

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5183232号  
(P5183232)

(45) 発行日 平成25年4月17日(2013.4.17)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(51) Int. Cl. F 1  
**C 2 2 C 5/04 (2006.01)** C 2 2 C 5/04  
**C 2 2 C 1/10 (2006.01)** C 2 2 C 1/10 B

請求項の数 4 (全 5 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-26521 (P2008-26521)                  (22) 出願日 平成20年2月6日(2008.2.6)                  (65) 公開番号 特開2008-196052 (P2008-196052A)                  (43) 公開日 平成20年8月28日(2008.8.28)                  審査請求日 平成21年1月22日(2009.1.22)                  (31) 優先権主張番号 102007007873.2                  (32) 優先日 平成19年2月14日(2007.2.14)                  (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 511222294                  ヘレーウス マテリアルズ テクノロジー                  ゲゼルシャフト ミット ベシュレンク                  テル ハフツング ウント コンパニー                  コマンディートゲゼルシャフト                  Heraeus Materials T                  echnology GmbH &amp; Co                  . KG                  ドイツ連邦共和国 ハナウ ヘレーウスシ                  ュトラーセ 12-14                  Heraeusstrasse 12-1                  4, D-63450 Hanau, G                  ermany                  (74) 代理人 100061815                  弁理士 矢野 敏雄</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

貴金属成分と分散硬化剤とからなり、貴金属成分の質量割合が95質量%以上99質量%未満であり、貴金属成分は、白金からなるか、または少なくとも55質量%のPtと、30質量%以下のRh、30質量%以下のAuおよび40質量%以下のPdからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属成分とからなる白金合金からなり、かつ分散硬化剤の質量割合が1質量%を超えであり、分散硬化剤がCeからなり、該Ceの少なくとも90質量%が、酸素により酸化されている、分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップ。

【請求項 2】

白金合金は、Ptおよび30質量%以下のAuからなることを特徴とする、請求項1記載の分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップ。

【請求項 3】

請求項1または2記載の分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップの製造方法において、99質量%より少ない貴金属と、1質量%を超える分散硬化金属とからなる金属合金からなる中実材料を、分散硬化金属であるCeの少なくとも90%を酸化することにより、分散硬化白金材料へと変換することを特徴とする、請求項1または2記載の分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップの製造方法。

【請求項 4】

請求項1または2記載の分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップの、摩擦条

件下での使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、卑金属酸化物からなる微分散した微粒子により分散硬化した白金材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ドイツ国特許文献DE3102342から、粒子安定成分と、不純物を除いて、金ならびに残分としての白金族の1もしくは複数の金属とからなる粒子安定合金が開示されており、この場合、白金族金属の群は、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウムから形成されており、粒子安定成分は、スカンジウム、イットリウム、トリウム、ジルコニウム、ハフニウム、チタン、アルミニウムまたはランタニドの酸化物、炭化物、窒化物およびケイ化物であり、その割合は、0.5質量%を超えず、かつ金の割合は2~10質量%の範囲である。

10

【0003】

DE19714365A1から、卑金属酸化物からなる微分散した微粒子により分散硬化した白金材料が開示されており、この場合、卑金属はセリウムであるか、またはイットリウム、ジルコニウムおよびセリウムの元素の少なくとも2種類からなる混合物であり、卑金属含有率は0.005~1質量%であり、卑金属の少なくとも75質量%は酸化物として存在しており、かつ卑金属酸化物の形成は、圧縮された形で存在する白金-卑金属合金を酸化媒体中600~1400で熱処理することに基づいている。

20

【0004】

DE10046456は、0.01~0.5質量%のScを含有するか、0.05~0.5質量%のScをZr、YまたはCeとの混合物として含有する分散硬化したAu不含のPt材料を記載している。

【特許文献1】DE3102342

【特許文献2】DE19714365A1

【特許文献3】DE10046456

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、分散硬化した白金材料の品質を損なうことなくPtが節約され、高い酸化物割合と良好な延性とを有する、分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、本発明、すなわち、貴金属成分と分散硬化剤とからなり、99質量%未満、特に95質量%以上99質量%未満であり、貴金属成分は、白金からなるか、または少なくとも55質量%のPtと、30質量%以下のRh、30質量%以下のAuおよび40質量%以下のPdからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属成分とからなる白金合金からなり、かつ分散硬化剤の質量割合が1質量%を超え、特に1質量%を超え5質量%以下であり、分散硬化剤がCeからなり、該Ceの少なくとも90質量%が、酸素により酸化されている、分散硬化白金材料からなる点火プラグ用電極チップにより解決されることが判明した。本発明によれば材料の品質を損なうことなく、貴金属、特にPtを粒子の体積に対して10体積%を超える割合で節約することができる。

40

【0007】

有利な実施態様では、分散硬化剤は、特に白金合金がPtおよび30質量%以下のAuからなる。

【0008】

50

本発明によれば分散硬化した白金材料を製造するために、金属合金からなる中実材料を、分散硬化剤金属の少なくとも90%を酸化することによって、分散硬化した白金材料に変換する。

【0009】

本発明によれば、分散硬化した白金材料は、極めて耐摩耗性が高く、かつ摩擦条件下での使用に適切である。

【0010】

本発明による分散硬化した白金材料からなる点火プラグ用電極チップは特に寿命が長い。

【実施例】

【0011】

参考例1

白金7.2kgおよびロジウム0.8kgを、真空下に酸化ジルコニウムるつぼ中で溶融して合金PtRh10を製造した。溶融およびガス抜き後に、該溶融液を、Zr28質量%、Sc1.4質量%およびY2.8質量%を含有するPtRh10からなるプレ合金350gによりドープし、かつ約40mm×60mm×160mmの寸法を有する鋳型に注型してインゴットを製造した。該インゴットの分析によれば、その組成はZr11.050ppm、Sc510ppmおよびY1090ppmを含有するPtRh10であった。該インゴットを削って注型による欠陥を除去し、かつ1100で10mm×65mmの断面積を有する板へと鍛造した。引き続き該板を1000で圧延して厚さ4mmの薄板にした。特許文献DE19758724C2およびDE10046456C2に記載されている方法により、該薄板を1000で14日間、空気雰囲気下に貯蔵した。燃焼ガス-抽出分析(LECO法)により、4380ppmの酸素含有率が確認された。ZrドープをZrO<sub>2</sub>へ、ScドープをSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へ、ならびにYドープをY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと完全に酸化すると、4430ppmの酸素含有率が生じる。これにより約1.7質量%の卑金属酸化物割合が生じる。酸化物が平均して6.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、かつPtRh10マトリックスが2.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有する場合、この質量割合は、約5.7体積%の体積割合に相応する。この薄板を1100で2.5mmの厚さに圧延し、かつ1200で2時間、空気雰囲気下に赤熱処理した。脆い酸化物相の体積割合が著しく高いにもかかわらず、該薄板は引き続き、容易に厚さ1.3mmまで冷間圧延することができた。

【0012】

参考例2

白金5kgを真空下に酸化ジルコニウムるつぼ中で溶融した。溶融およびガス抜き後に、該溶融液をZr28質量%、Sc2.8質量%およびY2.8質量%を含有するPtからなるプレ合金215gによりドープし、かつ約40mm×40mm×150mmの寸法を有する鋳型に注型してインゴットを製造した。インゴットの分析によれば、その組成はZr10500ppm、Sc1000ppmおよびY1150ppmを含有するPtであった。該インゴットを削って注型による欠陥を除去し、1000で15mm×15mmの横断面を有する棒状物へと鍛造した。引き続き、該棒状物を1000で四角形のワイヤ(4mm×4mm)へと圧延した。特許文献DE19758724C2およびDE10046456C2に記載の方法により、該ワイヤを1000で10日間、空気雰囲気下に貯蔵した。

【0013】

燃焼ガス-抽出分析(LECO法)により、4500ppmの酸素含有率が確認された。ZrドープをZrO<sub>2</sub>へ、ScドープをSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へ、ならびにYドープをY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと完全に酸化すると、4530ppmの酸素含有率が生じる。該ワイヤを四角形の異形材として800でさらに圧延した。該ワイヤは問題なく2.4mm×2.4mmの断面積へと圧延することができた。1200でさらに10分間、空気雰囲気下に赤熱処理した後に、該ワイヤを25で通常のワイヤ製造装置によりさらに加工した。容易に直径0.6mmまで伸線することができた。この状態で、該材料はピッカーズによる硬度HV0.5 =

10

20

30

40

50

206を有していた。さらに1000で1時間赤熱処理した後に、硬度HV0.5は79であった。切断面の金属組織学によれば、赤熱処理したワイヤの組織は、 $< 1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の寸法を有する円形で縦長の酸化物粒子が約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の間隔で均一に分散していることが判明した。同様に製造した、DE10046456.4によるZr1800ppm、Sc150ppm、Y170ppmおよび酸素770ppmを含有する酸化物分散硬化した白金材料からなるワイヤは、155の硬度を有するか、もしくは1000で1時間赤熱処理した後に67の硬度を有する。密度は(アルキメデス法による)水の排除による測定によれば $20.42 \text{ g/cm}^3$ であり、これは規定の体積に関して4.8%の質量減少に相応する。しかし該材料はさらに1.7質量%までが卑金属酸化物からなっており、このことにより体積単位あたり、6.5質量%の全貴金属節約率を生じる。

10

## 【0014】

本発明によるワイヤから、乗用車において使用するための点火プラグ用電極チップを製造した。

## 【0015】

## 参考例3

例1からの薄板を1000で30分間、空気雰囲気下に赤熱処理し、0.5mmの厚さに冷間圧延し、かつ再度1000で30分間赤熱処理した。この板から、変形およびタングステン-不活性ガス法(<http://www.gleisbau-welt.de/site/schweissen/schweissverfahren.htm>を参照のこと)により通常のPtRh10ワイヤを溶接添加剤として使用して溶接することによって、セラミック攪拌装置のためのライニングを製造した。該攪拌機を使用して、PtRh10からなる誘導加熱式つぼ中、1550でホウケイ酸ガラスを用いた熔融試験を実施した。特許文献DE19758724C2およびDE10046456C2に記載されている、約0.3質量%の卑金属酸化物割合を有する従来の酸化物分散硬化したPrRh10材料からなるライニングを有する攪拌機と比較して、460時間の運転後に、攪拌羽根のエッジにおける摩耗は約30%少ないことが観察された。測定可能な質量損失は確認することができなかった。

20

## 【0016】

## 実施例4

白金4.75kgおよび金0.25kgを、アルゴン雰囲気下に二酸化ジルコニウムるつぼ中で熔融してPtAu5合金を製造した。合金の熔融後に熔融室を排気し、かつ熔融液に、Ce30.5%を含有するPtAu5からなるブレ合金210gを添加し、かつ約 $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ の寸法を有する鋳型に注型してインゴットを製造した。該インゴットを分析すると、Ce10.350ppmを含有するPtAu5の組成が明らかになった。該インゴットを削って注型による欠陥を除去し、かつ1100で厚さ10mmの板へと鍛造した。引き続き該板を1000で厚さ4mmの薄板へと圧延した。該薄板を1000で14日間、空気雰囲気下に貯蔵した。燃焼ガス-抽出法(LECO法)により、2250ppmの酸素含有率が確認された。CeドープをCeO<sub>2</sub>へと完全に酸化すると、2360ppmの酸素含有率が生じる。該薄板を1050で2.5mmの厚さに圧延し、かつ1100で2時間、空気雰囲気下に赤熱処理した。引き続き、該薄板を0.8mmの厚さに冷間圧延した。

30

40

## 【0017】

1000で30分間、赤熱処理した後で、該薄板からX線蛍光分析のための試料を製造するためのるつぼを、プレス法により製造した(Runge, M.: プレス法およびプレスロール法(Druecken und Dreckwalzen)、Bibliothek der Technik、第72巻、Moderne Industrie出版、Landsberg/Lech、1993年を参照のこと)。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ハラルト マンハルト  
ドイツ連邦共和国 ブルッフケーベル タネンヴェーク 7
- (72)発明者 ターニャ エッカルト  
ドイツ連邦共和国 ドライアイヒ ツルペンシュトラーセ 12
- (72)発明者 デイヴィッド フランシス ルプトン  
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン アム ライン 8

審査官 宮部 裕一

- (56)参考文献 特公昭52-012125(JP, B2)  
特開2002-266040(JP, A)  
特開2002-146452(JP, A)  
特開昭58-087240(JP, A)  
特開2000-160268(JP, A)  
特開平11-335754(JP, A)  
特開2004-249330(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22C 5/04  
C22C 1/10