



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106132589 B

(45)授权公告日 2018.05.04

(21)申请号 201580016317.7

(22)申请日 2015.03.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106132589 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(30)优先权数据

2014-068445 2014.03.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/058786 2015.03.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/146932 JA 2015.10.01

(73)专利权人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 吉川彰 横田有为 中村宗树

田中邦弘 仲泽达也 坂入弘一

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 满凤 金龙河

(51)Int.Cl.

B22D 11/00(2006.01)

C22C 1/02(2006.01)

C22C 5/04(2006.01)

C30B 15/08(2006.01)

C30B 29/02(2006.01)

C30B 29/52(2006.01)

审查员 宋卫华

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

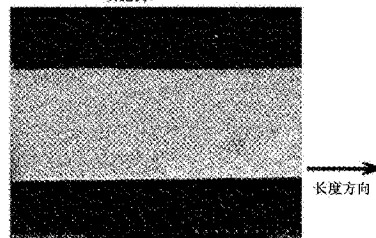
(54)发明名称

包含铌或铌合金的金属线材

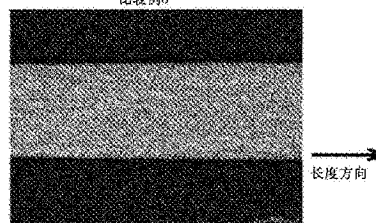
(57)摘要

本发明为一种金属线材,其为包含铌或含铌合金的金属线材,其中,长度方向的任意断面的晶粒数在每 0.25mm^2 中为2~20个,并且任意部分的维氏硬度为200Hv以上且低于400Hv。该铌线材为如下材料:通过 μ -PD法制造且处于残留应力少的状态,即使被加热到再结晶温度($1200^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$)以上,晶粒数、硬度的变化少。本发明的金属线材的高温气氛下的耐氧化消耗性、机械特性优良。

实施例8



比较例8



1. 一种金属线材, 其为包含铌或含铌合金的金属线材, 其中, 长度方向的任意断面的晶粒数在每 0.25mm^2 中为2~20个,

在长度方向的任意断面, 长度方向(x)与垂直于长度方向的方向(y)的长径比(x/y)为1.5以上的晶粒在每 0.25mm^2 中为20个以下,

并且任意部分的维氏硬度为200Hv以上且低于400Hv。

2. 根据权利要求1所述的金属线材, 其中, 铌合金为含有合计为1~50质量%的铂、钨、铪、镍中的至少任意一种的铌合金。

3. 一种金属线材的制造方法, 其为权利要求1~2中任一项所述的金属线材的制造方法, 其中,

使培育结晶从坩埚底部与收容于坩埚中的熔融状态的包含铌或含铌合金的原料接触, 将所述培育结晶以一定速度向坩埚的下方下拉, 使所述原料从坩埚底部的模具通过而制成线材。

包含铱或铱合金的金属线材

技术领域

[0001] 本发明涉及在火花塞电极、传感器电极等用途中使用、且在高温气氛中使用的包含铱或铱合金的金属线材。

背景技术

[0002] 作为火花塞的电极(中心电极、接地电极)、各种传感器电极等中使用的金属线材,已知包含铱或铱合金的金属线材(以下,有时称为铱线材)。火花塞用电极在燃烧室内暴露于高温氧化环境中,因此,担心因高温氧化引起的消耗。铱属于贵金属,熔点高,抗氧化性良好,因此,即使在高温下,也能长时间使用。而且,在这些用途中,对于高温气氛中的耐久性,也要求进一步改善。以往,作为改善铱线材的耐久性的方法,一般的做法是将铈、铂、镍等添加元素适当进行合金化来作为材料组成的调整。但是,仅通过基于利用合金化的组成调整的改善,会观察到其他的特性降低,因此,还需要通过组成调整以外的方法进行耐高温氧化特性的改善。

[0003] 作为材料的高温特性的改善方法,除了组成(构成元素)的调整以外,还尝试了从材料组织的调整进行研究。例如,本申请的申请人公开了如下技术:对于包含铱或铱合金的金属线材,着眼于构成线材的金属结晶的取向性,对于沿着在线材加工时表现为优先方位的 $\langle 100 \rangle$ 方向进行取向的结晶,有目的地提高其存在比率(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-136733号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 基于材料组织的控制的金属线材的高温特性的改良尚未被认为是已完成的改良。本申请的申请人的上述铱线材与现有的通过线材加工制造的铱线材相比,观测到高温氧化气氛中的氧化消耗量的降低,确认到大致的效果。但是,有时也要求进一步改善高温特性,要求高温特性更优良的铱线材。例如,对于火花塞电极而言,要求耐久寿命的长期化的需求、与引擎性能的提高相对应的耐久性的进一步改善。而且,根据本发明人的见解,上述现有的铱线材也存在改良的余地。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供高温气氛下的抗氧化消耗性、机械特性等诸特性优良的包含铱或铱合金的金属线材及其制造方法。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 根据本发明人的研究,以铱作为主体的金属(纯铱或铱合金)在高温气氛中的损伤模式多以晶界为起点。即,铱在高温气氛中优先发生晶界的氧化(腐蚀)而被消耗,另外,由于晶界的强度降低大而存在从晶界断裂的倾向。

[0012] 这样的铱的晶界优先的劣化机理是在上述专利文献1中也被指出的事项。对于专

利文献1的铱线材而言,晶界的优先劣化因相邻的结晶间的方位差而扩大,基于这样的见解,通过提高取向性来抑制晶界的劣化。对于专利文献1中的考察和对策,并不是否定其有效性。但是,限制导致劣化的晶界的面积可以说是更有效的对策。

[0013] 另外,本发明人想到,为了研究高温气氛中的材料特性,应当对高温加热前后的材料组织的变化的有无进行研究。在上述专利文献1中,虽然规定了刚制造后的铱线材的材料组织(取向性),但并没有明确在暴露于高温时其材料组织是否得到维持。在此,铱线材被预定在超过其再结晶温度的相当高的温度下使用,因此,应当设想再结晶所引起的组织变化。

[0014] 根据以上的研究,本发明人认为,为了提高高温气氛中的铱线材的耐久性,需要以晶界面积少作为前提并且使其不仅在制造时(常温)得到维持、而且在暴露于高温时也得到维持,即,需要不易发生因加热引起的组织变化。而且,本发明人针对这样的铱线材进行了研究,包括制造方法的根本性的重新修改,发现了适合的铱线材。

[0015] 即,本发明为一种金属线材,其为包含铱或含铱合金的金属线材,其中,长度方向的任意断面的晶粒数在每 0.25mm^2 中为2~20个,并且任意部分的维氏硬度为200Hv以上且低于400Hv。

[0016] 本发明中,通过规定长度方向断面的任意区域内的结晶数来限制晶界面积。这是因为,如上所述,对于包含铱的材料而言,晶界是高温劣化损伤的起点,对其进行限制。

[0017] 而且,本发明中,对铱线材的硬度进行规定,但该硬度的规定是与材料中的残余应变相关联的构成。通常,在铱线材的制造中,对于熔化铸造后的铸锭,组合进行加工(热加工、冷加工)与热处理来进行制造。在该加工热处理中,加工应变的导入和缓和(除去)交替地发生,但在直至达到线材的状态为止的以高加工率加工的材料中相应地内含有残余应变。加工应变在线材被加热到再结晶温度以上时作为再结晶的驱动力起作用,使材料组织发生变化(再结晶组织)。再结晶组织使晶界面积增大,由此使高温消耗、断裂加快。

[0018] 因此,对于被设想成使用温度达到再结晶温度以上的铱线材,在限制初始状态下(高温气氛下的使用前)的晶粒数的基础上,为了抑制高温下的组织变化而减少残余应变是适合的。本发明是根据这些观点而完成的,以下,更详细地进行说明。

[0019] 本发明的铱线材包含铱或铱合金。此处,作为铱合金,优选含有合计为1~50质量%的铂、钨、铈、镍中的至少任意一种的铱合金。通过适当添加这些添加元素,能够进一步改善铱的高温氧化特性、机械特性。

[0020] 本发明的铱线材中,对于长度方向的任意断面,需要使断面面积每 0.25mm^2 中的结晶数为2个以上且20个以下。结晶数规定的理由如上所述,在超过20个时,成为高温下的劣化的起点的晶界的面积增大,氧化消耗量的增加、材料断裂的危险变高,因此,以20个作为上限。另外,将结晶数设定为1个是表示单晶的状态,当然这是理想的,但要求铱线材的工业上的制造时,以单晶作为条件是不现实的。需要说明的是,“长度方向”是指与线材的中心轴平行的方向。另外,在本发明中,对长度方向上的断面的晶粒数进行规定,但径向的断面的晶粒数没有限制。

[0021] 在本发明中,晶粒的优选形状是在长度方向上延伸的柱状结晶,优选呈现出柱状结晶在任意断面成束的材料组织。而且,优选等轴晶少的材料组织。具体而言,在任意的断面面积 0.25mm^2 中,基于长度方向(x)与垂直于长度方向的方向(y)的长径比(y/x)为1.5以上的晶粒数优选为20个以下。限制等轴晶的比例是为了抑制因晶界面积的增大引起的机械

强度降低。

[0022] 而且,本发明的铌线材需要使材料硬度以维氏硬度计为200Hv以上且低于400Hv。规定材料硬度的意义如上所述。在本发明人的研究中,400Hv以上的线材处于残余应变过剩的状态,在暴露于再结晶温度以上的高温时,担心会由于再结晶所引起的晶界面积的增加而使氧化消耗量增大。另外,材料因再结晶而软化,但该硬度或强度降低与晶界面积增加相互作用,发生以晶界为起点的材料断裂的可能性变高。另一方面,低于200Hv的铌线材不具有在常温范围内所要求的强度,因此本来就不优选使用。

[0023] 需要说明的是,为了得到这样的材料硬度被限制的线材,需要在为了不使应变残留而限制加工条件的同时以达到所需的线径的方式进行加工制造,关于该制造工艺,在下文进行说明。另外,本发明是包含铌或铌合金的线材,本发明中的“线材”是指线径为直径0.1mm以上且直径3.0mm以下的细线材料。

[0024] 如上所述,本发明的铌线材中,对常温下的结晶数进行限制,并且即使被高温加热,也不易发生再结晶所引起的组织变动。因此,本发明的铌线材在被加热到再结晶温度(根据材料组成而发生变动,但为1200℃~1500℃的范围)以上时的晶粒数的变动也少。另外,高温加热所引起的硬度变化也得到抑制,具体而言,在设定为加热温度1200℃、加热时间20小时作为加热条件时,加热前后的硬度变化率 $(100(\%) - (\text{加热后硬度} / \text{加热前硬度} \times 100))$ 为15%以下。

[0025] 接着,针对本发明的铌线材的制造方法进行说明。如之前所述的那样,本发明的铌线材需要限制晶粒数并限制用于降低残余应变的材料硬度。这些限制事项在现有的线材制造工艺中是难以实现的。在现有的线材制造工艺中,对熔化铸造后的铸锭进行轧制加工(带槽轧辊轧制加工)、拉丝加工等而成形加工为细线,但在这些制造工序中,不能控制晶粒的数量。另外,在由铸锭成形至线材的过程中,以相当高的加工率进行加工,因此存在残余应变。对于残余应变,可以通过进行热加工来减轻,但尽管如此,也会由于反复进行的加工而相当多地存在残余应变。因此,作为能够实现本发明中要求的晶粒数的限制和残余应变的抑制这两者的线材制造工艺,本发明人应用了作为单晶制造工艺的一个方式的微下拉法(以下,称为 μ -PD法)。

[0026] μ -PD法是在底部设置有喷嘴的坩埚内收容作为原料的熔融金属、在使经由培育结晶凝固后的金属从喷嘴通过的同时进行下拉来进行结晶培育的方法,通过连续进行该结晶培育而得到线材的方法是本发明的方法。

[0027] 作为本发明的铌线材的制造中优选应用 μ -PD法的理由,首先是因为, μ -PD法能够进行晶粒的形状控制并且能够制造以单晶为标准的晶粒数少的材料。而且,在 μ -PD法中,在利用喷嘴将断面面积限定得微小的同时进行结晶培育,因此,通过该方法制造的线材的线径细,不需要之后的加工、或者能够通过次数少的加工得到期望线径的线材。因此,通过 μ -PD法培育的结晶为应变少的状态,因此,不需要追加的加工。由此,能够大幅降低残余应变,能够制成本发明所要求的低硬度的铌线材。这样,利用 μ -PD法的线材制造是能够以近终形的方式制造目标线材的高效的方法。

[0028] 在基于 μ -PD法的本发明的铌线材的制造方法中,对铌或其合金这样的高熔点材料进行处理,因此,作为坩埚的构成材料,需要在高温下不易熔化、挥发的材料,具体而言,可以使用氧化镁、氧化锆、氧化铝等陶瓷、碳(石墨)等。 μ -PD法中的坩埚在其底部具有喷嘴。喷

嘴具有对从底部通过的熔融金属进行冷却而使其凝固的功能、和作为夹具(模具)对所凝固的金属进行约束而形成的功能这两种功能。喷嘴的材质也优选与坩埚同样地利用在高温下不易熔化、挥发的材料来形成,喷嘴内壁与凝固后的金属发生摩擦,因此,对于喷嘴内壁表面,优选表面是光滑的。

[0029] 作为通过 μ -PD法制造本发明的晶粒数被限制的铱线材时的重要的要素,有熔融金属与凝固金属的固液界面的位置(水平)。该固液界面的位置优选位于喷嘴上下方向的中央附近。固液界面的位置位于上侧(坩埚侧)时,凝固后的金属的移动距离变大,下拉的阻力也相应程度地变大,发生喷嘴的磨损和损伤,难以控制线材的形状和尺寸。另一方面,固液界面位于下侧(喷嘴出口侧)时,担心熔液从喷嘴排出而使线材的线径变粗。该固液界面的位置的控制通过适当调整喷嘴的长度(厚度)、下拉速度来进行。在制造本发明中设想的线径的线材时,喷嘴的长度(厚度)优选为5~30mm,与其相对的下拉速度优选为0.5~200mm/分钟。

[0030] 另外,在基于 μ -PD法的铱线材的制造中,还需要对从喷嘴排出的线材的冷却速度进行调整。从喷嘴排出的线材虽然处于固相区域,但担心在骤冷时产生微晶(等轴晶)。因此,对于从喷嘴排出的线材,优选在直至达到再结晶温度以下为止的区间以缓慢的冷却速度进行缓冷。具体而言,直至线材至少达到1200℃以下为止,优选将冷却速度设定为120℃/秒~1℃/秒。需要说明的是,在线材温度1200℃以下的温度范围内,即使以上述缓慢的冷却速度进行冷却也没有关系,但线材为1000℃以下时,也可以考虑制造效率而使冷却速度比上述速度高。另外,为了调整冷却速度,例如,有时在坩埚的下部,将包含陶瓷等导热材料的筒体(后热器)连接到坩埚上,利用坩埚(熔融金属)的热。为了防止氧化,利用坩埚的熔融金属的处理以及线材的下拉优选在惰性气体(氮气、氩气、氦气等)气氛中进行。

[0031] 对于通过 μ -PD法制造的铱线材,也可以利用追加的加工进行线径的调整。但是,此时,为了不残留残余应变,需要注意加工温度和加工率。具体而言,需要将加工温度设定为1500℃以上、将每1次(1道次)的加工率设定为小于12%。在加工温度低的情况下或加工率高的情况下,会残留残余应变,在高温下使用时发生再结晶所引起的组织变化。以上说明的利用 μ -PD法制造的本发明的铱线材可以根据其用途而适当地切断来使用。

[0032] 需要说明的是,本发明的铱线材也可以基于CZ法(丘克拉斯基法)等 μ -PD法以外的单晶制造工艺来制造。但是,这些单晶培育法与 μ -PD法相比更适合于直径较大的单晶的制造,CZ法(丘克拉斯基法)不能以近终形的方式制作 ϕ 3mm以下的连续的线材。而且,在应用CZ法等制造3mm以下的细径的线材作为最终制品的情况下,必须在CZ法之后进行多次加工。多次加工中,残留残余应变的可能性高,加工完成的线材的硬度为Hv400以上。另外,将该加工完成的线材利用热处理等调整至低于Hv400时,形成由等轴晶构成的再结晶组织,因此,机械特性、特别是韧性极端地降低。

[0033] 发明效果

[0034] 本发明的包含铱或铱合金的金属线材通过降低晶界面积来抑制以晶界为起点的余量损伤。另外,本发明的线材通过限制残余应变,即使在高温下使用,也不易发生再结晶所引起的组织变化、成为损伤的起点的晶界的增加。由此,成为耐氧化消耗性、机械特性等诸特性优良的线材。

附图说明

- [0035] 图1是对基于 μ -PD法的铌线材的制造装置的构成进行概略说明的图。
- [0036] 图2是对比较例的铌线材的制造工序进行说明的图。
- [0037] 图3是表示实施例8、比较例8的线材的断面组织的照片。
- [0038] 图4是表示对实施例8、比较例8的线材进行高温加热后的材料组织的照片。
- [0039] 图5是对实施例2、比较例2的线材进行高温加热和弯曲试验后的外观照片。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的优选实施例进行说明。在本实施方式中,通过 μ -PD法制造包含铌和各种铌合金的线材(实施例1~实施例10)。另外,作为现有的铌线材,通过专利文献1中记载的组合了加工与热处理的制造工序来制造组成与实施例相同的铌线材(比较例1~比较例10)。此外,作为参考例,对利用CZ法制造的铸锭进行加工、热处理,制造线材。以下,对实施例、比较例、参考例的各铌线材的制造工序进行说明。

[0041] 实施例1~实施例10:图1中示出本实施方式中应用的基于 μ -PD法的铌线材的制造装置。如图1所示,在铌线材制造装置中,在坩埚内收容熔融状态下的铌原料。在坩埚的底部埋入具有贯通孔的模具。在基于 μ -PD法的线材制造中,首先,使培育结晶从底部与坩埚内的原料接触,然后,以一定速度将培育结晶下拉(向下移动)。

[0042] 本实施方式中,将预先准备的铌或铌合金(纯度均为99%以上)装入到氧化锆制的坩埚(容器尺寸 $40 \times 30 \times 50$)中。另一方面,从设置在坩埚底部的喷嘴(尺寸:内径1mm、长度5mm)的下方插入培育结晶($\Phi 0.8$ mm的籽晶)。然后,对原料进行高频感应加热,使其熔化。然后,以5mm/分钟的下拉速度进行下拉。此时,使氮气从坩埚上部向下部方向流动(1L/分钟)。本实施方式中,在距喷嘴出口30mm的区间,将冷却速度设定为 $50^\circ\text{C}/\text{秒}$,缓冷至线材温度达到 1200°C 以下为止。这样,制造线径为1mm的线材150mm。

[0043] 比较例1~比较例10:利用氮电弧熔化法制造包含铌或铌合金的铸锭(直径12mm),对于该铸锭,经过图2所示的工序加工成线材。该加工工序在双轴加压的热锻、热带槽轧辊轧制的各工序中进行反复加工,直至达到目标尺寸。该比较例中的双轴加压的反复进行是为了使线材具有高取向性。另外,在该比较例的加工工序中,对于热加工温度、热处理温度的设定,均以使其达到再结晶温度以下的方式进行设定。由此,防止了因加工中途的再结晶发生的从晶界起的断裂。

[0044] 参考例1、参考例2:使用水冷铜铸模,由高频熔化后的铌熔液,通过CZ法制造直径5mm的铌、铌合金铸锭(提拉速度为10mm/分钟)。然后,对该线材进行热拉丝加工而制成细线。关于此时的加工条件,将加工温度设定为 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、将每1道次的加工率设定为10%。然后,制成线径为1mm的线材。需要说明的是,该参考例针对纯铌(与实施例1对应)、铌-铯合金(与实施例5对应)这两种材料进行制造。

[0045] 对于以上制造的铌线材,首先,通过材料组织的观察来进行晶粒数的测定、硬度测定。这些测定中,将制造的线材切成1mm的长度,然后,在长度方向上切断而成为两半。然后,进行显微镜观察,任意设定面积为 0.25mm^2 的观察视野,进行晶粒数的测定。另外,测定长径比为1.5以上的等轴晶的有无和数量。然后,利用维氏硬度计,测定维氏硬度。将其结果示于

表1。

[0046] [表1]

[0047]

	组成					制造方法	观察结果		
	Ir	Pt	Rh	Ru	Ni		晶粒数	等轴晶数	硬度(Hv)
实施例1	100	—	—	—	—	μ -PD	5	0	323
实施例2	余量	10	—	—	—		2	0	311
实施例3	余量	20	—	—	—		4	0	331
实施例4	余量	50	—	—	—		2	0	389
实施例5	余量	—	20	—	—		4	0	299
实施例6	余量	—	—	20	—		3	0	326
实施例7	余量	—	—	—	20		6	0	332
实施例8	余量	20	20	—	—		4	0	293
实施例9	余量	—	3	—	—		3	0	315
实施例10	余量	—	—	—	1		2	0	298
比较例1	100	—	—	—	—	加工 + 热处理	26	3	489
比较例2	余量	10	—	—	—		23	5	561
比较例3	余量	20	—	—	—		25	4	593
比较例4	余量	50	—	—	—		34	4	490
比较例5	余量	—	20	—	—		25	3	467
比较例6	余量	—	—	20	—		28	3	666
比较例7	余量	—	—	—	20		32	6	618
比较例8	余量	20	20	—	—		38	5	482
比较例9	余量	—	3	—	—		22	8	456
比较例10	余量	—	—	—	1		29	6	527
参考例1	100	—	—	—	—	CZ+加工	16	2	510
参考例2	余量	—	20	—	—		14	2	400

[0048] 从本实施方式中制造的各试样来看,实施例1~10中,长度方向断面的晶粒数在规定范围内,硬度也比较低。比较例中,晶粒数也不是过多,但比实施例多。另外,硬度也高。而且,关于参考例,在铸锭制造中应用了CZ法,因此,晶粒数少。但是,硬度比较高。认为是由之后的加工条件(加工温度低于1400℃)引起的。

[0049] 另外,图3是实施例8、比较例8的线材的断面组织。实施例8的线材由少量的柱状晶构成。另一方面,比较例8的线材呈现出在长度方向上延伸的结晶以纤维状大量密集的材料组织。

[0050] 接着,对表1的各试样进行高温氧化加热,对加热后的组织变化及硬度变化进行研究。进而,测定加热后的氧化消耗量,评价高温氧化特性。另外,准备组成与表1相同的线材(长度10mm)并同样地进行高温加热,对于加热后的线材也评价因弯曲试验引起的折损的有无。该弯曲试验中,在将线材弯曲90°时发生线材的断裂、表面的破裂时,记为有折损。将以上的各评价结果示于表2、表3。

[0051] [表2]

[0052]

	组成					制造方法	晶粒数			硬度		
	Ir	Pt	Rh	Ru	Ni		加热前	1200℃	1500℃	加热前	1200℃	1500℃
实施例1	100	-	-	-	-	μ -PD	5	5	8	323	280	288
实施例2	余量	10	-	-	-		2	3	3	311	288	297
实施例3	余量	20	-	-	-		4	4	3	331	318	288
实施例4	余量	50	-	-	-		2	4	2	389	355	342
实施例5	余量	-	20	-	-		4	3	8	299	255	221
实施例6	余量	-	-	20	-		3	6	2	326	289	298
实施例7	余量	-	-	-	20		6	8	9	332	284	275
实施例8	余量	20	20	-	-		4	8	2	283	255	242
实施例9	余量	-	3	-	-		3	4	2	315	283	287
实施例10	余量	-	-	-	1		2	3	4	298	274	276
比较例1	100	-	-	-	-	加工 + 热处理	26	80	48	489	243	259
比较例2	余量	10	-	-	-		23	175	31	581	285	271
比较例3	余量	20	-	-	-		25	100	35	593	342	333
比较例4	余量	50	-	-	-		34	175	42	490	447	493
比较例5	余量	-	20	-	-		25	45	31	467	261	256
比较例6	余量	-	-	20	-		28	46	38	686	331	282
比较例7	余量	-	-	-	20		32	115	48	618	314	346
比较例8	余量	20	20	-	-		38	47	41	462	271	232
比较例9	余量	-	3	-	-		22	52	29	456	245	258
比较例10	余量	-	-	-	1		29	65	52	527	352	335
参考例1	100	-	-	-	-	CZ+加工	16	35	29	510	340	430
参考例2	余量	-	20	-	-		14	25	23	400	300	310

[0053]

[表3]

[0054]

	组成					制造方法	氧化消耗(%)		折损的有无	
	Ir	Pt	Rh	Ru	Ni		1200℃	1500℃	1200℃	1500℃
实施例1	100	-	-	-	-	μ -PD	38.55	60.58	○	○
实施例2	余量	10	-	-	-		36.45	58.23	○	○
实施例3	余量	20	-	-	-		32.34	47.15	○	○
实施例4	余量	50	-	-	-		26.31	24.32	○	○
实施例5	余量	-	20	-	-		0.93	7.67	○	○
实施例6	余量	-	-	20	-		67.20	83.45	○	○
实施例7	余量	-	-	-	20		0.48	4.46	○	○
实施例8	余量	20	20	-	-		3.84	11.25	○	○
实施例9	余量	-	3	-	-		28.30	42.56	○	○
实施例10	余量	-	-	-	1		23.45	36.35	○	○
比较例1	100	-	-	-	-	加工 + 热处理	42.69	64.19	×	×
比较例2	余量	10	-	-	-		47.78	58.65	×	×
比较例3	余量	20	-	-	-		37.54	49.37	×	×
比较例4	余量	50	-	-	-		51.78	27.56	×	×
比较例5	余量	-	20	-	-		5.32	11.56	×	×
比较例6	余量	-	-	20	-		72.56	87.04	×	×
比较例7	余量	-	-	-	20		6.20	8.30	×	×
比较例8	余量	20	20	-	-		8.12	13.53	×	×
比较例9	余量	-	3	-	-		28.90	46.20	×	×
比较例10	余量	-	-	-	1		28.52	41.76	×	×
参考例1	100	-	-	-	-	CZ+加工	43.20	63.50	△	×
参考例2	余量	-	20	-	-		3.66	7.54	△	×

[0055]

○:没有材料断裂和表面破裂

[0056]

×有材料断裂和表面破裂

[0057]

△:没有断裂、破裂,但在表面产生褶皱

[0058]

根据表3能够确认,各实施例的钎线材的氧化消耗及高温强度与比较例的相同组

成的线材相比更优良。关于比较例,观察断裂部时,所发生的折损为晶界破裂。另外,关于氧化消耗,也是晶界附近的腐蚀剧烈。关于这一点,从表2来看,各实施例的铱线材的晶粒数的变化少,并且硬度变化也得到了抑制。在比较例的情况下,由于高温加热而使再结晶进行,晶粒数增加,并且发生了大幅软化。

[0059] 图4示出了高温加热后(1200℃、1500℃)的实施例8、比较例8的材料组织。比较例中,由于高温加热后的再结晶而观察到晶粒数的增加。特别是,外周部的晶粒数的增加显著。与此相对,实施例8中,可以说材料组织的变化极少。

[0060] 另外,图5是对实施例2、比较例2的线材在1500℃下加热20小时后进行的弯曲试验的外观照片。比较例中,观察到明确的断裂。另外,比较例中,观察到表面形态的粗糙化。另一方面,实施例的线材弯曲而不发生断裂,表面也留有光泽。

[0061] 需要说明的是,参考例1、2中,可以说高温特性比相同组成的比较例1、比较例5优良,但比实施例1、实施例5差。应用CZ法的参考例中,材料组织控制与比较例相比处于优势,但认为加工温度低,塑性加工率高,因此,存在残余应变,引起了轻微的再结晶。

[0062] 产业上的可利用性

[0063] 本发明是耐高温氧化特性良好、能够在高温氧化气氛下长期使用的材料。本发明适合作为火花塞电极、各种传感器电极、导线等在高温氧化气氛下使用的材料。

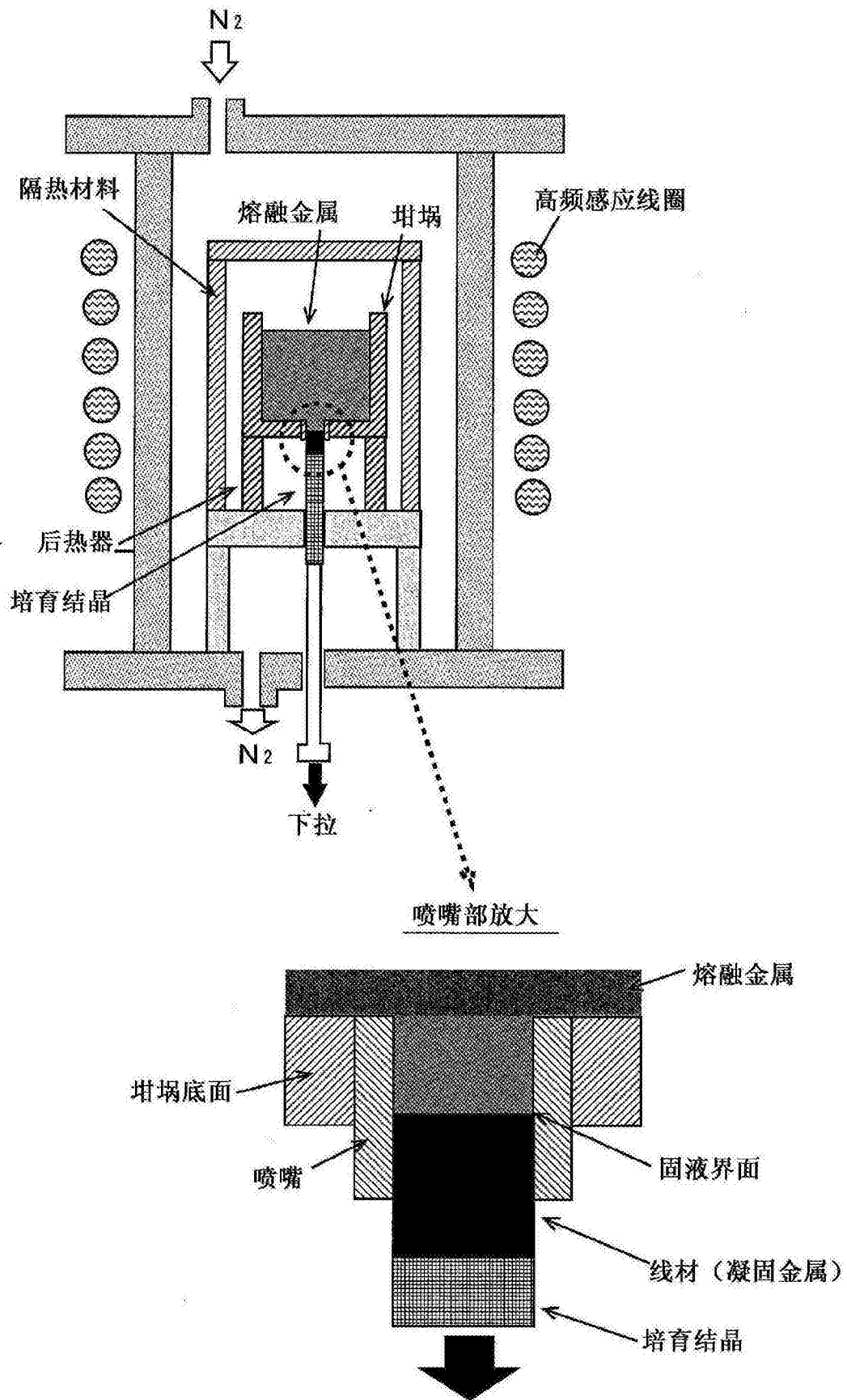


图1

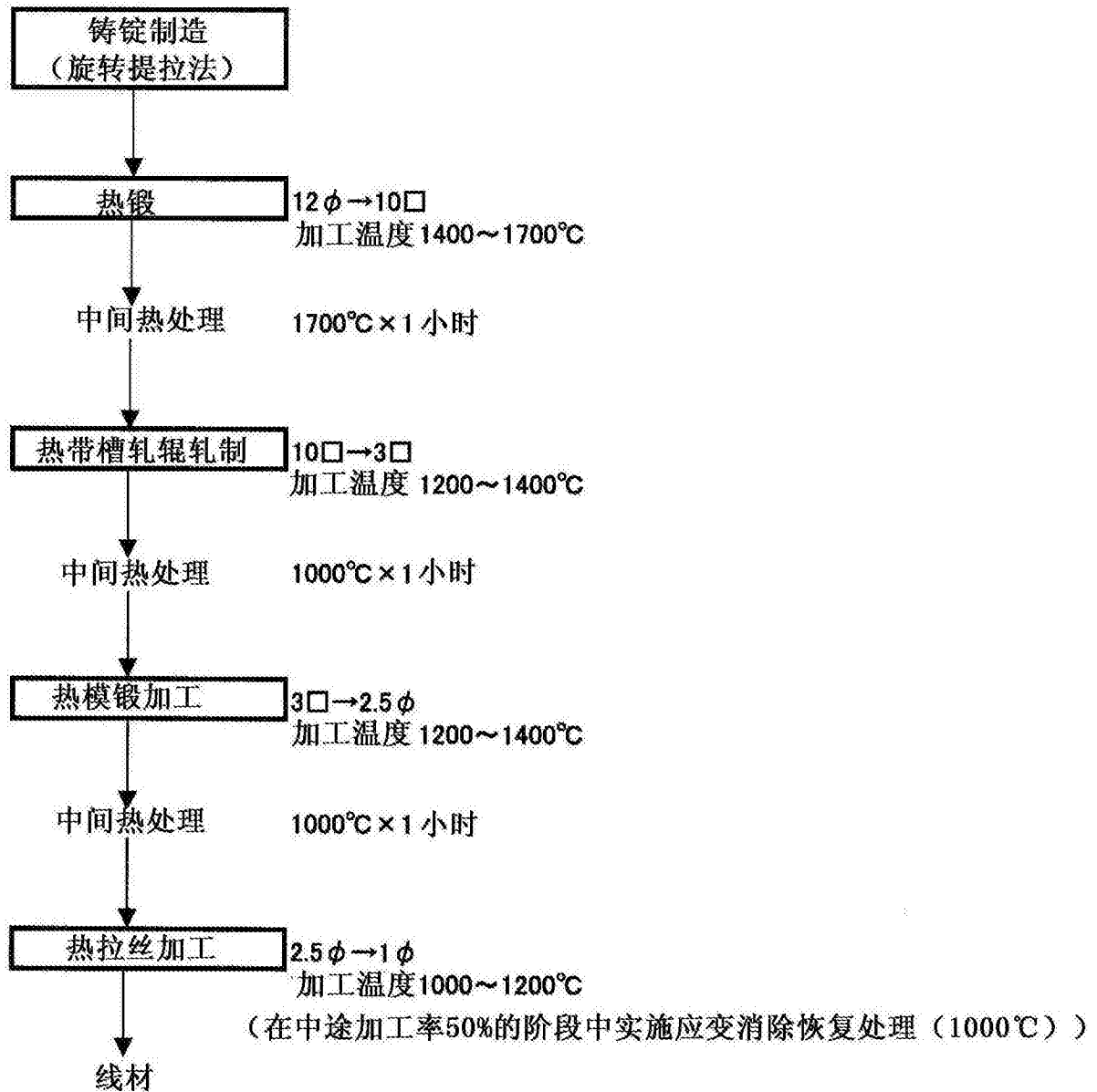
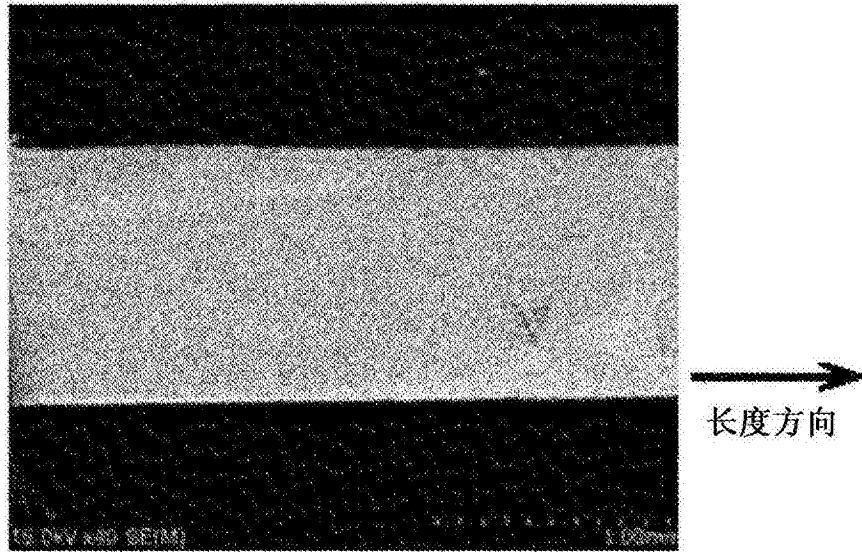


图2

实施例8



比较例8

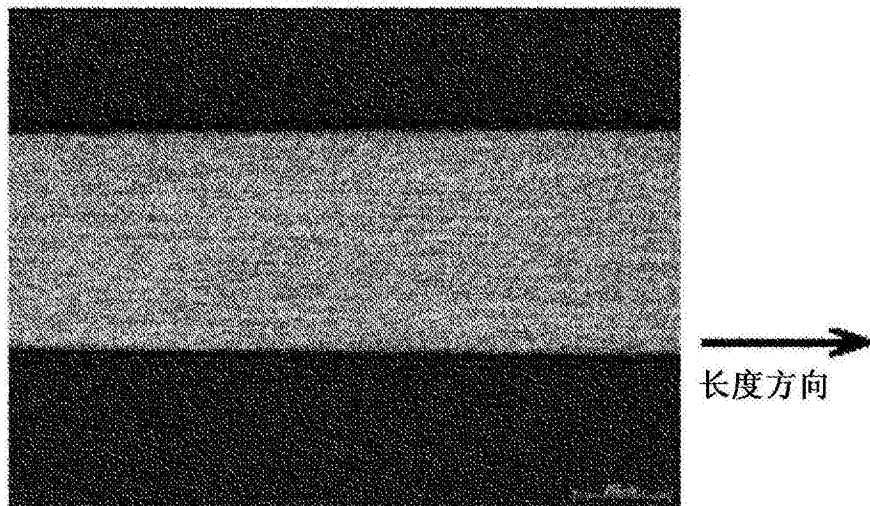


图3

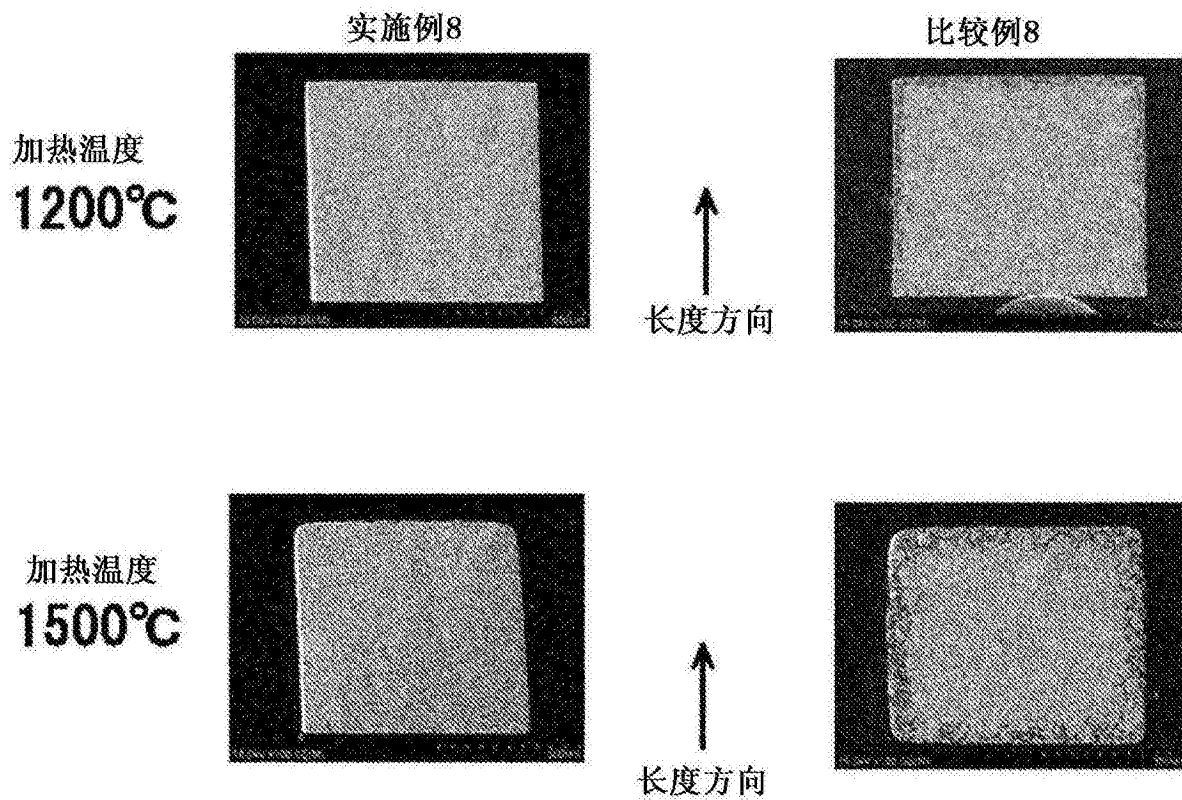


图4

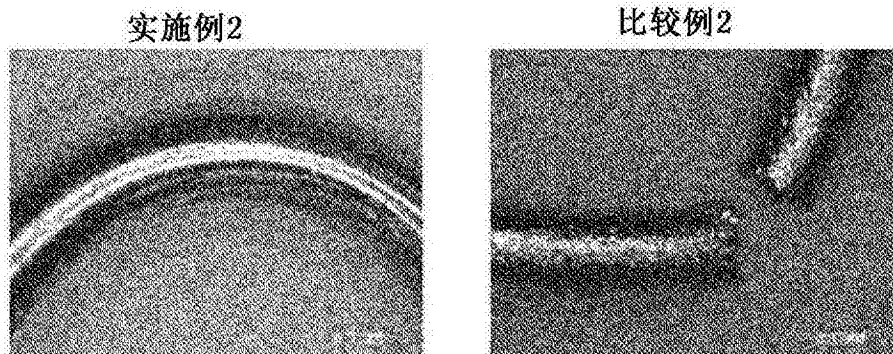


图5