

RAZVOJ KERAMIČNE ŽARILNE SVEČKE

Aljoša Maglica, Milan Ambrožič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Električno prevodni, oksidacijsko in korozijsko obstojni delčni kompoziti z dobro toplotno prevodnostjo so potencialno zanimivi za izdelavo grelnih elementov, kot so keramični grelniki, prižigalniki peči in keramične čepne žarilne svečke za dizelske motorje. Primerni materiali morajo imeti tudi dobro obstojnost proti termičnemu šoku, visoko trdnost in žilavost. Sestavljeni so iz električno neprevodne matrice z dobrimi kemijskimi in mehanskimi lastnostmi in iz dispergiranih delcev prevodne sekundarne komponente. Si_3N_4 in $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_w$ sta najprimernejša materiala za električno neprevodno keramično komponento, kot prevodno komponento pa najpogosteje uporabljajo WC in MoSi_2 . Raziskave Si_3N_4 s prevodnimi delci so usmerjene v razvoj novih in predvsem cenejših materialov z ustreznimi mehanskimi in električnimi lastnostmi. V članku so prikazani rezultati naših raziskav sintranja keramičnih kompozitov na osnovi $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (silicijev nitrid s titanovim nitridom) in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ (silicijev nitrid z molibdenovim disilicidom). Meritve so med drugim pokazale, da je specifična električna prevodnost kompozitov zelo odvisna od deleža prevodne komponente, ki je pomemben tudi za dosego perkolacijskega praga.

Development of a ceramic glow plug

ABSTRACT

Electrically conducting composite ceramics with good oxidation and corrosion resistance and thermal conductivity are interesting for the production of various heating elements, such as ceramic heaters, igniters and ceramic glow plugs for diesel engines. Candidate materials must also have good resistance to thermal shock, high strength and toughness. State-of-the-art composite materials usually consist of an electrically insulating matrix component with good chemical and mechanical properties and dispersed particles of conducting secondary component. The most capable materials for insulating matrix are silicon nitride and $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_w$, while MoSi_2 and WC are the most commonly used as the conducting component. Research on silicon nitride with dispersed conductive particles is also aimed at the use of cheaper and more easily available raw materials with desirable mechanical and electrical properties. In this paper the results of sintering investigations based on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ composites are shown. The measurements showed, among other facts, that the specific electrical conductivity of composites depends strongly on the amount of the conducting component, which is also important for the achievement of the percolation threshold.

1 UVOD

Dizelski motorji nimajo klasičnih vžignih svečk v valjih motorja, temveč se gorivna mešanica v valju vžge zaradi povišanja njene temperature pri hitrem stiskanju v kompresijskem taktu. Vseeno pa vozila z dizelskim motorjem potrebujejo žarilno svečko, ki omogoča zagon in boljše delovanje hladnega motorja. Zaradi delovanja svečke se zmanjšajo vibracije motorja, manjši je hrup, ki ga motor ob zagonu proizvaja, nižje pa so tudi emisije izpušnih plinov.

V preteklosti so se za ta namen uporabljale kovinske žarilne svečke. Njihovi slabosti sta dolg odzivni

čas in omejena trajnost uporabe. Razvoj dizelskih motorjev in višji ekološki standardi so postavili zahtevo po žarilni svečki, ki bi hitreje dosegla temperaturo, potrebno za vžig goriva, s tem pa bi omogočila boljše delovanje hladnega motorja. Doba trajanja take svečke naj bi bila primerljiva s trajnostno dobo dizelskega motorja.

Zato so različna podjetja po svetu pred okoli 20 leti začela razvijati keramično čepno žarilno svečko (KČŽS). Taka svečka naj bi izpolnjevala naslednje zahteve: temperaturo 1000 °C naj bi dosegla v manj kot dveh sekundah z začetnim tokom manjšim od 20 A, delovna temperatura svečke naj bi bila okrog 1300 °C, kar bi zagotavljalo tok manjši od 8 A in napetost okrog 8 V.

Silicijev nitrid (Si_3N_4) je med najprimernejšimi materiali za električno neprevodno keramično komponento, kot prevodno komponento pa najpogosteje uporabljajo WC in MoSi_2 ⁽¹⁻⁹⁾.

Pri našem razvojno-raziskovalnem delu smo za neprevodno matrično komponento kompozitnega materiala izbrali keramiko na osnovi silicijevega nitrida Si_3N_4 , kot električno prevodno komponento pa TiN ali MoSi_2 . Od dveh kristalnih modifikacij Si_3N_4 , α in β , ki sta obe heksagonalni, je druga termodinamsko bolj stabilna, zato se pri sintranju prah α - Si_3N_4 pretvori v β - Si_3N_4 . Le-ta ima tudi boljše mehanske lastnosti, tudi večjo toplotno prevodnost, ki je pomembna za dobro delovanje grelnih elementov.

2 PREGLED PATENTOV, POVEZANIH S KČŽS

Najprej smo opravili natančen pregled patentov v zvezi s keramično svečko. Pomagali smo si z iskalnikom esp@cenet. Večinoma navajamo patente, ki so prijavljeni v ZDA (zaradi enostavnosti pregledovanja in tiskanja) in imajo v Evropi ustrezne zamenjave. Nekaj patentov, ki prek spleta niso bili dostopni, smo naročili in dobili s pomočjo knjižnice IJS.

Pri študiju patentov smo se omejili le na tiste, ki so neposredno povezani s keramičnim grelnikom (materiali, tehnologija) in njegovo vgradnjo v ohišje svečke. Dokumentov, ki opisujejo zgradbo ohišja svečke, njegovo obliko, pa tudi krmiljenje svečke in spremljanje razmer v zgorevalnem prostoru (novejši tipi KČŽS), nismo obravnavali. Prvi patenti s področja KČŽS so se v svetu pojavili že v začetku 80-ih let prejšnjega stoletja. Nekaj let kasneje je podjetje Kyocera prvo

pričelo komercializirati in masovno izdelovati keramične čepne svečke na osnovi Si_3N_4 .

Po številu prijavljenih patentov lahko sklepamo, da na tem področju prednjači japonski NGK, opazno pa je še podjetje Bosch, ki je prve patente s tega področja prijavilo že pred petnajstimi leti. Zanimivo je vprašanje, kakšna je povezava med NGK in drugimi japonskimi proizvajalci (Denso, Kyocera, Bosch automotive systems), saj vsi proizvajajo KČŽS podobnih oblik in iz podobnih materialov. Žal je večina patentov, ki bi to pomagala razložiti, v japonščini. Prav tako ne moremo vedeti, katera od patentno zaščitene inovacije se tudi dejansko uporablja v proizvodnji izdelka. Zanimivo je tudi, da ima Beru, kot največji proizvajalec žarilnih svečk za dizelske motorje na svetu, izredno majhno število patentov s področja KČŽS.

Tabela 1: Število najdenih patentov z iskalnikom esp@cenet

prijavitelj	vse vrste žarilnih svečk	keramična žarilna svečka
Allied Signal (Autolite)	13	3
Beru	48	7
Bosch	168	59
Caterpillar	24	7
Denso	229	45
Federal Mogul (Champion)	7	0
ISUZU	140	28
Jidosha Kiki Co.	151	167
KIA	11	2
Kyocera	28	27
NGK	341	175
SSANGYONG	3	2

Na svetu je sedaj okoli 2640 patentov, kjer je v naslovu ali povzetku omenjena žarilna svečka, in okoli 460 patentov, ki se nanašajo na keramično žarilno svečko. Patenti, ki se nanašajo predvsem na posamezne tehnološke postopke, v tej številki niso zajeti, so pa ravno tako povezani s KČŽS. Za njihov pregled smo uporabili mednarodno klasifikacijo patentov.

3 EKSPERIMENTALNO DELO

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ in delčni kompoziti $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ so bili pripravljene iz naslednjih izhodnih surovin: Si_3N_4 (SILZOT HQ, SKW, Berlin, DE), MoSi_2 (< 2 μm , 99+ %, Sigma-Aldrich, DE), TiO_2 (RC8, Cinkarna Celje, SLO), Al_2O_3 (Alcoa, ZDA) in Y_2O_3 (grade fine, H.C. Starck, Berlin, DE). Zaradi boljše preglednosti smo kompozite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ označili z oznako A in delčne kompozite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ z oznako B (tabela 2). Dodatka Y_2O_3 in Al_2O_3 izboljšata sintranje Si_3N_4 zaradi nastanka prehodne tekoče faze med sintranjem.

Mešanice praškov smo pripravili iz izračunanega razmerja izhodnih surovin. Preračunane količine začetnih praškov smo skupaj s Si_3N_4 mlevnimi telesi

Tabela 2: Sestava delčnih kompozitov A in B: masni deleži sestavin so podani v odstotkih.

Sestava materiala	Si_3N_4	Y_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	MoSi_2
A	82,8	4,5	2,7	10	/
B1	61,2	3,9	2,9	/	32,0
B2	49,9	3,1	2,4	/	44,6
B3	44,7	2,8	2,2	/	50,3

mešali dve uri v planetarnem mlinu, pri čemer smo kot tekoči medij uporabili absolutno čisti etanol. Prah MoSi_2 smo predhodno zmelili v atritorju do povprečne velikosti delcev 0,71 μm . Pripravljene praške smo stisnili na polavtomatski stiskalnici s tlakom 100 MPa v kvadre dimenzij 5 mm \times 42 mm \times 3 mm. Enoosno stisnjene kvadre smo dodatno izostatsko stisnili s tlakom 790 MPa v tlačni posodi, vgrajeni v Indosovi stiskalnici 1000 kN. Tako pripravljene vzorce smo sintrali v elektroporovni peči (Degussa) z grafitnimi grelniki pri temperaturi 1850 °C dve uri v pretoku N_2 pri tlaku 1 bar. Vzorce smo do temperature sintranja segrevali s hitrostjo 10 °C/min in po sintranju ohlajali s hitrostjo 20 °C/min. Temperaturo smo merili z optičnim pirometrom OMEGA OS 3722 (Omega Engineering, ZDA) z natančnostjo 1 °C. Temperatura v peči je zaradi nezvezne avtomatske regulacije nihala za 10 °C.

Mikrostrukturo sintranih vzorcev smo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron Microscope – SEM, Jeol-5800, Japonska). Upogibno trdnost sintranih vzorcev smo merili s štiritočkovnim preskusom na napravi Instron 1362, kjer sta bila razmika med podpornimi valji nosilca vzorcev 10 mm in 20 mm, hitrost njihovega relativnega pomika pa 1 mm/min. Električno upornost vzorcev smo izmerili z napravo DC Multimeter 3457A (HP) pri sobni temperaturi s štiritočkovno metodo in enosmernim tokom. Naprava dopušča merljivost električne upornosti v območju od $10^{-3} \Omega$ do 4 G Ω .

4 PERKOLACIJSKI PRAG

Perkolacijski prag pomeni najmanjši prostorninski delež prevodne komponente, da postane kompozit prevoden. Geometrijsko je perkolacijski prag dosežen takrat, ko se prevodni delci v neprevodni matrici stikajo tako, da tvorijo makroskopsko veliko gručo, ki sega skozi celoten vzorec. V resnici pa je navadno perkolacijski problem bolj zapleten, saj ima tudi matrica končno prevodnost. Med sintranjem tudi nastanejo druge faze z določeno prevodnostjo, tako da ima lahko celoten kompozit od nič različno prevodnost, tudi če se delci prevodne komponente ne stikajo med seboj. Vseeno pa lahko čisto z numeričnimi simulacijami geometrijskega perkolacijskega proble-

ma ocenimo vedenje materiala blizu perkolacijskega praga, saj tam v vsakem primeru električna prevodnost skokovito naraste.

Časovno zahtevne simulacije Monte Carlo pokažejo za naključno razporejene okrogle delce enakih velikosti v neprevodni matrici perkolacijski prag pri prostorninskem deležu okrog 30 %⁽¹⁰⁾. Perkolacijski prag pa se lahko močno zniža pri podolgovatih prevodnih delcih⁽¹¹⁾. Tudi nehomogena razporeditev prevodnih delcev lahko precej zniža perkolacijski prag. To velja tudi v primeru naših kompozitov: če so velikosti prevodnih zrn dosti manjše od velikosti zrn matrične komponente, saj se tedaj okrog vsakega neprevodnega zrna nabere plast prevodnih zrn. Tedaj lahko ocenimo perkolacijski prag brez zahtevnih numeričnih simulacij.

Za lažji račun vzemimo, kot da so zrna obeh komponent okrogla in po velikosti homogena. Polmer velikih neprevodnih zrn R naj bo precej večji od polmera r prevodnih zrn. Da eno neprevodno zrno obkroži plast N dotikajočih se prevodnih zrn v treh dimenzijah, mora veljati enakost površin: $k \cdot 4\pi R^2 = N \cdot \pi r^2$. Korekcijski faktor k je okrog 0,91, ker so med glavnimi krogi prevodnih kroglic "praznine", izračunamo pa ga tako, da čim tesneje zložimo skupaj kroge v ravnini.

V resnici pa je lahko faktor k precej manjši od 0,91, ker ni nujno, da se vse sosednje kroglice dotikajo med seboj. To je pravzaprav 2-dimenzionalni perkolacijski problem: če kroglice s površine velike krogle razgrnemo v ravnino, se moramo vprašati: kolikšen naj bo ploščinski delež prevodnih krogov za dosego perkolacijskega praga. Simulacija Monte Carlo pokažejo $k \approx 0,7$, nekoliko odvisno od modela. Ker torej pride na eno veliko neprevodno kroglo N majhnih prevodnih kroglic, lahko iz tega izračunamo razmerje prostorninskih deležev prevodne in neprevodne komponente: $V_P/V_{NP} = 4 \cdot k \cdot r/R$, kar je za majhno število r/R kar približno volumenski delež prevodne komponente. Pričakujemo torej, da je perkolacijski prag v grobem sorazmeren z razmerjem povprečnih velikosti zrn obeh komponent. Na primer, če so kristalna zrna prevodne komponente približno 30-krat manjša od zrn matrice, je perkolacijski prag le 10 %.

5 REZULTATI IN DISKUSIJA

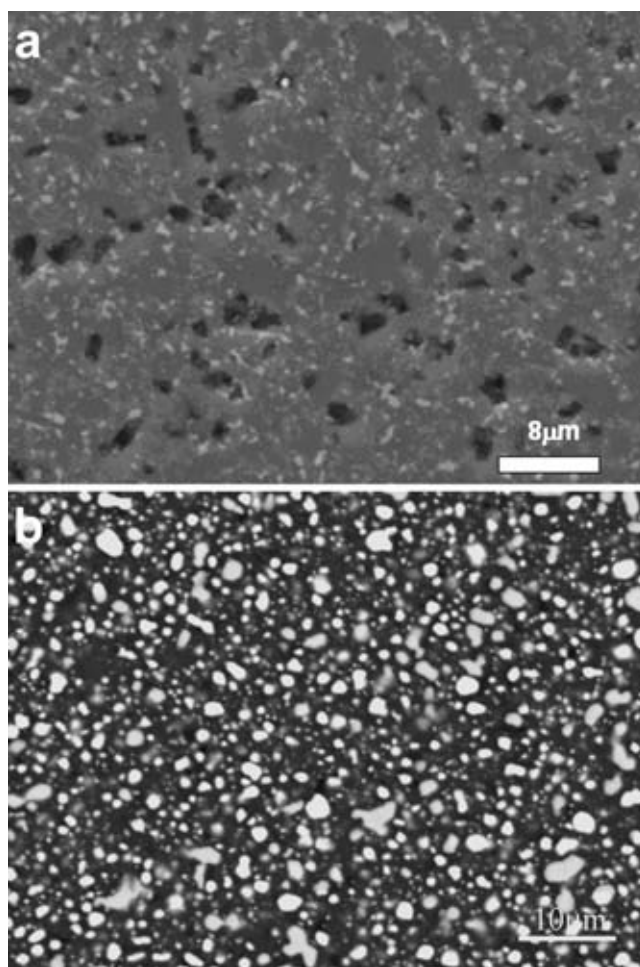
Mikrostruktura preiskava poliranih površin obeh kompozitnih materialov $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (A) in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ (B3) je prikazana na sliki 1. Na obeh SEM-posnetkih so razvidna podolgovata zrna $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, med katerimi je svetlejša sekundarna faza na osnovi YAG-a, ki najverjetneje vsebuje Y_2O_3 in Al_2O_3 . Pri materialu A so vidna še razporejena majhna zrna TiN, ki nastanejo med reakcijskim sintranjem silicijevega nitrida in

titanovega dioksida. Med možnimi reakcijami sta naslednji dve:

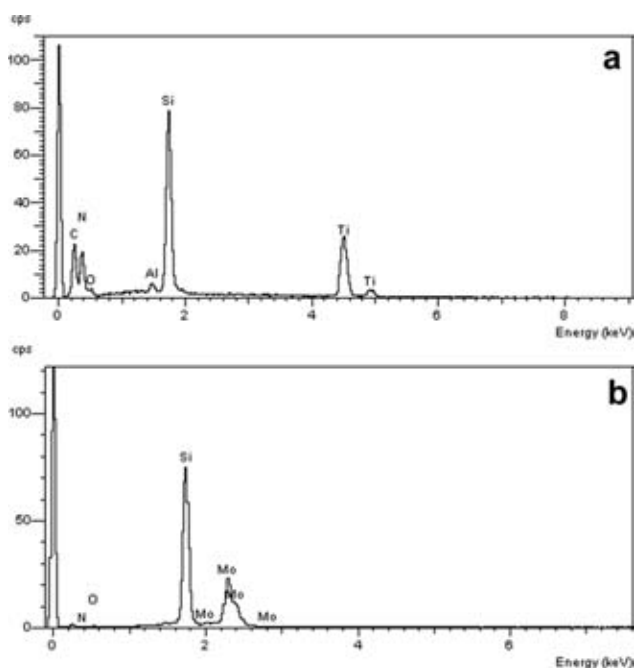


TiO_2 med sintranjem reagira s Si_3N_4 , pri čemer nastaneta TiN in dušik (N_2), ki preide v atmosfero, poleg tega še SiO ali pa SiO_2 . Nastanek SiO_2 pripomore k večjemu deležu prehodne tekoče faze, kar izboljša zgoščevanje in zato tudi mehanske lastnosti. Reakcija med Si_3N_4 in TiO_2 poteka pri temperaturah med 1150 °C in 1450 °C in šele pri višji temperaturi se material sintra. Nastanek TiN smo potrdili tudi z EDS-analizo svetlih zrn, ki je pokazala prisotnost elementov Ti in N (slika 2). Na diagramu sta prikazana tudi signala Si in Al, ki prihajata iz okolice.

Na osnovi mikrostrukturalne analize materiala z oznako A smo ocenili povprečno velikost kristalnih zrn TiN na okrog 1,6 μm . Poleg omenjenih faz lahko pri mikrostrukturi materiala B3 opazimo še svetlejša zrna MoSi_2 , ki so enakomerno razporejena po celotnem materialu. Njihova povprečna velikost je v primerjavi s TiN-zrni večja za 0,2 μm , njihova morfo-



Slika 1: Mikrostruktura sintrane keramike na osnovi Si_3N_4 pri 1850 °C, 2h, v N_2 : a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ in b) $\text{Si}_3\text{N}_4/$ (prostorninski delež 35 %) MoSi_2 .



Slika 2: EDS analiza sintranega kompozita pri 1850 °C, 2 h, N₂: a) Si₃N₄/TiN in b) Si₃N₄/MoSi₂

logija pa je enakoosna. Prisotnost svetlih zrn MoSi₂ smo potrdili tudi z EDS-analizo (slika 2), kjer sta prisotna signala elementov Mo in Si.

Mikrostruktura vzorcev B1 in B2 je enaka mikrostrukturi materiala B3, razlika je le v njihovem deležu prevodne komponente. V primeru B3 so svetla zrna MoSi₂ najbolj izrazita, saj je njihov prostorninski delež največji (35 %).

Pri primerjavi obeh sintranih kompozitov (slika 1) smo ugotovili, da se kompozitni material Si₃N₄/MoSi₂ bolj zgosti, kar je razvidno iz mikrostrukturne analize. Boljše sintranje materiala B je posledica večjega dodatka oksidov Y₂O₃ in Al₂O₃ v začetni mešanici. Pravilna izbira vrste in količine oksidnih dodatkov ter pogojev sintranja, to je temperature, tlaka in atmosfere, močno vpliva na končne lastnosti in obstojnost produkta. Posebej pomembna je sestava izhodnega prahu in razmerje faz v sistemu Si₃N₄-aditivi, saj ti parametri uravnavajo sestavo faze med zrnji in morfologijo nastalega β-Si₃N₄.

Pri sintranih vzorcih smo izmerili tudi upogibno trdnost in električno prevodnost (tabela 3). Kompoziti Si₃N₄/TiN so dosegli največjo trdnost komaj 409 MPa, kar je bilo pričakovati, saj ima ta material tudi pore

Tabela 3: Primerjava upogibne trdnosti σ_{up} in specifične električne prevodnosti σ_{el} sintranih materialov sestave A in B

Sestava materiala	σ_{up}/MPa	$\sigma_{el}/(1/\Omega \text{ m})$
A	409	$7,1 \times 10^{-8}$
B1	480	$8,5 \times 10^{-9}$
B2	350	7,15
B3	270	306

(slika 1), ki poslabšajo mehanske lastnosti. Upogibna trdnost kompozitov Si₃N₄/MoSi₂ se spreminja odvisno od količine dodanega MoSi₂ v začetno mešanico. Material z oznako B1 doseže najvišjo upogibno trdnost (480 MPa), medtem ko sta vrednosti upogibne trdnosti materialov B2 in B3 nižji: 350 MPa in 270 MPa. Večji delež MoSi₂ v začetni mešanici torej precej zmanjša upogibno trdnost končnega produkta.

Specifična električna prevodnost vzorcev je odvisna od vrste in količine prevodne faze (TiN ali MoSi₂). Pri materialu A je relativno nizka zaradi premajhnega deleža dodanega TiO₂ v začetno mešanico. Ker smo pri tem materialu odvisni od kemijske reakcije med sintranjem, ki je ni lahko nadzirati, smo večji poudarek namenili kompozitom Si₃N₄/MoSi₂, saj je pri njih prevodna komponenta prisotna že kot izhodna surovina. Material z oznako B1 doseže nizko vrednost specifične električne prevodnosti, le $8,5 \cdot 10^{-9} /\Omega \text{ m}$, primerljivo vrednostim za izolatorje. Pri večjem deležu MoSi₂ vrednost električne prevodnosti znatno raste in doseže pri materialu z oznako B2 za 9 velikostnih redov višjo prevodnost, kar kaže na to, da smo zagotovo presegli mejo perkolacijskega praga. Za prostorninske deleže MoSi₂ v začetni mešanici med 30 % in 35 % imajo kompoziti Si₃N₄/MoSi₂ ustrezno električno prevodnost, ki naj bi se pri keramičnih grelnikih in čepnih svečkah gibala v območju od $1/\Omega \text{ m}$ do $100/\Omega \text{ m}$.

4 SKLEP

Električno prevodnost kompozita iz neprevodne matrice silicijevega nitrida in prevodne komponente TiN ali MoSi₂ lahko z uravnavanjem prostorninskega deleža prevodne komponente spreminjamo za več velikostnih redov. Tako praktično presežemo perkolacijski prag. Izolacijski del čepne svečke lahko izde-



Slika 3: Delovanje keramične žarilne svečke glede na čas po vključitvi

lamo s kompozitom, kjer je delež prevodne komponente malo pod perkolacijskim pragom, prevodni del pa s kompozitom podobne sestave, le da je delež prevodne komponente večji. Tako zaradi podobne sestave delov svečke med drugim dosežemo, da so med delovanjem škodljive termične napetosti veliko manjše, in sicer zaradi skoraj enakega koeficienta temperaturnega raztezanja materialov. Manjše termične napetosti in odlične mehanske lastnosti silicijevega nitrida omogočajo dolgo dobo trajanja svečke. Rezultati meritev upogibne trdnosti so namreč pokazali, da lahko s sintranjem v prisotnosti taline pri atmosferskem tlaku izdelamo delčne kompozite s trdnostmi blizu 500 MPa. Te vrednosti so primerljive s trdnostmi nekaterih keramičnih materialov, ki so narejeni s sintranjem ob povišanem tlaku. V primeru MoSi_2 je treba najti najboljši kompromis med trdnostjo in prevodnostjo, kar bi bilo mogoče z zmanjšanjem velikosti zrn MoSi_2 in s tem bi se zmanjšal perkolacijski prag.

Za konec pa še slika delujoče keramične žarilne čepne svečke proizvajalca Le-Mark (slika 3)⁽¹²⁾.

5 LITERATURA

- ¹A. Bellosi, A. Tampieri, *Journal of the European Ceramic Society*, **9** (1992), 83–93.
- ²H Kawamura, *Key engineering materials*, **89** (1994), 713–718
- ³K. Yamada, N. Kamiya, *Mat. Sci. Eng. A-Struct. Mat., Properties, microstructure and Processing*, **261** (1999), 270–277
- ⁴Frank L. Riley, *Journal of the American Ceramic Society*, **83** [2] (2000), 245–65
- ⁵Byong-Taek Lee, Yeu-Joo Yoon, *Materials Letters*, **47** (2001), 71–76
- ⁶V. Medri, and A. Bellosi, *Journal of Material Research*, **19** (2004) 5, 1567–1574
- ⁷S. Kobel, J. Pluschke, U. Vogt, T. J. Graule, *Ceramics International*, **30** (2004), 2105–2110
- ⁸Xinwen Zhu, Yoshio Sakka, You Zhou, Kiyoshi Hirao, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** (2006), 1093–1096
- ⁹Z. Guo, M. Parlinska-Wojtan, G. Blugan, T. Graule, M. J. Reece, J. Kuebler, *Acta Materialia* **55** (2007), 2875–2884
- ¹⁰Drory A., Balberg I., Berkowitz B., *Phys. Rev. E* **52** [4] (1995), 4482–4495
- ¹¹De Bondt S., Froyen L., Deruyttere A., *J. Mater. Sci* **27** (1992), 1983–1988
- ¹²www.le-mark.cn/E-pages/product/glow%20plug.asp