

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3710053号  
(P3710053)

(45) 発行日 平成17年10月26日(2005.10.26)

(24) 登録日 平成17年8月19日(2005.8.19)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C 2 2 C 37/06  
// C 2 2 C 33/10

C 2 2 C 37/06 Z  
C 2 2 C 33/10

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2001-204291 (P2001-204291)	(73) 特許権者	000205627
(22) 出願日	平成13年7月5日(2001.7.5)		大阪府
(65) 公開番号	特開2003-13171 (P2003-13171A)		大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号
(43) 公開日	平成15年1月15日(2003.1.15)	(73) 特許権者	390011497
審査請求日	平成13年8月2日(2001.8.2)		株式会社三共合金鑄造所
			大阪府東大阪市本町2番18号
		(73) 特許権者	000140502
			株式会社岡本
			岐阜県羽島郡岐南町三宅1丁目82番地
		(73) 特許権者	500182688
			西内 滋典
			大阪府枚方市楠葉花園町5番6-1005号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス球状炭化物鑄鉄材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主成分たる鉄 (Fe) に、C : 0.6 ~ 4.0 重量%、V : 4 ~ 15 重量%をそれぞれ含有させ、更に以下の (A) 及び (B) に記載の成分を各々配合させ、気泡化反応温度である 1673 ~ 1950 K で溶解を行うことにより、積極的に溶湯中にガス (水素) 気泡の微細な球状空間を略均一に分散させて、その球状空間に共有結合性の球状バナジウム炭化物を晶出させてなることを特徴とするステンレス球状炭化物鑄鉄材料。

(A) ガス (水素) 気泡補助材として、P : 0.01 ~ 0.15 重量%、S : 0.01 ~ 0.05 重量%、Al : 0.05 ~ 1.0 重量%、Mg : 0.01 ~ 0.2 重量%。

(B) 耐食マトリックス形成材として、Si : 0.2 ~ 4.5 重量%、Cr : 13 ~ 30 重量%、Mn : 0.2 ~ 3.0 重量%、Ni 及び / 又は Co : 4 ~ 15 重量%。

【請求項2】

主成分たる鉄 (Fe) に、C : 0.6 ~ 4.0 重量%、V : 4 ~ 15 重量%をそれぞれ含有させ、更に以下の (A) 乃至 (C) に記載の成分を各々配合させ、気泡化反応温度である 1673 ~ 1950 K で溶解を行うことにより、積極的に溶湯中にガス (水素) 気泡の微細な球状空間を略均一に分散させて、その球状空間に共有結合性の球状バナジウム炭化物を晶出させてなることを特徴とするステンレス球状炭化物鑄鉄材料。

(A) ガス (水素) 気泡補助材として、P : 0.01 ~ 0.15 重量%、S : 0.01 ~ 0.05 重量%、Al : 0.05 ~ 1.0 重量%、Mg : 0.01 ~ 0.2 重量%。

(B) 耐食マトリックス形成材として、Si : 0.2 ~ 4.5 重量%、Cr : 13 ~ 30

10

20

重量%、Mn：0.2～3.0重量%、Ni及び/又はCo：4～15重量%。

(C)ガス(水素)気泡安定材として、Ca、Ba、Sr、希土類金属のうちの1種以上の合金元素：0.1～1.5重量%。

【請求項3】

前記ステンレス球状炭化物鑄鉄材料に、(a)Mo：0.05～15%、(b)Ti：0.01～5%、(c)B：0.01～2%、(d)Cu、W、Zr、Co、Nb、Ta、Yのうちの少なくとも2種以上の合金元素0.2～5%、の(a)～(d)の添加物の中から選択された一以上の添加物を混合してなることを特徴とする請求項1又は2に記載のステンレス球状炭化物鑄鉄材料。

【請求項4】

前記ステンレス球状炭化物鑄鉄材料に、(a)Mo：0.05～5%、(b)Ti：0.01～1.0%、(c)B：0.01～0.5%、(d)Cu、W、Zr、Co、Nb、Ta、Yのうちの少なくとも2種以上の合金元素0.2～10%、の(a)～(d)の添加物の中から選択された一以上の添加物を混合してなることを特徴とする請求項1又は2に記載のステンレス球状炭化物鑄鉄材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はステンレス球状炭化物鑄鉄材料に係り、その目的は、低温の溶解温度で球状バナジウム炭化物のみを晶出させた、耐食性、耐熱性、耐摩耗性、靱性、加工性といった特性を兼ね備えるステンレス球状炭化物鑄鉄材料の提供にある。

【0002】

【従来の技術】

産業技術の発展に伴い、そこで使用される装置等の使用環境は極めて苛酷なものとなってきたり、その素材には、強度、耐熱性、耐摩耗性、耐食性、加工性のより一層の向上が要求されている。たとえば、エンジニアリングプラスチックの射出成形の分野では、樹脂成形体の強度や難燃性、耐摩耗性等を向上させるためにセラミックスや樹脂中にFRPなどの補強材や各種添加剤が添加されている。この結果、セラミックスは脆弱で樹脂成形体系はシリンダ樹脂中の補強材により摩耗しやすく、しかも添加剤から発生する強腐食性ガスにより腐食しやすくなっている。また、自動車などの各種産業において製造される部品の形状も複雑化して部品製造装置の摩耗は従来よりも著しいものとなっている。

このように産業の高度化に伴い、そこで使用される装置等の使用環境は極めて苛酷なものとなってきたり、その素材には、強度、耐熱性、耐摩耗性、耐食性、加工性の従来以上の向上が要求されている。

【0003】

先ず、優れた耐摩耗性を得るには、硬い鑄鉄である白鑄鉄の利用が考えられる。しかしながら、この白鑄鉄はその組織中に黒鉛が存在せず、パーライト及びセメントイトから形成されるために非常に脆いという欠点を有している。従って、白鑄鉄の利用により、優れた耐摩耗性を得るのは困難である。そこで、白鑄鉄の欠点を克服した、靱性のある球状黒鉛鑄鉄の利用が以前より試みられている。

【0004】

球状黒鉛鑄鉄は、その組織中に晶出する片状黒鉛の形状が球状化されているため、優れた靱性を有している。これは、金属素材組織中の晶出物の形状が靱性に大きな影響を与えるためである。つまり、通常、晶出物の形状は非金属的な性質が強いと共有結合又は静電結合、即ち有面(facet)となって常に板状となる。この場合、靱性は弱い。逆に金属的な性質が強いと金属結合、即ち非有面(nonfacet)粒状又は球状のデンドライトとなり、この場合、外部から衝撃を受けても力が分散されるため靱性は強い。球状黒鉛鑄鉄の場合、マグネシウム(Mg)が0.04%以上配合されることで、鑄鉄組織中に晶出する片状黒鉛の形状が球状化されるために優れた靱性を有している。しかし強靱性と耐摩耗性を共存させることは困難である。

10

20

30

40

50

一方、本発明者らは、既に特願平9-307951号において、鑄鉄組織中に球状又は粒状VC系炭化物及びFeCr系炭化物を晶出させることで、耐摩耗性及び耐衝撃性に優れた合金鑄鉄を得ることができることを見出している。

さらに、本発明者らは、特願平11-122861号において、球状又は粒状VC系炭化物をオーステナイト中に析出させることで、耐摩耗性、耐食性及び耐衝撃性に優れた合金鑄鉄を得ることができることを見出している。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記球状黒鉛鑄鉄は耐摩耗性及び靱性には優れているが、耐食性に劣るという欠点を有していた。特願平9-307951号に記載の合金鑄鉄は組織中に球状又は粒状VC系炭化物及びFeCr系炭化物が晶出するために、耐摩耗性及び耐衝撃性には優れているものの、耐食性及び耐熱性が若干劣るという欠点を有していた。また、特願平11-122861号に記載の合金鑄鉄は、VC系炭化物のみを晶出するために、特願平9-307951号に記載の合金鑄鉄に比べて優れた性質を有しているものの、組織中に球状VC系炭化物に加えて粒状VC系炭化物も同時に晶出するために、その性質は十分に満足できるものではなく、耐摩耗性、靱性、耐食性、耐熱性、加工性を併せ持った鑄鉄材料の創出が望まれていた。

#### 【0006】

そこで、本発明者らは、合金鑄鉄に関する鋭意研究をさらに続けたところ、球状VC炭化物のみを晶出させることにより、耐摩耗性及び靱性を付与するだけでなく、ステンレス鑄鋼に匹敵する優れた耐食性及び耐熱性も付与することができ、しかも優れた加工性を有することを、また必須成分以外に特定の添加物を特定量配合することにより耐食性または耐熱性をさらに向上させることを見出し本発明の完成に至った。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、請求項1に係る発明は、主成分たる鉄(Fe)に、C:0.6~4.0重量%、V:4~15重量%をそれぞれ含有させ、更に以下の(A)及び(B)に記載の成分を各々配合させ、気泡化反応温度である1673~1950Kで溶解を行うことにより、積極的に溶湯中にガス(水素)気泡の微細な球状空間を略均一に分散させて、その球状空間に共有結合性の球状バナジウム炭化物を晶出させてなることを特徴とするステンレス球状炭化物鑄鉄材料に関する。

(A)ガス(水素)気泡補助材として、P:0.01~0.15重量%、S:0.01~0.05重量%、Al:0.05~1.0重量%、Mg:0.01~0.2重量%。

(B)耐食マトリックス形成材として、Si:0.2~4.5重量%、Cr:13~30重量%、Mn:0.2~3.0重量%、Ni及び/又はCo:4~15重量%。

請求項2に係る発明は、主成分たる鉄(Fe)に、C:0.6~4.0重量%、V:4~15重量%をそれぞれ含有させ、更に以下の(A)乃至(C)に記載の成分を各々配合させ、気泡化反応温度である1673~1950Kで溶解を行うことにより、積極的に溶湯中にガス(水素)気泡の微細な球状空間を略均一に分散させて、その球状空間に共有結合性の球状バナジウム炭化物を晶出させてなることを特徴とするステンレス球状炭化物鑄鉄材料に関する。

(A)ガス(水素)気泡補助材として、P:0.01~0.15重量%、S:0.01~0.05重量%、Al:0.05~1.0重量%、Mg:0.01~0.2重量%。

(B)耐食マトリックス形成材として、Si:0.2~4.5重量%、Cr:13~30重量%、Mn:0.2~3.0重量%、Ni及び/又はCo:4~15重量%。

(C)ガス(水素)気泡安定材として、Ca、Ba、Sr、希土類金属のうちの1種以上の合金元素:0.1~1.5重量%。

請求項3に係る発明は、前記ステンレス球状炭化物鑄鉄材料に、(a)Mo:0.05~15%、(b)Ti:0.01~5%、(c)B:0.01~2%、(d)Cu、W、Zr、Co、Nb、Ta、Yのうちの少なくとも2種以上の合金元素0.2~5%、の(

10

20

30

40

50

a) ~ (d) の添加物の中から選択された一以上の添加物を混合してなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のステンレス球状炭化物鑄鉄材料に関する。

請求項 4 に係る発明は、前記ステンレス球状炭化物鑄鉄材料に、(a) Mo : 0.05 ~ 5%、(b) Ti : 0.01 ~ 1.0%、(c) B : 0.01 ~ 0.5%、(d) Cu、W、Zr、Co、Nb、Ta、Y のうちの少なくとも 2 種以上の合金元素 0.2 ~ 1.0%、の (a) ~ (d) の添加物の中から選択された一以上の添加物を混合してなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のステンレス球状炭化物鑄鉄材料に関する。

これらの発明を提供することにより上記の課題を悉く解決する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るステンレス球状炭化物鑄鉄材料について詳述する。本発明に係るステンレス球状炭化物鑄鉄材料は、量子力学を基本概念として分子軌道法により導いた「量子的ゆらぎ」により系の安定、不安定を判定する。これに基づき合金組成と反応温度を決定するとともに気泡源成分を共存させ、気泡化反応温度である 1673 ~ 1950 K の溶解温度において、気泡補助剤の働きにより積極的に溶湯中にガス（水素）気泡の微細な球状空間を分散させて、その球状空間に共有結合性の球状バナジウム炭化物を優先的に晶出させた後、凝固する方法により、球状バナジウム炭化物を耐食マトリックス中に均一に分散させる。これにより、金属組成を有する加工性、耐久性に優れたステンレス球状炭化物鑄鉄材料が得られる。そして、主成分たる鉄 (Fe) に C、V、気泡補助材として、P、S、Al、Mg、気泡安定材として Ca、Ba、Sr、希土類金属、耐食マトリックス形成材として、Cr、Ni、Si、Mn が含有され、その組織中に球状バナジウム炭化物が略均一に分散されてなることを特徴とする。

【0009】

尚、以下特に断りのない場合、含有量は重量%である。また、本明細書における「球状」とは、その形状が幾何学概念である「球状」のことであって、金属組織学における「粒状」、「塊状」とは区別される。本発明者らは「粒状」又は「塊状」の炭化物ではなく、「球状」の炭化物が均一に分散したステンレス球状炭化物鑄鉄材料を提供する。図 1 乃至 3 に幾何学概念における「球状」の一例を示す。また図 4 乃至 6 に金属組織学における「粒状」又は「塊状」の一例を示す。

【0010】

球状炭化物を生成するためには、合金組成及び溶解方法が重要とされる。この理由は、鑄鉄を普通に溶解すると、平板状の  $M_7C_3$  型炭化物が生成して、球状炭化物は生成しないからである。平板状の  $M_7C_3$  型炭化物の生成を抑制して、球状炭化物を生成するためには、高温溶解を行えばよい。低温では平板状の  $M_7C_3$  型炭化物が生成する。一方、高温では新しい球状炭化物が生成して、平板状の  $M_7C_3$  型炭化物の生成は抑制される。高温溶解により生成する新しい球状炭化物はバナジウム炭化物（以下、VC炭化物という）である。

【0011】

高温溶解により球状 VC 炭化物が生成する理由は、合金系の安定性を量子力学的に評価することによって説明することができる。さらに合金系の安定性は、「凝集エネルギー」と「エネルギーのゆらぎ」を計算することによって説明することができる。

「凝集エネルギー」は系の全エネルギーから孤立原子のエネルギーの和を差し引くことで求めることができる。尚、孤立原子のエネルギー自体は各電子のイオン化エネルギーの和として求められる。

「エネルギーのゆらぎ」(E) は、次式 1 (化 1) に示すように、基底状態において電子の詰まっている最もエネルギーの高い軌道 (HOMO) のエネルギーを基準として、電子が詰まっていない空軌道全ての軌道エネルギー ( $E_n$ ) の標準偏差として求められる。(但し、電子の励起される確率はギブス分布に従うものとする。)

【0012】

【化 1】

10

20

30

40

50

$$\Delta E^2 = \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle$$

$$\langle E_n \rangle = \frac{\sum_n E_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)}$$

(尚、式中、 $E$ はエネルギーのゆらぎ、 $E_n$ は軌道エネルギー、 $\langle E_n \rangle$ は軌道エネルギーの平均値である。)

#### 【0013】

「凝集エネルギー」が系の静的な安定性を表しているのに対し、このように定義される「エネルギーのゆらぎ」( $\Delta E$ )は、電子の励起されやすさ、即ち、反応性(活動度)を表しているものと考えられる。

これらを具体的に計算するには、シュレーディンガーの波動方程式  $\hat{H}\psi = E\psi$  を拡張ヒュッケル法を用いてコンピューターによる数値計算を行えばよい。Fe原子数89個のクラスターにおいて、Fe原子をランダムにVやCrで置換したときの、凝集エネルギーとエネルギーのゆらぎの計算結果をそれぞれ図7、図8に示す。

この結果によると、Fe原子をランダムにVやCrで置換すると「凝集エネルギー」が除々に変化することが分かる。また、「エネルギーのゆらぎ」は、温度が上昇するにつれて大きくなることが分かる。さらに、FeにCrを加えた場合に比べ、FeにVを加えた場合では、高温で急速にエネルギーのゆらぎが大きくなることが分かる。これは、Fe-V二元系では、高温で急速に不安定化して反応性が増すことを意味する。つまり、高温になると、不安定なFe-V二元系は急速にVC炭化物の生成反応を起こして安定化する。一方、 $M_7C_3$ 型炭化物は低温でのみ存在し、高温では存在できないから、高温におけるVC炭化物の急速な生成反応を利用することにより、従来の $M_7C_3$ 型炭化物の生成を抑制して、球状のVC炭化物のみを生成させることができる。即ち、球状炭化物を生成するには、C及びVが不可欠で、その理想的な添加量は原子数比で1対1、重量比で1対4である。

#### 【0014】

次に、高温で溶解することにより生成するVC炭化物の球状化は、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化の理論から分かるようにガス(水素)気泡による。つまり、熔融鑄鉄の中に微細なガス(水素)気泡を発生させて、これを分散させることが必要である。これには水素を吸収しやすい性質であるVが利用される。水素吸蔵合金の研究からも明らかなように、Vは水素吸蔵に有利な元素である。そしてVから放出される水素気泡を微細に分散させるには、Mg、Ca、Ba、Srなどの元素周期律第IIa族に属する元素などの低沸点元素が効果的である。また希土類金属は水素の固溶限が大きいため水素気泡放出の補助材となる。そして、微細なガス(水素)気泡の分散化を高めるP、S、Alを微量添加することにより、これらの効果を安定化することができる。これらの元素を1673~1950Kの溶湯に添加することにより、低沸点元素は気化するとともに、水素気泡補助剤は更なる水素気泡を放出する。またAlは微細な水素気泡の分散を活性化して、完全な球状炭化物を生成することができる。さらに、鑄鉄としてその鑄造性を確保するには、C、Vを適量添加することが必要であり、且つ耐食性、韌性、耐熱性を向上させるためにNi、Si、Cr、Mn等を適量添加することが必要である。

#### 【0015】

このように、球状炭化物は、従来の方法のように単に合金原料を溶解するだけでは生成させることはできない。球状炭化物を生成させるには、積極的に溶湯中にガス(水素)気泡の微細な球状空間を分散させ、その球状空間に共有結合の球状炭化物を生成させることが必要である。

#### 【0016】

図9の(a)、(b)に球状炭化物の生成過程のモデルを示す。まず、金属組織中に形成された微細な球状の空間(1)中に、微細なVC共有結合結晶が気泡界面に沿って成長する(2)。成長先端が互いに衝突すると粒界となり気泡内側にさらに成長する(3)。こ

10

20

30

40

50

れを繰り返すことによって、球形の気泡を微細V C共有結合結晶が埋めたとき、外形は球形で網目状の面を放射状に積み重ねたような内部構造を有する球状V C炭化物が生成する(4, 5)。

#### 【0017】

本発明に係るステンレス球状炭化物鋳鉄材料は、耐食性、耐摩耗性、耐熱性、靱性、鋳造性、加工性、溶接性等の性質を併せ持っているが、これらの性質は全て炭化物が球状であることに深く関係している。つまり、材料の腐食は相の界面で進行するが、この場合は相の界面が球状で閉じているために、腐食の進行が抑制される。耐摩耗性は、硬い相の存在によって保証されるが、材料の亀裂は相の界面から進行する。従って相が球状であることは亀裂の進行をも抑制する。さらに、形状が球状であると、応力集中が発生することも緩和され、靱性、耐熱性が付加される。球状であるために平板状炭化物に比較して加工性が向上して、加工精度が上昇する。

10

#### 【0018】

以上説明したように、球状炭化物を得るには、溶解方法が重要であり、普通の鋳鉄溶解より高温が望ましい。即ち、熔融鋳鉄の中に微細なガス(水素)気泡を発生させる気泡化反応温度で溶解される必要がある。具体的には、1673~1950K、好ましくは1773~1950K、より好ましくは1873~1950Kである。溶解温度が1673K未満であると微細なガス(水素)気泡が分散されないために球状V C炭化物が形成されずに、 $M_7C_3$ 炭化物がマトリックス中に晶出するとともに、処理溶湯の流動性が悪化し、鋳造することができない。一方、1950Kを超えた場合は、球状化に問題はないが気泡補助剤の歩留まりが悪化し、好ましくない。

20

#### 【0019】

さらに本発明に係るステンレス球状炭化物鋳鉄材料には以下に示す成分が配合される。

まず、C及びVは、球状V C炭化物を晶出させるために配合される。

炭素(C)の含有量は、0.6~4.0%、好ましくは1.5~3.5%、より好ましくは2.3~3.3%とされる。この理由は、含有量が0.6%未満の場合、合金鋳鉄の硬度及び機械的性質は殆ど変化せず、0.6%を超えると硬度及び機械的性質が上昇するからである。また、含有量が4.0%を超えると、一部のCはFe-Cr系板状炭化物(セメントイト)となり、靱性、耐食性、耐熱性を低下させてしまうからである。

#### 【0020】

バナジウム(V)含有量は、4.0~15%、好ましくは5~13%、より好ましくは、8~12%とされる。この理由は、含有量が4.0%未満の場合、高硬度の炭化物を分散させて共有結合性の球状V C炭化物を完全に晶出させることができず、15%を超えて配合しても、それ以上の効果は期待できず、逆に偏析を起こしやすくなり、いずれの場合も好ましくないからである。また、球状V C炭化物は、VとCの原子数比が約1:1(重量比4:1)であるため、Vの含有量がCの含有量の3~6重量倍、好ましくは3.5~5.5重量倍、より好ましくは約4重量倍になるように配合するとよい。

30

#### 【0021】

P、S、Mg、Alは気泡補助材として配合される。

リン(P)、硫黄(S)、マグネシウム(Mg)は低沸点元素であり高温溶解鋳鉄の中で気化し、微細なガス(水素)気泡を発生させる。Alはこの気泡の分散性を高めるために配合される。

40

リン(P)の含有量は0.01~0.15%、好ましくは0.04~0.13%、より好ましくは0.08~0.12%とされる。この理由は、0.01%未満の場合、気泡を分散させる効果が期待できず、一方0.15%を超えると偏析や脆性を起こすために、いずれの場合も好ましくないからである。

#### 【0022】

硫黄(S)の含有量は0.01~0.05%、好ましくは0.015~0.03%とされる。この理由は、0.01%未満の場合、気泡を分散させる効果が期待できず、0.05%を超えると、MnS(硫化マンガン)を晶出しやすくなり、耐食性が低下するために、

50

いずれの場合も好ましくないからである。

【0023】

マグネシウム(Mg)は沸点(1373K)が比較的低いために、安定して微細な気泡を供給することができるとともに、脱酸作用を有するために炭化物の球状化能が高い。Mgは、純マグネシウム、Mg合金、Mgの塩化物、Mgのフッ化物等を使用することができ、Mg合金としては、塊状又はブリケットのMg-Ni、Mg-Fe、Mg-Si-Fe、Mg-Cu、Mg-Alなどを例示することができる。

Mgの含有量は、0.01~0.2%、好ましくは0.01~0.1%、より好ましくは0.01~0.08%とされる。

【0024】

アルミニウム(Al)はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)などの元素周期律表第IIaに属する金属元素又は希土類金属と複合して配合することにより、微細な水素気泡を分散させる効果を得ることができる。Alの含有量は0.05~1.0%、好ましくは0.08~0.8%、より好ましくは0.1~0.5%とされる。この理由は、含有量が0.05%未満の場合、酸素との親和力が強いために脱酸元素となるために配合による効果が得られず、含有量が1.0%を超えると流動性を低下させて鑄造性が悪化するために、いずれの場合も好ましくないからである。

【0025】

ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)は耐食マトリックス形成材、即ち耐食性、耐熱性、韌性向上のために配合される。

ニッケル(Ni)含有量は4.0~15%、好ましくは5.0~13%、より好ましくは7~10%とされる。この理由は、含有量が4.0%未満の場合、金属組織のマルテンサイト化が起こり、硬くて脆弱となる。一方、15%を超えると偏析を助長し、しかも基体が軟弱となるために、いずれの場合も好ましくないからである。

【0026】

ケイ素(Si)は耐熱性に有効な元素であり、酸化減耗を激減させることができる。Siの含有量は0.2~4.5%、好ましくは0.5~4.0%、より好ましくは1.0~3.0%とされる。この理由は、0.2%未満の場合、Vの歩留りを悪化させるためにSi含有による効果を発揮することができず、一方、4.5%を超えると韌性が低下してしまい、いずれの場合も好ましくないからである。

【0027】

クロム(Cr)の含有量は13~30%、好ましくは13~25%、より好ましくは16~20%とされる。この理由は、含有量が13%未満の場合、安定したオーステナイト( )を晶出させることができず、耐熱性及び酸化性溶液に対する耐食性を低下させてしまい、一方、30%を超えると平板状炭化物を晶出しその上偏析を起こして強度を劣化させる原因となるため、いずれの場合も好ましくないからである。

【0028】

マンガン(Mn)を含有させる場合、その含有量は0.2~3.0%、好ましくは0.3~2.0%、より好ましくは0.4~1.5%とされる。この理由は、3.0%を超えるとM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>偏析を起こしやすくなり、VC系の合金鑄鉄にとって好ましくないからである。

【0029】

本発明では上記成分に加えて、ガス(水素)気泡安定材として、以下に述べるCa、Ba、Sr、希土類金属に属する合金元素の添加物の中から選択された一以上の添加物を0.1~1.5%、好ましくは0.5~1.5%、より好ましくは0.5~0.8%配合される。

【0030】

カルシウム(Ca)は殆ど溶湯中に溶けないが、Caを添加することにより結合の強いCa-Si結合が増加する。このために、Mg合金の融点が上昇し、溶湯中の微細気泡の生成を穏やかに進行させることができる。

10

20

30

40

50

Caを含有させる場合、その含有量は上述の配合量の範囲内となれば特に限定されないが、0.2~0.8%、好ましくは0.3~0.7%、より好ましくは0.4~0.6%とされる。

【0031】

その他の元素周期律第IIa族に属するバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)の沸点はMgより高いが、融点が低く、Alと同様に微細な水素気泡を分散させる効果を得ることができる。特に、Mgに発生するフェイディング現象を緩和することができる。

【0032】

Baを含有させる場合、その含有量は上述の配合量の範囲内となれば特に限定されないが、0.01~1.0%、好ましくは0.01~0.5%、より好ましくは0.01~0.2%とされる。

10

またSrを含有させる場合、その含有量は上述の配合量の範囲内となれば特に限定されないが、0.01~1.0%、好ましくは0.01~0.5%、より好ましくは0.01~0.2%とされる。

【0033】

希土類金属は、融点が低い上に、水素の固溶限が大きいため水素吸蔵量が大きい。このために水素気泡補助に効果がある。また、Mgのフェイディング現象を緩和することができる。尚、希土類金属としては、いずれの希土類金属を用いることができるが、本発明においてはセリウム(Ce)、ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、プラセオジウム(Pr)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)などのセリウム族に属する元素を用いることが好ましく、Ce、La、Ndまたはセリウム族に属する希土類金属の中でも軽希土の元素の混合物であるミッシュメタルを用いることがより好ましい。

20

希土類金属を含有させる場合、その含有量は上述の配合量の範囲内となれば特に限定されないが、0.1~1.0%、好ましくは0.1~0.6%、より好ましくは0.2~0.5%とされる。

【0034】

尚、本発明において、Ca、Ba、Sr、希土類金属のうち一種以上の合金元素を含有させる場合、Caとミッシュメタルのうち一種以上の合金元素を含有させることが好ましく、Ca、Ba、Srのうち一種以上の合金元素(好ましくは、Ca)と希土類金属のうち一種以上の合金元素(ミッシュメタル)を混合して含有させることがより好ましい。

30

【0035】

さらに、本発明では上記成分に加えて、(a)Mo、(b)Ti、(c)B、(d)Cu、W、Zr、Co、Nb、Ta、Yのうち少なくとも2種以上の合金元素、の(a)~(d)の添加物の中から選択された一以上の添加物を適宜混合させてもよい。

【0036】

モリブデン(Mo)はキッシュ黒鉛析出防止及び基地を安定させるのに有効であり、Moを含有させる場合、その含有量は0.05~15%、好ましくは0.1~13%、より好ましくは1.0~7.0%とされる。この理由は、0.05%未満の場合、Mo配合による効果が得られず、逆に15%を超えると、高硬度の炭化物を分散させて共有結合性の球状VC炭化物の晶出を不安定とさせ、しかも耐食性が劣化してしまうため、いずれの場合も好ましくないからである。

40

また、耐熱性を特に向上させたい場合、その含有量は0.05~5%とすると良い。この理由は、5%を超えると耐熱性が若干劣化するからである。

【0037】

チタン(Ti)は脱窒素と金属組織の微細化に有効であり、含有させる場合、その含有量は、0.01~5.0%、好ましくは0.05~4.5%、より好ましくは0.1~3.5%とされる。この理由は、0.01%未満の場合、Ti配合による微細化効果が得られず、逆に5.0%を超えるとTi系炭化物の析出が著しくなり、VC炭化物の球状化を劣

50



化させるため、いずれの場合も好ましくないからである。

また、耐熱性を特に向上させたい場合、その含有量は0.01~1.0%とすると良い。この理由は、1.0%を超えると耐熱性が若干劣化するからである。

【0038】

ホウ素(B)は熱処理による硬度増大に有効であり、含有させる場合、含有量は0.01~2.0%、好ましくは0.05~1.5%、より好ましくは0.1~1.0%とされる。この理由は、0.01%未満の場合、B配合による効果が得られず、逆に、2.0%を超えると強度を劣化させる原因となるため、いずれの場合も好ましくないからである。また、耐熱性を特に向上させたい場合、その含有量は0.01~0.5%とすると良い。この理由は、0.5%を超えると耐熱性が若干劣化するからである。

10

【0039】

銅(Cu)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、コバルト(Co)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、イットリウム(Y)については、耐食性、耐摩耗性、耐熱性等の目的に応じて適宜配合すればよい。これらは単独で配合しても効果はあるが、複数組み合わせることで配合することにより、より優れた効果を得ることができるので、2種以上の元素を組み合わせる。但し、いたずらに配合しても共有結合を強固なものとするとは限らないため、主に耐食性を向上させる場合、2種以上の元素の合計の含有量は0.2~5%とされる。また主に耐熱性を向上させる場合、これらの元素を多く配合すると効果的であり、2種以上の元素の合計の含有量は0.2~10%とされる。

【0040】

20

尚、金属組織のマルテンサイト化を防止するためにはニッケル(Ni)と同様な効果を示すコバルト(Co)の配合が有効である。特に耐摩耗性を向上させる場合、Ni含有量のうちの一部又は全てをCoに適宜置換することが効果的である。即ち、Ni及びCoの合計の含有量は4.0~15%、好ましくは5.0~13%、より好ましくは7~10%とされる。

【0041】

本発明では、C、V、P、S、Al、Mg、Ni、Si、Cr、Mnに加えて、以上説明したような各配合成分を、その使用目的に応じて適宜配合して1673~1950Kで添加、溶解し鑄造すればよい。特に球状VC炭化物の安定化にはP、S、Al、Mg、Ca、Ba、Sr、希土類金属の配合が、耐食マトリックスの形成にはNi、Si、Cr、Mn、Coの配合が、耐熱性、耐摩耗性、靱性化には、Mo、Ti、B、Cu、W、Zr、Nb、Ta、Y、Coの配合が有効である。

30

【0042】

上記組成からなるステンレス球状炭化物鑄鉄材料は、常法に準じて、鑄型内に熔湯を注ぎ込み、その後冷却する鑄放しにより得ることができる。また、冷却時に生じる鑄造応力を除去することが望ましいので、823±50Kで2時間程度焼鈍する。鑄放し組織はオーステナイト( )+VC複合体で熱処理は有効ではない。

尚、焼準処理、焼鈍処理を施した場合、鑄放しで製造した合金鑄鉄とその組織に相違はない。

【0043】

40

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、配合量は重量%である。

【0044】

溶製条件と供試材

まず、表1に記載した組成に従い、実施例1~5及び比較例1~5の試料を調製した。

上記調製した各試料を、50kg高周波誘導炉(ラミング材MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて溶解した。実施例1~5及び比較例1~4については、溶融開始後、C、V、耐食マトリックス材を1923Kに昇温溶解し、水素気泡補助材及び安定材を添加、反応させた後、1873Kでミクロ組織観察試験片(30 X 100 L)及び機械的試験片を砂型に採

50

取した。鑄造後、873 Kで1時間保持後空冷の熱処理を行った。尚、実施例1～5及び比較例1～5は、1873 Kで採取した。

【0045】

また、比較例5の試料については、溶融開始後、C、V、耐食マトリックス材を1670 Kに昇温溶解し、水素気泡補助材及び安定材を添加、反応させた後、1623 Kでミクロ組織観察試験片(30 X 100 L)及び機械的試験片を砂型に採取した。鑄造後、873 Kで1時間保持後空冷の熱処理を行った。

【0046】

【表1】

	C	V	Al	Ni	Si	Cr	Mn	P	S	Co	Mg	Ca	Ba	Sr	ミクロ組織	Fe+不純物
実施例 1	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	—	—	—	—	残量
実施例 2	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	0.50%	—	—	—	残量
実施例 3	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	0.40%	—	—	0.30%	残量
実施例 4	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	—	0.10%	0.10%	—	残量
実施例 5	3.0%	10.0%	0.3%	—	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	9.0%	0.10%	0.40%	—	—	0.30%	残量
比較例 1	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.21%	—	—	—	—	残量
比較例 2	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.21%	0.80%	0.10%	0.10%	0.60%	残量
比較例 3	3.0%	10.0%	—	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	0.50%	—	—	—	残量
比較例 4	3.0%	10.0%	—	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	—	0.50%	—	—	0.40%	残量
比較例 5	3.0%	10.0%	0.3%	9.0%	1.5%	18.0%	0.7%	0.08%	0.03%	—	0.10%	—	—	—	—	残量

【 0 0 4 7 】

( 試 験 例 1 )

ミクロ組織の観察

ミクロ組織の観察のために、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 5 の供試材の下部より 3 0 m m 部

10

20

30

40

50

を切断して、研磨後金属顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。金属組織と一部反射電子像にてVC炭化物を写真撮影した。

実施例1～5の結果をそれぞれ図10乃至17に、比較例1～5の結果をそれぞれ図18乃至26に示す。

#### 【0048】

(試験例2、3)

引張り強度及び伸び

前記実施例1～5及び比較例1～5で得られた合金鋳鉄の引張り強度及び伸びを試験した。試験片は、「JISG0307鋳鋼品の製造、試験及び検査の通則の供試材の形状及び寸法(a)」に従って、「JISZ2201金属材料引張4号試験片」を採取した。試験方法はこの4号試験片を用いて、引張り強度及び伸びともに「JISZ2241金属材料引張り試験法」の基準に従って測定した。

10

引張り強度及び伸びの結果を表2に示す。

#### 【0049】

(試験例4)

衝撃試験

前記実施例1～5及び比較例1～5で得られた合金鋳鉄の衝撃試験を行った。試験方法は、「JISZ2242金属材料衝撃試験方法」に示される、シャルピー衝撃試験とし、試験を行う前に、試験片の表面にある酸化物をBeil式研磨機で取り除き、10×10×55mmの形状で、ノッチなしのJIS3号試験片に加工したものを試験した。試験後破断面を観察し、大きな欠陥の見られるものについては除外した。

20

衝撃試験の結果を表2に示す。

#### 【0050】

(試験例5)

硬度測定

前記実施例1～5及び比較例1～5で得られた合金鋳鉄の硬度をそれぞれ測定した。硬度の指標としては「ロックウエル硬さ(H<sub>R</sub>)」の「Cスケール」(H<sub>RC</sub>)を用い、試験方法は、「JISZ2245」に示される「ロックウエル硬さ試験方法」(ダイヤモンド圧子又は球圧子を用いて、まず基準荷重を加え、次に試験荷重を加え、再び基準荷重に戻したとき、前後2回の基準荷重における圧子の侵入深さの差によって定義式から求める)に準じて試験を行った。

30

硬度測定の結果を表2に示す。

#### 【0051】

(試験例6)

摩耗試験

図27に示す摩耗試験機を用いて、前記実施例1～5及び比較例1～5で得られた合金鋳鉄について、次に示す操作に従い摩耗試験を行った。

25mm角×50mm高の供試材より10mm棒を切り出して試験片とし、これをネジホルダー(2)で取り付け、長さ120×120mmにマイクロカッターで切断した。また、試料に接触させる砥石には、市販の材質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に粘土系バインダーを約30%配合して成形後、約1473Kで焼結して得た、寸法が25mm×2mm、80の砥粒の軸付砥石(1)を用いた。

40

試料の各面をBeil式研磨機により、砥石と接触する面が良好な平面状態になるように特に注意を払いながら、80で研磨した。

研磨試料表面に付着物が無いことを確認した後、その重量を精密天秤で測定し、これを摩耗試験前重量とした。

次に、ホルダー部に試験面を下にして試料を取り付け、砥石と同じ高さに合わせた水平台を用いて試験面の水平度を水平に調整しつつ、側面からネジ止めをした。

試験機のバランスを調整した後、試料の真上に0.2kgの荷重用分銅(3)を置き、天秤(4)を介して試料とは反対側に制振スプリング(5)を取り付け試料の空走をおさえ

50

た。

この状態で、回転速度を1700rpmとして、摩耗試験機をスタートさせた。回転時間は90秒とし、スタートさせてから30、60秒後にドレッシング用砥石で軸付き砥石の目詰まりを防止するためにドレッシングした。

試験が終了後、試料に付着した研磨粉をよく拭き取り除去し、再び精密天秤で秤量し、試験前の重量との差をもって摩耗量とした。

摩耗試験の結果を表2に示す。

【0052】

(試験例7)

耐食性試験

実施例1～5及び比較例1～5に示される合金鋳鉄を用いて、 $H_2SO_4$  (7N)、 $HCl$  (1N)に対する耐食性試験をした。試験方法としては、試料 $10mm^3$ を全面仕上げ(エメリー320番仕上げ)し、アルコールで脱脂洗浄した後、重量及び表面積測定を行い試験に供した。各試験片はそれぞれ別々に同一大の500mlの容器(ビーカー)に入れ、そこに300mlの $H_2SO_4$  (7N)、 $HCl$  (1N)をそれぞれ注いだ。 $H_2SO_4$  (7N)は沸騰、 $HCl$  (1N)は室温にて140時間浸漬し、洗浄、乾燥後、常温で各試料の重量測定と表面積測定を行い、腐食減量を $mg/cm^2$ で測定した。

また、耐食性に優れると言われるSUS304を用いて同様に耐食性試験を行った。尚、SUS304の組成を表2に示す。

耐食性試験の結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	SUS304
引張強さ(MPa)	682	701	710	685	730	565	550	538	526	620	—
伸び(%)	0.8	1.5	1.8	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
衝撃値(J/cm <sup>2</sup> )	12.0	13.0	13.0	11.5	9.2	6.3	4.7	6.5	4.4	6.5	—
硬さ(HRC)	39.0	41.0	40.6	40.2	61.0	43.0	44.2	41.8	42.3	42.5	—
摩耗係数(mg)	1.90	1.78	1.70	1.98	1.35	5.16	5.36	4.85	4.65	4.60	—
耐食7N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg/cm <sup>2</sup> )	3.96	3.83	3.80	3.95	9.38	6.75	6.36	5.26	4.26	7.20	19.9 2
耐食1N-HCl(mg/cm <sup>2</sup> )	2.85	2.63	2.65	2.86	5.12	4.36	4.25	3.56	3.41	5.21	6.23

【0054】

【表3】

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe+不純物
SUS304	0.07%	0.8%	1.5%	0.04%	0.01%	8.0%	18.0%	残量

【0055】

(試験例8)

水中ポンプ・インペラ実証試験

汚泥貯槽の排水処理装置として水中ポンプ・インペラ実証試験を行った。汚泥貯槽は実使用はpH4～7(設計pH7～9)、汚泥中の異物として、砂を混入させた。また汚泥濃度は3%前後であった。この処理装置汚泥貯槽水を蛍光X線分析で分析したとき、汚泥濃度0.5%、 $FeSO_3$ :18.0%、 $SO_3$ :6.1%、 $Al_2O_3$ :4.2%、 $SiO_2$ :8.8%、 $V_2O_5$ :2.9%、有機物(C):63.0%であった。尚、pHの

10

20

30

40

50

実証値は 5.0 であった。

実施例 3 と従来の鑄鉄 FC200 を材料として外径 230 のインペラを作成し、汚泥処理用水中ポンプに取り付けて実証試験を行った。その結果、実施例 3 を材料として作成したインペラは 1003 時間運転後 0.15% の減量が見られた。これに対し、従来の鑄鉄のインペラは 844 時間後 9.00% の減量となり、明らかに実施例を材料としたものが優れていた。このことから、実施例の合金鑄鉄は従来の鑄鉄に比べ耐摩耗性及び耐食性に優れているといえる。

#### 【0056】

##### 【発明の効果】

以上詳述した如く、請求項 1 記載の発明は、特定の気泡補助材が配合されているから、従来に比べて格段に低い溶解温度で球状炭化物を晶出させることができる。また、組織中に晶出する炭化物が球状化されているから、優れた耐摩耗性、靱性、加工性を有し、ステンレス鋼に匹敵する耐食性及び耐熱性を有している。

請求項 2 記載の発明は、優れた耐食性、耐熱性を有するとともに、耐摩耗性を大幅に向上させることができる。

請求項 3 及び 4 記載の発明は、優れた耐摩耗性、耐熱性を有するとともに、耐食性を大幅に向上させることができる。

請求項 5 及び 6 記載の発明は、優れた耐摩耗性、耐食性を有するとともに、耐熱性を大幅に向上させることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における幾何学的な球状の一例を示す 500 倍の顕微鏡写真である。

【図 2】本発明における幾何学的な球状の一例を示す 1000 倍の顕微鏡写真である。

【図 3】本発明における幾何学的な球状の一例を示す 10000 倍の顕微鏡写真である。

【図 4】金属組織学における粒状又は塊状の一例を示す 500 倍の顕微鏡写真である。

【図 5】金属組織学における粒状又は塊状の一例を示す 1000 倍の顕微鏡写真である。

【図 6】金属組織学における粒状又は塊状の一例を示す 10000 倍の顕微鏡写真である。

【図 7】Fe 原子をランダムに V で置換したときの、凝集エネルギーとエネルギーのゆらぎの計算結果を示すグラフである。

【図 8】Fe 原子をランダムに Cr で置換したときの、凝集エネルギーとエネルギーのゆらぎの計算結果を示すグラフである。

【図 9】球状炭化物の生成過程を示すモデルである。

【図 10】実施例 1 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 11】実施例 1 の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 12】実施例 2 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 13】実施例 2 の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 14】実施例 3 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 15】実施例 3 の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 16】実施例 4 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 17】実施例 5 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

【図 18】比較例 1 の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中 1.70 cm は実際 50 μm である。

10

20

30

40

50

【図19】比較例1の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図20】比較例2の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図21】比較例2の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図22】比較例3の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図23】比較例3の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図24】比較例4の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

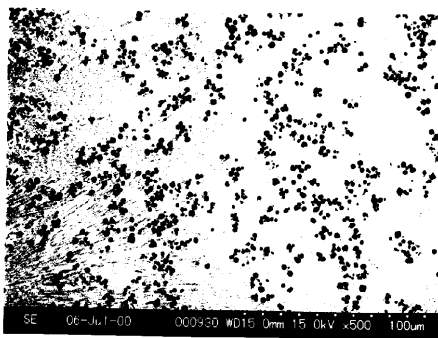
【図25】比較例5の金属組織の顕微鏡写真であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図26】比較例5の金属組織の顕微鏡写真（反射電子像）であり、写真中1.70cmは実際50 $\mu$ mである。

【図27】試験例6で使用した摩耗試験機の概略説明図である。

10

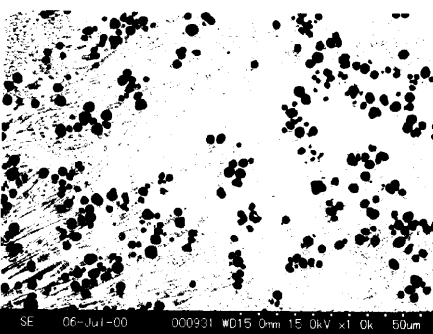
【図1】



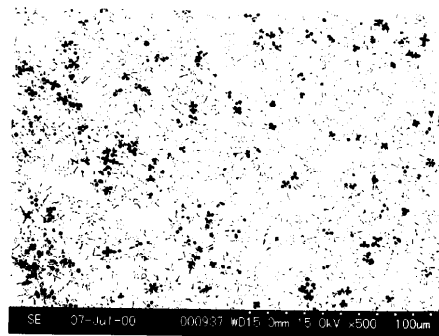
【図3】



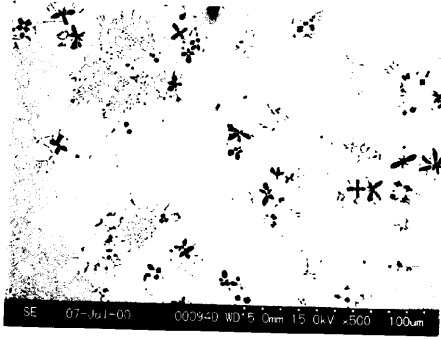
【図2】



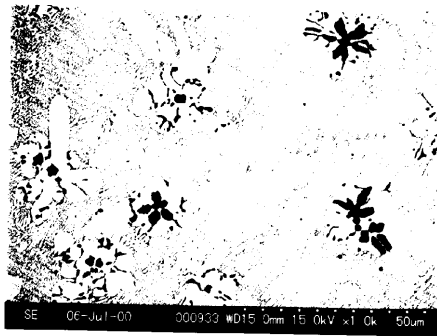
【図4】



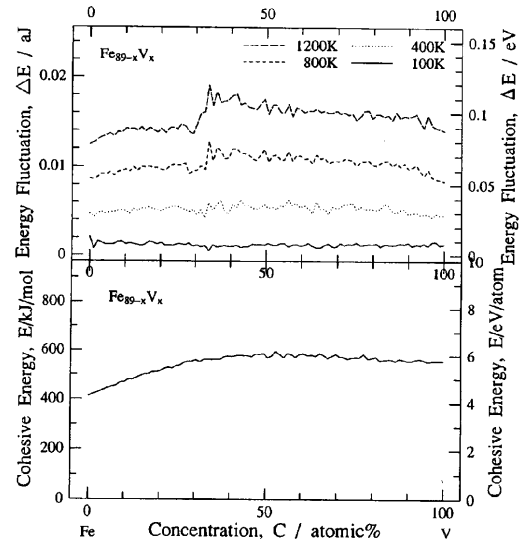
【 5 】



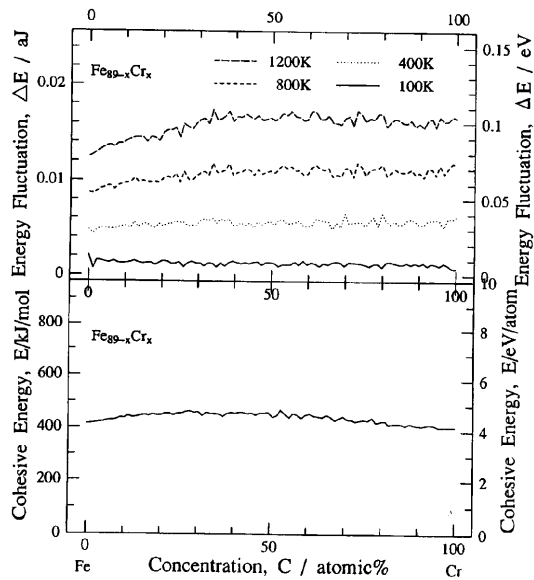
【 6 】



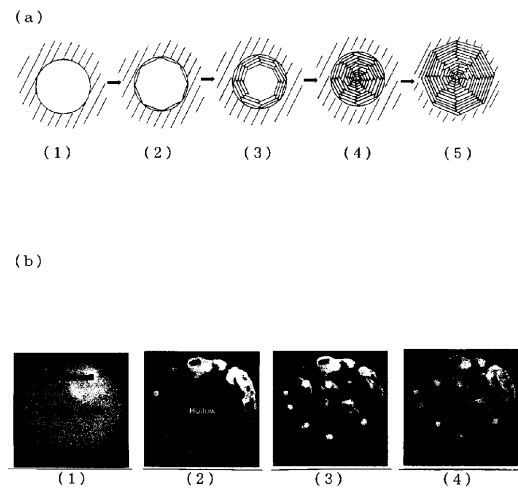
【 7 】



【 8 】

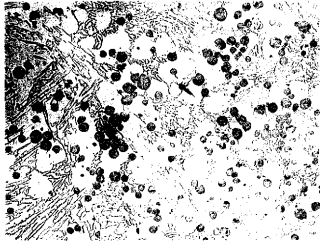


【 9 】



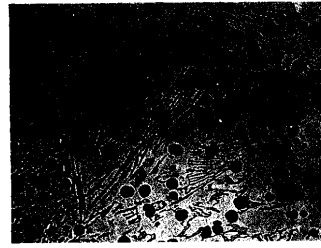


【 図 1 0 】



50 μm

【 図 1 2 】



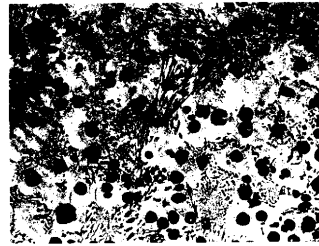
50 μm

【 図 1 1 】



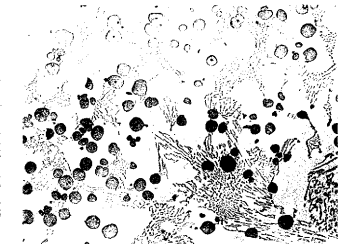
50 μm

【 図 1 3 】



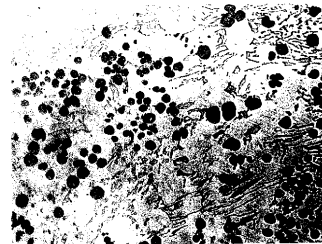
50 μm

【 図 1 4 】



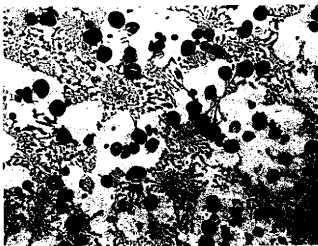
50 μm

【 図 1 6 】



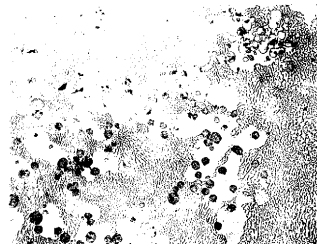
50 μm

【 図 1 5 】



50 μm

【 図 1 7 】



50 μm

【 図 1 8 】



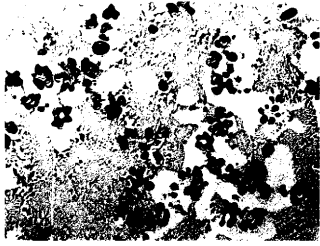
50 μm

【 図 2 0 】



50 μm

【 図 1 9 】



50 μm

【 図 2 1 】



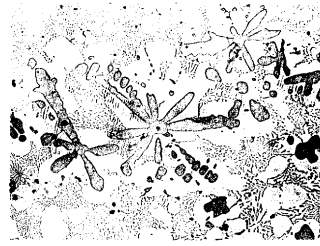
50 μm

【 図 2 2 】



50 μm

【 図 2 4 】



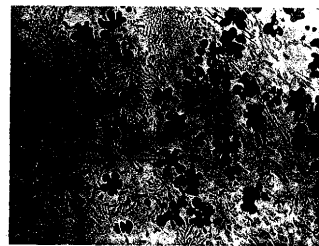
50 μm

【 図 2 3 】



50 μm

【 図 2 5 】



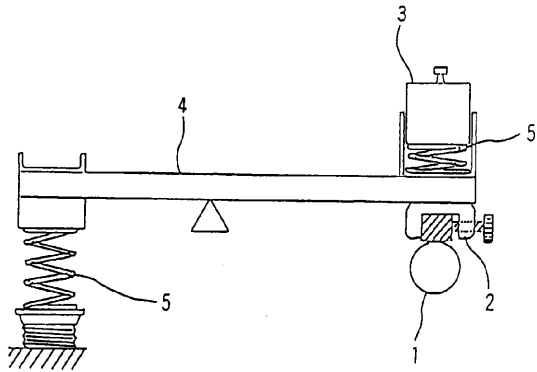
50 μm

【 図 2 6 】



50  $\mu$ m

【 図 2 7 】



## フロントページの続き

- (73)特許権者 503380205  
川野周子  
京都府宇治市木幡赤塚47-20
- (73)特許権者 501268860  
山本 悟  
京都府京都市左京区一乗寺葉山町11番地の6
- (73)特許権者 596053068  
京都市  
京都府京都市中京区寺町通御池上る上本能寺前町488番地
- (74)代理人 100082072  
弁理士 清原 義博
- (72)発明者 橋堂 忠  
大阪府堺市船堂町147番地
- (72)発明者 武村 守  
大阪府富田林市横山134-2
- (72)発明者 松室 光昭  
奈良県橿原市慈明寺町369
- (72)発明者 菅原 清介  
大阪府東大阪市御厨南2丁目5番28号
- (72)発明者 高田 恒夫  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内
- (72)発明者 西内 滋典  
大阪府枚方市楠葉花園町5番6-1005号
- (72)発明者 川野 豊  
京都府宇治市木幡赤塚47番地の20
- (72)発明者 山本 悟  
京都府京都市左京区一乗寺葉山町11番地の6

審査官 鈴木 正紀

- (56)参考文献 特開2000-313934(JP,A)  
特開平2-141560(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C22C 37/06  
C22C 33/10