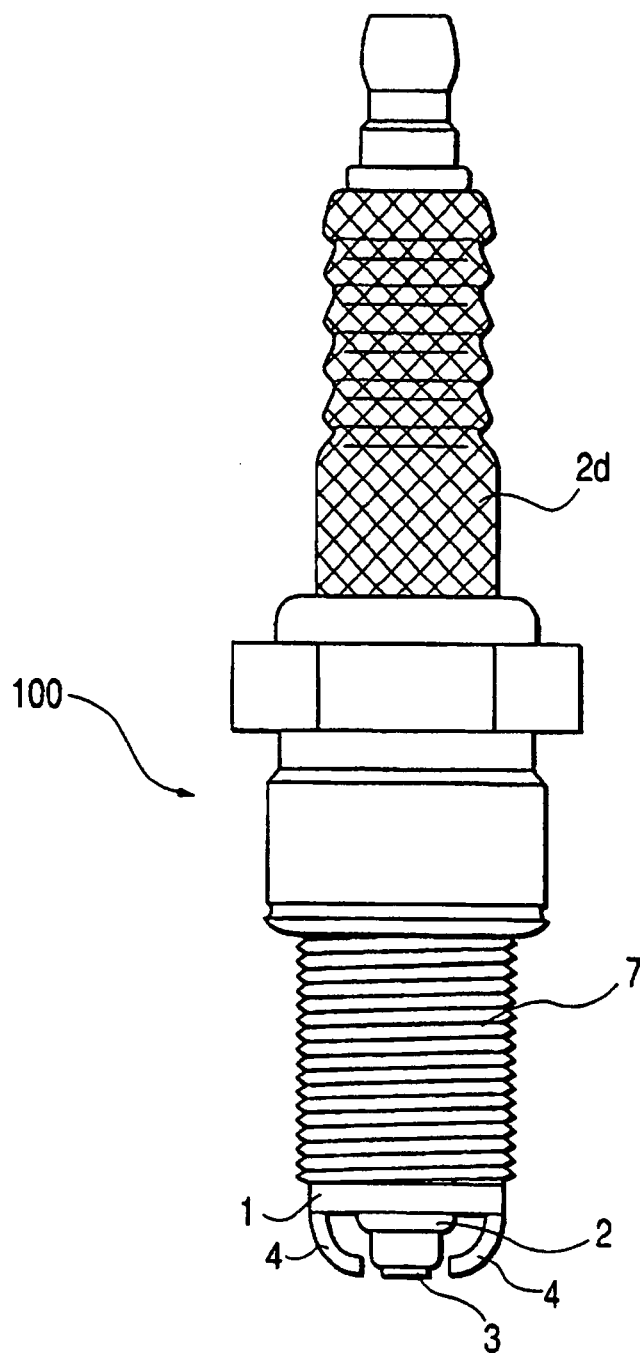


FIG. 6

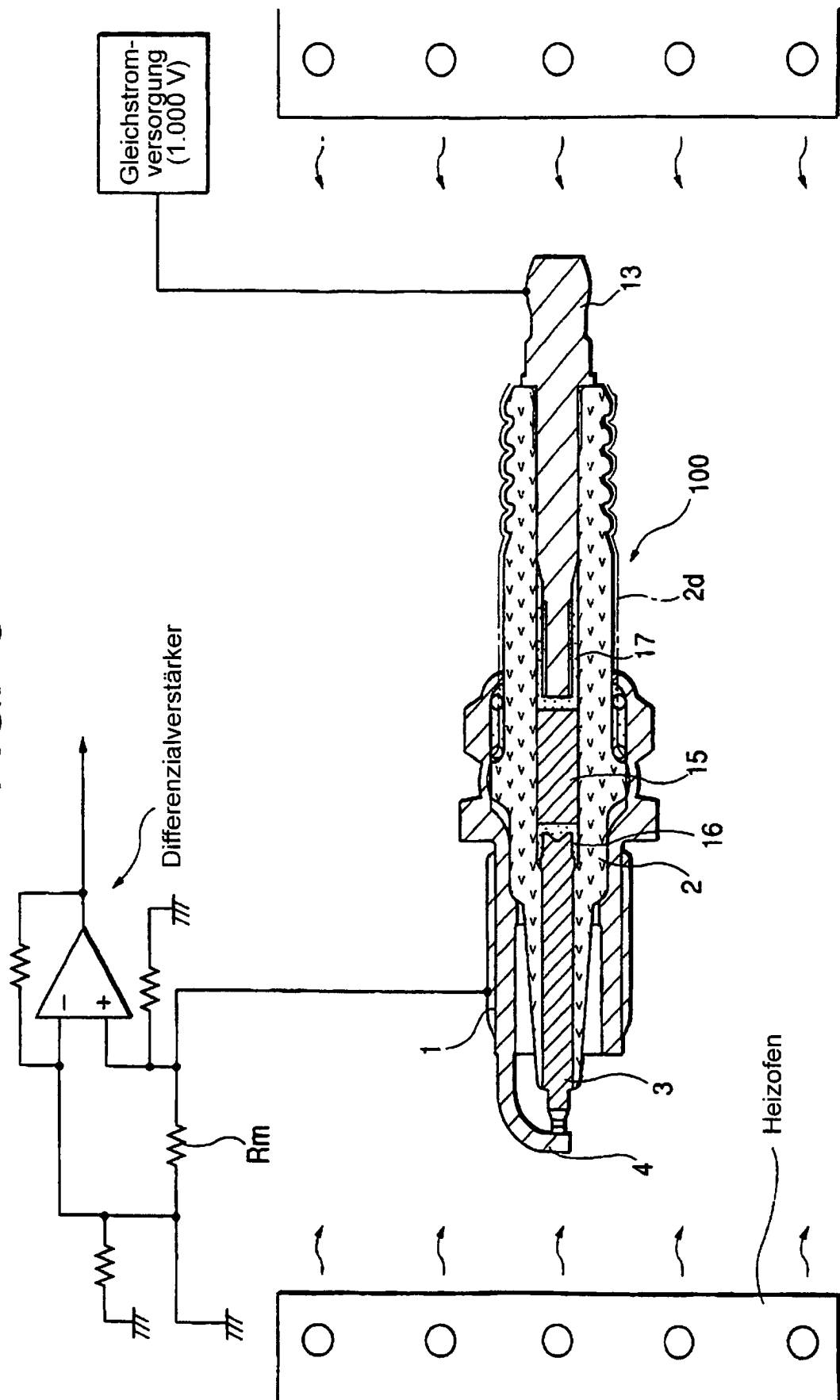


FIG. 7

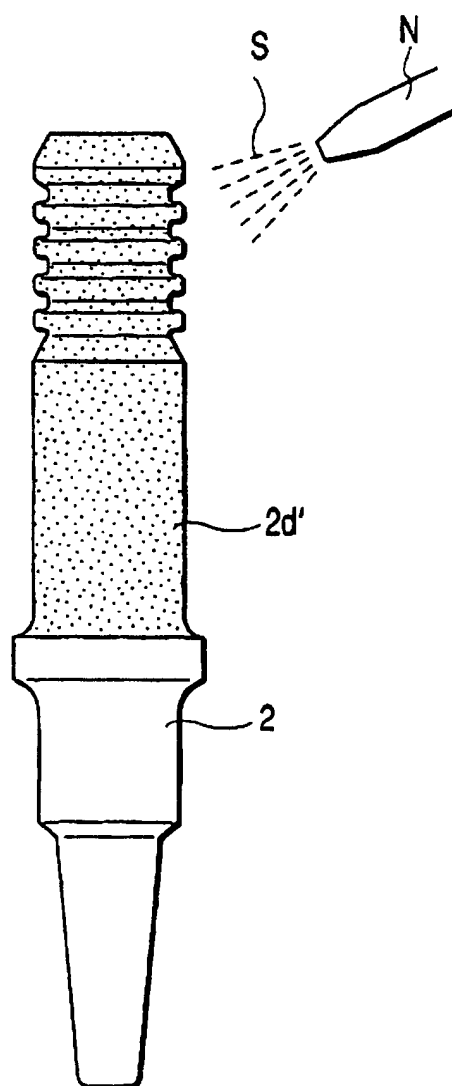


FIG. 8A

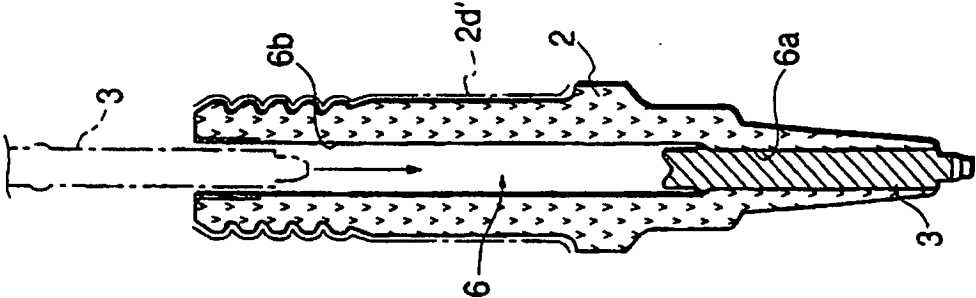


FIG. 8B

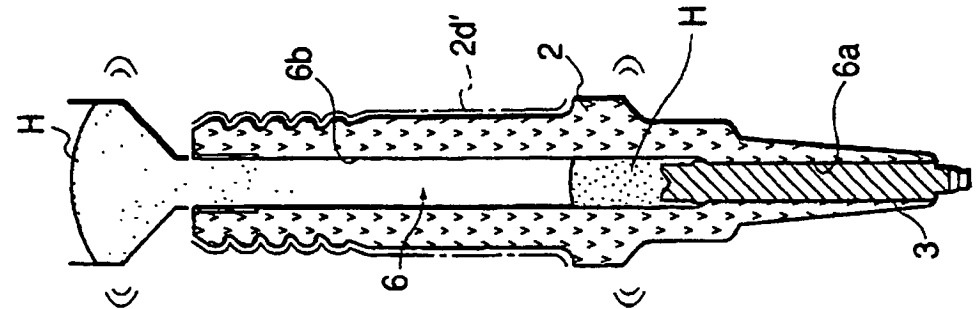


FIG. 8C

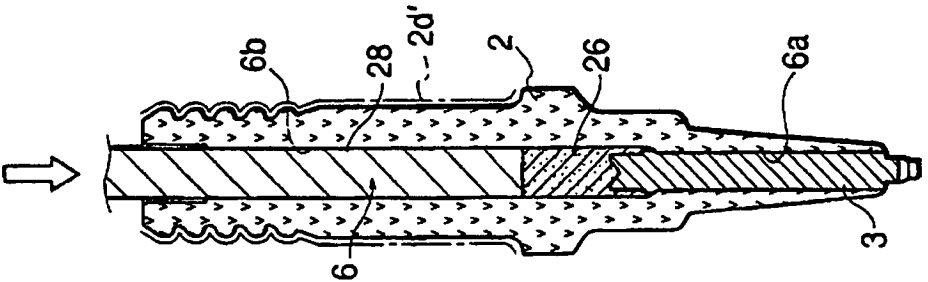


FIG. 8D

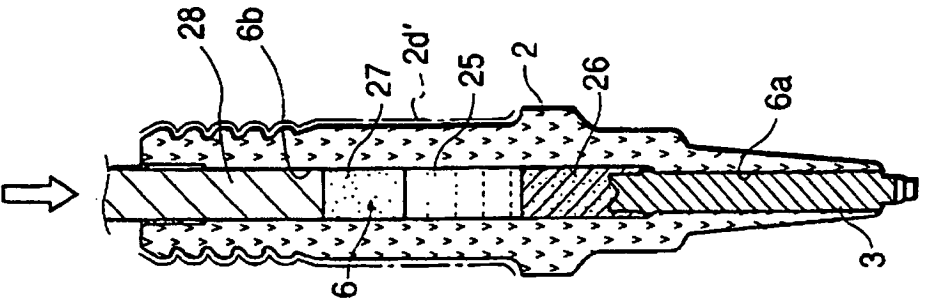


FIG. 9A

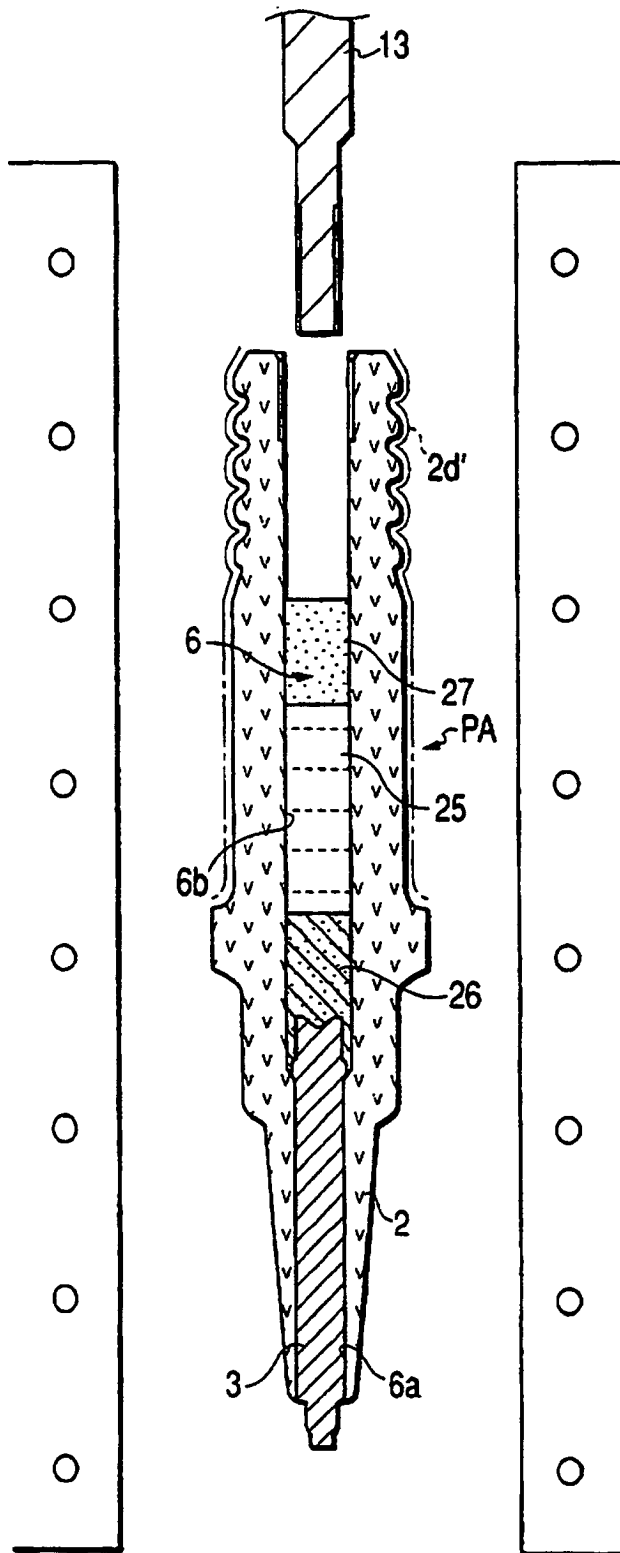


FIG. 9B

