

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4777498号
(P4777498)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl.		F I			
B 2 2 F	3/10	(2006.01)	B 2 2 F	3/10	1 0 1
C 2 2 C	1/05	(2006.01)	C 2 2 C	1/05	G
C 2 2 C	29/04	(2006.01)	C 2 2 C	29/04	Z
B 2 3 B	27/14	(2006.01)	B 2 3 B	27/14	B
B 2 3 P	15/28	(2006.01)	B 2 3 P	15/28	Z

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-134548 (P2000-134548)	(73) 特許権者	505277521
(22) 出願日	平成12年5月8日(2000.5.8)		サンドビック インテレクチュアル プロ
(65) 公開番号	特開2000-345207 (P2000-345207A)		パティー アクティブボラージ
(43) 公開日	平成12年12月12日(2000.12.12)		スウェーデン国, エスイー-811 81
審査請求日	平成19年4月24日(2007.4.24)		サンドビッケン
(31) 優先権主張番号	9901581-0	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成11年5月3日(1999.5.3)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン基炭窒化物合金の部材を液相焼結によって製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Coバインダー相にTi、W及びTaを基本とする硬質成分を含有するチタン基炭窒化物合金の部材を液相焼結によって製造する方法であって、

原子比N/(C+N)が25~50at%であって、Ta含有量が少なくとも2at%、W含有量が少なくとも2at%、Co含有量が5~25at%であり、且つ

液状バインダー相が、先ず前記部材の中央部に形成され、その後、溶融前端部が、マクロ的なバインダー相勾配を発生することなく表面に向かって外側に伝播するような条件のもとで、焼結が実施され、

1250~1350の温度から1370~1550の最終焼結温度まで温度を上昇させる際に、温度上昇速度が0.5~5/minであり、

最終焼結温度と1200との間を冷却する際に、温度降下速度が0.5~5/minであり、

1250~1350の温度から最終焼結温度まで温度を上昇させる際に、N₂とCOとの分圧を一定に保持するか、またはN₂とCOとのそれぞれの分圧を滑らかに或いは段階的に上昇させ、

前記N₂とCOとのそれぞれの分圧は、1300で25~300Paであり、且つ最終焼結温度に到達したときには、前記N₂の分圧は、50~300Paであり、且つ前記COの分圧は、100~1000Paであり、

最終焼結温度に保持する際に、前記N₂の分圧は、25~300Paであり、且つ前記

10

20

COの分圧は、50～500Paであり、

最終焼結温度と1200との間を冷却する際に、前記N₂の分圧は、25～300Paであり、且つ前記COの分圧は、25～300Paであり、

最終焼結温度の保持時間は30～120分である、

ことを特徴とするチタン基炭窒化物合金の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項2】

原子比N/(C+N)が25～50at%であって、Ta含有量が4～7at%、W含有量が3～8at%、Co含有量が5～25at%であることを特徴とする請求項1に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項3】

前記部材の気孔率が、等級A06以下であり、且つ前記部材の中央部に気孔が集中することなく容積全体を通して均一に分布することを特徴とする請求項1または2に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項4】

前記部材の気孔率が、等級A04以下であり、且つ前記部材の中央部に気孔が集中することなく容積全体を通して均一に分布することを特徴とする請求項1または2に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項5】

前記N₂とCOとのそれぞれの分圧は、1300で50～150Paであり、且つ

最終焼結温度に到達したときには、前記N₂の分圧は、100～200Paであり、且つ前記COの分圧は、200～600Paである、

ことを特徴とする請求項1に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項6】

最終焼結温度に保持する際に、前記N₂の分圧は、50～200Paであり、且つ前記COの分圧は、100～300Paである、

ことを特徴とする請求項1に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【請求項7】

最終焼結温度と1200との間を冷却する際に、前記N₂の分圧は、50～200Paであり、且つ前記COの分圧は、50～200Paである、

ことを特徴とする請求項1に記載の部材を液相焼結によって製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼結後に組成勾配と中心の気孔集中とのいずれもがなくて、主成分としてチタン(Ti)及びバインダー相としてコバルト(Co)を含む炭窒化物合金の焼結部材の製造方法に関する。このことは、表面と比較して部材の内側の液相を低溶融点にするために、液相焼結の全ての工程の際に、この部材の外側のガス雰囲気とこの合の組成とを平衡にする特別な状態でこの材料を処理することによって達成される。

【0002】

【従来の技術】

チタン基炭窒化物合金は、サーメットと呼ばれ、金属切削加工工業においてインサート材料として確立されており、特に仕上げ加工に使用される。これらの合金は金属バインダー相中に入り込んだ炭窒化物硬質成分を含む。この硬質成分粒は、別の組成のリムによって囲まれたコアを有する一般的に複雑な組織である。チタンに加えて、VⅠa族元素で通常はモリブデンとタングステンの双方及び時にはクロムを、バインダーと硬質成分との間のぬれ性を促進し且つ固溶体強化によってバインダーを強化するために添加する。また、ⅠⅤa族及び/またはⅤa族の元素、例えば、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、及びタンタルが、今日入手できる市販合金の全てに添加される。これらのすべての追加元素が、一般的に炭化物、窒化物及び/または炭窒化物として添加される。この硬質元素の粒径は一般的に<2μmである。バインダー相は、主にコバルトとニッケルとの

10

20

30

40

50

双方の固溶体である。バインダー相の量は、一般的に3～25質量%(wt%)である。ときには、その他の元素が、たとえば、アルミニウムがさらに添加され、アルミニウムにたいしては、バインダー相を強化させること、及び/または硬質成分とバインダー相との間のぬれ性を改良することがいえる。もちろん、市販入手できる原材料粉末は、不可避不純物を含有する。

【0003】

もっとも重要な不純物は、チタンとのその親近性により酸素である。一般的な酸素の不純物レベルは、歴史的に $< 0.3 \text{ wt} \%$ である。最近、チタン基原材料の製造方法を改良するために、このレベルは、特に低窒素含有量の等級に対しては $< 0.2 \text{ wt} \%$ に減少された。非常に高レベルの酸素が一般的に避けられるのは、これは液晶焼結の際に気孔が封鎖されたのちに、一酸化炭素(CO)を形成するとができ、それが同様に過剰な気孔率をもたらすからである。

10

【0004】

サーメットインサートが、硬質成分とバインダー層との粉末を混練すること、所望の形状のグリーン部材に加圧成形すること、及び最後のこのグリーン部材を液相焼結することによる粉末冶金法によって製造されることは、全てのサーメットインサートに対してはごく普通のことである。良好なぬれ性が液体と固体との硬質相粒子との間で得られるならば、強い毛細管力が得られる。この力の作用が、気孔部材を等方等質に収縮させることになり、それによって、気孔が取り除かれる。この線収縮は典型的には15～30%である。

【0005】

チタン炭窒化物基サーメットの焼結は複雑な工程であり、この工程は、焼結部材が所望の輪郭を備えるために、全ての工程を正確に制御する必要がある。一般的に、脱蠟後、この材料は、真空中または不活性ガス中で1250～1350に加熱されて、材料の脱酸及び脱窒を可能にする。さらに、最終焼結温度までの加熱とその後の冷却は、真空中、または不活性或いは反応性のガスを含む雰囲気中で行われる。それぞれの工程の各々が、焼結された材料の性質に影響を及ぼすので注意深く最適にする必要がある。

20

【0006】

従来焼結方法は、強度及び耐摩耗性の欠陥のような幾つかの欠点を有する焼結材料が生産された。一般的に、焼結された部材は、バインダー相の豊富化または枯渇の変化する程度とともに中心部及び表面に気孔の集中がある。焼結の際のガス雰囲気を変化させること

30

【0007】

幾つかの方法で達成された窒素(N_2)中での焼結が脱窒を制限する手段を提供し、これは高窒素含有量のサーメットに対して有効である。

米国特許第4,990,410号は、13.3～2666、4Pa(0.1～20torr)の N_2 中で1300の温度で液晶焼結することによって、サーメットを製造する方法を開示する。窒素雰囲気は、焼結されたサーメット部材の表面近くの性質の改良に有効である。米国特許第5,059,491号は、 N_2 中で液相焼結しそして真空中で冷却することによって、表面から5～50 μm の深さで最大の硬さを備えるサーメットの製造方法を開示する。米国特許第4,985,070号は、高強度サーメットを製造する方法を開示し、このサーメットは、次第に増加させた N_2 圧力中で材料を焼結することによって達成される。米国特許第5,145,505号は、666.5～3999.6Pa(5～30torr)の N_2 中で焼結することによってバインダー枯渇表面を備えた強靱なサーメットを製造する方法を開示する。

40

【0008】

CO中で焼結することは、焼結されたサーメット部材の表面に渡って改良された制御を達成するために有効であることが判明した。国際公開WO99/02746号は、CO中で100～8000Pa(1～80mbar)の圧力で表面上に1～2 μm の厚みの通常のバインダー相の層を備えることなく、焼結部材を製造する方法を開示する。

【0009】

50

CO - N₂ 混合物中で焼結することが、焼結部材の改良された性質を得るために試みられた。米国特許第5,856,032号は、CO - N₂ 混合物中で液相焼結することによって、Ti (C, N) 基サーメットを製造する方法を開示する。このガス混合物は、焼結部材の表面近くの領域、600 μmの深さの下方までを改良するために使用される。ガス混合物の所望の組成は、硬質成分の窒素含有量に依存する一方で、必要とする全ガス圧力がバインダー含有量によって決定される。この焼結された部材は、下側のコアに対して0.01 ~ 3 μmの深さの表面層の中のCo及び/またはNiのバインダーの含有量が、全ての場合に体積で90%の分量であった。

【0010】

米国特許第6,017,488号は、Coバインダーを有する焼結サーメット部材を製造する方法を開示する。焼結はCO - N₂ 混合物中で実施され、この混合物の分圧は2000 Pa (20 mbar) 以下に保持される。焼結された部材は、独特な性質を備え、それらはマクロ的なCo勾配を有し、Co含有量が部材の中心からその表面まで実質的に減少し、表面から0 ~ 10 μmの深さでのCo含有量は中心の含有量の50 ~ 99%に達した。

10

【0011】

Coバインダーを有するチタン炭窒化物基合金の系統が、これとともに同時に依頼されたスウェーデン特許出願第9901582 - 88号、第9901583 - 6号及び第9901584 - 4号に開示される。これらは、チタンの炭化物または窒化物及び/またはアルミニウム酸化物の単一または多重層の耐摩耗性被膜を双方備えるかまたは備えないで、金属切削加工の適用において優れた性能を有する。これら、焼結の際に、Ni - Coバインダーを有する従来のサーメットとは全く異なる独特な挙動を示した。一つの特徴は、高含有量、すなわち、2 at%好ましくは4 ~ 7 at%のTiであり、これは、焼結の際に、材料中の窒素の活性を増加する。もう一つの特徴は、金属切削加工において著しく性能が改良できる原材料に最適化することである。これらの二つの特徴により、これらの材料は従来のものと実質的に異なり、したがって、これらの材料は、通常使用されるものとは異なる焼結方法を必要とする。これらの材料が、米国特許第6,017,488号または第5,856,032号に開示される方法にしたがって焼結されるならば、これらの材料は通常の状態と溶融し、すなわちこの溶融は表面から内側に向かってであり、ガスの取り込みと不満足な気孔性をもたらす、これらのことはこの材料の潜在能力を十分に利用するためには回避する必要がある。

20

30

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、バインダーとしてCoを含有し及び高Ta含有量の上記の等級のチタン炭窒化物基合金を製造するための方法を提供することである。

本発明の一つの態様において、発明された方法はこの合金の硬質相に対して有効であり、この硬質相は25 ~ 50 at%の原子比N / (C + N) を有する。Ta含有量は、少なくとも2 at%、好ましくは4 ~ 7 at%である。W含有量は、少なくとも2 at%、好ましくは3 ~ 8 at%である。Co含有量は、5 ~ 25 at%である。本発明したがって製造された焼結部材は、部材全体に渡って実質的に組成勾配がない。さらにその上に、このような部材は、体積全体に渡って均一に分布する気孔率は等級A06以下好ましくはA04以下であり、すなわち、部材の中心部に気孔の集中がない。この幾分高い気孔率は、高Ta含有量のために、合金中の非常に高い窒素活性をもたらす。

40

【0013】

本発明の別の態様において、焼結炭窒化物合金の製造方法を提供し、この合金は、炭化物、炭窒化物及び/または窒化物の粉末は、Coとともに規定された組成比に混合され、所望の形状のグリーン部材に加圧成形される。このグリーン部材は制御されたガス雰囲気中で1370 ~ 1550 の温度で液相焼結される。

【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

50

上記に具体的に示した合金の等級に対して、全く驚くべき次のことが判明した。すなわち、本発明の方法を利用することによって、マクロ的なC o 勾配のない焼結合金が、好ましい溶融、すなわち表面に向かって伝播する核生成を維持する状態を得ることができる。この好ましい成果は、グリーン部材を脱蠟すること、及び、硬質相粒の脱酸及び制御された脱窒を可能にするために、引き続き真空の下で1250～1350 まで温度を上昇させることによって達成される。この脱窒は、温度上昇と適切なレベルでの温度平坦域とによって制御される。その結果として焼結は、前もって規定したガス雰囲気を実施する。種々のガス組成が、次のことに対して必要である。すなわち、

(1) 最終焼結温度に達するまでの温度上昇、

(2) 最終温度での平坦部、及び

(3) 1200 までの温度降下。

【0015】

(1) C OとN₂ とのそれぞれの分圧は、一定に保持するか、または段階的或いは滑らかに上昇させて、最終焼結温度まで温度を上昇させる際に、グリーン部材内の増加するガス発生速度を釣り合わせる必要がある。余りにも低い分圧はマクロ的なC o 勾配を生じ、一方余りにも高い分圧は溶融工程が再発し、中央に気孔の集中をもたらす。焼結開始のためのC OとN₂ とのレベルは、25～300 Pa (0.25～30 mbar)、好ましくは50～150 Pa (0.5～1.5 mbar)である。最終焼結温度に到達したときは、C Oの分圧レベルは、100～1000 Pa (1～10 mbar)、好ましくは200～600 Pa (2～6 mbar)であり、且つN₂ の分圧レベルは、50～300 Pa (0.5～3 mbar)、好ましくは100～200 Pa (1～2 mbar)である。

【0016】

(2) 1250～1350 から最終焼結温度までの上昇の際のガス雰囲気の制御を、マクロ的なC o 勾配を除去するために行う。しかしながら、この材料に対して最近発明された方法が使用され、この材料は、C oの枯渇がおこる 500 μmの深さの表面領域においてW及びT aを含有する硬質成分の豊富化が強いられ。この豊富化は、ある場合に、表面から0～10 μmの範囲におけるWとC oの含有量を、部材の中央におけるそれより 20%高くするようになる。この豊富化は、最終焼結時の平坦部の間じゅう、ガス雰囲気の組成を制御することによって除去できることが驚くべきことに判明した。部材の表面から 500 μmの深さで組成的な勾配の除去を達成するために、C OとN₂ との双方を制御する必要がある。最終焼結時の平坦部の間じゅう、C Oの分圧は、50～500 Pa (0.5～5 mbar)好ましくは100～300 Pa (1～3 mbar)であり、且つN₂ の分圧は、25～300 Pa (0.25～3 mbar)好ましくは50～200 Pa (0.5～2 mbar)にする。

【0017】

(3) 温度上昇と最終焼結温度の平坦部との間の、ガス雰囲気の制御では、焼結部材の実際の表面に適切な性質を備えるために不十分である。バインダー相の液相温度以下の十分なレベルまで温度を低下するとき、適切にC OとN₂ との圧力を選択することによって、0～10 μmの深さでの表面組成はバルクと実質的に同一となることが判明した。最終焼結温度から 1200 まで冷却する際に、C O分圧は、25～300 Pa (0.25～3 mbar)好ましくは50～200 Pa (0.5～2 mbar)とし、且つN₂ の分圧は、25～300 Pa (0.25～3 mbar)好ましくは50～200 Pa (0.5～2 mbar)にする。

【0018】

【実施例及び発明の効果】

実施例 1

T N M G 1 6 8 4 0 8 - P F インサートは、37.1のT i、3.6のW、4.5のT a、30.7のC、14.5のN及び9.6のC oの標準組成(at%)の粉末混合物を用いて加圧成形した。グリーン部材は、350 以下の温度のH₂ 中で脱蠟した。その後炉は排気され、吸引は350～1300 の間中維持された。350から1050 までは

10

20

30

40

50

、10 /minの温度勾配が維持された。1050から1300 までは、2 /minの温度勾配が維持された。温度は1300 で30分間真空中で保持された。その後、真空バルブが閉じられ温度を2 /minの温度勾配で1480 に上昇させた。1310 まで、炉の圧力は、気孔性の部材からの脱ガスのために増加することができる。最終焼結温度までのその後の加熱、引き続く1200 までの冷却の際に、混合ガスを炉に流すことができ、一方で800 Pa (8 mbar) の一定圧力に維持される。1310 から1480 までは、混合ガスは8.3 vol %のCO、8.3 vol %のN₂ を含有し、アルゴン (Ar) で平衡が保たれた。90分で1480 の液相焼結の際には、混合ガスは29.2 vol %のCO、12.5 vol %のN₂ を含有し、アルゴン (Ar) で平衡が保たれた。1480 から1200 までは、3.5 /minの冷却速度が適用され、そして16.7 vol %のCO、12.5 vol %のN₂ の組成の混合ガスが使用され、平衡はアルゴン (Ar) で保たれた。

10

【0019】

研磨されたインサートの横断面は標準的な金属組織学的な技術で準備され、光学顕微鏡と電子マイクロプローブ分析装置 (EMPA) を使用して特徴付けた。光学顕微鏡は、インサートが焼結された部材全体に渡って等級A04より優れた気孔率で均一に分布する残留気孔を有することを示した。この気孔は、部材の中央部から気孔が集中することなく、均一に分布する。図1は、インサートの一方の側面から材料の内側を通して反対側の面までの範囲の、Co、W、N及びCのEMPAの線走査分析を示す。全ての元素の濃度は、明らかにインサート全体を通して、理に適った測定範囲と統計的な変動内で一定である。

20

【0020】

実施例2 (比較例)

第2の実施態様において、35.9のTi、3.6のW、4.3のTa、27.2のC、16.6のN及び12.4のCoの標準組成 (at %) のインサートを、1310 ~ 1480 の温度上昇の際に炉を通して流すことができるガスがアルゴンであることを除き、実施例1に記載する同一の方法で製造した。この場合に、典型的なマクロなCo勾配が観察され、EMPAの線走査分析を示す図2で観察できるように放物線状の形状である。表面から0 ~ 10 μmの深さのCo含有量は、インサート中央部のそれより少なかった。光学顕微鏡は、焼結された部材全体に渡って等級A04より優れた気孔率で均一に分布する残留気孔を有することを示した。

30

【0021】

実施例3 (比較例)

第3の実施例において、37.1のTi、3.6のW、4.5のTa、30.7のC、14.5のN及び9.6のCoの標準組成 (at %) のインサートを、実施例1に記載する同一の方法で製造したが、1310 ~ 1480 の温度上昇の際に、炉を通して流すことができるガスが50 vol %のCoと50 vol %のN₂ の組成で2000 Pa (20 mbar) の炉圧力であることが異なった。光学顕微鏡によるインサートの横断面は、インサートの中央部に気孔の集中が見られ、気孔率はA08より悪く、気孔率は表面から500 μmの領域では気孔率等級A04であった。AMP Aの線走査分析は、インサートの中央部でCo含有量の最小を示した。これらの二つの観察は、バインダー相は外から内に向かって溶融し、温度上昇の際に発生した滞留ガスが好ましくない気孔率と、望ましくない組成的な勾配を生じるという結論をもたらした。

40

【0022】

実施例4 (比較例)

第4の実施例において、37.1のTi、3.6のW、4.52のTa、30.7のC、14.5のN及び9.6のCoの標準組成 (at %) のインサートを、実施例1に記載する同一の方法で製造したが、変化する炉圧力で1310 ~ 1480 の温度上昇の際に、炉を通して流すことができる混合ガスが変化できる組成であることが異なった。さらにその上に、ガスの組成は液相焼結と1200 までの冷却の際に、ガス組成は異なった。

【0023】

50

以下の表は焼結の際の、ガス組成の要約である。

温度 (°C)	ガス組成 (vol%)			炉圧力 (Pa (mbar))
	CO	N ₂	Ar	
1310~1340	50	50	0	150(1.5)
1340~1370	55	45	0	300(3)
1370~1400	67	33	0	400(4)
1400~1430	75	25	0	550(5.5)
1430~1480	75	25	0	650(6.5)
1480 (平坦部)	37	7	56	600(6)
1480~1200	23	7	70	600(6)

10

比較として、40.2のTi、3.6のW、27.2のC、16.6のN及び12.4のCoで、Taなしの標準組成(at%)のインサートを、同一の方法で製造した。

【0024】

図3及び図4は、Taを含む新しい合金、及びTaを含まない比較例の合金で作られたのそれぞれインサートのEMPAの線走査分析を示す。マクロ的なCoの勾配が図2に示す形式の観察でないことが図3から結論される。すなわち、1310~1480の温度上昇の際のガス雰囲気は、十分に釣り合っている。しかしながら、双方の表面から500µmの領域には明確なCoの枯渇がある。表面から0~10µmの深さでのCo含有量は、インサートの中央部のそれより12%低かった。これは焼結温度の平坦部の間でガス雰囲気が不均衡であることを示す。比較例の材料は実質的に組成勾配のないことを示す。光学顕微鏡は、Taを含有する材料のインサートは全体に渡って、等級A04より優れた残留気孔率を示した。Taを含有しない材料のインサートは全体に渡って、等級A00の気孔率である残留気孔率を示した。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法において焼結されたTi(C, N) - (Ti, Ta, W) (C, N) - Co合金のインサートを横断するEMPA(電子マイクロプローブ分析)の線走査である。

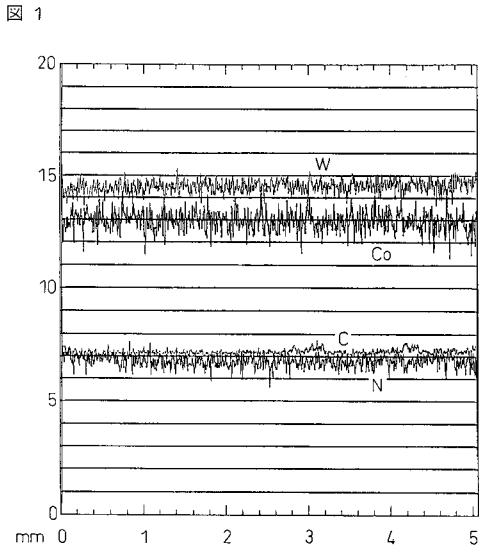
30

【図2】図2は、比較例の方法において焼結されたTi(C, N) - (Ti, Ta, W) (C, N) - Co合金のインサートを横断するEMPAの線走査である。

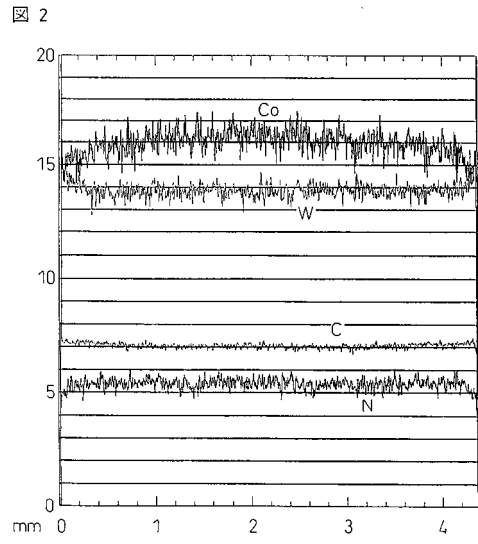
【図3】図3は、比較例の方法において焼結されたTi(C, N) - (Ti, Ta, W) (C, N) - Co合金のインサートを横断するEMPAの線走査である。

【図4】図4は、比較例の方法において焼結されたTi(C, N) - (Ti, Ta, W) (C, N) - Co合金のインサートを横断するEMPAの線走査である。

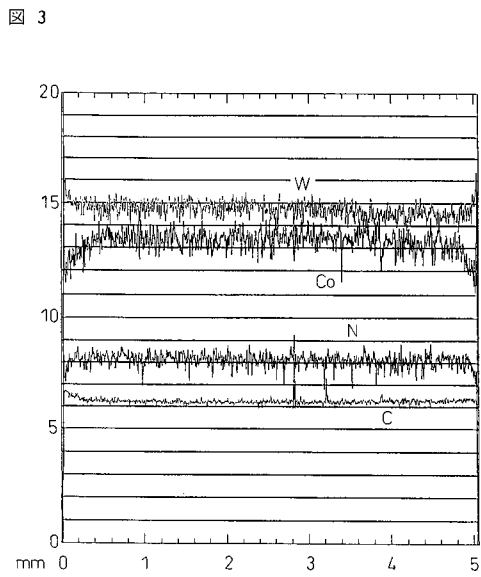
【 図 1 】



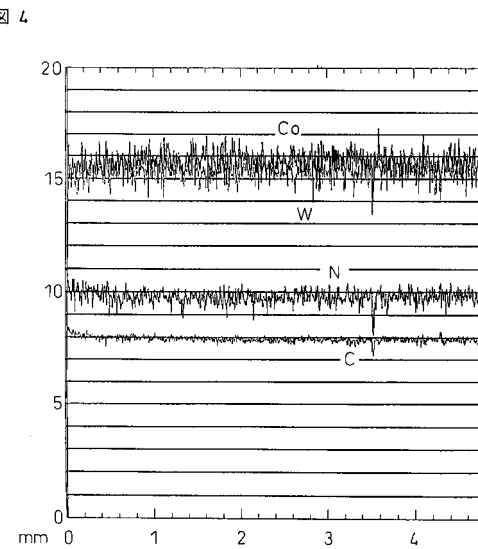
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 ゲロルド ベインル
スウェーデン国, エス - 1 2 5 5 2 エールブシェー, ゲールリースティゲン 5アー
- (72)発明者 アンデルス ピールホネン
スウェーデン国, エス - 1 2 8 3 4 スカルブネーク, ホリソントベージェン 4 9
- (72)発明者 マルコ ツピンケルス
スウェーデン国, エス - 1 6 9 3 5 ソルナ, 4 テーエル, ピンテルベージェン 2 8
- (72)発明者 ウルフ ロランデル
スウェーデン国, エス - 1 1 2 6 4 ストックホルム, フロートプロベージェン 1 0

審査官 浅井 雅弘

- (56)参考文献 国際公開第 9 8 / 0 5 1 8 3 0 (W O , A 1)
特開平 1 1 - 0 7 1 6 2 7 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 4 0 7 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
B22F 1/00- 8/00
C22C 1/04, 1/05
C22C33/02
C22C29/04