

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4833526号  
(P4833526)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月30日 (2011. 9. 30)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 T 13/38 (2006. 01)	H O 1 T 13/38
C O 3 C 8/04 (2006. 01)	C O 3 C 8/04
C O 3 C 8/08 (2006. 01)	C O 3 C 8/08

請求項の数 8 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-210017 (P2004-210017)	(73) 特許権者	000004547
(22) 出願日	平成16年7月16日 (2004. 7. 16)		日本特殊陶業株式会社
(62) 分割の表示	特願2000-232506 (P2000-232506)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
原出願日	平成12年7月31日 (2000. 7. 31)	(74) 代理人	100095751
(65) 公開番号	特開2004-363112 (P2004-363112A)		弁理士 菅原 正倫
(43) 公開日	平成16年12月24日 (2004. 12. 24)	(72) 発明者	西川 俊一
審査請求日	平成19年7月23日 (2007. 7. 23)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
(31) 優先権主張番号	特願2000-54512 (P2000-54512)		日本特殊陶業株式会社内
(32) 優先日	平成12年2月29日 (2000. 2. 29)	(72) 発明者	杉本 誠
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
			日本特殊陶業株式会社内

審査官 森本 哲也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパークプラグ

(57) 【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、

P b 成分の含有量が P b O 換算にて 1 m o l % 以下とされ、

S i 成分を S i O<sub>2</sub> に酸化物換算した値にて 2 5 ~ 6 0 m o l %、B 成分を B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> に酸化物換算した値にて 1 0 ~ 4 0 m o l %、Z n 成分を Z n O に酸化物換算した値にて 0 . 5 ~ 9 . 5 m o l %、B a 成分を B a O に酸化物換算した値にて 5 ~ 2 5 m o l % 含有するとともに、それら S i 成分、B 成分、Z n 成分及び B a 成分の酸化物換算含有量の合計が 6 0 ~ 9 8 m o l % であり、

Z n 成分と B a 成分との酸化物換算含有量における合計が 9 ~ 3 0 m o l % であり、

また、アルカリ金属成分として、N a は N a<sub>2</sub> O、K は K<sub>2</sub> O、L i は L i<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 ~ 1 5 m o l % 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 C a、S r、B a 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 R O ( m o l % ) として、 $N R O > 1 0 m o l \%$  を満足し、かつ、Z n O 換算した Z n 成分の含有量を N Z n O ( m o l % ) として、

$$0 . 1 \leq N Z n O / ( N R O + N Z n O ) \leq 0 . 4$$

10

20

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  $7 \sim 50 \mu\text{m}$  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  $0.5 \sim 10 \text{ mol}\%$  の Al 成分、  
Ca に酸化物換算した値にて  $0.5 \sim 10 \text{ mol}\%$  の Ca 成分、及び SrO に酸化物換  
算した値にて  $0.5 \sim 30 \text{ mol}\%$  の Sr 成分の 1 種又は 2 種以上を合計で  $0.5 \sim 30$   
 $\text{mol}\%$  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、M  
o は  $\text{MoO}_3$ 、Fe は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、W は  $\text{WO}_3$ 、Ni は  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ 、Co は  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、  
Mn は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で  $0.5 \sim 5 \text{ mol}\%$  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  $0.5 \sim 5 \text{ mol}\%$  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  $500^\circ\text{C}$  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  $200 \text{ M}\Omega$  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  $85 \sim 98 \text{ mol}\%$  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、 $20 \sim 350^\circ\text{C}$  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 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  $600 \sim 700^\circ\text{C}$  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。

【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  
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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 0 3 】

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。

【 0 0 0 4 】

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 を配合して軟化温度を低下させた鉛ケイ酸塩ガラス系の釉薬が使用されてきたが、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。

【 0 0 0 5 】

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、ガラス軟化点が高かったり、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 1 1 - 4 3 3 5 1 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 1 1 - 1 0 6 2 3 4 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 】

【 0 0 0 6 】

ところで、スパークプラグ用の釉薬の場合、エンジンに取り付けた環境下で使用されることもあって、通常の絶縁磁器等よりも温度が上昇しやすく、また、近年では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求められるようになってきている。しかしながら、前述の特開平 1 1 - 1 0 6 2 3 4 号公報に開示された釉薬組成では高温での絶縁性能、特に釉薬層を形成した絶縁体をスパークプラグに組み込んだ状態にて評価した絶縁性能（例えば、耐フラッシュオーバー性等）が、必ずしも十分とはいえない問題がある。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 1 1 - 4 3 3 5 1 号公報及び特開平 1 1 - 1 0 6 2 3 4 号公報のいずれにおいても（特に前者）、Zn 成分の含有量が比較的高く（10～30mol%）設定されているが、本発明者らの検討によれば、Zn 成分が単独で多くなりすぎると、平滑な釉薬層面が却って得にくくなることが判明した。この傾向は、ガス炉など、水蒸気を多く含有した雰囲気中での釉焼を行った場合に特に顕著である。

【 0 0 0 8 】

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、かつ平滑な釉焼面を得やすい釉薬層を有したスパークプラグを提供することにある。

【 課題を解決するための手段及び発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

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、

10

20

30

40

50

S i 成分を S i O<sub>2</sub> に酸化物換算した値にて 25 ~ 60 mol %、B 成分を B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> に酸化物換算した値にて 10 ~ 40 mol %、Z n 成分を Z n O に酸化物換算した値にて 0 . 5 ~ 9 . 5 mol %、B a 成分を B a O 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 S i 成分、B 成分、Z n 成分及び B a 成分の酸化物換算含有量の合計が 60 ~ 98 mol % であり、

Z n 成分と B a 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、N a は N a<sub>2</sub> O、K は K<sub>2</sub> O、L i は L i<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 ~ 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 C a、S r、B a 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 R O (mol %) として、N R O > 10 mol % を満足し、かつ、Z n O 換算した Z n 成分の含有量を N Z n O (mol %) として、

$$0 . 1 \leq N Z n O / ( N R O + N Z n O ) \leq 0 . 4$$

を満足することを特徴とする。

#### 【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、P b 成分の含有量が P b O 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 P b 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 P b 成分が価数の低いイオン (例えば P b<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 P b<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ー性が損なわれる場合もあるので、P b 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、P b 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免的に混入するものを除く) のがよい。

#### 【0011】

そして、本発明では、P b 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、P b 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と比較的多くの水蒸気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。

#### 【0012】

さらに、アルカリ金属成分の合計含有量及び B 成分の含有量を上記の範囲に留めることにより、厚さが均一で気泡等の欠陥の少ない釉薬層をより形成しやすくできる効果を奏する。例えば釉薬粉末を釉薬スラリーとして調製する際に、アルカリ金属成分と B 成分との配合量が多いと、これら成分が水等のスラリー溶媒中に溶出し、スラリーの粘度を上昇させる場合がある。スラリーの粘度が極端に高くなると (例えば 1000 m P a · s を超えて高くなると)、均一な釉薬粉末塗布層が得にくくなり、また、気泡等が巻き込まれる可能性も高くなる。しかしながら、上記のようなアルカリ金属成分と B 成分との含有量範囲を選択することで、粘度が小さく流動性に富む釉薬スラリーを容易に調製することが可能となり、厚さが均一で欠陥の少ない釉薬層を得やすくなるものと考えられる。

#### 【0013】

他方、B 成分の減少に伴い、そのままでは絶縁体を構成するアルミナ系セラミックとの熱膨張係数の不一致が大きくなり、また、釉薬の軟化点が上昇して釉焼時の流動性も低下するため、これを補うために、本第一発明では、Z n 成分、B a 成分及びアルカリ金属成分を添加する。Z n 成分は熱膨張係数の改善に有効であるが、本発明者らがさらに鋭意検

10

20

30

40

50

討を行った結果、その添加量が多くなりすぎた場合、釉薬層の透明性が損なわれ、別の意味での外観不良を引き起こし易くなることがわかった。そこで、Zn成分の含有量を、従来よりも少ない0.5～9.5mol%とすることで、このような外観不良を生じにくくすることができる。

#### 【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25mol%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60mol%を超えると、釉薬の軟化点が上昇しすぎ、釉溶解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35～55mol%の範囲で設定するのがよい。

10

#### 【0015】

B成分含有量が10mol%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40mol%を超えると、釉チヂレが引き起こされやすくなる。また、他の成分の含有量によっては、釉薬層の失透や、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20～30mol%の範囲で設定するのがよい。

#### 【0016】

Zn成分含有量が0.5mol%未満になると、釉薬層の熱膨張係数が大きくなりすぎ、釉薬層に亀裂や釉飛び等の欠陥が生じやすくなる。また、Zn成分は釉薬の軟化点を低下させる作用も有するので、これが不足すれば釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が不十分となる場合がある。他方、Zn成分の含有量が9.5mol%を超えると、失透により釉薬層に白濁等を生じやすくなる。また、釉薬層の絶縁性が不十分となる場合もある。なお、該Zn成分の含有量は、望ましくは3～7mol%の範囲で設定するのがよい。

20

#### 【0017】

Ba成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与するほか、耐水性や強度の向上にも効果がある。その含有量が5mol%未満になると、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ことにつながる場合がある。他方、Ba成分含有量が25mol%を超えると、釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が不能となる場合がある。さらに、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場合がある。なお、該Ba成分の含有量は、望ましくは5～15mol%の範囲で設定するのがよい。なお、Ba成分の一部又は全てをSr成分で置き換えることも可能であり、これにより釉薬層の耐衝撃性を一層向上できる場合がある。また、Ba成分あるいはSr成分は、使用原料によっては釉薬中にて酸化物以外の形態で存在する場合がある。例えば、BaSO<sub>4</sub>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。

30

#### 【0018】

また、Zn成分とBa成分との酸化物換算含有量における合計は9～30mol%とする必要がある。これらの合計量が9mol%未満では、釉薬の軟化点が上昇しすぎて釉焼困難となる場合がある。他方、30mol%を超えると釉薬層が失透しやすくなる。なお、該合計含有量は、より望ましくは10～20mol%とするのがよい。

40

#### 【0019】

次に、釉薬層中のアルカリ金属成分は釉薬の軟化点を低下させる作用を有する。その含有量が2mol%未満になると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、15mol%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3～10mol%とするのがよい。

#### 【0020】

なお、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

50

く、Na、K、Liから選ばれる2種類を共添加することが釉薬層の絶縁性低下抑制に有効である。その結果、絶縁性をそれほど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、結果として耐フラッシュオーバー性の確保及び釉焼温度の低温化という2つの目的を同時に達成することが可能となる。なお、アルカリ金属成分の共添加による導電性抑制の効果が損なわれない範囲で、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る。なお、絶縁性低下抑制のためには、各アルカリ金属成分の添加量を5mol%以下とすることがより望ましい。

#### 【0021】

また、第一発明（後述する第二発明においても同じ）の釉薬層主要成分であるSi成分、B成分、Zn成分及びBa成分の合計含有量は、前記した酸化物換算にて60～98mol%となっていることが望ましい。これらの合計含有量が98mol%を超えると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、60mol%未満では、絶縁性と軟化点及び熱膨張係数の調整とを両立させることが困難となる。なお、該合計含有量は、望ましくは70～95mol%となっているのがよい。

#### 【0028】

絶縁体の当該部位における釉薬層の厚さが7μm未満になると、上記組成の無鉛釉薬層では均一で平滑な釉焼面を形成することが困難となり、釉焼面とゴムキャップとの密着性が損なわれて耐フラッシュオーバー性が不十分となる。また、釉薬層の厚さが50μm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。釉薬層の厚さはより望ましくは10～30μmとするのがよい。

#### 【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、 $Al_2O_3$ に酸化物換算した値にて0.5～10mol%のAl成分、Caに酸化物換算した値にて0.5～10mol%のCa成分、及びSrOに酸化物換算した値にて0.5～30mol%のSr成分の1種又は2種以上を合計で0.5～30mol%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。

#### 【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 $MoO_3$ 、Feは $Fe_2O_3$ 、Wは $WO_3$ 、Niは $Ni_3O_4$ 、Coは $Co_3O_4$ 、Mnは $Mn_2O_3$ 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。

#### 【0045】

釉薬層中のMo、Fe、W、Ni、Co及びMnの1種又は2種以上の成分（以下、流動改善遷移金属成分という）の、酸化物換算した合計含有量が0.5mol%未満では、釉焼時の流動性改善効果が不十分となり、平滑な釉薬層を得る上での効果が不十分となる。他方、5mol%を超えると、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。

#### 【0046】

また、流動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、色釉等を用いて印刷・焼付け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、釉薬層組成変更により由来する色調変化が、購買者側では「使い慣れた外観色の理由なき変更」に映じ

10

20

30

40

50

、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。

【0047】

なお、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、例えば流動改善遷移金属成分の全てをMo、Fe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、流動改善遷移金属成分の50mol%以上をMoとすることが望ましい。なお、釉薬層の原料におけるFe成分源としては、Fe(II)イオン系のもの(例えばFeO)とFe(III)イオン系のもの(例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とのいずれも使用可能であるが、最終的な釉薬層中のFe成分の含有量は、Feイオンの価数に関係なくFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した値で表示するものとする。

10

【0048】

また、Zr、Ti、Hf、Mg、Bi、Sn、Sb及びPの1種又は2種以上の成分を、ZrはZrO<sub>2</sub>に、TiはTiO<sub>2</sub>に、MgはMgOに、BiはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に、SnはSnO<sub>2</sub>に、SbはSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に、PはP<sub>2</sub>O<sub>5</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、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)や溶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。

【0049】

これらの成分は、釉薬の軟化温度の調整(例えばBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>)、絶縁性向上(例えばZrO<sub>2</sub>やMgO)、あるいは色調調整等のために適宜配合することができる。また、Ti、ZrあるいはHfの配合により、耐水性が改善される。Zr成分あるいはHf成分に関しては、釉薬層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。また、SbあるいはBiは、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。

20

30

【0050】

なお、本発明のスパークプラグの構成においては、釉薬層中における前記各成分は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。

【0051】

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EPMA(電子プロブ微小分析)やXPS(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EPMA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。

40

【0052】

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

50

ましい。

【0053】

図8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）。

【0054】

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、 $50 \times 10^{-7} / ^\circ C \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 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、釉薬層に貫入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 $60 \times 10^{-7} / ^\circ C \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ C$ の範囲のものとなっているのがよい。

【0055】

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。

【0056】

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1000～1500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フリットを用いて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、

その絶縁体を焼成することにより、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、

を含む。

【0057】

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。

【0058】

釉薬粉末は、上記フリットを水又は溶媒中に分散させた釉薬スラリーとして調製可能である。この場合、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。

【0059】

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ーを配合できる。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

10

20

30

40

50



、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、イライト、パーミキュライト、ドロマイト等（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、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に加え、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  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。

#### 【００６０】

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、 $800 \sim 950$  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。

#### 【００６１】

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、前述の釉薬層を用いるため釉焼温度を  $800 \sim 950$  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うようにすることもできる。

#### 【００６２】

釉薬の軟化温度は、例えば  $600 \sim 700$  の範囲で調整するのがよい。軟化温度が  $700$  を超えると、上記のように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、軟化温度が  $600$  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温度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り、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。

#### 【００６３】

なお、釉薬層を構成する釉薬の軟化温度は、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、屈状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温度とする。また、釉薬の軟化温度については、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】

#### 【００６４】

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及

10

20

30

40

50

び図2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。

#### 【0065】

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、1e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。

#### 【0066】

図2に戻り、絶縁体2の軸方向には貫通孔6が形成されており、その一方の端部側から端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側から中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16, 17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電氣的に接続されている。これら抵抗体15と導電性ガラスシール層16, 17とが焼結導電材料部を構成している。なお、抵抗体15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15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13と中心電極3とを一体化した構成としてもよい。

#### 【0067】

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85～98mol%（望ましくは90～98mol%）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。

#### 【0068】

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： $SiO_2$ 換算値で1.50～5.00mol%；

Ca成分： $CaO$ 換算値で1.20～4.00mol%；

Mg成分： $MgO$ 換算値で0.05～0.17mol%；

Ba成分： $BaO$ 換算値で0.15～0.50mol%；

B成分： $B_2O_3$ 換算値で0.15～0.50mol%。

#### 【0069】

図1に示すように、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2e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2eよりも後方側がこれよりも細径に形成された本体部2bとされている。一方、突出部2eの前方側にはこれよりも細径の第一軸部2gと、その第一軸部2gよりもさらに細径の第二軸部2iがこの順序で形成されている。なお、本体部2bの外周面後端部にはコルゲーション部2cが形成されている。また、第一軸部2gの外周面は略円筒状とされ、第二軸部2i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。

#### 【0070】

他方、中心電極3の軸断面径は抵抗体15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6aと、その第一部分6a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

10

20

30

40

50

二部分 6 b とを有する。図 1 に示すように、端子金具 1 3 と抵抗体 1 5 とは第二部分 6 b 内に收容され、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 4 ( 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。

#### 【 0 0 7 1 】

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 7 2 】

図 4 ( a ) 及び図 4 ( 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 : 3 0 ~ 7 5 mm。
- ・第一軸部 2 g の長さ L2 : 0 ~ 3 0 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 ~ 2 7 mm。
- ・本体部 2 b の外径 D1 : 9 ~ 1 3 mm。
- ・突出部 2 e の外径 D2 : 1 1 ~ 1 6 mm。
- ・第一軸部 2 g の外径 D3 : 5 ~ 1 1 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 . 2 5 ~ 3 . 2 5 mm。

#### 【 0 0 7 3 】

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、2 3 ~ 2 7 mm (例えば 2 5 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 2 6 ~ 3 2 mm (例えば 2 9 mm 程度) である。

#### 【 0 0 7 4 】

なお、図 4 ( 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 6 0 mm、L2 = 約 1 0 mm、L3 = 約 1 4 mm、D1 = 約 1 1 mm、D2 = 約 1 3 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 . 1 5 mm

m。

【0075】

また、図4(b)に示す絶縁体2は、第一軸部2g及び第二軸部2iがそれぞれ、図4(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60mm、L2=約10mm、L3=約14mm、D1=約11mm、D2=約13mm、D3=約9.2mm、D4=6.9mm、D5=5.1mm、D6=3.9mm、D7=2.7mm、t1=3.3mm、t2=2.1mm、t3=1.2mm、tA=1.65mm。

【0076】

次に、図3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2cを含む本体部2bの外周面と、第一軸部2gの外周面とに釉薬層2dが形成されている。釉薬層2dの形成厚さは10~150 $\mu$ m、望ましくは20~50 $\mu$ mとされる。なお、図1に示すように、本体部2bに形成された釉薬層2d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2bの後端縁位置まで延びている。他方、第一軸部2gに形成された釉薬層2dは、主体金具1の内周面との接触領域を包含するように、例えばその軸方向中間位置から、板パッキン63が当接する接続部2hに至る領域に形成されている。

【0077】

なお、図3の絶縁体2では、第一軸部2g及び接続部2hにも釉薬層2dが形成されている。これにより、主体金具の凸状部1cとの間のシール性を向上できる場合がある。しかし、釉薬層2dがなくてもこの部分でのシール性を十分に確保できる場合は、図13に示すようにこれを省略することができる。また、図13では、本体部2bの基端部において、突出部2eとの接続位置にいたる全面に釉薬層2dが形成されている。

【0078】

次に、釉薬層2d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第一発明~第六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2b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2c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2dの厚さt1(平均値)は7~50 $\mu$ mである。コルゲーション部2c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1bの突出長さLQの50%までの部分の外周面における釉薬層2dの厚さ(平均値)をt1とみなす。

【0079】

次に、接地電極4及び中心電極3の本体部3aはNi合金等で構成されている。また、中心電極3の本体部3a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3bが埋設されている。一方、上記発火部31及び対向する発火部32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。図2(b)に示すように、中心電極3の本体部3a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ー溶接、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31が形成される。また、対向する発火部32は、発火部31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31及び対向する発火部32は少なくとも一方を省略する構成としてもよい。

【0080】

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、B

10

20

30

40

50

a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<sub>2</sub>粉末、Ca成分はCaCO<sub>3</sub>粉末、Mg成分はMgO粉末、Ba成分がBaCO<sub>3</sub>粉末、B成分がH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>粉末の形で配合できる。なお、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>は溶液の形で配合してもよい。

#### 【0081】

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。図9は、ラバープレス成形の工程を模式的に示している。ここでは、内部に軸方向に貫通するキャビティ301を有するゴム型300が使用され、そのキャビティ301の下側開口部に下パンチ302が嵌め込まれる。また、下パンチ302のパンチ面には、キャビティ301内においてその軸方向に延びるとともに、絶縁体2の貫通孔6（図1）の形状を規定するプレスピン303が一体的に凸設されている。

10

#### 【0082】

この状態でキャビティ301内に、所定量の成形用素地造粒物PGを充填し、キャビティ301の上側開口部を上パンチ304で塞いで密封する。この状態でゴム型300の外周面に液圧を印加し、キャビティ301の造粒物PGを該ゴム型300を介して圧縮することにより、図10に示すようなプレス成形体305を得る。なお、成形用素地造粒物PGは、プレス時における造粒物PGの粉末粒子への解砕が促進されるよう、該成形用素地造粒物PGの重量を100重量部として、0.7～1.3重量部の水分が添加された後、上記プレス成形が行われる。成形体305は、外面側がグラインダ切削等により加工されて、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1400～1600で焼成されて絶縁体2となる。

20

#### 【0083】

他方、釉薬スラリーの調製を以下のようにして行う。

まず、Si、B、Zn、Ba、Na及びK等の各成分源となる成分源粉末（例えば、Si成分はSiO<sub>2</sub>粉末、B成分はH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>粉末、ZnはZnO粉末、Ba成分はBaCO<sub>3</sub>粉末、NaはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、KはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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1000～1500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、さらに粉碎することにより釉薬フリットを作る。そして、この釉薬フリットにカオリン、蛙目粘土等の粘土鉱物と有機バインダーとを適量配合し、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。

30

#### 【0084】

そして、図10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2dを形成し、これを乾燥する。

#### 【0085】

次に、この釉薬スラリー塗布層2dを形成した絶縁体2への、中心電極3と端子金具13との組付け、及び抵抗体15と導電性ガラスシール層16、17との形成工程の概略は以下の通りである。まず、図11(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6a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28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26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うことにより、図11(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26、抵抗体組成物粉末層25及び第二の導電性ガラス粉末層27が積層された状態となる。

40

#### 【0086】

そして、図12(a)に示すように、貫通孔6に端子金具13を上方から配置した組立体PA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800～950

50

の所定温度に加熱し、その後、端子金具 13 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 25 ~ 27 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 16、抵抗体 15 及び導電性ガラスシール層 17 となる (以上、ガラスシール工程)。

#### 【0087】

ここで、釉薬スラリー塗布層 2d に含まれる釉薬フリットの軟化温度を 600 ~ 700 としておけば、図 12 に示すように、釉薬スラリー塗布層 2d 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 2d とすることができる。また、ガラスシール工程の加熱温度として 800 ~ 950 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 13 の表面への酸化も生じにくくなる。

10

#### 【0088】

また、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、釉薬層組成として特に前述の第一発明あるいは第二発明のものを採用することで、そのような水蒸が多く存在する雰囲気下においても、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。

#### 【0089】

こうしてガラスシール工程が完了した組立体 PA 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 100 が完成する。スパークプラグ 100 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 100 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 2b 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) RC を用いて行われる。このゴムキャップ RC の孔径は、本体部 2b の外径 D1 (図 4) よりも 0.5 ~ 1.0 mm 程度小さいものが使用される。本体部 2b 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 RC は、孔内面において本体部 2b 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。そして、前述の組成の釉薬を使用しつつ、基端部外周面を覆う釉薬層 2d の膜厚 t1 を前述の第三発明の数値範囲に設定することにより釉焼面の平滑性が向上し、釉薬層 2d の絶縁性を低下させることなく釉焼面とゴムキャップ RC との密着性が高められるので、耐フラッシュオーバー性を向上させることができる。

20

30

#### 【0090】

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、例えば図 5 に示すように、接地電極 4 の先端を中心電極 3 の側面と対向させてそれらの間に火花ギャップ g を形成したものであってもよい。この場合、接地電極 4 は、図 6 (a) に示すように、中心電極 3 の両側に各 1 ずつの計 2 つ設ける態様の他、同図 (b) に示すように、中心電極 3 の周りに 3 ないしそれ以上のものを配置することもできる。また、図 7 に示すように、スパークプラグ 100 を、絶縁体 2 の先端部を中心電極 3 の側面と接地電極 4 の先端面との間に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。この構成では、絶縁体 2 の先端部の表面に沿う形で火花放電が起こるので、気中放電型のスパークプラグと比べて耐汚損性が向上する。また、第一発明 ~ 第六発明は互いに独立に実施してもよいし、6 つの発明の、任意の 2 以上を組み合わせることも可能である。

40

#### 【実験例】

#### 【0091】

本発明の効果を確認するために、以下の実験を行なった。

#### (実験例 1)

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 95 mol %、Na 含有量 (Na<sub>2</sub>O 換算値) 0.1 mol %、平均粒径 3.0 μm) に対し、SiO<sub>2</sub> (純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm)、CaCO<sub>3</sub> (純度 99.9 %、平均粒径 2.0 μm)、MgO (純度 99.5 %、平均粒径 2 μm)、BaCO<sub>3</sub> (純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm)、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (純度 99.0 %、平均粒径 1.5 μm) 50

m)、ZnO(純度99.5%、平均粒径2.0 $\mu$ m)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重量部として、親水性バインダとしてのPVAを3重量部と、水103重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。

#### 【0092】

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 $\mu$ mに整粒している。そして、この造粒物を図9を用いて説明した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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算値で94.9mol%；

Si成分：SiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算値で0.3mol%。

#### 【0093】

また、図4(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。

#### 【0094】

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<sub>2</sub>粉末(純度99.5%)、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>粉末(純度98.5%)、ZnO粉末(純度99.5%)、BaCO<sub>3</sub>粉末(純度99.5%)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末(純度99.5%)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末(純度99%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(純度99.5%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(純度99.0%)、CaCO<sub>3</sub>粉末(純度99.8%)、TiO<sub>2</sub>粉末(純度99.5%)、SrCO<sub>3</sub>粉末(純度99%)、SnO<sub>2</sub>粉末(純度99%)、FeO粉末(純度99%)、Mo<sub>3</sub>粉末(純度99%)、W<sub>3</sub>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 $\mu$ m以下に粉砕することにより釉薬フリットを作製した。そして、この釉薬フリット100重量部に対し粘土鉱物としてのニュージールランドカオリンを3重量部、及び有機バインダーとしてのPVAを2重量部配合し、さらに水を100重量部加えて混合することにより釉薬スラリーを得た。

#### 【0095】

この釉薬スラリーを、図10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 $\mu$ m程度である。この絶縁体2を用いて、図11~図12を用いて既に説明した方法により、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO-Li<sub>2</sub>O系ガラス、ZrO<sub>2</sub>粉末、カーボンブラック粉末、TiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラス、Cu粉末、Fe粉末、Fe-B粉末をそれぞれ使い、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。なお、各絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dの厚さ

はおおむね  $20\ \mu\text{m}$  程度であった。

【0096】

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及び表３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  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$  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  $73 \times 10^{-7} /$  であった。

10

（３）軟化温度：粉末試料  $50\text{mg}$  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釉薬層の軟化温度として測定した。

【0097】

また、各スパークプラグについては、 $500$  での絶縁抵抗を、図８を用いて既に説明した方法により通電電圧  $1000\text{V}$  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した。以上の結果を表１～表４に示す。

【0098】

20



【 表 1 】

	1*	2	3	4	5	6	7*	8
SiO <sub>2</sub>	57	43	40	50	28	20	40	35
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	38	27	23	16	15	25	25
ZnO	6	6	8	5	9	5	8	7
BaO	11	11	15	10	24	10	10	19
主要成分合計	100	98	90	88	77	50	83	86
Na <sub>2</sub> O	—	1	2	3	4	4	8	6
K <sub>2</sub> O	—	1	2	2	4	4	6	3
Li <sub>2</sub> O	—	—	1	1	3	3	2	1
AM合計	—*	2	5	6	11	11	16*	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3	4	3	—	1	2
CaO	—	—	2	2	3	17	—	2
SrO	—	—	—	—	6	22	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
AEM合計 (RO)	11	11	17	12	33	49	10	21
ZnO/ (RO+ZnO)	0.35	0.35	0.32	0.41	0.21	0.13	0.44	0.25
軟化点 (°C)	720	680	670	680	650	630	600	620
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )	62	65	66	67	69	72	71	69
500°C絶縁抵抗 (MΩ)	1300	1100	1000	900	600	700	150*	500
備考	釉溶け 不足	釉溶け やや悪い	外観 良好	外観 良好	外観 良好	若干 クラック発生	外観 良好	外観 良好

\*は本発明の範囲外であることを示す。

【表 2】

	9	10*	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	21	63*	60	25	38	40	40	50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	15	8	55	26	26	26	23
ZnO	8	4	6	4	—	11	24	10
BaO	25	5	7	5	15	13	—	5
主要成分合計	89	86	81	89	79	90	90	88
Na <sub>2</sub> O	2	4	4	2	4	2	2	3
K <sub>2</sub> O	2	4	4	2	4	1	1	2
Li <sub>2</sub> O	1	2	4	2	3	1	1	1
AM合計	5	11	12	6	11	4	4	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1	3	2	2	4	4	4
CaO	2	1	2	3	2	2	2	2
SrO	—	1	2	—	6	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
AEM合計 (RO)	27	7	11	8	23	15	2	7
ZnO/ (RO+ZnO)	0. 23	0. 36	0. 4	0. 33	0	0. 42	0. 93	0. 58
軟化点 (°C)	640	710	690	620	650	670	690	680
熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	69	64	65	67	64	66	65	66
500°C絶縁抵抗 (MΩ)	800	700	700	900	700	1000	800	850
備考	釉焼面に若干のクラック	釉溶け不足*	釉溶けやや不足	耐水性不良・失透	釉焼面に若干のクレージング	釉焼面が少し白濁	失透	釉焼面が少し白濁

\*は本発明の範囲外であることを示す。

【表 3】

	17	18	19	20	21	22	23	24
組成 (mol %)								
SiO <sub>2</sub>	50	39.9	39	39	39	39	39.5	38
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	27	27	27	26	27	27	25
ZnO	12	8	8	8	8	8	8	8
BaO	15	15	15	15	15	15	15	15
主要成分合計	87	89.9	89	89	88	89	89.5	86
Na <sub>2</sub> O	3	2	2	2	2	2	2	2
K <sub>2</sub> O	3	2	2	2	2	2	2	2
Li <sub>2</sub> O	3	1	1	1	1	1	1	1
AM合計	9	5	5	5	5	5	5	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	3	3	3	3	3	3
CaO	2	2	2	2	2	2	2	2
SrO	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.1	—	—	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	1.0	—	1.0	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	1.0	1.0	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	1.0	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0.5	MoO <sub>3</sub> 4
AEM合計 (RO)	17	17	17	17	17	17	17	17
ZnO/(RO+ZnO)	0.41	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
軟化点 (°C)	640	670	670	670	670	670	670	675
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	70	66	66	66	66	66	66	66
500°C絶縁抵抗 (MΩ)	600	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
備考	釉焼面が 少し白濁	外観良好	外観良好	外観良好	外観良好	外観良好	外観良好	外観良好

## 【0101】

この結果によると、前記した第一発明及び第二発明の釉薬層組成を選択することにより、Pbをほとんど含有していないにもかかわらず、十分な絶縁性能が確保され、また、適正な釉焼温度が実現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。

## 【0102】

## (実験例2)

絶縁体2を実験例1と同様に作製し、各種組成の釉薬スラリーも同様に調製した。この釉薬スラリーを、図10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。この絶縁体2を用いて、図11～図12を用いて既に説明した方法により、図1に示すスパークプラグ100を、実験例1と同様に各種作成

した。なお、乾燥後の釉薬の塗布厚さを各種選択することにより、各絶縁体 2 の表面に形成された釉薬層 2 d の厚さは、本体部 2 b の基端部外周面にて  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、コルゲーション部底面にて  $20 \sim 150 \mu\text{m}$  の各種値となっていた。

【0103】

各スパークプラグについては、500 での絶縁抵抗測定を、図 8 を用いて既に説明した方法により通電電圧 1000 V にて行った。また、絶縁体 2 に対する釉薬層 2 d の形成状態を目視にて観察した。さらに、火花放電ギャップ g 側での放電を防止するため、シリコンチューブ等を絶縁体 2 の先端側に被せる一方、スパークプラグ 100 を加圧チャンバーに取り付け、図 1 に示すように絶縁体 2 の本体部 2 b にシリコンゴム製のゴムキャップ RC を被せつつ、外周をビニール等で絶縁した高圧リード線を端子金具 13 に接続した。そして、その状態で、接続した高圧リード線を介してスパークプラグ 100 に電圧を印加するとともに、その印加電圧レベルを  $0.1 \sim 1.5 \text{ kV} / \text{秒}$  の割合で増加させ、フラッシュオーバー現象を起こす限界電圧を測定した。なお、限界電圧が  $25 \text{ kV}$  以上のものを優良( )、 $15 \sim 25 \text{ kV}$  のものを良好( )、 $15 \text{ kV}$  未満のものを不良( )として評価した。以上の結果を表 4 に示す。

【0104】

【表 4】

	30	31	32	33	34	35	36	37	38*	39
組成 (mol %)										
SiO <sub>2</sub>	40	40	40	40	40	10	50	53	62*	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	27	27	27	27	45	18.5	6	20	10
ZnO	8	8	8	8	8	6	9	12	2	20
BaO	15	15	15	15	15	33	17	7	2	20
主要成分合計	90	90	90	90	90	94	94.5	78	86	70
Na <sub>2</sub> O	2	2	2	2	2	2	1.5	4	2	2
K <sub>2</sub> O	2	2	2	2	2	2	1.5	4	2	3
Li <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1	1	1.5	—	2	—
AM合計	5	5	5	5	5	5	4.5	8	6	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	3	3	3	—	1.0	—	8	—
CaO	2	2	2	2	2	—	—	4	—	20
SrO	—	—	—	—	—	—	—	2	—	5
MgO	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
基端部膜厚 (μm)	5	10	20	40	100	20	20	20	20	20
コルゲーション部膜厚 (μm)	20	30	50	80	150	50	50	50	50	50
500℃絶縁抵抗 (MΩ)	1350	1300	1200	1000	750	1000	800	900	700	1000
外観	良好	良好	良好	良好	良好	釉焼面に若干クラック	良好	若干釉溶解不足	釉溶解不足	釉焼面にクラック
耐フラッシュオーバーバ性	×	○	◎	◎	キャップ嵌合性悪化	◎	◎	◎	◎	◎

\*は本発明の範囲外であることを示す。

## 【0105】

この結果によると、本体部2bの基端部外周面にて釉薬層の厚さを7μm以上確保することにより、ゴムキャップと絶縁体との密着性が向上し、耐フラッシュオーバーバ性が向上していることがわかる。

## 【0106】

(実験例3)

絶縁体2を実験例1と同様に作製し、表5に示す各種組成の釉薬スラリーを同様に調製した。この釉薬スラリーを、図10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。この絶縁体2を用いて、図11～図12

10

20

30

40

50

を用いて既に説明した方法により、図 1 に示すスパークプラグ 100 を、実験例 1 と同様に各種作成した。なお、釉薬層の Sr 成分の原料として、 $\text{SrCO}_3$  粉末（純度 99%）を用いている。各スパークプラグについては、釉薬の軟化点、熱膨張係数、500 での絶縁抵抗測定、外観評価及び釉薬層膜厚を、実験例 2 と同様に測定した。

【0107】

また、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 14 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 330 mm、ハンマー 200 の重量は 1.13 kg 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 1 mm（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  $2^\circ$  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 5 に示す。

【0108】

【表 5】

酸化物換算成分 (mol%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	47	47	35	35	35	40	28	30	38
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	23	28	28	28	38	38	25	29.5
ZnO	5	5	4	4	4	4	8	2	9
BaO	10	2	20	0.2	10	1	0.3	4	2
SrO	2	10	0.2	20	10	4	4	23	10
Na <sub>2</sub> O	3	3	2	2	2.5	2	3	2	2
K <sub>2</sub> O	2	2	2	2	4	4	7	3	4
Li <sub>2</sub> O	1	1	4	4	3	3	5	4	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4	1.3	1.3	1	2	0.7	1	
CaO	2	2					1	2	
MoO <sub>3</sub>			0.5	0.5	0.5	0.5		2	
MgO							2	2	
FeO			1	1					0.5
ZrO <sub>2</sub>	1	1	2	2	1		2		1
TiO <sub>2</sub>					1	1.5	1		
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BaO+SrO	12	12	20.2	20.2	20	5	4.3	27	12
ZnO+BaO+SrO	17	17	24.2	24.2	24	9	12.3	29	21
ZnO/(BaO+SrO)	0.42	0.42	0.20	0.20	0.20	0.80	1.86	0.07	0.75
軟化点 (°C)	680	680	650	650	650	690	630	680	630
熱膨脹係数 ×10 <sup>-7</sup>	67	65	76	72	74	69	80	87	73
絶縁抵抗 (MΩ)	900	900	600	600	600	500	200	1000	600
衝撃耐久角度値 (°)	50	53	42	48	46	38	34	30	48
外観	良好	良好	良好	良好	良好	釉溶け不足	若干失透	釉縮れ	若干失透
釉膜厚 (μm)	30	40	20	20	30	40	10	80	25

【0109】

これによると、4NBaO NSrOとすることで、あるいは、NZnO + NBaO + NSrOが10 ~ 30mol%であり、NZnO / (NBaO + NSrO) の値を0.7以下とすることで、500 での絶縁抵抗及び外観をいずれも良好に保ちつつ、評価衝撃耐久角度値を35°以上の良好な値に確保できていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【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】図1の要部の正面部分断面図及びその発火部の近傍をさらに拡大して示す断面図

10

20

30

40

50

。

【図 3】絶縁体の外観を釉薬層とともに示す正面図。

【図 4】絶縁体のいくつかの実施例を示す縦断面図。

【図 5】本発明のスパークプラグの別例を示す全体正面図。

【図 6】図 5 の発火部近傍の平面図及びそのその変形例の平面図。

【図 7】本発明のスパークプラグのさらに別の例を示す全体正面図。

【図 8】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 9】ラバープレス法の説明図。

【図 10】釉薬スラリー塗布層の形成工程の説明図。

【図 11】ガラスシール工程の説明図。

【図 12】図 11 に続く説明図。

【図 13】釉薬層の形成形態の変形例を示す図。

【図 14】衝撃耐久角度値の測定方法を示す図。

【符号の説明】

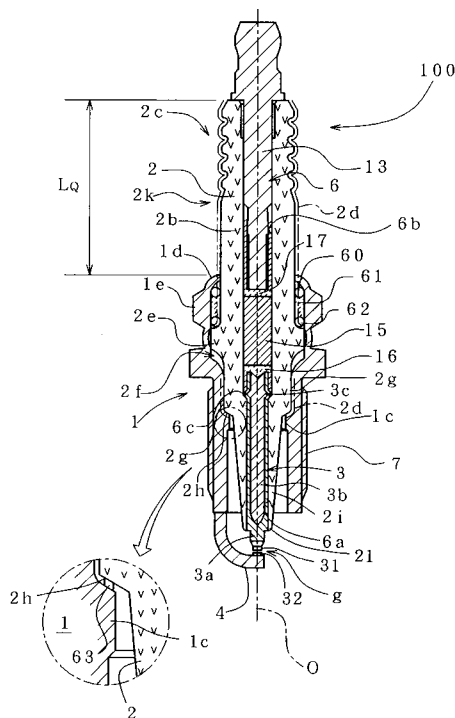
【0111】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 2 d 釉薬層
- 2 d &#0; 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

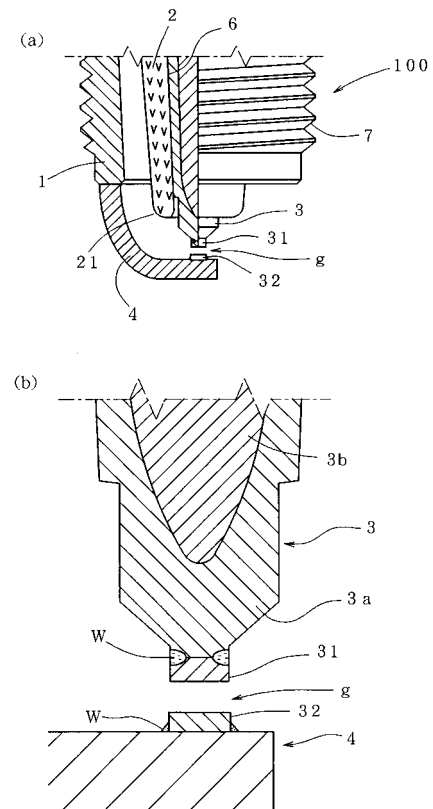
10

20

【図 1】

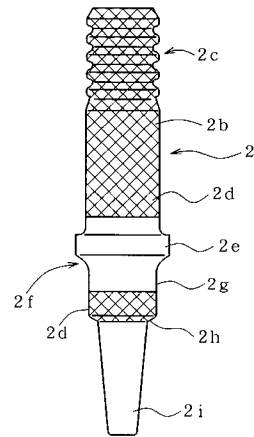


【図 2】

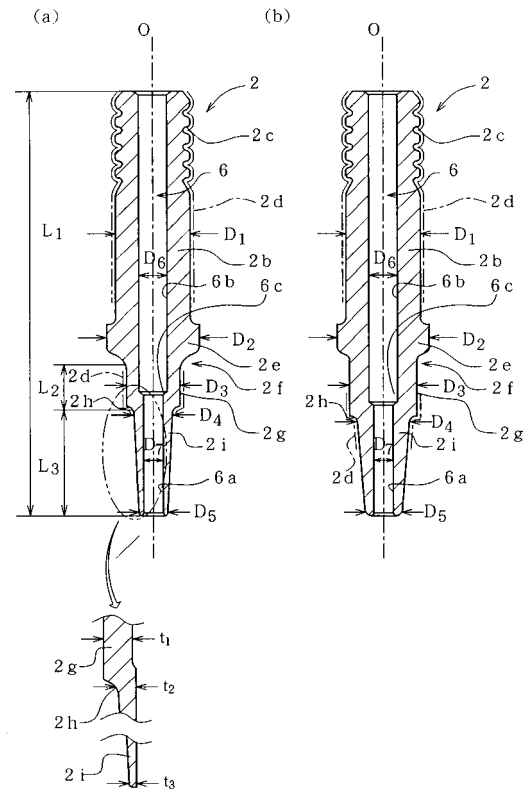




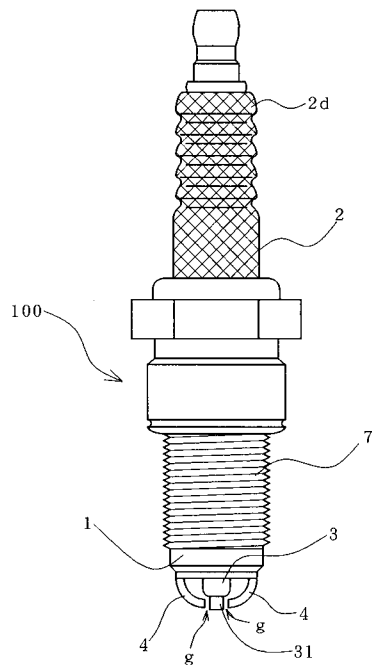
【図 3】



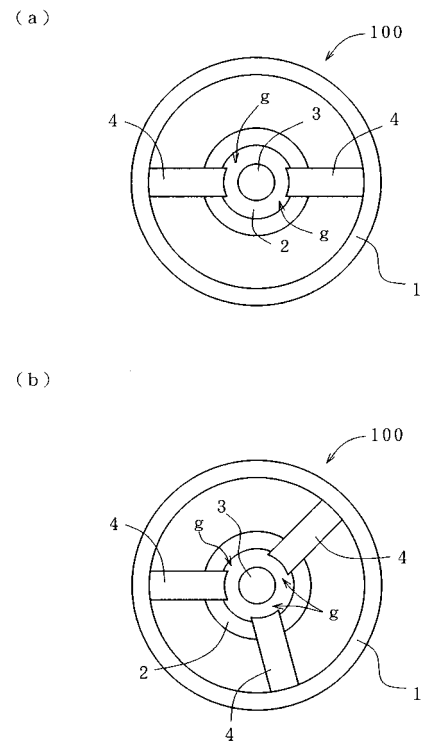
【図 4】



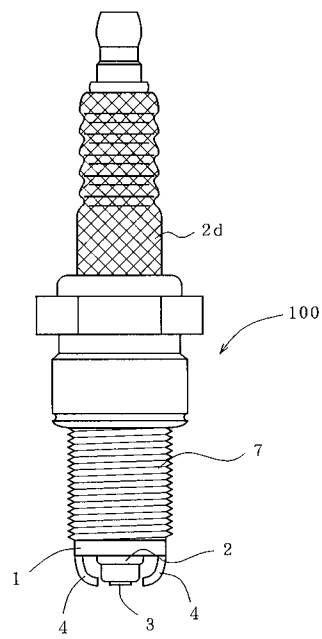
【図 5】



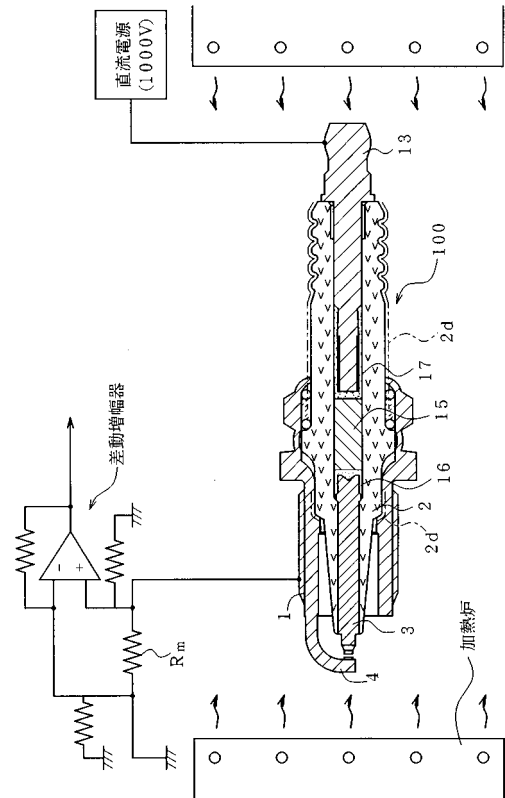
【図 6】



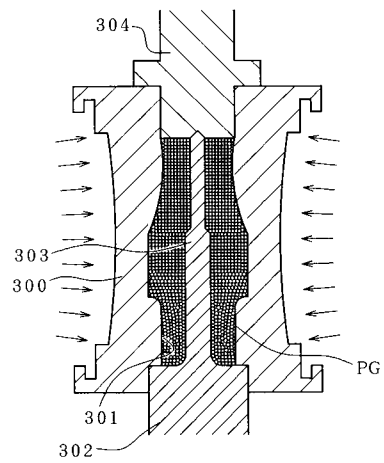
【図 7】



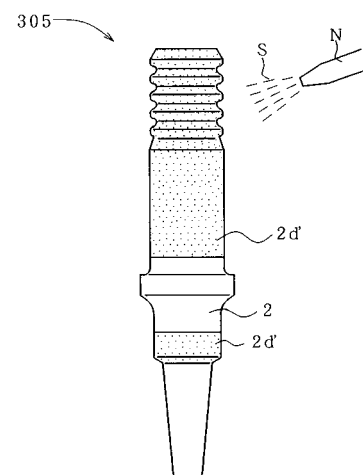
【図 8】



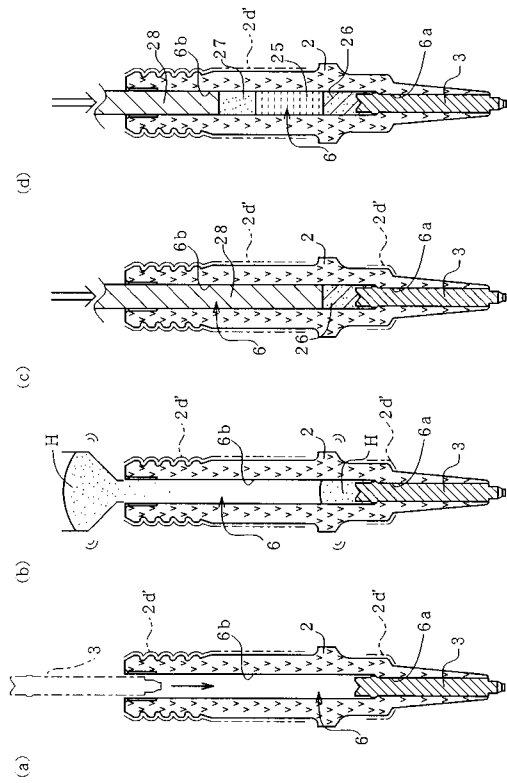
【図 9】



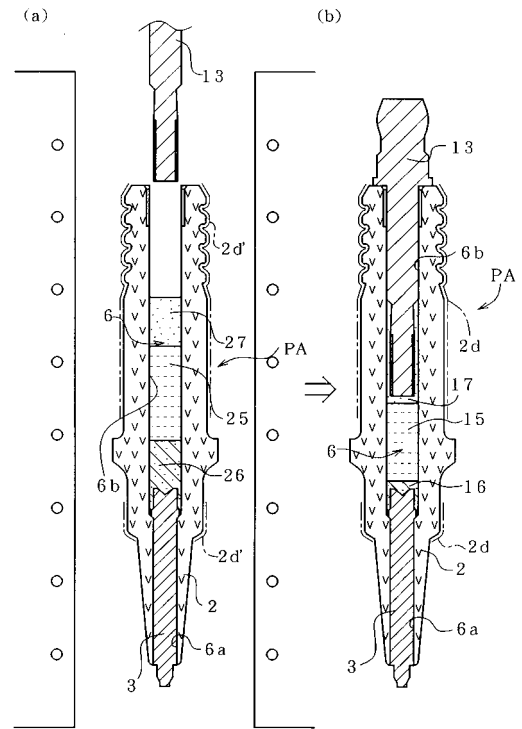
【図 10】



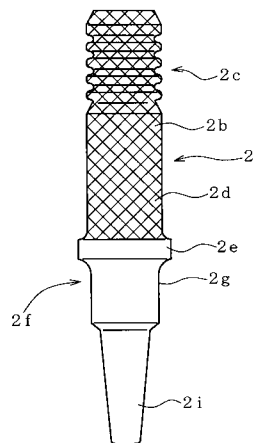
【図 11】



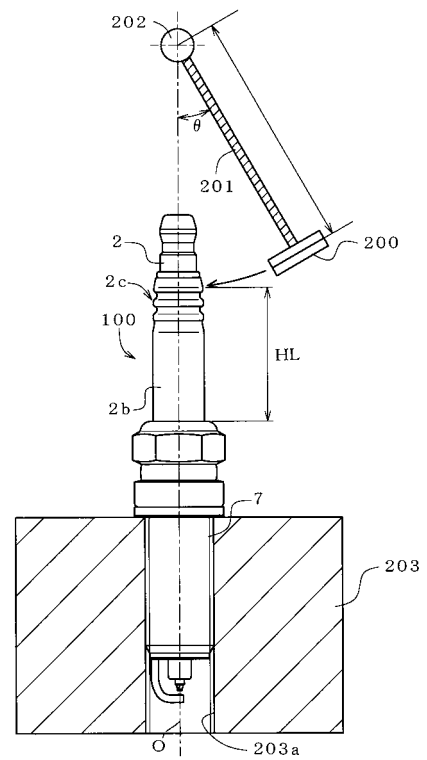
【図 12】



【図 13】



【図 14】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-048931(JP,A)  
特開平10-115424(JP,A)  
特開平11-043351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01T	13/00 - 13/56
C03C	8/04
C03C	8/08