(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3625262号
(P3625262)
(45)発行日　平成17年3月2日(2005.3.2)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C22C 19/05　C22C 19/05　J
H01T 13/39　H01T 13/39

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-281973
(22)出願日　平成11年10月1日(1999.10.1)
(65)公開番号　特開2000-336446(P2000-336446A)
(43)公開日　平成12年12月5日(2000.12.5)
審査請求日　平成13年3月26日(2001.3.26)
審判番号　不服2003-11556(P2003-11556/J1)
審判請求日　平成15年6月20日(2003.6.20)
(31)優先権主張番号　特願平11-74662
(32)優先日　平成11年3月19日(1999.3.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目２番１号
(72)発明者　山口　基
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社冶金研究所内
(72)発明者　大野　丈博
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社安来工場内

合議体
審判長　中村　朝幸
審判官　平塚　義三
審判官　酒井　美知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高温耐酸化性および熱間加工性に優れた点火プラグ用電極材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

質量％でC:0.032～0.1%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:12～20%、Fe:20%以下、Ti:0.03%以下(0を含む)、Mg:0.001～0.04%、Al:0.2～5%、不純物であるSは0.01%以下(但しMg/S≧1)を含み残部はNiおよび不可避不純物からなることを特徴とする高温耐酸化性および熱間加工性に優れた点火プラグ用電極材料。

【請求項２】

質量％で希土類元素0.2%以下、Y:0.5%以下、Hf:0.5%以下、Zr:1%以下のうち１種または２種以上を含み且つそれらの合計が1%以下含有することを特徴とする請求項１に記載の高温耐酸化性および熱間加工性に優れた点火プラグ用電極材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関に用いられる点火プラグ用材料の中で、特に高温において耐酸化性に優れ、且つ熱間加工性が良好な点火プラグ用電極材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、点火プラグ用電極材料には、熱伝導率の高い高Ｎｉ合金が多く使用されており、一部ではより高温での強度・耐酸化性に優れたＮｉ－１６Ｃｒ－８Ｆｅ（Ａｌｌｏｙ６００）合金が用いられてきた。さらにＡｌｌｏｙ６００を改良した合金についても種々の検討

がなされており、Ａｌｌｏｙ６００の合金を耐食性改善（特開昭６３－１１８０４０号）、加工性改善（特開昭６２－２７０７４０号、特公平５－７１６５５号、特公平５－４０８０７）および耐酸化性改善（特開昭６３－１５３２３６号、特公平５－１４７８１号）したものが提案されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

上述した特開昭６３－１１８０４０号および特開昭６２－２７０７４０号と特公平５－７１６５５号および特公平５－４０８０７に開示される合金は、それぞれ耐食性および加工性の点では改善されるものの、耐酸化性の点で改善効果はなかった。また、特開昭６３－１５３２３６号および特公平５－１４７８１号では耐酸化性の改善が行われているが、近年の内燃機関の燃焼室高温化の流れの中では耐酸化性は不十分である。また、従来のＡｌｌｏｙ６００およびその改良材では熱間加工性も不十分である。これらは点火プラグ用電極材を実用化する上で大きな問題となる。

本発明の目的は高温での耐酸化性を向上し、さらに熱間加工性を改善した点火プラグ用電極材料を提供することである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者は高温での耐酸化性の問題を検討したところ、従来のＡｌｌｏｙ６００または上述した特許で提案されている改良材では酸化被膜から材料内部に向かって粒界にそうようにＴｉ酸化物が生成し、それにより酸化被膜が剥離しやすくなり耐酸化性を低下させていることを知見した。Ａｌｌｏｙ６００は、前述の通りＮｉ－１６Ｃｒ－８Ｆｅを主成分とするが、例えば、特公平５－４０８０７号に示されるように０．２％程度のＴｉを含み、これが耐酸化性に影響を及ぼしていることが考えられる。

そこで本発明者はＴｉ酸化物生成に及ぼすＴｉ量の影響を検討した。その結果、Ｔｉ量を低く抑えることで、耐酸化性を改善できることを見出した。そして、さらに耐酸化性を向上させる方法を検討したところ、Ａｌ添加或いは更に希土類元素、Ｙ、Ｈｆ、Ｚｒの少量添加により耐酸化性を著しく向上させられることを見出した。

【０００５】

次に、本発明者は熱間加工性の問題について検討し、従来のＡｌｌｏｙ６００または特開昭６３－１１８０４号、特開昭６２－２７０７４０号、特公平５－７１６５５号、特開昭６３－１５３２３６号、特公平５－１４７８１号および特公平５－４０８０７号のようなＡｌｌｏｙ６００の改良材ではＮｉとＮｉ$_3$Ｓ$_2$の共晶が粒界に発生していることを知見した。そして、この共晶が熱間加工時に溶融し、割れを引き起こすことをつきとめた。そこでこれを改善するためにはＭｇ添加によりＭｇとＳの化合物を生成して、Ｓを除去または固定することが有効であることを見出し、本発明に到達した。

【０００６】

すなわち本発明は質量％でC:0.032～0.1%、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:12～20%、Fe:20%以下、Ti:0.03%以下(0を含む)、Mg:0.001～0.04%、Al:0.2～5%、不純物であるSは0.01%以下(但しMg/S≧1)を含み残部はNiおよび不可避不純物からなることを特徴とする高温耐酸化性および熱間加工性に優れた点火プラグ用電極材料である。

【０００７】

そして、本発明において好ましくは、質量％で希土類元素0.2%以下、Y:0.5%以下、Hf:0.5%以下、Zr:1%以下のうち１種または２種以上を含み且つそれらの合計が1%以下含有することを特徴とする請求項１に記載の高温耐酸化性および熱間加工性に優れた点火プラグ用電極材料である。

【０００８】

【発明の実施の形態】

上述したように本発明の重要な特徴は高温での十分な耐酸化性および良好な熱間加工性を併せもった最適組成にある。

以下に各元素の作用について説明する。

CはCr等と結びついて炭化物を形成し、結晶粒粗大化を防止する作用があり、少量添加が必要である。しかし、過度の添加は多量の炭化物形成による冷間加工性の低下およびマトリックス中のCrの欠乏を招くため0.032～0.1%に限定する。

【０００９】

Ｓｉは溶湯に対して強力な脱酸作用を発揮するほか、鋳造性を向上させる作用がある。また、SiO_2は酸化被膜と母材の中間に形成され、酸化被膜の剥離を阻止する。これらの理由でＳｉを添加するが、過度の添加は耐酸化性の低下を招くためＳｉの上限は１．０％である。

ＭｎはＳｉと同じく脱酸作用を発揮するほか、鋳造性を向上させる作用があるが、過度の添加は耐酸化性の低下を招くためＭｎの上限は２．０％である。

【００１０】

Crはマトリックス中に存在することにより高温において材料表面にCr_2O_3被膜を形成し耐酸化性を向上させる。高温での十分な耐酸化性を付与させるためには、下限を12%以上とすることが必要である。しかし、過度の添加は加工性を低下させ、かつCr_2O_3被膜の剥離を引き起こす。従って、Crの添加量は12～20%である。

【００１１】

Ｆｅは高温強度を低下させる元素であり、添加しないと熱間加工性が著しく悪くなる。従って、製造上必要な元素である。しかし、過度の添加は逆にプラグ材を使用する高温での強度を低下させ、また耐酸化性もやや低下させる。従って、Ｆｅの添加量は２０％以下である。望ましくは１０％以下である。

【００１２】

Ｔｉ添加により酸化被膜から材料内部に向かって粒界にそうようにＴｉ酸化物が生成する。これにより酸化被膜が剥離しやすくなり、耐酸化性が悪くなる。また、点火プラグの電極は溶接により点火プラグ本体に取り付けられるが、Ｔｉはその際の溶接性を低下させる元素である。そのためＴｉの含有量は０．０３％以下である。望ましくは0を含んで０．０２％以下である。

【００１３】

ＳはＮｉ中の固溶限が非常に小さいため微量含有するだけで結晶粒界にNi_3S_2が偏析し、ＮｉとNi_3S_2の共晶が発生する。この共晶の融点は非常に低く、熱間加工の温度範囲において非常に脆弱になる。それゆえＳは熱間加工時に粒界を脆弱にし、割れなどをひきおこし、熱間加工性を低下させる元素である。従って、Ｓの含有量は０．０１％以下である。

【００１４】

ＭｇはＳと結びついて化合物を形成し、Ｓを除去または固定するために必須の元素である。しかしながら、ＭｇはＮｉ中の固溶限が小さいため過度に添加すると粒界にNi_2Mgを形成する。このためＮｉとNi_2Mgの共晶が粒界において発生し、熱間加工時には粒界が脆弱になり、熱間加工性が低下する。従って、Ｍｇの添加は０．００１～０．０４％である。

また、Ｓを確実に除去または固定するためにＭｇ／Ｓの比率を１以上とすることが必要である。

【００１５】

Alは材料表面に酸化被膜を生成するため主に耐酸化性向上に有効であり、また、脱酸剤としての効果もある。しかし、過度の添加は加工性を低下させるためAlの添加量は5%以下とし、その下限を0.2%とする。

【００１６】

希土類元素、Ｙ、ＨｆおよびＺｒは微量添加することにより耐酸化性が著しく向上する。本発明で添加する好ましい希土類元素はＬａ、Ｃｅである。これは主に酸化膜の密着性を向上させることによると考えられる。しかしながら、過度の添加は熱間加工性を低下させる。したがって、添加量は希土類元素０．２％以下、Ｙ０．５％以下、Ｈｆ０．５％以下、Ｚｒ１％以下のうち１種または２種以上を含み且つそれらの合計が１％以下が良い。

【００１７】
希土類、Ｙ、ＨｆおよびＺｒのなかでも特にＬａとＺｒは膜の密着性を向上させ、耐酸化性を向上させる効果が大きい。従って、希土類、Ｙ、ＨｆおよびＺｒのうちで特に望ましい添加元素および添加量はＬａおよびＺｒのうち１種または２種を含み且つそれらの合計が０．３％以下が良い。
【００１８】
以下の元素は下記の範囲内で本発明鋼に含まれても良い。
Ｍｏ≦１、Ｗ≦１、Ｎｂ≦０．５、Ｐ≦０．０４、Ｃｕ≦０．３０、Ｖ≦０．５、Ｔａ≦０．５、Ｃａ≦０．０２、Ｃｏ≦２
【００１９】
【実施例】
以下に実施例として本発明を詳しく説明する。
真空溶解により、表１に示す組成の点火プラグ用電極材料の１０ｋｇインゴットを溶製し、このインゴットを３０ｍｍ角の棒材に鍛伸した。この棒材に９５０℃×１ｈ空冷なる溶体化処理を施した。
表１でＮｏ．１～Ｎｏ．１４が本発明材であり、Ｎｏ．１５～Ｎｏ．２１は比較材である。ただし、Ｎｏ．１９～２１については鍛伸できなかった。
なお、特開昭６２－２７０７４０号で示されるＴｉを０．２０％含有するＡｌｌｏｙ６００の改良合金をＮｏ．１８として示す。
【００２０】
【表１】

(質量%)

No	C	Si	Mn	Cr	Fe	Ti	Mg	S	Mg/S	その他元素	備考
1	0.032	0.31	0.30	12.8	8.2	0.01	0.008	0.002	4.0	－	参考例
2	0.048	0.44	0.40	16.1	7.5	0.01	0.006	0.003	2.0	－	参考例
3	0.064	0.32	0.42	24.6	7.5	0.02	0.016	0.004	4.0	－	参考例
4	0.029	0.38	0.35	30.2	6.9	0.01	0.020	0.004	5.0	－	参考例
5	0.034	0.40	0.47	15.9	15.4	0.02	0.012	0.003	4.0	－	参考例
6	0.041	0.35	0.40	16.3	6.8	-	0.014	0.007	2.0		参考例
7	0.032	0.38	0.44	16.4	7.0	0.01	0.010	0.005	2.0	Al 0.2	本発明
8	0.050	0.41	0.38	15.8	7.2	0.02	0.008	0.005	1.6	Al 3.5	本発明
9	0.042	0.28	0.33	16.0	7.8	0.01	0.005	0.003	1.7	La 0.04	参考例
10	0.044	0.44	0.50	15.7	8.5	0.02	0.006	0.002	3.0	Ce0.05	参考例
11	0.033	0.39	0.40	16.2	8.1	0.02	0.007	0.002	3.5	Y0.1	参考例
12	0.037	0.35	0.43	15.6	7.9	0.02	0.006	0.003	2.0	Hf0.05	参考例
13	0.026	0.32	0.35	16.4	8.3	0.01	0.008	0.004	2.0	Zr0.05	参考例
14	0.031	0.30	0.43	16.3	7.4	0.01	0.011	0.005	2.2	La 0.03 Zr 0.05	参考例
15	0.052	0.35	0.42	10.3	8.0	0.02	0.008	0.005	1.6	－	比較例
16	0.045	0.40	0.44	34.1	7.6	0.01	0.010	0.005	2.0	-	比較例
17	0.038	0.33	0.45	16.6	21.3	0.02	0.009	0.003	3.0	－	比較例
18	0.003	0.36	0.41	16.5	7.6	0.20	0.011	0.008	1.4	－	比較例
19	0.028	0.32	0.32	16.0	8.1	0.01	0.0008	0.004	0.2	－	比較例
20	0.042	0.29	0.46	16.2	8.1	0.01	0.051	0.005	10.2	－	比較例
21	0.026	0.37	0.37	15.7	7.9	0.02	0.014	0.021	0.7	－	比較例

＊表の材料はすべて残部Niである。

【００２１】
表１に示す材料から試料を切り出し、耐酸化試験および溶接性試験を行った。
耐酸化試験はφ10mm×20mmの試験片を1000℃×100hおよび1050℃×100h加熱後、酸化増量を求めた。ただし、No.16およびNo.19～21については鍛伸できなかったのでインゴットを切り出して耐酸化試験片を作製した。
溶接性試験はTi量の影響を確認するためにNo.2、6および18合金について行った。試験片には1×3×60mmの点火プラグ用電極材料試験片と2×10×50mmの軟鋼製相手材を用いた。これら試験片の1×3mmの断面と2×10mmの断面を突合わせて抵抗溶接を行い、この溶接された試験片の曲げ試験後の破断面を観察し、1×3mmの断面のうち接合している面積率を求めた。本溶接性試験では接合面積率40%以上であれば溶接性が良好であると判断した。
表２に本発明材、参考材および比較材について1000℃×100hおよび1050℃×100hの耐酸化試験による酸化増量および溶接性試験の接合面積率を示す。

【００２２】
【表２】

No.	耐酸化試験後の増量(g/m²)		溶接性試験	備考
	1000℃×100h	1050℃×100h	接合面積率	
1	17	18	－	参考例
2	15	16	40%	参考例
3	16	17	－	参考例
4	18	20	－	参考例
5	18	21	－	参考例
6	2	7	50%	参考例
7	1	13	－	本発明
8	2	6	－	本発明
9	2	8	－	参考例
10	3	12	－	参考例
11	4	13	－	参考例
12	3	13	－	参考例
13	3	12	－	参考例
14	2	9	－	参考例
15	184	268	－	比較例
16	56	81	－	比較例:鍛伸できず
17	33	52	－	比較例
18	72	125	20%	比較例
19	14	15	－	比較例:鍛伸できず
20	15	17	－	比較例:鍛伸できず
21	14	15	－	比較例:鍛伸できず

【００２３】
本発明材は1000℃×100hおよび1050℃×100hの耐酸化試験において酸化増量が少なくかつ酸化膜剥離がない非常に良好な耐酸化性を示した。本発明材はいずれもAlloy600改良材相当のNo.18より良好な耐酸化性を示した。
Tiの影響を調べた参考例No.2および6の溶接性は良好で40%以上の接合面積率を有していた。No.6合金の溶接性は特に良好である。
また、本発明材は、熱間加工性も良好であるため鍛伸割れなどの問題は起こらなかった。
【００２４】
一方、比較材はＣｒが１２％より少なくなると（Ｎｏ．１５）耐酸化性が不足するため耐酸化試験後の酸化増量が多くなっている。Ｃｒが３２％より多くなると（Ｎｏ．１６）Cr_2O_3の剥離が発生するため酸化増量が多くなっている。
Ｆｅが多くなると（Ｎｏ．１７）やや耐酸化性が低下する。Ｔｉが０．０３％を超えて含まれているＡｌｌｏｙ６００相当材（Ｎｏ．１８）も酸化被膜の剥離が発生し酸化増量が多くなっており、また、接合面積率が低く溶接性も悪くなっている。
Ｍｇが０．００１％未満でＭｇ／Ｓ＜１の材料（Ｎｏ．１９）、Ｍｇが０．０４％を超える材料（Ｎｏ．２０）およびＳが０．０１を超えＭｇ／Ｓ＜１の材料（Ｎｏ．２１）はそれぞれ共晶が発生するため鍛伸中に割れが起きた。
このように各々の元素が本発明の範囲内に含まれて初めて、高温での使用に耐えられ、鍛

伸可能であり、かつ溶接性が良好な点火プラグ用電極材料ができることがわかる。

【００２５】

【発明の効果】

本発明によれば、高温で優れた耐酸化性を有し、かつ熱間加工性にも優れた材料を作製することができ、例えば自動車エンジン用の点火プラグ用電極材料として用いたときその性能を向上させることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－３１２９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２７０７４０（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２６８５２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５３２３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１８０３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－４４５４５（ＪＰ，Ａ）