

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5618445号
(P5618445)

(45) 発行日 平成26年11月5日 (2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 3 C 10/28 (2006. 01)	C 2 3 C 10/28
C 2 2 C 5/04 (2006. 01)	C 2 2 C 5/04

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-127276 (P2009-127276)	(73) 特許権者	000198709
(22) 出願日	平成21年5月27日 (2009. 5. 27)		石福金属興業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-275575 (P2010-275575A)		東京都千代田区内神田3丁目20番7号
(43) 公開日	平成22年12月9日 (2010. 12. 9)	(74) 代理人	100166039
審査請求日	平成24年2月10日 (2012. 2. 10)		弁理士 富田 款
		(74) 代理人	100166280
			弁理士 富田 魂
		(72) 発明者	土井 義規
			埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石
			福金属興業株式会社 草加第一工場内
		(72) 発明者	佐伯 祐二
			埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石
			福金属興業株式会社 草加第一工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐久性 P t 線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

心材が、P t を 7 5 m a s s % 以上、9 9 . 7 m a s s % 以下含む P t 合金からなり、
該心材の表面部に A u 拡散相を備える高耐久性 P t 線。

【請求項 2】

前記 A u 拡散相の最表面に A u リッチ層を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の高
耐久性 P t 線。

【請求項 3】

前記心材が、P t を除く白金族元素及び N i、W、R e の群から選ばれる 1 種以上の元
素を合計 2 5 m a s s % 未満含み、残部が P t からなる固溶体であることを特徴とする請
求項 1 又は請求項 2 に記載の高耐久性 P t 線。

【請求項 4】

前記心材が、アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計 1 m a s
s % 以下含み、これら元素と P t とからなる析出粒子が分散してなることを特徴とする請
求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の高耐久性 P t 線。

【請求項 5】

高耐久性 P t 線の製造方法であって、P t を 7 5 m a s s % 以上、9 9 . 7 m a s s %
以下含む P t 合金からなる心材を所望の線径に減径する加工工程の途中及び / 又は後にお
いて、心材に A u をコーティングする工程と、該 A u を心材に熱拡散させる工程とを含む
ことを特徴とする高耐久性 P t 線の製造方法。

10

20

【請求項 6】

600 以上で使用することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の高耐久性 Pt 線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に高温で用いられる Pt 線に関する。

【背景技術】

【0002】

高温で製造されるか、又は高温で使用される線材には、高温安定性に優れた Pt を利用した種々の金属線が提案されている。 10

【0003】

例えば、特許文献 1 には、接触燃焼式ガスセンサ用のヒータコイルとして、Pt 線を用いることが開示されている。特許文献 2 によれば、ワイドレンジ型サーミスタのリード線として、Ir を 20 重量%以下合金化した Pt Ir 線が提案されている。特許文献 3 によれば、温度センサのリード線として、Pt 被覆 Ni Cr 合金線が提案されている。この提案によれば、750 までの温度域では、Ni Cr 系合金の心材と Pt 被覆層の拡散が防止され、使用に耐えるという。又、特許文献 4 には、低消耗のスパークプラグの放電電極として 75～86%の Pt、12～20%の Ir、0.5～5%の W からなる Pt Ir 合金線が提案されている。 20

【0004】

このほか、高強度化、高融点化又はその他の目的で、Pd、Rh、Ru、Ni、W、Re などの元素を 25 mass% 程度まで添加した Pt 合金線が、高温用途に広く利用されている。

【0005】

例示した合金を含む耐熱用の金属線は、さらなる耐久性の向上が求められている。古くから用いられてきた Pt 線は、低強度のため使用中に断線することがある。Pt Ir 合金は、Pt に比べ安価で、かつ、高強度だが、例えば 950 以上では、主として粒界の Ir が酸化し、この酸化物が揮発して消耗することにより、粒界に比較的深い溝が形成され、これが割れの起点となって強度低下をきたし、ついに断線にいたるという問題がある。第 3 の元素を含有する Pt Ir 合金においても、Ir の酸化・消耗による同様の問題が避けられない。 30

【0006】

一方、前記特許文献 3 に代表されるような非貴金属の心材を用いた Pt 被覆線は、材料費が安価で、比較的高温まで使用できる利点があるものの、例えば、750 以上の高温域では、耐久性が劣る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 07 - 244009 号公報 40

【特許文献 2】特開 2005 - 294653 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 183753 号公報

【特許文献 4】特表 2002 - 520790 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑み、高温で使用でき、かつ、耐久性に優れた Pt 線を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の発明は、心材がPtを75mass%以上、99.7mass%以下含むPt合金からなり、該心材の表面部にAu拡散相を備える高耐久性Pt線である。

心材は、添加元素を選択して、より高強度の合金とすることができる。合金の強化機構は、固溶型、析出型、粒子分散型であってよいが、添加元素の種類及び量の選択により、酸化、脆化又は揮発するなどして強度低下をきたさないようにする。

【0010】

第2の発明は、第1の発明に関し、前記Au拡散相の最表面にAuリッチ層を備えることを特徴とする高耐久性Pt線である。

【0011】

第3の発明は、第1の発明及び第2の発明に関し、心材が、Ptを除く白金族元素及びNi、W、Reの群から選ばれる1種以上の元素を合計25mass%未満含み、残部がPtからなる固溶体であることを特徴とする高耐久性Pt線である。ここでPtを除く白金族元素及びNi、W、Reとは、Ptに固溶して、心材を固溶強化する元素である。

Ptの固溶強化は、1種以上の金属元素の添加により発現することが知られている。耐熱材料の構成として好ましくは、白金族元素及びNi、W、Reから1種以上を選択するとよい。これら元素は、微量でもPtに固溶して合金強度を向上させる。添加量は合計で25mass%以上とすると、著しく脆化し、加工が困難となる。

【0012】

第4の発明は、第1～第3の発明に関し、心材が、アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を合計1mass%以下含み、これら元素とPtとからなる析出粒子が分散してなることを特徴とする高耐久性Pt線である。

析出強化のための添加元素は、アルカリ土類金属元素から1種以上を選択するとよい。ここでアルカリ土類金属元素とは、Ca、Sr、Baのことである。これら元素は、Ptと金属間化合物の析出粒子を形成し、合金強度を向上させる。添加量は、合計で1mass%を超えると析出量が過剰となり脆化する。より好ましくは0.1～0.6mass%とする。

【0013】

第5の発明は、第1～第4の発明に関し、Ptを75mass%以上、99.7mass%以下含むPt合金からなる心材を所望の線径に減径する加工工程(A)の途中及び/又は後において、心材にAuをコーティングする工程(B)と、該Auを心材に熱拡散させる工程(C)とを含むことを特徴とする高耐久性Pt線の製造方法である。

ここで、減径のための加工工程(A)は、熱間、冷間、温間のスウェーjing、溝圧延、伸線など公知の方法を採り得る。又、Auのコーティング手段(B)は特に限定されず、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、溶融塩めっきなどのウェットプロセス、及び、真空蒸着、スパッタ、電子ビーム蒸着などのドライプロセスを含む公知のコーティング方法を採用することができる。いずれの方法によっても、心材に必要な厚さのAuをコーティングできればよい。

Auのコーティング(B)は、減径のための加工工程(A)の後に行ってもよいが、該工程(A)の途中であってもよい。すなわち、該工程(A)は、通常、複数段階の減径加工の組合せからなり、最終的に所望の線径とする工程であり、最終の減径加工より前の段階の減径加工後にAuのコーティング(B)を行って、その後、さらに減径加工して、所望の線径とする場合も含まれる。

熱拡散工程(C)は、ガスバーナ、バッチ式電気炉、連続炉などの加熱手段を用い、600以上で1分以上加熱するとよい。

工程の順序は、(A)→(B)→(C)、(A)→(B)→(A)→(C)のいずれかが含まれる。

なお、本発明のPt線は、工程(B)を経て線材として供給され、供給先でセンサなど電気電子部品の一部として組み込まれる場合がある。この場合には、工程(C)は、Pt線が素子に組み込まれた後の熱処理であってもよいし、あるいは、使用時の高温であってもよい。

10

20

30

40

50

すなわち、工程（Ｂ）を経てＡｕコーティングを形成した線材を所定寸法に切断して、切断線とし、サーミスタなどのセラミック素子の製造工程において、当該素子に該切断線を組み込み、当該素子の焼成工程をもって、Ａｕを心材に熱拡散させる工程（Ｃ）とする場合が含まれる。

【００１４】

第６の発明は、第１～第４の発明に関し、６００ 以上で使用することを特徴とする高耐久性Ｐｔ線である。より具体的な例としては、ヒータ線や側温抵抗体、サーミスタなど高温用温度センサの電極線がある。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、心材の少なくとも表面部にＡｕ拡散相が形成され、固溶強化することにより、心材そのものの強度を上回るＰｔ線とすることができる。その結果、長期間使用しても強度が低下することなく、高温で使用でき、かつ、耐久性の高いＰｔ線とすることができる。しかも、既存のＰｔ線を心材として、後加工でＡｕコーティングすることができ、新たに心材を製造する必要がないため、経済的メリットも大きい。

特に、心材を第３の発明又は第４の発明のＰｔ合金とすれば、より高強度なＰｔ線とすることができ、安価な添加元素を選択することによって、材料コスト低減も期待される。

本発明は又、従来のＰｔ線が用いられるあらゆる分野に適用でき、特に耐熱材料として用いれば効果が大きく、例えば、ヒータ線、センサのリード線などに適用すれば、より高強度であるために耐久性が向上し、歩留り、信頼性、寿命の向上をもたらす。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明の高耐久性Ｐｔ線は、７５ｍａｓｓ％以上、９９．７ｍａｓｓ％以下のＰｔを含む心材とＡｕ拡散相から構成される。

【００１７】

心材を合金とするときの添加元素は、白金族元素、Ｎｉ、Ｗ、Ｒｅからなる固溶強化のための元素群から１種以上を選択できる。又、析出強化のためにアルカリ土類金属元素から１種以上を選択できる。固溶強化元素及び析出強化元素の両方を選択することもできる。これら添加元素を本発明の構成要素とすると、心材を純Ｐｔより強いものとしてことができ、耐久性をより向上させる作用がある。

【００１８】

固溶強化のための元素群は、その添加量が多いときには、悪影響をもたらすことがある。たとえば、ＩｒはＰｔの強化に大変有用であるが、１０００ 以上の高温では比較的酸化しやすく、さらにその酸化物が揮発する性質をもつため、添加量が多すぎると、１０００ 以上で長期間にわたって使用する用途には適さない。Ｎｉ、Ｗ、Ｒｅは、添加量が多いと高温酸化が避けられず、Ｐｔ線表面に酸化スケールを形成したり、内部酸化したりする。さらには、添加量が多いと合金が過度に脆化し、加工が困難となる弊害もある。

したがって、固溶強化の作用を活かし、かつ悪影響を避けるためには、添加量の合計を２５ｍａｓｓ％未満とするとよい。

【００１９】

析出強化のためのアルカリ土類金属元素は、その添加量が多いときには、析出相が過剰になり、かえって悪影響をもたらすことがある。すなわち、合金が脆化し、加工が困難になる。析出強化の作用を活かし、かつ悪影響を避けるためには、添加量の合計を１ｍａｓｓ％以下とする。さらに好ましくは添加量を０．１～０．６ｍａｓｓ％の範囲とするとよい。

【００２０】

Ａｕ拡散相は、心材の主成分たるＰｔにＡｕが固溶した相であり、心材表面を強化する作用がある。このことによって、本発明のＰｔ線は、心材そのものより高強度化し、高耐久とすることができる。Ａｕ拡散相は、後に説明するように、表面被覆によって形成するため、既存のＰｔ線（心材）に後加工することができ、非常に経済的である。

10

20

30

40

50

【0021】

心材は、既存のPt線を用いてもよいが、次に説明する一般的なPt合金の工程によって製造することもできる。

一般的には、原材料のPt及びIrを秤量、配合し、高周波溶解法、真空溶解法、アーク溶解法、プラズマ溶解法などによって溶解し、鋳型へ鋳造して合金インゴットを得る。添加元素の種類や量によっては、鋳造組織を均質化するために、調質熱処理や、熱間鍛造又は冷間鍛造することがある。

【0022】

インゴットの線への加工は、通常、溝ロール、スウェーjing、圧延などの加工手段によって行い、所望の線径に減径するために、最終的にはダイスを通して伸線加工する。添加元素の種類や量によっては、加工硬化による加工性悪化を避けるために、加工の合間に600以上の熱処理をすることがある。

10

【0023】

心材へのAuコーティングは、一般的なウェットプロセス、ドライプロセスを採用することができるが、長尺の心材を連続的に処理するためには、電気めっきが便利である。たとえば、市販のめっき液（例：オーロシード、日進化成株式会社）中で電流密度 2 A/dm^2 で所定時間電解することによって、容易に所望の膜厚のAuコーティングを形成することができる。このほか、無電解金めっき法によっても容易にAuコーティングを形成することができる。

【0024】

20

Au拡散相の形成は、熱拡散による。熱拡散の手段は、ガスバーナ、バッチ式電気炉、連続炉などにより、600以上で1分以上加熱する。このとき、雰囲気を真空、不活性ガス、還元性ガスとすると酸化を防止することができる。加熱条件をより高温、長時間とすれば、Auが心材のより深くまで拡散する。このAu拡散相は、Ptを主成分とする心材との合金相である。

【0025】

別な実施態様として、心材にAuコーティングを形成し、所定長さに切断して、電気電子部品に組み込むことも可能である。例えば、サーミスタのリードとして組み込んだ場合、素子は通常、600を超える温度で数時間にわたって焼結する工程を経るため、この間にAuコーティングが心材中に熱拡散してAu拡散相とすることができる。

30

【実施例】

【0026】

本発明の実施例と参考例を表1に示す。

各実施例・参考例に示す組成の素線（ $\phi 1\text{ mm}$ 前後のもの）を用意し、まず $\phi 0.5\text{ mm}$ まで冷間伸線加工した。次いで、1000の電気炉を用いてAr気流下で30分間焼鈍し、その後、 $\phi 0.3\text{ mm}$ まで冷間伸線加工して心材とした。

【0027】

Auコーティングは、電気めっきによった。心材は、長さ500mmに切断し、脱脂・洗浄した。市販の金めっき液オーロシード（日進化成株式会社）を満たした電界槽に、心材を浸し、対極をPt板として、電流密度 2 A/dm^2 で所定時間電解した。Au膜厚は、蛍光X線膜厚計（セイコー電子）を用いて測定した。表面は光沢のある金色又は明るいオレンジ色であった。Au膜厚の測定結果を表1に示す。

40

【0028】

次に、熱拡散のために1550にて1時間、大気中で熱処理し、その後、さらに実際の使用環境を模して1000にて20時間、大気中で熱処理した。熱拡散後の表面色は、Auが心材中へ拡散したことにより退色し、灰白色に変化していた。

【0029】

上記手順にて作製した試験片は、長さ約100mmに切断し、万能材料試験機オートグラフ（島津製作所）を用いて、クロスヘッドスピード 2.5 mm/min で引張試験した。各実施例・参考例とも10本ずつの引張強さの平均値を表1に示す。

50

【 0 0 3 0 】

表 1 から明らかなように、すべての実施例・参考例において、引張強さが心材そのものより 5 % 以上増加し、本発明による強度向上の効果が確認された。特に心材強度の低い実施例において、顕著な強度向上効果が確認された。さらに、A u コーティングの膜厚が厚いほど強度向上効果が顕著に高まることも確認された。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

番号	mass%										Au 膜厚, μm	引張強さ, MPa		増加率 %
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Ni	W	Re	Ca	Sr	Ba	Au あり	心材のみ	
参考例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	69	16
参考例 2	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	46
参考例 3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	131	—	90
参考例 4	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	161	—	134
実施例 1	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	270	245	10
実施例 2	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	325	285	14
実施例 3	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	330	—	16
実施例 4	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	353	—	24
実施例 5	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	348	—	22
実施例 6	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	345	—	21
実施例 7	90	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	387	—	36
実施例 8	87	—	13	—	—	—	—	—	—	—	—	268	239	12
実施例 9	95	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	444	408	9
実施例 10	95	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	471	447	5
実施例 11	95	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	542	506	7
実施例 12	95	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	504	479	5
実施例 13	88	—	—	10	—	2	—	—	—	—	—	370	342	8
実施例 14	85	—	5	10	—	—	—	—	—	—	—	353	321	10
実施例 15	99.7	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	275	257	7
実施例 16	89.8	—	—	10	—	—	—	—	0.2	—	—	400	382	5
実施例 17	89.7	—	—	10	—	—	—	—	—	0.3	—	443	419	6
実施例 18	79.5	—	—	20	—	—	—	—	—	—	0.5	728	693	5

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 今井 庸介

埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加第一工場内

(72)発明者 細谷 公崇

埼玉県草加市稲荷5丁目20番1号 石福金属興業株式会社 草加第二工場内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2004-360001(JP,A)

特開平07-310132(JP,A)

特開昭64-039335(JP,A)

特開平01-039335(JP,A)

特開2004-039315(JP,A)

金属材料技術研究所, “図解 金属材料技術用語辞典”, 日本, 日刊工業新聞社, 1988年1月20日, 初版1刷, p.178

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 8/00 - 12/02