

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2023-154806
(P2023-154806A)

(43)公開日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>B 2 1 C 37/06 (2006.01)</i>	B 2 1 C 37/06	B 4 E 0 9 6
<i>B 2 1 C 9/00 (2006.01)</i>	B 2 1 C 37/06	G 4 K 0 5 7
<i>B 2 1 C 1/16 (2006.01)</i>	B 2 1 C 37/06	K
<i>C 2 2 C 5/04 (2006.01)</i>	B 2 1 C 9/00	A
<i>C 2 3 F 1/00 (2006.01)</i>	B 2 1 C 1/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-64378(P2022-64378)	(71)出願人	000198709 石福金属興業株式会社 東京都千代田区内神田3丁目20番7号
(22)出願日	令和4年4月8日(2022.4.8)	(74)代理人	100166039 弁理士 富田 款
		(72)発明者	山崎 陽介 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 草加工場内
		(72)発明者	細谷 公崇 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 草加工場内
		Fターム(参考)	4E096 EA04 EA08 EA16 EA24 GA02 HA22 KA01 KA09 4K057 WA20 WB04 WE02 WN06

(54)【発明の名称】PtIr合金パイプの製造方法

(57)【要約】

【課題】肉厚が0.02~0.04mm、且つ、外径が0.3~1.5mmの薄肉細径のPtIr合金パイプをつぶれや割れなどの問題無く、安定して製造することができる方法を提供する。

【解決手段】Irを7~13wt%含み残部がPtであるPtIr合金パイプの製造方法であって、PtIr合金パイプの内側に、前記PtIr合金パイプのビッカース硬さA(HV)以上、「A+90」(HV)未満である硬さのCu合金パイプを挿入する挿入工程と、前記Cu合金パイプが前記PtIr合金パイプに挿入された状態の2重パイプのダイス伸管加工において、熱処理にて伸管加工中の前記Cu合金パイプの硬さを、A(HV)以上、「A+90」(HV)未満に収まるように熱処理にて制御しながら所定の寸法に伸管加工するダイス伸管工程と、前記Cu合金パイプが前記PtIr合金パイプに挿入され、ダイス伸管加工された2重パイプを所定の長さへと切断加工し、研磨加工を行った後に、前記Cu合金パイプを化学的に溶解除去する脱芯工程を含むことを特徴とする、PtIr合金パイプの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

Ir を 7 ~ 13 wt % 含み残部が Pt である Pt Ir 合金パイプの製造方法であって、Pt Ir 合金パイプの内側に、前記 Pt Ir 合金パイプのビッカース硬さ A (HV) 以上、「A + 90」(HV) 未満である硬さの Cu 合金パイプを挿入する挿入工程と、

前記 Cu 合金パイプが前記 Pt Ir 合金パイプに挿入された状態の 2 重パイプのダイス伸管加工において、熱処理にて伸管加工中の前記 Cu 合金パイプの硬さを、A (HV) 以上、「A + 90」(HV) 未満に収まるように熱処理にて制御しながら所定の寸法に伸管加工するダイス伸管工程と、

前記 Cu 合金パイプが前記 Pt Ir 合金パイプに挿入され、ダイス伸管加工された 2 重パイプを所定の長さへと切断加工し、研磨加工を行った後に、前記 Cu 合金パイプを化学的に溶解除去する脱芯工程を含むことを特徴とする、

Pt Ir 合金パイプの製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の Pt Ir 合金パイプの製造方法であって、得られる Pt Ir 合金パイプの肉厚が 0.02 ~ 0.04 mm、且つ、外径が 0.3 ~ 1.5 mm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の Pt Ir 合金パイプの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、薄肉且つ細い Pt Ir 合金パイプの製造方法に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

Pt Ir 合金パイプは、生体適合性と X 線不透過性の高さから、例えば、医療用のカテーテルの電極や造影標識などに使用されている。近年では、医療現場における、カテーテルの操作性の向上や、より微細な血管系疾患への治療範囲拡大などの要望を受けて、カテーテルの細径化が進められており、このことから、Pt Ir 合金パイプに対しても更なる薄肉化と細径化が求められている。

【0003】

特許文献 1 には、貴金属パイプ内に Cu パイプを挿入し、次に所要の外径、内径に伸管加工してクラッドパイプとなし、次いでこのクラッドパイプの外周を所要の形状に切削加工し、然る後所要の長さに切り落とし、Cu パイプを薬品で除去することで、パイプの内径の中心に芯ずれがない薄肉貴金属パイプの製造方法が開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開平 5 - 31632

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

特許文献 1 の製造方法は、パイプの内外径の中心に芯ずれがない薄肉貴金属パイプを製造できるという利点があるものの、比較的硬い Pt Ir 合金パイプ（例えば、90 wt % Pt 10 wt % Ir）の場合、肉厚を更に薄くしようとする、例えば、肉厚 0.02 ~ 0.04 mm にダイス伸管加工しようとする、Pt Ir 合金のパイプのつぶれや割れや破れが生じてしまい、所定形状が得られないという問題がある。

40

【0006】

そこで、本発明は、肉厚が 0.02 ~ 0.04 mm、且つ、外径が 0.3 ~ 1.5 mm の薄肉細径の Pt Ir 合金パイプを製造することができる方法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】

50

【0007】

本発明者らは、上記の課題を達成すべく鋭意検討した結果、パイプ製造装置で造管したPtIr合金パイプ（本発明のPtIr合金パイプの製造に用いる管材）の内側にCu合金パイプを挿入後、ダイス伸管加工と、熱処理により、ダイス伸管加工時のCu合金パイプの硬さを、PtIr合金パイプのビッカース硬さA（HV）以上、「A+90」（HV）未満に制御しながら所定の寸法に加工した後、所定の長さへの切断加工と研磨加工を行った後、内側のCu合金を化学的に溶解除去することにより、肉厚が0.02～0.04mm、且つ、外径が0.3～1.5mmのPtIr合金パイプを製造できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0008】

本発明によれば、Irを7～13wt%含み残部PtであるPtIr合金パイプにおいて、肉厚が0.02～0.04mm、且つ、外径が0.3～1.5mmである薄肉細径のPtIr合金パイプを、つぶれや割れなどの問題無く、安定して製造することが可能となる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、肉厚が0.02～0.04mm、且つ、外径が0.3～1.5mmの薄肉細径のPtIr合金パイプをつぶれや割れなどの問題無く、安定して製造することができる。

【0010】

以下、本発明の製造方法についてさらに詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、Irを7～13wt%含み残部がPtであるPtIr合金パイプの製造工程であって、PtIr合金パイプ（本発明のPtIr合金パイプの製造に用いる管材）の内側に、PtIr合金パイプのビッカース硬さA（HV）以上、「A+90」（HV）未満である硬さのCu合金パイプを挿入する挿入工程と、Cu合金パイプがPtIr合金パイプに挿入された状態の2重パイプのダイス伸管加工において、熱処理にて伸管加工中のCu合金パイプの硬さを、A（HV）以上、「A+90」（HV）未満に収まるように熱処理にて制御しながら所定の寸法に伸管加工するダイス伸管工程と、Cu合金パイプがPtIr合金パイプに挿入され、ダイス伸管加工された2重パイプを所定の長さへと切断加工し、研磨加工を行った後に、Cu合金パイプを化学的に溶解除去する脱芯工程を含むことを特徴とする、PtIr合金パイプの製造方法である。

【0012】

本発明により、肉厚が0.02～0.04mm、且つ、外径が0.3～1.5mmのPtIr合金のパイプが得られる。外径は0.4～0.9mm、または、外径0.5～0.7mmとしても良い。

【0013】

PtIr合金パイプ

本発明のPtIr合金パイプの製造に用いる管材としてのPtIr合金パイプは例えば、PtIr合金板を用い、造管加工することで得られる。造管加工では、Irを7～13wt%含み残部PtであるPtIr合金板をロールで丸め側面部を突合せ溶接し、PtIr合金パイプ（管材）を作製する。この管材を使って本発明のPtIr合金パイプを製造する。

【0014】

合金板の板厚・板幅は製作したいパイプの直径、肉厚を基に適宜選択する。たとえば、肉厚0.1mm、外径2.5mmのパイプを得たい場合は、厚み0.1mm、幅7.5mmのPtIr合金板を用意する。

【0015】

P t I r 合金パイプの熱処理（焼鈍処理）

造管された P t I r 合金パイプは例えば、水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で、900～1100 で熱処理を行う。この熱処理により、P t I r 合金パイプの加工ひずみが低減され、溶接部とそれ以外の組織が均一化される。

水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で、例えば1000 で1時間熱処理すると、90wt% P t 10wt% I r 合金パイプの硬さは130HVとなる。

【0016】

C u 合金パイプ

C u 合金パイプには、主たる金属が C u、および、Z n からなる合金(黄銅)を用いることができる。例えば、C u が 59～96wt%、Z n 4～41wt% からなる合金を用いることができる。C u 合金は 59～71.5wt%、Z n 28.5～41wt% からなる合金であることが好ましい。

10

【0017】

また、C u 合金パイプには、主たる金属が C u、Z n、および、N i からなる合金(洋白)を用いることができる。例えば、C u 54～67wt%、Z n 13.72～29.5wt%、N i 8.5～19.5wt% からなる合金を用いることができる。C u 合金は C u 60～66wt%、Z n 13.72～27.5wt%、N i 12.5～19.5wt% からなる合金であることが好ましい。

【0018】

C u 合金パイプの熱処理（焼鈍処理）

C u 合金パイプの組成として例えば、C u 合金は 59～71.5wt%、Z n 28.5～41wt% からなる合金(黄銅)を用いる場合、300～500 で熱処理を行うことができる。具体的には、水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で、例えば400 で熱処理し、C u 合金パイプの硬さを約140HVにすることができる。

20

【0019】

C u 合金パイプの組成として例えば、C u 60～66wt%、Z n 13.72～27.5wt%、N i 12.5～19.5wt% からなる合金(洋白)を用いる場合、500～700 で熱処理を行うことができる。具体的には、水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で、例えば600 で熱処理し、C u 合金パイプの硬さを約150HVにすることができる。

30

【0020】

P t I r 合金パイプ、C u 合金パイプの寸法

P t I r 合金パイプは、例えば、外径 2.5mm (内径 2.3mm)、肉厚 0.1mm のパイプを、C u 合金パイプは、例えば、外径 2.26mm (内径 1.86mm)、肉厚 0.2mm のパイプを使用する。

【0021】

パイプ挿入

P t I r 合金パイプの内側に C u 合金パイプを挿入する工程であって、C u 合金パイプの硬さは、(P t I r 合金パイプのビッカース硬さが A (HV) である場合に) ビッカース硬さ A (HV) 以上、「A+90」(HV) 未満である。

40

【0022】

本発明は、C u 合金パイプが P t I r 合金パイプに挿入された状態の 2重パイプをダイス伸管加工する工程であって、伸管加工中の C u 合金パイプの硬さを、「A+90」(HV) 未満に収まるように熱処理にて制御しながら所定の寸法にダイス伸管加工する工程を含む。

【0023】

ダイス伸管加工

C u 合金パイプが挿入された P t I r 合金パイプ(2重パイプ)は、所定寸法(すなわち予め定めた寸法)のダイスにより伸管される。この伸管加工により、P t I r 合金パイプの肉厚を薄く、外径を小さくすることができる。伸管は、例えば、ドロースタンプで行う

50

ことができる。ドロ－伸線機では、固定したダイスに2重パイプを通し、パイプの一端を定速度で掃引（ドロ－）することで、2重パイプが伸管される。伸管加工は、異なる内径のダイスを用い、複数回繰り返す。

【0024】

伸管加工においては、最終的な、PtIr合金パイプの寸法になる前に、内側のCu合金パイプの内径が0にならないこと、つまり、2重パイプの中心の空洞部が無くならないことが必要である。2重パイプをダイス伸管加工すると、引抜きに用いた力の一部が、空洞部方向への材料変形に用いられる。これにより、PtIr合金パイプにかかる応力、例えば、PtIr合金パイプとダイス間で生じる摩擦力や、PtIr合金パイプの肉厚減少に用いられる力などは減少するため、PtIr合金パイプに割れや破れが生じるなどの問題が生じなくなる。一方、伸管加工の途中で内管の内径が0mmとなり、空洞部が無くなることで、「パイプ」でなく「棒」になってしまうと、加工中のPtIr合金パイプにかかる応力が増加し、割れや破れなどの問題が生じるため好ましくない。

10

【0025】

Cu合金パイプのビッカース硬さは、2重パイプのダイス伸管加工を繰り返すと大きくなる。そこで、ダイス伸管加工中にCu合金パイプのビッカース硬さが「A+90」（HV）に近づいたら、Cu合金パイプの熱処理を行う。具体的には、水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気、300～700で熱処理する。この熱処理でCu合金パイプを焼鈍し、A（HV）以上の硬さにする。

20

【0026】

上記熱処理ではPtIr合金パイプの硬さはほとんど変わらない。

【0027】

Cu合金パイプの硬さがPtIr合金パイプの硬さA（HV）未満であると、PtIr合金パイプが均等に縮径せずにつぶれ（変形）が発生する。一方、Cu合金パイプの硬さが（A+90HV）を超えるとPtIr合金パイプの割れや破れが発生してしまう。したがって、伸管加工時のCu合金の硬さをA（HV）以上、「A+90」（HV）未満にして行う。例えば、A=130HVの場合、Cu合金の硬さを130HV以上、220HV未満に制御しながらダイス伸管加工と熱処理を繰り返す。

【0028】

以上の工程により、2重パイプの外側にあるPtIr合金パイプにかかる応力を低減し、PtIr合金パイプのつぶれや割れ、破れの発生を防ぐことができ、薄肉且つ細いPtIr合金のパイプが得られる。

30

【0029】

切断加工

切断加工では、2重パイプを、例えばワイヤーソーにて、所定の寸法（すなわち予め定めた寸法）に切断する。具体的には、表面に研磨材が付着されたワイヤーソーを複数配置し、平行に複数個配置された2重パイプの複数箇所を同時に切断して、複数の切断されたPtIr合金パイプを得る。

【0030】

研磨加工

研磨加工では、切断した2重パイプの外側にあるPtIr合金パイプを研磨する。具体的には、バレル研磨機の中に多数個の2重パイプを入れるとともに、研磨材とコンパウンドと水を入れ、その状態で容器を所定時間（例えば30分～60分）回転させることでPtIr合金パイプの研磨を行う。

40

【0031】

本発明は、所定の長さ（すなわち予め定めた長さ）への切断加工と研磨加工を行った後、2重パイプの内側にあるCu合金パイプを化学的に溶解除去する、脱芯工程を含む。

【0032】

Cu合金パイプの脱芯工程

切断、研磨された2重パイプの内部のCu合金パイプを、化学的に溶解除去処理するこ

50

とで、脱芯する。例えば、酸で溶解除去する。一例として、硝酸または硫酸（濃度10～60%）のどちらか一方の酸に二重パイプを浸漬させることで、Cu合金パイプのみを溶解除去した後、水洗いにより酸を除去することで、PtIr合金のパイプを得る。

【0033】

以上の加工及び処理により、肉厚が0.02～0.04mm、且つ外径が0.3～1.5mmのPtIr合金のパイプが得られる。外径は0.4～0.9mm、または、外径は0.5～0.7mmとしても良い。

【0034】

次に実施例により、本発明のPtIr合金パイプの製造方法についてさらに具体的に説明する。

【実施例】

【0035】

（実施例1）

0.1mm×7.5mm×1、500mmの90wt%Pt10wt%Ir合金板材を、ロール丸め加工・フィンロールによる側面部の突合せ・その突合せ部のTIG接を連続的に行うパイプ製造機を用いて、外径が2.5mmの90wt%Pt10wt%Ir合金パイプを作製した。

【0036】

次に、水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で、1000で1時間熱処理した。熱処理後の90wt%Pt10wt%Ir合金パイプの硬さは130HVであった。この際の90wt%Pt10wt%Ir合金パイプの外径、内径と肉厚（mm）を表1に示す。

【0037】

次に肉厚が0.2mm、外径が2.26mm、硬さが154HVの65wt%Cu35wt%Zn合金パイプを上述の90wt%Pt10wt%Ir合金パイプの内側に挿入し、ドローステッチ機でダイス伸管加工した。

【0038】

ダイス伸管加工は、ダイスの内径を変えながら合計18回行った。18回のダイス伸管加工を行う毎に、パイプ端部を切り取り、65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの硬さを測った。

【0039】

4回目、11回目のダイス伸管加工後に65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの硬さが、90wt%Pt10wt%Ir合金に割れや破れなどが生じる220HVに近づいたため（4回目後：216HV、11回目後：207HV）、ダイス伸管加工後に水素ガスとアルゴンガスの混合雰囲気中で400、5分間熱処理を行い、65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの硬さを、130HV以上の値は満たすように、減少させた。

【0040】

以上のように、ダイス伸管加工と加工毎の端部の65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの硬さ測定を18回繰り返して（トータルの伸管回数は18回、4回目と11回目の伸管後熱処理を実施）、外径が0.61mmのパイプを得た。ダイス伸管加工（18回）上がり時の90wt%Pt10wt%Ir合金パイプ、および、65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの外径、内径と肉厚（mm）を表2に示す。

【0041】

また、ダイス伸管加工（18回）上がりの状態で、65wt%Cu35wt%Zn合金パイプの内部は空間が残っていた。

【0042】

次に所定の長さに切断し、バレル研磨機で切断部のバリ取りと90wt%Pt10wt%Ir合金パイプ外面の表面磨きを行った。

【0043】

次に濃度50%の硝酸に浸漬させ、65wt%Cu35wt%Zn合金パイプを溶解除去し、水洗を行い、実施例1の90wt%Pt10wt%Ir合金パイプを作製した。作

10

20

30

40

50

製した 90 wt % Pt 10 wt % Ir 合金パイプは、つぶれやひび割れや破れは無く、内面への 65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金成分の入り込みもなかった。

【 0 0 4 4 】

(実施例 2 ~ 5)

65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金パイプの肉厚を 0.3 mm(実施例 2)、0.4 mm(実施例 3)、0.5 mm(実施例 4)、0.6 mm(実施例 5)に変える他は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 5 の 90 wt % Pt 10 wt % Ir 合金パイプを作製した。

得られた各 90 wt % Pt 10 wt % Ir 合金パイプのパイプ外径、パイプ内径を表 2 に示す。実施例 2 ~ 5 の 90 wt % Pt 10 wt % Ir 合金パイプも、つぶれやひび割れや破れは無く、内面への 65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金成分の入り込みもなかった。また、ダイス伸管加工上がりの状態で、65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金パイプの内部は空間が残っていた。

10

【 0 0 4 5 】

(比較例 1)

65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金パイプの肉厚を 0.5 mm に変え、ダイス伸管加工の繰り返しの途中で加える熱処理を行わない点以外は実施例 1 と同様にして、ダイス伸管加工を繰り返し行った。その結果、ダイス伸管加工 8 回目で 90 wt % Pt 10 wt % Ir 合金パイプの破断が発生した。破断した時の 65 wt % Cu 35 wt % Zn 合金パイプの硬さは 237 HV であった。

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

20

表 1

	ダイス伸管加工開始時					
	90 wt % Pt 10 wt % Ir			65 wt % Cu 35 wt % Zn		
	外径	内径	肉厚	外径	内径	肉厚
実施例 1	2.5	2.3	0.1	2.26	1.86	0.2
実施例 2	2.5	2.3	0.1	2.26	1.66	0.3
実施例 3	2.5	2.3	0.1	2.26	1.46	0.4
実施例 4	2.5	2.3	0.1	2.26	1.26	0.5
実施例 5	2.5	2.3	0.1	2.26	1.06	0.6
比較例 1	2.5	2.3	0.1	2.26	1.26	0.5

【 0 0 4 7 】

【表 2】

表 2

	ダイス伸管加工上がり時					
	90wt%Pt10wt%Ir			65wt%Cu35wt%Zn		
	外径	内径	肉厚	外径	内径	肉厚
実施例 1	0.61	0.55	0.03	0.55	0.43	0.060
実施例 2	0.61	0.55	0.03	0.55	0.36	0.095
実施例 3	0.61	0.55	0.03	0.55	0.30	0.125
実施例 4	0.61	0.55	0.03	0.55	0.22	0.165
実施例 5	0.61	0.55	0.03	0.55	0.12	0.215
比較例 1	ダイス伸管加工途中で破断発生					

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 2 2 C	9/04	(2006.01)	C 2 2 C	5/04		
C 2 2 C	9/06	(2006.01)	C 2 3 F	1/00	1 0 3	
			C 2 2 C	9/04		
			C 2 2 C	9/06		