

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-196474

(P2006-196474A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int.Cl.

H 0 1 T 13/38 (2006.01)

H 0 1 T 13/20 (2006.01)

F I

H 0 1 T 13/38

H 0 1 T 13/20

テーマコード (参考)

5 G 0 5 9

B

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2006-116130 (P2006-116130)
 (22) 出願日 平成18年4月19日 (2006.4.19)
 (62) 分割の表示 特願2001-197669 (P2001-197669)
 の分割
 原出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-197770 (P2000-197770)
 (32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 (74) 代理人 100095751
 弁理士 菅原 正倫
 (72) 発明者 西川 俊一
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 Fターム(参考) 5G059 AA05 AA10 CC02 FF02 FF06
 FF08 FF12 FF14 JJ07

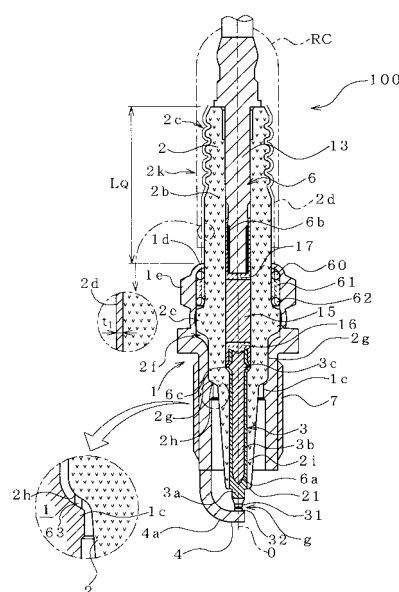
(54) 【発明の名称】 スパークプラグ

(57) 【要約】

【課題】 P b成分の含有量が少なく、しかも比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、しかも平滑な釉焼面を得やすく釉薬層付き絶縁体の機械的な強度も向上できる釉薬層を有したスパークプラグを提供する。

【解決手段】 スパークプラグ100の釉薬層2dが、Si成分をSiO₂に酸化物換算した値にて15～60mol%、B成分をB₂O₃に酸化物換算した値にて22～50mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて10～30mol%、Ba及び/又はSr成分を、BaOないしSrOに酸化物換算した値にて合計で0.5～35mol%含有し、F成分の含有量が1mol%以下であり、Al成分をAl₂O₃に酸化物換算した値にて0.1～5mol%含有し、

アルカリ金属成分として、NaはNa₂O、KはK₂O、LiはLi₂Oに酸化物換算した値にて、Liを必須とする1種又は2種以上を合計で1.1～10mol%の範囲にて含有し、かつ、Li成分の含有量範囲がLi₂Oに酸化物換算した値にて1.1～6mol%とさ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中心電極と主体金具との間にアルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う形態で酸化物主体の釉薬層が形成され、該釉薬層が、

Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下とされ、

Si成分をSiO₂に酸化物換算した値にて15～60mol%、B成分をB₂O₃に酸化物換算した値にて22～50mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて10～30mol%、Ba及び/又はSr成分を、BaOないしSrOに酸化物換算した値にて合計で0.5～35mol%含有し、

10

F成分の含有量が1mol%以下であり、

Al成分をAl₂O₃に酸化物換算した値にて0.1～5mol%含有し、

アルカリ金属成分として、NaはNa₂O、KはK₂O、LiはLi₂Oに酸化物換算した値にて、Liを必須とする1種又は2種以上を合計で1.1～10mol%の範囲にて含有し、

かつ、Li成分の含有量範囲がLi₂Oに酸化物換算した値にて1.1～6mol%とされたことを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 2】

前記釉薬層は、Si成分をSiO₂に酸化物換算した値にて25～40mol%含有し、Ba及び/又はSr成分を、BaOないしSrOに酸化物換算した値にて合計で0.5

20

【請求項 3】

前記釉薬層は、ZnO換算したZn成分の含有量をNZnO(mol%)、BaO換算したBa成分の含有量をNBaO(mol%)、SrO換算したSr成分の含有量をNSrO(mol%)として、NZnO+NBaO+NSrOが15～45mol%である請求項1又は2に記載のスパークプラグ。

【請求項 4】

前記釉薬層は、ZnO換算したZn成分の含有量をNZnO(mol%)、BaO換算したBa成分の含有量をNBaO(mol%)、SrO換算したSr成分の含有量をNSrO(mol%)として、NZnO>NBaO+NSrOである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の

30

【請求項 5】

前記釉薬層は、B₂O₃換算したB成分の含有量をNB2O3(mol%)、ZnO換算したZn成分の含有量をNZnO(mol%)、BaO換算したBa成分の含有量をNBaO(mol%)、SrO換算したSr成分の含有量をNSrO(mol%)として、NB2O3/(NZnO+NBaO+NSrO)が0.5～2.0である請求項1ないし4のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 6】

前記釉薬層は、Ti、Zr及びHfの1種又は2種以上の成分を、ZrはZrO₂に、TiはTiO₂に、HfはHfO₂にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5

40

【請求項 7】

前記釉薬層は、Mo、Fe、W、Ni、Co及びMnの1種又は2種以上の成分を、MoはMoO₃、FeはFe₂O₃、WはWO₃、NiはNi₃O₄、CoはCo₃O₄、MnはMnO₂にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲にて含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 8】

前記釉薬層は、CaOに酸化物換算した値にて0.5～10mol%のCa成分、及びMgOに酸化物換算した値にて0.5～10mol%のMg成分の1種又は2種以上を合計で0.5～12mol%含有する請求項1ないし7のいずれか1項に記載のスパークプ

50

ラグ。

【請求項 9】

前記釉薬層は、Bi、Sn、Sb、P、Cu、Ce及びCrの1種又は2種以上の成分を、Biは Bi_2O_3 に、Snは SnO_2 に、Sbは Sb_2O_5 に、Pは P_2O_5 に、CuはCuOに、Ceは CeO_2 に、Crは Cr_2O_3 にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で5mol%以下の範囲で含有する請求項1ないし8のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 10】

前記絶縁体には、軸線方向中間位置においてその外周面に周方向の突出部が形成され、該軸線方向において前記中心電極の先端に向かう側を前方側として、前記突出部に対し後方側に隣接する絶縁体本体部の基端部外周面が円筒面状に形成され、

その基端部外周面を覆う形で前記釉薬層が膜厚7～50μmの範囲内にて形成されている請求項1ないし9のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 11】

前記絶縁体の軸線方向において火花放電ギャップから遠ざかる方向を後方方向として、前記主体金具を試験品固定台に対し、その主体金具から突出する絶縁体後方部が鉛直上向きとなるように固定する一方、その絶縁体後方部のさらに上方において、絶縁体の中心軸線上に位置する軸支点に対し、先端に1.13kgの鋼製のハンマーを取り付けた長さ330mmのアームを旋回可能に取り付けるとともに、前記絶縁体後方部に降り下ろしたときのハンマー位置が、前記絶縁体の後端面からの鉛直方向距離にして1mmとなるように前記軸支点の位置を定め、

前記アームの前記中心軸線からの旋回角度が所定値となるようにハンマーを持ち上げて、前記絶縁体後方部に向けて自由落下により降り下ろす操作を、角度2°間隔で段階的に大きくしながら繰り返したときの、絶縁体に割れが生ずるときの限界角度として求められる衝撃耐久角度値が35°以上である請求項1ないし10のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 12】

前記スパークプラグは、前記絶縁体の貫通孔内において、前記中心電極と一体に、又は導電性結合層を間に挟んで前記中心電極と別体に設けられた軸状の端子金具部を備え、

かつ該スパークプラグ全体を約500に保持し、前記絶縁体を介して前記端子金具部と前記主体金具との間で通電することにより測定される絶縁抵抗値が200M以上である請求項1ないし11のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 13】

前記絶縁体は、Al成分を Al_2O_3 に酸化物換算した重量にて85～98mol%含有するアルミナ系絶縁材料で構成されており、

前記釉薬層は、20～350の温度範囲における前記釉薬層の平均の熱膨張係数が、 $50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ～ $85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である請求項1ないし12のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【請求項 14】

前記釉薬層の軟化点が600～700である請求項1ないし13のいずれか1項に記載のスパークプラグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はスパークプラグに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関の点火用に使用されるスパークプラグは、一般に、接地電極が取り付けられる主体金具の内側に、アルミナ系セラミック等で構成された絶縁体が配

10

20

30

40

50

置され、その絶縁体の内側に中心電極が配置された構造を有する。絶縁体は主体金具の後方側開口部から軸方向に突出し、その突出部の内側に端子金具が配置され、これがガラスシール工程により形成される導電性ガラスシール層や抵抗体等を介して中心電極と接続される。そして、その端子金具を介して高圧を印加することにより、接地電極と中心電極との間に形成されたギャップに火花放電が生ずることとなる。

【0003】

ところが、プラグ温度が高くなったり、周囲の湿度が上昇したりするなどの条件が重なると、高圧印加してもギャップに飛火せず、絶縁体突出部の表面を回り込む形で端子金具と主体金具との間で放電する、いわゆるフラッシュオーバー現象が生じることがある。そのため、一般に使用されているほとんどのスパークプラグにおいては、主にこのフラッシュオーバー現象防止のために絶縁体表面に釉薬層が形成されている。他方、釉薬層は、絶縁体表面を平滑化して汚染を防止したり、化学的あるいは機械的強度を高めたりするといった役割も果たす。

10

【0004】

スパークプラグ用のアルミナ系絶縁体の場合、従来は、ケイ酸塩ガラスに比較的多量のPbOを配合して軟化点を低下させた鉛ケイ酸塩ガラス系の釉薬を使用してきたが、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では、Pbを含有する釉薬は次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプラグによる環境への影響を考慮して、Pb含有釉薬を使用したスパークプラグの使用は将来全廃しようとの検討も進められている。

20

【0005】

しかしながら、そのようなPb含有釉薬の代替品として検討されている硼珪酸ガラスやアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬は、ガラス転移点が高かったり、あるいは絶縁抵抗が不足したりする等の不具合が避けがたかった。この問題を解決するために、特開平11-43351号公報には、Zn成分の組成調整等により、釉焼時の流動性を低下させることなくガラス安定化を図った無鉛釉薬の組成が、また、特開平11-106234号公報には、アルカリ成分の共添加効果により絶縁抵抗の向上を図った無鉛釉薬の組成がそれぞれ開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

ところで、スパークプラグ用の釉薬層は、絶縁体表面への汚れ付着等を防止したり、沿面放電耐電圧を向上させてフラッシュオーバーを防いだりするほか、破壊起点になりやすい絶縁体表面の欠陥を埋めて強度向上を図る機能も果たしている。しかしながら、特に高出力化が著しい最近の内燃機関では、作動中にスパークプラグが受ける振動や衝撃もかなり大きく、釉薬層を形成していても絶縁体の折損等が問題になることもある。また、スパークプラグのシリンダヘッドへの取り付け時（特に、インパクトレンチ等の動力工具を用いた組み付け時）に、過剰な締め付けトルクが付加されたりすると、やはり絶縁体が折損することがある。また、エンジンの高性能化に伴いスパークプラグへの印加電圧も高くなってきていることから、釉薬に対してもより厳しい環境に耐えうる絶縁性能が要求されているが、前述の特開平11-106234号公報や特開平11-106234号公報に開示された釉薬組成では、絶縁性能と機械的性質とを両立させるための釉薬組成が必ずしも十分に検討されているとはいえない問題がある。

40

【0007】

本発明の課題は、Pb成分の含有量が少なく、しかも比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、しかも平滑な釉焼面を得やすく釉薬層付き絶縁体の機械的な強度も向上できる釉薬層を有したスパークプラグを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段および発明の効果】

【0008】

上記の課題を解決するために本発明のスパークプラグは、中心電極と主体金具との間に

50

アルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う形態で酸化物主体の釉薬層が形成され、該釉薬層が、

Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下とされ、

Si成分をSiO₂に酸化物換算した値にて15~60mol%、B成分をB₂O₃に酸化物換算した値にて22~50mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて10~30mol%、Ba及び/又はSr成分を、BaOないしSrOに酸化物換算した値にて合計で0.5~35mol%含有し、

F成分の含有量が1mol%以下であり、

Al成分をAl₂O₃に酸化物換算した値にて0.1~5mol%含有し、

アルカリ金属成分として、NaはNa₂O、KはK₂O、LiはLi₂Oに酸化物換算した値にて、Liを必須とする1種又は2種以上を合計で1.1~10mol%の範囲にて含有し、

かつ、Li成分の含有量範囲がLi₂Oに酸化物換算した値にて1.1~6mol%とされたことを特徴とする。

【0009】

上基本発明のスパークプラグにおいては、前述の環境問題への適合性を図るため、使用する釉薬が、Pb成分の含有量がPbO換算にて1.0mol%以下とすることを前提とする（以下、このレベルにPb成分含有量が低減された釉薬を無鉛釉薬と称する）。また、釉薬層中にPb成分が価数の低いイオン（例えばPb²⁺）の形で含有されていると、コロナ放電等によりこれが価数の高いイオン（例えばPb³⁺）に酸化され、釉薬層の絶縁性が低下して耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合もあるので、Pb含有量を上記のように削減することはこの観点においても好都合である。なお、Pbの含有量は望ましくは0.1mol%以下、より望ましくは実質的に含有しない（ただし、釉薬原料等から不可避免的に混入するものを除く）のがよい。

【0010】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、釉薬層中のPb成分の含有量が小さくなると、釉薬層の機械的強度、特に耐衝撃性が相対的に低下しやすいことが判明した。そこで、Si成分、B成分、Zn成分、Ba及び/又はSr成分、Al成分、さらにLi成分を必須とするアルカリ金属成分を上記の範囲にて含有させることにより、比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、かつ平滑な釉焼面を得やすく釉薬層付き絶縁体の機械的な強度、特に耐衝撃性を大幅に向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。これにより、高出力内燃機関に取り付けられた場合においても、作動中に振動等によりスパークプラグの絶縁体が折損したり、スパークプラグのシリンダヘッドへの取り付け時（特に、インパクトレンチ等の動力工具を用いた組み付け時）に、多少過剰な締め付けトルクが付加されても絶縁体が折損したりしにくくなる。

【0011】

以下、上記スパークプラグの構成における釉薬層の各構成成分の、含有量範囲の臨界的意味について説明する。Si成分は、ガラス質の釉薬層の骨格形成成分であり、また、釉薬層の絶縁性確保のためにも欠かすことのできない成分である。その含有量が15mol%未満になると、十分な絶縁性能の確保が困難となる場合がある。また、Si成分が60mol%を超えると、釉焼が困難となる場合がある。なお、該Si成分含有量は、より望ましくは25~40mol%の範囲で設定するのがよい。

【0012】

また、B成分も、Si成分とともにガラス質の釉薬層の、骨格形成成分の主体となるものであり、かつSi成分と組み合わせられることによって釉薬軟化点を低下させ、釉焼時の流れ性を向上させて平滑な釉焼面を得やすくする働きもなす。ただし、B成分含有量が22mol%未満になると、釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が困難となる場合がある。他方、B成分含有量が55mol%を超えると、釉チヂレ等の外観不良が引き起こされやすくなる。あるいは、釉薬スラリーの耐水性が損なわれる場合がある。また、他の成分の含有量によっては、釉薬層の失透、絶縁性の低下あるいは下地との熱膨張係数不適合といった問

題についても懸念が生ずる場合がある。なお、該 B 成分含有量は、望ましくは 25 ~ 35 mol % の範囲で設定するのがよい。

【0013】

Zn 成分含有量は、Pb 成分に代わって釉焼時の流動性を高め、平滑な釉焼面を得やすくする働きを成す。また、一定量以上に配合することで、アルミナ系セラミックからなる絶縁体下地と釉薬層との熱膨張係数の差を縮小し、釉薬層への欠陥発生を防止するとともに、引張残留応力の残留レベルを抑制して、釉薬層付き絶縁体の強度、特に耐衝撃性を高める働きをなす。ただし、その含有量が 10 mol % 未満になると、釉薬層の熱膨張係数が大きくなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなる場合がある。また、Zn 成分が不足すれば釉焼が困難となる場合がある。他方、Zn 成分の含有量が 30 mol % を超

10

【0014】

Ba 成分ないし Sr 成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与するほか、強度の向上にも効果がある。その合計含有量が 0.5 mol % 未満になると、釉薬の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれることにつながる場合がある。他方、合計含有量が 31 mol % を超えると、釉薬層の熱膨張係数が高くなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなるほか、高温からの冷却時に釉薬層に引張応力が残留しやすくなり、釉薬層付き絶縁体の強度、例えば耐衝撃性が損なわれやすくなる。また、釉薬層が失透して白濁等も生じやすくなる。Ba 及び Sr 成分の合計含有量は、絶縁性向上及び熱膨張係数調整の観点から、望ましくは 0.5 ~ 20 mol % の範囲で設定するのがよく、特に前述の Si 成分の範囲を 25 ~ 40 mol % とした場合に効果が大きい。なお、Ba 成分と Sr 成分とは、いずれか一方を単独で含有させてもよいし、両者を混合して含有してもよい。ただし、原料コスト的な面においては、より安価な Ba 成分の使用が有利である。

20

【0015】

なお、Ba 成分及び Sr 成分は、使用原料によっては釉薬中に酸化物以外の形態で存在する場合がある。例えば、BaSO₄ を Ba 成分源として用いた場合、S 成分が釉薬層中に残留することがある。この硫黄成分は釉焼時に釉薬層の表面近くに濃化して、熔融釉薬の表面張力を低下させ、得られる釉薬層の平滑性を高めることができる場合がある。

【0016】

次に、F 成分を 1 mol % 以下とするのは、釉薬中に 1 mol % を超える F 成分（これは、例えば CaF₂（蛍石）などの F 成分を含有する媒融剤を釉薬中に添加すると不可避免的に混入することとなる）が含有されていると、釉焼時に釉薬中に破壊起点となりやすい気泡が生じやすくなり、釉薬層付き絶縁体の強度、例えば耐衝撃性が損なわれることにつながるためである。また、釉焼時に F 成分を含有したガスが発生し、これが炉壁等を構成する耐火物と反応して炉壁寿命を縮めたりする不具合も招き易い。なお、より望ましくは、釉薬層中に F 成分はなるべく含有されていないのがよい。そのためには、前述の CaF₂ など、F 成分を含有した媒融剤をなるべく使用しないほうがよい。

30

【0017】

次に、Al 成分は釉焼可能温度域を広げ、釉焼時の釉薬の流動性を安定化させるとともに、釉薬層の強度を高め、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性を大幅に高める働きをなす。ただし、その含有量が前述の酸化物換算にて 0.1 mol % 未満では効果に乏しく、5 mol % を超えると得られる釉薬層が不透明のつや消し状態（いわゆるマット状）となり、スパークプラグの外観を損ねるばかりでなく、下地に形成されているマーキングが読み取れなくなるなど、失透時と同じ不具合を生ずる結果にもつながる。Al 成分の含有量は、望ましくは 1 ~ 3 mol % とするのがよい。

40

【0018】

次に、釉薬層中のアルカリ金属成分は、主に釉薬層の軟化点を下げて釉焼時の流動性を高める目的にて使用される。その合計含有量は、1.1 ~ 10 mol % とされる。1.1 mol % 未満では釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が不能となる場合がある。また、10 mol

50

1 %を超えると、釉薬層の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合がある。アルカリ金属成分の含有量は、望ましくは5 ~ 8 mol %とするのがよい。また、アルカリ金属成分に関しては1種類のアルカリ金属成分を単独添加するのではなく、Na、K、Liから選ばれる2種類以上を共添加することが釉薬層の絶縁性低下抑制にさらに有効である。その結果、絶縁性を低下させずにアルカリ金属成分の含有量を増大させることができ、結果として釉焼時の流動性確保及び耐フラッシュオーバー性の確保という2つの目的を同時に達成することが可能となる（いわゆる、アルカリ共添加効果）。

【0019】

また、上記アルカリ金属成分のうち、Li成分は、釉焼時の流動性改善効果が特に高く、平滑で欠陥の少ない釉焼面を得る上で有効であるばかりでなく、釉薬層の熱膨張係数の上昇抑制に著しい効果を有し、ひいては釉薬層に生ずる引張残留応力を顕著に抑制する。これらはいずれも釉薬層付き絶縁体の強度、例えば耐衝撃性を向上させる効果を奏する。ただし、Li成分の前記酸化物換算した含有量が1.1 mol %未満では効果に乏しく、6 mol %を超えると釉薬層の絶縁性が十分に確保されなくなることにつながる。Li成分の含有量は、より望ましくは2 ~ 4 mol %となっているのがよい。

【0020】

以下、釉薬層のより望ましい組成について説明する。

釉薬層は、ZnO換算したZn成分の含有量をNZnO (mol %)、BaO換算したBa成分の含有量をNBaO (mol %)、SrO換算したSr成分の含有量をNSrO (mol %)として、合計含有量NZnO + NBaO + NSrOが15 ~ 45 mol %となっていることが望ましい。これらの合計含有量が45 mol %を超えると釉薬層が失透して白濁等を生じる場合がある。例えば、絶縁体の外面には、製造者等を特定するための文字や図形あるいは品番などの視覚情報を、色釉等を用いて印刷・焼付けすることが行われているが、白濁等により、印刷された視覚情報の読み取りが困難となる場合がある。また、15 mol %未満では、釉薬の軟化点が過度に上昇して釉焼が困難となり、また、外観不良の原因ともなりうる。なお、該合計含有量は、望ましくは15 ~ 25 mol %となっているのがよい。

【0021】

また、釉薬層は、NZnO > NBaO + NSrOとなっているのがよい。このようにすることで、釉薬層の熱膨張係数がさらに小さくなり、下地となるアルミナ系セラミックとの熱膨張係数の差がさらに縮まって、釉焼後等に釉薬層に残留する引張応力レベルを一層小さくしたり、さらに進んでは残留応力を圧縮応力状態となしたりすることも可能となる。その結果、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性をさらに高めることができる。

【0022】

なお、Li成分は、前記のように酸化物換算したモル含有量で、 $0.2 \leq Li / (Na + K + Li) \leq 0.5$ の範囲に設定することが好ましい。Liの割合が0.2未満では、下地のアルミナに比べて熱膨張係数が大きくなりすぎ、その結果、貫入（クレージング）等の欠陥が生じやすくなり、釉焼面の仕上がり確保が不十分となる場合がある。一方、Liの割合が0.5よりも大きくなると、Liイオンが、アルカリ金属イオンの中でも比較的移動度が高いことから、釉薬層の絶縁性能に悪影響を及ぼす場合がある。 $Li / (Na + K + Li)$ の値は、より望ましくは0.3 ~ 0.45の範囲にて調整するのがよい。なお、アルカリ金属成分の共添加効果による絶縁性向上効果をさらに高めるため、アルカリ金属成分の合計含有量が過剰となって導電性が却って損なわれることにならない範囲にて、K、Na等の第三成分以降の、他のアルカリ金属成分を配合することも可能であり、特に望ましくは、Na、K及びLiの3つの成分を全て含有させるのがよい。

【0023】

また、釉薬層は、NB2O3 / (NZnO + NBaO + NSrO)が0.5 ~ 2.0となっていることが望ましい。該値が0.5未満では釉薬層が失透しやすくなり、2.0を超えると釉薬層の軟化点が上昇して釉焼が困難となる場合がある。

【0024】

次に釉薬層には、Ti、Zr及びHfの1種又は2種以上の成分を、Zrは ZrO_2 に、Tiは TiO_2 に、Hfは HfO_2 にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲で含有させることができる。Ti、Zr及びHfの1種又は2種以上の成分を含有させることにより、耐水性が改善される。Zr成分あるいはHf成分に関しては、釉薬スラリーの耐水性改善効果がTi成分に比して一層顕著である。なお、「耐水性が良好」とは、例えば粉末状の釉薬原料を水等の溶媒とともに混合し、釉薬スラリーの形で長時間放置した場合に、成分溶出による釉薬スラリーの粘性が高くなる不具合を生じにくくなるということを意味する。その結果、釉薬スラリーを絶縁体に塗布する場合に、その塗布厚さを適正化することが容易となり、また厚さのばらつきも小さくなる。その結果、釉焼により形成される釉薬層の厚さの適正化とばらつき低減とを効果的に図ることができる。なお、上記成分の合計含有量が0.5mol%未満では効果に乏しく、5mol%を超えると釉薬層が失透しやすくなる。

10

【0025】

さらに、釉薬層には、Mo、W、Ni、Co、Fe及びMnの1種又は2種以上の成分（以下、流動性改善遷移金属成分という）を、Moは MoO_3 、Wは WO_3 、Niは Ni_3O_4 、Coは Co_3O_4 、Feは Fe_2O_3 、Mnは MnO_2 にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲にて含有させることができる。Mo、W、Ni、Co、Fe及びMnの1種又は2種以上の成分を、前述の含有量範囲にて添加することにより、釉焼時の流動性を確保でき、ひいては比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、また、平滑な釉焼面を有する釉薬層が得られることから、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性を一層高めることができる。

20

【0026】

酸化物換算した合計含有量が0.5mol%未満では、釉焼時の流動性を改善して平滑な釉薬層を得やすくする効果が必ずしも十分達成できなくなる場合がある。他方、5mol%を超えると、釉薬の軟化点の、過度の上昇により釉焼が困難あるいは不能となる場合がある。

【0027】

また、流動性改善遷移金属成分の含有量が過剰となった場合の問題点として、釉薬層に意図せざる着色を生ずる場合があることが挙げられる。例えば、絶縁体の外面には、製造者等を特定するための文字や図形あるいは品番などの視覚情報を、色釉を用いて印刷することが行われているが、釉薬層の着色があまり強くなりすぎると、印刷された視覚情報の読み取りが困難となる場合がある。また、別の現実的な問題としては、釉薬組成変更による色調変化が、購買者側では「使い慣れた外観色の理由なき変更」に映じ、その抵抗感から必ずしもスムーズに製品が受け入れられない、といった不具合も生じうる。

30

【0028】

なお、釉薬層の下地を形成する絶縁体は、本発明においては白色を呈するアルミナ系セラミックにて構成されるが、着色の防止ないし抑制の観点においては、絶縁体上に形成された状態にて観察した釉薬層の外観色調が、彩度Csが0～6、明度Vsが7.5～10となるように組成調整すること、例えば上記の遷移金属成分の含有量を調整することが望ましい。彩度が6を超えると、肉眼による色相識別性が顕著となり、また、明度が7.5より小さくなると、灰色あるいは黒っぽい色調が識別され易くなる。いずれも、外観上、「明らかに色がついている」印象がぬぐいきれなくなる問題を生ずる。なお、彩度Csは望ましくは0～2、よりに望ましくは0～1とするのがよく、彩度Vsは望ましくは8～10、より望ましくは9～10とするのがよい。本明細書においては、明度VS及び彩度CSの測定方法については、JIS-Z8722「色の測定方法」において、「4.分光測色方法」の「4.3反射物体の測定方法」に規定された方法を用いるものとする。ただし、簡略な方法として、JIS-Z8721に準拠して作成された標準色票との目視比較により、明度及び彩度を知ることでもできる。

40

【0029】

釉焼時の流動性改善効果が特に顕著であるのはMo、Fe、次いでWであり、例えば必

50

須遷移金属成分の全てをM o、F eあるいはWとすることも可能である。また、釉焼時の流動性改善効果をより高める上では、流動性改善遷移金属成分の50mol%以上をM oとすることが望ましい。

【0030】

また、釉薬層には、C a Oに酸化物換算した値にて1~10mol%のC a成分、及び、及びM g Oに酸化物換算した値にて0.1~10mol%のM g成分の1種又は2種以上を合計で1~12mol%含有させることができる。これらの成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与する。特に、C a成分は、釉薬層の絶縁性改善を図る上で、B a成分あるいはZ n成分に次いで有効である。添加量が上記の各下限値未満では効果に乏しく、また、個々の成分の上限値又は合計含有量の上限値を超えた場合には、軟化点の過度の上昇により釉焼が困難あるいは不能となる場合がある。

10

【0031】

また、釉薬層には、B i、S n、S b、P、C u、C e及びC rの1種又は2種以上の補助成分を、B iは $B i_2 O_3$ に、S nは $S n O_2$ に、S bは $S b_2 O_5$ に、Pは $P_2 O_5$ に、C uは $C u O$ に、C eは $C e O_2$ に、C rは $C r_2 O_3$ にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で5mol%以下の範囲で含有させることができる。これらの成分は、各種目的に応じて積極的に添加することもできるし、釉薬原料（あるいは、後述する釉薬スラリーの調製時に配合する粘土鉱物）や、釉薬フリット製造のための熔融工程における耐火材等からの不純物（あるいはコンタミ）として不可避に混入する場合もある。いずれも釉焼時の流動性を高め、釉薬層中の気泡形成を抑制したり、あるいは釉焼面の付着物を流動時に包み込んで、異常突起となったりすることを防ぐ効果を有する。B iとS bは特に効果が顕著である（ただし、B iは将来的に制限物質に指定される可能性がある）。また、C e以外の希土類元素R E（ただし、S c、Y、L a、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b及びL uからなる群より選ばれるもの）も、補助成分として採用が可能であり、C eとともに、B i及びS bに次いで釉焼時の流動性改善に効果がある。この場合、P rは $P r_7 O_{11}$ 、他は $R E_2 O_3$ にそれぞれ酸化物換算する。

20

【0032】

なお、本発明のスパークプラグの構成においては、釉薬中における前記各成分は多くの場合酸化物の形で含有されることとなるが、非晶質のガラス相を形成するなどの要因により、酸化物による存在形態を直接は同定できないことも多い。この場合は、釉薬層中における、前記酸化物換算した値での元素成分の含有量が前述の範囲のものとなっていれば、本発明の範囲に属するものとみなす。

30

【0033】

ここで、絶縁体上に形成された釉薬層の各成分の含有量は、例えばE P M A（電子プローブ微小分析）やX P S（X線光電子分光）等の公知の微小分析方法を用いて同定できる。例えばE P M Aを用いる場合、特性X線の測定には、波長分散方式とエネルギー分散方式のいずれを用いてもよい。また、絶縁体から釉薬層を剥離し、これを化学分析あるいはガス分析することにより組成同定する方法もある。

【0034】

さて、釉薬層組成として上記の組成を採用することにより、絶縁体の軸線方向において火花放電ギャップから遠ざかる方向を後方方向として、主体金具を試験品固定台に対し、その主体金具から突出する絶縁体後方部が鉛直上向きとなるように固定する一方、その絶縁体後方部のさらに上方において、絶縁体の中心軸線上に位置する軸支点に対し、先端に1.13kgの鋼製のハンマーを取り付けた長さ330mmのアームを旋回可能に取り付けるとともに、絶縁体後方部に降り下ろしたときのハンマー位置が、絶縁体の後端面からの鉛直方向距離にして1mmとなるように軸支点の位置を定め、

40

前記アームの前記中心軸線からの旋回角度が所定値となるようにハンマーを持ち上げて、前記絶縁体後方部に向けて自由落下により降り下ろす操作を、角度2°間隔で段階的に大きくしながら繰り返したときの、絶縁体に割れが生ずるときの限界角度として求められる衝撃耐久角度値を35°以上に確保することができる。これにより、スパークプラグを

50

高出力内燃機関に取り付けて使用する際に振動／衝撃を受けたり、あるいはスパークプラグのシリンダヘッドへの取り付け時（特に、インパクトレンチ等の動力工具を用いた組み付け時）に、多少過剰な締め付けトルクの付加されたりした場合においても、絶縁体が折損する不具合を効果的に防止ないし抑制できる。

【0035】

また、絶縁体に軸線方向中間位置においてその外周面に周方向の突出部を形成し、該軸線方向において中心電極の先端に向かう側を前方側として、突出部に対し後方側に隣接する絶縁体本体部の基端部外周面が円筒面状に形成され、その基端部外周面を覆う形で釉薬層を膜厚7～50 μ mの範囲内にて形成した構成を採用することができる。

【0036】

自動車エンジン等では、ゴムキャップを用いてスパークプラグをエンジン電装系に取り付ける方式が一般に広く採用されているが、耐フラッシュオーバー性を向上させるためには、絶縁体とゴムキャップ内面との密着性が重要である。本発明者らが鋭意検討したところ、硼珪酸ガラス系あるいはアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬においては、平滑な釉焼面を得る上で、釉薬層の膜厚調整が重要であることがわかった。そして、上記絶縁体本体部の基端部外周面は、特にゴムキャップとの密着性が求められることから、膜厚調整を適切に行なわなければ、耐フラッシュオーバー性等を十分に確保できなくなることが判明した。そこで、第三発明のスパークプラグにおいては、上記組成の無鉛釉薬層を有する絶縁体において、本体部の基端部外周面を覆う釉薬層の膜厚を上記数値範囲に設定することにより、釉薬層の絶縁性を低下させることなく釉焼面とゴムキャップとの密着性が高められ、ひ

10

20

【0037】

また、釉薬層の厚さを上記のように調整することによって、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性をさらに向上させることができる。絶縁体の当該部位における釉薬層の厚さが7 μ m未満になると、耐フラッシュオーバー性が不十分となる不具合のほか、釉薬層が薄くなりすぎてその絶対強度あるいは絶縁体表面の欠陥被覆効果が不十分となり、耐衝撃性が不足する場合がある。他方、釉薬層の厚さが50 μ mを超えると、上記組成の無鉛釉薬層では絶縁性の確保が困難となり、同様に耐フラッシュオーバー性低下につながるほか、釉薬層の熱膨張率と厚さとの兼ね合いで決まる釉焼後の残留応力量が大きくなりすぎて、耐衝撃性が却って不足する場合がある。釉薬層の厚さはより望ましくは10～30 μ mとするのがよい

30

【0038】

また、上記釉薬層を有する本発明のスパークプラグは、絶縁体の貫通孔内において、中心電極と一体に、又は導電性結合層を間に挟んで中心電極と別体に設けられた軸状の端子金具部を備えたものとして構成できる。この場合、該スパークプラグ全体を約500に保持し、絶縁体を介して端子金具部と主体金具との間で通電することにより絶縁抵抗値を測定することができる。そして、高温での絶縁耐久性を確保するために、この絶縁抵抗値は200M以上が確保されていることが、フラッシュオーバー等の発生を防止する上で望ましい。

【0039】

図4は、その測定系の一例を示すものである。すなわち、スパークプラグ100の端子金具13側に直流定電圧電源（例えば電源電圧1000V）を接続するとともに主体金具1側を接地し、加熱炉中にスパークプラグ100を配置して500に加熱した状態で通電を行なう。例えば、電流測定用抵抗（抵抗値 R_m ）を用いて通電電流値 I_m を測定する場合を考えると、通電電圧を V_S として、測定すべき絶縁抵抗値 R_x は、 $(V_S / I_m) - R_m$ にて求めることができる（図では、通電電流値 I_m を、電流測定用抵抗の両端電圧差を増幅する差動増幅器の出力により測定している）。

40

【0040】

また、絶縁体は、Al成分を Al_2O_3 に酸化物換算した値にて85～98mol%含有するアルミナ系絶縁材料で構成することができる。また、釉薬層は、20～350の

50

温度範囲における釉薬層の平均の熱膨張係数が、 $50 \times 10^{-7} /$ ~ $85 \times 10^{-7} /$ の範囲のものとなっていることが望ましい。熱膨張係数がこの下限値より小さくなっていると、釉薬層に亀裂や釉飛び等の欠陥が生じやすくなる場合がある。他方、熱膨張係数がこの上限値より大きくなっていると、釉薬層に等の欠陥が生じやすくなる。なお、上記熱膨張係数は、より望ましくは $60 \times 10^{-7} /$ ~ $80 \times 10^{-7} /$ の範囲のものとなっているのがよい。

【0041】

釉薬層の熱膨張係数は、釉薬層と略同一組成となるように原料を配合・溶解して得たガラス質の釉薬バルク体から試料を切り出し、これを用いて公知のディラトメータ法等により測定した値により推定することができる。また、絶縁体上の釉薬層の熱膨張係数は、例えばレーザ干渉計や原子間力顕微鏡等を用いて測定することが可能である。

10

【0042】

次に、上記本発明のスパークプラグは、以下のような製造方法により製造することができる。すなわち、該方法は、釉薬の各成分源となる成分源粉末を所期の組成が得られるように配合して混合後、その混合物を $1000 \sim 1500$ に加熱して熔融させ、その熔融物を急冷・ガラス化し粉碎した釉薬粉末を調製する釉薬粉末調製工程と、

その釉薬粉末を絶縁体の表面に堆積させて釉薬粉末堆積層を形成する釉薬粉末堆積工程と、

その絶縁体を加熱することにより、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉薬層となす釉焼工程と、

20

を含む。

【0043】

なお、各成分の成分源粉末としては、それら成分の酸化物（複合酸化物でもよい）の他、水酸化物、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等の各種無機系材料粉末を使用できる。これら無機系材料粉末は、いずれも加熱・熔融により酸化物に転化できるものを使用する必要がある。また、急冷は、熔融物を水中に投じる方法の他、熔融物を冷却ロール表面に噴射してフレーク状の急冷凝固物を得る方法も採用できる。

【0044】

釉薬粉末は、水又は溶媒中に分散させることにより釉薬スラリーとして使用可能であり、例えば、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布し乾燥することで、釉薬粉末堆積層を該釉薬スラリーの塗布層として形成できる。なお、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布する方法としては、釉薬スラリーを噴霧ノズルから絶縁体表面に噴霧する方法を用いると、均一な厚さの釉薬粉末堆積層を簡単に形成でき、その塗布厚さの調整も容易である。

30

【0045】

釉薬スラリーには、形成した釉薬粉末堆積層の形状保持力を高める目的で、適量の粘土鉱物や有機バインダを配合できる。粘土鉱物は、含水アルミノケイ酸塩を主体に構成されるものを使用でき、例えばアロフェン、イモゴライト、ヒシングライト、スメクタイト、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、イライト、バーミキュライト、ドロマイイト等（あるいはそれらの合成物）の1種又は2種以上を主体とするものを使用できる。また、含有される酸化物系成分の観点においては、 SiO_2 及び Al_2O_3 に加え、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 及び K_2O 等の1種又は2種以上を主に含有するものを使用することができる。

40

【0046】

本発明のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に、それらを電氣的に接合するための、主にガラスと導電性材料との混合物からなる焼結導電材料部（例えば導電性ガラスシール層や抵抗体）が形成されたものとして構成できる。これを製造する場合、次のような工程を含む方法を採用できる。

・組立体製造工程：絶縁体の貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が配置され、同

50

じく他方の端部側に中心電極が配置されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に、ガラス粉末と導電性材料粉末とを主体とする焼結導電材料原料粉末の充填層を形成した組立体を製造する。

・釉焼工程：絶縁体の表面に釉薬粉末堆積層を形成した状態の組立体を、800～950の温度範囲に加熱して、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉薬層となす工程と、充填層中のガラス粉末を軟化させる工程とを同時に行なう。

・プレス工程：その加熱された組立体において、貫通孔内にて中心電極と端子金具とを相対的に接近させることにより、充填層をそれら中心電極と端子金具との間でプレスして焼結導電材料部となす。

【0047】

この場合、焼結導電材料部により端子金具と中心電極とが電氣的に接合されるとともに、絶縁体貫通孔の内面とそれら端子金具及び中心電極との間が封着（シール）される。従って、上記釉焼工程がガラスシール工程を形成することになる。該方法では、ガラスシール工程と釉焼工程とが同時になされるので効率的である。また、前述の釉薬を用いるため釉焼温度を800～950と低くできるので、中心電極や端子金具の酸化による製造不良が発生しにくく、スパークプラグの製品歩留まりが向上する。ただし、釉焼工程を先に行っておいて、その後にガラスシール工程を行なうようにすることもできる。

【0048】

釉薬層の軟化点は、例えば520～700の範囲で調整するのがよい。軟化点が700を超えると、ガラスシール工程に釉焼工程を兼用させる場合に950以上の釉焼温度が必要となり、中心電極や端子金具の酸化が進みやすくなる。他方、軟化点が520未満になると、釉焼温度も800未満の低温に設定する必要が生ずる。この場合、良好なガラスシール状態が得られるよう、焼結導電材料部に使用するガラスも軟化点の低いものを使用しなければならなくなる。その結果、完成したスパークプラグが比較的高温の環境下で長時間使用された場合に、焼結導電材料部中のガラスが変質しやすくなるため、例えば焼結導電材料部が抵抗体を含む場合には、その負荷寿命特性などの性能の劣化につながる場合がある。なお、釉薬層の軟化点は、望ましくは600～700の範囲で調整するのがよい。

【0049】

なお、釉薬層の軟化点は、例えば釉薬層を絶縁体から剥離して加熱しながら示差熱分析を行い、屈折点を表す最初の吸熱ピークの次に現われるピーク（すなわち第2番目に発生する吸熱ピーク）の温度をもって該軟化点とする。また、絶縁体表面に形成された釉薬層の軟化点については、釉薬層中の各成分の含有量をそれぞれ分析して酸化物換算した組成を算出し、この組成とほぼ等しくなるように、各被酸化元素成分の酸化物原料を配合・溶解後、急冷してガラス試料を得、そのガラス試料の軟化点をもって当該形成された釉薬層の軟化点を推定することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下、本発明の実施の形態を図面に示すいくつかの実施例を参照して説明する。図1は、本発明の第一の構成に係るスパークプラグの一実施例を示す。該スパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部21が突出するようにその主体金具1の内側に嵌め込まれた絶縁体2、先端に形成された発火部31を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極3の先端部と対向するように配置された接地電極4等を備えている。また、接地電極4には上記発火部31に対向する発火部32が形成されており、それら発火部31と、対向する発火部32との間の隙間が火花放電ギャップgとされている。

【0051】

主体金具1は、低炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジ

10

20

30

40

50

ンブロックに取り付けるためのねじ部 7 が形成されている。なお、1 e は、主体金具 1 を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。

【0052】

また、絶縁体 2 の軸方向には貫通孔 6 が形成されており、その一方の端部側に端子金具 1 3 が固定され、同じく他方の端部側に中心電極 3 が固定されている。また、該貫通孔 6 内において端子金具 1 3 と中心電極 3 との間に抵抗体 1 5 が配置されている。この抵抗体 1 5 の両端部は、導電性ガラスシール層 1 6 , 1 7 を介して中心電極 3 と端子金具 1 3 とにそれぞれ電氣的に接続されている。これら抵抗体 1 5 と導電性ガラスシール層 1 6 , 1 7 とが焼結導電材料部を構成している。なお、抵抗体 1 5 は、ガラス粉末と導電材料粉末（及び必要に応じてガラス以外のセラミック粉末）との混合粉末を原料とし、後述のガラスシール工程においてこれを加熱・プレスすることにより得られる抵抗体組成物で構成される。なお、抵抗体 1 5 を省略して、一層の導電性ガラスシール層により端子金具 1 3 と中心電極 3 とを一体化した構成としてもよい。

10

【0053】

絶縁体 2 は、内部に自身の軸方向に沿って中心電極 3 を嵌め込むための貫通孔 6 を有し、全体が以下の絶縁材料により構成されている。すなわち、該絶縁材料はアルミナを主体に構成され、Al 成分を、 Al_2O_3 に換算した値にて 85 ~ 98 mol %（望ましくは 90 ~ 98 mol %）含有するアルミナ系セラミック焼結体として構成される。

【0054】

20

Al 以外の成分の具体的な組成としては下記のようなものを例示できる。

Si 成分：SiO₂ 換算値で 1.50 ~ 5.00 mol %；Ca 成分：CaO 換算値で 1.20 ~ 4.00 mol %；Mg 成分：MgO 換算値で 0.05 ~ 0.17 mol %；Ba 成分：BaO 換算値で 0.15 ~ 0.50 mol %；B 成分：B₂O₃ 換算値で 0.15 ~ 0.50 mol %。

【0055】

絶縁体 2 の軸方向中間には、周方向外向きに突出する突出部 2 e が例えばフランジ状に形成されている。そして、絶縁体 2 には、中心電極 3（図 1）の先端に向かう側を前方側として、該突出部 2 e よりも後方側がこれよりも細径に形成された本体部 2 b とされている。一方、突出部 2 e の前方側にはこれよりも細径の第一軸部 2 g と、その第一軸部 2 g よりもさらに細径の第二軸部 2 i がこの順序で形成されている。なお、本体部 2 b の外周面後端部にはコルゲーション部 2 c が形成されている。また、第一軸部 2 g の外周面は略円筒状とされ、第二軸部 2 i の外周面は先端に向かうほど縮径する略円錐面状とされている。

30

【0056】

他方、中心電極 3 の軸断面径は抵抗体 1 5 の軸断面径よりも小さく設定されている。そして、絶縁体 2 の貫通孔 6 は、中心電極 3 を挿通させる略円筒状の第一部分 6 a と、その第一部分 6 a の後方側（図面上方側）においてこれよりも大径に形成される略円筒状の第二部分 6 b とを有する。端子金具 1 3 と抵抗体 1 5 とは第二部分 6 b 内に収容され、中心電極 3 は第一部分 6 a 内に挿通される。中心電極 3 の後端部には、その外周面から外向きに突出して電極固定用凸部 3 c が形成されている。そして、上記貫通孔 6 の第一部分 6 a と第二部分 6 b とは、図 3（a）の第一軸部 2 g 内において互いに接続しており、その接続位置には、中心電極 3 の電極固定用凸部 3 c を受けるための凸部受け面 6 c がテーパ面あるいはアール面状に形成されている。

40

【0057】

また、第一軸部 2 g と第二軸部 2 i との接続部 2 h の外周面は段付面とされ、これが主体金具 1 の内面に形成された主体金具側係合部としての凸条部 1 c とリング状の板パッキン 6 3 を介して係合することにより、軸方向の抜け止めがなされている。他方、主体金具 1 の後方側開口部内面と、絶縁体 2 の外面との間には、フランジ状の突出部 2 e の後方側周縁と係合するリング状の線パッキン 6 2 が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充

50

填層 6 1 を介してリング状の線パッキン 6 0 が配置されている。そして、絶縁体 2 を主体金具 1 に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具 1 の開口縁をパッキン 6 0 に向けて内側に加締めることにより加締め部 1 d が形成され、主体金具 1 が絶縁体 2 に対して固定されている。

【 0 0 5 8 】

図 3 (a) 及び図 3 (b) は絶縁体 2 のいくつかの例を示すものである。その各部の寸法を以下に例示する。

- ・全長 $L1$: 30 ~ 75 mm。
- ・第一軸部 2 g の長さ $L2$: 0 ~ 30 mm (ただし、突出部 2 e との接続部 2 f を含まず、第二軸部 2 i との接続部 2 h を含む)。
- ・第二軸部 2 i の長さ $L3$: 2 ~ 27 mm。
- ・本体部 2 b の外径 $D1$: 9 ~ 13 mm。
- ・突出部 2 e の外径 $D2$: 11 ~ 16 mm。
- ・第一軸部 2 g の外径 $D3$: 5 ~ 11 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部外径 $D4$: 3 ~ 8 mm。
- ・第二軸部 2 i の先端部外径 $D5$ (ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における外径を指す): 2.5 ~ 7 mm。
- ・貫通孔 6 の第二部分 6 b の内径 $D6$: 2 ~ 5 mm。
- ・貫通孔 6 の第一部分 6 a の内径 $D7$: 1 ~ 3.5 mm。
- ・第一軸部 2 g の肉厚 $t1$: 0.5 ~ 4.5 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部肉厚 $t2$ (中心軸線 O と直交する向きにおける値): 0.3 ~ 3.5 mm。
- ・第二軸部 2 i の先端部肉厚 $t3$ (中心軸線 O と直交する向きにおける値; ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における肉厚を指す): 0.2 ~ 3 mm。
- ・第二軸部 2 i の平均肉厚 tA ($= (t2 + t3) / 2$): 0.25 ~ 3.25 mm。

10

20

【 0 0 5 9 】

また、図 1 において、絶縁体 2 の主体金具 1 の後方側に突出している部分 2 k の長さ LQ は、23 ~ 27 mm (例えば 25 mm 程度) である。さらに、絶縁体 2 の中心軸線 O を含む縦断面を取ったときに、絶縁体 2 の突出部分 2 k の外周面において、主体金具 1 の後端縁に対応する位置から、コルゲーション 2 c を経て絶縁体 2 の後端縁に至るまでの、その断面外形線に沿って測った長さ LP は 26 ~ 32 mm (例えば 29 mm 程度) である。

30

【 0 0 6 0 】

なお、図 3 (a) に示す絶縁体 2 における上記各部寸法は、例えば以下の通りである：
 $L1$ = 約 60 mm、 $L2$ = 約 10 mm、 $L3$ = 約 14 mm、 $D1$ = 約 11 mm、 $D2$ = 約 13 mm、 $D3$ = 約 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、 tA = 1.15 mm。

【 0 0 6 1 】

また、図 3 (b) に示す絶縁体 2 は、第一軸部 2 g 及び第二軸部 2 i がそれぞれ、図 3 (a) に示すものと比較してやや大きい外径を有している。各部の寸法は、例えば以下の通りである：
 $L1$ = 約 60 mm、 $L2$ = 約 10 mm、 $L3$ = 約 14 mm、 $D1$ = 約 11 mm、 $D2$ = 約 13 mm、 $D3$ = 約 9.2 mm、 $D4$ = 6.9 mm、 $D5$ = 5.1 mm、 $D6$ = 3.9 mm、 $D7$ = 2.7 mm、 $t1$ = 3.3 mm、 $t2$ = 2.1 mm、 $t3$ = 1.2 mm、 tA = 1.65 mm。

40

【 0 0 6 2 】

次に、図 2 に示すように、絶縁体 2 の表面、具体的にはコルゲーション部 2 c を含む本体部 2 b の外周面に釉薬層 2 d が形成されている。釉薬層 2 d の形成厚さは 7 ~ 150 μ m、望ましくは 10 ~ 50 μ m とされる。なお、図 1 に示すように、本体部 2 b に形成さ

50

れた釉薬層 2 d は、その軸方向前方側が主体金具 1 の内側に所定長入り込む形で形成される一方、後方側は本体部 2 b の後端縁位置まで延びている。

【0063】

次に、釉薬層 2 d は、課題を解決するための手段及び作用・効果の欄にて説明した本発明の少なくともいずれかの組成を有するものである。各成分の組成範囲の臨界的意味については、既に詳細に説明済みであるからここでは繰り返さない。また、絶縁体本体部 2 b の基端部（主体金具 1 から後方に突出している部分の、コルゲーション部 2 c が付与されていない円筒状の外周面を呈する部分）外周面における釉薬層 2 d の厚さ t_1 (平均値) は $7 \sim 50 \mu\text{m}$ である。コルゲーション部 2 c は省略することもでき、この場合は、主体金具 1 の後端縁を基点として本体部 1 b の突出長さ LQ の 50% までの部分の外周面における釉薬層 2 d の厚さ（平均値）を t_1 とみなす。

10

【0064】

次に、接地電極 4 及び中心電極 3 の本体部 3 a は Ni 合金等で構成されている。また、中心電極 3 の本体部 3 a の内部には、放熱促進のために Cu あるいは Cu 合金等で構成された芯材 3 b が埋設されている。一方、上記発火部 3 1 及び対向する発火部 3 2 は、Ir、Pt 及び Rh の 1 種又は 2 種以上を主成分とする貴金属合金を主体に構成される。中心電極 3 の本体部 3 a は先端側が縮径されるとともにその先端面が平坦に構成され、ここに上記発火部を構成する合金組成からなる円板状のチップを重ね合わせ、さらにその接合面外縁部に沿ってレーザ溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接等により溶接部 W を形成してこれを固着することにより発火部 3 1 が形成される。また、対向する発火部 3 2 は、発火部 3 1 に対応する位置において接地電極 4 にチップを位置合わせし、その接合面外縁部に沿って同様に溶接部 W を形成してこれを固着することにより形成される。なお、これらチップは、例えば表記組成となるように各合金成分を配合・溶解することにより得られる溶解材、又は合金粉末あるいは所定比率で配合された金属単体成分粉末を成形・焼結することにより得られる焼結材により構成することができる。なお、発火部 3 1 及び対向する発火部 3 2 は少なくとも一方を省略する構成としてもよい。

20

【0065】

上記スパークプラグ 100 は、例えば下記のような方法で製造される。まず、絶縁体 2 であるが、これは原料粉末として、アルミナ粉末と、Si 成分、Ca 成分、Mg 成分、Ba 成分及び B 成分の各成分源粉末を、焼成後に酸化物換算にて前述の組成となる所定の比率で配合し、所定量の結合剤（例えば PVA）と水とを添加・混合して成形用素地スラリーを作る。なお、各成分源粉末は、例えば Si 成分は SiO_2 粉末、Ca 成分は CaCO_3 粉末、Mg 成分は MgO 粉末、Ba 成分は BaCO_3 あるいは BaSO_4 、B 成分は H_3BO_3 粉末の形で配合できる。なお、 H_3BO_3 は溶液の形で配合してもよい。

30

【0066】

成形用素地スラリーは、スプレードライ法等により噴霧乾燥されて成形用素地造粒物とされる。そして、成形用素地造粒物をラバープレス成形することにより、絶縁体の原形となるプレス成形体を作る。成形体は、さらに外面側をグラインダ切削等により加工して、図 1 の絶縁体 2 に対応した外形形状に仕上げられ、次いで温度 $1400 \sim 1600$ で焼成されて絶縁体 2 となる。

40

【0067】

他方、釉薬スラリーの調製を以下のようにして行なう。

まず、Si、B、Zn、Ba、及びアルカリ金属成分（Na、K、Li）等の各成分源となる成分源粉末（例えば、Si 成分は SiO_2 粉末、B 成分は H_3BO_3 粉末、Zn は ZnO 粉末、Ba 成分は BaCO_3 あるいは BaSO_4 粉末、Na は Na_2CO_3 粉末、K は K_2CO_3 粉末、Li は Li_2CO_3 粉末）を、所定の組成が得られるように配合して混合する。次いで、その混合物を $1000 \sim 1500$ に加熱して熔融させ、その熔融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらに粉碎することにより釉薬粉末を作る。そして、この釉薬粉末にカオリン、蛙目粘土等の粘土鉱物と有機バインダとを適量配合し、さらに水を加えて混合することにより釉薬スラリーを得る。

50

【 0 0 6 8 】

そして、図 5 に示すように、この釉薬スラリー S を噴霧ノズル N から絶縁体 2 の必要な表面に噴霧・塗布することにより、釉薬粉末堆積層としての釉薬スラリー塗布層 2 d' を形成し、これを乾燥する。

【 0 0 6 9 】

次に、この釉薬スラリー塗布層 2 d' を形成した絶縁体 2 への、中心電極 3 と端子金具 1 3 との組付け、及び抵抗体 1 5 と導電性ガラスシール層 1 6 , 1 7 との形成工程の概略は以下の通りである。まず、図 6 (a) に示すように、絶縁体 2 の貫通孔 6 に対し、その第一部分 6 a に中心電極 3 を挿入した後、(b) に示すように導電性ガラス粉末 H を充填する。そして、(c) に示すように、貫通孔 6 内に押さえ棒 2 8 を挿入して充填した粉末 H を予備圧縮し、第一の導電性ガラス粉末層 2 6 を形成する。次いで抵抗体組成物の原料粉末を充填して同様に予備圧縮し、さらに導電性ガラス粉末を充填して予備圧縮を行なうことにより、図 6 (d) に示すように、中心電極 3 側(下側)から貫通孔 6 内には、第一の導電性ガラス粉末層 2 6、抵抗体組成物粉末層 2 5 及び第二の導電性ガラス粉末層 2 7 が積層された状態となる。

10

【 0 0 7 0 】

そして、図 7 (a) に示すように、貫通孔 6 に端子金具 1 3 を上方から配置した組立体 P A を形成する。この状態で加熱炉に挿入してガラス軟化点以上である 8 0 0 ~ 9 5 0 の所定温度に加熱し、その後、端子金具 1 3 を貫通孔 6 内へ中心電極 3 と反対側から軸方向に圧入して積層状態の各層 2 5 ~ 2 7 を軸方向にプレスする。これにより、同図(b) に示すように、各層は圧縮・焼結されてそれぞれ導電性ガラスシール層 1 6、抵抗体 1 5 及び導電性ガラスシール層 1 7 となる(以上、ガラスシール工程)。

20

【 0 0 7 1 】

ここで、釉薬スラリー塗布層 2 d' に含まれる釉薬粉末の軟化点を 6 0 0 ~ 7 0 0 としておけば、図 7 に示すように、釉薬スラリー塗布層 2 d' を、上記ガラスシール工程における加熱により同時に釉焼して釉薬層 2 d とすることが出来る。また、ガラスシール工程の加熱温度として 8 0 0 ~ 9 5 0 の比較的低い温度を採用することで、中心電極 3 や端子金具 1 3 の表面への酸化も生じにくくなる。

【 0 0 7 2 】

なお、加熱炉(釉焼炉も兼ねる)としてバーナー式のガス炉を用いると、加熱雰囲気には燃焼生成物である水蒸気が比較的多く含まれる。このとき、釉薬組成として B 成分の含有量を 4 0 m o l % 以下に留めたものを使用することにより、そのような水蒸が多く存在する雰囲気下においても、釉焼時の流動性が確保できて、しかも平滑で均質であり、かつ絶縁性も良好な釉薬層形成が可能となる。

30

【 0 0 7 3 】

こうしてガラスシール工程が完了した組立体 P A には、主体金具 1 や接地電極 4 等が組み付けられて、図 1 に示すスパークプラグ 1 0 0 が完成する。スパークプラグ 1 0 0 は、そのねじ部 7 においてエンジンブロックに取り付けられ、燃焼室に供給される混合気への着火源として使用される。ここで、スパークプラグ 1 0 0 への高圧ケーブルあるいはイグニッションコイルの装着は、図 1 に仮想線で示すように、絶縁体 2 の本体部 2 b の外周面を覆うゴムキャップ(例えばシリコンゴム等で構成される) R C を用いて行われる。このゴムキャップ R C の孔径は、本体部 2 b の外径 D 1 (図 3) よりも 0 . 5 ~ 1 . 0 m m 程度小さいものが使用される。本体部 2 b は孔を弾性的に拡張しつつその基端部まで覆われるようにこれに押し込まれる。その結果、ゴムキャップ R C は、孔内面において本体部 2 b の基端部外周面に密着し、フラッシュオーバー等を防止するための絶縁被覆として機能する。

40

【 0 0 7 4 】

なお、本発明のスパークプラグは図 1 に示すタイプのものに限らず、接地電極の先端を中心電極の側面と対向させてそれらの間に火花ギャップを形成したものであってもよい。また、スパークプラグを、絶縁体の先端部を中心電極の側面と接地電極の先端面との間に

50

進入させたセミ沿面放電型スパークプラグとして構成してもよい。

【実施例】

【0075】

本発明の効果を確認するために、以下の実験を行なった。

絶縁体2を次のようにして作製した。まず、原料粉末として、アルミナ粉末（アルミナ 95mol%、Na含有量（ Na_2O 換算値）0.1mol%、平均粒径3.0 μm ）に対し、 SiO_2 （純度99.5%、平均粒径1.5 μm ）、 CaCO_3 （純度99.9%、平均粒径2.0 μm ）、 MgO （純度99.5%、平均粒径2 μm ）、 BaCO_3 （純度99.5%、平均粒径1.5 μm ）、 H_3BO_3 （純度99.0%、平均粒径1.5 μm ）、 ZnO （純度99.5%、平均粒径2.0 μm ）を所定比率にて配合するとともに、この配合した粉末総量を100質量部として、親水性バインダとしてのPVAを3質量部と、水103質量部とを加えて湿式混合することにより、成形用素地スラリーを作製した。

10

【0076】

次いで、これら組成の異なるスラリーをそれぞれスプレードライ法により乾燥して、球状の成形用素地造粒物を調製した。なお、造粒物は、ふるいにより粒径50～100 μm に整粒している。そして、この造粒物を、公知のラバープレス法により圧力50MPaにて成形し、その成形体の外周面にグラインダ研削を施して所定の絶縁体形状に加工するとともに、温度1550で焼成することにより絶縁体2を得た。なお、蛍光X線分析により、絶縁体2は下記の組成を有していることがわかった：Al成分： Al_2O_3 換算値で94.9mol%；Si成分： SiO_2 換算値で2.4mol%；Ca成分： CaO 換算値で1.9mol%；Mg成分： MgO に換算値で0.1mol%；Ba成分： BaO に換算値で0.4mol%；B成分： B_2O_3 換算値で0.3mol%。

20

【0077】

また、図3(a)を援用して示す絶縁体2の各部寸法は以下の通りである：L1=約60mm、L2=約8mm、L3=約14mm、D1=約10mm、D2=約13mm、D3=約7mm、D4=5.5mm、D5=4.5mm、D6=4mm、D7=2.6mm、t1=1.5mm、t2=1.45mm、t3=1.25mm、tA=1.35mm。さらに、図1を援用して示すと、絶縁体2の主体金具1の後方側に突出している部分2kの長さLQは25mmであり、絶縁体2の中心軸線Oを含む縦断面を取ったときに、絶縁体2の突出部分2kの外周面において、主体金具1の後端縁に対応する位置から、コルゲーション2cを経て絶縁体2の後端縁に至るまでの、その段面外形線に沿って測った長さLPは29mmである。

30

【0078】

次に、釉薬スラリーを次のようにして調製した。まず、原料として SiO_2 （純度99.5%）、 Al_2O_3 粉末（純度99.5%）、 H_3BO_3 粉末（純度98.5%）、 Na_2CO_3 粉末（純度99.5%）、 K_2CO_3 粉末（純度99%）、 Li_2CO_3 粉末（純度99%）、 SrCO_3 粉末（純度99%）、 BaSO_4 粉末（純度99.5%）、 ZnO 粉末（純度99.5%）、 Mo_3 粉末（純度99%）、 Fe_2O_3 粉末（純度99%）、 W_3 粉末（純度99%）、 Ni_3O_4 粉末（純度99%）、 MnO_2 粉末（純度99%）、 CaO 粉末（純度99.5%）、 ZrO_2 粉末（純度99.5%）、 TiO_2 粉末（純度99.5%）、 HfO_2 粉末（純度99%）、 MgO 粉末（純度99.5%）、 Bi_2O_3 粉末（純度99%）、 SnO_2 粉末（純度99.5%）、 Sb_2O_5 粉末（純度99%）、 P_2O_5 粉末（純度99%）、 CuO 粉末（純度99%）、 CeO_2 粉末（純度99%）、 Cr_2O_3 粉末（純度99.5%）、 Sb_2O_5 粉末（純度99%）を各種比率で配合し、その混合物を1000～1500に加熱して溶融させ、その溶融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらにアルミナ製ポットミルにより粒径50 μm 以下に粉砕することにより釉薬粉末を作製した。そして、この釉薬粉末100質量部に対し粘土鉱物としてのニュージーランドカオリンを3質量部、及び有機バインダとしてのPVAを2質量部配合し、さらに水を100質量部加えて混合することにより釉薬スラリーを

40

50

得た。

【0079】

この釉薬スラリーを、図5のように噴霧ノズルより絶縁体2の表面に噴霧後、乾燥して釉薬スラリー塗布層2d'を形成した。なお、乾燥後の釉薬の塗布厚さは100 μ m程度である。この絶縁体2を用いて、図1に示すスパークプラグ100を各種作成した。ただし、ねじ部7の外径は14mmとした。また、抵抗体15の原料粉末としては $B_2O_3-SiO_2-BaO-Li_2O$ 系ガラス、 ZrO_2 粉末、カーボンブラック粉末、 TiO_2 粉末、金属Al粉末を、導電性ガラスシール層16, 17の原料粉末としては $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系ガラス、Cu粉末、Fe粉末、Fe-B粉末をそれぞれ用い、ガラスシール時の加熱温度、すなわち釉焼温度は900にて行った。

10

【0080】

他方、粉碎せずに塊状に凝固させた釉薬試料も作製した。なお、この塊状の釉薬試料は、X線回折によりガラス化(非晶質化)したものであることを確認した。これを用いて下記の実験を行った。

[1]化学組成分析：蛍光X線分析による。各試料の分析値(酸化物換算した値による)を表1～表5に示している。なお、絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dの各組成をEPMA法により測定したが、該塊状試料を用いて測定した分析値とほぼ一致していることが確認できた。

[2]熱膨張係数：塊状試料から寸法5mm×5mm×10mmの測定試料を切り出し、公知のディラトメータ法により20から350までの平均値として測定している。また、絶縁体2からも上記寸法の測定試料を切り出し、同様の測定を行ったところ、その値は 7.3×10^{-7} /であった。

20

[3]軟化点：粉末試料50mgを加熱しながら示差熱分析を行い、室温より測定開始し、第2番目の吸熱ピークとなった温度を軟化点として測定した。なお、この温度は、釉薬の粘度が 4.5×10^7 ポアズに到達する温度に相当する。

【0081】

また、各スパークプラグについては、500での絶縁抵抗測定を、図4を用いて既に説明した方法により通電電圧1000Vにて行った。また、絶縁体2に対する釉薬層2dの形成状態を目視にて観察するとともに、絶縁体の基端部外周面位置における釉薬層の膜厚を断面のSEM観察により測定した。

30

【0082】

さらに、各試験品に対して以下のような衝撃試験を行った。すなわち、図8に示すように、各スパークプラグ100の取付ねじ部7を試験品固定台203のねじ孔203aにねじ込み、絶縁体2の本体部2bが上向きに突出するように固定する。そして、その本体部2bのさらに上方において、絶縁体2の中心軸線O上に位置する軸支点202に対し、先端に鋼製のハンマー200を取り付けたアーム201を旋回可能に取り付ける。なお、アーム201の長さは330mm、ハンマー200の重量は1.13kgであり、絶縁体2の後方側本体部2bに降り下ろしたときのハンマー位置が、絶縁体2の後端面からの鉛直方向距離にして1mm(コルゲーション2cの第一山位置に対応しているとなるように)、軸支点202の位置が定められている。そして、アーム201の中心軸線Oからの旋回角度が所定値となるようにハンマー200を持ち上げて、後方側本体部2bに向けて自由落下により降り下ろす操作を、角度間隔2°にて徐々に大きくしながら繰り返し、絶縁体に割れが生ずる衝撃耐久角度値を求めた。以上の結果を表1～表5に示す。

40

【0083】

【表 1】

酸化物換算成分(mol%)	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
Al ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
B ₂ O ₃	34.0	34.0	34.0	34.0	33.0	33.0	33.0	33.0
Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K ₂ O	5.0	5.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Li ₂ O	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SrO			2.0		2.0	2.0	2.0	2.0
BaO	4.0	4.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
MoO ₃					1.0			
Fe ₂ O ₃						1.0		
WO ₃							1.0	
Ni ₃ O ₄								1.0
MnO ₂								
CaO								
ZrO ₂								
TiO ₂								
HfO ₂								
MgO								
Bi ₂ O ₃								
SnO ₂								
P ₂ O ₅								
CuO								
CeO ₂								
Cr ₂ O ₃								
Sb ₂ O ₅								
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
ZnO+BaO+SrO	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
B ₂ O ₃ /(ZnO+BaO+SrO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO>BaO+SrO								
CaO+MgO								
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷)	68	68	70	68	69	69	69	69
軟化点 (°C)	640	640	630	640	645	645	645	645
釉薬膜厚 (μm)	40	15	15	5	15	15	15	15
外観(釉焼状態)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
衝撃耐久角度値 (°)	56	46	44	36	44	44	44	44
500℃絶縁抵抗値 (MΩ)	800	950	700	1000	700	700	700	700
備 考				見 た 目 悪 い				

*は本発明の範囲外

【表 2】

酸化物換算成分(mol%)	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
Al ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
B ₂ O ₃	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K ₂ O	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Li ₂ O	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SrO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BaO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
MoO ₃								
Fe ₂ O ₃								
WO ₃								
Ni ₃ O ₄								
MnO ₂	1.0							
CaO								
ZrO ₂								
TiO ₂								
HfO ₂								
MgO								
Bi ₂ O ₃		1.0						
SnO ₂			1.0					
P ₂ O ₅				1.0				
CuO					1.0			
CeO ₂						1.0		
Cr ₂ O ₃							1.0	
Sb ₂ O ₅								1.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
ZnO+BaO+SrO	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
B ₂ O ₃ /(ZnO+BaO+SrO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO>BaO+SrO								
CaO+MgO								
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷)	69	69	69	69	69	69	69	69
軟化点 (°C)	645	630	640	640	640	640	640	635
釉薬膜厚 (μm)	15	15	15	15	15	15	15	15
外観(釉焼状態)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
衝撃耐久角度値 (°)	44	44	44	44	44	44	44	44
500°C絶縁抵抗値 (MΩ)	700	700	700	700	700	700	700	700
備 考								

*は本発明の範囲外

【表 3】

酸化物換算成分(mol%)	17	18	19	20	21	22	23	24*
SiO ₂	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	28.0
Al ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0
B ₂ O ₃	31.5	32.0	32.0	32.0	34.0	34.0	28.5	24.0
Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0
K ₂ O	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	6.0	5.0	5.0
Li ₂ O	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0
SrO	2.0	2.0	2.0	2.0			8.0	7.0
BaO	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0		12.0
ZnO	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	19.0
MoO ₃	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	
Fe ₂ O ₃								
WO ₃								
Ni ₃ O ₄								
MnO ₂								
CaO								1.0
ZrO ₂	0.5	1.0						1.0
TiO ₂	0.5		1.0					
HfO ₂				1.0				
MgO								
Bi ₂ O ₃								
SnO ₂								
P ₂ O ₅								
CuO								
CeO ₂								
Cr ₂ O ₃								
Sb ₂ O ₅	0.5						0.5	
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
ZnO+BaO+SrO	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	26.0	38.0
B ₂ O ₃ /(ZnO+BaO+SrO)	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1	0.6
ZnO>BaO+SrO								
CaO+MgO								1.0
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷)	70	70	70	70	68	69	72	78
軟化点 (°C)	640	640	640	640	640	642	650	630
釉薬膜厚 (μm)	15	15	15	15	70	40	40	40
外観(釉焼状態)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	失透
衝撃耐久角度値 (°)	44	44	44	44	40	54	52	30
500°C絶縁抵抗値 (MΩ)	700	700	700	700	650	850	900	700
備 考								

*は本発明の範囲外

【表 4】

酸化物換算成分(mol%)	25*	26	27	28*	29	30*	31	32
SiO ₂	28.0	24.0	24.0	17.0	22.0	35.0	33.0	37.5
Al ₂ O ₃	6.0	1.0	1.0	0.5	0.5	2.0	1.0	1.0
B ₂ O ₃	24.0	22.0	22.0	21.0	22.0	37.0	32.0	28.0
Na ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0
K ₂ O	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	1.5	4.0
Li ₂ O	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	7.0	0.5
SrO	7.0					2.0		
BaO	9.0	14.0	26.0	40.0	29.0	7.0	4.0	7.0
ZnO	16.0	26.0	14.0	14.5	17.5	8.0	18.0	18.0
MoO ₃						1.0		
Fe ₂ O ₃								
WO ₃								
Ni ₃ O ₄								
MnO ₂								
CaO	1.0		2.0		1.0		1.0	
ZrO ₂	1.0						0.5	
TiO ₂		2.0						
HfO ₂								
MgO		3.0	3.0	1.0			1.0	
Bi ₂ O ₃								
SnO ₂								
P ₂ O ₅								
CuO								
CeO ₂								
Cr ₂ O ₃								
Sb ₂ O ₅								
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	8.0	8.0	8.0	6.0	8.0	8.0	9.5	8.5
ZnO+BaO+SrO	32.0	40.0	40.0	54.5	46.5	17.0	22.0	25.0
B ₂ O ₃ /(ZnO+BaO+SrO)	0.8	0.6	0.6	0.4	0.5	2.2	1.5	1.1
ZnO>BaO+SrO			○	○	○	○		
CaO+MgO	1.0	3.0	5.0	1.0	1.0	0.0	2.0	0.0
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷)	76	70	80	87	81	79	80	66
軟化点 (°C)	640	615	630	610	605	700	620	660
釉薬膜厚 (μm)	40	40	40	40	40	40	40	40
外観(釉焼状態)	マット状 (光沢無し)	若干失透	良好	失透	若干失透	若干 溶け不足	良好	泡残り
衝撃耐久角度値 (°)	48	54	36	26	34	30	40	34
500°C絶縁抵抗値 (MΩ)	1000	500	900	1000	700	900	150	800
備 考							絶縁抵抗 悪い	

*は本発明の範囲外

【表 5】

酸化物換算成分(mol%)	33	34*	35	36*	37*	38*	39*
SiO ₂	33.0	12.0	44.8	61.8	20.0	30.0	33.0
Al ₂ O ₃	1.0	3.0	1.0	0.5	1.0	3.0	3.0
B ₂ O ₃	32.0	34.0	30.0	21.0	55.0	18.0	34.0
Na ₂ O	2.0	1.0	2.0	1.5	1.0	1.0	2.0
K ₂ O	4.0	5.0	4.0	2.0	5.0	5.0	5.0
Li ₂ O	5.0	2.0	1.2	1.2	2.0	2.0	
SrO		3.0				5.0	
BaO	4.0	15.0	5.0	2.0	4.0	10.0	4.0
ZnO	18.0	25.0	11.0	10.0	12.0	25.0	16.0
MoO ₃							
Fe ₂ O ₃							
WO ₃							
Ni ₃ O ₄							
MnO ₂							
CaO							
ZrO ₂			1.0			0.5	
TiO ₂						0.5	
HfO ₂							
MgO							F2:3.0
Bi ₂ O ₃							
SnO ₂							
P ₂ O ₅							
CuO							
CeO ₂							
Cr ₂ O ₃							
Sb ₂ O ₅	1.0						
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	11.0	8.0	7.2	4.7	8.0	8.0	7.0
ZnO+BaO+SrO	22.0	43.0	16.0	12.0	16.0	40.0	20.0
B ₂ O ₃ /(ZnO+BaO+SrO)	1.5	0.8	1.9	1.8	3.4	0.5	1.7
ZnO>BaO+SrO							
CaO+MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷)	86	74	70	64	66	70	69
軟化点 (°C)	590	610	655	750	615	730	620
釉薬膜厚 (μm)	40	40	40	40	40	40	40
外観(釉焼状態)	良好	若干クラック	良好	溶け不足	若干縮れ	溶け不足	気泡多
衝撃耐久角度値 (°)	30	46	58	60	50	54	34
500°C絶縁抵抗値 (MΩ)	80	300	900	1200	750	350	700
備 考	絶縁抵抗悪い				耐水性悪い		炉壁寿命を縮める

*は本発明の範囲外

【0088】

この結果によると、前記した本発明に係る釉薬組成を選択することにより、Pbをほとんど含有しないにもかかわらず、比較的低温で釉焼可能であり、また、十分な絶縁性能が

10

20

30

40

50

確保されていることがわかる。また、釉焼面の外観もおおむね良好である。さらに、衝撃耐久角度値も 35° 以上の良好な値に確保でき、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性を向上できていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】本発明のスパークプラグの一例を示す全体正面断面図。

【図2】絶縁体の外観を釉薬層とともに示す正面図。

【図3】絶縁体のいくつかの実施例を示す縦断面図。

【図4】スパークプラグの絶縁抵抗値の測定方法を示す説明図。

【図5】釉薬スラリー塗布層の形成工程の説明図。

【図6】ガラスシール工程の説明図。

【図7】図6に続く説明図。

【図8】衝撃耐久角度値の測定方法を示す図。

【符号の説明】

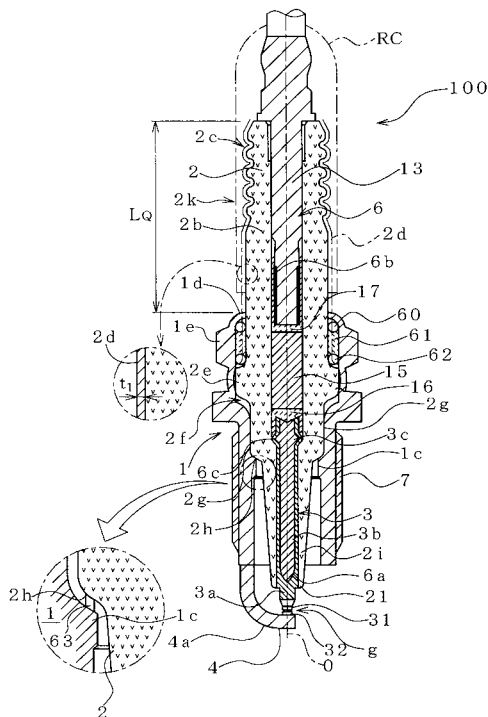
【0090】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 2d 釉薬層
- 2d' 釉薬スラリー塗布層（釉薬粉末堆積層）
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- S 釉薬スラリー

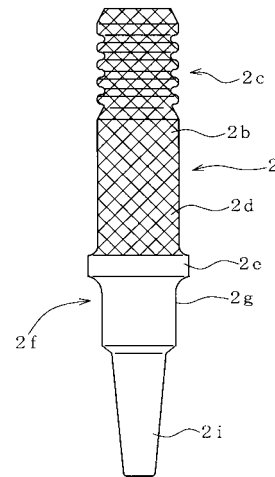
10

20

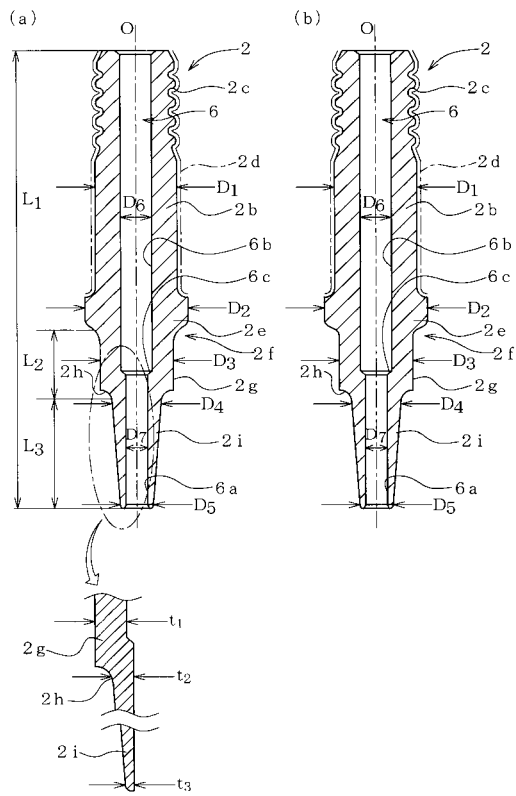
【図1】



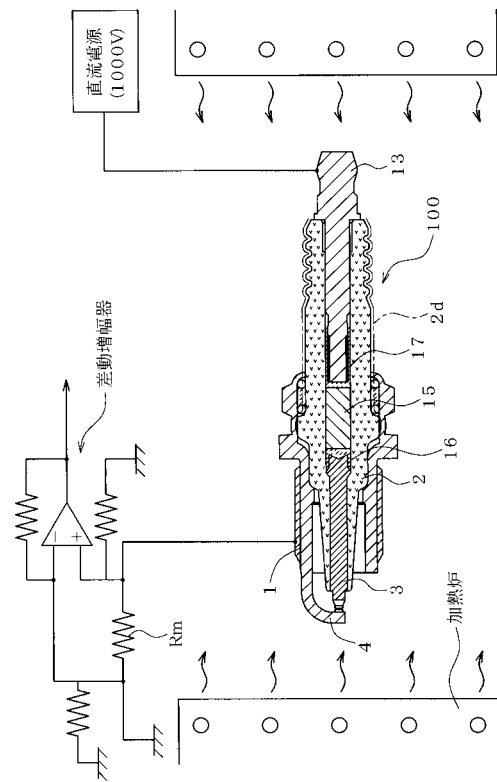
【図2】



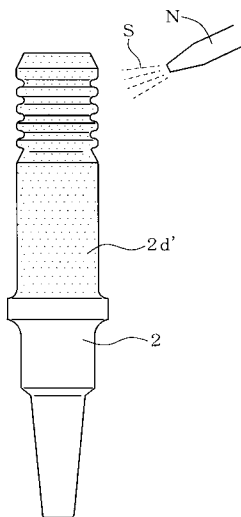
【図 3】



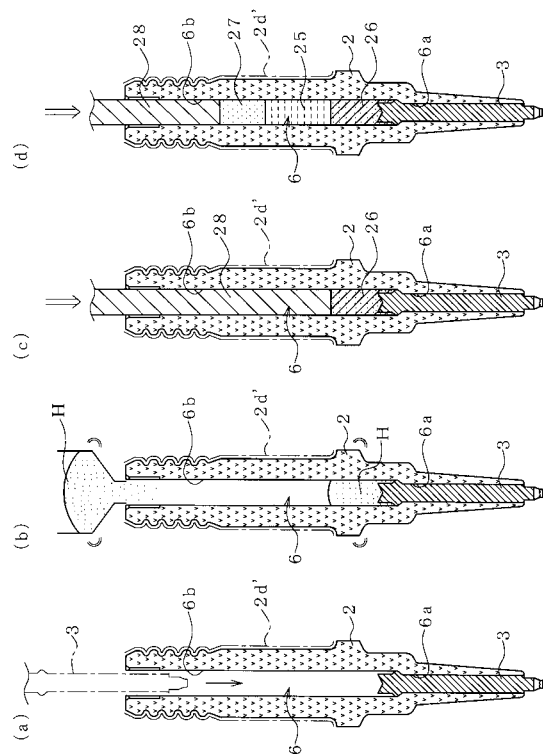
【図 4】



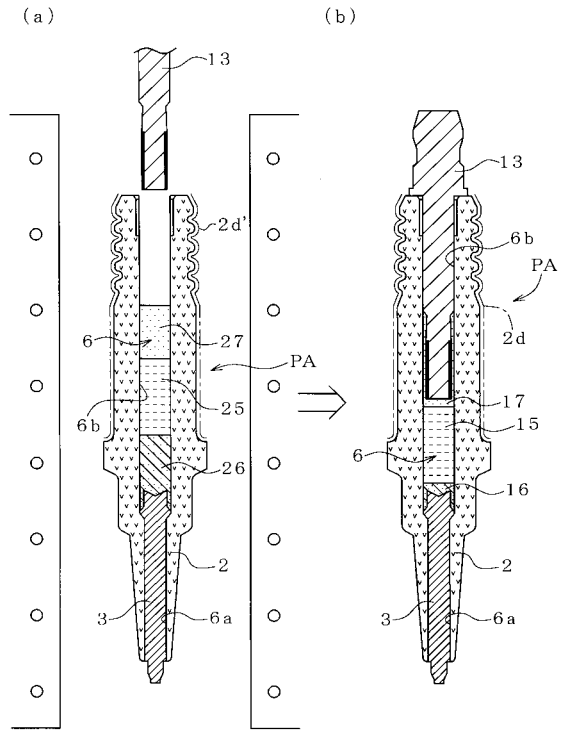
【図 5】



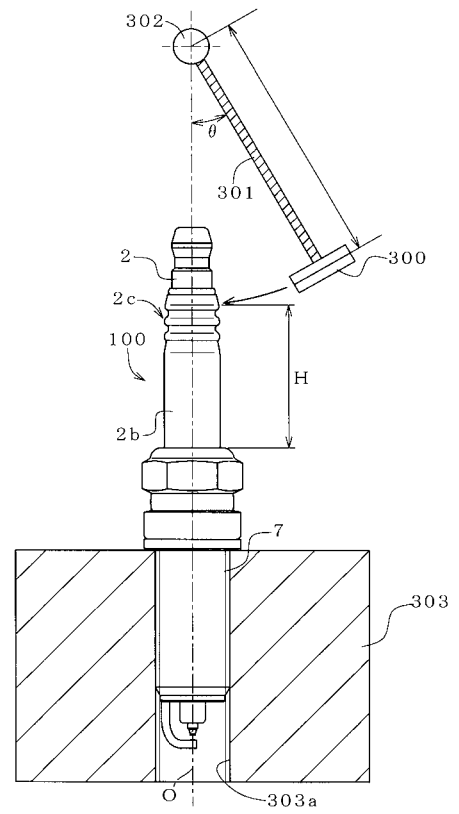
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

【要約の続き】
れ組成を有する。
【選択図】 図 1