

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4880462号
(P4880462)

(45) 発行日 平成24年2月22日(2012.2.22)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02 E
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 D
B 2 2 F 3/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 Y
B 2 2 F 3/035 (2006.01)	B 2 2 F 3/00 B
H 0 1 F 1/24 (2006.01)	B 2 2 F 3/035 E

請求項の数 16 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-526044 (P2006-526044)	(73) 特許権者	595054486
(86) (22) 出願日	平成16年9月8日(2004.9.8)		ホガナス アクチボラゲット
(65) 公表番号	特表2007-505216 (P2007-505216A)		スウェーデン国 ホガナス (番地なし)
(43) 公表日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(74) 代理人	100066692
(86) 国際出願番号	PCT/SE2004/001296		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開番号	W02005/023464	(74) 代理人	100072040
(87) 国際公開日	平成17年3月17日(2005.3.17)		弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成18年3月8日(2006.3.8)	(74) 代理人	100107504
審判番号	不服2010-6551 (P2010-6551/J1)		弁理士 安藤 克則
審判請求日	平成22年3月29日(2010.3.29)	(74) 代理人	100102897
(31) 優先権主張番号	0302427-0		弁理士 池田 幸弘
(32) 優先日	平成15年9月9日(2003.9.9)	(72) 発明者	イエ、チョウ
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)		スウェーデン国、ヘガネス、フレガットベ ーゲン 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄系軟磁性粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

軟磁性複合体の製造のための、高純度な、アニールされた鉄粉末であって、それが基材粉末からなり、その粒子が不規則な形状であり、かつ電気絶縁コーティングで取り囲まれていること、基材粉末の避けがたい不純物量が 0 . 3 0 % 未満であること、基材粉末の酸素含有量が 0 . 0 5 % 未満であり、B E T 法で測定した時に基材粉末の比表面積が 6 0 m² / k g 未満であり、かつ、基材粉末の重量平均粒子径が 1 0 0 μ m 超であることを特徴とする鉄粉末。

【請求項 2】

基材粉末の重量平均粒子径が、1 0 0 と 4 5 0 μ m の間、好ましくは 1 8 0 と 3 6 0 μ m の間である請求項 1 に記載の粉末。

【請求項 3】

基材粉末が、0 . 2 5 重量% 未満の、好ましくは 0 . 2 0 重量% 未満の不純物を含む請求項 1 又は 2 に記載の粉末。

【請求項 4】

基材粉末が、0 . 0 4 重量% 未満の、好ましくは 0 . 0 3 重量% 未満の酸素含有量である請求項 3 に記載の粉末。

【請求項 5】

基材粉末が、5 5 m² / k g 未満の、好ましくは 5 0 m² / k g 未満の比表面積をもつ請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項 6】

コーティングが、リン及び酸素を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項 7】

電氣的に絶縁された粉末粒子のリン含有量が、0.10 重量%未満である請求項 6 に記載の粉末。

【請求項 8】

電氣的に絶縁された粉末粒子の酸素含有量が、0.20 重量%未満である請求項 6 に記載の粉末。

【請求項 9】

潤滑剤及び / 又はバインダーと組み合わせられた請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粉末を含む粉末組成物。 10

【請求項 10】

潤滑剤の量が、粉末組成物の、約 4 重量%未満、好ましくは 0.1 と 2 重量%の間である請求項 9 に記載の粉末組成物。

【請求項 11】

軟磁性複合材料の製造方法であって、

(a) 0.30 % 未満の全不純物含有量、BET 法で測定した時に $60 \text{ m}^2 / \text{kg}$ 未満の比表面積を有し、かつ、重量平均粒子径が $100 \text{ }\mu\text{m}$ 超である純水アトマイズされた鉄粉末を供給するステップ、

(b) 得られた粉末を、還元雰囲気中で、酸素含有量を粉末の 0.05 % 未満の値に還元するために有効な温度及び時間でアニールするステップ、 20

(c) 鉄粉末粒子に電気絶縁コーティングを実施するステップ、

(d) 任意選択で、得られた粉末を潤滑剤及び / 又はバインダーと混合するステップ、

(e) ステップ (d) に従って得られた粉末を素地に圧縮するステップ、及び

(f) 任意選択で、得られた素地を加熱するステップを含む方法。

【請求項 12】

少なくとも 900°C の温度でアニーリングを実施する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

少なくとも 5 分間アニーリングを実施する請求項 11 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 14】

アニールされた粉末をリン含有溶液で処理することにより電気絶縁コーティングを得る請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

$2,000 \text{ MPa}$ までの圧力で圧縮を実施する請求項 11 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

任意選択で、内部潤滑剤を用いず、外部潤滑で圧縮を実施する請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な軟磁性複合体粉末 (soft magnetic composite powder)、及びこの複合体粉末を製造するための新規な軟磁性粉末に関するものである。より具体的には、本発明は、高周波及び低周波の両方で用いる時、改良された特性を有する軟磁性材料の製造に有用な新規鉄系粉末に関係する。また、本発明は、新規粉末の軟磁性複合体部品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

軟磁性材料は、インダクタの心材料、電気機器のスタータ及び回転子、アクチュエータ 50

、センサー及び変圧器コアなどの用途に用いられる。従来は、電気機器の回転子及びスタータなどの軟磁心は、積み上げられた積層鋼板から製造される。軟磁性複合体（SMC）材料は、それぞれの粒子上に電気絶縁コーティングを有する、通常は鉄系の軟磁性粒子から作成される。従来の粉末冶金法を用いて、任意選択で絶縁粒子を潤滑剤及び／又はバインダーとともに圧縮成形することにより、SMC部品が作成される。SMC材料が三次元磁束を支えることができ、かつ三次元形状が圧縮工程により作成できるので、粉末冶金技術を用いることにより、積層鋼板を用いる場合に比較して、SMC部品として高い設計自由度を有する材料を製造することができる。

【0003】

鉄心部品の二つの重要な特徴は、その透磁率及び鉄心損失特性である。材料の透磁率は、磁化される能力又は磁束を支える能力の指標である。透磁率は、誘導磁力線と磁化力又は磁界強度との比であると定義される。磁性材料が種々の磁界に暴露される時、ヒステリシス損失及び渦電流損失の両者に起因するエネルギー損失が起きる。このヒステリシス損失は、鉄心部品内の残留磁界強度に打ち勝つために必要なエネルギーの消費によりもたらされる。渦電流損失は、交流（AC）条件により引き起こされる磁束変化に起因する、鉄心部品内の電流発現によりもたらされる。

【0004】

コーティングされた鉄系粉末を用いる磁心部品の粉末冶金製造業者の研究は、この最終部品のその他の特性に有害な影響を与えることなく、ある種の物理的特性及び磁気的特性を高める鉄粉末組成物の開発に向けられている。この部品の所望される特性は、例えば、拡張された周波数範囲における高い透磁率、低い鉄心損失、高い飽和磁気誘導、及び高い強度を含んでいる。通常、この部品の密度増大は、これらの全ての特性を高める。所望される粉末特性は、圧縮成形技術に対する安定性を含み、これは粉末が高密度な部品に容易に成形できること、この部品が成形装置から容易にエジェクトできることを意味する。軟磁性複合体粉末から製造された部品の渦電流損失を最小にするために、多くの努力は、軟磁性金属粉末を取り囲むコーティングの抵抗を増大させることに向けられた。例えば、コーティングの化学組成、又はコーティングの厚みを変更することにより、抵抗が影響を受ける。しかし、抵抗の改良は、通常、一定の密度の軟磁性複合体成分の透磁率に負の影響を与える。

【0005】

多くの特許公報は、異なる種類の電気絶縁コーティングを教示する。無機コーティングに関する最近の特許公報の例は、米国特許第6,309,748号及び第6,348,265号である。有機材料のコーティングは、例えば、米国特許第5,595,609号から知られる。無機及び有機材料の両者を含むコーティングは、米国特許第6,372,348号及び第5,063,011号から知られ、これらの公報によれば、粒子は、リン酸鉄層及び熱可塑性材料により取り囲まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

異なる種類の電気絶縁コーティングに基づいて得られた軟磁性成分の一つ又は複数の特性の改良を開示した上記の特許とは著しく異なり、本発明は、粉末粒子がコーティングされていない、又は電氣的に絶縁されていない場合でも、基材粉末の性質次第で、思いがけない長所を得ることができるという発見に基づいたものである。特に、より高純度の基材粉末が最終軟磁性部品の固有抵抗を高める（渦電流損失を減少させる）発見は予想外である。したがって、極めて純度が高く、低酸素含有量の、かつ低比表面積の粉末を基材粉末として用いることにより、透磁率及び全損失を著しく改良できることが判明した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

要約すれば、本発明の粉末は、電氣的に絶縁されたコーティングにより取り囲まれた基材粒子からなる高純度の、アニールされた鉄粉末である。更に、この基材粉末は、0.3

10

20

30

40

50

0 %未満の避け難い不純物含有量、0 . 0 5 %未満の酸素含有量、B E T法で測定した時6 0 m² / k g未満の比表面積により差別化される。

【0 0 0 8】

S M C材料の製造に適した高純度鉄粉末は、米国特許第4 , 7 7 6 , 9 8 0号に述べられている。この特許によれば、電氣的に製造された粉末が用いられている。特に、粒子形状が重要であること、粒子が非球形であり、かつディスク形状であるべきであると述べられている。本発明の粉末とこの米国特許に開示された発明の粉末との間の主な相違は、本発明の粉末が、不規則な形状を有する粒子を与える極めて安価な水アトマイゼーション(w a t e r a t o m i s a t i o n)により製造される点である。加えて、水アトマイゼーションにより製造された粒子は、電氣的に製造された粒子より極めて大きく、本発明

10

【0 0 0 9】

(粒子の比表面積)

本発明に従えば、粒子の比表面積が際立った特色であることが判明した。粒子の比表面積は、粒子径分布、粒子形状及び粒子の粗さに依存する。また、所謂粒子の開放気孔率の実現値が、比表面積に影響を与えるであろう。比表面積は、通常、所謂B E T法で測定され、その結果がm² / k gで表現される。

【0 0 1 0】

粒状及び粉末固体、又は多孔質材料の表面積は、試料上の単一層分子、所謂単分子層として吸収された気体の量を測定することにより決まる。この吸着は、吸着気体の沸点又はその近傍で実施される。それぞれの気体分子で覆われた面積は、特定な条件下で、比較的狭い範囲であると知られている。したがって、試料の表面積は、吸着された分子数から直接計算することができ、この吸着された分子は、予め決められた条件で、かつそれぞれにより占められた気体量から求められる。窒素が3 0容量%の窒素ヘリウム混合物のための、吸着窒素の単分子層の形成に最も好ましい条件は、大気圧及び液体窒素の温度で確立される。この方法は、測定結果の5 %未満の誤差を与えるであろう。

20

【0 0 1 1】

本発明の趣旨では、比表面積が、約6 0 m² / k g未満でなければならないことが判明した。粉末の比表面積は、好ましくは5 8 m² / k g未満であり、より好ましくは5 5 m² / k g未満である。1 0 m² / k g未満の比表面積は、成型された構成部品として適切でなく、低い強度しか得られないであろう。更に、この粒子が不規則形状を有し、かつ水アトマイゼーションにより製造されることが好ましい。

30

【0 0 1 2】

(不純物)

純度は、基材粉末の別の重要な特徴である。粉末が極めて純粋でなければならず、基材粉末の0 . 3 0 %以下の不純物総量を有する鉄を含むべきであることが判明した。0 . 2 5重量%未満、好ましくは0 . 2 0重量%未満の不純物を有する粉末が好ましい。少量の不純物を含む基材粉末は、純粋な鋼材スクラップを用いることにより得ることができる。基材粉末に存在する可能性がある不純物は、例えば、C r、C u、M n、N i、P、S、S i、Cである。酸素は、本発明の関係では、不純物とみなされない。

40

【0 0 1 3】

(酸素含有量)

粉末の0 . 0 5重量%未満の、十分に低い酸素含有量は、低酸素含有量を得るために十分な温度及び時間で、基材粉末をアニールすることにより得ることができる。本発明の粉末は、好ましくは、0 . 0 4重量%未満の酸素含有量である。アニーリング温度は、9 0 0 と1 , 3 0 0 の間で変更することができ、アニーリング時間は、オープンの大きさ、加熱の仕方、オープンに充填された材料の量などに依存して変更することができる。通常用いられるアニーリング時間は、5 と3 0 0 分の間、好ましくは1 0 と1 0 0 分の間で変更することができる。

50

【0014】

(コーティング)

本発明によれば、アニールされた基材粉末は、電気絶縁コーティング又はバリアーを設けている。適切には、このコーティングは、均一かつ極めて薄く、米国特許第6,348,265号に記載された種類である。この特許を参考文献として本明細書に援用する。このような絶縁コーティングは、基材粉末を、目標とする量を得るに十分な時間で、リン酸有機溶媒で処理することにより、基材粉末粒子上に塗布することができる。有機溶媒中のリン酸濃度は、0.5と50%、好ましくは0.5と30%の間で変更することができる。このようなコーティングが、鉄基材粉末粒子に酸素及びリンを加えることになるので、コーテッド粒子の化学分析結果は、非コーテッド粉末よりも高濃度の酸素及びリンを含有するであろう。したがって、好ましくは、酸素濃度は、コーテッド粉末を基準にして、多くても0.20%であり、リン濃度は多くても0.10%でなければならない。また別の種類の絶縁コーティングも使用できる。

10

【0015】

基材粉末の比表面積に比較した時、鉄粉末上の薄く均一なコーティングは、コーテッド粉末の比表面積に殆んど影響を与えないであろう。本発明によれば、コーティングは、比表面積に最小限の影響を与えるだけであり、このことは、コーテッド鉄粉末の比表面積が、非コーテッド鉄粉末の比表面積とほぼ同一になるであろうことを意味する。

【0016】

(潤滑剤及びその他の添加物)

20

このように、電気絶縁層をそなえた鉄系粉末は、4重量%までの量の潤滑剤と組み合わせることができる。通常、潤滑剤の量は、粉末組成物を基準にして0.1と2重量%の間、好ましくは0.1～1.0重量%で変動する。室温で用いられる潤滑剤(低温潤滑剤)の代表的な例は、Kenolube(登録商標)、エチレン-ビス-ステアロアミド(EB5)、及びステアリン酸亜鉛などの金属ステアリン酸塩がある。高温で用いられる潤滑剤(高温潤滑剤)の代表的な例は、Promold(登録商標)又はステアリン酸リチウムである。

【0017】

圧縮成形される組成物は、任意選択で、SMC部品の強度を高めるためにバインダーを含有してもよい。バインダーの例は、フェノール樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドなどの熱硬化性又は熱可塑性樹脂である。このバインダーは、潤滑性を備えていてもよく、したがって単独で潤滑剤/バインダーの組み合わせとして使用されてもよい。

30

【0018】

(圧縮成形)

圧縮成形は2,000MPaまでの圧力で実施できるが、この圧力は通常400と1,000MPaの間で変動する。圧縮成形は、室温及び高温で実施できる。更に、圧縮操作は、成型型で一軸加圧成形操作として実施されることが好ましく、又は米国特許第6,503,444号に記載されたように高速圧縮成形として実施されることが好ましい。成型型の壁面に外部潤滑剤が塗布される成型型壁面潤滑は、内部潤滑剤の要求を除くために用いることができる。場合によっては、内部及び外部潤滑の組み合わせを用いてもよい。同様な既知の粉末と比較して、新規な粉末が有する特色は、同一圧縮成形圧力で、高密度が得られることである。

40

【0019】

(熱処理)

熱処理法により、全損失がかなり低減される。積層鋼板の従来材料に対比して、絶縁粉末の全損失は、低周波で比較的高いヒステリシス損失で特色づけられる。しかし、熱処理により、このヒステリシス損失が減少する。高周波では、大きくなった渦電流損失が、全損失の中でかなり増加するであろう。驚くことに、本発明の粉末は、より高い熱処理温度に耐えることができることが判明した。

【0020】

50

本発明は、以下の実施例により更に説明されるが、この実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0021】

同一の粒径分布及び $150\mu\text{m}$ 未満の平均粒径をもち、しかも表 1 に記載の異なる量の不純物を含む 3 種の異なる鉄粉末を、水素雰囲気中で、1, 150 で 40 分間アニールした。アニーリングの後、この粉末を、米国特許第 6, 348, 265 号の特許出願に従ってリン酸塩コーティング処理した。この粉末を 0.5% の潤滑剤、KENOLUBE (登録商標) と更に混合し、室温、800 MPa の圧力で、45 mm の内径、55 mm の外径、5 mm の高さをもつリングに成形した。成形したリングの密度は 7.3 g/cm^3 であった。空気雰囲気中、500 で 0.5 時間の熱処理法を実施した。Koefoed O の 1979、Geosounding Principles 1、固有抵抗測定法、Elsevier 科学出版社、アムステルダムに従って、4 点固有抵抗測定を行った。

【0022】

表 1

不純物	粉末 A	粉末 B	粉末 C
C	0.0028	0.0026	0.0025
Cr	0.039	0.030	0.030
Cu	0.066	0.019	0.014
Mn	0.127	0.085	0.059
Ni	0.049	0.026	0.020
P	0.010	0.006	0.006
S	0.011	0.008	0.001
Si	0.009	0.005	0.004
合計	0.31	0.18	0.14

アニーリング後の酸素含有量：

O	0.02	0.02	0.02
---	------	------	------

【0023】

図 1 は、リン酸塩コーテッド鉄粉末のペARENT フェイズ (parent phase) 中の酸素以外の不純物含有量が、この粉末から製造された成形かつ熱処理されたボディの固有抵抗に与える影響を表している。

【実施例 2】

【0024】

この実施例は、アニーリング法及びリン酸コーテッド鉄粉末のペARENT フェイズの酸素含有量が、固有抵抗及び鉄心損失に与える影響を立証する。実施例 1 の粉末 B と同様な鉄粉末で、しかも粗い粒径分布及び $425\mu\text{m}$ 未満の平均粒子径をもつ粉末が用いられた。表 2 に従って、3 種の異なるアニーリング法を適用した。実施例 1 に従って、3 種の異なる試料をリン酸塩処理した。3 種の異なるそれぞれのリングを成形し、実施例 1 に従って熱処理した。リングの到達密度は、 7.4 g/cm^3 であった。実施例 1 に従って、部品の固有抵抗を測定した。鉄心損失及び透磁率測定のために、一次回路として 112 回の線を巻き、二次回路として 25 回の線を巻き、ヒステリシスグラフ、Brockhaus

M P G 1 0 0 を用いて 1 T、4 0 0 H z で、磁気特性の測定を実施した。

【 0 0 2 5 】

表 2

試料	アニーリング温度	アニーリング時間	酸素含有量
1	1150° C	40 分	0.015 %
2	1020° C	100 分	0.035 %
3	1020° C	40 分	0.053 %

10

【 0 0 2 6 】

図 2 から判るように、リン酸塩コート鉄粉末のペアレントフェイズの酸素含有量が減少するに伴い、固有抵抗が増大し、鉄心損失が減少する。

【 実施例 3 】

20

【 0 0 2 7 】

この実施例は、アニールされたアトマイズ化鉄粉末の、B E T 法により測定された比表面積の効果を証明する。

【 0 0 2 8 】

実施例 1 の粉末 B に従った不純物含有量、並びに同一粒径分布及び 4 2 5 μ m 未満の平均粒径をもつ鉄粉末の 2 つの試料が用いられた。更に、より細かい粒径分布、1 5 0 μ m 未満の平均粒径をもつ 1 つの試料が試験に用いられた。

【 0 0 2 9 】

同一粒径分布をもつ試料を、水素雰囲気中で、それぞれ 0 . 0 3 5 % 及び 0 . 0 8 % の酸素含有量に到達するに十分な温度及びアニーリング時間でアニールした後、実施例 2 に記載のリン酸塩溶液で処理した。より細かい粒径分布をもった試料を、水素雰囲気中で、0 . 0 3 5 % の酸素含有量に到達するに十分な温度及びアニーリング時間でアニールした。実施例 2 に記載の方法に従い磁気リングを製造し、固有抵抗、鉄心損失及び透磁率を本実施例に記載したように測定した。アニーリング後、比表面積及び酸素含有量を測定した。表 3 は、軟磁性複合体粉末のアニールされたペアレントフェイズの磁気測定結果及び特徴を示す。

30

【 0 0 3 0 】

表 3

粒径	不純物 %	BET-表面積 m^2/kg	酸素含有量 %	鉄心損失 W/kg	固有抵抗 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	透磁率
<150 μm	0.14	64	0.035	58	45	480
<425 μm	0.18	57	0.08	80	30	585
<425 μm	0.18	50	0.035	45	150	673

40

【 0 0 3 1 】

50

表 3 は、最小酸素含有量及び最小比表面積をもつこれらの基材粉末から製造された軟磁性部品が、優れた磁気特性を有することを示す。

【実施例 4】

【0032】

この実施例は、新規な軟磁性複合体粉末から製造された部品の透磁率、固有抵抗及び全鉄心損失の効果を、米国特許第 6,348,265 号に記載の既知の粉末から製造された部品と対比して示す。

【0033】

	新規粉末、圧縮圧力 800 MPa, 密度 7.44 g/cm ³			既知粉末、圧縮圧力 800 MPa, 密度 7.38 g/cm ³		
	透磁率	固有抵抗 μΩm	鉄心損失 W/kg	透磁率	固有抵抗 μΩm	鉄心損失 W/kg
500℃で 熱処理した 部品	669	135	45	492	44	54
550℃で 熱処理した 部品	740	22	46	522	2	80

10

20

【0034】

表 4 から判るように、同一熱処理温度で既知粉末に比較すると、新規粉末の透磁率及び固有抵抗がともに高く、かつ鉄心損失が低い。この実施例で述べた上記の発見は、アトマイズ化鉄粉末が軟磁性複合体粉末に適することを開示している。この粉末は、40 μΩm 超の固有抵抗、1 T、400 Hz で 50 W/kg 未満の鉄心損失、及び 600 を超える最大透磁率をもつ磁心を製造するために使用することができ、室温又は高められた温度、従来の成形圧力で PM 成形により製造される。

30

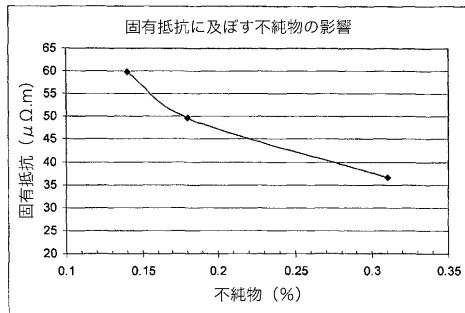
【図面の簡単な説明】

【0035】

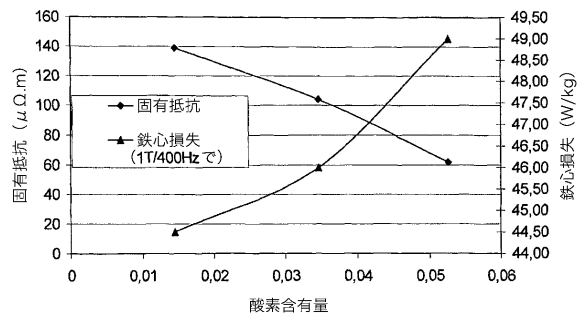
【図 1】リン酸塩コーテッド鉄粉末の不純物含有量と成形物の固有抵抗の関係を表す説明図である。

【図 2】リン酸塩コーテッド鉄粉末の酸素含有量と、固有抵抗、鉄心損失の関係を表す説明図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 F 1/24

(72)発明者 アンダーソン、オラ

スウェーデン国、ニイハムンスレーゲ、 ペル クロンベルグス ベーグ 1 6

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 野田 定文

審判官 山本 一正

(56)参考文献 特開平 6 - 2 0 0 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 6 2 0 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 1 7 2 0 4 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 0 4 7 8 5 (J P , A)

特開平 7 - 2 4 5 2 0 9 (J P , A)

米国特許第 4 7 7 6 9 8 0 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B22F1/00-3/00