(19) **日本国特許庁(JP)** 

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7490852号 (P7490852)

(45)発行日 令和6年5月27日(2024.5.27)

(24)登録日 令和6年5月17日(2024.5.17)

(51)国際特許分類 F I

**B 2 2 F** 3/14 (2006.01) B 2 2 F 3/14 1 0 1 A **B 2 2 F** 3/035(2006.01) B 2 2 F 3/035 D

請求項の数 3 (全19頁)

(21)出願番号 (22)出願日 (62)分割の表示	特願2023-64322(P2023-64322) 令和5年4月11日(2023.4.11) 特願2020-105151(P2020-105151	(73)特許権者	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都品川区大崎一丁目11番1号
	)の分割	(74)代理人	100103894
原出願日	令和2年6月18日(2020.6.18)		弁理士 家入 健
(65)公開番号	特開2023-80196(P2023-80196A)	(72)発明者	植田 直樹
(43)公開日	令和5年6月8日(2023.6.8)		東京都品川区大崎一丁目11番1号 株
審査請求日	令和5年4月11日(2023.4.11)		式会社日本製鋼所内
		審査官	池ノ谷 秀行
			最終頁に続く

## (54) 【発明の名称 】 チャンバー

## (57)【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

内部を大気から遮断して所定の雰囲気とするための<u>排気弁及び不活性ガス供給弁の少な</u> <u>くともいずれかを含む</u>ガス弁と、

<u>前記内部において、一方及び他方が開口した</u>金型に充填した粉末を<u>、前記一方の開口部に</u> <u>挿入した第1パンチ及び前記他方の開口部に挿入した第2パンチにより</u>加圧して圧粉体を 成形する加圧成形部と、

<u>前記内部において、</u>前記金型から離型した前記圧粉体に通電して前記圧粉体を焼成する通電焼結部と、

を備えるチャンバー。

## 【請求項2】

<u>信号を送信することにより、前記</u>内部を所定の雰囲気になるように<u>前記排気弁及び前記不</u> 活性ガス供給弁の少なくともいずれかを含むガス弁を制御する制御手段、

を備えた<u>請求項1に記載の</u>チャンバー。

### 【請求項3】

前記制御手段は、前記所定の雰囲気として、大気雰囲気、減圧雰囲気及び不活性ガス雰囲気の少なくともいずれかになるように制御する、

請求項2に記載のチャンバー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

[0001]

本発明は、通電焼結方法及び通電焼結装置に関する。

【背景技術】

[0002]

特許文献1には、筒状の金型に充填した粉末を上パンチ及び下パンチで加圧しながら通電することにより焼結体を形成する通電焼結法が記載されている。通電焼結法は、放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering、以下、SPS法と呼ぶ。)、パルス通電焼結法(Pulse Electric Current Sintering)とも呼ばれる。特許文献1の通電焼結法では、粉末充填ステップ、加圧通電焼結ステップを経て、焼結体を形成している。

[0003]

非特許文献1には、金型に充填した粉末を上パンチ及び下パンチで加圧することにより圧粉体を形成し、形成した圧粉体を高温で加熱することにより焼結体を形成する粉末冶金法(Powder Metallurgy)が記載されている。非特許文献1の粉末冶金法では、粉末充填ステップ、加圧成形ステップ、加熱焼結ステップを経て、焼結体を形成している。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【文献】特開2018-044207号公報

【非特許文献】

[0005]

【文献】「粉末冶金とは」日本粉末冶金工業会、[online]、[令和2年5月7日検索] 、インターネット<https://www.jpma.gr.jp/powder\_m/>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

特許文献1の通電焼結法では、加圧通電焼結ステップにおけるパンチ変位量が大きく、金型とパンチの隙間に噛み込こんだ粉末が焼結されてしまう等の不具合が起きやすい。また、高温環境下で金型とパンチが摩擦するので、金型とパンチが焼き付く等により、金型の寿命が短い。さらに、高温かつ摩耗環境下で金型を使用するため、金型やパンチの材質には、耐摩耗性を有する耐熱合金を選ぶ必要があり、金型の製作コストが高い。よって、特許文献1の通電焼結法は、生産コストを低減させることができない。非特許文献1では、加熱焼結ステップに時間がかかるので、生産性を向上させることができない。

[0007]

その他の課題と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

[ 0 0 0 8 ]

一実施の形態にかかる通電焼結方法は、金型に充填させた粉末を加圧することにより、 圧粉体を成形する加圧成形ステップと、前記金型から前記圧粉体を離型させる離型ステップと、前記金型から離型させた前記圧粉体に通電することにより、焼結体を形成する通電 焼結ステップと、を備える。

[0009]

一実施の形態にかかる通電焼結装置は、金型に充填させた粉末を加圧することにより、 圧粉体を成形する加圧成形手段と、前記金型から前記圧粉体を離型させる離型手段と、前 記金型から離型させた前記圧粉体に通電することにより、焼結体を形成する通電焼結手段 と、を備える。

[0010]

一実施の形態にかかる通電焼結装置は、金型に充填させた粉末を加圧することにより、

10

20

30

-

40

圧粉体を成形する加圧成形手段と、前記金型から前記圧粉体を離型させる離型手段と、前 記金型から離型させた前記圧粉体に通電することにより、焼結体を形成する通電焼結手段 と、前記加圧成形手段及び前記離型手段を含む加圧成形部と、前記加圧成形部に並んで配 置され、前記通電焼結手段を含む通電焼結部と、前記加圧成形部から前記通電焼結部に前 記圧粉体を搬送させる搬送手段と、を備える。

### 【発明の効果】

## [0011]

前記一実施の形態によれば、生産コストを低減させることができる通電焼結方法及び通 電焼結装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

[0012]

- 【図1】比較例1に係る粉末冶金法を例示した工程図である。
- 【図2】比較例2に係るSPS法を例示した工程図である。
- 【図3】実施形態1に係る通電焼結方法を例示した工程図である。
- 【図4】実施形態1に係る通電焼結方法を例示したフローチャート図である。
- 【図5】実施形態1に係る通電焼結装置を例示した構成図である。
- 【図6】実施形態1の別の例に係る通電焼結装置を例示した構成図である。
- 【図7】実施形態1のさらに別の例に係る通電焼結装置を例示した構成図である。
- 【図8】実施形態1に係る通電焼結装置を用いた通電焼結方法において、加圧成形ステッ プにおけるパンチ面圧と焼結体の充填密度の関係を例示したグラフであり、横軸は、面圧 を示し、縦軸は、充填密度を示す。
- 【図9】実施形態1に係る通電焼結装置を用いた通電焼結方法において、加圧成形ステッ プにおけるパンチ面圧と焼結体の収縮率の関係を例示したグラフであり、横軸は、面圧を 示し、縦軸は、収縮率を示す。
- 【図10】実施形態1に係る通電焼結装置を用いた通電焼結方法において、焼結体を例示 した断面図である。
- 【図11】実施形態1に係る通電焼結装置を用いた通電焼結方法において、焼結体のミク 口組織を例示した断面図である。
- 【図12】実施形態2に係る通電焼結装置を例示した構成図である。
- 【図13】実施形態2に係る通電焼結装置の動作を例示したフローチャート図である。
- 【図14】比較例3に係るSPS装置を例示した構成図である。

【発明を実施するための形態】

### [0013]

説明の明確化のため、以下の記載及び図面は、適宜、省略、及び簡略化がなされている 。また、各図面において、同一の要素には同一の符号が付されており、必要に応じて重複 説明は省略されている。

### [0014]

### (実施形態1)

実施形態1に係る通電焼結方法及び通電焼結装置を説明する前に、まず、比較例1及び 比較例2に係る焼結方法を説明する。そして、比較例1及び比較例2の焼結方法と対比さ せて、本実施形態の通電焼結方法を説明する。これにより、本実施形態の通電焼結方法の 特徴をより明確にする。その後、本実施形態の通電焼結装置を説明する。

## [0015]

<比較例1:粉末冶金法>

比較例1に係る焼結方法として、粉末冶金法を説明する。粉末冶金法は、粉末をプレス 機で押し固めて形成させた圧粉体を、高温で加熱することで焼結させ、高強度の素材や部 品を製造する方法である。図1は、比較例1に係る粉末冶金法を例示した工程図である。 図1に示すように、粉末冶金法は、粉末充填ステップ、加圧成形ステップ、離型ステップ 、加熱焼結ステップ、排出ステップを備えている。用いる粉末10が複数の種類を含む場 合には、粉末充填ステップの前に、粉末混合ステップを有してもよい。

10

20

30

40

#### [0016]

粉末混合ステップは、粉末10を混合させる。粉末10は、所望の焼結体を形成するために必要な材料を含んでいる。粉末10は、複数の種類の材料を含んでもよい。粉末10は、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン、モリブデン等の金属の粉末を含んでもよいし、ステンレスのような鉄にクロムやニッケルを含ませた合金鋼、または、アルミニウム合金のようなアルミニウムに銅、マンガン、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、ニッケルの少なくともいずれかを含ませた粉末を含んでもよい。また、粉末10は、金属に限らず、アルミナ、ジルコニアなどの酸化物、窒化ケイ素などの窒化物、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステンなどの炭化物、ハイドロキシアパタイトなどの生体セラミックス、雲母などの層状化合物、ガーネットなどのイオン伝導性を有するセラミックス等を含んでもよい。

## [0017]

また、形成された焼結体は、例えば、ナノ材料、傾斜機能材料、アモルファス材料、多孔質(ポーラス)材料、金属間化合物、金属ガラス、バイオ材料、硬質材料、熱電変換材料、超電導材料、磁性材料、ファインセラミックス、金型工具、超硬合金、チタン合金、超放熱材料、スパッタリングターゲット材料、誘電体・電子デバイス材料、カーボンナノチューブ(CNT)複合材、カーボンナノファイバー(CNF)複合材、繊維強化コンクリート(FRC)、繊維強化金属(FRM)、航空宇宙部品等に用いる材料でもよい。複数の種類の粉末10は、あらかじめ、原料となる複数の種類の材料が混合機によって混合されている。

### [0018]

図1に示すように、粉末充填ステップは、粉末10を金型111に充填する。金型11 1は、例えば、上方及び下方が開口した筒状である。金型111の下方の開口部に下パンチ112を挿入する。これにより、金型111の内部における下パンチ112上にキャビティが形成される。下パンチ112は、複数のパンチ部材を含んでもよい。例えば、下パンチ112は、2個のパンチ部材から構成されてもよい。そして、金型111で囲まれたキャビティ内に粉末10を充填する。粉末10が充填された金型111の上方の開口部に上パンチ113を挿入する。上パンチ113は、複数のパンチ部材を含んでもよい。例えば、上パンチ113は、3個のパンチ部材から構成されてもよい。粉末充填ステップにおいて、金型111に充填された粉末10の充填密度は、例えば、50[%]程度である。

## [0019]

加圧成形ステップは、金型 1 1 1 に充填させた粉末 1 0 を加圧することにより、圧粉体 1 1 5 を成形する。具体的には、金型 1 1 1 に充填された粉末 1 0 を上パンチ 1 1 3 及び 下パンチ 1 1 2 により加圧する。圧力は、例えば、 1 0 0 ~ 7 0 0 [ M P a ] または 7 0 0 [ M P a ] 以上である。加圧成形ステップにおいて、意図的に温度を加えなくてもよい。温度は、例えば、 3 0 0 [ ] であり、具体的には、室温 ~ 4 0 0 [ ] である。これにより、粉末 1 0 が圧縮された圧粉体 1 1 5 を形成する。加圧成形ステップにおいて、粉末充填密度を、 例えば、 6 0 [ % ] 未満から 6 0 [ % ] 以上に変化させる。例えば、粉末充填密度を、 8 0 [ % ] まで変化させる。これにより、粉末 1 0 の粒子は圧粉化される。

## [0020]

粉末冶金法では、金属を含む材料から構成された金型111を使用する。このため、100~700[MPa]または700[MPa]以上の高圧をかけることができる。よって、複雑な形状のキャビティ面を有する金型111を用いて、金型111のキャビティ面の形状を高精度に反映した複雑な形状の圧粉体115を形成することができる。さらに、一つの金型111で、同じ形の圧粉体115を繰り返し生産することができる。これにより、同じ形の圧粉体115を多数生産することができる。

### [0021]

離型ステップは、金型111から圧粉体115を離型させる。例えば、加圧成形ステップによって形成された圧粉体115を、下パンチ112で金型111から押し出すことにより、圧粉体115を金型111から離型させる。

10

20

30

## [0022]

加熱焼結ステップは、圧粉体115を焼結する。加熱焼結ステップにおいて、圧粉体115は、焼結炉116の内部において高温で加熱される。温度は、固相焼結では粉末10に含まれるいずれの成分の融点よりも低い温度、液相焼結では粉末10に含まれる成分の一部は融点より高い温度である。温度は、例えば、好ましくは、融点の2/3~3/4か、それ以上である。例えば、鉄素材では、温度は、1000[ ]程度である。このように、加熱焼結ステップでは、圧粉体115が溶融変形しない程度の温度で時間をかけて固める。これにより、焼結体117を形成する。これにより、粉末10の粒子は、例えば、焼結される。

### [0023]

加熱焼結ステップでは、粉末充填密度は、若干高くなる。焼結炉116は、ベルトコンベア等の移動手段により、多数の圧粉体115を連続的に加熱する。

### [0024]

排出ステップは、形成された焼結体117を排出する。一般的な粉末冶金法では、加圧成形ステップによる圧粉体115の加圧成形、離型、搬送、連続焼結炉116による加熱焼結の一連の動作が自動化されている。よって、粉末冶金法は、複雑な形状を有する焼結体117の部品を大量に製造することができる。

#### [0025]

下記の表1は、比較例1、比較例2及び実施形態1の焼結方法の長所及び短所を例示した表である。表1に示すように、比較例1の粉末冶金法は、複雑な形状の圧粉体115を加圧成形可能であり、これにより、複雑な形状の焼結体117を形成することができる。しかしながら、加圧成形に比べて焼結炉116での焼結に時間がかかる。例えば、数時間かかる。よって、自動化で大量に生産されているとしても、ある一定の生産性にとどまっている。

### [0026]

## 【表1】

	比較例 1 粉末冶金法	比較例 2 SPS法	実施形態 通電焼結法
長所	複雑な形状可能	焼結は短時間	複雑な形状可能 焼結は短時間 バリの抑制 金型長寿命 生産性向上
短所	成形に比べて 焼結は長時間 生産性低下	複雑な形状困難 バリの発生 型短寿命 生産性低下	

### [0027]

< 比較例 2 : S P S 法 >

比較例 2 に係る焼結方法として、SPS法を説明する。SPS法は、カーボン型に粉末 1 0 を充填し、加圧しながら通電することで、短時間に焼結を行う。図 2 は、比較例 2 に係るSPS法を例示した工程図である。図 2 に示すように、SPS法は、粉末充填ステップ、加圧通電焼結ステップ、離型排出ステップを備えている。なお、SPS法も、比較例 1 の粉末冶金法と同様に、用いる粉末 1 0 が複数の種類の材料を含む場合には、粉末充填ステップの前に、粉末混合ステップを有してもよい。

### [0028]

10

20

30

SPS法における粉末充填ステップは、粉末10をカーボン型214に充填する。粉末10は、比較例1と同様のものでもよい。カーボン型214は、例えば、上方及び下方が開口した筒状でもよい。カーボン型214の下方の開口部に下パンチ212を挿入する。これにより、カーボン型214の内部における下パンチ212上にキャビティが形成される。そして、カーボン型214で囲まれたキャビティ内に粉末10を充填する。粉末10が充填されたカーボン型214の上方の開口部に上パンチ213を挿入する。粉末充填ステップにおいて、カーボン型214に充填された粉末10の充填密度は、例えば、50[%1程度である。

### [0029]

加圧通電焼結ステップは、カーボン型 2 1 4 に充填された粉末 1 0 に対して、上パンチ 2 1 3 及び下パンチ 2 1 2 により加圧しながら通電する。これにより、短時間に焼結体 2 1 7 を形成することができる。SPS法では、粉末 1 0 に通電するために、カーボンを含んだカーボン型 2 1 4 を使用する。粉末冶金法のような強度が高い金型 1 1 1 を用いることができないので、粉末 1 0 に高い圧力をかけることが困難である。圧力は、例えば、 2 0 [ M P a ] 程度である。加圧通電焼結ステップにおいて、粉末充填密度を、例えば、 5 0 [ % ] 以下から 9 0 [ % ] 以上に変化させる。例えば、粉末充填密度を、 9 7 [ % ] に変化させる。

#### [0030]

また、上パンチ213及び下パンチ212を介して、粉末10に通電する。通電により、粉末10の粒子間から発生する熱、各粒子の内部から発生する熱、及び、粒子の外部から伝熱により伝わる熱等により焼結若しくは拡散接合される。粉末10の粒子間の隙間は電気抵抗が大きいので、通電により、ジュール熱が発生する。これにより、粉末冶金法に比べて、短時間に焼結体217を形成することができる。SPS法では、図1に示すような一般的な粉末冶金よりも焼結温度を低くできるので、鉄素材では、温度は、例えば、800[ ]以上である。

## [0031]

このように、加圧通電焼結ステップでは、加圧しながら通電することによって、カーボン型214内の粉末10から焼結体217を形成することができる、この際、カーボン型214内の粉末10は、収縮を伴いながら、急激に体積が変化する。

### [0032]

離型排出ステップは、カーボン型 2 1 4 から焼結体 2 1 7 を離型させる。具体的には、例えば、加圧通電焼結ステップによって形成された焼結体 2 1 7 を、下パンチ 2 1 2 でカーボン型 2 1 4 から押し出すことにより、焼結体 2 1 7 をカーボン型 2 1 4 から離型させる。そして、離型させた焼結体 2 1 7 を排出する。

## [0033]

表1に示すように、比較例2のSPS法は、焼結時間を短縮することができる。例えば、加圧通電焼結ステップにおいて、焼結温度における時間は、数秒~数分、例えば、1[min]である。しかしながら、SPS法では、カーボン型214に高圧を加圧することができないので、複雑な形状の焼結体217を成形することができない。

### [0034]

また、カーボン型 2 1 4 内の粉末 1 0 は、焼結時に急激に収縮する。よって、加圧通電焼結ステップにおけるパンチ変位量が大きくなり、カーボン型とパンチの隙間に噛み込こんだ粉末が焼結されてしまう等の不具合が起きやすい。

### [0035]

また、高温環境下で金型とパンチが摩擦するので、金型とパンチが焼き付く等により、 金型の寿命が短い。さらに、高温かつ摩耗環境下で金型を使用するため、金型やパンチの 材質には、耐摩耗性を有する耐熱合金を選ぶ必要があり、金型の製作コストが高い。この ようなことから、生産コストを低減させることが困難である。

### [0036]

< 実施形態:通電焼結方法 >

10

20

30

次に、本実施形態に係る通電焼結方法を説明する。本実施形態の通電焼結方法は、金型に粉末充填後、低温かつ高圧で加圧することで、高密度の圧粉体を形成する。そして、形成した圧粉体を離型・通電して焼結体を形成する。図3は、実施形態1に係る通電焼結方法を例示した工程図である。図4は、実施形態1に係る通電焼結方法を例示したフローチャート図である。図3及び図4に示すように、実施形態1に係る通電焼結方法は、粉末充填ステップ、加圧成形ステップ、離型ステップ、通電焼結ステップ、排出ステップを備えている。なお、本実施形態の通電焼結法も、用いる粉末10が複数の種類の材料を含む場合には、粉末充填ステップの前に、粉末混合ステップを有してもよい。

#### [0037]

図3及び図4のステップS11に示すように、本実施形態における粉末充填ステップは、粉末10を金型11に充填する。粉末10は、比較例1と同様のものでもよいが、導電性の粉末10が好ましい。

### [0038]

金型11は、例えば、上方及び下方が開口した筒状である。金型11に充填させた粉末10を鉛直方向から加圧する場合には、金型11は、上方及び下方が開口した筒状が好ましい。なお、金型11に充填させた粉末10を鉛直方向以外から加圧する場合には、加圧する方向の一方及び他方が開口した筒状でもよい。例えば、水平方向から粉末10を加圧する場合には、金型11は、例えば、左方向及び右方向が開口した筒状でもよい。

#### [0039]

金型11の下方の開口部に下パンチ12を挿入する。これにより、金型11の内部における下パンチ12上にキャビティが形成される。そして、金型11で囲まれたキャビティ内に粉末10を充填する。粉末10が充填された金型11の上方の開口部に上パンチ13を挿入する。粉末充填ステップにおいて、金型11に充填された粉末10の充填密度は、比較例1及び比較例2と同様に、例えば、50[%]程度である。なお、下パンチ12及び上パンチ13が複数のパンチ部材から構成されてもよいことは比較例1と同様である。

## [0040]

[0041]

次に、図3及び図4のステップS12に示すように、加圧成形ステップは、粉末10を加圧することにより圧粉体15を成形する。具体的には、金型11の一方の開口部に挿入した下パンチ12及び他方の開口部に挿入した上パンチ13により、金型11に充填された粉末10を加圧する。これにより、圧粉体15を成形する。粉末10を加圧するゲージ圧による圧力は、例えば、100~700[MPa]または700[MPa]以上である。

加圧成形ステップにおいて、粉末の温度は、500[ ]未満である。好ましくは、意図的に温度を加えなくてもよく、例えば、300[ ]、具体的には、室温~400[ ]である。このようにして、粉末10が圧縮された圧粉体15を成形する。加圧成形ステップにおいて、粉末10の充填密度を、例えば、60[%]未満から60[%]以上に変化させる。油軸受等に用いられる多孔質体の場合には、例えば、75[%]まで変化させる。緻密な焼結体を形成する場合には、例えば、90[%]未満から90[%]以上に変化させる。具体的には、緻密な焼結体を形成する場合には、粉末10の充填密度を、50[%]程度から、例えば、95[%]に向上させる。これにより、粉末10の粒子は圧粉化される。加圧成形ステップにおいて、金型11に充填された粉末10は、大気雰囲気で処理されてもよいが、真空等の減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気での処理が好ましい。

## [0042]

示される。

本実施形態の通電焼結法では、カーボン型以外の金型11を使用してもよい。例えば、金属を含む材料から構成された金型11を用いてもよい。このため、700[MPa]程度の高圧をかけることができる。よって、複雑な形状のキャビティ面を有する金型11を用いて、金型11のキャビティ面の形状を高精度に反映した複雑な形状の圧粉体15を形成することができる。さらに、一つの金型11で、同じ形の圧粉体15を繰り返し生産す

上パンチ13及び下パンチ12の上下動により粉末10に与えられる圧力は、ゲージ圧で

10

20

30

40

ることができる。これにより、同じ形の圧粉体15を多数生産することができる。

### [0043]

次に、図3及び図4のステップS13に示すように、離型ステップは、金型11から圧粉体15を離型させる。例えば、下パンチ12で圧粉体15を金型11から押し出すことにより、圧粉体15を金型11から離型させる。

### [0044]

次に、図3及び図4のステップS14に示すように、通電焼結ステップは、金型11から離型させた圧粉体15に通電することにより、焼結体17を形成する。例えば、上パンチ13及び下パンチ12を介して圧粉体15に通電する。通電焼結ステップにおいて、圧粉体15への通電により、圧粉体15における粉末10の各粒子は、各粒子間から発生する熱、各粒子の内部(粒子そのもの)から発生する熱、粒子の外部から伝熱により伝わる熱等により焼結若しくは拡散接合される。例えば、焼結されることにより緻密体が形成され、拡散接合されることにより多孔質体が形成される。

## [0045]

通電焼結ステップでは、上パンチ13及び下パンチ12による加圧はしない状態で、圧 粉体15に通電する。すなわち、通電焼結ステップでは、圧粉体15は、通電するための 上パンチ13及び下パンチ12の接触、または、電極等の接触による不可避的なもの以外 の圧力を付加されない。すなわち、装置動作に必要な最小限の圧力(荷重リミッタの下限 )や不可避的な圧力は作用するが、不可避的なもの以外の圧力を付加されない。通電焼結 ステップにおいて、圧粉体15を加圧する圧力は、このような不可避な圧力以外は0「M Pa]であり、圧粉体15を、意図的に加圧しない。なお、装置動作に必要な最小限の圧 力(荷重リミッタの下限)は、実質的になくてもよいが、例えば、荷重リミッタの下限と して、100[kgf]作用させる場合がある。通電による圧粉体15の温度を、粉末1 0の材料の融点よりも低い温度にする。例えば、通電焼結ステップにおいて、圧粉体 15 の温度は、500 [ ]以上である。アルミ合金の焼結の場合には、例えば、600 [ ] 以上である。鉄を主成分とする合金の場合には、圧粉体15の温度は、好ましくは、8 ] 以上である。アルミニウム合金の焼結体を比較例 1 の粉末冶金法で形成するこ とは極めて困難であり、比較例2のSPS法または本実施形態で形成することができる。 また、本実施形態の通電焼結方法は、比較例2のSPS法と異なり、加圧成形時の温度と 、通電焼結時の温度はそれぞれ異なる。

### [0046]

本実施形態の通電焼結ステップでは、圧粉体15に通電することにより、圧粉体15は例えば、加熱されるが、金型11を加熱しなくてもよい。よって、比較例2のSPSにおいて、粉末10とともにカーボン型214も加熱されることと異なる。このようにして、焼結体17を形成する。通電焼結ステップにおいて、粉末10の充填密度を、例えば、60 [%]以上に保つ。多孔質体の場合には、例えば、60 [%]以上に保つ。緻密な焼結体を形成する場合には、例えば、90 [%]以上に保つ。例えば、通電焼結ステップ後の焼結体17の粉末充填密度は、97 [%]である。また、通電焼結ステップにおいて、圧粉体15は、真空等の減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気で通電されてもよい。

## [0047]

次に、図3及び図4のステップS15に示すように、排出ステップは、形成された焼結体17を排出する。このようにして、焼結体17を形成することができる。

## [0048]

表1に示すように、本実施形態の通電焼結法は、複雑な形状の圧粉体15を成形可能であり、これにより、複雑な形状の焼結体17を形成することができる。また、通電焼結であるので、短時間で焼結体17を形成することができる。例えば、通電焼結ステップにおいて、焼結温度での保持にかかる時間は、数秒~数分、例えば、1[min]である。

## [0049]

さらに、加圧成形ステップにおいて、圧縮して圧粉体15を形成するので、通電焼結ステップでは、圧粉体15は、焼結時に急激に収縮しない。よって、通電焼結ステップにお

10

20

30

いて、パンチ素材の熱膨張等による変位以外に、パンチ変位量はほとんどなく、焼結体 1 7 における狙い寸法や狙い形状からの乖離やバリの発生を抑制することができる。これにより、不良率を低減し、寸法精度や幾何精度を向上させることができる。

#### [0050]

また、金型11に粉末10が焼き付くことを抑制することができるので、金型11の寿命を長くすることができる。このようなことから、通電焼結による複雑な形状を有する焼結体17の部品を大量に生産することができ、生産コストを低減させることができる。

#### [0051]

### <通電焼結装置>

次に、本実施形態の通電焼結装置を説明する。図5は、実施形態1に係る通電焼結装置を例示した構成図である。図6は、実施形態1の別の例に係る通電焼結装置を例示した構成図である。図5及び図6に示すように、通電焼結装置1及び1aは、金型11、上パンチ13、下パンチ12、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20を備えている。また、通電焼結装置1は、チャンバー21及び粉末充填手段22を備えてもよいし、図示しない圧力計、温度計、電流計を有してもよい。さらに、図6に示すように、通電焼結装置1aは、自動化による焼結体17の形成のために、制御手段23を備えてもよい。

金型11は、例えば、一方及び他方が開口した筒状である。一方及び他方の開口は、例えば、下方及び上方の開口である。一方の開口部には、下パンチ12が挿入される。他方の開口部には上パンチ13が挿入される。金型11は、金属を含む材料から構成されている。通電焼結装置1がチャンバー21を備えている場合には、金型11は、チャンバー21の内部に配置されている。

## [0053]

[0052]

チャンバー21は、内部を真空等の減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気にすることが可能である。よって、金型11に充填された粉末10は、減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気で加圧成形されてもよい。また、離型された圧粉体15は、減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気で、通電焼結されてもよい。チャンバー21の内部の減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気は、チャンバー21に設けられた排気弁、排気ポンプ、不活性ガス供給弁等によって制御される。

### [0054]

チャンバー21は、例えば、特許文献1のように、上パンチ13を含む上部外壁及び下パンチ12を含む下部外壁を有してもよい。これにより、金型11を含む限られた密閉空間を減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気にしてもよい。

## [0055]

粉末充填手段22は、金型11に粉末10を充填する。粉末充填手段22は、例えば、 粉末供給機である。

### [0056]

加圧成形手段18は、金型11に充填させた粉末10を加圧することにより、圧粉体15を成形する。加圧成形手段18は、例えば、機械式プレスを行うモータである。なお、加圧成形手段18は、金型11に充填させた粉末10を加圧することにより、圧粉体15を成形することができれば、モータに限らず、例えば、液圧式プレスを行うポンプでもよい。加圧成形手段18は、金型の一方の開口部に挿入した下パンチ12及び他方の開口部に挿入した上パンチ13により、粉末10を加圧する。加圧成形手段18は、粉末の温度が、500[]]未満の状態で、粉末10を加圧する圧力を、100~700[MPa]または700[MPa]以上にする。これにより、加圧成形手段18は、粉末10の充填密度を、例えば、60[%]未満から60[%]以上に変化させる。

### [0057]

離型手段19は、金型11から圧粉体15を離型させる。離型手段19は、例えば、下パンチ12のモータである。離型手段19は、下パンチ12で圧粉体15を金型11から押し出すことにより、圧粉体15を金型11から離型させる。この場合には、金型11は

10

20

30

40

固定されてもよい。なお、離型手段19は、金型11から圧粉体15を離型させることができれば、下パンチ12のモータに限らず、下パンチ12のポンプ等でもよいし、金型11に設けられ、金型11を移動させるモータまたはポンプ等でもよい。

#### [0058]

図7は、実施形態1のさらに別の例に係る通電焼結装置を例示した構成図である。図7に示すように、通電焼結装置1bにおいて、離型手段19は、圧粉体15を金型11、下パンチ12及び上パンチ13から外すことにより、圧粉体15を金型11から離型させてもよい。なお、図示しないが、通電焼結装置1bも、自動化による焼結体17の形成のために、制御手段23を備えてもよい。

### [0059]

図5~図7に示すように、通電焼結手段20は、金型11から離型させた圧粉体15を 通電することにより、焼結体17を形成する。通電焼結手段20は、例えば、電源である 。なお、通電焼結手段20は、金型11から離型させた圧粉体15を通電することにより 、焼結体17を形成することができれば、電源に限らず、電池、バッテリでもよい。

#### [0060]

図5及び図6に示すように、通電焼結手段20は、上パンチ13及び下パンチ12を介して、圧粉体15に通電してもよい。具体的には、電流が流れる通電経路は、通電焼結手段20から電極24、上パンチ13、圧粉体15、下パンチ12、電極25を経由して通電焼結手段20に戻る。電極24は、上パンチ13の上方に配置され、通電焼結手段20に接続されている。電極25は、下パンチ12の下方に配置され、通電焼結手段20に接続されている。上パンチ13及び下パンチ12は、圧粉体15に電流を流す端子の機能を有している。

# [0061]

また、図7に示すように、圧粉体15を金型11、下パンチ12及び上パンチ13から外した場合には、通電焼結手段20は、上パンチ13及び下パンチ12を介さずに、端子26及び端子27を介して、圧粉体15に通電してもよい。端子26は、電極24と圧粉体15との間に配置されている。端子27は、電極25と圧粉体15との間に配置されている。電流が流れる通電経路は、通電焼結手段20から電極24、端子26、圧粉体15、端子27、電極25を経由して通電焼結手段20に戻る。なお、通電経路は、電極24及び電極25を介さずに、通電焼結手段20から端子26、圧粉体15、端子27を経由して通電焼結手段20に戻ってもよい。

#### [0062]

通電焼結手段20は、粉末を加圧する圧力が、不可避な圧力以外において、0[MPa]の状態で、粉末の温度を、500[]以上にしてもよい。通電焼結手段20は、粉末10の充填密度を、例えば、60[%]以上に保つ。多孔質体の場合には、例えば、60[%]以上に保つ。繳密な焼結体を形成する場合には、例えば、90[%]以上に保つ。通電焼結手段20は、圧粉体15における粉末10の各粒子を、各粒子間から発生する熱、各粒子の内部から発生する熱、及び、粒子の外部から伝熱により伝わる熱等により焼結若しくは拡散接合させる。

### [0063]

図5に示すように、通電焼結装置1における加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20、チャンバー21、粉末充填手段22の動作は、手動によって制御されてもよい。一方、図6に示すように、通電焼結装置1aは、自動化による焼結体17の形成のために、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20、チャンバー21、粉末充填手段22の動作を制御する制御手段23を備えてもよい。

## [0064]

制御手段23は、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20、チャンバー21及び粉末充填手段22に有線又は無線の信号線等により接続されている。制御手段23は、圧力計、温度計、電流計に信号線等により接続されてもよい。制御手段23は、例えば、パーソナルコンピュータ、サーバ等の情報処理装置である。

10

20

30

### [0065]

制御手段23は、粉末充填手段22に対して信号を送信することにより、予め設定された供給量の粉末10を金型11に充填するように制御する。また、制御手段23は、加圧成形手段18に対して信号を送信することにより、予め設定された圧力で、金型11に充填させた粉末10を加圧するように制御する。そして、制御手段23は、離型手段19に対して信号を送信することにより、金型11から圧粉体15を離型させるように制御する。また、制御手段23は、通電焼結手段20に対して信号を送信することにより、金型11から離型させた圧粉体15を通電することにより、焼結体17を形成するように制御する。

### [0066]

制御手段23は、チャンバー21に対して信号を送信することにより、チャンバー21の内部を所定の減圧雰囲気または不活性ガス雰囲気になるように制御してもよい。制御手段23は、形成された焼結体17を排出するように制御してもよい。

#### [0067]

制御手段23は、メモリ等の記憶装置を有し、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20、チャンバー21及び粉末充填手段22の動作を制御するプログラムを記憶装置に記憶させてもよい。そして、制御手段23は、プログラムに基づいて、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20、チャンバー21及び粉末充填手段22の動作を制御してもよい。

### [0068]

次に、実施例として、図7に示した通電焼結装置1 b を用いて焼結体1 7 を形成した例を説明する。図8 は、実施形態1 に係る通電焼結装置1 b を用いた通電焼結方法において、加圧成形ステップにおけるパンチ面圧と焼結体の充填密度の関係を例示したグラフであり、横軸は、面圧[MPa]を示し、縦軸は、充填密度[%]を示す。図8において、黒丸()は、圧粉後(加圧成形後)を示し、白丸()は、焼結後を示す。図9は、実施形態1に係る通電焼結装置1 b を用いた通電焼結方法において、加圧成形ステップにおけるパンチ面圧と焼結体の収縮率の関係を例示したグラフであり、横軸は、面圧[MPa]を示し、縦軸は、収縮率[%]を示す。図9において、斜線の棒グラフは、加圧方向において、がなするXY面内における収縮率を示し、白抜きの棒グラフは、加圧するZ軸方向における収縮率を示す。図10は、実施形態1に係る通電焼結装置1 b を用いた通電焼結方法において、焼結体のミクロ組織を例示した断面図である。

## [0069]

図8に示すように、加圧成形ステップにおいて、250、500及び750[MPa]の面圧で加圧することにより成形した圧粉体15の充填密度は、それぞれ、62.0、78.4及び82.2[%]である。そのようにして成形した圧粉体15を焼結することにより形成した焼結体17の充填密度は、それぞれ、63.3、79.6及び84.8[%]である。このように、本実施形態の通電焼結方法では、加圧成形ステップにおいて、粉末10の充填密度を、60[%]未満から60[%]以上に変化させ、通電焼結ステップにおいて、粉末10の充填密度を、60[%]以上に保つ。

### [0070]

図9に示すように、加圧成形ステップにおいて、250 [MPa]の面圧で加圧することにより成形した圧粉体15のXY面及びZ軸の収縮率は、それぞれ、0.40及び1.18 [%]である。加圧成形ステップにおいて、500 [MPa]の面圧で加圧することにより成形した圧粉体15のXY面及びZ軸の収縮率は、それぞれ、0.49及び0.50 [%]である。加圧成形ステップにおいて、750 [MPa]の面圧で加圧することにより成形した圧粉体15のXY面及びZ軸の収縮率は、それぞれ、0.69及び1.74 [%]である。このように、本実施形態の通電焼結方法では、500 [MPa]の場合はわずかであるが、総じて、Z軸の収縮率は、XY面の収縮率よりも大きい。こうして、図10及び図11に示すように、良質な焼結体17を形成することができる。

10

20

30

40

### [0071]

次に、本実施形態の通電焼結装置1の効果を説明する。通電焼結装置1~1bは、表1に示す効果を有する通電焼結方法で、焼結体17を形成することができる。よって、通電焼結装置1~1bは、焼結体17の生産コストを低減させることができる。

### [0072]

また、通電焼結手段20は、上パンチ13及び下パンチ12を介して、圧粉体15に通電することができる。これにより、加圧成形から通電焼結に移行する時間を短縮することができる。一方、通電焼結手段20は、端子26及び端子27を介して、圧粉体15に通電することができる。これにより、上パンチ13及び下パンチ12を電流が流れることによる電流の損失を低下させるとともに、上パンチ13及び下パンチ12の寿命を向上させることができる。

#### [0073]

本実施形態の通電焼結手段20は、通電焼結により、粉末10の各粒子を、各粒子間から発生する熱、各粒子の内部(粒子そのもの)から発生する熱、粒子の外部から伝熱により伝わる熱等により焼結させるので、粉末10の充填密度を、60[%]以上に保ちつつ、焼結体17を緻密化することができる。また、拡散接合させるので、粉末の充填密度を60[%]以上に保ちつつ、多孔質体を形成することができる。また、比較例2のSPS法と異なり、圧粉体15を加圧する圧力は、不可避な圧力以外において0[MPa]であるので、パンチ変位量を抑制し、焼結体17におけるバリの発生を抑制することができる。また、金型11、上パンチ13及び下パンチ12の寿命を向上させることができる。

### [0074]

制御手段23によって、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20等を制御することにより、通電焼結による焼結体17の形成を自動化することができる。よって、生産コストを低減させることができる。

### [0075]

## (実施形態2)

次に、実施形態 2 に係る通電焼結装置 2 を説明する。本実施形態の通電焼結装置は、加圧成形を行う部分と、通電焼結を行う部分と、を分けている。これにより、加圧成形及び通電焼結を並行して行うことができる。

### [0076]

図12は、実施形態2に係る通電焼結装置を例示した構成図である。図12に示すように、通電焼結装置2は、粉末充填部31、加圧成形部32、通電焼結部33、排出部34及び搬送手段35を備えている。通電焼結部33は、加圧成形部32に並んで配置されている。粉末充填部31は、加圧成形部32と並んで配置されてもよいし、加圧成形部32と一体化してもよい。排出部34は、通電焼結部33と並んで配置されてもよいし、通電焼結部33と一体化してもよい。

### [0077]

また、通電焼結装置 2 は、チャンバー 2 1 を備えてもよい。チャンバー 2 1 の内部に、金型 1 1、下パンチ 1 2 及び上パンチ 1 3 が配置されてもよい。

### [0078]

粉末充填部31は、粉末充填手段22を有している。粉末充填部31において、粉末充填手段22は、粉末10を金型11に充填する。

## [0079]

加圧成形部32は、加圧成形手段18及び離型手段19を含んでいる。加圧成形部32において、加圧成形手段18は、金型11に充填させた粉末10を、上パンチ13及び下パンチ12を用いて加圧することにより、圧粉体15を成形する。また、加圧成形部32において、離型手段19は、金型11から圧粉体15を離型させる。

## [0080]

搬送手段35は、加圧成形部32から通電焼結部33に圧粉体15を搬送させる。搬送手段35は、例えば、圧粉体15を搬送する搬送ステージでもよいし、圧粉体15を搬送

10

20

30

するアームでもよい。搬送手段35は、通電焼結部33から排出部34に焼結体17を搬送させてもよい。

### [0081]

通電焼結部33は、通電焼結手段20を含んでいる。通電焼結部33において、通電焼結手段20は、金型11から離型させた圧粉体15を通電することにより、焼結体17を形成する。排出部34は、形成された焼結体17を通電焼結装置2から排出させる。通電焼結装置2は、加圧成形手段18、離型手段19、通電焼結手段20及び搬送手段35を制御する制御手段23をさらに備えてもよい。これにより、焼結体17の形成を自動化することができる。

### [0082]

次に、本実施形態の通電焼結装置 2 の動作を説明する。図 1 3 は、実施形態 2 に係る通電焼結装置の動作を例示したフローチャート図である。図 1 3 に示すように、通電焼結装置 2 は、圧粉体成形ステップ S 2 0 と、焼結体形成ステップ S 3 0 とを並行して行うことができる。圧粉体成形ステップ S 2 0 は、粉末充填ステップ S 2 1、加圧成形ステップ S 2 2、離型ステップ S 2 3 及び搬送ステップ S 2 4 を含んでいる。焼結体形成ステップ S 3 0 は、通電焼結ステップ S 3 1 及び排出ステップ S 3 2 を含んでいる。

### [0083]

圧粉体成形ステップ S 2 0 を説明する。図 1 3 の粉末充填ステップ S 2 1 において、粉末充填手段 2 2 は、粉末 1 0 を金型 1 1 に充填する。金型 1 1 は、金属を含む材料から構成され、一方及び他方が開口した筒状である。

### [0084]

次に、加圧成形ステップS22において、加圧成形手段18は、金型11に充填させた 粉末10を加圧することにより、圧粉体15を成形する。例えば、加圧成形手段18は、 上パンチ13及び下パンチ12により、粉末10を加圧する。

#### [0085]

次に、離型ステップ S 2 3 において、離型手段 1 9 は、金型 1 1 から圧粉体 1 5 を離型させる。例えば、離型手段 1 9 は、圧粉体 1 5 を金型 1 1、上パンチ 1 3 及び下パンチ 1 2 から外すことにより、圧粉体 1 5 を金型 1 1 から離型させる。

## [0086]

次に、搬送ステップS24において、搬送手段35は、加圧成形部32から通電焼結部33に圧粉体15を搬送させる。

## [0087]

次に、ステップ S 2 5 において、圧粉体成形ステップ S 2 0 の処理を終了するか判断する。圧粉体成形ステップ S 2 0 をさらに継続させる場合には、ステップ S 2 1 に戻り、粉末充填ステップ S 2 1 ~ 搬送ステップ S 2 4 を継続させる。一方、ステップ S 2 5 において、圧粉体成形ステップ S 2 0 の処理を終了する場合には、処理を終了させる。

### [0088]

次に、焼結体形成ステップS30を説明する。図13の通電焼結ステップS31において、通電焼結手段20は、加圧成形部32から搬送された圧粉体15に通電することにより、焼結体17を形成する。例えば、通電焼結手段20は、端子26及び端子27を介して、搬送された圧粉体15に通電する。

### [0089]

次に、排出ステップS32において、形成された焼結体17を排出する。次に、ステップS33において、焼結体形成ステップS30の処理を終了するか判断する。焼結体形成ステップS30をさらに継続する場合には、ステップS31に戻り、通電焼結ステップS31~排出ステップS32を継続させる。一方、ステップS33において、焼結体形成ステップS30の処理を終了する場合には、処理を終了させる。このようにして、焼結体17を形成することができる。本実施形態の通電焼結方法では、加圧成形ステップS22において、圧粉体15aを成形する際に、並行して、通電焼結ステップS31において、圧粉体15aと異なる圧粉体15bに通電することにより、焼結体17を形成することがで

10

20

30

40

きる。具体的には、加圧成形手段18が圧粉体15aを成形する際に、並行して、通電焼 結手段20は、圧粉体15bに通電することにより、焼結体17を形成することができる。 [0090]

次に、本実施形態の効果を説明する。本実施形態の通電焼結装置2は、加圧成形を行う 加圧成形部32と、通電焼結を行う通電焼結部33と、を分けている。これにより、加圧 成形による圧粉体15の成形と、通電焼結による焼結体17の形成と、を並行して行うこ とができる。よって、生産時間を短縮させることができる。

### [0091]

また、加圧成形に用いる金型11、上パンチ13及び下パンチ12と、通電焼結に用い る端子26及び端子27とを分けることができるので、各部材の寿命を向上させることが できる。

#### [0092]

図14は、比較例3に係るSPS装置を例示した構成図である。図14に示すように、 SPS装置103は、粉末充填部331、予熱部332、通電焼結部333、冷却部33 4を有している。また、SPS装置103は、複数の型セット310及び粉末充填手段3 2 2 を有している。各型セット 3 1 0 は、カーボン型 3 1 4 、上パンチ 3 1 3 及び下パン チ 3 1 2 を含んでいる。複数の型セット 3 1 0 は、粉末充填部 3 3 1 から冷却部 3 3 4 ま で連続的に搬送され、粉末充填部331、予熱部332、通電焼結部333及び冷却部3 3 4 の各部において、粉末充填処理、予熱処理、通電焼結処理及び冷却処理が行われる。 粉末充填部331から冷却部334までの各部では、常時、1つ以上の型セット310に 対して処理されている。

#### [0093]

比較例3のSPS装置103は、粉末充填処理、予熱処理、通電焼結処理及び冷却処理 を連続的に行うことができ、焼結体317の生産時間をある程度短縮させることができる 。しかしながら、比較例3のSPS装置103は、高価なカーボン型314を多数用意し なければならないので、生産コストが増大する。

### [0094]

一方、本実施形態の通電焼結装置2は、高価なカーボン型314を必要としない。また 1つの金型11で、複数の圧粉体15を成形することができる。よって、生産コストを 抑制することができる。さらに、通電焼結の際には、圧粉体15を金型11から離型する ので、金型11の寿命を向上させ、生産コストをさらに低減させることができる。これ以 外の効果は、実施形態1の記載に含まれている。

### [0095]

以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発 明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可 能であることはいうまでもない。

### 【符号の説明】

### [0096]

- 1、1a、1b、2 通電焼結装置
- 10 粉末
- 1 1 金型
- 12 下パンチ
- 13 上パンチ
- 15、15a、15b 圧粉体
- 1 7 焼結体
- 18 加圧成形手段
- 19 離型手段
- 20 通電焼結手段
- 21 チャンバー
- 22 粉末充填手段

20

10

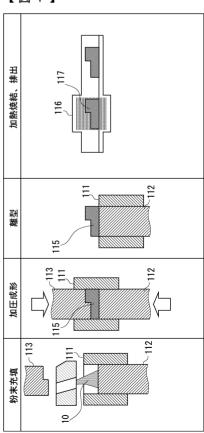
30

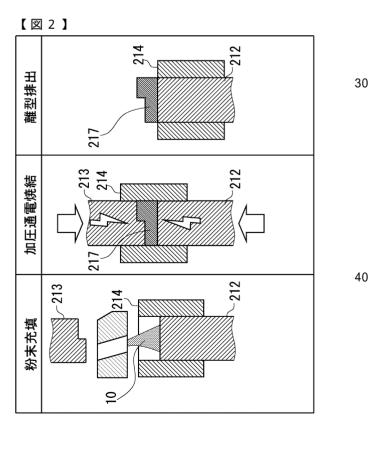
40

- 23 制御手段
- 2 4 、 2 5 電極
- 2 6 、 2 7 端子
- 3 1 粉末充填部
- 3 2 加圧成形部
- 3 3 通電焼結部
- 3 4 排出部
- 3 5 搬送手段
- 103 SPS装置
- 1 1 1 金型
- 112 下パンチ
- 113 上パンチ
- 1 1 5 圧粉体
- 1 1 6 焼結炉
- 1 1 7 焼結体
- 2 1 2 下パンチ
- 2 1 3 上パンチ
- 2 1 4 カーボン型
- 2 1 7 焼結体
- 3 1 0 型セット
- 322 粉末充填手段
- 3 3 1 粉末充填部
- 3 3 2 予熱部
- 3 3 3 通電焼結部
- 3 3 4 冷却部

## 【図面】

## 【図1】

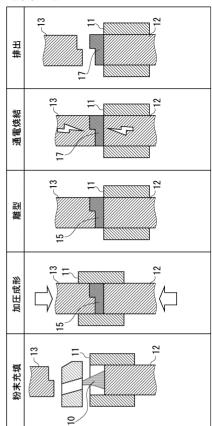


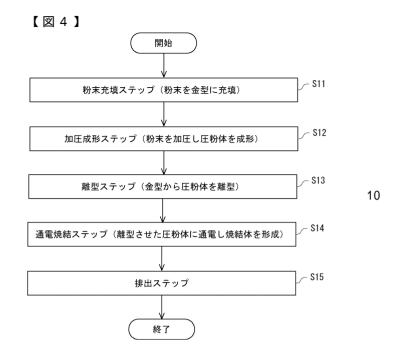


10

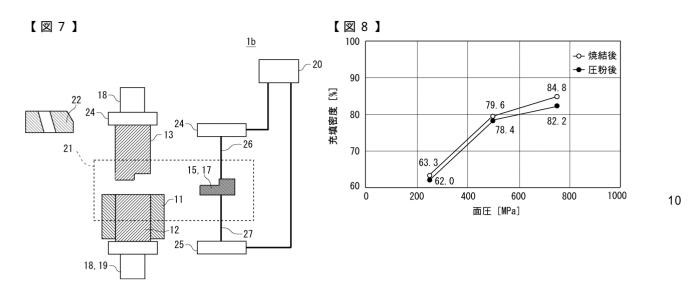
20

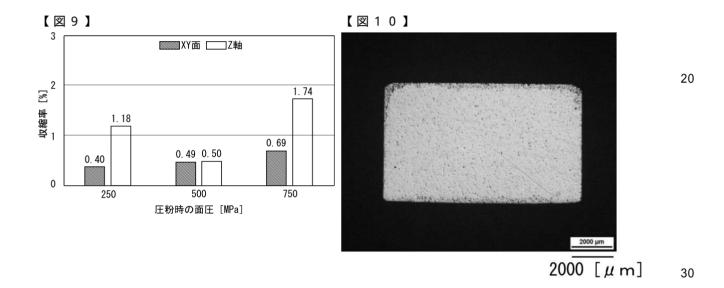


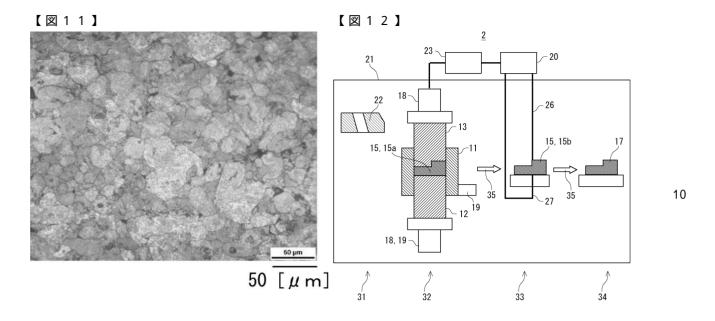


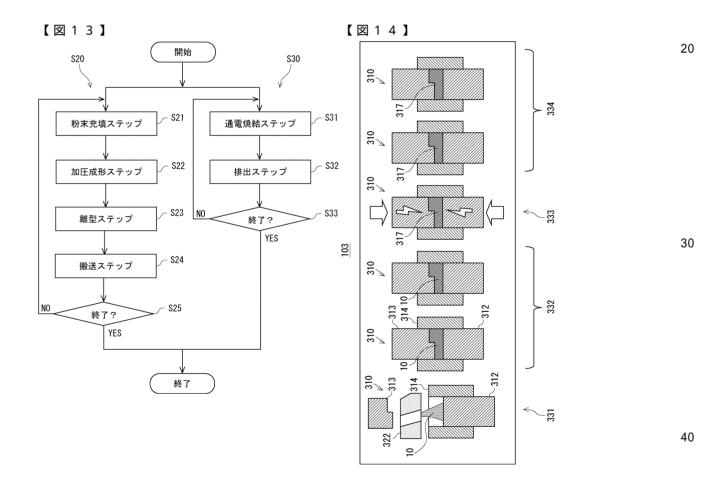


【図5】 【図6】 1 1a - 20 23~ - 20 30 18 18-22 22 13 13 15, 17 21, 21, -11 15, 17 -11 19 19 40 - 12 \_ 12 25 25 -18, 19 18, 19









# フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 1 3 0 2 0 2 ( J P , A )

中国特許出願公開第1482269(CN,A)

特開2018-021262(JP,A)

特開2001-329303(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 1 2 / 9 0