



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 13 541 T2** 2006.03.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 105 269 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 13 541.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/05876**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 943 884.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/000378**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B28B 1/24** (2006.01)

C04B 37/00 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/593 (2006.01)

F23Q 7/00 (2006.01)

H05B 3/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

339309 23.06.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

LINDEMANN, Gert, D-72805 Lichtenstein, DE;

AICHELE, Wilfried, D-71364 Winnenden, DE;

LINDNER, Friedericke, D-70839 Gerlingen, DE

(54) Bezeichnung: **KERAMISCHER STIFTHEIZER MIT INTEGRIETEN ANSCHLUSSKONTAKTEN UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Keramiknadelheizelemente, und insbesondere ein Keramiknadelheizelement für einen Verbrennungsmotor, wobei das Nadelheizelement integrierte Anschlusskontakte aufweist.

INFORMATION ZUM STAND DER TECHNIK

[0002] Der Anschluss von Keramiknadelheizelementen mit außen befindlichen Heizelementschäften in einem Metallgehäuse mit gleichzeitigem Abdichten von der Verbrennungskammer ist komplex. Die Einrichtungsposition bewirkt Kontakt zwischen den 10 Heizelementschäften mit unterschiedlicher Polung und dem geerdeten Gehäuse. Daher muss zum Vermeiden von Kurzschlüssen einer der zwei Heizelementschäfte im Bereich des Abdichtungssitzes vom Gehäuse elektrisch isoliert sein. Außerdem muss der andere Heizelementschaft mit entgegengesetzter Polung vom Anschlussbolzen elektrisch isoliert sein. Die Anbringung von elektrischen Isolationsschichten wird gegenwärtig über mehrere Verglasungsstufen oder über die Anbringung, beispielsweise durch Drucken, und Einbrennung von elektrischen Isolierschichten implementiert. Um einseitige mechanische Belastungen des eingerichteten Nadelheizelements aufgrund der angebrachten Isolationsschichten zu vermeiden, ist der entsprechende offene Anschlusschaft außerdem mit einer Schicht derselben Stärke, jedoch mit elektrisch leitfähigen Eigenschaften, versehen, da sonst eine Bruchgefahr des Keramiknadelheizelements im Bereich des Abdichtungssitzes bestehen könnte. Es besteht die weitere Möglichkeit, dass das Keramiknadelheizelement durch Anbringung einer Beschichtung völlig von dem Gehäuse isoliert ist. Wie bei einer potentialfreien A-Sonde ist der Kontakt durch einen geteilten Anschlussbolzen hergestellt.

[0003] JP-A-08 268760 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Keramiknadelheizelements, das durch Gießen einer pulvrigen Mischung von spezifischen Rohmaterialien und Sintern des resultierenden Gussteils zum Ausbilden einer spezifischen Reaktionserzeugnisstruktur erhalten wird. Es wird ein einstückig gegossener Körper ausgebildet, der mit integrierten Elektrodendrähten versehen ist.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0004] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Keramiknadelheizelements mit außen befindlichen Wärmeleitern und integrierten elektrischen Anschlussoberflächen gemäß Anspruch 1 bereit.

[0005] Die vorliegende Erfindung stellt außerdem ein Keramiknadelheizelement gemäß Anspruch 15 bereit.

[0006] Ein Keramiknadelheizelement gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist außen befindliche, auf $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MSi}_2$ basierte Wärmeleiter auf, wobei M mindestens eines aus Mo, Nb, Ti und W ist, und weist integrierte elektrische Anschlussoberflächen unter Verwendung von Mehrkomponenten-Spritzgusstechnologie auf.

[0007] Ein Vorteil des Verfahrens und Heizelements der vorliegenden Erfindung ist das direkte Formen des Nadelheizelements ohne zusätzliche Stufen zum Schützen (Isolieren) des Elements, um zu verhindern, dass die außen befindlichen, komplementären Wärmeleiter das Gehäuse und/oder die Anschlussbolzen berühren. Ein weiterer Vorteil gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Minimierung der Bruchgefahr der Nadeln an der Anbringungsstelle und/oder dem Abdichtungssitz durch Veränderungen in der Stärke von Kontakt- und/oder Isolationsbeschichtungen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0008] [Fig. 1A](#) zeigt eine schematische Querschnittsansicht eines Keramiknadelheizelements gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0009] [Fig. 1B](#) zeigt einen Querschnitt durch Linie B-B von [Fig. 1A](#).

[0010] [Fig. 1C](#) zeigt einen Querschnitt durch Linie C-C von [Fig. 1A](#).

[0011] [Fig. 1D](#) zeigt einen Querschnitt durch Linie D-D von [Fig. 1A](#).

[0012] [Fig. 2](#) zeigt ein Ablaufdiagramm eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0013] Unter Bezugnahme auf [Fig. 1A](#) enthält ein beispielhaftes Keramiknadelheizelement der vorliegenden Erfindung einen Wärmeleiter **2**, ein Gehäuse **12**, einen Isolierkörper **22** und einen Anschlussbolzen **32**. Der Wärmeleiter **2** weist einen negativen Pol **3**, einen positiven Pol **6** und eine Spitze **9** auf, die beim Betrieb des Heizelements erhitzt wird. Der negative Pol **3** weist einen unteren Abschnitt **4**, der im Gehäuse **12** angeordnet ist, und einen im Allgemeinen halbzyklrischen oberen Abschnitt **5** auf, der vom Gehäuse **12** vorsteht. Der positive Pol **6** weist einen unteren Abschnitt **7**, der im Gehäuse **12** angeordnet ist, und einen im Allgemeinen halbzyklrischen oberen Abschnitt **8** auf, der vom Gehäuse **12** vorsteht. Das Gehäuse **12** bildet eine im Allgemeinen

zylindrische, ringförmige Verkleidung um die unteren Abschnitte 4 und 7 des negativen Pols 3 bzw. des positiven Pols 6 und um Teile des Isolierkörpers 22 herum aus. Der Isolierkörper 22 weist einen im Allgemeinen zylindrischen Stababschnitt 24, der durch den negativen Pol 3 und den positiven Pol 6 verkleidet ist, einen gekrümmten Abschnitt 26, der zwischen dem Gehäuse 12 und einem Teil des unteren Abschnitts 4 des negativen Pols 3 angeordnet ist, und einen halbkreisförmigen Abschnitt 28 auf, der zwischen dem Anschlussbolzen 32 und dem unteren Abschnitt 4 des negativen Pols 3 angeordnet ist. Wie hierin ausgeführt ist der Anschlussbolzen 32 elektrisch an den positiven Pol 6 und das Gehäuse 12 elektrisch an den negativen Pol 3 angeschlossen.

[0014] Der Wärmeleiter 2 ist aus einem spritzgießbaren Keramikverbundkomponent mit einer verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit hergestellt. Der Isolierkörper 22 ist aus einem spritzgießbaren Keramikverbundkomponent mit einer verhältnismäßig niedrigen Leitfähigkeit hergestellt. Das Gehäuse 12 ist vorzugsweise aus Automatenstahl hergestellt. Alternativ kann das Gehäuse 12 aus anderen geeigneten Metallen oder Materialien hergestellt sein. Der Anschlussbolzen 8 ist vorzugsweise gleichfalls aus Automatenstahl hergestellt, kann jedoch auch aus anderen geeigneten Metallen oder Materialien hergestellt sein. [Fig. 1B](#) bis [Fig. 1D](#) zeigen Querschnittsansichten auf verschiedenen Höhen durch das Heizelement von [Fig. 1A](#).

[0015] Unter Bezugnahme auf [Fig. 2](#) schließt ein beispielhaftes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung das Spritzgießen eines ersten Körpers aus einem ersten spritzgießbaren Keramikverbundkomponent mit einem ersten elektrischen Widerstand ein, wie in Block 102 gezeigt. Wie in Block 104 gezeigt ist die nächste Stufe eines beispielhaften Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung das Spritzgießen eines zweiten Körpers aus einem spritzgießbaren Keramikverbundkomponent mit einem zweiten elektrischen Widerstand um den ersten Körper herum, um einen Komponentkörper zu bilden. Der erste Körper kann das Heizelement 2 oder alternativ den Isolierkörper 22 des Keramiknadelheizelements bilden, während der zweite spritzgießbare Keramikverbundkomponent den Isolierkörper 22 bzw. das Heizelement 2 bildet. Dann wird das Sintern des Komponentkörpers durchgeführt, wie in Block 106 gezeigt.

[0016] Die Keramiknadelheizvorrichtung wird unter Verwendung geeigneter organischer Vorgangshilfsmittel erzeugt. Wie hierin ausgeführt schließen geeignete Vorgangshilfsmittel gepropftes Polypropylen, wie POLYBOND 1001, hergestellt von der Firma Uniroyal Chemical, in Kombination mit Cyclododecan und/oder Cyclododecanol ein. Andere geeignete organische Vorgangshilfsmittel schließen Kombinationen von Polyolefinwachsen, wie HOSTAMONT

TPEK 583, hergestellt von der Firma Ticone GmbH, oder von Polyoxymethylen, wie CATAMOLD, hergestellt von der Firma BASF AG, ein. Das (die) geeigneten organischen Vorgangshilfsmittel werden den Verbundstoffen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MSi}_2$ (wobei M mindestens eines aus Mo, Nb, W und Ti ist) zugesetzt, wobei die Verbundstoffe nach dem Sintern verschiedene spezifische elektrische Widerstände aufweisen. Die Verbundstoffe werden dann durch Spritzgießen zu Gusskörpern ausgebildet. Das Sintern wird dann vorzugsweise in einem zweistufigen Vorgang, der eine Vorsinter- und eine primäre Sinterstufe einschließt, durchgeführt.

[0017] Ein Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung nutzt ein vorbehandeltes Si_3N_4 -Pulver mit zweckmäßigen Sinteradditiven wie Al_2O_3 , Y_2O_3 und dergleichen und eine Beimischung aus MSi_2 (M: Mo, Nb, W, Ti) zu unterschiedlichen Anteilen. Die Beimischung aus MSi_2 ist derart, dass eine Komponente A, die nach dem Sinterfeuer hochgradig isolierend ist, und eine sehr hochgradig leitfähige Komponente B geschaffen ist.

[0018] Die spritzgießbaren Komponenten AS und BS werden aus den vorbehandelten Keramikpulvermischungen A und B mit einem geeigneten organischen Bindemittelsystem hergestellt, das gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung aus gepropftem Polypropylen in Kombination mit Cyclododecan und/oder Cyclododecanol gebildet ist.

[0019] Ein aus dem Komponent AS hergestellter Isolierkörper wird durch Spritzgießen ausgebildet. Ein leitfähiger Komponent BS wird um den Isolierkörper AS herum spritzgegossen, z.B. in dem zweistufigen Spritzgussvorgang.

[0020] Das Entbinden und Vorsintern wird unter einem Inertgas bei einem Druck von 1 Bar und einer Temperatur von bis zu 900 °C durchgeführt. Ein primärer Sintervorgang folgt dem Ausbildungsvorgang nach dem Entbinden und Vorsintern. Das primäre Vorsintern findet unter einem definierten N_2 -Partialdruck statt, wobei der N_2 -Partialdruck nicht höher als 10 Bar und der Sintergesamtdruck durch Zusetzen eines Inertgases, wie beispielsweise Ar, auf Werte bis zu 100 Bar erhöht wird, wobei das Sintergas auf einer Temperatur zwischen 1000 °C und der Sintertemperatur liegt, die nicht höher als 1900 °C ist.

[0021] Alternativ wird das primäre Sintern unter einem definierten N_2 -Partialdruck durchgeführt, wobei der N_2 -Partialdruck mit der Temperatur variiert wird, sodass der Partialdruck innerhalb eines Bereichs liegt, der durch die folgenden Beziehungen gebunden ist, und der Sintergesamtdruck durch Zusetzen eines Inertgases, wie beispielsweise Ar, auf Werte bis zu 100 Bar erhöht wird: Obergrenze:

$$\log p(N_2) = 7,1566 \cdot \ln(T) - 52,719$$

Untergrenze:

$$\log p(N_2) = 9,8279 \cdot \ln(T) - 73,988,$$

wobei T die Sintertemperatur in °C und $p(N_2)$ der Partialdruck von N_2 in Bar ist. Die Sintertemperatur liegt nicht höher als 1900 °C.

[0022] Die elektrischen Kontaktflächen können außerdem mit einer dünnen Metallbeschichtung wie einer auf Ni oder dergleichen basierten versehen sein.

[0023] In einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verbundpulver A aus 54 gew.-% Si_3N_4 , 2,58 gew.-% Al_2O_3 , 3,42 gew.-% Y_2O_3 und 40 gew.-% $MoSi_2$ und ein Verbundpulver B aus 36 gew.-% Si_3N_4 , 1,72 gew.-% Al_2O_3 , 2,28 gew.-% Y_2O_3 und 60 gew.-% $MoSi_2$ erzeugt. Die mittlere Partikelgröße des verwendeten Si_3N_4 beträgt 0,7 μm und die des verwendeten $MoSi_2$ beträgt 1,8 μm . Aus diesen Verbundpulvern werden die spritzgießbaren Compounds AS und BS erzeugt. Spritzgießbare Pulvercompounds stellen hochgradig gefüllte Dispersionen dar.

[0024] Ein Bindemittelsystem, das für Pulverspritzguss geeignet ist, entspricht vorzugsweise den folgenden Anforderungen: (1) Dispersionswirkung zum Vermeiden von Verklumpen von Pulver; (2) gute Fließqualität der Compounds während des Spritzgießens; (3) angemessenes Binden eines zweiten Compounds, der über einen Rohling gespritzt ist; (4) niedrige Ausbildung von Pyrolysekohlenstoff während des Wärmeentbindens in Inertgasatmosphäre und in Luft, da Kohlenstoff die Eigenschaften des gesinterten Gusskörpers negativ beeinflusst; und (5) rasches Entbinden ohne Ausbildung von Defekten.

[0025] Die Kombination von gefropften Polypropylenen und Cyclododecan und/oder Cyclododecanol gemäß einem Verfahren der vorliegenden Erfindung, stellt beispielsweise ein Bindemittelsystem dieser Art dar. Die polaren Compounds, die auf die Polypropylenkette gefropft sind, wie Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, setzen sich an die Oberfläche des Pulvers an. Das Polypropylen POLYBOND 1001, das in der vorliegenden beispielhaften Ausführungsform verwendet ist, ist ein Homopolypropylen, das mit 6% Acrylsäure der Firma Uniroyal Chemical gefropft ist.

[0026] Zur Erzeugung des Compounds BS aus der leitfähigen Keramik wird 82 gew.-% vorbehandelte Pulvermischung B unter Schutzgas bei 180 °C mit 12 gew.-% POLYBOND 1001 und 6 gew.-% Cyclododecan verknetet und durch Kühlen bei laufendem Kneten granuliert.

[0027] Auf diese Art und Weise wird ein Wirkstoff AS aus dem isolierenden Keramikpulver A erzeugt, dessen Füllstoffgehalt mit dem des Compounds BS abgestimmt ist, sodass Testkörper, die aus beiden Compounds unter denselben Sinterbedingungen spritzgegossen und entbunden werden, dieselbe Sinterschwindung aufweisen.

[0028] Zunächst wird der leitfähige Körper mit dem Compound BS durch zweistufiges Spritzgießen ausgebildet. Nach der Entnahme oder dem Austausch der Stoßvorrichtung, die die Ausnehmungen für die Isolierbereiche in dem Spritzgusswerkzeug ausbildet, werden die ausgebildeten Leerräume mit dem Compound AS ausgespritzt. Bei diesem Vorgang entwickelt sich eine Bindung zwischen dem Isolierkörper und dem leitfähigen Weg.

[0029] Nach dem Wärmeentbinden und Sintern gemäß den Sinterbedingungen 2, weist die AS-Komponente einen spezifischen Widerstand von $10^7 \Omega cm$ und die BS-Komponente einen spezifischen Widerstand von $6 \cdot 10^{-3} \Omega cm$ auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Keramiknadelheizelements mit außen befindlichen Wärmeleitern und integrierten elektrischen Anschlussoberflächen, wobei das Verfahren durch die Stufen gekennzeichnet ist, in denen

ein erster Körper aus einem ersten spritzgießbaren Keramikverbundcompound mit einem ersten elektrischen Widerstand (**102**) spritzgegossen wird; ein zweiter spritzgießbarer Keramikverbundcompound mit einem zweiten elektrischen Widerstand um den ersten Körper herum spritzgegossen wird, um einen Compoundkörper (**104**) zu bilden; und der Compoundkörper (**106**) gesintert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der erste spritzgießbare Keramikverbundcompound im Wesentlichen isolierend ist und der zweite spritzgießbare Keramikverbundcompound im Wesentlichen leitfähig ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der erste spritzgießbare Keramikverbundcompound Trisiliziumtetranitrid, ein erstes Metallsilizid und ein erstes Bindemittelsystem enthält, und bei dem der zweite spritzgießbare Keramikverbundcompound Trisiliziumtetranitrid, ein zweites Metallsilizid und ein zweites Bindemittelsystem enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das erste und/oder zweite Bindemittelsystem mindestens ein gefropftes Polypropylen sowie Cyclododecan und/oder Cyclododecanol enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das min-

destens eine gefropfte Polypropylen ein Homopolypropylen enthält, das mit 6 % Acrylsäure gefropft ist.

6. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das erste Metallsilizid in der Form $(M1)Si_2$ vorliegt, wobei (M1) ein Metall ausgewählt aus Mo, Nb, W und Ti ist, und wobei das zweite Metallsilizid die Form $(M2)Si_2$ hat, wobei (M2) ein Metall ausgewählt aus Mo, Nb, W und Ti ist.

7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das erste und das zweite Metallsilizid das gleiche Metallsilizid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der erste spritzgießbare Verbundkomponent ein erstes Sinteradditiv enthält und der zweite spritzgießbare Verbundkomponent ein zweites Sinteradditiv enthält, wobei mindestens eines der ersten und zweiten Sinteradditive Al_2O_3 und/oder Y_2O_3 einschließt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren die Stufe des Vorsinterns des Komponentkörpers umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das Vorsintern bei atmosphärischem Druck unter einem Inertgas bei einer Maximaltemperatur von 900 °C stattfindet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Sintern unter einem Stickstoff-Partialdruck stattfindet, der einen Maximalwert von 10 bar hat, wenn eine Sintertemperatur zwischen 1000 °C und 1900 °C liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Sintertemperatur ein Maximum von 1900 °C hat.

13. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren die Stufe des Entbindens des Komponentkörpers umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren das Beschichten von mindestens einem Teil der elektrischen Anschlussoberflächen mit einer Metallbeschichtung umfasst.

15. Keramiknadelheizelement mit außen befindlichen Wärmeleitern, das einen ersten Körper, der einen ersten Keramikverbundkomponent umfasst, wobei der erste Körper einen ersten elektrischen Widerstand aufweist, und einen zweiten Körper umfasst, der einen zweiten Keramikverbundkomponent umfasst, wobei der zweite Körper einen zweiten elektrischen Widerstand aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass

- der erste Körper spritzgegossen ist;
- der zweite Körper um den ersten Körper herum spritzgegossen ist, und

wobei der erste Körper und der zweite Körper einen Komponentkörper bilden, wobei der Komponentkörper nach dem Spritzgießen des ersten Körpers und des zweiten Körpers gesintert wird.

16. Heizelement nach Anspruch 15, bei dem der erste spritzgießbare Keramikverbundkomponent im Wesentlichen isolierend ist und der zweite spritzgießbare Keramikverbundkomponent im Wesentlichen leitfähig ist.

17. Heizelement nach Anspruch 15, bei dem der erste spritzgießbare Keramikverbundkomponent Trisiliziumtetranitrid, ein erstes Metallsilizid und ein erstes Bindemittelsystem enthält, und bei dem der zweite spritzgießbare Keramikverbundkomponent Trisiliziumtetranitrid, ein zweites Metallsilizid und ein zweites Bindemittelsystem enthält.

18. Heizelement nach Anspruch 17, bei dem das erste und/oder zweite Bindemittelsystem mindestens ein gefropftes Polypropylen sowie Cyclododecan und/oder Cyclodecanol enthält.

19. Heizelement nach Anspruch 17, bei dem das erste Metallsilizid in der Form $(M1)Si_2$ vorliegt, wobei (M1) ein Metall ausgewählt aus Mo, Nb, W und Ti ist, und wobei das zweite Metallsilizid die Form $(M2)Si_2$ hat, wobei (M2) ein Metall ausgewählt aus Mo, Nb, W und Ti ist.

20. Heizelement nach Anspruch 17, bei dem das erste und das zweite Metallsilizid das gleiche Metallsilizid ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

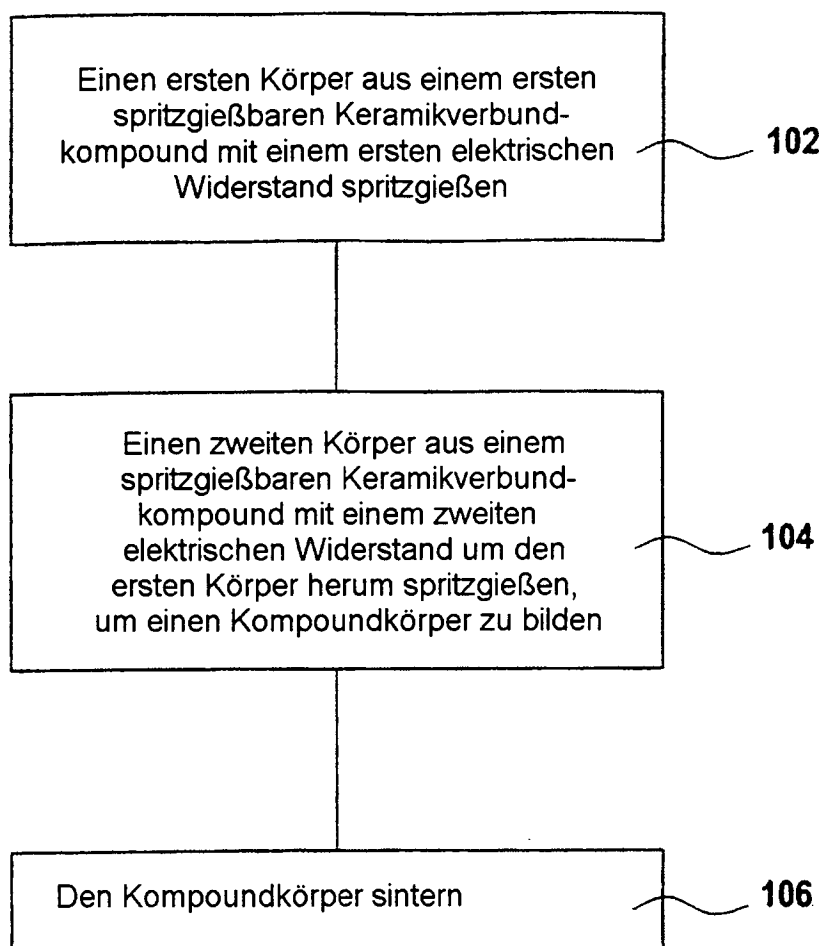


Fig. 2