

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 14.12.1999  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 21.12.1998  
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/217793  
(33) Země priority: US  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.07.2002  
(Věstník č. 7/2002)  
(86) PCT číslo: PCT/US99/29622  
(87) PCT číslo zveřejnění: WO00/37856

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 1987

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

F 23 Q 7/22

(71) Přihlašovatel:  
SAINT-GOBAIN CERAMICS AND PLASTICS, INC.,  
Worcester, MA, US;

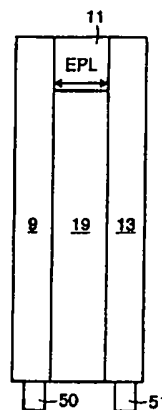
(72) Původce:  
Willkens Craig A., Sterling, MA, US;  
Bateman Linda S., Spencer, MA, US;  
Lin Roger, Shrewsbury, MA, US;

(74) Zástupce:  
Herman Václav Ing., Hlavní 43, Průhonice, 25243;

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Keramická zapalovací svíčka, zhuštěný  
polykrystalický keramický materiál její podpěrné  
zóny a způsob jejího použití**

(57) Anotace:

Keramická zapalovací svíčka zahrnuje dvojici keramických konců (9, 13) a horkou zónu (11) mezi nimi, která je uspořádána na podpěrné zóně (19), která zahrnuje mezi 50 až 80 % objemovými nitridu hliníku (AlN) a mezi 2 až 40 % objemovými karbidu křemíku (SiC). Zhuštěný materiál podpěrné zóny (19) přitom obsahuje mezi 50 až 80 % objemovými nitridu hliníku (AlN), mezi 25 až 35 % objemovými karbidu křemíku (SiC) a mezi 8 až 15 % objemovými oxidu hlinitého (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Zapalovací svíčka se provozuje tak, že se mezi vodivé keramické konce (9, 13) přivede elektrické napětí, které způsobí odporové ohřátí horké zóny (11) a vytvoření ochranné vrstvy mullitu na povrchu podpěrné zóny (19).



*Keramická zapalovací svíčka, zhuštěný polykrystalický keramický materiál její podpěrné zóny a způsob jejího použití*

#### Oblast techniky

Keramické materiály prodělaly velký úspěch jako zapalovací svíčky u topenišť vytápěných plynem, pecí a sušiček oděvů. Keramická zapalovací svíčka má typicky tvar jako vlásenka nebo tvar U, který obsahuje vodivé koncové části a vysoce odporovou střední část. Když jsou konce zapalovací svíčky připojené k napájeným elektrickým vodičům, zvyšuje se teplota vysoce odporové střední části, takzvané horké zóny.

#### Dosavadní stav techniky

Technika keramických zapalovacích svíček má dlouho známé zapalovací svíčky vytvarované jako vlásenka, které dále mají elektricky nevodivou keramickou vložku uspořádanou pro podepření mezi jejich elektricky odporovými rameny. Dokument JP-A-02094282 výslovně zveřejňuje keramickou zapalovací svíčku, která má odporová ramena  $\text{SiC/ZrB}_2$  a izolační vložku  $\text{AlN}$  (nebo "podpěrnou zónu") uspořádanou mezi těmito odporovými rameny. Dokument JP-A-02094282 dále informuje o přidávání BN k vložce z  $\text{AlN}$ , aby se vyrovnaly koeficienty tepelné roztažnosti (CTE) těchto dvou oblastí. Podobně patent US č. 5,191,508 ("Axelson") zveřejňuje keramickou zapalovací svíčku ve tvaru vlásenky, která má "elektricky nevodivou vložku", a informuje, že vložka by měla být zhotovená z jediného materiálu, jako je oxid hlinitý, nitrid hliníku, oxid beryllnatý, z nichž každý je elektricky izolující materiál. Patent US č. 4,634,837 ("Ito") zveřejňuje keramickou zapalovací svíčku, která má horkou zónu na bázi  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$  a vložku  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tento stav techniky také odhaluje keramické zapalovací svíčky, u kterých jsou vodivá vlákna uložena v izolačních

keramických materiálech. Například patent US č. 4,912,305 ("Tatemasu") zveřejňuje wolframový drát uložený v keramickém tělese  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ . Patent US č. 4,804,823 ("Okuda") popisuje keramickou zapalovací svíčku, u které je vodivá keramická vrstva TiN nebo WC (která také obsahuje  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) umístěná uvnitř keramického substrátu buď z AlN nebo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Okuda také zveřejňuje to, že substrát může dále obsahovat slinovací pomocný prostředek, jako nějaký oxid, nitrid nebo oxynitrid ze skupinIIa nebo IIIa periodické tabulky nebo hliník. Viz sloupec 7, řádky 50 až 55.

Ačkoliv je materiál vložky u zapalovacích svíček ve tvaru vlásenky obecně vysoce elektricky izolační, jsou případy, u kterých stav techniky zveřejnil vložky, které mají některé elektricky vodivé (jako  $\text{MoSi}_2$ ) a/nebo polovodivé složky (jako SiC). Například JP-A-02086 ("JP '086) poskytuje jednu takovou informaci, kde je hlavní složka vložky karbid křemíku. Průzkum však ukázal, že měrné odpory za vysokých teplot prvního materiálu zahrnujícího SiC a vodivý materiál, jako je hliník, a druhého materiálu zahrnujícího více než 99 % SiC mají tendenci se za vysokých teplot vyrovnat. Když se tedy měly tyto materiály příslušně použít jako horká zóna a vložka u téže zapalovací svíčky, pravděpodobně by zde nastaly přes materiál vložky elektrické zkratky. Podle dalšího příkladu, zveřejňuje US patent č. 5,233,166 ("Maeda") zapalovací svíčku, která má horkou zónu uloženou v keramickém substrátu, který se skládá z nitridu křemíku, 8-19 % oxidu vzácné zeminy, 2-7 % oxidu křemičitého a 7-20 %  $\text{MoSi}_2$ . Maeda doporučuje vyhnout se vytvoření skelné fáze, která má oxid hlinitý v množství větším než 1 % hmotnosti.

US patent č. 5,801,361 (Willkens '361) zveřejňuje keramickou zapalovací svíčku navrženou pro použití u vysokonapěťových aplikací (220 V až 240 V), u kterých je běžná horká zónave tvaru vlásenky podepřená keramickým

materiálem jak mezi svýma ramenama, tak i zevně svých ramen podpěrnými zónami. Willkensův '361 také informuje o tom, že tento materiál podpěrné zóny musí být elektricky izolační (to jest má mít elektrický měrný odpor alespoň  $10^6$  ohm-cm) a má s výhodou zahrnovat alespoň 90 % objemu alespoň jednoho z nitridu hliníku, nitridu bóru a nitridu křemíku. Willkensův '361 dále odhaluje, že tento materiál podpěrné zóny by neměl mít pouze charakteristiky tepelného rozpínání a zhuštění, které by byly kompatibilní s horkou zónou, ale měl by také pomáhat chránit horkou zónu před oxidací (to jest méně než 10 % pokles proudové intenzity po 30.000 cyklech). U WIPO zveřejnění odpovídajícího Willkensově '361 je navržený elektrický měrný odpor materiálu podpěrné zóny  $10^8$  ohm-cm.

Ačkoliv však dosahuje zapalovací svíčka podle Willkensova '361 požadované výkonové technické podmínky pro napěťové aplikace, odhalilo pokračující používání této zapalovací svíčky značné poruchy z dlouhodobého použití v jedné podpěrné zóně sestávající v podstatě z nitridu hliníku (AlN). To jest, odpor této zapalovací svíčky značně rostl během zkoušek prodlouženého použití. Během výroby se dále vyskytly problémy zhuštění (pravděpodobně následkem nesprávného spojení od rozpínání teplem) s těmito podpěrnými zónami. Nakonec Willkensův '361 pozoroval, že v jednom příkladu došlo k rozžhavení doutnavý výboj horké zóny (která měla při teplotě místnosti měrný odpor kolem 0,3 ohm-cm) měl sklon putovat dolů, a předpokládal, že toto tečení bylo způsobeno běžným proudem přes vložku na bázi nitridu hliníku.

US patent č. 5,786,565 (Willkens '565) uveřejňuje další keramickou zapalovací svíčku, která má podpěrnou zónu (nebo "vložku") umístěnou mezi dvěma rovnoběžnými rameny zapalovací svíčky.

Podle Willkensova '565 se na tuto vložku odkazuje jako na "elektricky izolační tepelnou jímku" nebo jako na

"elektricky nevodivou tepelnou jímku" a s výhodou má měrný odpor alespoň kolem  $10^4$  ohm-cm. Kompozice této zapalovací svíčky s výhodou zahrnuje alespoň 90 % objemu alespoň jednoho z nitridu hliníku, nitridu bóru a nitridu křemíku, avšak výhodněji sestává v podstatě alespoň z jednoho z nitridu hliníku, nitridu bóru a nitridu křemíku.

Nicméně, ačkoliv byly tyto zapalovací svíčky podle Willkensnova '565 shledány jako svíčky, které mají imponující rychlost, mělo jejich dlouhodobé používání při teplotách kolem  $1.300$  °C opět za následek značné procento poruch.

Existuje tedy potřeba podpěrné zóny na bázi nitridu hliníku, která by neměnila elektrické charakteristiky zapalovací svíčky, nevytvářela během používání problémy s oxidací a nekladla během výroby ani problémy se zhuštěním ani s obráběním. Zejména existuje potřeba podpěrné zóny, která by řešila tyto problémy pro zapalovací svíčku zveřejněnou ve Willkenssonově patentu '565.

Ve snaze objevit důvod nepřijatelné oxidace materiálu podpěrné zóny nebo vložky na bázi AlN podnikli stávající vynálezci rozsáhlá zkoumání a na povrchu AlN zjistili značnou a nesouvislou vrstvu oxidu hlinitého. Protože má oxid hlinitý mnohem vyšší CTE než AlN a oxidace AlN také vytváří 6 % expanzi objemu, má se za to, že oxidace materiálu vložky AlN (to jest vytváření oxidu hlinitého) způsobuje tvorbu trhlin v materiálu vložky a je příčinou poruch při dlouhodobém používání.

Stávající vynálezci souběžně také zkoumali běžné zapalovací svíčky, které mají běžná složení horké zóny AlN-SiC-Mo-Si<sub>2</sub>, které netrpěly podobnými závadami souvisejícími s dlouhodobou oxidací. Bylo zjištěno, že po dlouhodobém použití měly tyto běžné horké zóny souvislou povrchovou vrstvu obsahující podstatné množství mullitu, který má složení  $3Al_2O_3-2SiO_2$ . Na rozdíl od oxidu hlinitého má mullit

CTE, který je mnohem více slučitelný s AlN a vytváří pouze malou volumetrickou změnu, když je vytvářena AlN. Aniž je tedy žádoucí, aby to bylo spojováno s nějakou teorií, má se za to, že vytváření mullitové povrchové vrstvy je kritické pro úspěch materiálu vložky na bázi AlN.

Ve světle výše uvedeného zjištění se mělo za to, že by se požadovaná mullitová vrstva mohla vytvořit přidáním mezi 2 objemovými % a 40 objemovými % karbidu křemíku k vložce na bázi AlN. Následné zpracování a testování této směsi potvrdilo přítomnost požadované koherentní mullitové vrstvy. Má se tak za to, že problémy s oxidací u vložek na bázi AlN se mohou značně zlepšit přidáním dostatečného množství karbidu křemíku pro vytvoření koherentní vrstvy mullitu na horní části vložky AlN.

Nalezení vhodnosti materiálu vložky AlN-SiC je překvapivé ve světle vědomostí stavu techniky, které respektují známé charakteristiky běžných izolátorových systémů. Pokud jde o AlN, bylo podle Willkensova '361 známo, že v podstatě AlN izolátor vytvářel nepřijatelnou oxidaci. Pokud jde o SiC, bylo známo, že v podstatě SiC podpěrná zóna vytvářela při vysokých teplotách nepřijatelný elektrický zkrat. Podle toho existoval vážný zájem, aby nějaká směs obsahující značná množství obou směsí vytvářela buď nepřijatelnou oxidaci nebo zkrat nebo obojí. Místo toho bylo zjištěno, že tato nová podpěrná zóna poskytuje přijatelnou odolnost proti oxidaci a přitom žádné zkratování.

#### Podstata vynálezu

V souladu se stávajícím vynálezem se tedy poskytuje keramická zapalovací svíčka skládající se z:

- (a) dvojice vodivých konců a
- (b) keramické horké zóny umístěné mezi studenými konci a
- (c) podpěrné zóny, na které je umístěná horká zóna, u které podpěra zahrnuje:

- (a) asi mezi 50 a asi 80 objemovými % nitridu hliníku a  
(b) asi mezi 2 % objemu a asi 40 % objemu karbidu  
křemíku.

Obrázek 1 je výhodné provedení, podle kterého má výhodná zapalovací svíčka tvar vlásenky zahrnující dvě vodivá ramena 9 a 13 umístěná v elektrickém spojení odporovou horkou zónou 11, přičemž ramena 13 vyčnívají z horké zóny v téměř směru a mezi těmito vodivými rameny 13 je umístěná vložka 19.

Podpěrná zóna obecně zahrnuje mezi 50 objemovými % a 80 objemovými % nitridu hliníku jako izolační fázi. Pokud tato podpěra obsahuje méně než 50 objemových % AlN, pak může být tato podpěra příliš vodivá a existuje zde nebezpečí zkratu. Pokud tato podpěra obsahuje více než 80 objemových % AlN, existuje zde typicky riziko zvýšené oxidace.

Podpěrná zóna obecně dále zahrnuje mezi 2 objemovými % a 40 objemovými % karbidu křemíku. Pokud tato podpěra obsahuje méně než 2 objemová % karbidu křemíku, pak je zde nedostatečná reagující složka pro vytvoření mullitu a podpěra je příliš náchylná k oxidaci. Pokud podpěra obsahuje více než 40 objemových % této fáze, pak je zde typicky riziko zkratu při vysokých teplotách, dokonce i tehdy, když je výsledná keramická podpěra vodivá pouze poměrně málo to jest nějaký polovodič). Karbid křemíku má dostatečný obsah křemíku, aby vytvořil požadovaný mullitový povlak, a není tak vodivý, aby vyvolal zkrat ve výsledné kompozici materiálu vložky, když je přítomný ve vložce v množstvích menších než asi 40 objemových %.

U některých výhodných provedení tvoří karbid křemíku mezi 10 objemovými % a 40 objemovými % podpěrné zóny, s výhodou v množství asi od 20 objemových % do přibližně 40 objemových %.

U některých provedení, která jsou s výhodou používána s MIM konstrukcí odhalenou ve Willkensově '565, obsahuje vložka mezi 20 a 35 objemovými % SiC, s výhodou mezi 25 a 35

objemovými % SiC.

U některých provedení, u kterých je materiál vložky podle tohoto vynálezu sdružený s vodivými (studenými) zónami a horkými zónami Washburnova typu, může být koeficient tepelné roztažnosti materiálu vložky příliš nízký. Například podle jednoho experimentu bylo zjištěno, že materiál vložky sestávající v podstatě z 70 % AlN a 30 % SiC praskal, když byl pořádně ve styku s vodivou zónou skládající se z 20 % AlN, 60 % SiC a 20 % MoSi<sub>2</sub>. Má se za to, že tato porucha byla způsobena CTE nesprávným spojením mezi vložkou a vodivou zónou. Když bylo následně přidáno k vložce kolem 10 % oxidu hlinitého, bylo zhuštění úspěšné. Podle toho může u některých provedení podpěrná zóna dále zahrnovat mezi 2 objemovými % a 20 objemovými % vysoce CTE keramického materiálu, který má koeficient tepelné roztažnosti alespoň  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ . S výhodou je tento keramický materiál s vysokým CTE oxid hlinitý. Při některých pokusech, při kterých byla vložka v řádném styku s vodivou zónou obsahující 20 % AlN, 20 % MoSi<sub>2</sub> a 60 % SiC, měl značný počet vložek obsahujících 5 % oxidu hlinitého stále ještě trhliny, zatímco v podstatě všechny vložky, které měly 10 % oxidu hlinitého, nevykazovaly žádné trhliny. U některých provedení tedy vložka s výhodou obsahuje mezi 5 a 15 % oxidu hlinitého, s výhodou mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého. Zjištění, že oxid hlinitý může být prospěšný pro složení vložky, je překvapivé, protože Maeda informuje, že více než několik procent přídatku oxidu hlinitého k vložce způsobí nežádoucí skelnou fázi.

U některých provedení u kterých je hladina SiC ve vložce relativně nízká (to jest méně než 25 objemových % SiC), bylo zjištěno, že další přidávání malého množství dvojkřemičitanu molybdenu k vložce pomohlo zvýšit odolnost proti oxidaci. U některých provedení tedy může podpěrná zóna dále zahrnovat mezi 1 objemovým % a 4 objemovými % MoSi<sub>2</sub>, zejména tam, kde

je obsah SiC relativně nízký. Kvůli požadovanému účinku, který má MoSi<sub>2</sub> na odolnost podpěrné zóny vůči oxidaci, byla vyslovena hypotéza, že u některých provedení obsahujících mezi 1 až 4 objemovými % MoSi<sub>2</sub>, bude potřeba alespoň 10 objemových % SiC pro vytvoření požadované odolnosti proti oxidaci. U některých výhodných provedení zahrnuje tedy vložka mezi 10 objemovými % a 25 objemovými % SiC (výhodněji mezi 10 objemovými % a 20 objemovými %) a mezi 1 objemovým % a 4 objemovými % MoSi<sub>2</sub>. Bylo také zjištěno, že přídavek MoSi<sub>2</sub> mění barvu vložky. Pokud se tedy požaduje rozlišující barva, je výhodné, nepoužívat pro to, aby se to udělalo, MoSi<sub>2</sub>.

Navíc bylo dále zjištěno, že použití dvojkřemičitanu molybdenu vytváří odlišný typ oxidové vrstvy. Zejména oxid vytvořený v podpěrných zónách obsahujících MoSi<sub>2</sub> obsahuje také mullit, ale je menší a více souvislý než oxidová vrstva vytvořená z podpěrných zón AlN-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Navíc se vrstva tvořená přídavkem MoSi<sub>2</sub> zdá být kvalitativně více podobná vrstvě tvořené běžnou Washburnovou horkou zónou.

Dále se má za to, že dvojkřemičitan wolframu může vykonávat tutéž funkci jako MoSi<sub>2</sub>. U některých provedení tedy podpěrná zóna dále zahrnuje:

(c) mezi přibližně 1 objemovým % a si 4 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu a dvojkřemičitanu wolframu a jejich směsí.

Dále se má za to, že některé z podpěrných zón podle stávajícího vynálezu mohou tvořit nové kompozice. V souladu se stávajícím vynálezem se tedy také poskytuje zhuštěný polykrystalický keramický materiál, který zahrnuje (a s výhodou sestává z):

- a) mezi 50 a 80 objemovými % nitridu hliníku,
- b) mezi 25 a 35 objemovými % SiC a
- c) mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého. V souladu se

stávajícím vynálezem se také dále poskytuje zhuštěný polykrystalický keramický materiál zahrnující (a s výhodou sestávající z):

- a) mezi 50 a 80 objemovými % nitridu hliníku,
- b) mezi 10 a 25 objemovými % SiC,
- c) mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého a
- d) mezi 1 a 4 objemovými % dvojkřemičitanu molybdenu.

Vodivá keramická zóna a horká zóna s výhodou definují vlásenku, která má dvojici ramen a mezi těmito rameny je umístěná podpěrná zóna, aby definovala kontaktní délku, kde se podpěrná zóna stýká (i) s vodivou zónou v podstatě podél ramen a (ii) s horkou zónou v podstatě u vrcholu. Toto je konstrukce objevená v podstatě ve Willkensově 5,786,565 (jehož popis je zde zcela zahrnutý odkazem) a obecně se na ni odkazuje jako na konstrukci MIM. Obecně tvoří styk mezi podpěrnou a studenou zónou u této konstrukce MIM alespoň 80 % kontaktní délky.

Dále se má za to, že používání vlásenkové konstrukce MIM zapalovací svíčky také napomáhá zlepšit problémy s oxidací a zkratováním. U běžných systémů vlásenky s vložkou sahá horká zóna přes značnou část oblasti každého ramena vlásenky a má také relativně vysoký měrný odpor v porovnání s vložkou umístěnou mezi oblastmi horké zóny. Protože relativní měrné odpory těchto zón nebyly příliš vysoké (kolem 10 FOLD nebo jedna desítka) nějaká elektrická energie nepochybně tekla z jedné horké zóny přes izolátor do druhé horké zóny. Naproti tomu u konstrukce MIM sahá vodivá oblast v podstatě přes každé celé rameno. Protože je relativní měrný odpor těchto oblastí typicky mnohem vyšší (asi 1000 FOLD), teče přes izolátor nepochybně mnohem méně elektrické energie.

Protože je navíc horká zóna konstrukce MIM situovaná v podstatě jen u vrcholu vlásenky, je vysokým teplotám vystavená pouze relativně malá část vložky, čímž se redukuje šance, že se stane náchylná na oxidaci.

Aniž by bylo žádoucí, aby tobylo spojováno s nějakou teorií, má se za to, že použití složení stávající vložky v systémech, které mají provozní napětí, které je nižší než 24 V systém užívaný Willkensovým '361, přispívalo k podstatné absenci zkratování přes vložku na bázi AlN.

Nízký úbytek napětí napříč elementem zapalovací svíčky napomáhá zabránit zkratu přes izolátor díky relativním měrným odporům izolátoru a horké zóny.

Horká zóna poskytuje funkční ohřátí pro zažehnutí plynu. U výhodných provedení se používají dílčí frakce nitridu hliníku, dvojkřemičitanu molybdenu a karbidu křemíku uveřejněné v patentu US č. 5,045,237, jehož přesný popis je zde zcela zahrnutý jako odkaz. Jak je naznačeno v patentu Washburna, je systém AlN-SiC-MoSi<sub>2</sub> flexibilní systém, který může vytvářet zapalovací svíčky, které mají měrné odpory sahající asi od 0,001 přibližně do 100 ohm-cm. Tyto horké zóny mají obecně v teplotním rozsahu od 1.000 do 1.500 °C měrný odpor mezi 0,04 ohm-cm a 100 ohm-cm a s výhodou mezi 0,2 ohm-cm a 100 ohm-cm. Typicky tato horká zóna sestává z:

- (a) asi mezi 50 a asi 75 objemových % nitridu hliníku
- (b) asi mezi 10 a asi 45 objemových % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a
- (c) asi mezi 8,5 a asi 14 objemových % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

U aplikací zahrnujících zapalovací svíčku MIM zveřejněnou ve Willkensově '565 zahrnuje horká zóna nejlépe kolem 50 až 75 v/o nitridu hliníku a kolem 8,5-14 v/o MoSi<sub>2</sub> a 10-45 v/o SiC a má příčný řez mezi 0,0015 a 0,0090 čverčního palce a délku elektrické dráhy ne více než 0,5 cm. Výhodněji zahrnuje kolem 60 až 70 v/o nitridu hliníku a asi 10-12 v/o MoSi<sub>2</sub> a 20-25 v/o SiC a má příčný průřez mezi

0,0030 a 0,0057 čtverčního palce a délku elektrické dráhy mezi 0,050 palce a 0,200 palce. Nejvýhodněji pak zahrnuje kolem 64 v/o AlN, 11 v/o MoSi<sub>2</sub> a 25 v/o SiC a má příčný průřez mezi 0,0045 a 0,0051 čtverčního palce a délku elektrické dráhy mezi 0,075 palce a 0,125 palce.

S výhodou jsou velikosti částic obou počátečních prášků a zrn ve zhuštěné horké zóně podobné velikostem popsáným ve Washburnově patentu. U některých provedení je průměrná velikost zrna ( $d_{50}$ ) složek horké zóny ve zhuštěném tělese následující: a) elektricky izolační materiál (t.j. AlN): mezi asi 2 a 10 mikrony; b) polovodivý materiál (t.j. SiC): asi mezi 1 a 10 mikrony; c) a kovový vodič (t.j. MoSi<sub>2</sub>): asi mezi 1 a 10 mikrony.

Vodivé konce 9 a 13 tvoří prostředky pro elektrické připojení k drátovým vodičům. S výhodou jsou také složené z AlN, SiC a MoSi<sub>2</sub>, ale mají značně větší procentuální obsah vodivých a polovodivých materiálů (t.j. SiC a MoSi<sub>2</sub>) než mají výhodné kompozice horké zóny. Podle toho typicky mají mnohem menší měrný odpor než horká zóna a neohřívají se na teploty, jaké prodělává horká zóna. Tato vodivá keramická zóna s výhodou zahrnuje:

(a) mezi asi 15 objemovými % a asi 60 objemovými % nitridu hliníku,

(b) asi mezi 20 objemovými % a asi 65 objemovými % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a

(c) asi mezi 15 objemovými % a asi 50 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molibdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

Výhodněji zahrnuje vodivá keramická zóna kolem 20 objemových % nitridu hliníku, kolem 60 objemových % karbidu křemíku a asi 20 objemových % dvojkřemičitanu molybdenu. U výhodných provedení jsou rozměry vodivých konců 9 a 13 0,05

cm (šířka) x 4,2 cm (hloubka) x 0,1 cm (tloušťka). U jiných provedení může být vodivý kov uložený na materiálu tepelné jímký i horké zóny, aby vytvořil vodivá ramena.

U některých provedení definují vodivá keramická zóna a horká zóna vlásenku, která má dvojici ramen, a podpěrná zóna je umístěná mezi těmito rameny, aby definovala kontaktní délku, kde se podpěrná zóna stýká (i) s vodivou zónou v podstatě podél ramen a (ii) s horkou zónou v podstatě u vrcholu. Styk mezi podpěrrou a studenou zónou zahrnuje s výhodou alespoň 80 % styčné délky.

Délka elektrické dráhy horké zóny představená na obrázku 1 jako EPL je menší než 0,5 cm. Vložený materiál 19 je poskytnutý jako vložka, která spojovala horkou zónu a v podstatě vyplňovala zbývající prostor mezi vodivými rameny táhnoucími se od horké zóny 11. Když jsou zdvojená vedení 50 a 51 připojena ke každému z vodivých konců 9 a 13 a je na ně přivedeno napětí, proud prochází z prvního vedení 50 na první vodivé rameno 9, přes horkou zónu 11 (čímž způsobuje, že teplota horké zóny roste) a pak přes druhé vodivé rameno 13, kde vystupuje přes druhé vedení 51.

U výhodných provedení jsou rozměry vložek 4,0 cm (hloubka) x 0,25 cm (šířka) x 0,1 cm (tloušťka).

Zpracování keramické složky (t.j. podmínky zpracování a slinování surového tělesa) a příprava svíčky ze zhuštěného keramického materiálu se může udělat jakýmkoli běžným postupem. Typicky se takové postupy provádějí v podstatě podle Washburnova patentu. U výhodných provedení se surové vrstvené hmoty zhušťují horkým izostatickým lisováním ve skelném prostředí, jak je zveřejněno v patentu US č. 5,191,508 (Axelsonův patent). Zhuštění poskytuje keramické těleso, jehož horká zóna má hustotu alespoň 95 %, s výhodou alespoň kolem 99 % hustoty teoretické.

Zapalovací svíčky podle tohoto vynálezu mohou být používány u mnoha aplikací včetně aplikací zažehování plynné

fáze paliva, jako jsou pece a varná zařízení, podlahová ohřívadla, boilery a kamnové nástavce. Obecně se zde poskytuje způsob použití keramické zapalovací svíčky s horkým povrchem, který zahrnuje kroky:

- a) opatření zapalovací svíčky podle tohoto vynálezu a
- b) dodání napětí mezi vodivé keramické konce zapalovací svíčky a tím vyvolání odporového ohřátí horké zóny a vytvoření ochranné vrstvy mullitu na povrchu podpěrné zóny.

#### PŘÍKLAD I

Tento příklad prověřuje vhodnost různých směsí pro použití jako vložky podpěrné zóny.

Keramické směsi představené níže v Tabulce I byly vytvořené smícháním vybraných prášků ve vhodných poměrech a zhutněním této směsi na surové zkušební vzorky. Tyto vzorky pak byly izostatickým lisováním za horka zalité sklem zhuštěny na alespoň kolem 99 % teoretické hustoty a nakonec otryskané pískem.

Pro posuzování vhodnosti zde byla čtyři kritéria. První, elektrický měrný odpor byl měřen při 25 °C. Vložka, která má vysoký elektrický měrný odpor, je žádoucí aby zajistila, že elektrický proud procházející přes vlásenku neobtéká určenou trasu přes vodivé a odporové zóny. Když byl materiál tak odporový, že byl jeho měrný odpor alespoň 2 mega ohmy při 25 °C, pak byl posuzován jako nejlepší. Pokud měl materiál menší měrný odpor ne více než 0,5 megaohmu při 25 °C, byl posuzován jako "špatný", protože jeho použití by pravděpodobně zvýšilo šanci spojení nakrátko.

Druhé kritérium, odolnost proti oxidaci, bylo měřeno testováním statické oxidace po 18 hodin při 1425 °C. Vložka, která měla film oxidu ne větší než 30  $\mu\text{m}$ , byla posuzována jako "nejlepší", zatímco vložka, která měla film oxidu alespoň 80  $\mu\text{m}$ , byla posuzována jako špatná.

Třetí kritérium, koeficient tepelné roztažnosti, byl

předběžně stanoven pro každý materiál výpočtem směšovacího pravidla. Materiál, který měl CTE mezi  $5,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  a  $5,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , byl posuzován jako dobrý, protože by pravděpodobně nepraskal při ochlazování ze zhušťování, když by se vyrovnával oproti typické "Washburnově" vodivé zóně (která má CTE kolem  $5,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ).

Čtvrté kritérium, vyrovnání barvy, bylo vyhodnoceno vizuální kontrolou když se porovnávala s typickou Washburnovou odporovou zónou. U některých aplikací může být žádoucí porovnávat barvu vložky s barvou odporové zóny, zatímco u jiných může být žádoucí zajistit zřetelně kontrastní barvu.

Rozbor níže uvedené tabulky naznačuje počet výhodných rozsahů.

Zprvé tabulka jasně ukazuje, že je potřebný značný přídavek oxidu hlinitého, aby se zajistilo správné vyrovnání CTE s vodivou zónou Washburnova typu. Porovnejte příklady 1-5 proti 6-10. Podle toho je výhodné, aby podpěrná zóna zahrnovala mezi 2 a 20 objemovými % oxidu hlinitého, výhodněji mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého.

TABULKA I

| AlN | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiC | MoSi <sub>2</sub> | Měrný odpor | Oxidace  | CTE (teo.) | Vyrovnání barvy |
|-----|--------------------------------|-----|-------------------|-------------|----------|------------|-----------------|
| 80  | 5                              | 15  | 0                 | nejlepší    | slabá    | dobrá      | ne              |
| 75  | 5                              | 20  | 0                 | nejlepší    | slabá    | dobrá      | ne              |
| 70  | 5                              | 25  | 0                 | nejlepší    | akcept   | dobrá      | ne              |
| 75  | 10                             | 15  | 0                 | nejlepší    | slabá    | dobrá      | ne              |
| 70  | 10                             | 20  | 0                 | nejlepší    | dobrá    | dobrá      | ne              |
| 80  | 0                              | 20  | 0                 | nejlepší    | slabá    | špatná     | ne              |
| 70  | 0                              | 30  | 0                 | dobrá       | dobrá    | špatná     | ne              |
| 60  | 0                              | 40  | 0                 | slabá       | nejlepší | špatná     | ne              |
| 78  | 0                              | 20  | 2                 | dobrá       | nejlepší | špatná     | ano             |
| 76  | 0                              | 20  | 4                 | slabá       | nejlepší | špatná     | ano             |

Zadruhé tabulka ukazuje, že přídavek dvojkřemičitanu molybdenu je dobrý nejen pro barvu, ale také pro dosažení nejlepší odolnosti proti oxidaci. Porovnej příklady 9-10 oproti 1-8. Je však také jasné, že přídavky více než 4 objemových % mohou nežádoucím způsobem zvýšit znak elektrické izolace vložky. U některých provedení je tedy výhodné, aby vložka měla mezi 1 a 4 objemovými % dvojkřemičitanu molybdenu.

S ohledem na SiC tabulka ukazuje kompromis mezi elektrickým měrným odporem a odolností protioxidaci. Odolnost proti oxidaci vložky je obecně dobrá, když je zde alespoň 20-30 objemových % SiC (podněcuje schopnost SiC vytvářet mullit), avšak elektrický měrný odpor je obecně dobrý, když se použije méně než 40 % SiC. U většiny provedení je tedy žádoucí frakce SiC asi mezi 20 až 35 objemovými %, s výhodou mezi 25 objemovými % a 35 objemovými %, zejména když vložka sestává v podstatě z těchto tří komponent.

Tabulka také ukazuje, že poskytnutí malého množství dvojkřemičitanu molybdenu má dramatický a užitečný účinek na odolnost vložky proti oxidaci a tím umožňuje, aby se úroveň SiC snížila na nižší úrovně a poskytlo se vložce žádoucí rozlišovací barva. U systémů obsahujících AlN-SiC-MoSi<sub>2</sub>, kde není úroveň SiC vyšší než 25 % (s výhodou mezi 10 a 25 objemovými %) je tedy frakce MoSi<sub>2</sub> s výhodou mezi 1 a 3 objemovými %.

#### PŘÍKLAD II

Tento příklad demonstruje mimořádnou odolnost svíčky podle tohoto vynálezu vůči oxidaci.

Surové vrstvené těleso bylo konstruováno v podstatě v souladu s návrhem představeným na obrázku 5 Willkensova '565. Smíšený prášek zahrnující směs prášku horké zóny ze 70,8 v/o AlN, 20 v/o SiC a 9,2 v/o MoSi<sub>2</sub> položený následně

na elektricky izolující práškovou směs tepelné jímký z 60 v/o AlN, 30 v/o SiC a 10 v/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl slisovaný zatepla do formy špalíku, který byl pak rozřezán, aby se vytvořila surová destička 24 podle obrázku 5. Část horké zóny surového tělesa slisovaného zahorka měla hustotu asi 65 % hustoty teoretické, zatímco část AlN měla hustotu kolem 65 % hustoty teoretické. Surové destičky reprezentující vodivé konce byly zhotovené lisováním práškových směsí obsahujících 20 v/o AlN, 60 v/o SiC a 20 v/o MoSi<sub>2</sub> zatepla, aby se vytvořil špalík, který má hustotu kolem 63 % hustoty teoretické, z něhož se nařezaly destičky 21 a 32 podle obrázku 5. Tyto surové destičky byly navrstveny jako na obrázku 5 a pak byly zhutněny izostatickým lisováním zahorka zalité sklem asi při 1800 °C asi po dobu 1 hodiny, aby vytvořily keramický blok, který měl druhou odporovou sekci vytvořenou in-situ. Tento blok se pak rozřezal našířku, aby se vyrobila řada elementů horkého povrchu o rozměrech 1,5" x 0,150" x 0,030" (3,81 cm x 0,381 cm x 0,076 cm). Výsledná horká zóna se skládala z první odporové sekce, která měla hloubku asi 0,125 cm, a druhé odporové sekce vytvořené in-situ, která měla hloubku kolem 0,05 cm. Délka horké zóny (EPL) a tloušťka byly kolem 0,25 cm respektive 0,076 cm.

K vodivým částem elementu horkého povrchu byly připojeny vhodné vodiče a bylo aplikováno napětí kolem 30 V. Horká zóna dosahovala teploty kolem 1.300 °C během méně než dvou sekund.

Aby se vyzkoušela odolnost proti oxidaci této nové podpěrné zóny, byla zapalovací svíčka podrobena 20.000 cyklů 18 V energie, přičemž každý cyklus estával z 30 sekund fáze "on" (zapnuto) a 30 sekund fáze "off" (vypnuto). Po této zkoušce byl povrch podpěrné zóny analyzován na oxidaci měřením tloušťky oxidu. Bylo zjištěno, že tloušťka oxidu byla kolem 50 μm. To je asi 7 až 10 krát tenčí než tloušťka

oxidu neměřená na podpěrné zóně zveřejněné ve Willkensově 565.

#### POROVNÁVACÍ PŘÍKLAD I

Byla připravena podpěrná zóna zahrnující kolem 9 objemových % nitridu křemíku, 10 objemových % oxidu hlinitého a 81 objemových % nitridu hliníku. Avšak destička zapalovací svíčky obsahující tuto zónu a sousední vodivá zóna během zhuštění praskají. Má se za to, že destička praská kvůli nevhodnému spojení CTE mezipodpěrnou zónou a sousední vodivou zónou. Protože nitrid křemíku má velmi nízký CTE ( $3,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), bylo usuzováno, že jeho použití v podpěrné zóně snižuje celkový CTE podpěrné zóny na nežádoucí úroveň.

#### POROVNÁVACÍ PŘÍKLAD II

Byla připravena podpěrná zóna zahrnující kolem 96 objemových % AlN a 4 objemová % oxidu hlinitého. Bylo však zjištěno, že tato zóna má nepřijatelnou odolnost proti oxidaci.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Keramická zapalovací svíčka zahrnující:
  - (a) dvojici vodivých keramických konců a
  - (b) keramickou horkou zónu umístěnou mezi vodivými keramickými konci a
  - (c) podpěrnou zónu, na které je umístěná horká zóna, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že podpěrná zóna zahrnuje: (i) mezi asi 50 objemovými % a asi 80 objemovými % nitridu hliníku a  
(ii) asi mezi 2 objemovými % a asi 40 objemovými % karbidu křemíku.
2. Zapalovací svíčka podle nároku 1, v y z n a č u j í - c í   s e   t í m, že karbid křemíku tvoří mezi 10 objemovými % a 40 objemovými % podpěrné zóny.
3. Zapalovací svíčka podle nároku 2, v y z n a č u j í - c í   s e   t í m, že karbid křemíku tvoří mezi 20 a 40 objemovými % podpěrné zóny.
4. Zapalovací svíčka podle nároku 2, v y z n a č u j í - c í   s e   t í m, že karbid křemíku tvoří 20-35 objemových % podpěrné zóny.
5. Zapalovací svíčka podle nároku 2, v y z n a č u j í - c í   s e   t í m, že podpěrná zóna dále zahrnuje mezi přibližně 2 objemovými % a asi 20 objemovými % keramické hmoty s vysokým CTE, která má koeficient tepelné roztažnosti alespoň  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ .
6. Zapalovací svíčka podle nároku 5, v y z n a č u j í - c í   s e   t í m, že keramická hmota s vysokým CTE je oxid hlinitý.

7. Zapalovací svíčka podle nároku 6, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že oxid hlinitý tvoří 5-15 objemových % podpěrné zóny.

8. Zapalovací svíčka podle nároku 6, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že oxid hlinitý tvoří 8-15 objemových % podpěrné zóny.

9. Zapalovací svíčka podle nároku 6, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že vodivá keramická zóna a horká zóna definují vlásenku, která má dvojici ramen, a podpěrná zóna je umístěná mezi těmito rameny, takže definuje kontaktní délku, takže podpěrná zóna se stýká (i) s vodivou zónou v podstatě podél těchto ramen a (ii) s horkou zónou v podstatě na vrcholu.

10. Zapalovací svíčka podle nároku 9, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že spojení mezi podpěrrou a studenou zónou tvoří alespoň 80 % styčné délky.

11. Zapalovací svíčka podle nároku 10, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že vodivá keramická zóna zahrnuje:

(a) mezi přibližně 15 objemovými % a asi 60 objemovými % nitridu hliníku,

(b) asi mezi 20 objemovými % a asi 65 objemovými % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a

(c) asi mezi 15 objemovými % a asi 50 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

12. Zapalovací svíčka podle nároku 11, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že horká zóna zahrnuje:

(a) mezi přibližně 50 a asi 75 objemovými % nitridu hliníku,

(b) mezi přibližně 10 a asi 45 objemovými % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a

(c) mezi přibližně 8,5 a asi 14 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

13. Zapalovací svíčka podle nároku 6, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že podpěrná zóna dále zahrnuje mezi 1 a 4 objemovými % dvojkřemičitanu molybdenu.

14. Zapalovací svíčka podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že horká zóna zahrnuje:

(a) mezi přibližně 50 a asi 75 objemovými % nitridu hliníku,

(b) mezi přibližně 10 a asi 45 objemovými % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a

(c) přibližně mezi 8,5 a asi 14 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající dvojkřemičitanu molybdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

15. Zapalovací svíčka podle nároku 14, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že horká zóna zahrnuje:

(a) mezi přibližně 50 a asi 75 objemovými % nitridu hliníku,

(b) mezi přibližně 10 a asi 45 objemovými % karbidu křemíku a

(c) mezi přibližně 8,5 a asi 14 objemovými % dvojkřemičitanu molybdenu.

16. Zapalovací svíčka podle nároku 15, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že podpěrná zóna zahrnuje mezi 10 objemovými % a 40 objemovými % SiC.

17. Zapalovací svíčka podle nároku 16, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že podpěrná zóna dále obsahuje mezi asi 2 objemovými % a asi 20 objemovými % keramického materiálu s vysokým CTE, který má koeficient tepelné roztažnosti alespoň  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ .

18. Zapalovací svíčka podle nároku 17, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že keramický materiál s vysokým CTE je oxid hlinitý.

19. Zapalovací svíčka podle nároku 18, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že oxid hlinitý tvoří mezi 8 a 15 objemovými % podpěrné zóny.

20. Zapalovací svíčka podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že podpěrná zóna dále zahrnuje:

(c) mezi přibližně 1 objemovým % a asi 4 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu a dvojkřemičitanu wolframu a jejich směsí.

21. Zapalovací svíčka podle nároku 20, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že kovový vodič podpěrné zóny je dvojkřemičitan molybdenu v množství mezi 1 objemovým % a 4 objemovými % podpěrné zóny.

22. Zapalovací svíčka podle nároku 21, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík zahrnuje karbid křemíku a tento karbid křemíku je přítomný v množství mezi 10 a 25 objemovými % podpěrné zóny.

23. Zapalovací svíčka podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že vodivá keramická zóna zahrnuje:

(a) mezi přibližně 15 objemovými % a asi 60 objemovými % nitridu hliníku,

(b) mezi přibližně 20 objemovými % a asi 65 objemovými % polovodivého materiálu vybraného ze skupiny sestávající z karbidu křemíku a karbidu bóru a jejich směsí a

(c) mezi přibližně 15 objemovými % a asi 50 objemovými % kovového vodiče vybraného ze skupiny sestávající z dvojkřemičitanu molybdenu, dvojkřemičitanu wolframu, karbidu wolframu, nitridu titanu a jejich směsí.

24. Zapalovací svíčka podle nároku 23, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že zóna vodivého keramického materiálu zahrnuje:

(a) kolem 20 objemových % nitridu hliníku,

(b) kolem 60 objemových % karbidu křemíku a

(c) kolem 20 objemových % dvojkřemičitanu molybdenu.

25. Způsob použití keramické zapalovací svíčky s horkým povrchem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z kroků:

a) opatření keramické zapalovací svíčky zahrnující:

(i) dvojici vodivých keramických konců,

(ii) keramickou horkou zónu umístěnou mezi vodivými keramickými konci a

(iii) podpěrnou zónu, na které je umístěná horká zóna, přičemž podpěrná zóna zahrnuje mezi přibližně 50 objemovými % a asi 80 objemovými %

- nitridu hliníku a mezi přibližně 2 objemovými %  
a asi 40 objemovými % karbidu křemíku, a
- (b) dodání napětí mezi vodivé keramické konce zapalovací  
svíčky, čímž se vyvolá odporové ohřátí horké zóny a  
vytvoření ochranné vrstvy mullitu na povrchu  
podpěrné zóny.

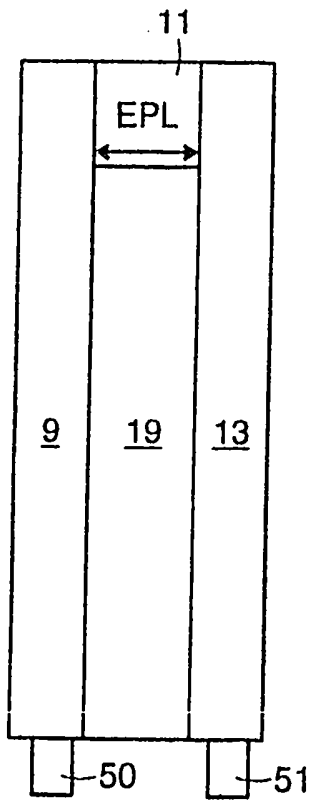
26. Zhuštěný polykrystalický keramický materiál  
zahrnující: a) mezi 50 a 80 objemovými % nitridu hliníku,  
b) mezi 25 a 35 objemovými % SiC a  
c) mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého.

27. Keramický materiál podle nároku 26, který v podstatě  
sestává z:

- a) mezi 50 a 80 objemovými % nitridu hliníku,  
b) mezi 25 a 35 objemovými % SiC a  
c) mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého.

28. Zhuštěný polykrystalický keramický materiál  
skládající se z:

- a) mezi 50 a 80 objemovými % nitridu hliníku,  
b) mezi 10 a 25 objemovými % SiC a  
c) mezi 8 a 15 objemovými % oxidu hlinitého a  
d) mezi 1 a 4 objemovými % dvojkřemičitanu  
molybdenu.



Obr . 1