(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第5099659号 (P5099659)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl. F I

 C22C
 14/00
 (2006.01)
 C22C
 14/00
 Z

 C22C
 27/02
 (2006.01)
 C22C
 27/02
 1 O 2 Z

 C22C
 27/02
 1 O 3

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-169907 (P2005-169907) (22) 出願日 平成17年6月9日 (2005.6.9) (65) 公開番号 特開2006-342401 (P2006-342401A) (43) 公開日 平成18年12月21日 (2006.12.21) 審查請求日 平成20年6月6日 (2008.6.6) 審判番号 不服2011-26615 (P2011-26615/J1) 審判請求日 平成23年12月9日 (2011.12.9)

||(73)特許権者 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1

||(72)発明者 殷 福星

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

|(72)発明者 岩崎 智|

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 長井 寿

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高温制振性を有するβ型チタン合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

100 - 400 の温度領域において1Hzの振動に対して損失係数(tan)が0.02以上の高温制振性を有し、

侵入型溶質原子として、原子比で炭素 C: 1.2 - 2%、窒素 N: 1 - 3%、および酸素 O: 1 - 5%のうちの 1種または 2種以上をその総量で 2.5% (原子比)以上となるように固溶し、

またチタン合金の 相安定化元素のTa<u>(5-45%)</u>、Nb<u>(4-40%)</u>、V<u>(1-5-30%)</u>の元素のうちの1種または2種以上をその総量が50%(原子比)以下含有し、<u>もしくは、前記Ta、Nb、VおよびMoからなる群の元素の1種と,Cr(0.6-30%)とW(0.5-20%)からなる群の元素の1種とを含み、その総量が50%(原子比)以下含有すると共に、残部がTiからなり、</u>

溶解凝固工程により製造され、鋳造組織よりなることを特徴とする高温制振性 型チタン合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、100 以上400 程度までの高温度域において高い制振性を有する 型

20

チタン合金に関するものである。

【背景技術】

[0002]

振動現象は人間が制御できない地震、風、波など自然の駆動力と、快適な生活を実現す るために人間が発明した輸送システムにおけるエンジンや機械、機器のモーターなど工業 的なものと大別ができる。これらいずれにおいても振動を積極的に利用する技術が多数知 られているが、一方、地震はもとより、自動車や鉄道車輛の機械的振動、その振動の空気 伝播による騒音や風、波などによる揺れは、社会生活の上で、「害になるもの」とされて いる。たとえば統計的な調査結果によれば、周波数30Hz、振幅30ミクロン域の振動 に対して心地よくないと感じる人は8割以上である。人間を煩わす騒音と共に、振動は構 造物の共振による破壊、または精密機器の精度低下を起こす原因でもある。そこで、制振 技術が、社会生活にとって不快な振動をいかに削減または消滅させるかの対策を講じる目 的で発展してきた。その振動低減技術としては、振動エネルギーを散逸させる制振、付加 装置による振動エネルギーを吸収させる吸振および振動源を絶縁する防振などの手法があ る。しかし、急速な技術革新の要求に伴い、機械や機器の多機能化によるコンパクト化が 進み、微小領域での振動問題が重要視されるようになり、さらには自動車などの輸送工具 の軽量化へのニーズが、付加装置やシステム設計による制振措置の適用を制限している。 そのため、近代の車輛、機械、機器の振動低減において、振動エネルギーを吸収できる制 振材料を構造部品として直接適用することが最も効果的な振動対策として注目されている (非特許文献1)。

[0003]

制振材料は粘弾性材料、制振合金、複合材料と大きく3つに分類できる。粘弾性材料はゴムなどに代表されるように粘性と弾性の性質を併せもつ高分子からなる材料である。制振合金はソノストンやインクラミュートなどに代表される、金属の剛性や強度を保持しっつ、大きな制振性能を呈する金属材料である。また、複合材料は近年洗濯機などの外装板に用いられているサンドイッチ鋼板のように、異なった素材が界面を有して成形され、積層構造などによって高制振性能を示す材料である。図1は、各種制振材料の損失係数を示した(非特許文献2)。

[0004]

なお、制振材料の制振性能を表示するにはたくさんの指標が使われている。損失係数は、振動系において全振動エネルギーに対する 1 ラジアン当たりの散逸エネルギーの比で制振性能の理論的に定義されている。なお、実際上では材料の制振性能の評価には周波数スキャンにより材料の振幅共振ピークの鋭さから求めた Q - 1、共振状態における時間域での振幅の自由減衰から求めた対数減衰率と低周波数の強制振動による応力と歪みの位相差から求める tan が使われてもいる。

[0005]

図1にも示されているように、一般の構造用金属材料の損失係数は0.01以下であり、これに対して制振合金の損失係数は0.01~0.1の範囲にある。制振合金の制振性能は粘弾性制振材や複合制振材に比べて低いが、金属材料の剛性と強度及び加工性を兼有することが制振材料の実用性として重要である。

[0006]

現在開発されている制振合金は制振機構によって、複合型、転位型、強磁性型、及び双晶型に分類できる。複合型制振合金の代表する材料としては鋳鉄とA1-2n合金があるが、制振性と強度が比較的低く、適用温度範囲が狭いのが欠点である。転位型制振合金はMg系合金が主であり、制振性能及び重量の上で他の合金に比べて優れているが、その反面、強度が低く、加工性に劣り、比較的に高価であるという問題がある。強磁性制振合金は、鉄系合金に多く、Fe-Cr-Al合金(サイレンタロイ)などが代表として実用化されている。これらの合金は制振性と強度は比較的優れており、実用温度も高く、比較的安価である。しかし、ひずみ振幅の変化に対して合金の減衰能の変化が多く、温度と外部磁場の変化が制振性能に大きな影響を与える。一方、双晶型制振合金は室温における双晶

10

20

30

40

組織が特徴であり、高強度と高減衰能を兼ね備え、実用性にもっとも有望な制振合金である。たとえばソノストン合金(Mn-37Cu-4Al-3Fe-2Ni重量比)やインクラミュート合金(Cu-45Mn-2Al重量比)が典型な双晶型制振合金であり、450で時効熱処理を施し、0.03-0.05の制振性能と250~350MPaの降伏強度を有している(非特許文献3)。また、近年、これらのMnCu基制振合金の加工性の問題を改善し、実用化に適するM2052合金(Mn-20Cu-5Ni-2Fe原子比)(特許文献1)や、MnCu基制振合金の強度を向上させるために硬質第二相粒子の添加法(特許文献2)、MnCu基制振合金の熱処理法(特許文献3)などが検討されている。

[0007]

一方、これまでの制振合金の評価は、ほとんど室温において評価され、制振性能の温度依存性より振動振幅や振動周波数への依存性が重要視されている。このため、自動車や航空機のエンジンのような高温環境(100~400)における機械部品の振動低減には、これまでの制振合金ではほとんど適用が不可能である。これに対し、MnCu基制振合金の場合、合金の制振性能が特徴的な双晶組織に依存するために制振性能が、双晶組織である特定な上限温度がある。その特定の温度は、MnCu合金の高温 相から双晶を呈する低温 相に相変態する温度を指す。MnCu合金の相変態温度は合金組成や熱処理条件によって調整できるが、現時点の加工プロセス技術では、MnCu基制振合金の使用温度に100 の上限があると考えられる。したがって、高温環境に適用できる制振合金の開発が自動車、航空機などのエンジンや発電プラントなどの分野での振動対策に大いに期待されている。

[0008]

これまでの検討によれば、制振合金は、制振機能が完全な結晶と対照して多結晶組織が示す様々な欠陥から起因する。表 1 は 4 種類の結晶欠陥における制振機構や制振性能及びその欠陥を利用して開発した制振合金の状況を示したものである。

[0009]

【表1】

	結晶中点欠陥	結晶内転位	ドメイン界面	結晶粒界
制振機構	拡散による歪みの緩和	固着と離脱 運動のヒス テリシス	磁壁の不可逆的 な移動、双晶界 面の歪み緩和	粒界すべり
制振性能	侵入型原子の 量に依存する	転位構造と 転位密度	ドメイン界面の 構造に依存する	合金と粒界 構造に依存 する
制振合金	なし	少ない	多い	少ない

[0010]

この表 1 に示したように、各種の結晶欠陥の制振機構は、温度や振動周波数に依存する 歪み緩和型制振(点欠陥、双晶界面、粒界によるもの)と振動歪み振幅に依存するヒステ リシス制振(転位、磁壁によるもの)に分けられる。後者は、低歪み振幅の振動に対して 制振性能が低いだけではなく、最適な制振組織を制御することに難しさがあるため、実用 性が高い制振合金の開発は停滞しているのが現状である。また、粒界すべりによる金属の 制振が昔から研究され、高温領域において制振ピークの出現(A1合金の場合250~3 00)が特徴となる(非特許文献4)。しかし、金属の粒界制振ピークとクリープ損傷 10

20

30

に密接な関係があり、ある温度領域で粒界拡散などを起こすため、その温度で繰り返しの ひずみに伴う金属の力学性能の低下が予想される。一方、双晶界面が緩和型制振挙動を示 し、大きな制振性能に期待できるが、高温領域で制振挙動を示す双晶組織がまだ見つかっ ていない。

[0011]

金属の結晶中の点欠陥による制振挙動を示す典型的な例は体心立方結晶構造(bcc)を有する金属(M)に固溶した侵入型溶質原子(i)が起こす緩和型制振である。金属原子に比べて溶質原子の原子半径が小さいため、M金属の格子間位置に固溶する。体心立方格子中の格子間位置としては、八面体位置と四面体位置の2種があるがほとんどの場合、図2に示すように侵入型溶質原子が八面体位置を占める。金属に応力を付加した場合、溶質原子は結晶の延びる位置に移動するため、歪みが応力負荷時間とともに増加する。固原子がない場合に比べて往復応力・歪みの直線がヒステリシスループに変わり、そのループが囲む面積に比例するエネルギー損失が生ずることになる(非特許文献5)。これは溶質原子のひずみ緩和による制振性能の生成機構であり、溶質原子が占める金属の格子位との移動が拡散現象となるため、振動周波数に対応して、特定の温度でピークを示すことになる。金属の種類や溶質原子の特性に依存して単位固溶量の溶質原子が起こす制振ピークの大きさも様々である。

【非特許文献1】田中良平:「制振材料 - その機能と応用」(日本規格協会)(1992)13

【非特許文献2】「振動のダンピング技術」(養賢堂)(1996)3

【非特許文献3】日本金属学会誌、65(2001)607

【非特許文献4】金属、68(1998)11

【非特許文献 5 】金属、68(1998)5

【特許文献1】特許第2849698号公報

【特許文献2】特許第3345640号公報

【特許文献 3 】特開 2 0 0 3 - 2 2 6 9 5 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0012]

本発明は、以上のとおりの背景から、発明者らが開発してきた双晶型制振合金の特徴とその可能性への期待に基づき、100 以上の高温域において高い制振性能を安定して発現し、しかも高温構造材料としても有用である高温制振性を有する新しい金属材料を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

[0013]

本発明者は上記の課題を解決すべく検討を進め、以下のとおりの知見を得た。

[0014]

すなわち、まず、図3では、体心立方結晶構造(bcc)を有する金属にさまざまな侵入型溶質原子の歪み緩和型制振ピークである、1Hz振動における制振ピークの特定温度と制振ピークの大きさ(Capacity)を示しているが、Fe以外の高融点金属に炭素C、窒素N、酸素O溶質原子が固溶した場合、高温領域(100-400)に歪み緩和型制振があらわれる。また図3に示すように溶質原子が1%(原子比)固溶したところでは、制振ピークの大きさがほぼ0.05を越えている。この制振性能の大きさが制振合金として高いレベルとなるが、溶質原子の固溶はそのM-i原子ペアーの固溶度に制限される。図3には、溶質原子の最大固溶度とその固溶する温度から求めた相対固溶度も示す。高い相対固溶度をもち、しかも高温領域(100-400)に大きい制振性能を示すM-i原子ペアーがわかる。

[0015]

この結果から、Ta(C,N,O)、Nb(O)、V(N,O)、Cr(N)の金属・溶質原子ペアーは、高温用制振合金を設計するにあたって第一に考えなければならない因

10

20

30

40

子であることがわかる。しかし、高融点金属を利用した制振機能を有する構造材料を創製 するときに問題となるのは、トータルコスト及び創製するプロセス技術である。

[0016]

そこで本発明者は、高融点金属を代表するチタン合金に注目し、 チタン組成の金属をベースとして使い、侵入型溶質原子を多量に固溶させ、体心立方結晶構造(bcc)に溶質原子の歪み緩和制振を作用させ、高温用制振性能を有する合金を設計することを試みた。高融点金属であるチタンは、軽くて強い特徴があり、その合金は400 以下の温度範囲において比強度(耐力密度)がステンレス鋼より優れていることはよく知られている。

型チタン合金は、ベースであるチタンに V , N b , T a , C r などを固溶させ、チタンの高温 相を室温まで広げた合金である。 チタン合金は体心立方結晶構造 (bcc) であるため、強度とともに延性も大きい。熱処理した T i - 1 3 V - 1 1 C r - 3 A l (重量比)合金での引っ張り強度は 1 G P a を越え、その時の伸びは 1 6 %以上も示す構造材料として魅力ある合金である。

[0017]

また、 型チタン合金は侵入型溶質原子に高い固溶度をもちあわせ、固溶量の増大と共に合金の強度は上がる。このような合金設計の思想から、本発明者は、侵入型溶質原子(C,N,O)を 型チタン合金に固溶させ、構造材料としての優れた強度と延性を同時に得られる優れた高温制振性能を実現し、本発明を完成した。

[0018]

本発明の高温制振性を有する 型チタン合金は以下のとおりの特徴を有している。

[0019]

第1:100 - 400 の温度領域における1Hzの振動に対して損失係数(tan)が0.02以上示す高い制振性能を有し、侵入型溶質原子の1種または2種以上をその総量が0.5%(原子比)以上となるように固溶し、またチタン合金の 相安定化元素の Ta(5-45%)、Nb(4-40%)、V(1.5-30%)およびMo(1-30%)の元素のうちの1種または2種以上をその総量が50%(原子比)以下含有し、もしくは、前記Ta、Nb、VおよびMoからなる群の元素の1種と,Cr(0.6-30%)とW(0.5-20%)からなる群の元素の1種とを含み、その総量が50%(原子比)以下含有すると共に、残部がTiからなり、溶解凝固工程により製造され、鋳造組織よりなることを特徴とする。

【発明の効果】

[0023]

上記のとおりの本発明の 型チタン合金によれば、100 以上400 以下の高温域において損失係数(tan)が0.02以上の高い制振性能が実現され、構造材料としての高強度性能を実現することができる。特に、150 ~350 の範囲において、損失係数(tan)が0.04以上、さらには0.08以上の高い制振性能が実現される。

[0024]

そして本発明によって、このような優れた性能の 型チタン合金構造材料が提供される ことになる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0025]

本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、さらにその実施の形態について説明すると以下のとおりである。

[0026]

本発明においては、構造材料として優れた性質をもつ高融点金属を含む 型チタン合金に侵入型溶質原子を固溶させ、高温制振性能を実現するが、ベース金属となる 型チタン合金では従来の 型チタン合金の強度、延性を維持すると共に、侵入型溶質原子の固溶量も確保する。

10

20

30

40

[0027]

なお、制振合金(high damping alloy)における制振性能については、必ずしも明瞭な指標がないのが現状であるが、本発明では、1Hzの振動に対して0.02以上のtanをもつ損失係数特性を有する 型チタン合金を実現する。

[0028]

本発明の 型チタン合金では、このため、まず、チタンの高温 相を室温まで広げて安定化させることの元素を、全体量の50%(原子比)以下で含有させる。このような安定化元素としては、原子比で5-45%のTa、4-40%のNb、1.5-30%のV、0.6-20%のCr、1-30%のMo、0.5-20%のWの1種または2種以上が好適に考慮される。

[0029]

また、JISで規定されている工業用チタン合金では炭素、窒素或いは酸素が最大 0 . 3 % (重量比)含まれるが、本発明においては、このような規定とは本質的に区別されて、 型チタン合金組成には、これらの侵入型溶質原子が最低でも 0 . 5 % (原子比)固溶される。

[0030]

なお、より多くの侵入型溶質原子の添加はチタン合金の構造材料としての力学性質を低下させる恐れがあり、また、それらを固溶させるための高度なプロセス技術が要求されることから、侵入型溶質原子の最大の添加量総量は10%(原子比)とすることが好適に考慮される。

[0031]

そして、本発明の高温制振性 型チタン合金においては、より好適には、 型チタン合金、あるいは + 相チタン合金とはしないことから、 型安定化元素としてのA1、 - 相のための中性的元素としてのSn、Zrをその組成に含有しないものとする。また、本発明では侵入型溶質原子は、固溶量が総量として0.5%(原子比)以上としているが、より好ましくは1.4%(原子比)以上、さらには2.5%(原子比)以上とすることが考慮される。侵入型溶質原子が炭素Cの場合には原子比で0.2-2%、窒素Nの場合には原子比で0.2-3%、酸素Oの場合には原子比で0.3-5%とすることが好ましいが、より好適には、原子比として、炭素C:1.2-2%、窒素N:1-3%、酸素O:1-5%とすることが考慮される。

[0032]

侵入型溶質原子を固溶させる 型チタン合金の製造法としては、炭化物、窒化物或いは酸化物を利用した<u>鋳造法</u>、窒素や酸素の単体ガスや炭素、窒素或いは酸素を含むガス雰囲気を利用した鋳造法、または、上記の二種方法を同時に適用した鋳造法が考えられる。

[0033]

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。もちろん以下の例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

[0034]

この実施例においては、Nb単体合金元素を用いた室温 相安定なチタン合金を設計し、酸化物を使い、溶解時に保護雰囲気のなかでチタン合金に酸素を固溶させることとした。そして、鋳造したままの状態で、 型チタン合金の性質に及ぼす固溶酸素の影響についての評価を行った。

1)合金創製

JIS1種の純チタン、高純度Nb(99.999%)、及び高純度酸化物粉を出発材料として、大効率CCLM(Cold Crucible Levitation Melting)溶解装置を用いて重さ約1.1Kg、直径60mmの円柱状合金インゴットを創製した。創製した合金はTi-25.6Nb、Ti-25Nb-1.470(酸素)、Ti-24.5Nb-2.90(酸素)(原子比)三種のチタン合金である。溶解温度はおよそ2050 、溶解時の雰囲気はアルゴンガスをメインとした保護性混合ガスである。鋳造鋳型は水冷銅鋳型で、均質

10

20

30

40

的な組成を得るために再溶解鋳込みを行った。

2)制振性能評価

円柱状インゴットから厚さ1.5 mm、幅8 mm、長さ60 mmの短柵状試験片を制振性能評価用試験片として機械加工で切り出した。DMA(Dynamic Mechanical Analyzer)を用いて、三点曲げ振動モードにおいて、 2.5×10^{-5} 振動歪み振幅で強制振動を与えた。応力振幅と歪み振幅の比からヤング率 E、が得られ、応力振幅と歪み振幅の位相差から損失係数に相当するtan が制振性能として求める。0 から 3.5.0 までの温度範囲に5 / minの速度でサンプルを加熱し、振動周波数を0.1、1.0、1.0 Hzの三条件で変えながら測定を行った。

[0035]

その結果、図4に示したように、高温領域(100~400)に現れた制振性能が型チタン合金に固溶した酸素の量に依存して大きく向上したことがわかる。酸素固溶なしの合金はtan が0.01のレベルにあることに対して、1.47と2.9%(原子比)を固溶した合金のtan がそれぞれ0.04と0.08まで著しく上昇した。tan の大きさは振動減衰能(一サイクルの振動エネルギー損失)に変換すると、それぞれは25%と50%の振動減衰能となる。高温領域(100-400)ではこれまでに報告されていない優れた制振性能である。また、この制振特性は酸素原子の歪み緩和によるものであることについて、その温度領域にヤング率とtan の変化が大きな振動周波数依存性を示すことが証明できる。また、制振性能の大きさが酸素固溶量に依存して上昇する傾向も酸素原子の効果の検証となる。

[0036]

以上の結果について、さらに検証するため、Ti-24.5Nb-2.9O (原子比)の組成において、Nb単体固溶元素をV, Mo元素,あるいはNb-V, Nb-Cr, Nb-C

[0037]

また、Ti-24.5 N b -2.9 O (原子比)の組成において、さらに酸素原子(O)の固溶量を増大させるとtan 値が上昇することも確認した。

3) 力学性能の評価:

鋳造した合金インゴットから厚さ1.5 mm、幅8 mm、長さ60 mmの短柵状引っ張り試験片を作製した。平行部幅は5 mm、長さは25 mmである。引っ張り試験は室温で1 mm/minの引っ張り速度で試験片の伸び歪みが5%なるまで行った。三種の合金の引っ張りヤング率がほぼ同じく、80.8 G P a であった。0.2 %以上の超弾性現象が型チタン合金であらわれ、酸素固溶なし合金の場合には0.6 %最大弾性ひずみであり、1.47と2.9 %(原子比)の酸素(O)を固溶した合金のそれぞれは0.8、0.9 であった。図5 は酸素固溶量が異なる三種の合金の降伏強度を示す。酸素固溶なし合金の470 M P a に対して、1.47と2.9 %(原子比)を固溶した合金のそれぞれの降伏強度が600と720 M P a であった。また、酸素固溶量の増大に対して、チタン合金の降伏強度がその固溶量に比例して増大する。高強度 M n C u 基制振合金に比べて、酸素固溶したチタン合金は200 M P a 以上より高い降伏強度を有することがわかる。

[0038]

実施例試験によって、請求項に明記した制振性能を有する合金が創製可能であり、構造材料とした高い力学性質を呈する一方、高温領域(100-400)に巨大な制振性能を示すことを検証した。金属結晶格子に酸素など固溶させることが生じた歪み緩和制振効果を利用した高温制振性能をもつ 型チタン合金が新規性とともに創製可能の実行性や、性質が優れたことが証明された。

【図面の簡単な説明】

[0039]

10

20

30

【図1】各種の工業材料の制振性能比較として、構造用金属工業材料と共に、制振合金や高分子材料及び金属と高分子材料から作られた複合型制振材料の制振性能レベルを示した図である。

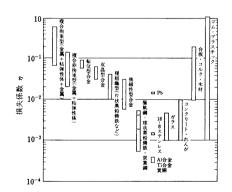
【図2】体心立方構造を持つ金属結晶格子に固溶した侵入型溶質原子が外部応力に応じて、占める格子間位置が変わり、拡散速度に依存して溶質原子が歪み緩和現象が起こり、金属の制振効果を起こすモデルを示した図である。

【図3】体心立方結晶構造(bcc)を有する金属に侵入型溶質原子の歪み緩和型制振ピークの1Hz振動における制振ピークの特定温度と制振ピークの大きさ(Capacity)と、各金属における溶質原子の最大固溶度とその固溶を示す温度から求めた相対固溶度を示した図である。

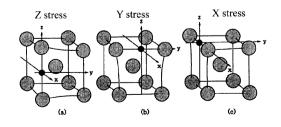
【図4】 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)を用いた実施例で創製した合金のヤング率と制振性能の温度の変化に依存する結果を、振動の歪み振幅 2 . 5 × 1 0 ⁻⁵、周波数 0 . 1、1 . 0、1 0 H z、測定時の加熱速度 5 / minの場合について示した図である

【図5】実施例で創製した酸素固溶量が異なった三種合金の降伏強度の結果を、室温での引っ張り速度1mm/minの場合について示した図である。

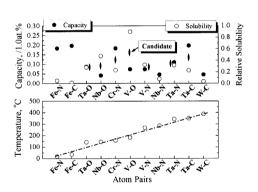
【図1】



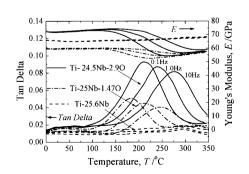
【図2】



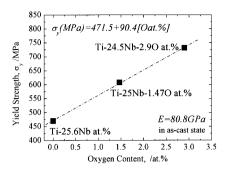
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

合議体

審判長 小柳 健悟 審判官 佐藤 陽一 審判官 小川 進

(56)参考文献 特開2004-162171(JP,A) 特開2002-285268(JP,A) 特開昭60-234934(JP,A) 特開2003-3225(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名) C22C14/00