



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 024 623 B4** 2007.08.23

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 024 623.0**

(22) Anmeldetag: **30.05.2005**

(43) Offenlegungstag: **14.12.2006**

(45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **23.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **F23Q 7/00** (2006.01)

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Beru AG, 71636 Ludwigsburg, DE

(74) Vertreter:

Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

(72) Erfinder:

Göb, Oliver, 71672 Marbach, DE; Zell, Holger, 71691 Freiberg, DE; Frassek, Lutz, 96472 Rödental, DE; Houben, Hans, 52146 Würselen, DE; Watzdorf, Henning von, 71717 Beilstein, DE; Allgaier, Martin, 71634 Ludwigsburg, DE; Hasenkamp, Johannes, 71638 Ludwigsburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:

DE 199 25 197 C2

DE 101 55 230 C1

DE 100 66 005 C2

DE 36 21 216 C2

DE 198 45 532 A1

DE 198 44 347 A1

DE 101 19 246 A1

DE 100 53 327 A1

DE 41 20 706 A1

US 60 84 212 A

US 63 09 589 B1

US 61 84 497 B1

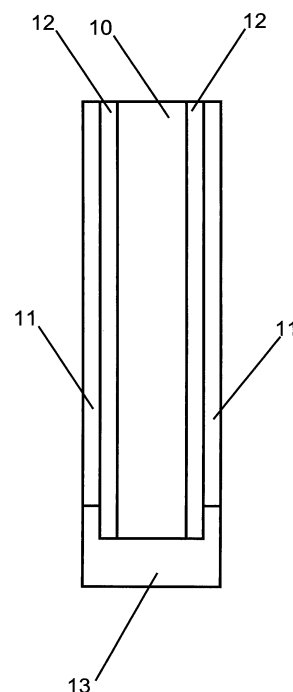
EP 15 33 571 A2

EP 14 96 325 A2

EP 10 70 686 B1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines keramischen Glühstiftes für eine Glühkerze**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen eines keramischen Glühstiftes für eine Glühkerze, der aus einem inneren Kern und wenigstens einer diesen umgebenden Außenschicht aufgebaut ist, bei dem nach der Formgebung des Glühstiftes dieser entbindert und gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Entbinderung und Sinterung in einem Arbeitsprozess in einem Kombinationsofen durchgeführt werden, wobei der Temperaturbereich für die Sinterung zwischen 1750°C und 1900°C liegt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines keramischen Glühstiftes für eine Glühkerze, der aus einem inneren Kern und wenigstens einer diesen umgebenden Außenschicht aufgebaut ist, nach dem Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1.

[0002] Keramische Glühstifte für Glühkerzen mit diesem Aufbau sind unter anderem aus der US 63 09 589 B1, der DE 100 53 327 A1, der US 61 84 497 B1, der US 60 84 212 A, der DE 36 21 216 C2, der DE 101 55 230 C1 und der DE 198 44 347 A1 bekannt.

[0003] Zur Herstellung derartiger keramischer Glühstifte werden bisher komplexe Formgebungs- und Konsolidierungsprozesse verwandt, bei denen unter anderem ein Schlickerguss, ein Spritzguss, eine Extrusion, eine wässrige Entbinderung, eine thermische Entbinderung und eine Sinterung erfolgen. Diese Teilprozesse sind schlecht automatisierbar, was insbesondere für den Schlickerguss gilt.

[0004] Aus der EP 1 496 325 A2 ist ein Verfahren zum kombinierten Entbindern und Sintern von keramischen Formteilen bekannt, bei dem eine Ofenanlage verwandt wird, in der nach der Formgebung des Formteils dieses entbindert und gesintert wird, wobei die Sintertemperatur zwischen 1000°C und 1500°C liegt.

[0005] Bei den bisher angewandten bekannten Herstellungsverfahren ist darüber hinaus die Bauteilgestaltung unflexibel, was beispielsweise für das Heißpressen gilt, und besetzt eine eingeschränkte Handhabungsmöglichkeit der Bauteile auf Grund der geringen Braunfestigkeit.

[0006] Durch die bei der Herstellung verwandte aufwändige Ofentechnik ist die Fertigung nach den bisher bekannten Herstellungsverfahren darüber hinaus kostenintensiv. Das wird zum einen durch die hohen Einzelkosten von Entbinderungs- und Sinteröfen verursacht und ist zum anderen eine Folge der Fertigung der einzelnen Bauteile der Glühstifte in getrennten Entbinderungs- und Sinterprozessen. Das führt zu langen Gesamtprozesszeiten und somit hohen Stückkosten.

[0007] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht daher darin, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das einfacher und kostengünstiger ist.

[0008] Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch das Verfahren gelöst, das in Patentanspruch 1 angegeben ist.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind

somit einfachere und kostengünstigere Formgebungs- und Konsolidierungsverfahren verkettet.

[0010] Besonders bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 14.

[0011] Wenn gemäß der Erfindung eine Kombination aus einer thermischen Entbinderung und einer Sinterung in einem einzigen Ofen durchgeführt wird, ergibt sich eine einfache und kostengünstige Fertigung. Dabei kann die Sinterung unter Sauerstoff mit maximal 10 bar Druck durchgeführt werden.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine deutliche Prozesszeitverkürzung, da Abkühl- und Aufheizzeiten wegfallen, ermöglicht eine Kostenersparnis, da beispielsweise die Entbinderung und Sinterung in einer einzigen Ofenanlage bei maximal 10 bar durchgeführt werden können, und verbessert das Handling, da kein Umsetzen der Bauteile nach der Entbinderung zur anschließenden Sinterung notwendig ist.

[0013] Dadurch, dass gemäß der Erfindung die Entbinderung und die Sinterung miteinander prozessgekoppelt, d.h. verkettet sind, ist das Verfahren serientauglich und kostengünstig.

[0014] Im Folgenden wird anhand der zugehörigen Zeichnung ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben. Es zeige

[0015] [Fig. 1](#) in einer schematischen Schnittansicht den Aufbau eines Glühstiftes einer Keramikglühkerze,

[0016] [Fig. 2](#) in einer schematischen Schnittansicht den Aufbau eines Kombinationsofens zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und

[0017] [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) in Schnittansichten den in [Fig. 2](#) dargestellten Ofen während der Durchführung des kombinierten Entbinderungs- und Sinterungsprozesses gemäß der Erfindung.

[0018] In [Fig. 1](#) ist in einem Querschnitt ein typisches Beispiel eines keramischen Glühstiftes für eine keramische Glühkerze dargestellt.

[0019] Dieser Glühstift besteht im Wesentlichen aus einem inneren leitfähigen Kern **10** und einer äußeren leitfähigen Schicht **11**, die über eine isolierende Schicht **12** vom leitfähigen Kern **10** getrennt ist. Eine Kappe **13** ist stirnseitig über den Schichten **10**, **11**, **12** vorgesehen. Wenigstens der innere Kern **10** und die sich direkt daran anschließende Schicht **12** unterscheiden sich in ihren Werkstoffzusammensetzungen. Die Schichten **10**, **11**, **12** können aus keramischen und/oder Verbundwerkstoffen bestehen.

[0020] Die Leitfähigkeit p_a der äußeren Schicht **11**, die Leitfähigkeit p_K des Kerns **10**, die Leitfähigkeit p_l der isolierenden Schicht **12** und die Leitfähigkeit p_w der Kappe **13** erfüllen die folgenden Beziehungen $p_l \ll p_K$, p_a , p_w und $p_w \leq p_K$, p_a .

[0021] Die Formgebung des in [Fig. 1](#) dargestellten Glühstiftes erfolgt beispielsweise dadurch, dass der in [Fig. 1](#) dargestellte zylindrische Grundkörper aus den Schichten **10**, **11**, **12** durch Coextrusion hergestellt wird. Es sind auch andere Formgebungsverfahren, beispielsweise ein Schlickerguss, ein Spritzguss, ein Folienguss oder thermisches Spritzen denkbar. Vorzugsweise besteht der Grundkörper aus den angegebenen drei Schichten **10** bis **12**. Der innere Kern **10** und die äußere Schicht **11** sind elektrisch hoch leitend.

[0022] Der oben beschriebene Schichtaufbau stellt lediglich ein Beispiel dar, es können auch andere Schichtanordnungen vorgesehen und extrudiert werden. Beispielsweise kann zusätzlich eine Schutzschicht zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens außen aufgebracht sein.

[0023] Als Werkstoff für einen derartigen keramischen Glühstift eignen sich insbesondere Nichtoxidkeramiken wie SiC und Si₃N₄ bzw. Mischkeramiken wie SiAlO_n. Zur Sinterbarkeit sind diesen Werkstoffen Zusätze, wie zum Beispiel Al₂O₃, Y₂O₃ oder andere Seltenerdoxide zudosiert. Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten wird durch die Dotierung mit unterschiedlichen Anteilen an beispielsweise TiN, TiC bzw. Siliciden eingestellt.

[0024] Nach dem Ablängen des Grundkörpers kann eine weitere Grünbearbeitung, beispielsweise ein Abdrehen, Schleifen oder Bohren erfolgen. Die Kontaktierung des Grundkörpers mit einem Innenpol der Glühkerze kann über ein Loch im Grundkörperende erfolgen, die Kontaktierung mit dem Außenpol erfolgt umfangsseitig am Grundkörperende.

[0025] Die für Wärmeerzeugung verantwortliche elektrische Funktionsschicht, nämlich die glühfähige Kappe **13** wird beispielsweise durch keramischen Pulverspritzguss auf den grünbearbeiteten Grundkörper aufgebracht. Die Aufbringung der Kappe **13** kann auch durch Sprühen, Tauchen, thermisches Spritzen oder durch ein anderes Formgebungsverfahren erfolgen.

[0026] Nach der Formgebung in der oben beschriebenen Weise wird das dadurch erzielte Bauteil entbindert und gesintert.

[0027] Die Entbinderung erfolgt dabei entweder zweistufig (Lösungsmittel und thermisch) oder nur einstufig (thermisch oder Lösungsmittel). Zum besseren Handling der Bauteile kann der thermischen Ent-

binderung eine Vorsinterung nachgelagert werden. Die eigentliche Sinterung erfolgt danach.

[0028] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen die thermische Entbinderung und die Sinterung in einem Arbeitsprozess.

[0029] Ein dafür vorzugsweise verwandter Kombinationsofen ist in [Fig. 2](#) dargestellt.

[0030] Der in [Fig. 2](#) dargestellte Kombinationsofen umfasst vorzugsweise zwei Heizungen, nämlich eine innere Heizung **1**, die zweizonig als Seiten- und Bodenheizung ausgebildet sein kann, sowie eine äußere Heizung **2**, die einzonig ausgebildet ist.

[0031] Als innere Heizung **1** dient vorzugsweise ein Graphit- oder MoSi₂-Heizer während die äußere Heizung **2** vorzugsweise aus einem FeCrAl-Legierungsmaterial oder aus Graphit oder MoSi₂ aufgebaut sein kann. Die Isolierung des Ofens kann aus einem oxidischen Fasermaterial und/oder aus Graphit oder Kohlenstoff bestehen.

[0032] In [Fig. 2](#) sind weiterhin der Ofeninnenraum und Probenraum **6**, eine beheizte Abgasstrecke **3**, ein Spülgasanschluss **4** und ein Prozessgasanschluss **5** dargestellt.

[0033] [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) zeigen die Prozessführung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei [Fig. 3a](#) die Entbinderung zeigt, während [Fig. 3b](#) die Sinterung zeigt.

[0034] Wie es in [Fig. 3a](#) dargestellt ist, wird nach dem Beladen des Ofens in einem ersten Prozessschritt die thermische Entbinderung durchgeführt, bei der der restliche Binderanteil aus den geformten Proben entfernt wird. Die typische Entbinderungstemperatur liegt dabei zwischen 350°C und 700°C, je nach Binderzusammensetzung. Vorzugsweise findet die Entbinderung in einer reduzierenden Atmosphäre unter einem gegebenen Partialdruck statt, der sich durch das Einlassen von Spülgas über den Spülgasanschluss **4** und Vakuumziehen über die Abgasstrecke **3** einstellt. Die Entbinderungsprodukte werden in der Abgasstrecke **3** nachgelagerten Kühlfallen oder direkt in der Vakuumpumpe, beispielsweise einer Wasserstrahlringpumpe aufgefangen.

[0035] Vorzugsweise findet die Entbinderung bei einem Partialdruck von 20 bis 800 mbar, vorzugsweise unter Stickstoff oder Argon statt. Auch andere Gase oder Gaszusammensetzungen, wie beispielsweise Formiergas, Wasserstoff, usw. sind denkbar.

[0036] Zur Vermeidung der Kondensation von Binderprodukten an kalten Stellen und in der Isolation im Ofeninnenraum **6** werden die innere und die äußere Heizung **1**, **2** so angesteuert, dass sich während der

Entbinderung ein positiver Temperaturgradient $T_a - T_i$, d.h., eine äußere Temperatur T_a einstellt, die höher als die innere Temperatur T_i ist. Dadurch kommt es zu einem vorzugsweise nach innen gerichteten Gasstrom, der die Kondensation von Entbinderungsprodukten im Außenteil des Innenraums **6** des Ofens und in der Isolation verhindert.

[0037] Nach der Entbinderung schließt sich ein Sinterprozess an, wie es in [Fig. 3b](#) dargestellt ist. Bei der Sinterung erfolgt die Heizung ausschließlich durch die innere Heizung **1**. Ein negativer Temperaturgradient $T_a - T_i$, d.h., eine höhere Temperatur T_i im Ofeninnenraum **6** und eine Gasführung direkt in den Ofeninnenraum **6** statt über die Isolation bei der Entbinderung sorgen dafür, dass keine Rückströmung von Entbinderungsprodukten aus dem Außenraum in den Ofeninnenraum **6** stattfindet.

[0038] Die Temperaturmessung im Innenraum kann durch Pyrometer oder Thermoelemente, vorzugsweise auf Molybdänbasis erfolgen. Zum Schutz dieser Thermoelemente gegenüber der Kohlenstoffatmosphäre können die Thermoelemente mit gasdichten Schutzmänteln auf der Basis von Si_3N_4 , BN oder MoSi_2 versehen sein. Durch die Thermoelementmessung kann das Problem der Ablagerung von gasförmigen Produkten im Strahlengang, z.B. auf dem Messfenster vermieden werden.

[0039] Bei vorzugsweise aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ aufgebauten keramischen Glühstiften erfolgt die Sinterung vorzugsweise in einer reduzierenden bis neutralen Atmosphäre. Als Sintergase dienen vorzugsweise Stickstoff und Argon bzw. deren Gasgemische. Die Sinterung kann bei einem Druck von bis zu 100 bar durchgeführt werden, wobei eine Prozessführung unter reinem Stickstoff bis 10 bar Maximaldruck besonders bevorzugt ist. Die Prozessführung wird dabei so gestaltet, dass der N_2 -Druck mit der Temperatur so variiert wird, dass im Bereich der offenen Porosität eine Mo_5Si_3 -Bildung vermieden wird. Die Sintertemperatur liegt zwischen 1750°C und 1900°C .

[0040] Die elektrische Leitfähigkeit der elektrisch leitfähigen Schichten des Glühstiftes wird dabei neben der Materialzusammensetzung auch durch die Pulveraufbereitung, z.B. die Teilchengröße und die Phasenbildung beim Sinterprozess bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines keramischen Glühstiftes für eine Glühkerze, der aus einem inneren Kern und wenigstens einer diesen umgebenden Außenschicht aufgebaut ist, bei dem nach der Formgebung des Glühstiftes dieser entbindert und gesintert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entbinderung und Sinterung in einem Arbeitsprozess in einem Kombinationsofen durchgeführt werden, wobei der

Temperaturbereich für die Sinterung zwischen 1750°C und 1900°C liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Extrusion, Pulverspritzguss, Tauchen, thermisches Spritzen oder Sprühen erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Werkstoff für die Formgebung Nichtoxidkeramiken, wie TiN, TiC, Si_3N_4 und SiC und Silicide, wie Me_xSi_y , wobei Me beispielsweise Mo, W oder Ti ist, sowie als Zusätze Selteneroxide, wie beispielsweise A_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 und Sc_2O_3 verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Entbinderungstemperatur zwischen 350 und 700°C liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entbindern unter einer reduzierten Atmosphäre erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck beim Entbindern zwischen 20 und 800 mbar liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entbinderung unter Stickstoff oder Argon oder deren Gemische durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck durch Einlassen eines Spülgases in den Kombinationsofen eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck durch Vakuumziehen vom Kombinationsofen eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterung in einer reduzierenden bis neutralen Atmosphäre stattfindet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterung unter Stickstoff und Argon oder deren Gasgemische durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterung im Druckbereich von bis zu 100 bar durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterung unter reinem Stickstoff bis 10 bar Maximaldruck durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasführung so gewählt wird,

dass im Bereich der offenen Porosität eine Reaktion zwischen den Siliciden und dem N_2 vermieden wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

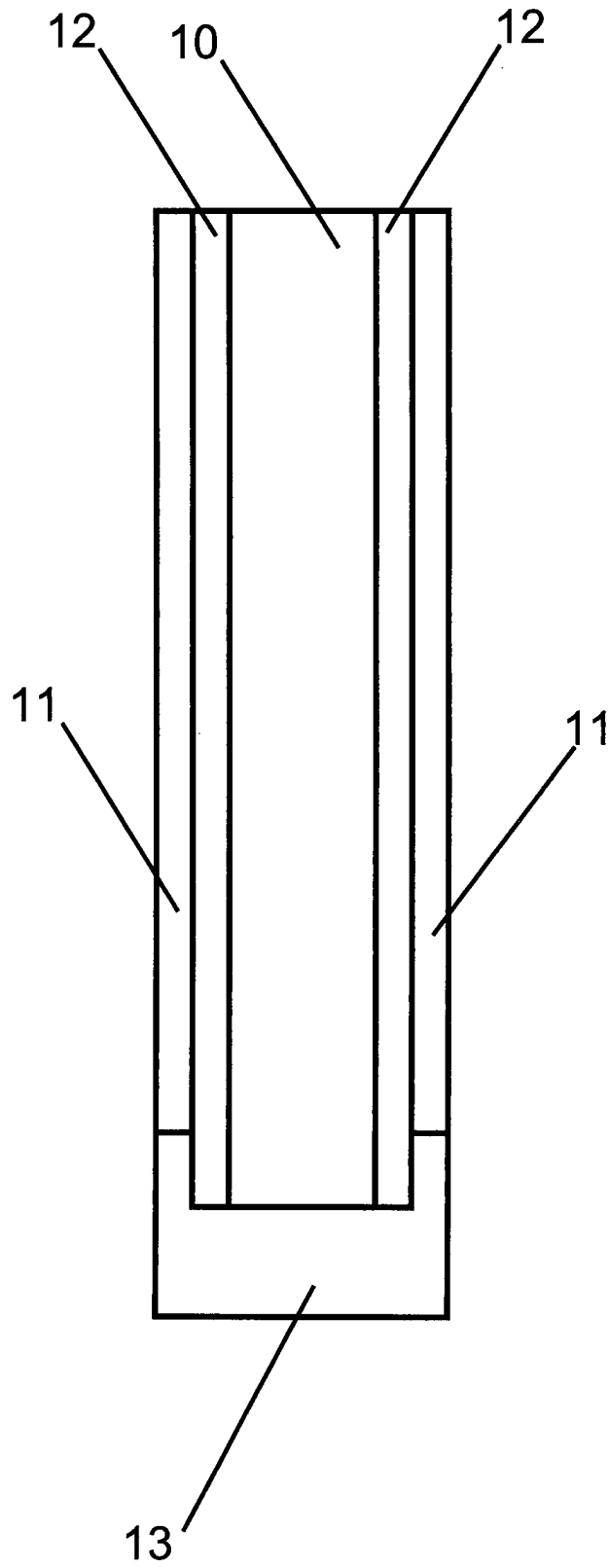


Fig.1

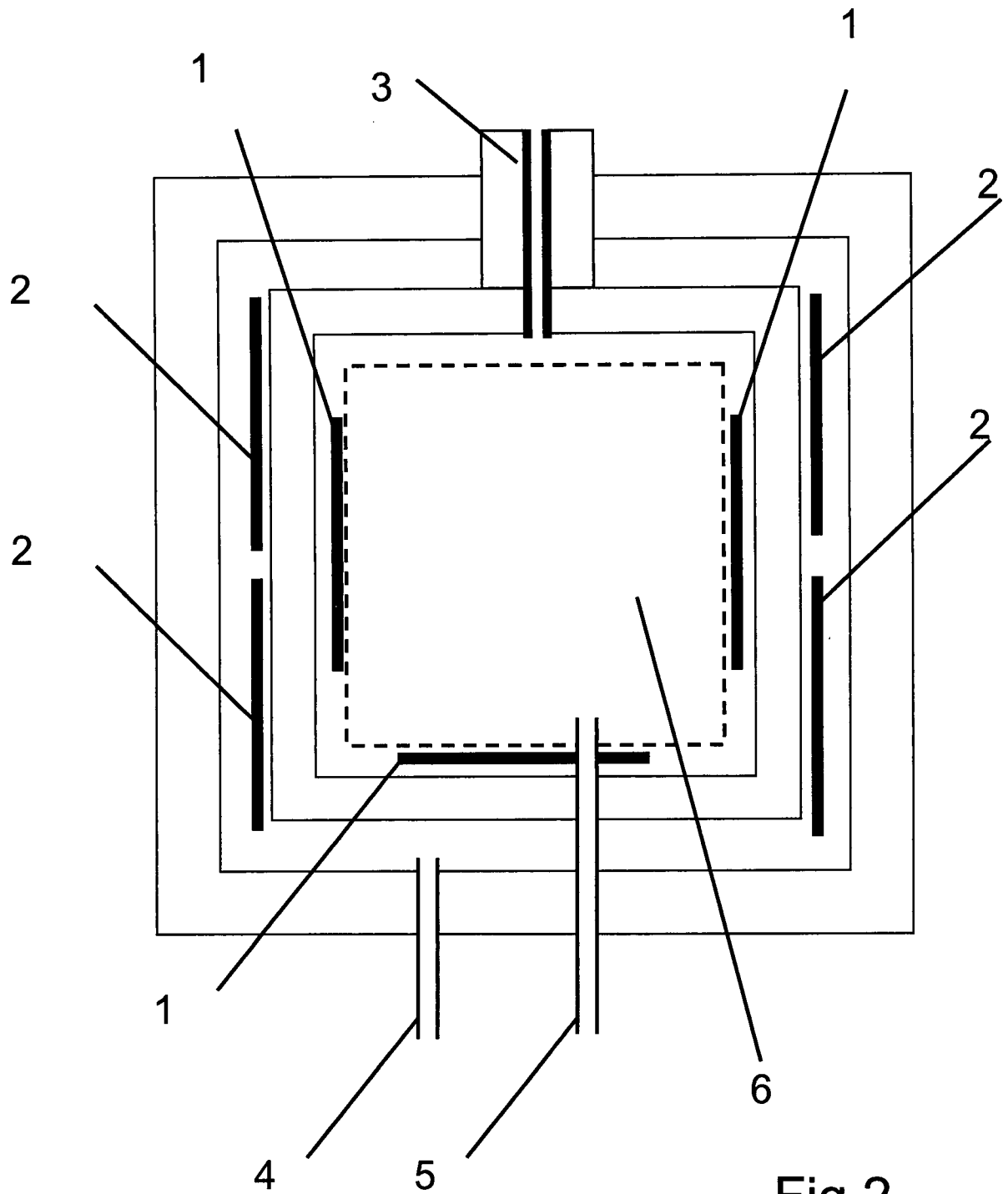
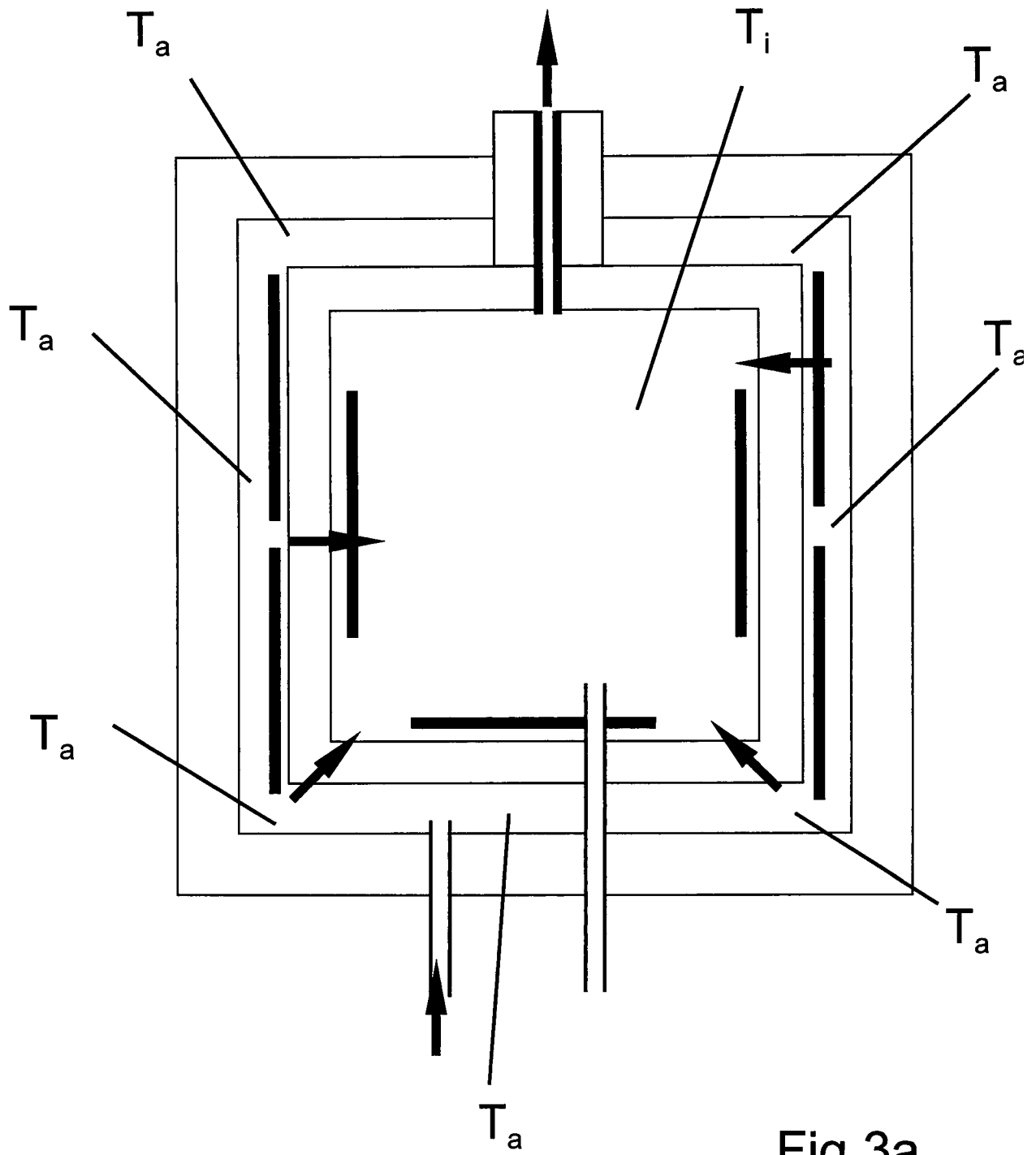


Fig.2



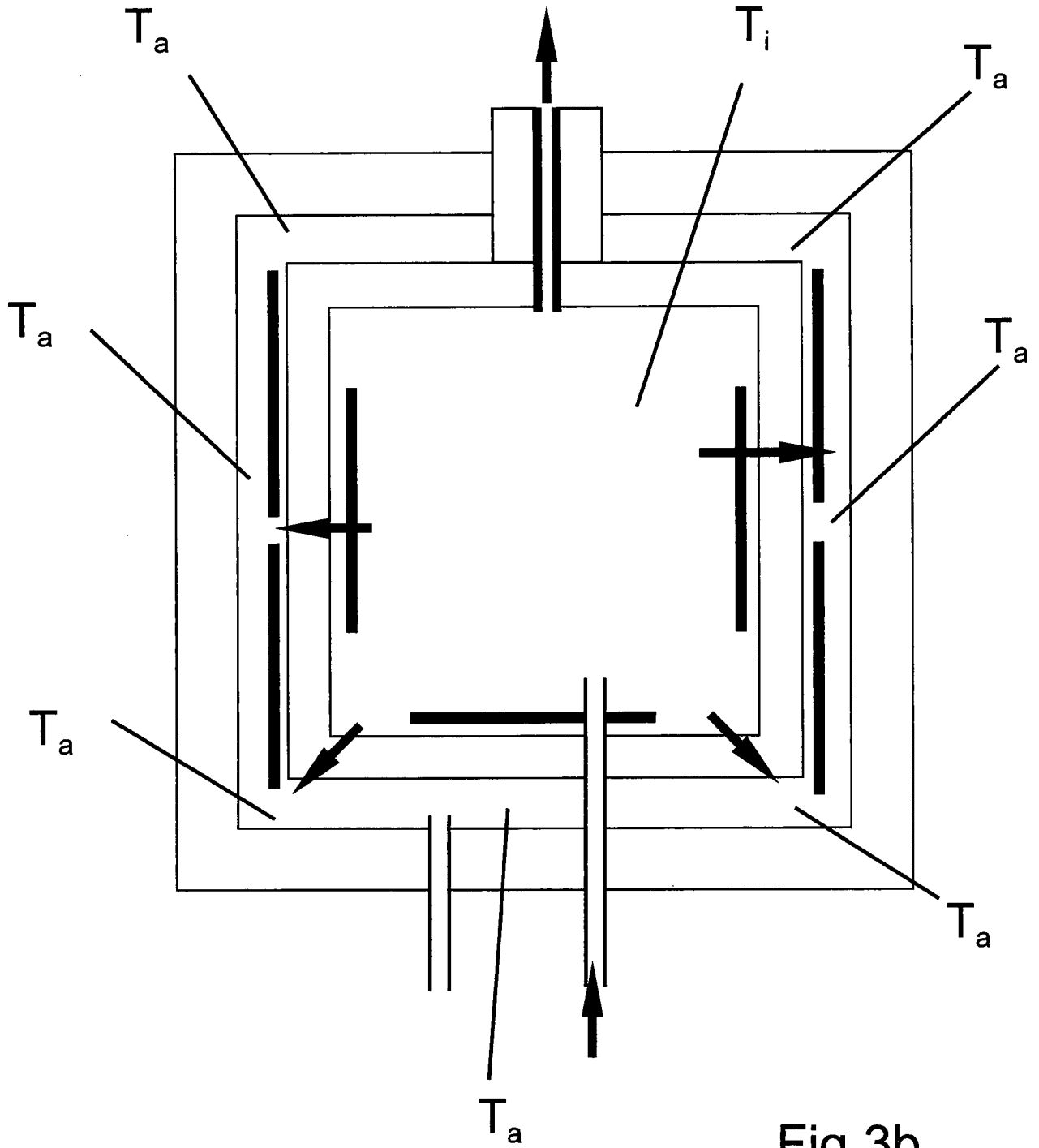


Fig.3b