

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年7月9日 (09.07.2009)

PCT

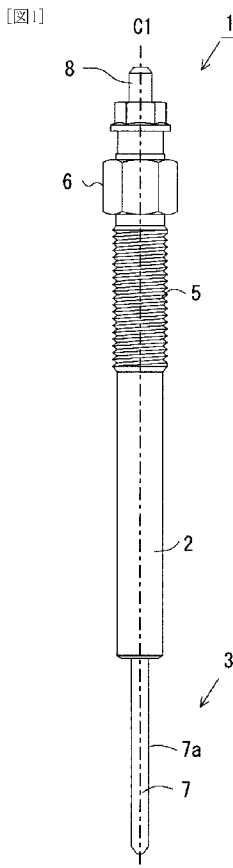
(10) 国際公開番号
WO 2009/084453 A1

- (51) 国際特許分類:
F23Q 7/00 (2006.01) H05B 3/44 (2006.01) 予4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/073086 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2008年12月18日 (18.12.2008) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 さおり (NARITA, Saori). 松谷 渉 (MATSUTANI, Wataru). 瀬川 昌幸 (SEGAWA, Masayuki). 八谷 洋介 (YATSUYA, Yosuke).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-340655 2007年12月28日 (28.12.2007) JP
特願 2007-338548 2007年12月28日 (28.12.2007) JP
特願 2007-338552 2007年12月28日 (28.12.2007) JP
特願 2007-338563 2007年12月28日 (28.12.2007) JP
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 予1040044 東京都中央区明石町1番29号 披済会ビル SHIGA 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: SHEATH HEATER AND GLOW PLUG

(54) 発明の名称: シースヒータ及びグロープラグ



(57) Abstract: A sheath heater includes a tubular metallic sheath containing as a main composition nickel or iron, closed on the forward end side and extending in the axial direction, a heat generating coil arranged in the sheath along the axial direction and having the forward end connected electrically with the sheath, a lead member located in the sheath and having the forward end connected electrically with the heat generating coil and the rear end projecting to the rear end side of the sheath, insulating powder filling the periphery of the heat generating coil, in the sheath, and a sealing member for sealing the rear end of the sheath, characterized in that the internal atmosphere of the sheath sealed by the sealing member has a partial pressure of nitrogen higher than the partial pressure of oxygen, and the heat generating coil, including as a main composition iron, contains 5-20 wt.% of chromium, and 8-15 wt.% of aluminum. Such a sheath heater is suitably used in a glow lamp, and the like.

(57) 要約: 本発明のシースヒータは、軸線方向に延び、ニッケル又は鉄を主成分としてなる先端側が閉塞した筒状の金属製のシースと、当該シース内に前記軸線方向に沿って配置され、先端が前記シースに電氣的に接続された発熱コイルと、先端が前記発熱コイルと電氣的に接続するとともに前記シース内に位置し、後端が当該シースの後端側へ突出するリード部材と、前記シース内の前記発熱コイルの周囲に充填される絶縁粉末と、前記シースの後端部を封止する封止部材と、を備え、当該封止部材によって封止された前記シースの内部雰囲気分圧比で酸素分圧よりも窒素分圧が大きい内部雰囲気であり、前記発熱コイルは、鉄を主成分とし、クロムを5重量%以上20重量%以下、アルミニウムを8重量%を超えて15重量%以下含有してなることを特徴とする。このようなシースヒータはグロープラグ等に好適に使用される。

WO 2009/084453 A1



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

シースヒータ及びグロープラグ

技術分野

[0001] 本発明は加熱用シースヒータ、及びそのシースヒータを利用し、ディーゼルエンジンの始動補助にも用いられるグロープラグに関する。

発明の背景

[0002] ディーゼルエンジンでは、従来より、エンジンの始動補助及び始動後の燃焼安定化や排気ガスの清浄化のためにグロープラグが用いられている。グロープラグには、金属製のシース内に発熱抵抗体(単に発熱コイルともいう)や制御抵抗体(単に制御コイルともいう)を収容してヒータをなした、いわゆるメタルグロープラグと称されるものがある。また、ヒータを、セラミック材料を主体に構成したセラミックグロープラグと称されるものもある。ディーゼルエンジンの高出力化や環境負荷の低減のためには、一般的にグロープラグの使用温度が高温であることが有利である。セラミックグロープラグの方がメタルグロープラグに比して高温耐久性に優れることから、近年ではセラミックグロープラグの需要が高まりつつある。一方で、メタルグロープラグは製造の容易性から、また構成の面でも費用を抑えやすく、依然として需要があるのが現状である。これに加え、エンジンの始動までの待ち時間の短縮という需要もある。

[0003] メタルグロープラグは使用時においてエンジンの燃焼室内へヒータとしてシースが露出される。燃焼室内は非常に高温、かつ燃料の混合した未燃焼ガス・燃焼ガスの漂う雰囲気であるため、シースの耐高温腐食性、高温強度などの耐熱性が要求される。これに応えるべく、シースにはSUS 310やInconel 601(商標名)といったNi(ニッケル)やFe(鉄)を主成分とした耐熱耐食性に優れた材料が用いられたりしている。

[0004] ところで、グロープラグの耐久性に関しては、燃焼室に晒されるシース以上にヒータ機能を成す発熱コイルについて重視されており、その材料開発が行われている。特にメタルグロープラグの発熱コイル材料としてはFe(鉄)－Cr(クロム)－Al(アルミニウム)系の材料が用いられており、例えば、特許文献1では、Fe－7.5Al－28Crなる組成のコイル材料が開示されている。このコイル材料は耐酸化性に優れることで多

くのグロープラグに用いられている材料である。また、非特許文献1では、図3に示すような『Fe-Cr-Al系発熱体(抵抗体合金材料)におけるAl, Crの寿命特性に与える影響』が報告されている。これによると、Alとの相乗効果もあるのであろうか、Crの含有量が20重量%を超えたあたりからCrの含有量の増加に伴う寿命値の上昇度合いが著しく、Crは20重量%以上含有させることが望ましいように見える。

[0005] 上記コイル材料は優れた耐酸化性を備えたものではあるが、近年のエンジンが求める1100°C以上といった非常に高い温度では、実使用には耐えず、発熱コイルが断線してしまうことがある。この断線の要因としては、使用に伴い発熱コイル材の内部に粒状のAIN(窒化アルミニウム)が生成されることにあると考えられている。発熱コイルのうちのある断面を考えたときに、その断面積に占める金属部分の割合(高電導率部分の割合)がAINの生成によって低下すると、これによって抵抗値が増大し、発熱コイルに局部的に異常加熱する部位が形成され、そこで断線してしまうと考えられるためである。

[0006] 発熱コイルの耐久性向上技術として、特許文献2では、メタルグロープラグのシースの後端部をN₂(窒素)透過性の小さい弾性体にて封止することが開示されている。この構成により、シースの外部からの窒素の侵入を効果的に防いでAIN生成を抑制することができるが、それでもなお、発熱コイルの耐久性としては十分ではないことがある。これは、製造過程にてシース内へ絶縁粉末を充填する工程の際に、大気中に含まれる酸素や窒素がシース内に混入しうるため、シース内にコイル材料を冒しうる成分が封入されているためとも考えられる。従来の発熱抵抗体材料を用いていたのではこの問題を解消することは困難である。

[0007] 発熱抵抗体を別の材料とすることなく耐久性向上を図るため、特許文献3参照では、絶縁粉末であるMgO(酸化マグネシウム)粉末中にTiO(酸化チタン)を混合し、酸素ドナーとしての役割によって積極的に発熱抵抗体の表層を酸化させ、その酸化皮膜により窒素の発熱抵抗体内部への侵入を防ぐことが開示されている。この構成により、一見すると、発熱抵抗体の耐久性の課題は解消されたようにも見える。しかしながら、酸素ドナーを混合させることにより次のような不具合を生じ得る。酸素ドナーとしての役割を果たし、酸素が乖離した金属(Ti)により、絶縁粉末としての絶縁機能の低

下が懸念される。また、TiO₂が混合されたMgO絶縁粉末自体の熱伝導率の変化により、シースの表面温度が所期のものとならず、グロープラグとしての本来の性能を発揮できなくなることがある。このような実情を鑑みると、グロープラグとしての基本構成は従来同等とし、発熱抵抗体の耐久性のみを向上させるような技術が好ましいとも言える。

[0008] 特許文献1:特開昭54-141314号公報

特許文献2:特開平1-167529号公報

特許文献3:特表2005-507068号公報

非特許文献1:工業加熱 Vol. 20, No. 4

[0009] このように、従来公知のメタルグロープラグは発熱抵抗体の耐久性の向上について十分に検討されてきたとも言える。しかしながら、上述の特許文献1-3及び非特許文献1に開示される発熱抵抗体材料をそのまま流用してもグロープラグとしての発熱性能や耐久性については必ずしも十分とは言えない。また信頼性の面から、メタルグロープラグとしての基本構成を変更することは好まれないという市場の動向もある。年々高まる環境保護の観点から、また利用者の利便性から、例えば2秒程度の短時間で例えば1000°C程度の高温度域に達するという急速昇温も可能であることが望まれている。

発明の概要

[0010] 本発明は、従来同等の基本構成でありながら、発熱性能・急速昇温性能や信頼性の課題を解消し、発熱抵抗体の耐久性を向上させることによって、シースヒータ、またグロープラグとしての高耐久性を実現することを目的とする。

[0011] 本発明によれば、軸線方向に延び、ニッケル又は鉄を主成分としてなる先端側が閉塞した筒状の金属製のシースと、シース内に軸線方向に沿って配置され、先端がシースに電氣的に接続された発熱コイルと、先端が発熱コイルと電氣的に接続するとともにシース内に位置し、後端がシースの後端側へ突出するリード部材と、シース内の発熱コイルの周囲に充填される絶縁粉末と、シースの後端部を封止する封止部材と、を備え、封止部材によって封止されたシースの内部雰囲気は分圧比で酸素分圧よりも窒素分圧が大きい内部雰囲気であり、発熱コイルは、鉄を主成分とし、クロムを

5重量%以上20重量%以下、アルミニウムを8重量%を超えて15重量%以下含有してなることを特徴とするシースヒータが提供される。

[0012] また、本発明によれば、上記構成のシースヒータを具備したグロープラグが提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施形態におけるシースヒータを備えたグロープラグの正面図である。

[図2]本発明の実施形態におけるグロープラグのシースヒータの取付構造を示す一部破断断面図である。

[図3]非特許文献1から抜粋の「Fe-Cr-Al系発熱体におけるAl, Crの寿命特性に与える影響(大気中)」を示すグラフである。

[図4]評価試験後のサンプル(比較例)の断面観察図である。

[図5]評価試験後のサンプル(実施例)の断面観察図である。

[図6]評価試験において各サンプルの断面を観察するために測定対象を樹脂ブロック中に埋設した状態を示す模式図である。

[図7]本発明の実施形態におけるグロープラグのシースヒータ先端部の部分拡大断面図である。

[図8]シースヒータの発熱コイルとシースを接合する先端側接合部位を示す部分拡大断面図である。

[図9]シースヒータの発熱コイルと制御コイルを接合する後端側接合部位を示す部分拡大断面図である。

[図10]接合領域における平均Al濃度勾配について説明するためのグラフである。

[図11]接合領域における平均Al濃度勾配について説明するためのグラフである。

[図12]接合領域における平均Al濃度勾配について説明するためのグラフである。

[図13]平均Al濃度勾配の測定方法を説明するための所定サンプルの断面写真図である。

[図14]所定サンプルのAl濃度及びAl変化率を示すグラフである。

[図15]発熱コイル中のAl及びCrの含有量を示す三角図である。

[図16]発熱コイルと制御コイルとの接合部位の変形例を示す部分拡大断面図である。

[図17]発熱コイル及び制御コイルとの接合部位の変形例を示す部分拡大断面図である。

[図18]発熱コイル及び制御コイルとの接合部位の変形例を示す部分拡大断面図である。

[図19]発熱コイル及び制御コイルとの接合部位の変形例を示す部分拡大断面図である。

[図20]シースヒータ先端部の断面図である。

[図21]発熱コイルの対象コイル領域の面積をその周長で除算した値 x 及びAl含有量 y の関係を示すグラフである。

[図22]より好適な発熱コイルの対象コイル領域の面積をその周長で除算した値 x 及びAl含有量 y の関係を示すグラフである。

[図23]より好適な発熱コイルの対象コイル領域の面積をその周長で除算した値 x 及びAl含有量 y の関係を示すグラフである。

[図24]評価試験で用いたサンプルの対象コイル領域の面積をその周長で除算した値 x 及びAl含有量 y の関係を示すグラフである。

[図25]発熱コイルとシースとの接合部位の表層領域を示す部分拡大断面図である。
詳細な説明

[0014] 以下、本発明の実施形態を図面を参照しつつ説明する。

[0015] 図1, 2に示すように、グロープラグ1は、筒状のハウジング2と、ハウジング2に装着されたシースヒータ3とを備えている。

[0016] ハウジング2は、軸線C1方向に貫通する軸孔4を有するとともに、その外周面には、ディーゼルエンジンへの取付用のねじ部5と、トルクレンチ等の工具に係合させるための断面六角形状の工具係合部6とが形成されている。

[0017] シースヒータ3は、シース7と、電力を伝達するためのリード部材としての中軸8と、発熱コイル9(発熱抵抗体)と、制御コイル(制御抵抗体)10とが軸線C1方向に一体化されて構成されている。

- [0018] シース7は、先端部が閉じたNi又はFeを主成分とする金属製(例えばSUS 310やInconel 600, 601などからなる)の筒状シースであって、ハウジング2の先端側から自身の先端部を突出させた状態で、ハウジング2に固定される。シース7の内側には、シース7先端に溶融接合された発熱コイル9と、当該発熱コイル9の後端に直列接続された制御コイル10とがMgOなどの絶縁粉末11とともに封入されている。
- [0019] シース7の後端は、中軸8との間でフッ素ゴム製の環状ゴム17により封止されている。前述のように、発熱コイル9は、その先端においてシース7と導通しているが、発熱コイル9及び制御コイル10の外周面とシース7の内周面とは、絶縁粉末11の介在により絶縁された状態となっている。
- [0020] 発熱コイル9は、Feを主成分とし、Cr, Alを含有するFe-Cr-Al系合金から形成しており、詳細については後述する。また、制御コイル10は発熱コイル9の材質よりも電気比抵抗の温度係数が大きい材質、例えばCo(コバルト)-Ni-Fe合金等に代表されるCo又はNiを主成分とする抵抗発熱線により構成されている。これにより、制御コイル10は、自身の発熱及び発熱コイル9からの発熱を受けることにより電気抵抗値を増大させ、発熱コイル9に対する電力供給量を制御する。従って、通電初期においては発熱コイル9には比較的大きな電力供給がなされ、発熱コイル9の温度は急速に上昇する。すると、その発熱により制御コイル10が加熱されて電気抵抗値が増大し、発熱コイル9への電力供給が減少する。これにより、シースヒータ3の昇温特性は、通電初期に急速昇温した後、以降は制御コイル10の働きにより電力供給が抑制されて温度が飽和する形となる。つまり、制御コイル10の存在により、急速昇温性を高めつつ発熱コイル9の温度の過昇(オーバーシュート)も生じにくくすることができるようになっている。
- [0021] また、シース7には、スウェーピング加工等によって、その先端側に発熱コイル9等を収容する小径部7aが形成されるとともに、その後端側において小径部7aより径の大きい大径部7bが形成されている。そして、この大径部7bが、ハウジング2の軸孔4に形成された小径部4aに対し圧入接合されることにより、シース7がハウジング2の先端より突出した状態で保持される。尚、スウェーピング加工を経ることによって、発熱コイル9の最先端部分を除いた大部分(シース7の最先端付近はスウェーピング加工

によっては押圧されないため)が断面楕円形状に変形させられている(図20参照;但し、図示はあくまでも模式図であり誇張して示したものである)。

[0022] 中軸8は、自身の先端がシース7内に挿入され、制御コイル10の後端と電氣的に接続されるとともに、ハウジング2の軸孔4に挿通されている。中軸8の後端はハウジング2の後端から突出しており、このハウジング2の後端部においては、ゴム製のリング12、樹脂製の絶縁ブッシュ13、絶縁ブッシュ13の脱落を防止するための押さえリング14、及び、通電用のケーブル接続用のナット15がこの順序で中軸8に嵌め込まれた構造となっている。

[0023] 本実施形態におけるシースヒータ3の特徴1~14について更に詳細に説明する。

[0024] 特許文献1に開示される従来の発熱抵抗体材料であるFe-7.5Al-28Cr材料は、大気下等、十分に酸素が存在する環境下ではその外表面に Al_2O_3 (アルミナ)を形成し、保護性酸化膜として奏効する。より具体的には、比較的厚めの Al_2O_3 が発熱抵抗体(発熱コイル)の外表面に形成されるが、多量に含有されているCr成分が Al_2O_3 直下にてごく僅かに酸化する事により合金内部への酸素の移動を抑制し、表面のみに緻密な Al_2O_3 を生成させる。しかしながら、分圧比において酸素分圧よりも窒素分圧が大きい雰囲気となすとともに酸素の絶対量が少ないグローブプラグのシース内部においては、十分な量の酸素が存在しないために酸化速度が遅く、発熱抵抗体の外表面に形成される Al_2O_3 膜は薄く形成されうる。このため、 Al_2O_3 膜が薄く形成された状態で酸素が枯渇し、窒素過剰の雰囲気となる。この局面において、発熱抵抗体中のCr量が多いと、 Al_2O_3 の薄膜の直下に、保護性については比較的劣る Cr_2N (窒化クロム)膜を形成しつつ、また発熱抵抗体内部には粒状のAlNが析出してしまおうという不具合が生じる。

[0025] そこで本実施形態では、特徴1として、シース7の内部は、分圧比で酸素分圧よりも窒素分圧が大きい雰囲気とし、発熱コイル9中のCr含有量を5重量%以上20重量%以下、Al含有量を8重量%を超えて15重量%以下としている。

[0026] シースヒータ3の発熱コイル9中のCr含有量を20重量%以下という比較的Cr含有量の少なくすることで、 Al_2O_3 膜の直下ではAlNが僅かしか生成されないようにすることができる。従来の発熱抵抗体材料に比してCrに対するAl量が多いため、 Al_2O_3 膜

の直下にはAIN膜(層状のものを含む)が形成される。このAIN膜は、自身を越えて発熱コイル9内部への窒素の侵入を阻止する作用を有するために、発熱コイル9内部における粒状のAINは生成されない。これにより発熱コイル9の早期断線を防ぐことが可能となり、耐久性の向上を実現しうるのである。発熱コイル9中のCr含有量の低下により抵抗値が小さくなりすぎると、十分な発熱性能を得ることができない等の懸念が生じる。また、抵抗値が小さくなりすぎると、十分な抵抗値を得るためには発熱コイル9を細くする必要が生じ、耐久性の低下につながるおそれがある。このため、発熱コイル9中のCr含有量は5重量%程度を下限とするとよい。

[0027] 一方、Al含有量を8重量%を超えて15重量%以下とすることで、良好な Al_2O_3 膜を形成し、その直下にAIN膜が形成されるようにすることができる。Al含有量が8重量%以下では、良好な皮膜が形成されず、内部に窒化が進行してしまい、早期断線の原因となるおそれがある。Al含有量が15重量%を超えてしまうと、コイル形状を成すことが極端に困難となってしまふ。また、コイル形状を形成できたとしてもシース7を縮径するスウェーピング工程において、発熱コイル9が均一に変形しない不具合を生じ、使用時には局所的な発熱を招くおそれがあり、好ましくない。

[0028] また、特徴2として、Cr含有量に対するAl含有量の比率(N_{Al}/N_{Cr})については、 $0.65 \leq N_{Al}/N_{Cr} \leq 1.4$ とすることが望ましい。

[0029] 含有比 N_{Al}/N_{Cr} が0.65を下回ると、発熱コイル9の外表面に形成される膜の中に Cr_2N が生成されやすくなってしまふ。すると、発熱コイル9の外表面に形成された膜は均一なものとなりにくく、発熱コイル9の内部へ窒化の進行を有効に防げず、耐久性の面で難が出ることもある。一方で含有比 N_{Al}/N_{Cr} が1.4を超えると、耐久性の面では問題が生じにくいものの、ヒータ3の急速昇温が困難となったり、またコイル9の線径を細くしなければ初期の抵抗値が得られなかったりして、その結果として却って耐久性が低下してしまうというおそれもある。

[0030] さらに、特徴3として、発熱コイル9が、1000°Cにおけるクロムの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが小さい元素を少なくとも1種類含有し、その含有量を0.001重量%以上5重量%以下とすることが望ましい。

- [0031] 1000°Cにおけるクロムの窒化物生成自由エネルギーよりも小さい元素は、Crより窒化しやすい元素であるため、発熱コイル9の表層においていわば窒素ゲッターとして機能し、窒素の発熱コイル9内部への侵入を効果的に抑制することができる。このような窒素ゲッターとして機能し得る元素(以下、窒素ゲッター元素と称する)としては、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)等の希土類元素や、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、シリコン(Si)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、ボロン(B)、チタン(Ti)等の元素が挙げられる。窒素ゲッターの総含有量が0.001重量%以上5重量%以下であれば、加工性の低下等を防止できる。
- [0032] 特徴4として、シース7の内部雰囲気は、シースヒータ3へ通電を行い、制御コイル10の位置する部位のシース7の表面温度を900°Cとして20時間保持したときに、制御コイル10の外表面に形成される酸化皮膜またはシース7の内周面に形成される酸化皮膜のうち、いずれか一方の酸化皮膜が5 μ m以下となるような雰囲気であることが望ましい。
- [0033] 上述の特徴1~4により、発熱コイル9自身の耐久性や急速昇温性を含む性能を向上されるが、その根底にある思想は発熱コイル9と窒素が何らかの反応を起こそうとした際の対策であるとも言える。つまり、発熱コイル9が窒素と反応しにくくなるような構成をも採用すれば、その性能のさらなる向上を実現することも可能となる。
- [0034] シースヒータ3では、発熱コイル9への窒素の移動(移動)経路として発熱コイル9と接続されている部材が媒体となっていることが考えられる。そこで特徴5では、「発熱コイル9が窒素と反応しにくくなるような構成」として、発熱コイル9は隣接する他部材(シース7、制御コイル10、中軸8)と互いの金属成分を相互に溶融して混じり合うことにより形成された接合領域を有し、接合領域中の発熱コイル9と他部材との接合境界における中心及び軸線を含む面を断面としてみたときに、発熱コイル9と他部材とを仮想的に分断する直線(分断直線)に対して垂直で、分断直線から接合境界における中心を通る直線上の、分断直線から500 μ mの範囲内(便宜的に、「所定区間」と称する)で、他部材側から発熱コイル9側へ向けて長さ15 μ mの区間の平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μ m以上の部位を有するような構成が挙げられる。
- [0035] 接合領域の所定区間において、他部材から発熱コイル9側へ向けて長さ15 μ mの

区間における平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の部分が存在していれば、AlN層を形成するためにAlが消費されてしまったとしても、発熱コイル9側からAlN層形成領域周辺へとAlを次から次へと移動させる(供給する)ことができる。これにより、さらに窒素が侵入してきたとしても、当該窒素は供給されてきたAlと結びついてAlNが次々と形成され、最終的には広範囲にわたって強固なAlN層を形成することができる。その結果、発熱コイル9近傍の接合領域から発熱コイル9内部への窒素の侵入を効果的に抑制することができ、ひいては発熱コイル9内部における窒化物の生成を防止することができる。

[0036] 「平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の部分」とあるのは、例えば、図10のグラフに示すように、シース7(制御コイル10)側から発熱コイル9側へと平均してAl濃度が15 μm の区間にわたって変化していてもよいし、図11のグラフに示すように、シース7(制御コイル10)側から発熱コイル9側へと曲線的にAl濃度が変化していてもよい。また、図12のグラフに示すように、シース7(制御コイル10)側から発熱コイル9側へと急激にAl濃度が変化していてもよい。いずれにせよ、勾配形成区間N1、N2内のいずれかにおいて、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間が存在していればよいという趣旨である。

[0037] ところで、接合領域に平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を設けるには、必ずしも発熱コイル9中のAl含有量を単に多くするだけで実現できるとは限らない。すなわち、平均Al濃度勾配は、接合領域を形成する際の発熱コイル9とシース7や制御コイル10等の隣接する他部材との溶接方法や溶接条件によって種々異なったものとなる。ここで、接合領域における平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を設けるための方策としては、例えば、抵抗溶接を採用したり、比較的弱い電流で、かつ、比較的短い時間で行うアーク溶接を採用したりすること等、溶融量を比較的少なくすることが挙げられる。但し、溶融量の減少は接合強度の低下を招いてしまうため、十分な接合強度を確保できる程度の溶融量を確保しておくことは必要である。

[0038] 具体的には、図7、8に示すように、発熱コイル9の先端と、これに隣接するシース7とが、例えばアーク溶接により、互いの金属成分を相互に溶融して混じり合うことによ

って接合領域(以下、「先端側接合部位」)21が形成され、先端側接合部位21において、先端側勾配形成区間N1におけるシース7(先端側接合部位21)側から発熱コイル9側へ向けて所定方向(A)に沿った長さ $15\mu\text{m}$ の区間の平均Al濃度勾配が $0.1\text{重量}\%/\mu\text{m}$ 以上の部分を設けることができる。ここで、先端側勾配形成区間N1とは、軸線C1と発熱コイル9の先端の中心とを通る断面(すなわち、本実施形態においては図8の断面に等しい)における、先端側接合部位21の外形線G1及び発熱コイル9の外形線G2の境界点である第1境界点K1と第2境界点K2とを結ぶ境界点連結線分R1の中心点X1から、境界点連結線分R1の垂直二等分線S1に沿って先端側接合部位21側に $500\mu\text{m}$ の長さを有する区間をいう。また、所定方向(A)とは、境界点連結線分R1の垂直二等分線S1が延びる方向をいう。先端側接合部位21を形成するに際しては、発熱コイル9の先端に金属製のチップ部材を接合した上で、当該チップ部材とシース7とを溶融することで形成することとしてもよい。

[0039] 発熱コイル9内部の窒化を防止するという観点からは、シース7のAl含有量を比較的多くすることが考えられる。ところが、Al含有量の増大に伴い、シース7の加工性が低下してしまうおそれがある。このため、良好な加工性を確保するためには、シース7のAl含有量を比較的少量(例えば、 $13\text{重量}\%$ 以下)とすることが望ましい。換言すれば、このようにAl含有量が最小限に抑えられたシース7を用いた上で、先端側接合部位21の所定区間に長さ $15\mu\text{m}$ の区間の平均Al濃度勾配が $0.1\text{重量}\%/\mu\text{m}$ 以上の部分を設けることにより、シース7の加工性が低下することなく、発熱コイル9内部の窒化を効果的に防止することができるといえる。

[0040] また、図9に示すように、発熱コイル9の後端と、制御コイル10とが、例えばアーク溶接により、互いの金属成分を相互に溶融して混じり合うことによつて接合領域(後端側接合部位)22が形成され、後端側接合部位22において、後端側勾配形成区間N2における制御コイル10(後端側接合部位22)側から発熱コイル9側へ向けての所定方向(B)に沿った長さ $15\mu\text{m}$ の区間の平均Al濃度勾配が $0.1\text{重量}\%/\mu\text{m}$ 以上の部分を設けることができる。ここで、後端側勾配形成区間N2とは、軸線C1と発熱コイル9の後端の中心とを通る断面(すなわち、本実施形態においては図9の断面に等しい)における、発熱コイル9の外形線G2及び後端側接合部位22の外形線G3の境

界点である後端側第1境界点K3と後端側第2境界点K4とを結ぶ後端側境界点連結線分R2の垂直二等分線たる後端側垂直二等分線S2に沿って、後端側境界点連結線分R2の中心点X2から発熱コイル9側及び制御コイル10(後端側接合部位22)側にそれぞれ500 μ mの長さを有する区間をいう。また、所定方向(B)とは、後端側垂直二等分線S2が延びる方向をいう。後端側接合部位22を形成するに際しては、先端側接合部位21を形成する場合に用いるチップ部材と同様に、発熱コイル9及び制御コイル10間にチップ部材を介した上で、両コイル9, 10及び当該チップ部材を溶融することで形成してもよい。

[0041] 発熱コイル9と制御コイル10とは、図16に示すように、抵抗溶接によって接合して、後端側勾配形成区間N3において、制御コイル10側から発熱コイル9側へ向けての次述する後端側垂直二等分線S3が延びる方向に沿った長さ15 μ mの区間の平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μ m以上の部分が設けることとしてもよい。尚、後端側勾配形成区間N3は、軸線C1と発熱コイル9後端の中心とを通る断面における、後端側接合部位形成前の発熱コイル9の仮想外形線KG1のうち、後端側接合部位形成時に制御コイル10に対して当接する仮想当接線分KT1と、後端側接合部位形成前の制御コイル10の仮想外形線KG2のうち、後端側接合部位形成時に発熱コイル9に対して当接する仮想当接線分KT2との中間に位置する仮想中間線分Mの垂直二等分線である後端側垂直二等分線S3に沿って、仮想中間線分Mの中心点X3から発熱コイル9側及び制御コイル10側にそれぞれ500 μ mの長さを有する区間となる。図17に示すように、発熱コイル9の仮想当接線分及び制御コイル10の仮想当接線分が重なり合う場合には、重なり合った両仮想当接線分が仮想中間線分Mとされる。

[0042] 図9では、発熱コイル9及び制御コイル10が離間した状態で両者を接合するように後端側接合部位22が形成されているが、後端側接合部位22の形態はこれに限定されるものではない。例えば、図18, 19に示すように、後端側接合部位22の形態を、発熱コイル9及び制御コイル10が接した状態で両者を接合する形態としてもよい。尚、図19において、後端側第2境界点K4と、発熱コイル9及び制御コイル10の接触端点K5との間で発熱コイル9及び制御コイル10が接しているが、両者は溶着していな

いものである。

- [0043] 先端側接合部位21及び後端側接合部位22において、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間がそれぞれ設けてもよいが、先端側接合部位21及び後端側接合部位22のうちいずれか一方において、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を設けることとしてもよい。
- [0044] 発熱コイル9への窒素の別の侵入経路として、発熱コイル9と接続された部材を介することなく直接的に発熱コイル9と窒素が反応するも存在する。このような発熱コイル9と窒素との直接反応を抑制するため、特徴6として、図20に示すように、軸線C1(発熱コイル9の中心軸X1)を含む断面における発熱コイル9の外形線Gで囲まれた複数のコイル領域K(コイル9の断面)の1つである対象コイル領域TKについて、対象コイル領域TKの面積を対象コイル領域TKの周長で除算した値をxとしたとき、 $45 \leq x \leq 160$ を満たすことが望ましい。
- [0045] 除算値xが「 $45 \leq x \leq 160$ 」と比較的小さい場合、発熱コイル9の単位表面積当たりの発熱コイル9の体積量が比較的小さいものとなるため、発熱コイル9の単位表面積当たりに供給可能なAl量が少ないものになってしまうおそれがある。そのため、発熱コイル9表層におけるAl皮膜の生成・剥離の繰り返しにより、比較的短期間の使用であっても連続的なAl皮膜を形成できないほどにAl量が減少してしまうことが懸念される。「 $x > 160$ 」である場合には、対象コイル領域TKの面積が十分に大きく、また、外形が真円に近いものであるため、Alをさほど含有させなくても、必要な耐窒化性を実現しやすい。しかしながら、「 $x > 160$ 」とするためには、発熱コイル9の断面積を増大させる必要があり、これに起因して抵抗値が低下してしまう。その結果、消費電力の増大を招いてしまうおそれがあり、好ましくない。一方で、「 $x < 45$ 」である場合には、発熱コイルの線径が過度に小さいものとなったり、コイル領域TKの周長が面積に対して過度に大きく、外形が真円から大きく歪んだものとなったりするため、耐久性の低下を招いてしまうおそれがある。また、このような発熱コイル9は、製造自体が困難であるとともに、製造コストの増大を招いてしまうおそれがあり、実現性に乏しい。すなわち、「 $45 \leq x \leq 160$ 」の発熱コイル9は、比較的断面積の大きい発熱コイルや断面真円状の発熱コイル等と比較して、窒素が侵入してしまいやすく、ひいては耐久性の低下が

より一層懸念されるものである断面形状を呈するときには有効であるといえる。

[0046] 上述の通り、対象コイル領域TKについて、発熱コイル9中のAl含有量である y (重量%)は「 $8 < y \leq 15$ 」と比較的多いため、発熱コイル9の単位表面積あたりに供給可能なAl量を増加させることができる。従って、Al皮膜の生成・剥離が繰り返されたとしても、比較的長期間に亘って連続的なAl皮膜を形成し続けることができる。その結果、発熱コイル9内部への窒素の侵入を長期間に亘って抑制することができ、長寿命化を図ることができる。「 $45 \leq x \leq 160$ 」であっても「 $y \leq 8$ 」であれば、Alが不足して上述の作用効果が十分に奏されないおそれがある。一方、「 $y > 15$ 」であれば、加工性の低下を招いてしまうおそれがある。このため、Al含有量は肝要である。所定量(「 $8 < y \leq 15$ 」)のAlを含有した上で、 $45 \leq x \leq 160$ を満たす対象コイル領域TKが存在することによって、発熱コイル9内部への窒素の侵入を長期間に亘って防ぐことが可能となる。複数のコイル領域Kのうちより多くの領域が、対象コイル領域TKとしての構成を有する程、長寿命を達成しやすくなる。例えば、複数のコイル領域Kのうち70%以上の領域を対象コイル領域TKとすることが例示できる。これにより、耐久性の一層の向上を図ることができるとともに、飛躍的な長寿命化を図ることができる。

[0047] 対象コイル領域TKが、複数のコイル領域Kのうち70%を占めているか否かについては、複数のコイル領域Kのうち、シース7の先端から中心軸X1を挟んで一方側に位置する10のコイル領域K1~K10について値 x をそれぞれ測定し、当該10の領域のうち、少なくとも7の領域において値 x が「 $45 \leq x \leq 160$ 」を満たすかどうかにより判定してもよい。尚、値 x を測定する領域の数は、8つ程度であっても十分に信頼性に足る。但し、発熱コイル9のうち、シース7と接合される部位については、コイル領域Kとしては扱わない。

[0048] シースヒータ3は、特徴5の条件を満たすことに加えて、特徴6として、 $y \geq (-7/5)x + 78$ を満たすことがさらに望ましい。

[0049] 特徴5の「 $45 \leq x \leq 160$ 」且つ「 $8 < y \leq 15$ 」を満たす x , y の領域は、図21において散点模様が付された領域である。これに対して、特徴6の「 $y \geq (-7/5)x + 78$ 」を満たす x , y の領域は、図22において散点模様が付された領域となる。除算値 x 及びAl含有量 y が図22の領域の範囲内という条件を満たすことで、より優れた耐久性を発揮

することができる。上述の通り、製造等に際して発熱コイル9の断面形状が変形してしまったり、発熱コイル9の周長が比較的大きなものとなってしまうことがある。また、抵抗値を増大させ、十分な発熱性能を実現するとともに、消費電力を比較的低く抑えるという観点から、発熱コイル9が細径化されることがある。一方で、発熱コイル9の周長の増大や細径化に伴い、発熱コイル9の単位表面積当たりの体積は減少し、Al不足に陥りやすくなる。これに対し、特徴7では、xの値が比較的小さい場合(xが50未満である場合)においては、さらに多くのAlを含有させることになる。従って、発熱コイル9内部への窒素の侵入を長期間に亘って抑制することができ、長寿命化を図ることができるという作用効果がより確実に奏されることとなる。このように、発熱コイル9の細径化を図りつつ、周長が比較的大きくなった発熱コイル9に関しても、より優れた耐久性を実現するという意味において、上記x及びyの関係を上記領域の範囲内とすることがより望ましいとえる。

[0050] 特徴6, 7の条件を満たす場合、特徴8として、発熱コイル9は、マンガン(Mn)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、バナジウム(V)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、及び、セリウム(Ce)等の希土類元素を少なくとも1種類含有するとともに、これらの総含有量が0.001重量%以上5重量%以下であり、且つ $y \leq (-1/20)x + 20$ を満たすことが望ましい。

[0051] MnやSi等の元素は、1000°CにおけるCrの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素、すなわち、Crより窒化しやすい元素である。Crが含有されている場合においては、MnやSi等の元素が窒素ゲッター元素として機能して、Crの窒化を防止して、耐久性のより一層の向上を図ることができる。

[0052] また、特に、Ti、Zr、Hf、及び、Ce等の希土類元素は、Alよりも窒化しやすい元素であるため、発熱コイル9内部におけるAINの形成を効果的に抑制することができる。さらに、このような元素が含有されることで、発熱コイル9を形成するAl等の金属組織に格子歪が生じるため、Al等の金属組織に歪み負荷が発生する。これにより、Alの移動(拡散)が促進され、Alがより速やかに発熱コイル9表層へと移動する(供給される)こととなる。結果として、Al皮膜がより一層確実に形成されるため、発熱コイル9

内部への窒素の侵入を一層確実に抑制することができる。

- [0053] 上記窒素ゲッター元素及び／又は希土類元素の総含有量が0.001重量%未満の場合には、上記作用効果が十分に奏されないおそれがある。一方で、総含有量が5重量%を超える場合には、加工性が低下してしまうとともに、発熱コイル9内部に比較的大きな窒化物が生成されてしまい、これらを起点として腐食ガスが侵入してしまうおそれがある。
- [0054] 併せて、特徴8では、 x , y の領域が、図23における直線 $y = (-1/20)x + 20$ よりも下側の領域となる。MnやSi等の元素を含有することによって耐久性の向上を図ることができるため、除算値 x が比較的大きい($x \geq 100$)場合においては、さほどAlを含有させなくとも、発熱コイル9内部への窒素の侵入を長期間に亘って抑制することができ、長寿命化を図ることができる。従って、十分な耐久性を維持しつつ、Al含有量の抑制を図ることができる。その結果、コストの減少を図ることができるとともに、加工性の向上を図ることができる。
- [0055] 上述の通り、発熱コイル9への窒素の侵入経路として、シース7内部の窒素が発熱コイル9と直接反応して侵入する直接的な経路と、他部材を通じて発熱コイル9に到る間接的な経路とがあることは上述の通りである。間接的な経路を辿る際は、シース7内部が窒素雰囲気であるので、その窒素がシース7自身を経由するようにも考えられる。しかしながら、窒素の侵入は拡散にも似た現象であり、無制限に長い距離を伝搬してくるわけではない。
- [0056] そこで、間接的な窒素侵入経路として、発熱コイル9とシース7との接合部の近傍において窒素がシース7を伝って発熱コイル9へ侵入してくる経路を考えた場合、特徴9として、図25に示すように、発熱コイル9の先端とシース7との先端側接合部位21のうち、内側表面から $5 \mu\text{m}$ 以内の表層領域31であって、少なくとも発熱コイル9の先端外周から先端側接合部位21の内側表面に沿って $100 \mu\text{m}$ の範囲内におけるアルミニウムの含有量を3.5重量%以上とすることが望ましい。
- [0057] 発熱コイル9を構成する成分として十分な量のAlが含有されていれば、発熱コイル9への直接的な窒素の侵入は回避できることは上述した通りである。一方、発熱コイル9の先端部とシース7とが相互に溶融して形成された溶融部1を鑑みると、シース7

にはAlが含有されていない場合が一般的であるため、溶融部におけるAlの含有量は比較的少ないものになってしまう。このため、発熱コイル9の先端部近傍である溶融部へ侵入した窒素が発熱コイル9と進入することが懸念されるのである。窒素の侵入が最も懸念される発熱コイル9の近傍部位、すなわち先端側接合部位21の表層領域31の所定範囲内におけるアルミニウムの含有量が3.5重量%以上であれば、発熱コイル9の近傍部位の表層においてAl系被膜(Al_2O_3 やAlNの被膜)を形成することができ、発熱コイル9内部への窒素の侵入を効果的に防止することができる。

[0058] 以上のように、発熱コイル9表層からの窒素の侵入、及び、発熱コイル9近傍の先端側接合部位21からの窒素の侵入を一挙に抑制できることから、発熱コイル9内部における窒化物の生成をより確実に防止することができ、ひいては耐久性の飛躍的な向上及び長寿命化を図ることができる。

[0059] 特徴9を満たす場合、特徴10として、シース7におけるAl含有量を3.5重量%以上とすることがさらに望ましい。

[0060] Al含有量が3.5重量%以上のシース7を用いることで、発熱コイル9とシース7との先端側接合部位21におけるAl含有量を確実に3.5重量%以上とすることができる。従って、先端側接合部位21の表層全域においてAl系被膜を形成することができるとともに、シース7においてもAl系被膜を形成することができる。その結果、発熱コイル9内部への窒素の侵入をより効果的に抑制することができ、耐久性の一層の向上を図ることができる。

[0061] また、特徴9を満たす場合、特徴11として、先端側接合部位21の表層領域31のうち、少なくとも発熱コイル9の先端外周から先端側接合部位21の内側表面に沿って100 μm の範囲内には、1000°Cにおけるクロム(Cr)の窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していることが望ましい。

[0062] 発熱コイル9にはCrが含有されるため、発熱コイル9の抵抗値を十分に増大させることができる。このため、発熱コイル9に過度の細径化を施すことなく、十分な発熱性能を実現することができる。また、発熱コイル9の過度の細径化を図る必要がないことから、発熱コイル9を比較的太いものとすることができ、その結果、発熱コイル9の耐久

性の向上を図ることができる。一方で、Crは比較的窒化しやすい元素であるため、Crの窒化が進行してしまい、発熱コイル9の耐久性が低下してしまうことが懸念される。また、先端側接合部位21の形成によって、先端側接合部位21中にCrが溶融され得るが、当該Crが窒化してしまうことによって、発熱コイル9近傍の先端側接合部位21の表層におけるAl系被膜中にCr窒化物が散在してしまい、不連続なAl系被膜が形成されてしまうおそれがある。その結果、発熱コイル9内部への窒素の侵入を十分に抑制できないことが懸念される。

[0063] これに対して、少なくとも発熱コイル9の先端外周から先端側接合部位21の内側表面に沿って100 μ mの範囲内に、1000°Cにおけるクロム(Cr)の窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していれば、シースヒータ3使用時を想定した高温環境下(1000°C)において、当該元素がいわゆる窒素ゲッター元素として機能し、発熱コイル9内部におけるCrの窒化を防止することができる。また、Cr窒化物の生成を抑制することができるため、発熱コイル9近傍の先端側接合部位21において連続的なAl系被膜を形成することができる。その結果、窒素の侵入を一層効果的に防止することができ、耐久性のより一層の向上を図ることができる。尚、窒素ゲッター元素としては、例えば、マンガン、ケイ素、ボロン、バナジウム、タンタル、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、及び、セリウム等の希土類元素等を挙げるができる。

[0064] 別の間接的な窒素侵入経路として、発熱コイル9に接合された制御コイル10を経由する経路を考えた場合、特徴12として、図9に示すような発熱コイル9と制御コイル10との後端側接合部位22におけるアルミニウムの含有量を3.5重量%以上とすることが望ましい。

[0065] 発熱コイル9に十分なAlが含有されていれば、発熱コイル9表層にAl系被膜を形成することができ、発熱コイル9表層からの窒素の侵入を防止することができる。さらに、後端側接合部位21におけるAl含有量が3.5重量%以上であれば、後端側接合部位21の表層においてAl系被膜を形成することができる。これにより、後端側接合部位21から発熱コイル9内部への窒素の侵入を効果的に抑制することができ、耐久性の一層の向上を図ることができる。

- [0066] 特徴12を満たす場合、特徴13として、後端側接合部位22には、1000°CにおけるCrの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していることが望ましい。
- [0067] 上述の通り、発熱コイル9にはCrが含有されるため、発熱コイル9の抵抗値を十分に増大させることができる。このため、発熱コイル9に過度の細径化を施すことなく、十分な発熱性能を実現することができる。また、発熱コイル9の過度の細径化を図る必要がないことから、発熱コイル9を比較的太いものとすることができ、その結果、発熱コイル9の耐久性の向上を図ることができる。一方で、Crは比較的窒化しやすい元素であるため、Crの窒化が進行してしまい、発熱コイル9の耐久性が低下してしまうことが懸念される。また、後端側接合部位22の形成によって、後端側接合部位22中にCrが溶融され得るが、当該Crが窒化してしまうことによって、後端側接合部位22の表層におけるAl系被膜にCr窒化物が散在してしまい、Al系被膜が不連続なものになってしまうおそれがある。
- [0068] これに対して、後端側接合部位22に1000°CにおけるCrの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していれば、シーブヒータ使用時を想定した高温環境下(1000°C)において、当該元素がいわゆる窒素ゲッター元素として機能し、発熱コイル9内部におけるCrの窒化を防止することができる。また、後端側接合部位22において連続的なAl系被膜を形成することができるため、窒素の侵入を一層効果的に防止することができる。
- [0069] さらに、特徴9を満たす場合、特徴14として、先端側接合部位21の表層領域の所定範囲内におけるAl含有量が3.5重量%以上とするのに際して、発熱コイル9はCrを含有するとともに、ジルコニウム(Zr)を0.005重量%以上2重量%以下、或いは、チタン(Ti)を0.005重量%以上5重量%以下含有することが望ましい。
- [0070] 発熱コイル9が、窒素ゲッター元素として機能するZr又はTiを所定量含有することにより、Crの窒化をより確実に抑制することができる。Zr或いはTiの含有量が0.005重量%未満である場合には、Crの窒化を十分に抑制できないおそれがある。一方で、Zrの含有量が2重量%を超える場合、或いは、Tiの含有量が5重量%を超える場

合には、発熱コイル9の加工が困難となってしまうおそれがある。

- [0071] 上記構成のグロープラグ1は、下記の方法により製造することができる。尚、特に明記しない部位については、従来公知の方法により製造している。
- [0072] まず、Crが5重量%以上20重量%以下、Alが8重量%を超えて15重量%以下含有されているFe-Al系合金の抵抗発熱線をコイル形状に加工し、発熱コイル9を得る。
- [0073] 次いで、発熱コイル9の後端部分と、Co-Ni-Fe系合金等の抵抗発熱線をコイル形状に加工した制御コイル10の先端部分とを接合する。接合に際しては、例えば、アーク溶接によって両コイル9, 10を構成する合金成分が溶融された後端側接合部位22を形成することにより、両コイル9, 10が接合される。このとき、十分な接合強度を確保しつつ、後端側接合部位22における平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を形成すべく、所定の溶接条件(例えば、30Aで100ms間アークを飛ばして溶接する等)でアーク溶接が行われる。
- [0074] 次いで、最終寸法より加工代分だけ大径に形成され、かつ、先端の閉じていない筒状のシース7内に、中軸8の先端と、当該中軸8と一体となった発熱コイル9及び制御コイル10とが配置される。そして、例えば、アーク溶接によって、シース7の先端部分を閉塞させるとともに、当該シース7の先端部分と発熱コイル9の先端部分とを接合すべく、シース7を構成する金属及び発熱コイル9を構成する金属を相互に溶融させて、先端側接合部位21が形成される。このとき、十分な接合強度を確保しつつ、先端側接合部位21における平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を形成すべく、所定の溶接条件(例えば、90Aで300ms間アークを飛ばした後、40Aで50ms間アークを飛ばして溶接すること等)でアーク溶接が行われる。
- [0075] その後、シース7内に絶縁粉末11を充填した後、当該シース7にスウェーijing加工を施す。これにより、大径部7bを有するシース7が形成されるとともに、当該シース7が中軸8と一体となってシースヒータ3が完成する。
- [0076] そして、上記のように形成されたシースヒータ3がハウジング2の軸孔4に圧入固定されるとともに、ハウジング2の後端部分において、Oリング12や絶縁ブッシュ13等が中軸8に嵌め込まれることで、グロープラグ1が完成する。

[0077] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(評価試験1)

[0078] 9種の発熱コイル(実施例:サンプルNo. 1, 3~5, 7, 8、比較例:サンプルNo. 2, 6, 9)を次のように作製した。まず、原料を秤量・混合し、溶解合金を作製する。次いで、熱間加工にてφ30mmの円柱状の鋳塊とし、線引き加工にてφ0.3mmの素線を作製した。作製した素線を従来公知の手法によりコイルングし、コイル形状とした。サンプルNo. 1~9の組成を表1に示す。サンプルNo. 1~9についてはCrを段階的に変化させて含有させ、それぞれAlの配合量を変化させた。表1に示す各組成の割合は重量%であり、各組成の合計が100重量%となる。また、その組成は作製したサンプルについてEPMAを用いて分析を行った(条件 ビーム径:10μm、電圧:20kV、電流: 2.5×10^{-8} A)。

[表1]

評価試験1						
No.	Al(wt%)	Cr(wt%)	Fe(wt%)	表層の変質部位 厚さ(μm)	表層生成物	
実施例	1	9.7	5.0	90.3	2	Al
比較例	2	5.1	10.2	84.7	190	Al、Cr
実施例	3	8.2	10.2	81.6	11	Al
実施例	4	9.7	10.2	80.1	4	Al
実施例	5	12.4	10.2	77.4	2	Al
比較例	6	15.4	10.2	74.4	1	Al
実施例	7	8.2	18.9	72.9	26	Al、Cr
実施例	8	9.7	18.9	71.4	4	Al
比較例	9	8.2	22.5	69.3	41	Al、Cr

[0079] 各サンプルにつき熱耐久試験を行った。試験では、グロープラグにおける使用を模擬するため、ガス置換可能な電気炉に各サンプルを載置し、1200℃を5時間保持した。電気炉内部の雰囲気は初期酸素分圧を 0.2×10^5 Paとし、3分後、 1.0×10^{-13} Paとしている。また、試験は、酸素分圧調整のためのCO(一酸化炭素)、 H_2 (水素)等の還元性ガスを含んだ、窒素ガスを用いて行った。

[0080] 本耐久試験における環境温度を1200℃とした点については、次の通りである。高い耐久性が求められるディーゼルエンジンでは使用時においてシースの表面温度が

900°C～1000°Cといった高温状態となる。グローブプラグでは、発熱コイルが位置するシースの表面温度と制御コイルが位置するシースの表面温度との間に最大で100°C程度の温度差が生じる。また、それらの表面温度と、内部に收容される発熱コイル及び制御コイルとの間にもまた100°C以上の温度差が生じる。これら及び温度誤差を加味すると、高温時における発熱コイルの耐久性を評価するには、1200°Cとしておけば十分に使用状態を想定した試験を行うことができるのである。

[0081] 試験後の各サンプルについて観察した。観察に際して、図6に示すように、各サンプルを樹脂ブロックP1中に埋設し、サンプルの長手方向C2に沿って樹脂ブロックP1及びサンプルを切断し研磨を施した(勿論、切断することなく研磨だけを行うこととしてもよい)。研磨に際して、まずはSiC耐水研磨紙(#1500)で粗研磨を施し、その後ダイヤモンドペースト1 μ mで鏡面化仕上げを行った。例えば、サンプルが ϕ 0.3mmである場合には、当該サンプルの0.1～0.15mm位内部までに研磨を抑えることが望ましい。鏡面化されたサンプルにつき、アセトンなどの有機溶剤により脱脂洗浄を行い、金属顕微鏡又はSEMなどにより組織観察を行い、サンプルの表層で変質した部位の厚さを測定した。観察した画像の代表例としてサンプル2及び4を図4、図5に示す。また、酸化皮膜の性状の分析については、各サンプルに対して、EPM A(X線マイクロアナライザ)を用いた元素マッピングを行い、生成物を特定した。この分析の結果につき、皮膜がAlを主体とする酸化物もしくは窒化物であったものについては「表層生成物」の欄に「Al」、Al, Crの混合した酸化物もしくは窒化物であったものについては「Al, Cr」と示す。皮膜を含む表層部位の厚さ及びその表層部位の性状についての測定・分析結果を表1に示す。

[0082] サンプルNo. 1～9については、変質した表層部位はAlのみもしくはAlとCrが混合した酸化膜及び窒化膜であった。Alの含有量が8重量%以下のサンプルNo. 2については、表層のAl₂O₃膜の直下に保護性に劣るCr₂Nが層状に形成されてしまい、内部へ窒素が侵入してしまった。また、Crの含有量が20重量%を超えたサンプルNo. 9については、表層にAl₂O₃、AlN及びCr₂Nが混合した皮膜が形成されており、このために良好な皮膜として形成されず、内部窒化が生じてしまっていた。これは、Al₂O₃皮膜とは異なりCr₂N皮膜は窒素ガスの透過性が高く、内部への窒素の侵入を有効

に防ぐことができなかつたためであると考えられる。また、 Cr_2N 皮膜が形成されてしまふが故に緻密な Al_2O_3 皮膜が連続的に形成されず、 Cr_2N 皮膜と Al_2O_3 皮膜とが断片的に隣り合つた皮膜となつてしまつたためとも推察する。

[0083] 以上の結果から、グロープラグのシース内のように分圧比において酸素分圧よりも窒素分圧の方が高い雰囲気であつて、酸素分圧が徐々に低くなる(発熱コイルの酸化により、シース内の酸素が消費される)環境下においては、発熱コイルを、Crを5重量%以上20重量%以下、Alを8重量%超15重量%以下という組成とすることで、粒状AlNの生成及び Cr_2N の生成を抑制して、発熱コイルの耐久性を向上させ、シースヒータひいてはグロープラグとしての高耐久性を実現することが可能であることが確認された。

(評価試験2)

[0084] 評価試験1と同様に、10種の発熱コイル(実施例:サンプルNo. 5, 7, 10~14、比較例:サンプルNo. 2, 9)を作製した。各サンプルの組成を表2に示す。評価試験2のサンプルNo. 2, 5, 7, 9は評価試験1で用いたサンプルNo. 2, 5, 7, 9と同じであるが、サンプルNo. 10~14については評価試験2のために新たに作製したものである。

[0085] 各サンプルにつき通電耐久試験を行い、耐断線性を測定した。通電耐久試験では、通電パターンを“直流11V6秒—直流14V180秒”を1サイクルとし、耐断線性の指標としてサンプルが断線した時のサイクル数を500サイクル刻みで取得した。試験結果を表2に示す。

[表2]

評価試験2							
No.	Al(wt%)	Cr(wt%)	Fe(wt%)	断線サイクル	総合評価	$N_{\text{Al}}/N_{\text{Cr}}$	
比較例	2	5.1	10.2	84.7	5000	×	0.5
実施例	10	8.2	5.7	86.1	6500	○	1.44
実施例	7	8.2	18.9	72.9	6500	○	0.43
比較例	9	8.2	22.5	69.3	5500	×	0.36
実施例	5	12.4	10.2	77.4	10000	○	1.22
実施例	11	12.4	6.7	80.9	8000	○	1.85
実施例	12	10.2	15.5	74.3	8500	○	0.66
実施例	13	10.2	7.4	82.4	9500	○	1.38
実施例	14	10.2	11.5	78.3	10000	○	0.89

[0086] Crの含有量を5重量%以上20重量%以下とし、Alの含有量を8重量%を超えて15重量%以下としたサンプルNo. 5, 7, 10~14についてはいずれも6000サイクルを超え、優れた耐久性を有していたことが確認された。このうち、Crの含有量に対するAlの含有量比率 N_{Al}/N_{Cr} が0.65を下回ってしまったサンプルNo. 7は、耐久性は6000サイクル以上であったものの、外表面に形成される膜中に Cr_2N が生成されやすく、上記評価試験1においても Al_2O_3 と Cr_2N とが混合した酸化膜及び窒化膜が形成されてしまったように、 N_{Al}/N_{Cr} が0.65以上となる他のサンプル(例えばサンプルNo. 5等)に比較すると耐久性の面で難がある傾向があった。一方、 N_{Al}/N_{Cr} が1.40を超えてしまったサンプルNo. 10もまた、耐久性は6000サイクル以上であったが、比較的Crが少ないことから抵抗値が低くなりがちであり、速熱性を得ることが困難であったり、コイル線径を細くしたりしなければならず、これらの影響を受けて耐久性がサンプルNo. 5等に比較して低いものとなってしまった。

[0087] 以上の結果から、Crは適度に含有されている方がグロープラグとしての速熱性を実現しやすく、5重量%以上含有されていることが好ましいと言える。また、含有比 N_{Al}/N_{Cr} が0.65以上1.40以下であると、より一層優れた耐久性を得ることができることが確認された。

(評価試験3)

[0088] 評価試験1のサンプルNo. 5(実施例)とサンプルNo. 2(比較例)と同様の2種の発熱コイル(サンプルNo. 2, 5)を作製した。別途作成した制御コイルを用いて、5本のシースヒータを作製した。サンプルNo. 2の発熱コイルを使用したシースヒータをサンプルNo. 2-1, 2-2、サンプルNo. 5の発熱コイルを使用したシースヒータをサンプルNo. 5-1, 5-2、及びサンプルNo. 5の発熱コイルを使用し、制御コイルを有さないシースヒータをサンプルNo. 5-3とした。尚、制御コイルはCo-25wt%Ni-4wt%Fe製のもの、シースはInconel 601製のものを使用した。

[0089] 各シースヒータにつき評価試験1と同様の装置を用いて熱耐久試験を行った。これら5本のシースヒータは試験を行うために、シースヒータとして完成させた後、シース後端の封止部材を含む部位を切削により取り除き、シースの内部と外部とが気密の状態にないものとした。試験では、各サンプルを1200°Cで20時間保持した。サン

ルNo. 2-1及び5-1の2本については大気雰囲気等に等しく、酸素分圧を 0.2×10^5 Paとした。一方サンプルNo. 2-2, 5-2及び5-3の3本については、グロープラグとして使用するシース内部の雰囲気等を想定して酸素分圧を 1.0×10^{-13} Paとした。

[0090] 20時間電気炉にて保持した後、各サンプルを分解・切削等を行い、発熱コイル、制御コイル及びシースの断面観察をする。断面観察の際は評価試験1と同様に観察する各部材を樹脂ブロックに埋設させて観察している(図6参照)。この観察結果を表3に示す。

[表3]

評価試験3							
No.	酸素分圧 (Pa)	Al(wt%)	Cr(wt%)	発熱コイル 窒化度合い(%)	制御コイル 酸化皮膜厚み	シース 酸化皮膜	
比較例	2-1	0.2×10^5	5.1	10.2	0	113 μ m	17 μ m
実施例	5-1	0.2×10^5	12.4	10.2	0	117 μ m	19 μ m
比較例	2-2	1.0×10^{-13}	5.1	10.2	82	0.7 μ m	1 μ m
実施例	5-2	1.0×10^{-13}	12.4	10.2	0	0.8 μ m	1 μ m
実施例	5-3	1.0×10^{-13}	12.4	10.2	0		1 μ m

[0091] サンプルNo. 2-1と5-1は大気雰囲気、すなわち酸素が十分に存在し、窒素過剰な雰囲気とならない環境における発熱コイルの組成の違いによる窒化の度合いを比較するものである。これによると、比較例のサンプルNo. 2-1であっても本発明の実施例のサンプルNo. 5-1であっても、発熱コイルの窒化度合いは0%と進行しておらず、両者の間に格別な差異はなく、いずれも優れた耐久性を有するものと判断できる。このときの制御コイルの酸化皮膜の厚み及びシース内周面の酸化皮膜の厚みは、サンプルNo. 2-1では113 μ m、17 μ mであり、サンプルNo. 5-1では117 μ m、19 μ mであった。

[0092] 一方、酸素が十分に存在せず、窒素過剰な雰囲気であるシースの内部を想定したサンプルNo. 2-2, 5-2, 5-3を比較すると、比較例であるサンプルNo. 2-2では発熱コイルの窒化度合いが82%と進行するものの、本発明の実施例であるサンプルNo. 5-2及び5-3については窒化度合いが0%と進行しておらず、優れた耐久性を有するものと判断できる。従って、発熱コイル9は、酸素分圧よりも窒素分圧が大きい内部雰囲気を持つシース内において優れた耐久性を実現するものであることが検証された。このときの制御コイルの酸化皮膜の厚みは、サンプルNo. 2-2では0.

7 μ m、サンプルNo. 5-2では0.8 μ mであり、シース内周面の酸化皮膜の厚みはいずれも1 μ mであり、すべてが5 μ m以下であった。

(評価実験4)

[0093] 主成分をFeとする発熱コイルのAl、Cr、及び、ZrやTi等の窒素ゲッター元素の各含有量と、先端側接合部位における平均Al濃度勾配、又は、後端側接合部位における平均Al濃度勾配とを種々変更したグロープラグのサンプルNo. 1~28を作製した。ここで、発熱コイルの先端側接合部位はアーク溶接又は抵抗溶接によって形成し、発熱コイルの後端側接合部位は各サンプルともに同一の溶接方法及び同一の溶接条件により形成することとした。また、発熱コイルが所定の抵抗値を有するように必要に応じて発熱コイルの細径化処理を行うこととした。各サンプルの発熱コイル中のAlやCr等の含有量、先端側接合部位における平均Al濃度勾配、及び、溶接方法・条件を表5に示す。さらに、特にAl及びCrの含有量に着目した際の、各サンプルにおける発熱コイルの組成比分布を図15の三角図に示す。ここで、図15の三角図の左斜辺はCrの含有量(重量%)を示し、右斜辺はAlの含有量(重量%)を示すものである。

[0094] 尚、表5中の「平均Al濃度勾配」について(参考)と記したのは、耐久性評価試験を行った各サンプルとは別に、各サンプルと同様の組成を有するとともに、同一の溶接方法及び溶接条件によって作製されたサンプル(すなわち、厳密には各サンプルとは異なるもの)について、勾配形成区間を分析して得られた平均Al濃度勾配を示しているためである。従って、表中の「平均Al濃度勾配」は、各サンプルの実際に有する「平均Al濃度勾配」とは厳密には等しいといえない可能性があるが、実際の値に非常に近い値を示すものである。

[0095] 平均Al濃度勾配の測定は次のように行った。まず、図13に示すように、シースの軸線及び発熱コイル先端の中心を通るようにサンプルを切断した後、切断面を観察し、先端側接合部位21の外形線G1と発熱コイルの外形線G2とを特定した(図13の左側部位が先端側接合部位21であり、右側部位が発熱コイル9である)。そして、両外形線G1、G2の境界点K1、K2(K2は図示せず)同士を結ぶ線分(境界点連結線分)R1の垂直二等分線S1に沿ってシース側(図の左側)に500 μ mの区間を勾配形

成区間N1とし、当該勾配形成区間に対して任意の間隔でEPMAを用い、Al濃度の変化が比較的大きい区間(詳細測定対象区間)を特定した(すなわち、Al濃度の変化量が比較的大きな区間についてあたりをつけた)。次いで、EPMAを用い、当該詳細測定対象区間に対してビーム径 $3\mu\text{m}$ のビーム(電圧値 20kV 、電流値 $2.5\times 10^{-8}\text{A}$)をビームスポットが重複しないように(詳細測定対象区間に対して $3\mu\text{m}$ 毎に)照射し、表4及び図14に示すように、詳細測定対象区間の始点D1から詳細測定対象区間の終点D35までの各点のAl濃度を測定した。さらに、5点間のAl濃度変化量を $15\mu\text{m}$ で除算することで、 $15\mu\text{m}$ の長さを有する複数の区間($D_n\sim D_{n+4}$)について $1\mu\text{m}$ 当たりのAl濃度変化量(すなわち、Al変化率)を算出した。尚、図14において、Al濃度を黒四角点でプロットし、Al変化率を黒三角点でプロットしている。そして、各区間のAl変化率のうち、その最大値をサンプルの平均Al濃度勾配とした。すなわち、当該サンプルの平均Al濃度勾配は、各Al変化率のうちの最大値である $0.259\text{重量}\%/\mu\text{m}$ であった。尚、当該サンプルにおいて、Al濃度の変化が隣接点と比較してほとんどなくなった部分(D28近傍;図14中の境界線)が、発熱コイル及び先端側接合部位の境界(図13中の境界線)であった。

[表4]

測定点	始点(D1)からの距離(μm)	Al(実測値)	Al濃度(重量%)	5点間Al変化率	
				区間	Al変化率(重量%/ μm)
D1	0	0.137	0.1507	D1~D5	-0.001
D2	3	0.138	0.1518	D2~D6	-0.002
D3	6	0.098	0.1078	D3~D7	0.002
D4	9	0.11	0.121	D4~D8	0.002
D5	12	0.126	0.1386	D5~D9	0.006
D6	15	0.105	0.1155	D6~D10	0.009
D7	18	0.127	0.1397	D7~D11	0.015
D8	21	0.133	0.1463	D8~D12	0.025
D9	24	0.203	0.2233	D9~D13	0.024
D10	27	0.229	0.2519	D10~D14	0.032
D11	30	0.327	0.3597	D11~D15	0.044
D12	33	0.471	0.5181	D12~D16	0.191
D13	36	0.533	0.5863	D13~D17	0.252
D14	39	0.669	0.7359	D14~D18	0.259
D15	42	0.925	1.0175	D15~D19	0.254
D16	45	3.074	3.3814	D16~D20	0.114
D17	48	3.965	4.3615	D17~D21	0.074
D18	51	4.2	4.62	D18~D22	0.091
D19	54	4.393	4.8323	D19~D23	0.126
D20	57	4.629	5.0919	D20~D24	0.133
D21	60	4.978	5.4758	D21~D25	0.150
D22	63	5.438	5.9818	D22~D26	0.115
D23	66	6.11	6.721	D23~D27	0.083
D24	69	6.439	7.0829	D24~D28	0.069
D25	72	7.027	7.7297	D25~D29	0.024
D26	75	7.01	7.711	D26~D30	0.031
D27	78	7.238	7.9618	D27~D31	0.015
D28	81	7.377	8.1147	D28~D32	0.002
D29	84	7.356	8.0916	D29~D33	0.005
D30	87	7.428	8.1708	D30~D34	0.003
D31	90	7.44	8.184	D31~D35	-0.002
D32	93	7.408	8.1488	—	—
D33	96	7.419	8.1609	—	—
D34	99	7.463	8.2093	—	—
D35	102	7.408	8.1488	—	—

[0096] 各サンプルについて耐久性評価試験を行った。耐久性評価試験では、11Vで6秒間通電した後、14Vで180秒間通電することを1サイクルとして、発熱コイルが断線するまでのサイクル数(断線サイクル数)を測定した。ここで、断線サイクル数が6000サイクル以上のサンプルについては、耐久性に優れるとして「B」の評価を下すこととし、断線サイクル数が7000サイクル以上のサンプルについては、耐久性に非常に優れるとして「A」の評価を下すこととした。一方で、断線サイクル数が6000サイクル未満のサンプルについては、耐久性が良好ではないとして「C」の評価を下すこととした。尚、Alが15重量%を超えて含有される場合、及び、窒素ゲッター元素の総含有量が5重量%を超えて含有される場合には、発熱コイルを所定径に細径化することが困難であったため、評価試験を行わなかった。試験結果を表5に示す。

[表5]

評価試験4								
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	添加元素 (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配 (参考)	断線 サイクル数	評価
1	6.0	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.07	5000	C
2	6.0	9.4		抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.14	5500	C
3	6.0	9.4		アーク溶接	70A 200ms→55A 150ms→30A 50ms	0.14	5500	C
4	7.2	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.09	5500	C
5	8.1	9.4		アーク溶接	110A 350ms→80A 80ms	0.03	5000	C
6	9.4	20.9		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	6000	B
7	9.4	16.7		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	7500	A
8	9.4	19.1		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	7000	A
9	8.6	19.7		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.14	7000	A
10	8.6	5.3		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.14	8000	A
11	8.1	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.13	8000	A
12	8.6	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.14	8000	A
13	8.6	13.2		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.13	9000	A
14	8.6	9.4		抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.23	10000	A
15	9.4	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	10000	A
16	9.4	14.6		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	11000	A
17	12.5	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.28	12000	A
18	12.5	9.4		アーク溶接	70A 200ms→55A 150ms→30A 50ms	0.34	13000	A
19	14.1	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.35	14000	A
20	14.9	9.4		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.36	14500	A
21	14.1	13.7		アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.35	15000	A
22	9.4	9.4	Hf 0.1	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	12000	A
23	9.4	9.4	Zr 0.1	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	12000	A
27	9.4	9.4	Ti 0.2	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	10500	A
25	9.4	9.4	Zr 0.1 Si 0.2	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	13000	A
26	9.4	9.4	Si 0.2	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	11000	A
27	9.4	9.4	Si 0.2 Mn 0.2	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	11000	A
28	9.4	9.4	Si 1.9 Mn 1.5 Zr 0.05	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17	12000	A

[0097] 表5に示すように、Alの含有量が8重量%以下のサンプルNo. 1～4は、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm以上であっても、断線サイクル数が6000サイクル未満となってしまう、耐久性が不十分となってしまうことがわかった。これは、先端側接合部位におけるAIN層の形成に伴ってAlが不足してしまったため、強固なAIN層が形成されるまでには至らなかったことに起因すると考えられる。また、Alの含有量が8重量%を超えていても、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm未満のサンプルNo. 5については、耐久性が良好ではなかった。これは、Alの移動(供給)速度が比較的遅いことから、先端側接合部位におけるAIN層の形成が不十分となってしまうことによると考えられる。

[0098] これに対して、Alの含有量が8重量%を超えて15重量%以下であり、かつ、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm以上のサンプルNo. 6～28については、断線サイクル数が6000サイクル以上となり、優れた耐久性を有することが認められた。これは、

Alが含有されることで発熱コイル表層にAIN等の被膜が形成されたこと、及び、発熱コイルにAlが8重量%を超えて15重量%以下含有されるとともに、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm以上とされたことで、Alが不足することなく、侵入してきた窒素と供給されてきたAlとでAINが次々と形成され、広範囲にわたる強固なAIN層が形成されたことにより、発熱コイル近傍の先端側接合部位から発熱コイル内部への窒素の侵入がより確実に抑制されたことに起因すると考えられる。尚、この場合において、Al含有量を15重量%を限度としてより大きくすること、或いは、平均Al濃度勾配をより大きくすることによって、耐久性のより一層の向上を図ることができるといえる。

[0099] さらに、Alの含有量が8重量%を超えて15重量%以下であり、かつ、Crの含有量が5重量%以上20重量%以下である、すなわち、図15中の太線で囲まれた領域内の組成比で形成され、さらに、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm以上のサンプルNo. 7~28については、非常に優れた耐久性を有することが明らかとなった。これは、Crが含有されたことで発熱コイルを比較的太くすることができたため、耐久性のより一層の向上を図ることができたことによると考えられる。また、この場合において、Cr含有量が15重量%以下のサンプルNo. 10~28については、断線サイクル数が8000サイクル以上となり、耐久性のより一層の向上が認められた。

[0100] 併せて、Hf、Zr、Ti、Si、Mn等の窒素ゲッター元素が0.001重量%以上5重量%以下含有されたサンプルNo. 22~28については、AlやCrの含有量及び平均Al濃度勾配が等しいサンプルNo. 15と比較して耐久性のより一層の向上が認められた。これは、当該元素によって、Crの窒化が抑制されたこと、及び、発熱コイルの金属組織に金属歪みを生じさせたことによって、Alがより速やかに移動することとなり、ひいてはAIN層がより一層確実に形成されたことに起因すると考えられる。

(評価試験5)

[0101] 評価試験4と同様に、発熱コイルのAlやCr等の含有量、及び、後端側接合部位における平均Al濃度勾配を種々変更したグロープラグのサンプルNo. 41~60を作製した。尚、この場合において、後端側接合部位は、アーク溶接又は抵抗溶接によって形成するとともに、先端側接合部位は、各サンプルともに同一の溶接方法及び同一の溶接条件によって形成することとした。各サンプルの発熱コイル中のAlやCrの含

有量、後端側接合部位における平均Al濃度勾配、及び、溶接方法・条件を表6に示す。平均Al濃度勾配は、基本的には上述した測定方法と同様の測定方法によって測定した。但し、シースの軸線及び発熱コイル後端の中心を通るようにして切断したサンプルの切断面における、発熱コイルの外形線及び後端側接合部位の外形線の境界点である後端側第1境界点と後端側第2境界点とを結ぶ後端側境界点連結線分の垂直二等分線たる後端側垂直二等分線に沿って、後端側境界点連結線分の中心点から発熱コイル側及び制御コイル側にそれぞれ500 μ mの長さを有する区間を、勾配形成区間とした。

[0102] 各サンプルにつき、評価試験4と同様に、耐久性評価試験を行った。試験結果を表6に示す。

[表6]

評価試験5								
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	添加元素 (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配 (参考)	断線 サイクル数	評価
41	7.2	9.4		アーク溶接	30A 100ms	0.09	4500	C
42	7.2	9.4		抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.45	5500	C
43	8.1	9.4		アーク溶接	50A 200ms	0.04	5500	C
44	9.4	20.5		アーク溶接	30A 100ms	0.18	6000	B
45	9.4	16.7		アーク溶接	30A 100ms	0.18	7500	A
46	9.4	18.8		アーク溶接	30A 100ms	0.18	7500	A
47	8.1	9.4		アーク溶接	30A 100ms	0.13	8000	A
48	9.4	9.4		アーク溶接	30A 100ms	0.18	8500	A
49	8.1	9.4		抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.56	9000	A
50	9.4	9.4		抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.63	10000	A
51	9.4	14.6		アーク溶接	30A 100ms	0.18	11000	A
52	12.5	9.4		アーク溶接	30A 100ms	0.25	13000	A
53	12.5	9.4		抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.67	13000	A
54	14.1	9.4		アーク溶接	30A 100ms	0.33	14000	A
55	14.1	9.4		抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.79	14000	A
56	9.4	9.4	Zr 0.1	アーク溶接	30A 100ms	0.18	10000	A
57	9.4	9.4	Ti 0.2	アーク溶接	30A 100ms	0.18	9000	A
58	9.4	9.4	Zr 0.1 Si 0.2	アーク溶接	30A 100ms	0.18	10500	A
59	9.4	9.4	Si 0.2	アーク溶接	30A 100ms	0.18	9500	A
60	9.4	9.4	Si 0.2 Mn 0.2	アーク溶接	30A 100ms	0.18	9500	A

[0103] 表6に示すように、Alの含有量が8重量%以下のサンプルNo. 41, 42、及び、平均Al濃度勾配が0.1重量%/μ m未満のサンプルNo. 43については、耐久性が不十分であることがわかった。それぞれ上述した理由と同様の理由によるものであると考えられる。

[0104] これに対して、Alを8重量%を超えて15重量%以下含有するとともに、平均Al濃度

勾配が0.1重量%/ μm 以上であるサンプルNo. 44~60については、耐久性に優れていることが明らかとなった。これは、後端側接合部位において広範囲にわたる強固なAIN層が形成されたため、後端側接合部位から発熱コイル内部への窒素の侵入がより確実に抑制されたこと等に起因すると考えられる。

[0105] また、Alを8重量%を超えて15重量%以下含有するとともに、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上であり、かつ、Crが5重量%以上20重量%以下含有されたサンプルNo. 45~60については、非常に優れた耐久性を有することが明らかとなった。これは、Crが添加されたことによって、発熱コイルを比較的太くできたことに起因すると考えられる。また、この場合において、Cr含有量が15重量%以下のサンプルNo. 47~60については、断線サイクル数が8000サイクル以上となり、耐久性のより一層の向上が認められた。ただし、Crが20重量%を越えてしまったサンプルNo. 44については、Alが同量でCrが20重量%以下であるサンプルNo. 45に比して僅かながら断線サイクル数が短くなるという結果であった。

[0106] また、HfやZr等の窒素ゲッター元素が0.001重量%以上5重量%以下含有されたサンプルNo. 56~60については、AlやCrの含有量及び平均Al濃度勾配が等しいサンプルNo. 48と比較して耐久性がより一層向上することが認められた。

[0107] 以上より、発熱コイルにAlが8重量%を超えて15重量%以下含有されるとともに、接合領域における平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間が設けられることで、発熱コイル内部の窒化を効果的に抑制でき、ひいては耐久性の向上を十分に図ることができるといえる。さらに、Crが5重量%以上20重量%以下含有されることで、断線サイクル数が7000サイクル以上となり、非常に優れた耐久性を実現することができるといえる。また、この場合において、Cr含有量が15重量%以下とされることで、耐久性をより効果的に向上させることができるといえる。加えて、HfやZr等の窒素ゲッター元素が0.001重量%以上5重量%以下含有されることで、耐久性のより一層の向上を図ることができるといえる。

(評価試験6)

[0108] 発熱コイルの接合部位における溶接方法及び溶接条件と平均Al濃度勾配との関係を下記の通り検証した。

(試験6-1)

[0109] 溶接方法(アーク溶接或いは抵抗溶接)及び溶接条件(電流値及び放電時間)を種々変更して発熱コイルとシースを接合することによりサンプルNo. 1~18を作製した。ここで、発熱コイルは、Feを主成分とするとともに、Crを9.4重量%含有し、さらに、Alを8重量%を超えて15重量%以下と比較的多く含有して構成されるものを用いた。また、シースはFe-25Cr-20Ni(SUS 310s)若しくはNi-23Cr-14.4Fe-1.4Al[Inconel 601(登録商標)]によって構成されるものを使用した。尚、アーク溶接では、90Aで300msの間アークを飛ばした後、40Aで50msの間アークを飛ばすことで溶接することとした。また、抵抗溶接では、1.7kAの電流を15msの間通電することで溶接することとした。抵抗溶接を行う際には、発熱コイル先端部をSUS 310s製の円柱状のチップ部材に抵抗溶接した後、当該発熱コイルの溶接されたチップ部材とシースとをアーク溶接により接合することとした。

[0110] 各サンプルについて、発熱コイルとシースとの接合領域における平均Al濃度勾配を測定した。平均Al濃度勾配を測定するに際しては、EPMAを用い、ビーム径3 μ mのビームを勾配形成区間に対して3 μ mごとに照射し、各部位のAl濃度を測定した。そして、15 μ mの長さを有する複数の区間について平均Al濃度勾配をそれぞれ算出し、それらの中の最大値を各サンプルの平均Al濃度勾配とした。

[0111] 溶接方法をアーク溶接或いは抵抗溶接とした場合の平均Al濃度勾配を表7に示す。

[表7]

評価試験6-1					
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配
1	8.1	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.13
2	8.6	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.14
3	9.4	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17
4	12.5	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.28
5	14.1	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.34
6	14.9	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.36
7	8.1	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.21
8	8.6	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.23
9	9.4	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.26
10	12.5	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.26
11	14.1	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.41
12	14.9	9.4	抵抗溶接	1.7kA 15ms	0.44

[0112] 表7に示すように、アーク溶接によって溶接されたサンプルNo. 1~6、及び、抵抗溶接によって溶接されたサンプルNo. 7~12ともに平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を形成することができたが、抵抗溶接によって溶接されたサンプルNo. 7~12は、アーク溶接によって溶接されたサンプルNo. 1~6と比較して平均Al濃度勾配をより大きくできることがわかった。これは、アーク溶接によって形成された先端側接合部位の溶融量と比較して、抵抗溶接によって形成された先端側接合部位の溶融量が少なくなったため、より急峻なAl濃度勾配が形成されたためであると考えられる。

[0113] アーク溶接において溶接条件(電流値及び放電時間)を種々変更した場合の平均Al濃度勾配を表8に示す。

[表8]

評価試験6-1					
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配
1	8.1	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.13
2	8.6	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.14
3	9.4	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.17
4	12.5	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.28
5	14.1	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.34
6	14.9	9.4	アーク溶接	90A 300ms→40A 50ms	0.36
13	8.1	9.4	アーク溶接	110A 350ms→80A 80ms	0.03
14	8.6	9.4	アーク溶接	110A 350ms→80A 80ms	0.04
15	9.4	9.4	アーク溶接	110A 350ms→80A 80ms	0.06
16	8.6	9.4	アーク溶接	70A 200ms→55A 150ms→30A 50ms	0.20
17	9.4	9.4	アーク溶接	70A 200ms→55A 150ms→30A 50ms	0.21
18	12.5	9.4	アーク溶接	70A 200ms→55A 150ms→30A 50ms	0.34

[0114] 表8に示すように、110Aで350msの間アークを飛ばした後、80Aで80msの間アークを飛ばして溶接されたサンプルNo. 13, 14, 15は、90Aで300msの間アークを飛ばした後、40Aで50msの間アークを飛ばして溶接されたサンプルNo. 1, 2, 3と発熱コイル等の組成が同一であるにも関わらず、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 未満となってしまうことがわかった。これは、先端側接合部位の溶融量が多くなり過ぎた結果、Al濃度勾配がより緩やかなものとなってしまったことによると考えられる。

[0115] 一方、70Aで200msの間アークを飛ばした後、55Aで150msの間アークを飛ばし、次いで、30Aで50msの間アークを飛ばして溶接されたサンプルNo. 16, 17, 18

については、平均Al濃度勾配をより一層大きくすることができた。これは、比較的弱いアークを3回飛ばして溶接することで溶融量をより少なくすることができたことに起因すると考えられる。

(試験6-2)

[0116] 溶接方法(アーク溶接或いは抵抗溶接)及び溶接条件(電流値及び放電時間)を種々変更して発熱コイルと制御コイルを接合することによりサンプルNo. 1~9を作製した。ここで、発熱コイルは上記同様のものを用いた。制御コイルはコバルト(Co)を主成分とするとともに、Ni及びFeを含有して構成されるものを用いた。また、アーク溶接では、30Aで100msの間アークを飛ばして溶接することとし、一方で、抵抗溶接では、1.5kAで10ms間通電することで溶接することとした。

[0117] 各サンプルについて、発熱コイルと制御コイルとの接合領域における平均Al濃度勾配を上記同様に測定した。

[0118] 溶接方法をアーク溶接或いは抵抗溶接とした場合の平均Al濃度勾配を表9に示す。

[表9]

評価試験6-2					
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配
1	8.1	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.13
2	9.4	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.18
3	12.5	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.31
4	14.1	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.36
5	8.1	9.4	抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.56
6	9.4	9.4	抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.63
7	12.5	9.4	抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.67
8	14.1	9.4	抵抗溶接	1.5kA 10ms	0.79

[0119] 表9に示すように、アーク溶接によって溶接されたサンプルNo. 1, 2, 3, 4、及び、抵抗溶接によって溶接されたサンプルNo. 5, 6, 7, 8ともに平均Al濃度勾配が0.1重量%/μm以上の区間を形成することができたが、抵抗溶接によって溶接されたサンプルNo. 5, 6, 7, 8は、アーク溶接によって溶接されたサンプルNo. 1, 2, 3, 4と比較して平均Al濃度勾配をより大きくできることがわかった。これは、アーク溶接によって形成された後端側接合部位の溶融量と比較して、抵抗溶接によって形成された後端側接合部位の溶融量が比較的少なくなったためであると考えられる。

[0120] アーク溶接において溶接条件(電流値、放電時間)を種々変更した場合の平均Al濃度勾配を表10に示す。

[表10]

評価試験6-2					
No.	Al (wt%)	Cr (wt%)	溶接方法	溶接条件	平均Al濃度勾配
1	8.1	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.13
2	9.4	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.18
3	12.5	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.31
4	14.1	9.4	アーク溶接	30A 100ms	0.36
9	8.1	9.4	アーク溶接	50A 200ms	0.04

[0121] 表10に示すように、50Aで200msの間アークを飛ばして溶接されたサンプルNo. 9は、30Aで100msの間アークを飛ばして溶接されたサンプルNo. 1と発熱コイル等の材質が同一であるにも関わらず、平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 未満となってしまうことがわかった。これは、後端側接合部位の溶融量が多くなり過ぎた結果、Al濃度勾配がより緩やかなものとなってしまったことによると考えられる。

[0122] 以上より、発熱コイルの接合領域に平均Al濃度勾配が0.1重量%/ μm 以上の区間を設けることは、発熱コイル中のAl含有量を単に多くするだけで実現できるとは限らず、溶接方法及び条件を適宜変更することが必要であると言える。

(評価試験7)

[0123] 発熱コイルのAl含有量 y と、Cr、及び、SiやTi等の窒素ゲッター元素の各含有量と、対象コイル領域TKの面積をその周長で除算した値である x とを種々変更したグロープラグのサンプルNo. 1~30を作製した。これらのサンプルは、それぞれスウェーピングの程度や絶縁粉末の充填密度を適宜変更するなどして比較できるように作製した。各サンプルのCr、Al等の含有量及び除算値 x を表11に示す。

[0124] 尚、各サンプルにおける対象コイル領域TKの周長及び面積は次のようにして測定した。すなわち、まず、前述の図6同様に、各サンプルのシース7を樹脂ピースP1内に埋設し、シース7の長手方向に沿って切断した。より詳しくは、シース7内の発熱コイルの中心軸を含むべく、シース7の中心軸C2に沿ってシース7(発熱コイル)を切断し、切断面を撮像した。そして、対象コイル領域TKの周長を求めるにあたっては、前記撮像データをコンピュータで分析することで、対象コイル領域TKについて輪郭をトレースし、当該輪郭のピクセル数を測定した。その後、当該ピクセル数と、予め算

出した1ピクセル当たりの実際の長さとを乗算することで対象コイル領域TKの周長を算出した。また、対象コイル領域TKの面積を求めるにあたっては、前記撮像データをコンピュータで二階調化することで、対象コイル領域TKを抽出し、対象コイル領域TKの占めるピクセル数を測定した。そして、当該測定されたピクセル数と、予め算出した1ピクセル当たりの実際の面積とを乗算することで対象コイル領域TKの面積を算出した。

- [0125] 各サンプルの発熱コイルのAl含有量は、EPMAを用い、発熱コイルの所定部位に対して、ビーム(電圧値20kV、電流値 2.5×10^{-8} A)を照射することによって計測した。加えて、各サンプルの添加元素の含有量は、ICP分析によって測定した。
- [0126] 各サンプルについて耐久性評価試験及び昇温特性評価試験を行った。各試験の概要は次の通りである。
- [0127] 耐久性評価試験では、各サンプルについて、11Vで5秒間通電した後、14Vで100秒間通電し、その後180秒間空冷することを1サイクルとして、発熱コイルが断線するまでのサイクル数(断線サイクル数)を測定した。ここで、断線サイクル数が7500サイクル以上のサンプルについては、耐久性に優れるとして「B」の評価を下すこととし、断線サイクル数が8000サイクル以上のサンプルについては、耐久性に非常に優れるとして「A」の評価を下すこととした。一方で、断線サイクル数が7500サイクル未満のサンプルについては、耐久性が良好ではないとして「C」の評価を下すこととした。
- [0128] 昇温特性評価試験は、まず、シースヒータの先端から軸線方向に沿って後端側に5mmまでの測定対象部分における最も高い温度となる位置(最高温度位置)を予め特定した。そして、当該最高温度位置に熱電対(Pt/Pt-Rh)を取付け、シースヒータに連続通電し、当該最高温度位置における温度と通電時間との関係を求め、800°Cに到達するまでの通電時間を算出した。ここで、800°Cに到達するまでの通電時間が7秒以下のサンプルについては、優れた昇温性能を有するとして「A」の評価を下すこととし、一方で、800°Cに到達するまでの通電時間が7秒を超えるサンプルについては、昇温性能がやや不十分であるとして「B」の評価を下すこととした。
- [0129] 耐久性評価試験及び昇温特性評価試験の結果を表11に示す。但し、Alが15重量%を超えて含有される場合、及び、窒素ゲッター元素の総含有量が5重量%を超

えて含有される場合には、発熱コイルの加工が困難であったため、評価試験を行わなかった。また、いずれのサンプルについてもシースの先端側から4番目の発熱コイルの断面を対象コイル領域TKとし、当該対象コイル領域TKについての値xを上記の算出法により算出した。

[表11]

評価試験7							
No.	x[面積/外周]	y[Al含有量] (wt%)	Cr含有量 (wt%)	添加元素 (wt%)	断線サイクル数	耐久性 評価	昇温特性 評価
1	40	10.2	10.7		6000	C	A
2	40	14.7	10.7		7000	C	A
3	69	7.3	10.7		6500	C	A
4	153	7.3	10.7		7000	C	A
5	48	8.5	10.7		7500	B	A
6	48	11.2	10.7		9000	A	A
7	48	14.7	10.7		10000	A	A
8	69	8.5	10.7		8000	A	A
9	69	10.2	10.7		9000	A	A
10	69	13.1	10.7		10000	A	A
11	69	14.7	10.7		12000	A	A
12	79	10.2	10.7		10500	A	A
13	106	10.2	10.7		12000	A	A
14	135	10.2	10.7		13000	A	A
15	135	13.1	10.7		13500	A	A
16	135	14.7	10.7		15000	A	A
17	153	10.2	10.7		13500	A	A
18	153	13.1	10.7		17000	A	A
19	135	10.2	10.7	Zr 0.1	14000	A	A
20	135	10.2	10.7	Ti 0.2	14000	A	A
21	135	10.2	10.7	Zr 0.1 Ti 0.2	14500	A	A
22	135	13.1	10.7	Si 0.5	15000	A	A
23	135	14.7	10.7	Si 0.5	17000	A	A
24	69	14.7	0		14500	A	B
25	79	10.2	3.9		12000	A	B
26	79	10.2	21.0		9000	A	A
27	79	10.2	5.6		12000	A	A
28	79	10.2	14.7		11000	A	A
29	79	10.2	16.2		10000	A	A
30	79	10.2	19.5		10000	A	A

[0130] 表11に示すように、「 $x < 45$ 」であるサンプルNo. 1, 2や「 $y < 8$ 」であるサンプルNo. 3, 4については、断線サイクル数が7500サイクル未満となっており、耐久性が良好ではないことがわかった。これは、発熱コイルの過度の細径化や周長の増大、又は、Al含有量の不足等によって、発熱コイル表層におけるAl皮膜の生成・剥離のサ

イクルに伴い、比較的短期間の使用で連続的なAl皮膜を形成できないほどにAl量が減少してしまったことに起因すると考えられる。

[0131] これに対して、上記xが「 $45 \leq x \leq 160$ 」の範囲内であり、かつ、Al含有量yが「 $8 < y \leq 15$ 」のサンプルNo. 5～30(図24の太線で囲まれた領域内のサンプル)については、断線サイクル数が7500サイクル以上となり、優れた耐久性を実現できることが明らかとなった。

[0132] また、特に「 $y \geq (-7/5)x + 78$ 」の式を満たすように構成されたサンプルNo. 6～30(図24の散点模様を付した領域内のサンプル)においては、断線サイクル数が8000サイクル以上となり、非常に優れた耐久性を有することがわかった。これは、発熱コイルの周長の増大や細径化等により種々変化する上記xの値に対応した、より適切な量のAlが含有されたことによると考えられる。

[0133] 併せて、Si、Ti等の窒素ゲッター元素が0.001重量%以上5重量%以下含有されたサンプルNo. 19～23については、窒素ゲッター元素が含有されず、かつ、上記x及びAlやCrの含有量が等しいサンプルNo. 14～16と比較して耐久性のより一層の向上が認められた。これは、当該窒素ゲッター元素によって、Crの窒化が抑制されたこと、及び、発熱コイルの金属組織に金属歪みを生じさせたことによって、Alがより速やかに移動することとなり、ひいてはAl皮膜がより一層確実に形成されたことに起因すると考えられる。

[0134] 特に、窒素ゲッター元素が含有されるとともに、「 $y \leq (-1/20)x + 20$ 」の式を満たすように構成されたサンプルNo. 19～22は、断線サイクル数が14000サイクル以上となり、上記xの値が等しく、Alが比較的多く含有されたサンプルNo. 16と比較して、遜色ない耐久性を有するものであることがわかった。すなわち、窒素ゲッター元素を含有するとともに、「 $y \leq (-1/20)x + 20$ 」の式を満たすように構成することで、優れた耐久性を実現しつつ、Al含有量の抑制を図ることができ、ひいては加工性の向上を図ることができるといえる。

[0135] 加えて、Crの含有量が5重量%未満のサンプルNo. 24, 25については、優れた耐久性を有するものの、昇温性能がやや不十分であることがわかった。また、Crの含有量が20重量%を超えるサンプルNo. 26については、優れた耐久性を有するもの

の、Al含有量及び上記xの値が同様である一方で、Cr含有量が5重量%以上20重量%以下のサンプルNo. 12, 27~30と比較して、耐久性が若干低下してしまうことが認められた。従って、十分な昇温性能を実現しつつ、非常に優れた耐久性を維持するためには、Crの含有量を5重量%以上20重量%以下とすることがより望ましいといえる。

[0136] さらに、サンプルNo. 9及びサンプルNo. 12について詳細に比較すると次のような事実が明らかとなった。すなわち、この2つのサンプルは、いずれも組成は同様であるが、シースに対するスウェーピング加工の方法を異ならせることにより、コイル形状に僅かな差異をもたせたものである。ここで、最先端に位置するコイル領域K1から、後端側に8番目のコイル領域K8までの8のコイル領域K1~K8について、それぞれ値xを測定・算出した結果を、サンプルNo. 9については表12に示し、サンプルNo. 12については表13に示す。

[表12]

評価試験7: サンプルNo. 9		5/8(=63%) の領域において、 $45 \leq x \leq 160$ を満たす。
コイル領域	x[面積/外周]	
K1	40	
K2	42	
K3	44	
K4	69	
K5	65	
K6	65	
K7	71	
K8	69	

[表13]

評価試験7: サンプルNo. 12		6/8(=75%) の領域において、 $45 \leq x \leq 160$ を満たす。
コイル領域	x[面積/外周]	
K1	43	
K2	43	
K3	62	
K4	79	
K5	82	
K6	82	
K7	83	
K8	78	

[0137] 表12及び表13に示すように、サンプルNo. 9については、8箇所のコイル領域のうち、5箇所の領域(すなわち約63%の領域)においてしか、値xが「 $45 \leq x \leq 160$ 」を満たしていなかったのに対し、サンプルNo. 12については、8箇所のコイル領域のうち、6箇所の領域(すなわち75%の領域)において値xが上記式を満たしていた。両サンプルともに良好な耐久性を有していたものの、この70%を挟んだ差異が断線に至るサイクル数として、1500サイクルの差異を生じさせたといえる。

[0138] 以上より、窒素が侵入しやすい断面形状を有する発熱コイルであっても、x、yの値を適宜調整することにより、耐久性の向上を図ることができると言える。

(評価試験8)

[0139] 発熱コイルの組成比、シースの組成比、及び、先端側接合部位21の表層領域31(図25参照;先端側接合部位21の表層領域31とは、先端側接合部位21のうち発熱コイル9側の内側領域から $5 \mu\text{m}$ 以内の領域を表す)のうち、Al含有量が3.5重量%以上となっている部位の発熱コイル先端外周からの平均長さ(「表層Al長さ」という)を種々変更したグロープラグのサンプルNo. 1~13を作製した。尚、発熱コイルを構成する合金としては、Fe-22Cr-5.3Al[カンタル(登録商標)]、Fe-26Cr-7.5Al[パイロマックス(登録商標)]、或いは、カンタルに窒素ゲッター元素としてのZrやTiを含有した合金を用いた。また、シースを構成する合金としては、Fe-25Cr-20Ni(SUS 310)、Ni-23Cr-14.4Fe-1.4Al[Inconel 601(登録商標)]、Ni-18.7Co-14.5Cr-5Mo-4Al-3Ti(Udimet700)、或いは、Ni-15Cr-14Co-5Al-4Ti[Nimonic 115(登録商標)]を用いた。加えて、サンプルNo. 1~4, 7, 8, 11, 12については、発熱コイル及びシースを直接接合して先端側接合部位を形成し、サンプルNo. 5, 6, 9, 19, 13については、発熱コイル及びシースを、Feを主成分とし、Alを2重量%、3重量%、或いは10重量%含有するチップ部材を介して接合して先端側接合部位を形成した。さらに、サンプルNo. 4においては、発熱コイル先端2mmに厚さ $100 \mu\text{m}$ のAlメッキを施した上で、サンプルNo. 7においては、発熱コイル先端2mmに厚さ $200 \mu\text{m}$ のAlメッキを施した上で、発熱コイル及びシースを接合して先端側接合部位を形成した。表層Al長さの計測に際しては、表面より $3 \mu\text{m}$ 内側の箇所を、スポット径 $3 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 間隔でAl濃度を測定し、当該Al濃度が3.5

重量%以上を満たす領域の長さを計測することとした。また、Al濃度については、EPMAのWDSにより定量分析にて、電圧20kV、電流 2.5×10^{-8} Aの条件下で算出することとした。

[0140] 各サンプルについて耐久性評価試験を行った。耐久性評価試験では、14Vで300秒間通電した後、100秒間冷却することを1サイクルとして、発熱コイルが断線するまでのサイクル数(断線サイクル数)を測定した。で、断線サイクル数が7000サイクル以上のサンプルについては、耐久性に優れるとして「B」の評価を下すこととし、断線サイクル数が8000サイクル以上のサンプルについては、耐久性に非常に優れるとして「A」の評価を下すこととした。一方で、断線サイクル数が7000サイクル未満のサンプルについては、耐久性が良好ではないとして「C」の評価を下すこととした。試験結果を表14に示す。

[表14]

評価試験8												
No.	ソース	ソース Al含有量 (wt%)	発熱コイル	発熱コイル Al含有量 (wt%)	Ti含有量 (wt%)	Zr含有量 (wt%)	チップ部材 組成比	Alメッキ厚さ (μm)	表層Al長さ (μm)	断線 サイクル数	評価	
1	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	—	—	0	6000	C	
2	SUS310	0	パイロマックス	7.5	—	—	—	—	0	6500	C	
3	Inconel601	1.4	パイロマックス	7.5	—	—	—	—	0	6500	C	
4	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	—	100	70	6500	C	
5	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	Fe-2Al	—	80	6500	C	
6	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	Fe-3Al	—	130	7500	B	
7	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	—	200	150	8000	A	
8	Udimate700	4	カンタル	5.3	—	—	—	—	先端側接合 領域全て	11000	A	
9	SUS310	0	カンタル+0.2Ti	5.3	0.2	—	Fe-3Al	—	120	8500	A	
10	SUS310	0	カンタル+0.1Zr	5.3	—	0.1	Fe-3Al	—	120	10000	A	
11	Nimonic115	5	パイロマックス	7.5	—	—	—	—	先端側接合 領域全て	12000	A	
12	Udimate700	4	パイロマックス	7.5	—	—	—	—	先端側接合 領域全て	12000	A	
13	SUS310	0	カンタル	5.3	—	—	Fe-10Al	—	500	11000	A	

[0141] 表14に示すように、発熱コイルのAl含有量が5重量%以上であっても、表層Al長さが100 μm 未満のサンプルNo. 1~5は、断線サイクル数が7000サイクル未満となっており、耐久性があまり良好とはいえないことが明らかとなった。これは、発熱コイル表層にAl系被膜が形成され、当該発熱コイル表層からの窒素の侵入を抑制できたとしても、発熱コイル先端近傍の先端側接合部位において十分なAl系被膜が形成されず、その結果、窒素の侵入を十分に防止することができなかったことに起因すると考えられる。

[0142] 一方で、発熱コイルのAl含有量が5重量%を超え、表層Al長さが100 μ m以上のサンプルNo. 6～13については、断線サイクル数が7000サイクル以上となり、優れた耐久性を発揮できることがわかった。これは、発熱コイル表層に加え、発熱コイル近傍の先端側接合部位(図25における発熱コイル9の先端外周GSから先端側接合部位21の内側表面に沿って少なくとも100 μ mの範囲)においてもAl系被膜が形成されたため、窒素の侵入を効果的に抑制できたことに起因すると考えられる。

[0143] 特に、シースにAlが3.5重量%以上含有されたサンプルNo. 8, 11, 12は、先端側接合部位の全域においてAl含有量が3.5重量%以上となり、極めて優れた耐久性を実現することができた。また、Alを10重量%含有するチップ部材を介して接合して先端側接合部位を形成したサンプルNo. 13については、表層Al長さが500 μ mと長いものとなり、優れた耐久性を実現することができた。

[0144] また、発熱コイルにTiやZrが含有されたサンプルNo. 9, 10については、断線サイクル数が8000サイクル以上となり、TiやZrの有無を除いて、発熱コイルの組成比等が略等しいサンプルNo. 6と比較して、耐久性の一層の向上が認められた。これは、次の理由によるものと考えられる。すなわち、ZrやTiが含有された発熱コイルとシースとが熔融接合されたことで、先端側接合部位の表層領域のうち、少なくとも発熱コイルの先端外周から先端側接合部位の内側表面に沿って少なくとも100 μ mの範囲内にTiやZrを含有する領域が存在することとなる。その結果、当該TiやZrが窒素ゲッター元素として機能し、Crの窒化を抑制できたこと、及び、発熱コイル先端近傍の先端側接合部位において連続的なAl系被膜を形成することができたため、窒素の侵入をより一層効果的に防止できたことによると考えられる。

(評価試験9)

[0145] 制御コイルの組成比、発熱コイルの組成比、及び、後端側接合部位のAl含有量を種々変更したグロープラグのサンプルNo. 21～24を作製した。尚、制御コイルとしては、Y-Ni合金[Niをベースとし、Y(イットリウム)を微量に分散させた合金]、又は、Y-Ni-3Al合金を用いることとした。一方、発熱コイルとしては、Fe-22Cr-5.3Al(カンタル)を用い、サンプルNo. 24においては、カンタルにZrを含有することとした。また、サンプルNo. 21, 22, 24においては、発熱コイル及び制御コイルを直接

接合して後端側接合部位を形成し、サンプルNo. 23については、発熱コイル及び制御コイルを、Feを主成分とし、Alを10重量%含有するチップ部材を介して接合することで後端側接合部位を形成した。

[0146] 各サンプルについて、評価試験8と同様の耐久性評価試験を行った。試験結果を表15に示す。

[表15]

評価試験9								
No.	制御コイル	制御コイルAl含有量 (wt%)	発熱コイル	発熱コイルAl含有量 (wt%)	チップ組成比	後端側接合領域Al含有量 (wt%)	断線サイクル数	評価
21	y-Ni	0	カンタル	5.3	—	1.3	6000	C
22	y-Ni-2Al	2	カンタル	5.3	—	3.6	7000	B
23	y-Ni	0	カンタル	5.3	Fe-10Al	6.2	9000	A
24	y-Ni-2Al	2	カンタル+0.2Zr	5.3	—	3.6	8500	A

[0147] 表15に示すように、発熱コイルのAl含有量が5重量%以上であっても、後端側接合部位におけるAl含有量が3.5重量%未満のサンプルNo. 21については、断線サイクル数が7000サイクル未満となり、耐久性が不十分であることがわかった。これは、後端側接合部位におけるAl系被膜の形成が不十分であったため、当該後端側接合部位から発熱コイル内部に窒素が侵入してしまったことに起因すると考えられる。

[0148] 一方、発熱コイルのAl含有量が5重量%以上であって、後端側接合部位におけるAl含有量が3.5重量%以上のサンプルNo. 22, 23, 24については、断線サイクル数が7000サイクル以上となり、優れた耐久性能を実現できることが明らかとなった。これは、発熱コイル表層に加え、後端側接合部位の表層においてもAl系被膜が形成されたことにより、発熱コイル内部への窒素の侵入が効果的に抑制できたことによると考えられる。

[0149] また、発熱コイルにZrが含有されたサンプルNo. 24については、断線サイクル数が8000サイクル以上となり、窒素ゲッター元素の有無を除いて、発熱コイルや制御コイルの組成比等が略等しいサンプルNo. 22と比較して、耐久性をより一層向上できることがわかった。これは、Zrが含有された発熱コイルと制御コイルとが熔融接合されたことで、後端側接合部位にZrを含有する領域が存在することとなり、当該Zrが窒素

ゲッター元素として機能し、Crの窒化を抑制できたこと、及び、後端側接合部位において連続的なAl系被膜が形成されたため、窒素の侵入をより一層効果的に防止できたことによると考えられる。

[0150] また、サンプルNo. 21, 22, 24では、発熱コイルと制御コイルとは、両者を構成する金属が相互に溶融されて混じり合うことで形成された後端側接合部位によって接合している。後端側接合部位を形成するに際して、十分なAlを含有するチップ部材を発熱コイル及び制御コイル間に介した上で形成したサンプルNo. 23は、窒素の侵入をより一層効果的に防止することが可能であり、4つのサンプル中で最も優れた断線サイクル数であった。

[0151] 尚、上記評価試験はそれぞれの評価試験内で比較を行うものであり、異なる評価試験でのサンプルの結果のみを単純比較して優劣を判定することは必ずしも有効ではない。これは、それぞれの評価試験の試験条件および判定基準がそれぞれで異なるためである。

[0152] 本発明を具体的な実施例に基づいて説明してきたが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形・変更を含むものである。

[0153] 上記実施形態においては、制御コイル10を備えたいわゆる自己制御型のグローブプラグ1を例示しているが、これに限定されないことはいうまでもない。

[0154] 上記実施形態では、シースヒータ3を具備するグローブプラグ1を具体例として説明しているが、ディーゼルエンジン用のグローブプラグ1以外の各種分野において液体や気体を加熱するための加熱手段としてシースヒータ3を利用してもよい。

請求の範囲

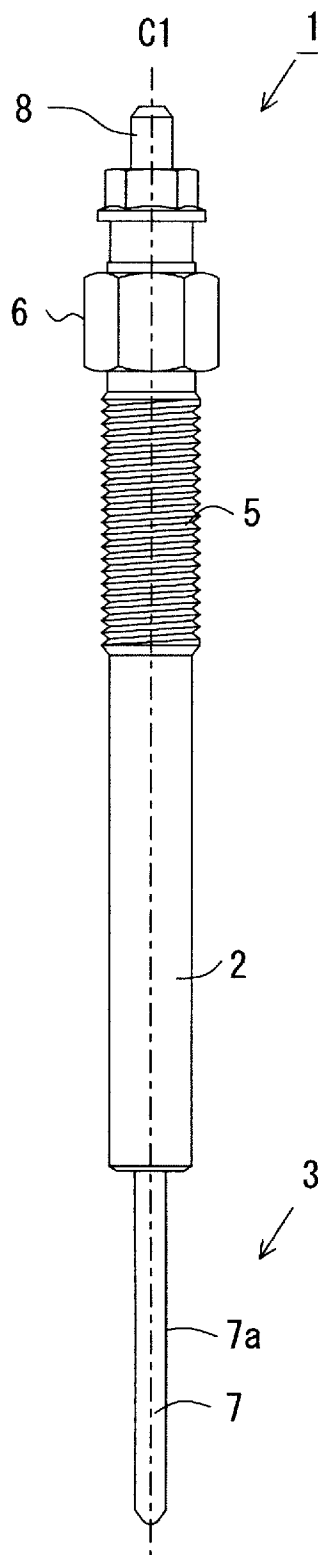
- [1] 軸線方向に延び、ニッケル又は鉄を主成分としてなる先端側が閉塞した筒状の金属製のシースと、当該シース内に前記軸線方向に沿って配置され、先端が前記シースに電氣的に接続された発熱コイルと、先端が前記発熱コイルと電氣的に接続するとともに前記シース内に位置し、後端が当該シースの後端側へ突出するリード部材と、前記シース内の前記発熱コイルの周囲に充填される絶縁粉末と、前記シースの後端部を封止する封止部材と、を備え、当該封止部材によって封止された前記シースの内部雰囲気分圧が酸素分圧よりも窒素分圧が大きい内部雰囲気であり、前記発熱コイルは、鉄を主成分とし、クロムを5重量%以上20重量%以下、アルミニウムを8重量%を超えて15重量%以下含有してなることを特徴とするシースヒータ。
- [2] 前記発熱コイルは、クロム含有量に対するアルミニウム含有量の比率 N_{Al}/N_{Cr} について、 $0.65 \leq N_{Al}/N_{Cr} \leq 1.4$ を満たすことを特徴とする請求項1に記載のシースヒータ。
- [3] 前記発熱コイルは、1000°Cにおけるクロムの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有し、その含有量を0.001重量%以上5重量%以下とすることを特徴とする請求項1に記載のシースヒータ。
- [4] 前記シースヒータは、前記発熱コイルに電氣的に接続される制御コイルを備えてなり、前記シースヒータへ通電を行い、前記制御コイルの位置する部位の前記シースの表面温度を900°Cとして20時間保持したときに、当該制御コイルの外表面に形成される酸化皮膜または当該シースの内周面に形成される酸化皮膜のうち、いずれか一方の酸化皮膜が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載のシースヒータ。
- [5] 前記発熱コイルは隣接する他部材と互いの金属成分を相互に溶融して混じり合うことにより形成された接合領域を有し、前記接合領域中の、前記発熱コイルと前記他部材との接合境界における中心及び前記軸線を含む面を断面としてみたときに、前記発熱コイルと前記他部材とを仮想的に分断する直線(分断直線)に対して垂直で、前記分断直線から前記接合境界における中心を通る直線上の、前記分断直線から500 μ mの範囲内で、前記他部材側から前記発熱コイル側へ向けて長さ15 μ mの区

- 間の平均アルミニウム濃度勾配が 0.1 重量%/ μm 以上の部位を有することを特徴とする請求項1に記載のシースヒータ。
- [6] 前記発熱コイルの中心軸を含む断面における前記発熱コイルの外形線で囲まれた複数のコイル領域の1つである対象コイル領域について、当該対象コイル領域の面積を当該対象コイル領域の周長で除算した値を x としたとき、 $45 \leq x \leq 160$ を満たす前記コイル領域を有することを特徴とする請求項1乃至5に記載のシースヒータ。
- [7] 前記発熱コイルのアルミニウム含有量を y (重量%)としたとき、 $y \geq (-7/5)x + 78$ を満たすことを特徴とする請求項6に記載のシースヒータ。
- [8] 前記発熱コイルは、マンガン、ケイ素、ホウ素、バナジウム、タンタル、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、及び、セリウム等の希土類元素を少なくとも1種類含有するとともに、これらの総含有量が 0.001 重量%以上 5 重量%以下であり、前記発熱コイルのアルミニウム含有量を y (重量%)としたときに $y \leq (-1/20)x + 20$ を満たすことを特徴とする請求項6に記載のシースヒータ。
- [9] 前記シースの先端及び前記発熱コイルの先端が接合された部位であって、前記シースを構成する金属成分及び前記発熱コイルを構成する金属成分が相互に熔融されて混じり合うことによって形成された先端側接合部位のうち、内側表面から $5\mu\text{m}$ 以内の表層領域であって、少なくとも前記発熱コイルの先端外周から前記先端側接合部位の内側表面に沿って $100\mu\text{m}$ の範囲内におけるアルミニウムの含有量を 3.5 重量%以上としたことを特徴とする請求項1乃至5に記載のシースヒータ。
- [10] 前記シースにおけるアルミニウム含有量を 3.5 重量%以上としたことを特徴とする請求項9に記載のシースヒータ。
- [11] 前記表層領域のうち、少なくとも前記発熱コイルの先端外周から前記先端側接合部位の内側表面に沿って $100\mu\text{m}$ の範囲内には、 1000°C におけるクロムの窒化物生成自由エネルギーよりも 1000°C における窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していることを特徴とする請求項9に記載のシースヒータ。
- [12] 前記発熱コイルは、後端が制御コイルと接合され、前記発熱コイルを構成する金属成分及び前記制御コイルを構成する金属成分が相互に熔融されて混じり合うことによ

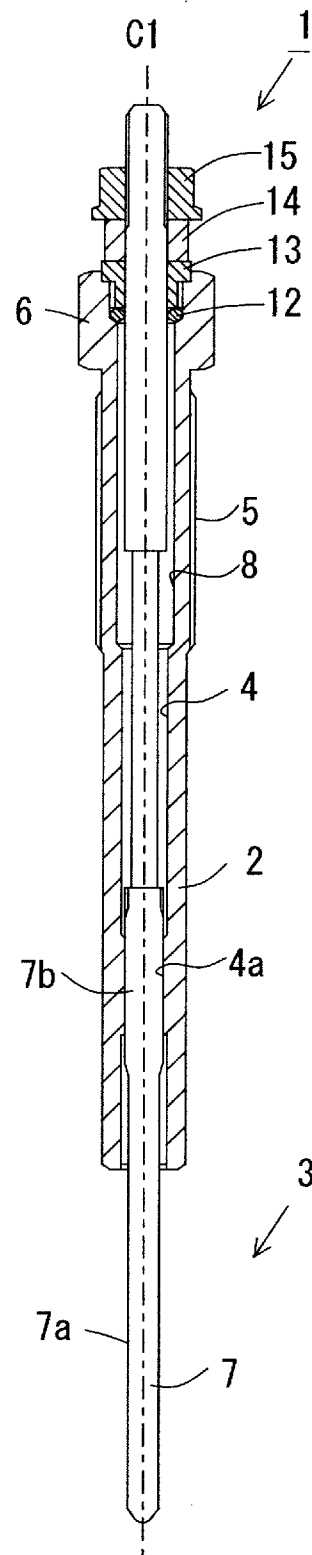
って形成された後端側接合部位を有し、当該後端側接合部位におけるアルミニウム含有量を3.5重量%以上としたことを特徴とする請求項1乃至5に記載のシースヒータ。

- [13] 前記後端側接合部位には、1000°Cにおけるクロムの窒化物生成自由エネルギーよりも1000°Cにおける窒化物生成自由エネルギーが少ない元素を少なくとも1種類含有する領域が存在していることを特徴とする請求項12に記載のシースヒータ。
- [14] 前記発熱コイルはクロムを含有するとともに、ジルコニウムを0.005重量%以上2重量%以下、或いは、チタンを0.005重量%以上5重量%以下含有することを特徴とする請求項9に記載のシースヒータ。
- [15] 請求項1に記載のシースヒータを具備することを特徴とするグロープラグ。

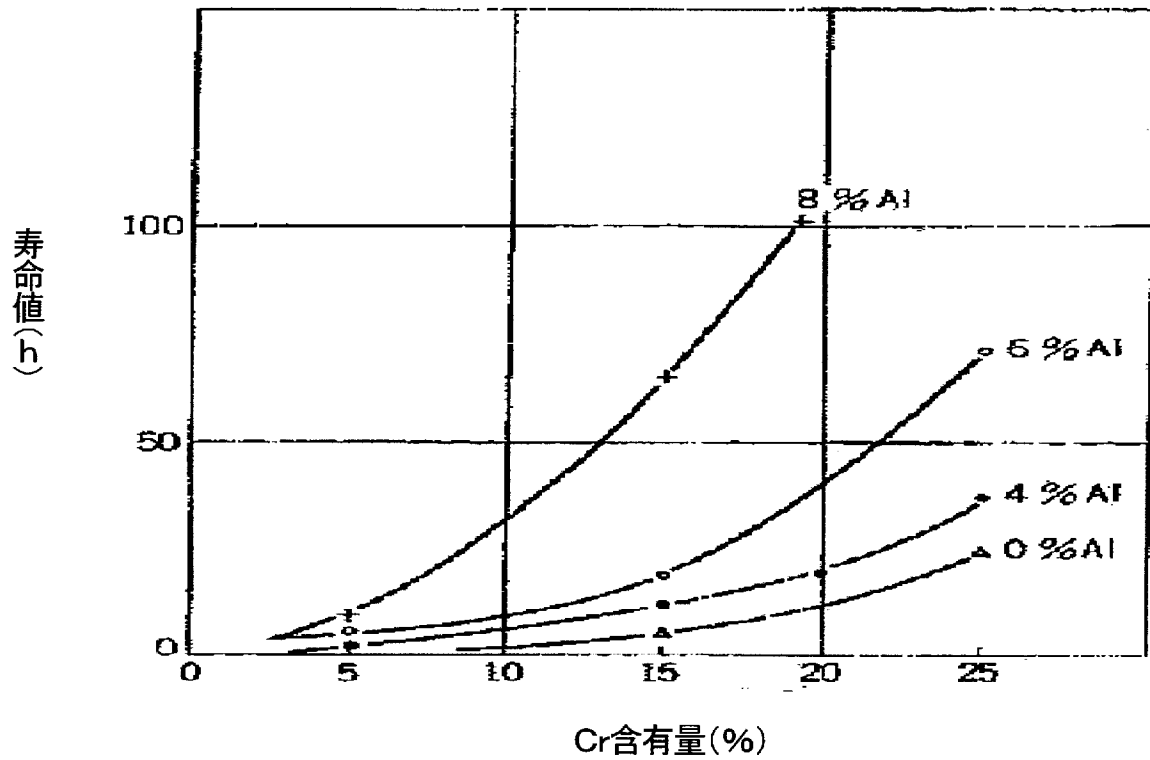
[図1]



[図2]

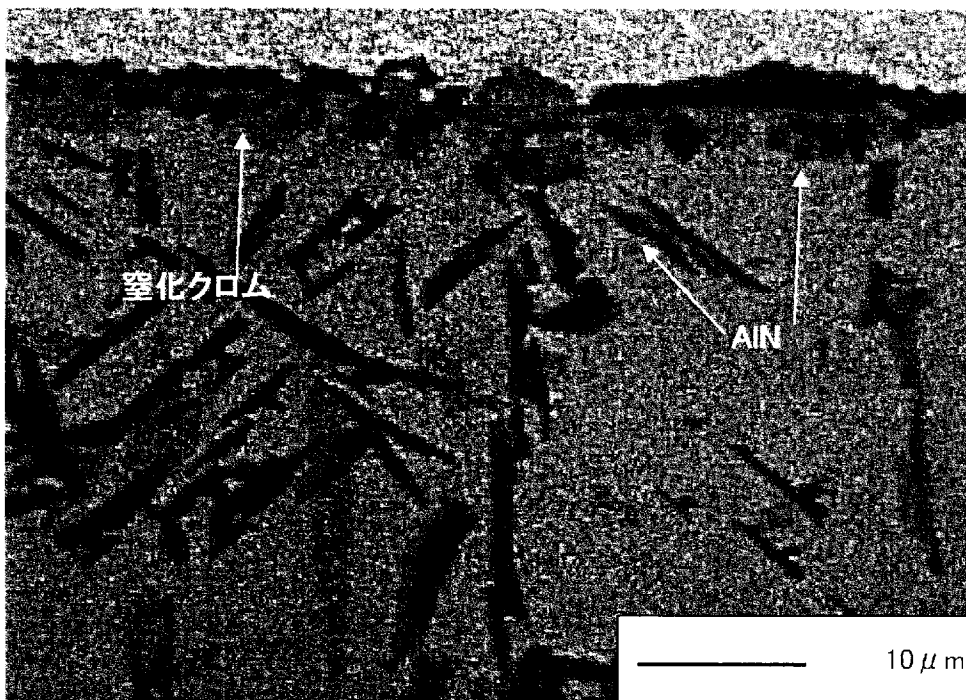


[図3]

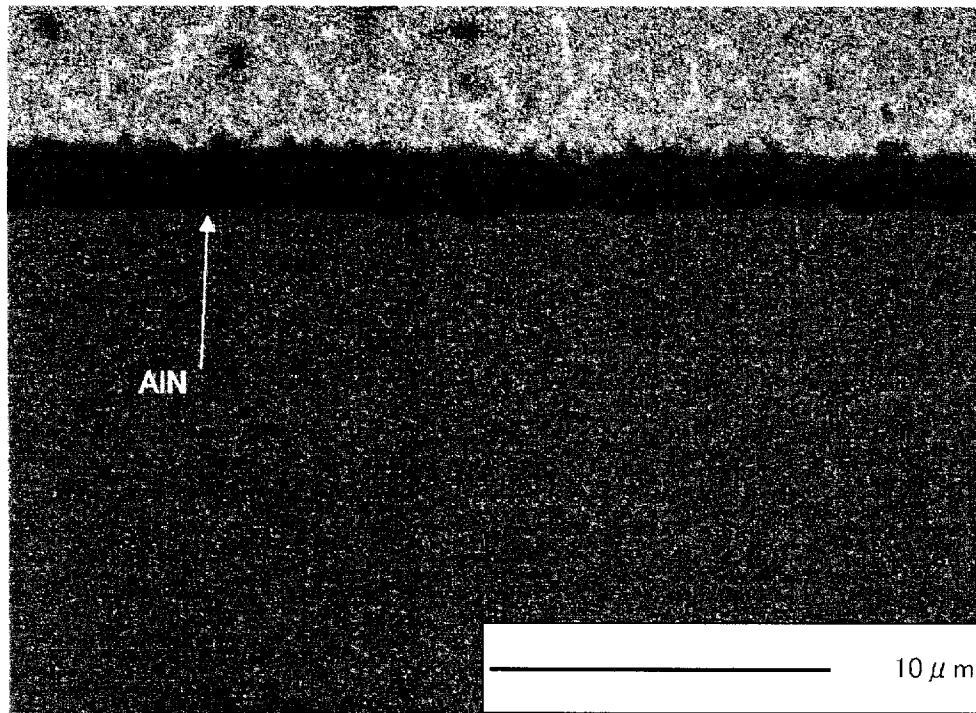


Fe-Cr-Al系発熱体におけるAl, Crの寿命特性に与える影響(大気中)
田中, 作間電気試験所報26号

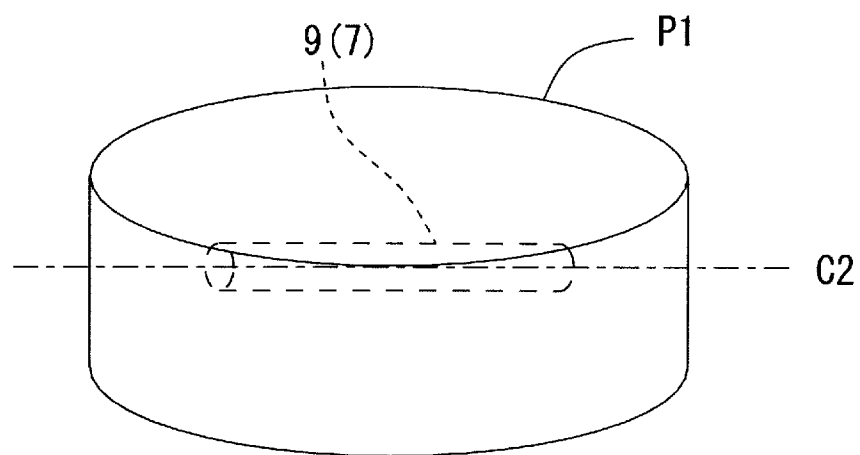
[図4]



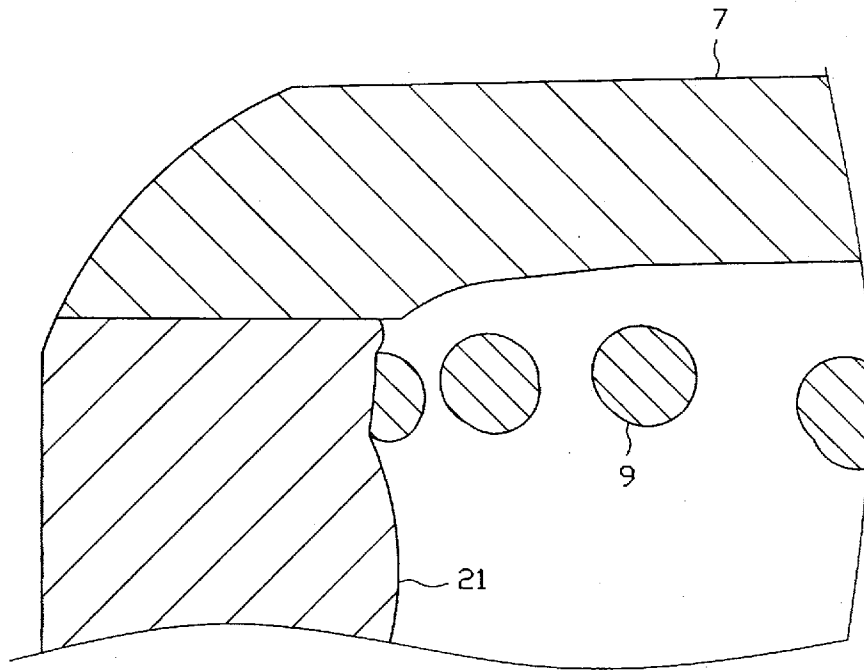
[図5]



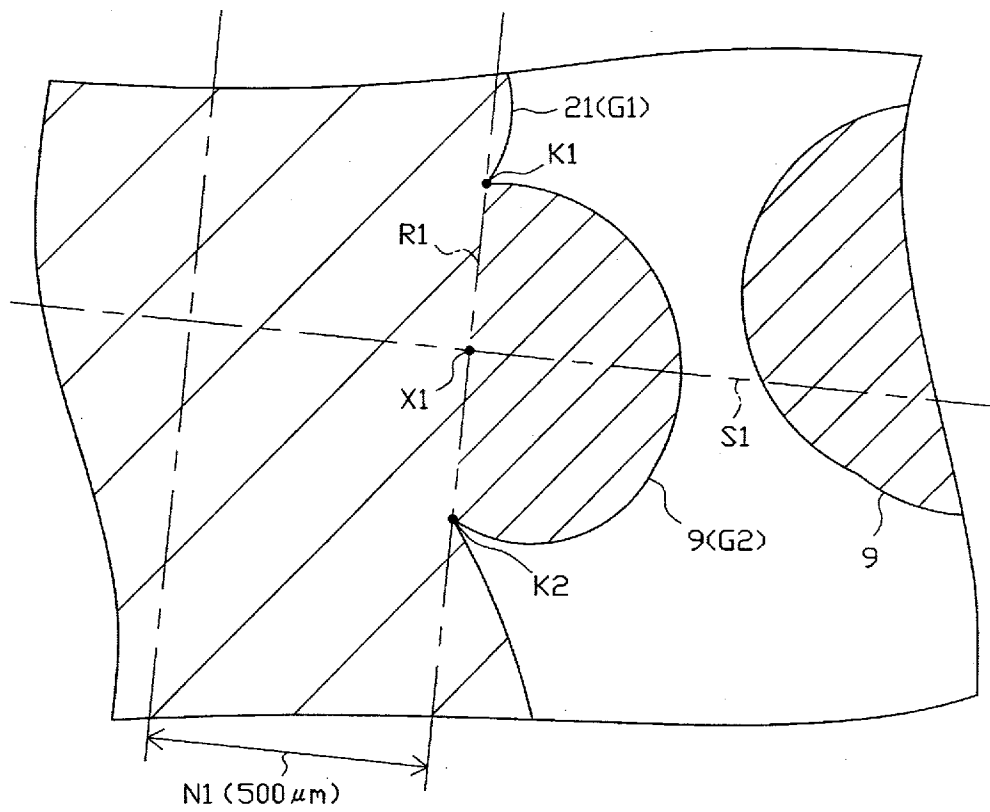
[図6]



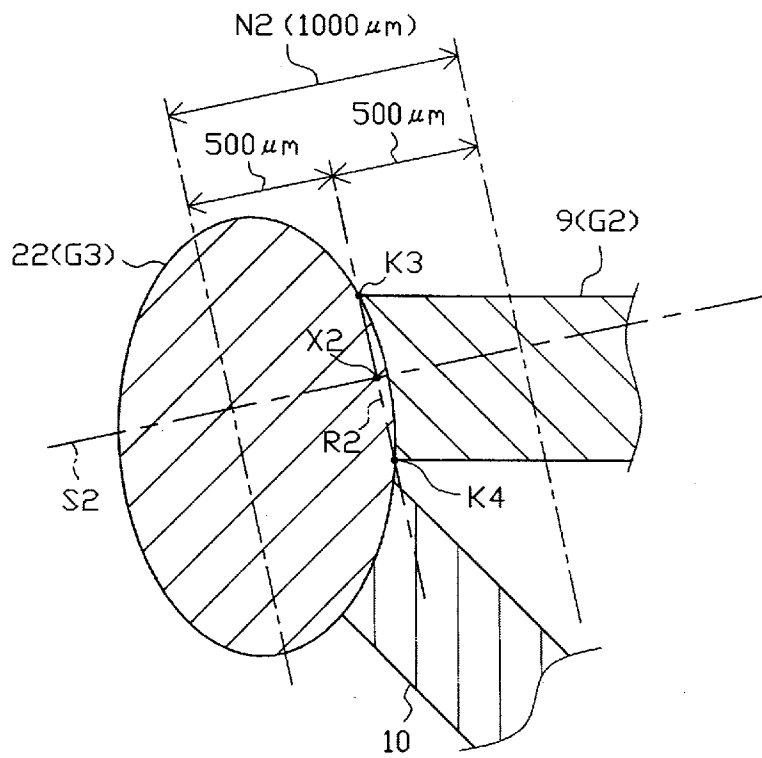
[図7]



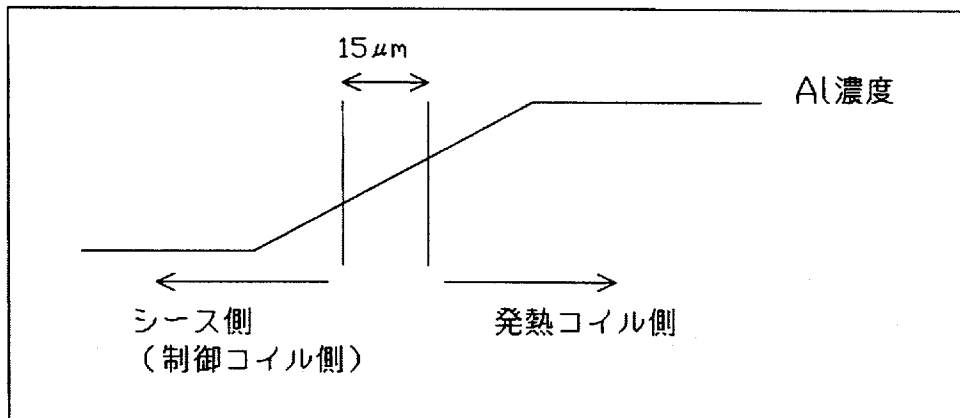
[図8]



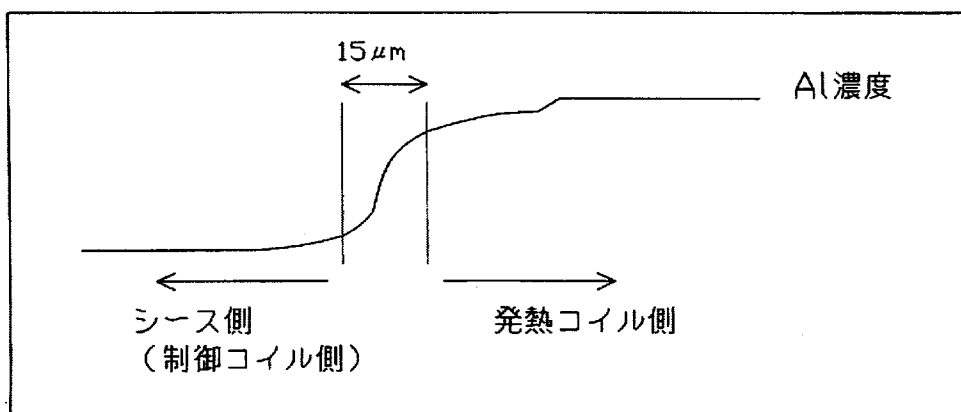
[図9]



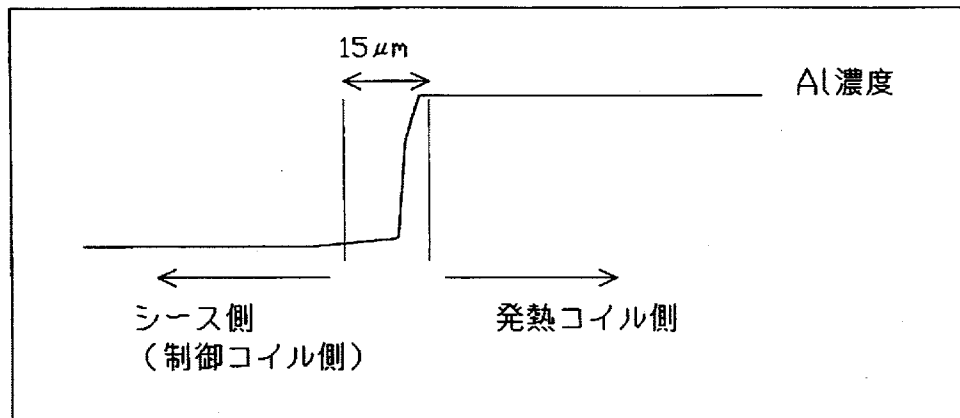
[図10]



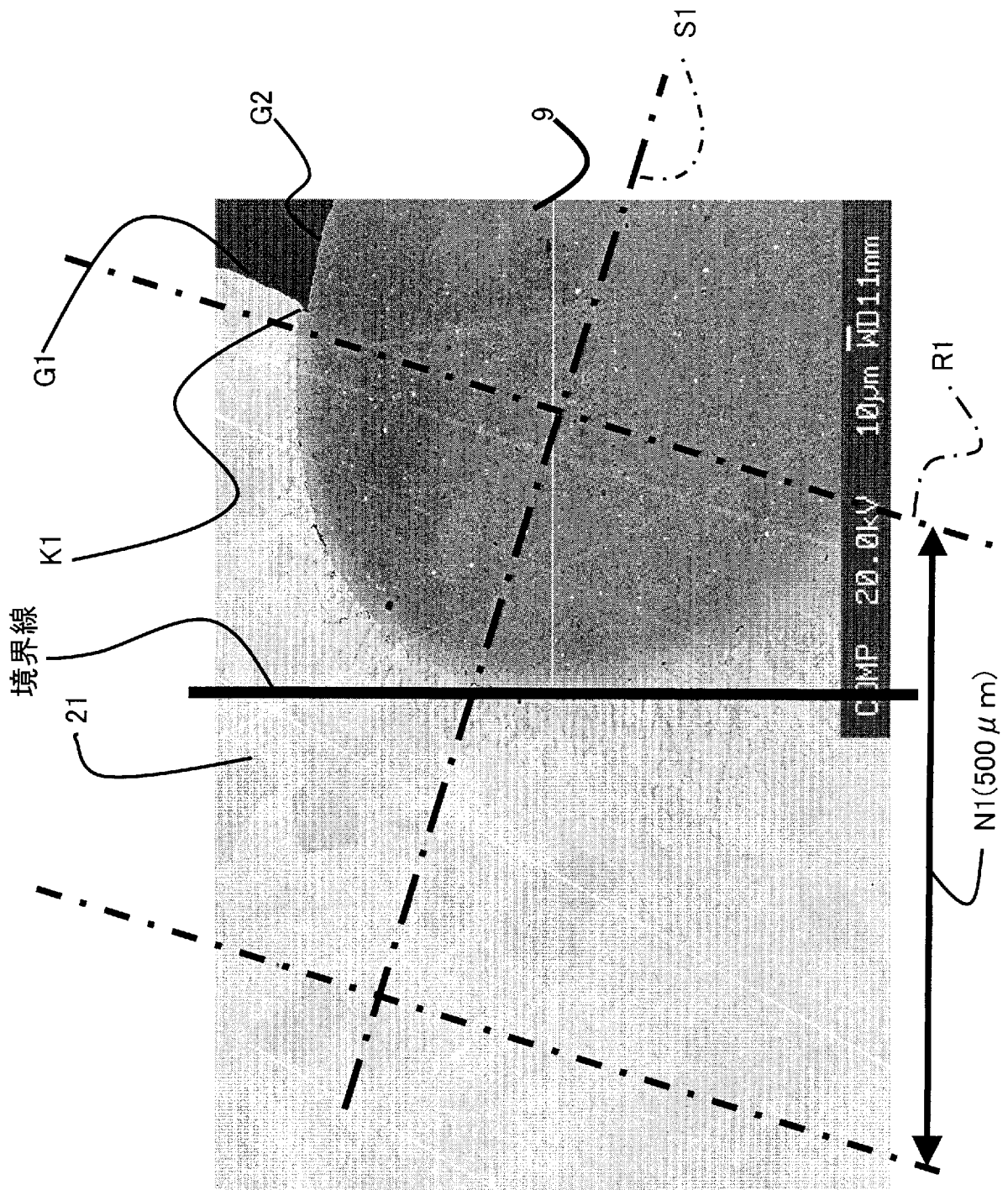
[図11]



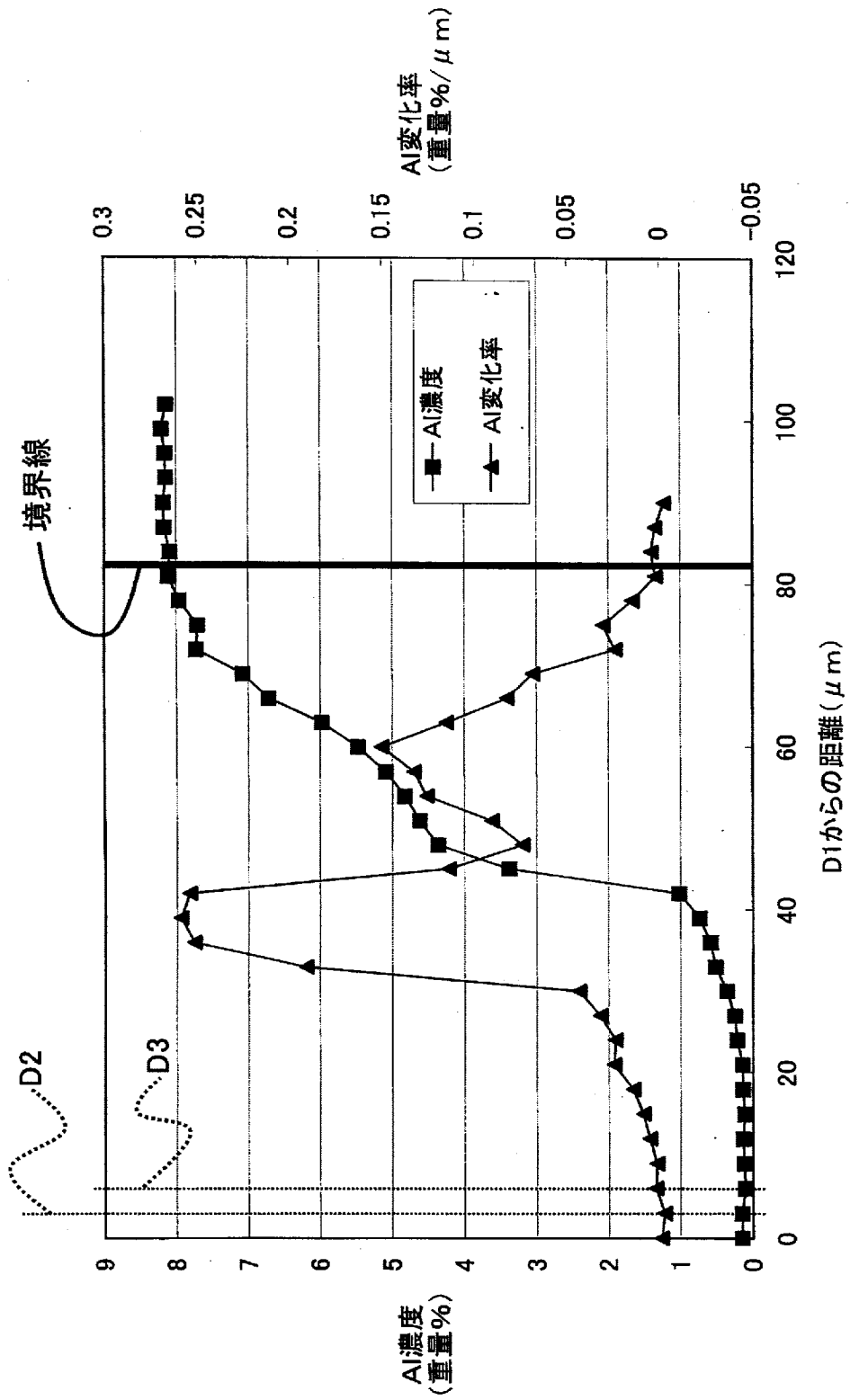
[図12]



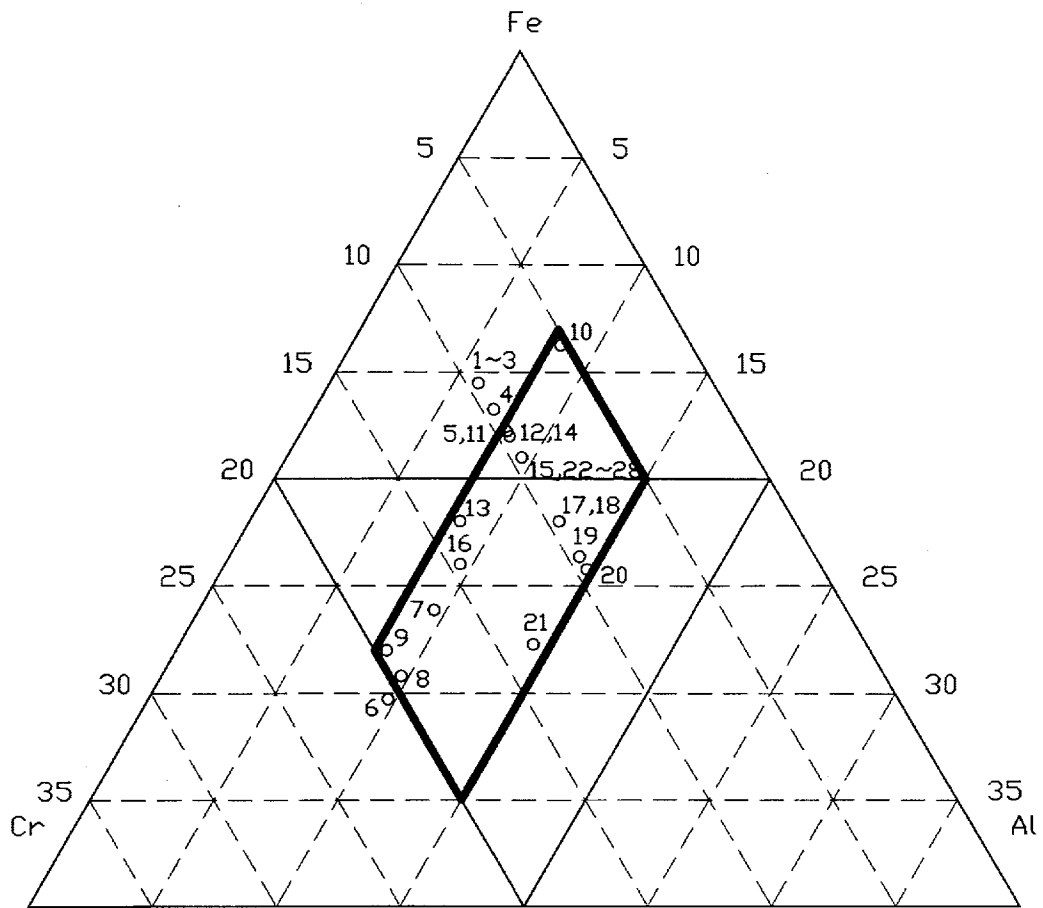
[図13]



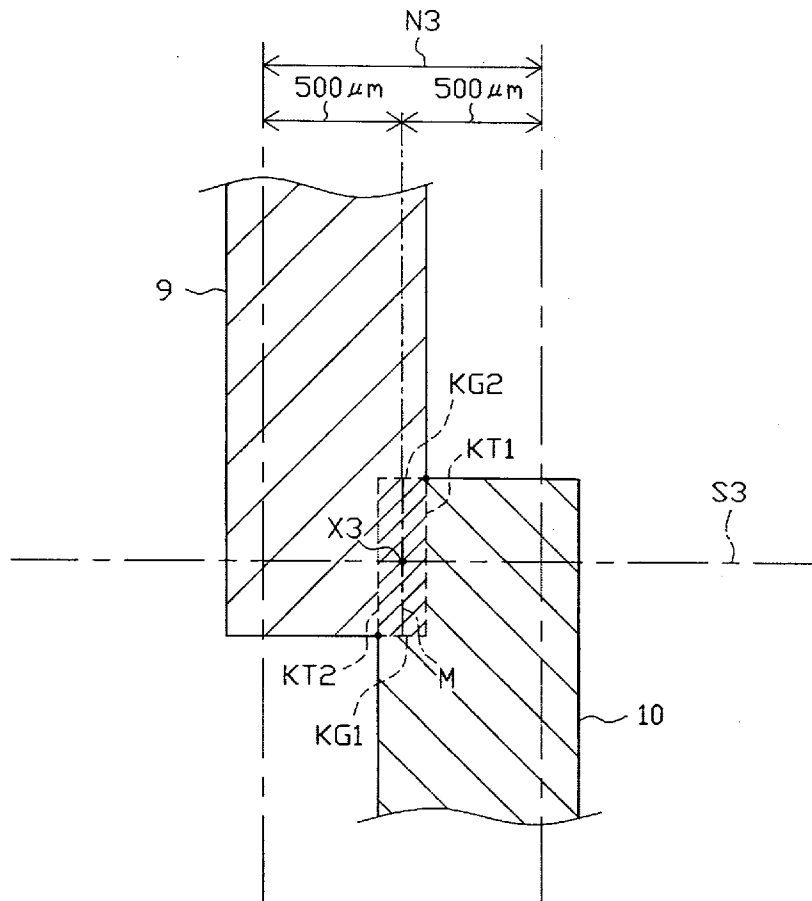
[図14]



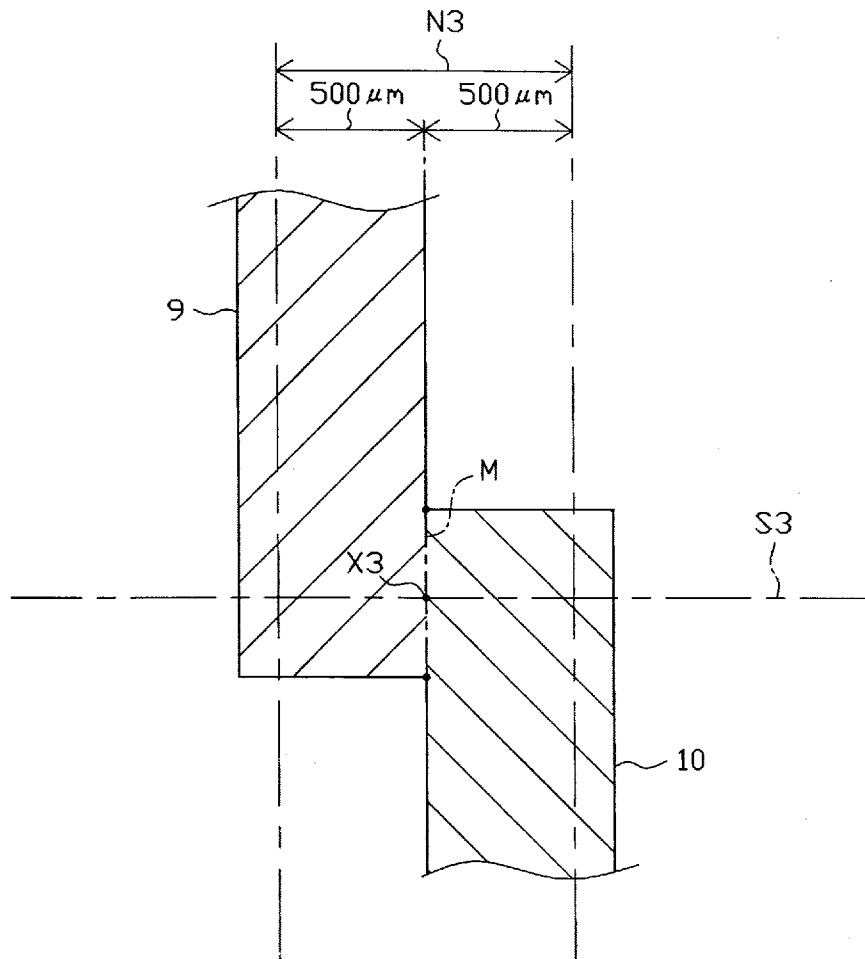
[図15]



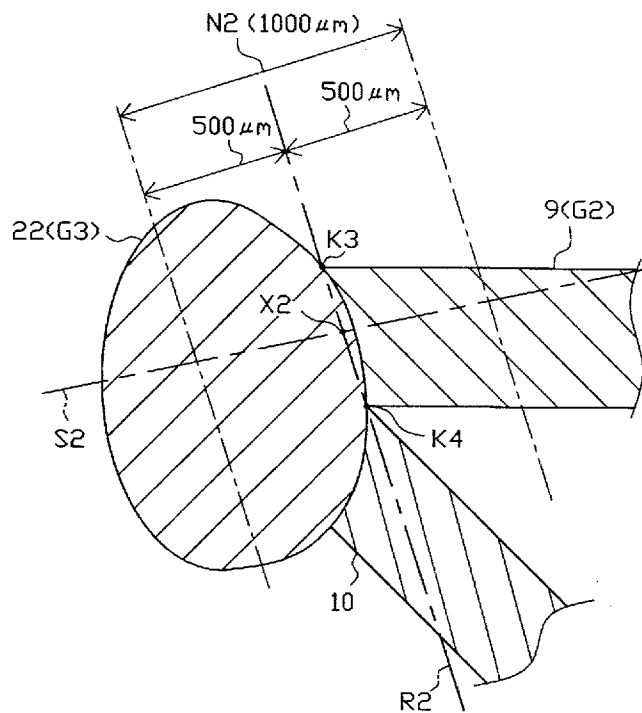
[図16]



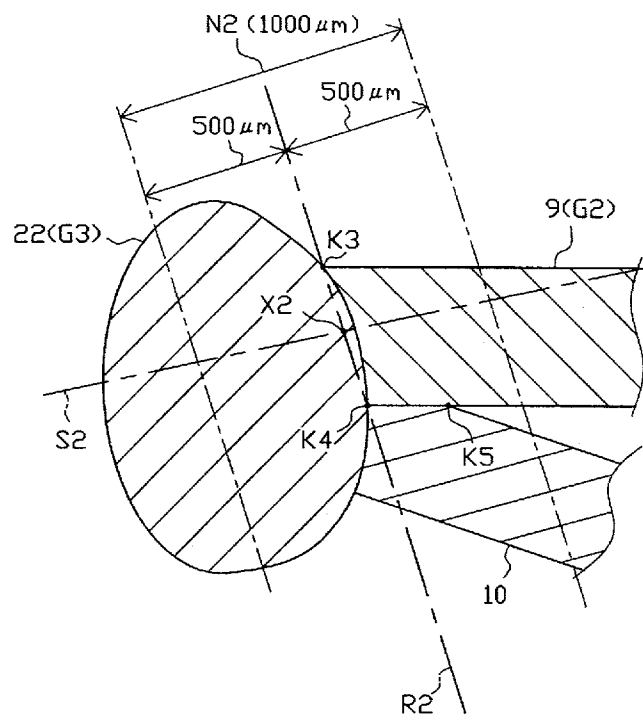
[図17]



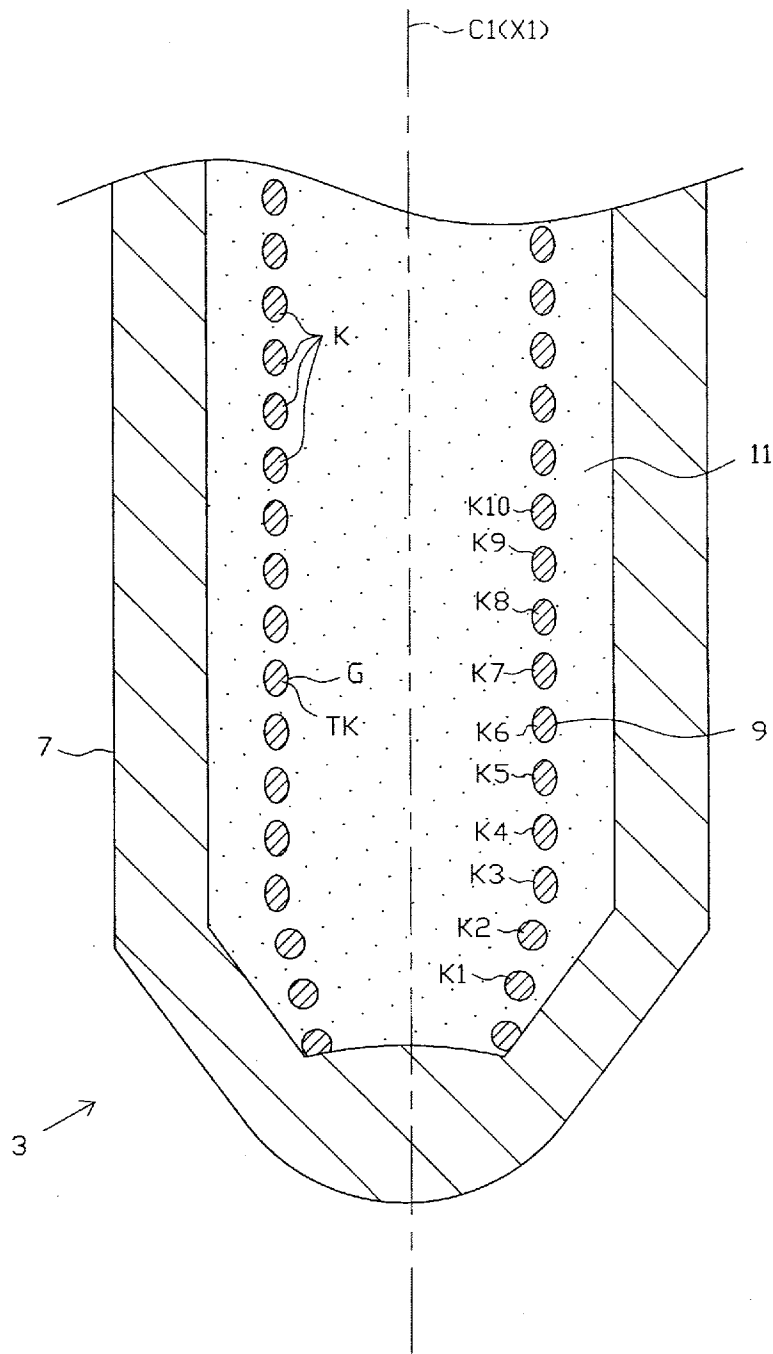
[図18]



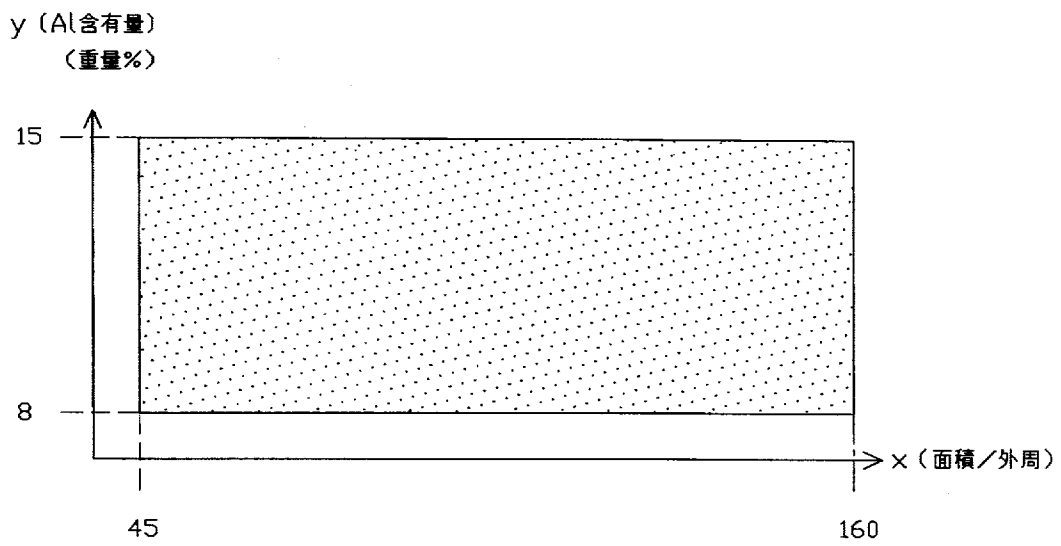
[図19]



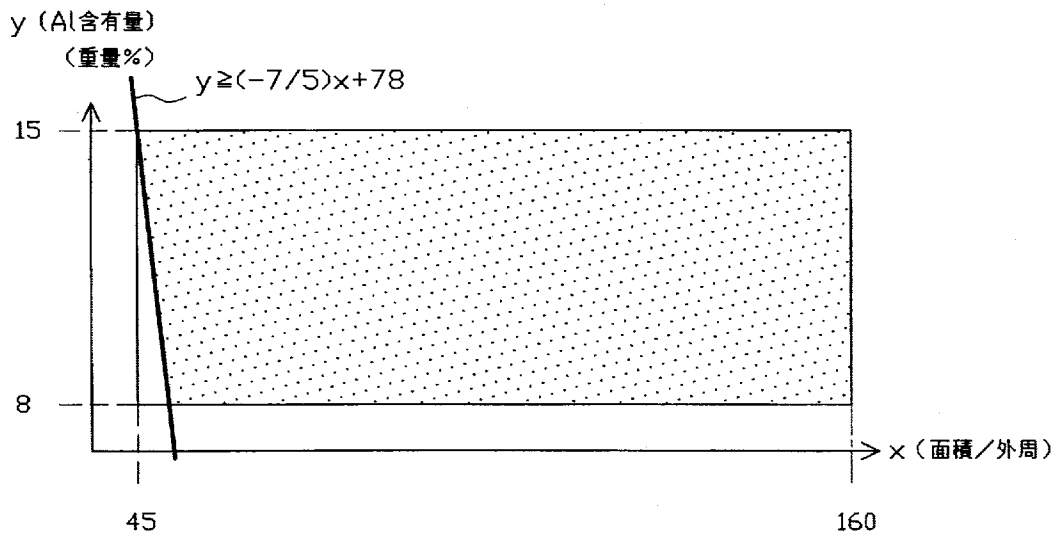
[図20]



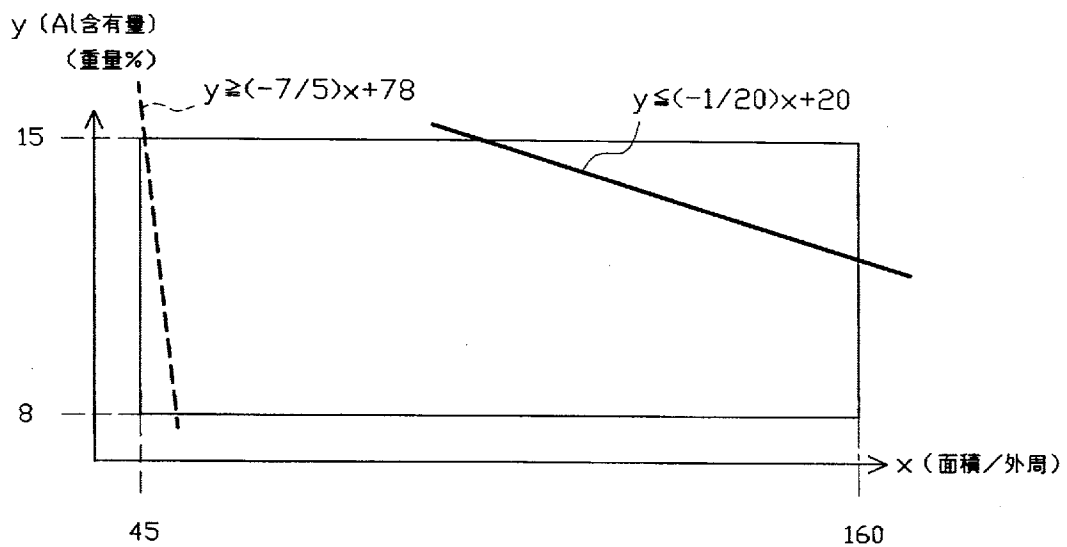
[図21]



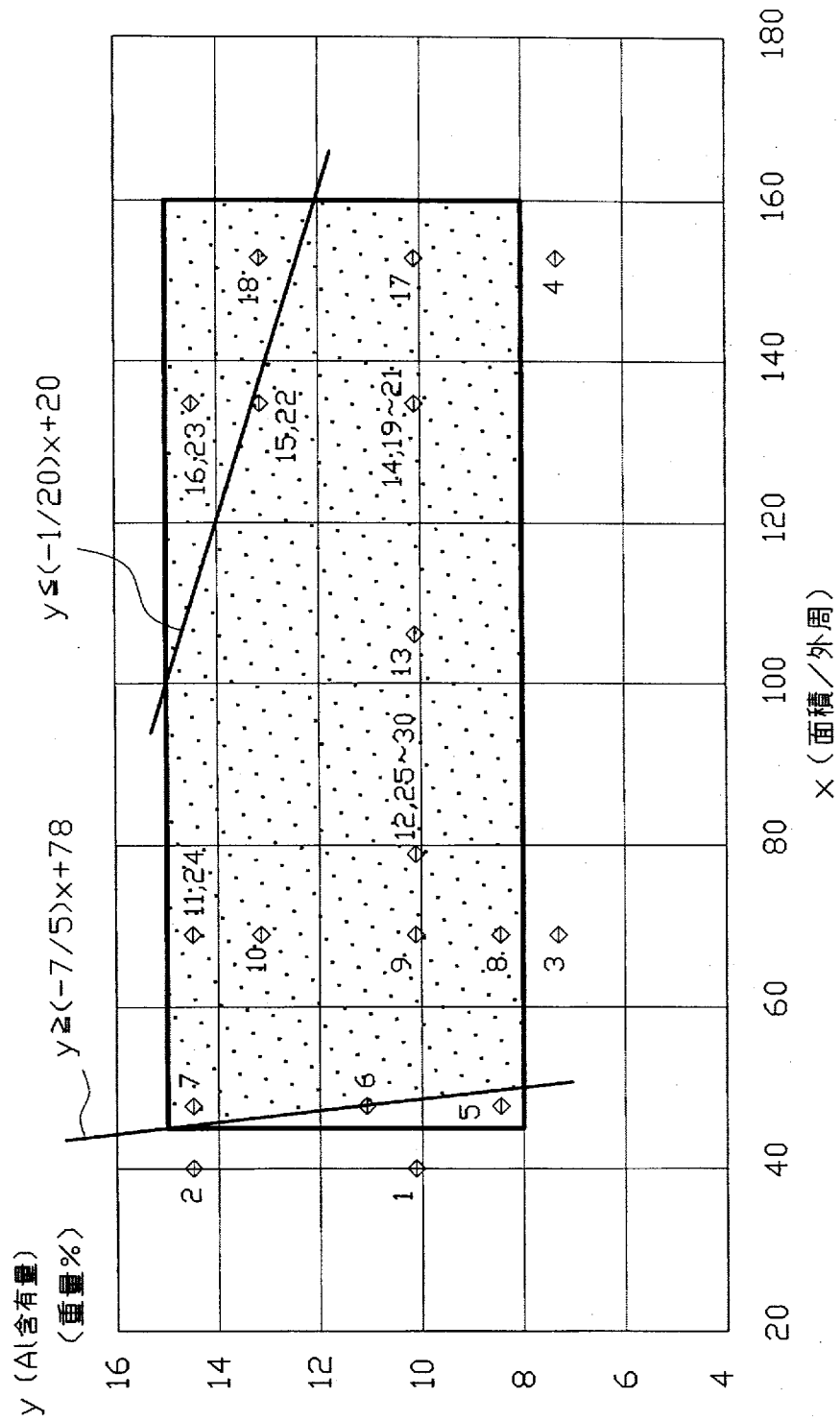
[図22]



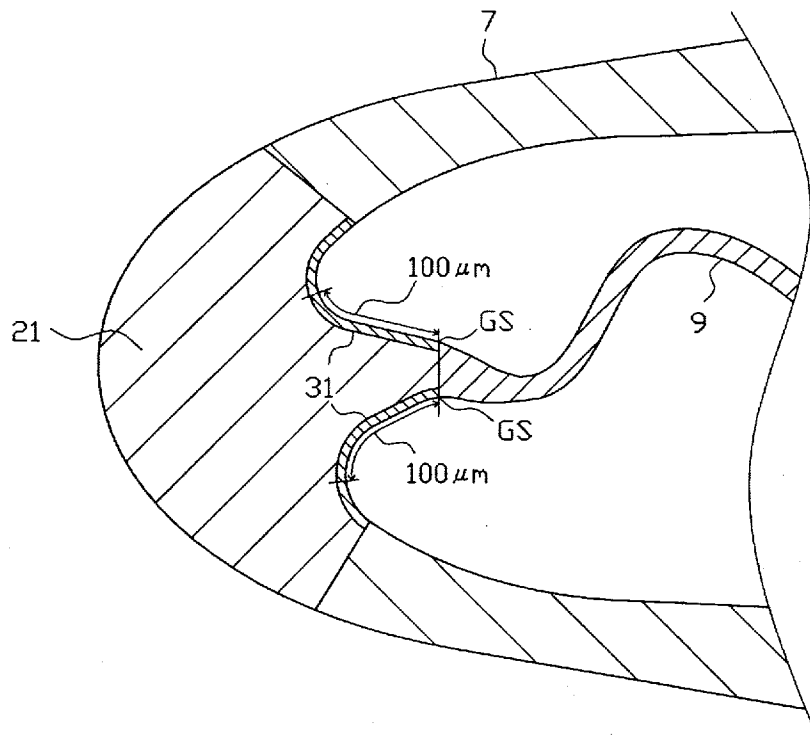
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F23Q7/00(2006.01) i, H05B3/44(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F23Q7/00, H05B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-038279 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Par. Nos. [0009], [0016] (Family: none)	1-3, 6, 8, 15
Y	JP 01-167529 A (Nippondenso Co., Ltd.), 03 July, 1989 (03.07.89), Page 1, lower right column, line 16 to page 2, lower left column, line 18 (Family: none)	1-3, 6, 8, 15
Y	JP 03-002356 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 08 January, 1991 (08.01.91), Claims; page 3, table 1 (Family: none)	1-3, 6, 8, 15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2009 (04.02.09)Date of mailing of the international search report
17 February, 2009 (17.02.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 021100/1986 (Laid-open No. 136758/1987) (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 28 August, 1987 (28.08.87), Page 4, lines 3 to 4 (Family: none)	3, 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. F23Q7/00(2006.01)i, H05B3/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. F23Q7/00, H05B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2006-038279 A (日本特殊陶業株式会社) 2006.02.09, 段落【0009】、【0016】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 8, 15
Y	JP 01-167529 A (日本電装株式会社) 1989.07.03, 第1頁右下欄第16行-第2頁左下欄第18行 (ファミリーなし)	1-3, 6, 8, 15
Y	JP 03-002356 A (日本冶金工業株式会社) 1991.01.08, 特許請求の範囲、第3頁第1表 (ファミリーなし)	1-3, 6, 8, 15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 04.02.2009	国際調査報告の発送日 17.02.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 伸幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3337

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願61-021100号(日本国実用新案登録出願公開62-136758号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(日本特殊陶業株式会社)1987.08.28, 第4頁第3-4行(ファミリーなし)	3,6-8