

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成19年9月6日(2007.9.6)

【公開番号】特開2004-363112(P2004-363112A)

【公開日】平成16年12月24日(2004.12.24)

【年通号数】公開・登録公報2004-050

【出願番号】特願2004-210017(P2004-210017)

【国際特許分類】

H 01 T 13/38 (2006.01)

C 03 C 8/04 (2006.01)

C 03 C 8/08 (2006.01)

【F I】

H 01 T 13/38

C 03 C 8/04

C 03 C 8/08

【手続補正書】

【提出日】平成19年7月23日(2007.7.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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SiO<sub>2</sub>に酸化物換算した値にて25~60mol%、B成分をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化物換算した値にて10~40mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて0.5~9.5mol%、Ba成分をBaOに酸化物換算した値にて5~25mol%含有するとともに、それらSi成分、B成分、Zn成分及びBa成分の酸化物換算含有量の合計が60~98mol%であり、

Zn成分とBa成分との酸化物換算含有量における合計が9~30mol%であり、

また、アルカリ金属成分として、NaはNa<sub>2</sub>O、KはK<sub>2</sub>O、LiはLi<sub>2</sub>Oに酸化物換算した値にて、それらの1種又は2種以上を合計で2~15mol%の範囲にて含有し、

前記釉薬層は、アルカリ土類金属成分R(ただし、RはCa、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上)の組成式Rに酸化物換算した含有率をNRO(mol%)として、NRO>10mol%を満足し、かつ、ZnO換算したZn成分の含有量をNZnO(mol%)として、

0.1 NZnO / (NRO + NZnO) 0.4

を満足することを特徴とするスパークプラグ。

【請求項2】

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 記載のスパークプラグ。

**【請求項 3】**

前記釉薬層は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 1.0 mol% の Al 成分、 $\text{Ca}$  に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 1.0 mol% の Ca 成分、及び  $\text{SrO}$  に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 3.0 mol% の Sr 成分の 1 種又は 2 種以上を合計で 0.5 ~ 3.0 mol% 含有する請求項 1 又は請求項 2 に記載のスパークプラグ。

**【請求項 4】**

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  $\text{MoO}_3$ 、Fe は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、W は  $\text{WO}_3$ 、Ni は  $\text{Ni}_3\text{~4}$ 、Co は  $\text{Co}_3\text{~4}$ 、Mn は  $\text{Mn}_2\text{O}_5$  にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で 0.5 ~ 5 mol% の範囲にて含有する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のスパークプラグ。

**【請求項 5】**

前記釉薬層は、Zr、Ti、Mg、Bi、Sn、Sb 及び P の 1 種又は 2 種以上の成分を、Zr は  $\text{ZrO}_2$  に、Ti は  $\text{TiO}_2$  に、Mg は  $\text{MgO}$  に、Bi は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に、Sn は  $\text{SnO}_2$  に、Sb は  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  に、P は  $\text{P}_2\text{O}_5$  にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で 0.5 ~ 5 mol% 以下の範囲で含有する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のスパークプラグ。

**【請求項 6】**

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 200 M 以上である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のスパークプラグ。

**【請求項 7】**

前記絶縁体は、Al 成分を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した重量にて 85 ~ 98 mol% 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、 $50 \times 10^{-7} / \sim 85 \times 10^{-7} /$  である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のスパークプラグ。

**【請求項 8】**

前記釉薬層の軟化温度が 600 ~ 700 である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のスパークプラグ。

**【手続補正 2】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明に係るスパークプラグの構成は、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 1 mol% 以下とされ、

Si 成分を  $\text{SiO}_2$  に酸化物換算した値にて 25 ~ 60 mol%、B 成分を  $\text{B}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 10 ~ 40 mol%、Zn 成分を  $\text{ZnO}$  に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 9.5 mol%、Ba 成分を  $\text{BaO}$  に酸化物換算した値にて 5 ~ 25 mol% 含有するとともに、それら Si 成分、B 成分、Zn 成分及び Ba 成分の酸化物換算含有量の合計が 60 ~ 98 mol% であり、

Zn 成分と Ba 成分との酸化物換算含有量における合計が 9 ~ 30 mol% であり、

また、アルカリ金属成分として、Na は  $\text{Na}_2\text{O}$ 、K は  $\text{K}_2\text{O}$ 、Li は  $\text{Li}_2\text{O}$  に酸化物換算した値にて、それらの 1 種又は 2 種以上を合計で 2 ~ 15 mol% の範囲にて含有

し、

前記釉薬層は、アルカリ土類金属成分R（ただし、RはCa、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上）の組成式Rに酸化物換算した含有率をN<sub>R</sub>O（mol%）として、N<sub>R</sub>O > 10 mol%を満足し、かつ、ZnO換算したZn成分の含有量をN<sub>Zn</sub>O（mol%）として、

$$0.1 \text{ N}_{\text{Zn}}\text{O} / (\text{N}_{\text{R}}\text{O} + \text{N}_{\text{Zn}}\text{O}) = 0.4$$

を満足することを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

上記本発明は、前述の環境問題への適合性を図るため、使用する釉薬層が、Pb成分の含有量がPbO換算にて1.0 mol%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層を無鉛釉薬層と称する）。また、釉薬層中にPb成分为価数の低いイオン（例えばPb<sup>2+</sup>）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Pb<sup>3+</sup>）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0.1 mol%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的に混入するものを除く）のがよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

そして、本発明では、Pb含有量を上記のように低減しつつ、絶縁性能確保、釉焼温度の最適化及び釉焼面の仕上がり状態を良好に確保するために、上記特有の組成が選択されている。従来の釉薬においては、Pb成分が釉薬の軟化点調整（具体的には釉薬の軟化点を適度に下げ、釉焼時の流動性を確保する）に関して重要な役割を果たしていたが、無鉛釉薬では、B成分（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）やアルカリ金属成分が軟化点調整に深く関係する。本発明者らの検討によれば、B成分には、釉焼面の仕上がり改善を図る上で好都合な特有の含有量範囲が存在すること（具体的にはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算にて10～40 mol%）がわかった。特に、ガス炉など釉焼時の雰囲気に比較的多くの水蒸気が含有される場合においては、B成分の含有量を上記範囲に設定することが特に有効となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

以下、本発明における釉薬層構成成分の各含有量範囲の臨界的意味について詳しく説明する。Si成分含有量が25 mol%未満になると、釉薬層の熱膨張係数が大きくなりすぎて貫入（クレージング）等の欠陥が生じやすくなり、第一発明の課題である釉焼面の仕上がり確保が不十分となる。他方、該Si成分含有量が60 mol%を超えると、釉薬の軟化点が上昇しすぎ、釉溶け不足等により外観不良を生ずる場合がある。なお、該Si成分含有量は、望ましくは35～55 mol%の範囲で設定するのがよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手續補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手續補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手續補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

上記本発明における釉薬層には、上記説明した成分以外にも、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 10 mol% の Al 成分、 Ca に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 10 mol% の Ca 成分、及び SrO に酸化物換算した値にて 0.5 ~ 30 mol% の Sr 成分の 1 種又は 2 種以上を合計で 0.5 ~ 30 mol% 含有させることができる。 Al 成分は釉薬層の失透を抑制する効果を有し、 Ca 成分と Sr 成分とは釉薬層の絶縁性向上に寄与する。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、釉薬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。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

以下、本発明にさらに付加可能な要件について説明する。

まず、釉薬層には、Mo、Fe、W、Ni、Co及びMnの1種又は2種以上の成分を、MoはMoO<sub>3</sub>、FeはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WはWO<sub>3</sub>、NiはNi<sub>3</sub>~<sub>4</sub>、CoはCo<sub>3</sub>~<sub>4</sub>、MnはMn<sub>2</sub>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。これにより、釉焼時の流動性が著しく高められ、ひいては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有する釉薬層を一層容易に得ることができる。