

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014612 A1

(51) 国際特許分類:

F01N 13/08 (2010.01) *C04B 35/46* (2006.01)
F01N 13/14 (2010.01) *C04B 35/80* (2006.01)
F01N 13/16 (2010.01) *C23C 24/08* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01) *F16L 9/14* (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026359

(22) 国際出願日: 2021年7月13日(13.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-120260 2020年7月13日(13.07.2020) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

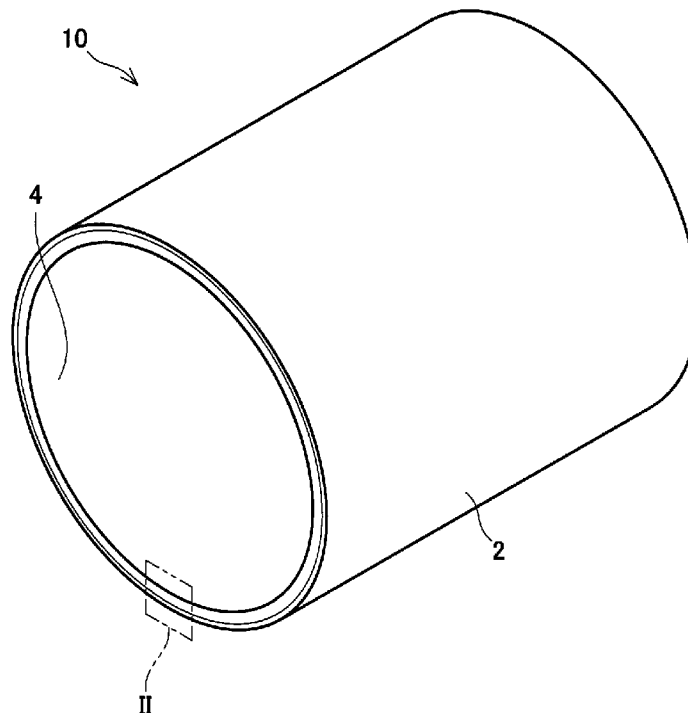
(72) 発明者: 尾下 裕亮(OSHITA Yusuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 富田 崇弘(TOMITA Takahiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒4516009 愛知県名古屋市西区牛島町6番1号 名古屋ルーセントタワー9階 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: EXHAUST PIPE

(54) 発明の名称: 排気管



(57) Abstract: This exhaust pipe is provided with: a metal pipe; and an inorganic porous layer that is provided on a portion of the inner surface of the metal pipe, in said portion an exhaust gas passing through. With respect to this exhaust pipe, the inorganic porous layer contains ceramic fibers, while being configured from 15% by mass or more of an alumina component and 45% by mass or more of a titania component; and the titania component contains a rutile-type crystal phase.



WO 2022/014612 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 排気管は、金属管と、金属管の内面の排気ガスが通過する部位に設けられている無機多孔質層を備えている。この排気管では、無機多孔質層は、セラミック繊維を含み、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分によって構成されており、チタニア成分はルチル型結晶相を含んでいる。

明 細 書

発明の名称：排気管

技術分野

[0001] 本出願は、2020年7月13日に出願された日本国特許出願第2020-120260号に基づく優先権を主張する。その出願の全ての内容は、この明細書中に参照により援用されている。本明細書は、排気管に関する技術を開示する。

背景技術

[0002] 特開2018-031346号公報（以下、特許文献1と称する）に、金属製の内管と金属製の外管の間に無機多孔質層（断熱材）が配置された内燃機関の排気管が開示されている。特許文献1は、内管と外管の間に無機多孔質層を設けることにより、内管と外管の間を断熱し、排気管の下流に設けられている触媒に流入する排気ガスの温度低下を抑制している。触媒に流入する排気ガスの温度低下を抑制することにより、触媒の暖機が早期に完了する。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 特許文献1のように、二重管の間に無機多孔質層を配置する場合、排気ガスは無機多孔質層に直接接触しない。そのため、無機多孔質層は、専ら断熱性能を有していればよい。しかしながら、二重管の内管の内側、あるいは、単管の内側に無機多孔質層を設ける場合、排気ガスが無機多孔質層に直接接触し、無機多孔質層が高温に曝される。よって、排気ガスが通過する部位に無機多孔質層を設ける場合、無機多孔質層の耐熱衝撃性を向上させることが必要である。本明細書では、金属管の排気ガスが通過する部位に無機多孔質層が設けられている新規な排気管を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本明細書で開示する排気管は、金属管と、金属管の内面の排気ガスが通過

する部位に設けられている無機多孔質層を備えていてよい。この排気管では、無機多孔質層は、セラミック繊維を含み、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分によって構成されており、チタニア成分は、ルチル型結晶相を含んでいてよい。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]排気管の斜視図を示す。

[図2]排気管の部分拡大図を示す。

[図3]排気管の断面図を示す。

[図4]実験例の結果を示す。

[図5]実験例の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0006] 本明細書で開示する排気管は、金属管と、金属管の内面の排気ガスが通過する部位に設けられている無機多孔質層を備えている。また、無機多孔質層は、セラミック繊維を含んでいてよい。セラミック繊維は、金属管と無機多孔質層の熱膨張率差の影響を吸収することができる。具体的には、無機多孔質層が金属管の変形（熱膨張，熱収縮）に追従して変形することができるので、金属管から無機多孔質層が剥離することを防止することができる。すなわち、金属管と無機多孔質層の密着性が向上する。また、上記排気管は、無機多孔質層によって、排気ガスが金属管に接することを抑制し、金属管が劣化することを抑制することもできる。また、無機多孔質層は、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分によって構成されているので、無機多孔質層自体の融点が高く、排気ガスの熱によって形状が変化することも抑制できる。

[0007] 無機多孔質層を構成するチタニア成分には、ルチル型結晶相が含まれていてよい。なお、チタニア成分には、ルチル型結晶相の他、アナターゼ型結晶相、ブルッカイト型結晶相、非晶質相が含まれていてもよい。ルチル型のチタニアは、他の結晶相及び非晶質相と比較して、高温環境下において安定である。具体的には、ルチル型のチタニアは、高温に曝されても相転移が起こ

らない。そのため、ルチル型のチタニアを含む無機多孔質層は、相転移に伴う体積変化が起こりにくく、内部応力が生じにくい。その結果、高温の排気ガスが無機多孔質層に直接接触しても、無機多孔質層の劣化が抑制される。すなわち、無機多孔質層を構成するチタニア成分にルチル型結晶相が含まれることにより、無機多孔質層の耐熱衝撃性が向上する。なお、アナターゼ型結晶相及びブルッカイト型結晶相は、高温環境下においてルチル型結晶相に相転移する。

[0008] なお、チタニア成分は、ルチル型結晶相を主体としていてよい。すなわち、ルチル型結晶相が、チタニア成分の50質量%以上を占めていてよい。上記したように、ルチル型結晶相は、高温環境下において安定である。そのため、ルチル型結晶相がチタニア成分の50質量%以上を占めていれば、無機多孔質層の耐熱衝撃性が顕著に向上する。なお、チタニア成分に占めるルチル型結晶相の割合は、60質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、80質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、チタニア成分の全てがルチル型結晶相であってもよい。

[0009] 無機多孔質層の熱膨張係数を $\alpha 1$ とし、金属管の熱膨張係数を $\alpha 2$ としたときに、下記式(1)を満足していてよい。無機多孔質層が金属管から剥離する現象を、より確実に防止することができる。

$$\text{式1: } 0.5 < \alpha 1 / \alpha 2 < 1.2$$

[0010] 無機多孔質層に扁平板状の板状セラミック粒子が含まれていてよい。板状セラミック粒子を用いることにより、セラミック繊維の一部を板状セラミック粒子に置換することができる。典型的に、板状セラミック粒子の長さ（長手方向サイズ）は、セラミック繊維の長さより短い。そのため、板状セラミック粒子を用いることにより、無機多孔質層内の伝熱経路が分断され、無機多孔質層内の熱伝達が起こりにくくなる。その結果、無機多孔質層の断熱性能がさらに向上する。

[0011] 無機多孔質層に、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒状粒子が含まれていてよい。無機多孔質層を成形（焼成）する際、セラミック繊維同士が粒状粒子

を介して結合され、高強度の無機多孔質層が得られる。また、無機多孔質層の厚みは、1 mm以上であってよい。これにより、排気管の断熱性を十分に発揮することができる。なお、上記排気管は、無機多孔質層がセラミック繊維を含んでいるので、1 mm以上の無機多孔質層を実現することができる。すなわち、無機多孔質層を成形する過程（例えば、焼成工程）において収縮が起こり難いセラミック繊維を含むので、無機多孔質層を1 mm以上に成形することができる。例えば、無機多孔質層がセラミック繊維を含んでいない場合、成形する過程で無機多孔質層が収縮し、クラック等が発生する、そのため、無機多孔質層がセラミック繊維を含んでいない場合、無機多孔質層を1 mm以上という厚膜に形成することが困難である。

[0012] 上記したように、無機多孔質層は、15質量%以上55質量%以下のアルミナ (Al_2O_3) 成分と、45質量%以上85質量%以下のチタニア (TiO_2) 成分によって構成されている。なお、無機多孔質層に含まれるアルミナ成分は、25質量%以上であってよく、30質量%以上であってよく、40質量%以上であってもよい。

[0013] 金属管と無機多孔質層は、熱伝導率の差が大きいことが好ましい。具体的には、金属管の熱伝導率は、無機多孔質層の熱伝導率の100倍以上であってよい。なお、金属管の熱伝導率は、無機多孔質層の熱伝導率の150倍以上であってよく、無機多孔質層の熱伝導率の200倍以上であってよく、無機多孔質層の熱伝導率の250倍以上であってよく、無機多孔質層の熱伝導率の300倍以上であってもよい。

[0014] 金属管の熱伝導率は、10W/mK以上400W/mK以下であってよい。なお、金属管の熱伝導率は、25W/mK以上であってよく、50W/mK以上であってよく、100W/mK以上であってよく、150W/mK以上であってよく、200W/mK以上であってよく、250W/mK以上であってよく、300W/mK以上であってよく、380W/mK以上であってもよい。また、金属管の熱伝導率は、350W/mK以下であってよく、300W/mK以下であってよく、250W/mK以下であってよく、20

0 W/mK以下であってよく、150 W/mK以下であってもよい。

[0015] 無機多孔質層の熱伝導率は、0.05 W/mK以上3 W/mK以下であってよい。なお、無機多孔質層の熱伝導率は、0.1 W/mK以上であってよく、0.2 W/mK以上であってよく、0.3 W/mK以上であってよく、0.5 W/mK以上であってよく、0.7 W/mK以上であってよく、1 W/mK以上であってよく、1.5 W/mK以上であってよく、2 W/mK以上であってよく、2.5 W/mK以下であってよく、2.0 W/mK以下であってよく、1.5 W/mK以下であってよく、1 W/mK以下であってよく、0.5 W/mK以下であってよく、0.3 W/mK以下であってよく、0.25 W/mK以下であってもよい。

[0016] 金属管は、単管であってもよいし、多重管（例えば二重管）であってもよい。金属管は、直線状であってもよく、全体（または一部）が曲線状であってもよく、中間部分がテーパ状であってもよく、また、分岐管であってもよい。無機多孔質層は、単管の場合は金属管の内面、多重管の場合は最も内側に配置されている金属管の内面に設けられていてよい。なお、無機多孔質層は、金属管内面の全面を被覆していてもよいし、金属管内面の一部を被覆していてもよい。例えば、無機多孔質層は、金属管の端部（一端または両端）を除く部分を被覆していてよい。

[0017] また、無機多孔質層は、厚み方向において、均一の材料で構成されていてもよい。すなわち、無機多孔質層は単層であってよい。また、無機多孔質層は、厚み方向において、組成の異なる複数の層で構成されていてもよい。すなわち、無機多孔質層は、複数の層が積層した多層構造であってよい。あるいは、無機多孔質層は、厚み方向において、組成が除々に変化する傾斜構造であってもよい。無機多孔質層が単層の場合、排気管の製造（金属管の内面に無機多孔質層を成形する工程）を容易に行うことができる。無機多孔質層が多層又は傾斜構造の場合、厚み方向において、無機多孔質層の特性を変化させることができる。例えば、無機多孔質層の表層において、チタニア成分に

占めるルチル型結晶相の割合を、他の部分より大きくすることができる。無機多孔質層の構造（単層、多層、傾斜構造）については、排気管の使用目的に応じて適宜選択することができる。

[0018] 無機多孔質層の気孔率は、45体積%以上90体積%以下であってよい。気孔率が45体積%以上であれば、断熱性を十分に発揮し得る。また、気孔率が90体積%以下であれば、十分な強度を確保することができる。なお、無機多孔質層の気孔率は、55体積%以上であってよく、60体積%以上であってよく、65体積%以上であってよい。さらに、無機多孔質層の気孔率は、85体積%以下であってよく、80体積%以下であってよく、70体積%以下であってよく、65体積%以下であってよく、60体積%以下であってよい。また、無機多孔質層が多層構造又は傾斜構造の場合、無機多孔質層の気孔率は、全体として45体積%以上90体積%以下であればよく、厚み方向で気孔率が異なってもよい。この場合、部分的に、気孔率が45体積%未満の部分、あるいは、気孔率が90体積%超の部分が存在しているよい。

[0019] 無機多孔質層の厚みは、要求性能に依るが、1mm以上であってよい。無機多孔質層の厚みが1mm以上であれば、断熱性を十分に発揮し得る。なお、セラミック繊維が用いられていない無機多孔質層の場合、製造過程（例えば焼成工程）において収縮するため、厚みを1mm以上に維持することが困難である。本明細書で開示する無機多孔質層は、セラミック繊維を含んでいるので、製造過程における収縮が抑制され、1mm以上の厚みを維持することができる。なお、無機多孔質層の厚みが厚すぎると、コスト（製造コスト、材料コスト）に見合う断熱性の向上が得られにくくなる。そのため、特に限定されないが、無機多孔質層の厚みは、30mm以下であってよく、20mm以下であってよく、15mm以下であってよく、10mm以下であってよく、5mm以下であってよい。

[0020] 無機多孔質層は、セラミック粒子（粒状粒子）、板状セラミック粒子、セラミック繊維のうちの1以上の材料により構成されている。なお、セラミッ

ク粒子、板状セラミック粒子及びセラミック繊維は、構成成分として、アルミナ、及び／又は、チタニアを含んでいてよい。換言すると、アルミナ、及び／又は、チタニアによって、セラミック粒子、板状セラミック粒子、セラミック繊維が形成されていてよい。すなわち、無機多孔質層は、構成材料（構成物質）全体で、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分を含んでいればよい。但し、無機多孔質層は、構成成分は任意（アルミナ成分、チタニア成分を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい）であるが、少なくともセラミック繊維を含んでいる。

[0021] セラミック粒子は、板状セラミック粒子、セラミック繊維等の無機多孔質層の骨格をなす骨材同士を接合する接合材として用いられてよい。セラミック粒子は、0.1 μm 以上10 μm 以下の粒状粒子であってよい。なお、セラミック粒子は、製造過程（例えば焼成工程）において、焼結等により粒径が大きくなってよい。すなわち、無機多孔質層を製造する原料として、セラミック粒子は、0.1 μm 以上10 μm 以下（焼成前の平均粒径）の粒状粒子であってよい。なお、セラミック粒子は、0.5 μm 以上であってよく、5 μm 以下であってよい。セラミック粒子の材料として、例えば金属酸化物を利用してよい。金属酸化物の一例として、アルミナ（ Al_2O_3 ）、スピネル（ MgAl_2O_4 ）、チタニア（ TiO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、マグネシア（ MgO ）、ムライト（ $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ）、コージェライト（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）、イットリア（ Y_2O_3 ）、ステアタイト（ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、フォルステライト（ $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、ランタンアルミネート（ LaAlO_3 ）、ストロンチウムチタネート（ SrTiO_3 ）等が挙げられる。これらの金属酸化物は、高い耐蝕性を有し、排気管の保護層として好適に適用することができる。なお、セラミック粒子がチタニア粒子を含む場合、チタニア粒子がルチル型結晶相を含むことにより、骨材同士を接合する接合材の耐熱衝撃性が向上し、無機多孔質層の劣化が抑制される。

[0022] 板状セラミックは、無機多孔質層内において、骨材、補強材として機能し得る。すなわち、板状セラミックは、セラミック繊維と同様に、無機多孔質

層の強度を向上させ、さらに、製造工程において無機多孔質層が収縮することを抑制する。なお、板状セラミック粒子を用いることにより、無機多孔質層内の伝熱経路を分断することができる。そのため、骨材としてセラミック繊維のみを用いる形態と比較して、断熱性を向上させることができる。

[0023] 扁平板状の板状セラミック粒子は、表面形状（厚み方向から観察した形状）は特に限定されず、例えば、矩形等の多角形、略円形、曲線及び／又は直線で囲まれた不定形よく、断面を観察したときの長手方向サイズが $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であってよい。長手方向サイズが $5\mu\text{m}$ 以上であれば、セラミック粒子の過剰な焼結を抑制することができる。長手方向サイズが $100\mu\text{m}$ 以下であれば、上述したように無機多孔質層内の伝熱経路を分断する効果が得られ、高温環境で用いる排気管に好適に適用し得る。また、無機多孔質層に含まれる板状セラミック粒子は、断面をSEMで観察したときのアスペクト比が10以上60以下であってよい。なお、断面のアスペクト比が10以上60以下の板状セラミック粒子は、例えば、原料として断面のアスペクト比が60以上100以下の板状セラミック粒子を用いることにより、無機多孔質層の製造過程においてアスペクト比が小さくなり、結果として無機多孔質内に残存する。断面のアスペクト比が10以上であればセラミック粒子の焼結を良好に抑制することができる。また、断面のアスペクト比が10以上であれば、製造後（焼成後）に無機多孔質層が硬くなりすぎる（ヤング率が高くなりすぎる）ことを抑制することができる。その結果、内燃機関の始動直後の熱衝撃（低温状態の無機多孔質に高温の排気ガスが接触すること）によって無機多孔質層が破損する（クラック等が生じる）ことを抑制することができる。また、断面のアスペクト比が60以下であれば板状セラミック粒子自体の強度低下が抑制され、排気管の振動、あるいは、排気ガスのガス流によって無機多孔質層が破損することを抑制することができる。なお、板状セラミック粒子の材料として、上記したセラミック粒子の材料として用いられる金属酸化物に加え、タルク（ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）、マイカ、カオリン等の鉱物・粘土、ガラス等を用いることもできる。

[0024] セラミック繊維は、無機多孔質層内において、骨材、補強材として機能し得る。すなわち、セラミック繊維は、無機多孔質層の強度を向上させ、さらに、製造工程において無機多孔質層が収縮することを抑制する。セラミック繊維の長さは、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であってよい。また、セラミック繊維の直径（平均径）は、 $1\sim 20\mu\text{m}$ であってよい。無機多孔質層を形成する際の原料に占めるセラミック繊維の体積率（無機多孔質層を構成する材料に占めるセラミック繊維の体積率）は、 5 体積%以上 25 体積%以下であってよい。無機多孔質層の原料が 5 体積%以上のセラミック繊維を含むことにより、無機多孔質層の製造過程（焼成工程）において無機多孔質層内のセラミック粒子の収縮を十分に抑制することができる。また、原料中のセラミック繊維の体積率を 25 体積%以下（すなわち、無機多孔質層内のセラミック繊維の体積率が 25 体積%以下）とすることにより、無機多孔質層内の伝熱経路を分断することができ、金属管への伝熱を好適に抑制し得る。セラミック繊維も、無機多孔質層の断面をSEM観察することにより確認することができる。セラミック繊維は、SEM画像において略円形である。すなわち、SEM画像には、セラミック繊維の径方向断面が現れる。また、セラミック繊維の材料が無機多孔質層を構成する他の材料と異なる場合、EDS分析を行うことによってセラミック繊維を判別（確認）することもできる。なお、セラミック繊維の材料が無機多孔質層を構成する他の材料と異なる場合、EDS分析の結果を画像処理することにより、無機多孔質層内のセラミック繊維の割合（体積率）を測定することもできる。

[0025] なお、セラミック繊維の材料として、アルミナ（ Al_2O_3 ）、スピネル（ MgAl_2O_4 ）、チタニア（ TiO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、マグネシア（ MgO ）、ムライト（ $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ）、コージェライト（ $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ）、イットリア（ Y_2O_3 ）、ステアタイト（ $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ）、フォルステライト（ $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ）、ランタンアルミネート（ LaAlO_3 ）、ストロンチウムチタネート（ SrTiO_3 ）等、上述した板状セラミック粒子の材料と同様の材料を用いることができる。また、無機多孔

質層内に、上記材料で形成された一種または複数種のセラミック繊維が含まれていてよい。

[0026] また、無機多孔質層を形成する際の原料に占める骨材、補強材（セラミック繊維、板状セラミック粒子等。以下、単に骨材と称する）の含有率は、15質量%以上55質量%以下であってよい。原料中の骨材の含有率が15質量%以上であれば、焼成工程における無機多孔質層の収縮を十分に抑制することができる。また、原料中の骨材の含有率が55質量%以下であれば、セラミック粒子によって骨材同士が良好に接合される。原料中の骨材の含有率は、20質量%以上であってよく、30質量%以上であってよく、50質量%以上であってよく、53質量%以上であってもよい。また、原料中の骨材の含有率は、53質量%以下であってよく、50質量%以下であってよく、30質量%以下であってよく、20質量%以下であってもよい。

[0027] 上記したように、セラミック繊維及び板状セラミック粒子は、ともに無機多孔質層内において骨材、補強材として機能し得る。しかしながら、排気管の作製後（焼成後）に無機多孔質層が収縮することを確実に抑制するため、骨材としてセラミック繊維と板状セラミック粒子の双方を用いる場合であっても、無機多孔質層を形成する際の原料に占めるセラミック繊維の含有量は、少なくとも5質量%以上であってよい。なお、原料中のセラミック繊維の含有量は、10質量%以上であってよく、20質量%以上であってよく、30質量%以上であってよく、40質量%以上であってよい。また、原料中のセラミック繊維の含有量は、50質量%以下であってよく、40質量%以下であってよく、30質量%以下であってよく、20質量%以下であってよく、10質量%以下であってもよい。

[0028] 骨材としてセラミック繊維と板状セラミック粒子の双方を用いる場合、骨材全体に占める板状セラミック粒子の割合は、70質量%以下であってよい。すなわち、質量比で、骨材の少なくとも30質量%以上がセラミック繊維であってよい。骨材全体に占める板状セラミック粒子の割合は、67質量%以下であってよく、64質量%以下であってよく、63質量%以下であって

よく、60質量%以下であってよく、50質量%以下であってもよい。なお、板状セラミック粒子は必ずしも骨材として必須ではない。また、骨材全体に占める板状セラミック粒子の割合は、40質量%以上であってよく、50質量%以上であってよく、60質量%以上であってよく、62質量%以上であってよく、63質量%以上であってよく、65質量%以上であってもよい。

[0029] なお、無機多孔質層を形成する際の原料に占める板状セラミック粒子の含有量は、5質量%以上35質量%以下であってよい。無機多孔質層の原料が5質量%以上の板状セラミック粒子を含むことにより、無機多孔質層の製造過程（焼成工程）において無機多孔質層内のセラミック粒子の収縮を十分に抑制することができる。また、原料中の板状セラミック粒子の含有量を35質量%以下（すなわち、無機多孔質層内の板状セラミック粒子の割合を35質量%以下）とすることにより、無機多孔質層内の伝熱経路を分断することができ、金属管への伝熱を好適に抑制し得る。原料中の板状セラミック粒子の含有量は、5質量%以上であってよく、10質量%以上であってよく、20質量%以上であってよく、30質量%以上であってよく、33質量%以上であってよい。また、原料中の板状セラミック粒子の含有量は、35質量%以下であってよく、33質量%以下であってよく、30質量%以下であってよく、20質量%以下であってよく、10質量%以下であってもよい。

[0030] なお、無機多孔質層に含まれる SiO_2 は、25質量%以下であってよい。無機多孔質層内に非晶質層が形成されることが抑制され、無機多孔質層の耐熱性（耐久性）が向上する。

[0031] 無機多孔質層を形成する際、セラミック粒子、板状セラミック粒子、セラミック繊維の他に、バインダ、造孔材、溶媒を混合した原料を用いてよい。バインダとして、無機バインダを使用してよい。無機バインダの一例として、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等が挙げられる。これらの無機バインダは、焼成後の無機多孔質層の強度を向上させることができる。造孔材として、高分子系造孔材、カーボン系粉等を使用してよ

い。具体的には、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン粒子、ポリスチレン粒子、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末等が挙げられる。造孔材は、目的に応じて種々の形状であってよく、例えば、球状、板状、繊維状等であってよい。造孔材の添加量、サイズ、形状等を選択することにより、無機多孔質層の気孔率、気孔サイズを調整することができる。溶媒は、他の原料に影響を及ぼすことなく原料の粘度を調整可能なものであればよく、例えば、水、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等を使用することができる。

[0032] なお、上記した無機バインダも無機多孔質層の構成材料である。そのため、無機多孔質層を形成する際にアルミナゾル、チタニアゾル等を用いる場合、無機多孔質層は、無機バインダを含む構成材料全体で、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分を含んでいればよい。

[0033] 無機多孔質層の組成及び原料は、金属管の種類に応じて調整する。本明細書で開示する排気管では、特に限定されないが、金属管として、SUS430、SUS429、SUS444等のステンレス鋼、鉄、鋳鉄、銅、ハステロイ、インコネル、コバル、ニッケル合金等を用いることができる。無機多孔質層の組成及び原料は、用いる金属管の熱膨張係数に応じて調整してよい。具体的には、無機多孔質層の熱膨張係数を $\alpha 1$ とし、金属管の熱膨張係数を $\alpha 2$ としたときに、下記式1を満足するように調整してよい。例えば、金属管がSUS430の場合、熱膨張係数 $\alpha 1$ が $6 \times 10^{-6} / K < \alpha 1 < 14 \times 10^{-6} / K$ となるように、より好ましくは、熱膨張係数 $\alpha 1$ が $6 \times 10^{-6} / K < \alpha 1 < 11 \times 10^{-6} / K$ となるように、無機多孔質層の組成及び原料を調整してよい。また、金属管が銅の場合、熱膨張係数 $\alpha 1$ が $8.5 \times 10^{-6} / K < \alpha 1 < 20 \times 10^{-6} / K$ となるように、より好ましくは、熱膨張係数 $\alpha 1$ が $8.5 \times 10^{-6} / K < \alpha 1 < 18 \times 10^{-6} / K$ となるように、無機多孔質層の組成及び原料を調整してよい。なお、「 $\alpha 1 / \alpha 2$ 」の値は、0.55以上であってよく、0.6以上であってよく、0.65以上であってよく、0.75以上であってよく、0.8以上であってもよい。また、「 $\alpha 1 / \alpha$

2」の値は、1.15以下であってよく、1.1以下であってよく、1.05以下であってよく1.0以下であってよい。

式1： $0.5 < \alpha_1 / \alpha_2 < 1.2$

[0034] 本明細書で開示する排気管では、金属管の内面に上記原料を塗布し、乾燥、焼成を経て金属管の内面に無機多孔質層を形成してよい。原料の塗布方法として、ディップコート、スピンコート、エアロゾルデポジション（AD）法、刷毛塗り、コテ塗り、モールドキャスト成形等を用いることができる。なお、目的とする無機多孔質層の厚みが厚い場合、あるいは、無機多孔質層が多層構造の場合、原料の塗布、原料の乾燥を複数回繰り返し、目的とする厚み、あるいは、多層構造に調整してもよい。上記塗布方法は、後述する被覆層を形成する塗布方法として適用することもできる。

[0035] また、本明細書で開示する排気管では、無機多孔質層の表面（金属管側とは反対側の面）に、被覆層が設けられていてもよい。すなわち、無機多孔質層が、金属管と被覆層によって挟まれていてよい。なお、被覆層は、無機多孔質層の表面の全面に設けられていてもよいし、無機多孔質層の表面の一部に設けられていてもよい。被覆層を設けることにより、無機多孔質層を保護（補強）することができる。

[0036] 被覆層の材料は、多孔質または緻密質なセラミックであってよい。被覆層で用いられる多孔質セラミックの一例として、ジルコニア（ ZrO_2 ）、部分安定化ジルコニア、安定化ジルコニア等が挙げられる。また、イットリア安定化ジルコニア（ $ZrO_2 - Y_2O_3 : YSZ$ ）、 YSZ に Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 等を添加した金属酸化物、 $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$ 、 $ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3$ 、 $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3$ 、 $HfO_2 - Y_2O_3$ 、 $CeO_2 - Y_2O_3$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 $Sm_2Zr_2O_7$ 、 $LaMnAl_{11}O_{19}$ 、 $YT a_3O_9$ 、 $Y_{0.7}La_{0.3}Ta_3O_9$ 、 $Y_{1.08}Ta_{2.76}Zr_{0.24}O_9$ 、 $Y_2Ti_2O_7$ 、 $LaTa_3O_9$ 、 $Yb_2Si_2O_7$ 、 $Y_2Si_2O_7$ 、 Ti_3O_5 等が挙げられる。被覆層で用いられる緻密質なセラミックの一例として、アルミナ、シリカ、ジルコニアなどが挙げられる。また、上述した無機多孔質層

の構成材料からセラミック繊維、板状セラミック粒子を除去することにより、低気孔率（緻密質）となるため、被覆層として用いてもよい。被覆層として多孔質または緻密質セラミックを用いることにより、無機多孔質層が補強され、無機多孔質層が金属管の表面から剥がれることを抑制することができる。なお、被覆層として緻密質なセラミックを用いると、例えば高温ガスが無機多孔質層を透過することを抑制したり、無機多孔質層内で排気ガスが滞留することを抑制することができる。その結果、排気ガスの熱が金属管に伝熱することを抑制する効果が期待できる。

実施例

[0037] 図1から図3を参照し、排気管10について説明する。排気管10は、SUS430製の金属管2の内面に無機多孔質層4を備えている。無機多孔質層4は、金属管2の内面に接合している（図1及び図2を参照）。排気管10は、金属管2の外面をマスキングした状態で、金属管2を原料スラリーに浸漬し、乾燥、焼成を行って製造した。原料スラリーは、アルミナ繊維（平均繊維長140 μ m）と、板状アルミナ粒子（平均粒子径6 μ m）と、ルチル型チタニア粒子（平均粒子径0.25 μ m）と、アルミナゾル（アルミナ量1.1質量%）と、アクリル樹脂（平均粒子径8 μ m）と、エタノールを混合し、作成した。なお、原料スラリーは、粘度が2000mPa $\cdot$ sとなるように調整した。

[0038] 金属管2を上記原料スラリーに浸漬して金属管2の内面に原料を塗布した後、金属管2を乾燥機に投入し、200 $^{\circ}$ C（大気雰囲気）で1時間乾燥させた。これにより、金属管2の内面におよそ300 μ mの無機多孔質層が形成された。その後、金属管2を上記原料スラリーに浸漬して乾燥する工程を3回繰り返し、金属管2の内面に1.2mmの無機多孔質層を形成した。その後、金属管2を電気炉内に配置し、大気雰囲気で800 $^{\circ}$ Cで焼成し、排気管10を作成した。無機多孔質層4は、金属管2の内面全体に形成された（図3を参照）。得られた排気管10は、無機多孔質層4の気孔率が61体積%であり、熱膨張係数が $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ であった。なお、図示は省略するが、

排気管 10 では、チタニア粒子が、骨材同士の間介在し、骨材同士を接合していることが確認された。また、チタニア粒子は、金属管 2 の内面と骨材（アルミナ繊維及び板状アルミナ粒子）の間介在し、金属管 2 の内面と骨材を接合していることも確認された。

[0039] （実験例）

上記したように、無機多孔質層は、アルミナ繊維、板状アルミナ粒子、ルチル型チタニア粒子、アルミナゾル、アクリル樹脂及びエタノールを混合した原料スラリーを作成し、金属を原料スラリーに浸漬させた後、乾燥及び焼成を行い作成した。本実験例では、アルミナ繊維、板状アルミナ粒子及びチタニア粒子の割合、チタニア粒子の全質量に占めるルチル型チタニア粒子の割合を変化させ、また、アルミナ繊維をムライト繊維に代えとともに板状アルミナ粒子を板状マイカに代え、焼成後の無機多孔質層の状態、加熱振動試験後の無機多孔質層の状態を確認した。

[0040] 具体的には、セラミック繊維（アルミナ繊維、ムライト繊維）、板状セラミック粒子（板状アルミナ粒子、板状マイカ）、チタニア粒子及びジルコニア粒子の配合量、及び、チタニア粒子の全質量に占めるルチル型チタニア粒子の割合を図 4，5 に示すように変化させ、セラミック繊維、板状セラミック粒子、チタニア粒子及びジルコニア粒子の合計が 100 質量%になるように配合し、さらに、外掛けでアルミナゾル 10 質量%（アルミナゾルに含まれるアルミナ量 1.1 質量%）、アクリル樹脂 40 質量%を加え、エタノールでスラリー粘度を調整して原料スラリーを作成した。なお、ルチル型チタニア粒子を減らした分は、アナターゼ型チタニア粒子で補った。また、試料 9 は板状セラミック粒子を用いておらず、試料 1～11，14，16 及び 17 はジルコニア粒子を用いていない。その後、試料 1～12，15～17 については SUS 430（SUS 板、SUS 管）に原料スラリーを塗布し、試料 13 及び 14 については銅（銅板、銅管）に原料スラリーを塗布し、大気雰囲気 200℃で 1 時間乾燥させた後、大気雰囲気 800℃で 3 時間焼成した。なお、金属表面（金属管の場合内面）に約 1.2 mm の無機多孔質層が

形成されるように、各試料における原料スラリーの塗布回数（金属板及び金属管の浸漬回数）を調整した。

[0041] なお、本実験例は、アルミナ成分（セラミック繊維、板状セラミック粒子）及びチタニア成分の量、チタニア粒子の全質量に占める各種チタニア結晶相（ルチル型チタニア、アナターゼ型チタニア）の割合の相違が焼成後の無機多孔質層の外観に及ぼす影響（クラック、剥離等の有無）、および耐加熱振動性を確認することを目的とし、無機多孔質層の断熱性の評価は行っていない。

[0042] 焼成後の試料について、外観の評価を行った。外観評価は、金属板上に無機多孔質層を形成した試料にて行った。外観評価は、目視にて、クラック及び剥離の発生の有無を観察した。図4に、クラック及び剥離等が発生しなかった試料に「○」を付し、クラックと剥離の一方が発生した試料に「△」を付し、クラックと剥離の両方が発生した試料に「×」を付している。

[0043] 試料1～17について、上記した原料スラリーを用いてバルク体を成形した後バルク体を800℃で焼成し、アルミナ成分とチタニア成分の割合（質量％）を測定するための試料を作製した。アルミナ及びチタニア成分は、ICP発光分析装置（（株）日立ハイテクサイエンス製、PS3520UVD）を用いてアルミニウム及びチタン量を測定した。図4、5に、アルミニウム及びチタン量を酸化物換算（ Al_2O_3 、 TiO_2 ）した結果を示している。

[0044] 試料1～17について、気孔率の測定を行った。気孔率の測定は、上記バルク体を利用した。気孔率は、水銀ポロシメーターを用いてJIS R1655（ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法）に準拠して測定した全細孔容積（単位： cm^3/g ）と、ガス置換式密度測定計（マイクロメリティックス社製、アキュピック1330）により測定した見掛け密度（単位： g/cm^3 ）を用いて、下記式（2）より算出した。

式2：気孔率 [%] = 全細孔容積 / { (1 / 見掛け密度) + 全細孔容積 } × 100

- [0045] 試料1～17について、結晶構造の解析を行った。結晶構造を解析するための試料は、上記バルク体を粉状に粉砕した試料で実施した。具体的には、XRD装置（Bruker-AXS製D8-ADVANCE）を用いてX線回折測定を行い、得られた回折パターンをリートベルト法で解析し、チタニア結晶相に占めるルチル型結晶相の割合を算出した。図4，5に、チタニア結晶相に占めるルチル型結晶相の割合を示す。なお、試料5は、ルチル型のチタニア結晶相は確認されず、全てアナターゼ型結晶相であった。
- [0046] 試料1～17について、加熱振動試験を行った。加熱熱振動試験は、金属管の内面に無機多孔質層を形成した試料にて行った。具体的には、内径Φ55mm、外径Φ62mm（厚み3.5mm）、長さ80mmのパイプ（SU430製、銅製）の外面をマスキングした状態で原料スラリーに浸漬し、無機多孔質層をパイプの内壁に塗布した。その後、200℃で乾燥、800℃で焼成して各試料を作製した。加熱振動試験は、試料を加熱振動試験装置に取り付け、加熱振動試験装置からプロパンの燃焼ガスをパイプ内に5分間流通させた後、常温エアガスを5分間流通させた。燃焼ガスは、パイプの流入側端面におけるガス温度が最大で900℃で、ガス流量が2.0Nm³/分となるように調整した。次に、上記燃焼ガスをパイプ内に連続して供給した状態で、長手方向（長さ方向）の振動をパイプに加えた。振動条件は100Hz、30Gとし、振動を50時間加えた。これらの条件で試験を行い、試験前後の重量変化率（重量減少率）を測定した。図4に、重量変化率が0.8%以下の試料に「○」、重量変化率が0.8%超1%以下の試料に「△」、重量変化率が1%超の試料に「×」を付して示す。
- [0047] 試料1～17について、無機多孔質層と金属（金属板）の熱膨張係数を測定した。無機多孔質層の熱膨張係数測定用試料は、上記した原料スラリーを4mm×3mm×20mmのバルク体に成形した後、バルク体を800℃で焼成して作製した。金属の熱膨張係数測定用試料は、4mm×3mm×20mmのものを用いた。測定用試料は、熱膨張計を用いてJIS R1618（ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張の測定方法）に準拠して

測定した。図5に、熱膨張係数の結果を示す。

[0048] 試料1～17について、無機多孔質層と金属（金属板）の熱伝導率の測定を行った。熱伝導率も、無機多孔質層と金属板を別個のバルク体を用いて測定した。熱伝導率は、熱拡散率、比熱容量及び嵩密度を乗算し、算出した。熱拡散率は、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置を用い、比熱容量はDSC（示差走査熱量計）を用いて、JIS R1611（ファインセラミックスのレーザーフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法）に準拠して室温で測定した。金属板の嵩密度は、 $\phi 10\text{ mm} \times$ 厚み 1 mm のバルク体の重量を測定し、その重量を体積で割った値を嵩密度（単位： g/cm^3 ）とした。また、無機多孔質層の嵩密度（単位： g/cm^3 ）は下記式（3）から算出した。なお、熱拡散率は上記した原料スラリーを $\phi 10\text{ mm} \times$ 厚み 1 mm のバルク体に成形し、また、比熱容量は上記した原料スラリーを $\phi 5\text{ mm} \times$ 厚み 1 mm のバルク体に成形した後、それぞれのバルク体を 800°C で焼成して熱拡散率および比熱容量測定用試料を作製し、測定した。測定結果を図5に示す。

式3：無機多孔質層の嵩密度＝見掛け密度 $\times (1 - \text{気孔率} [\%] / 100)$

[0049] 図4に示すように、試料1～14, 17は、焼成後の無機多孔質層にクラック及び剥離が確認されなかった。一方、試料15は、剥離は確認されなかったもののクラックの発生が確認された。また、試料16は、クラックと剥離の両方が確認された。この結果は、無機多孔質層内のアルミナ成分（セラミック繊維及び板状セラミック粒子）が少ない（15質量%未満）、又は、チタニア成分が少ない（45質量%未満）場合、焼成の際に金属－無機多孔質層間に力が作用し、無機多孔質層の特性が低下することを示している。具体的には、試料15は、アルミナ成分の割合が15質量%未満であるため、セラミック（粒子、繊維）間の結合力が低下し、無機多孔質層にクラックが発生したと推察される。また、試料16は、チタニア成分の割合が45質量%未満であるため、セラミック間の結合力が低下し、無機多孔質層にクラックが発生したと推察される。さらに試料16は、熱膨張係数が高いチタニア

成分（チタニア粒子）の含有率が低く、金属に対する熱膨張係数比（ $\alpha 1 / \alpha 2$ ）が小さいので（0.5未満）、金属と無機多孔質層間の熱膨張差に基づいて無機多孔質層が金属から剥離したと推察される。以上より、セラミック繊維の種類（アルミナ繊維、ムライト繊維）及び板状セラミック粒子の種類（板状アルミナ粒子、板状マイカ）に係わらず、15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分を含む無機多孔質層は、焼成後にクラック及び剥離等の劣化が生じにくくなることが確認された。

[0050] 図4に示すように、試料1～4, 7, 8, 10～14, 17は、加熱振動試験後も無機多孔質層の劣化が確認されなかった。一方、試料5, 6及び9は、焼成後の無機多孔質層にクラック及び剥離が確認されなかったが、加熱振動試験後の無機多孔質層の重量減少が大きくなることが確認された。一方、試料1～4, 7, 8, 10～14, 17は、焼成後の無機多孔質層にクラック及び剥離が確認されず、さらに、加熱振動試験後の無機多孔質層の重量減少も小さいことが確認された。試料5は、チタニア成分（アルミナ繊維、板状アルミナ粒子を結合させる結合材）にルチル型結晶相が含まれておらず（アナターゼ型結晶相であり）、高温のLPガスを流通させることによりチタニア結晶が相転移し、チタニア成分（結合材）の体積が変化したと推察される。また、試料6及び9は、他の試料1～4, 7, 8, 10～14, 17と比較して、合格レベルではあるが加熱振動試験後の無機多孔質層の重量減少が大きかった。試料6は、チタニア成分（アルミナ繊維、板状アルミナ粒子を結合させる結合材）を構成するルチル型結晶相が50質量%以下（40質量%）であり、アナターゼ型結晶相の割合が多い。そのため、高温のLPガスを流通させることによりチタニア結晶が相転移し、チタニア成分（結合材）の体積が変化したと推察される。その結果、無機多孔質層の一部が破損し、質量減少が生じたと推察される。なお、試料9は、ルチル型のチタニア結晶相が100質量%であるが、板状アルミナ粒子を含んでいないため、無機多孔質層が十分に補強されず、高温のLPガスを流通させた際に無機多孔質層の一部が破損したと推察される。以上より、無機多孔質層を構成するチ

タニア成分にルチル型結晶相が含まれていれば、振動及び熱衝撃に対する耐性が高い無機多孔質層が得られることが確認された。特に、ルチル型結晶相がチタニア成分の50質量%以上を占める無機多孔質層は、排気管に用いる無機多孔質層として最適であることが確認された。

[0051] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組合せによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組合せに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

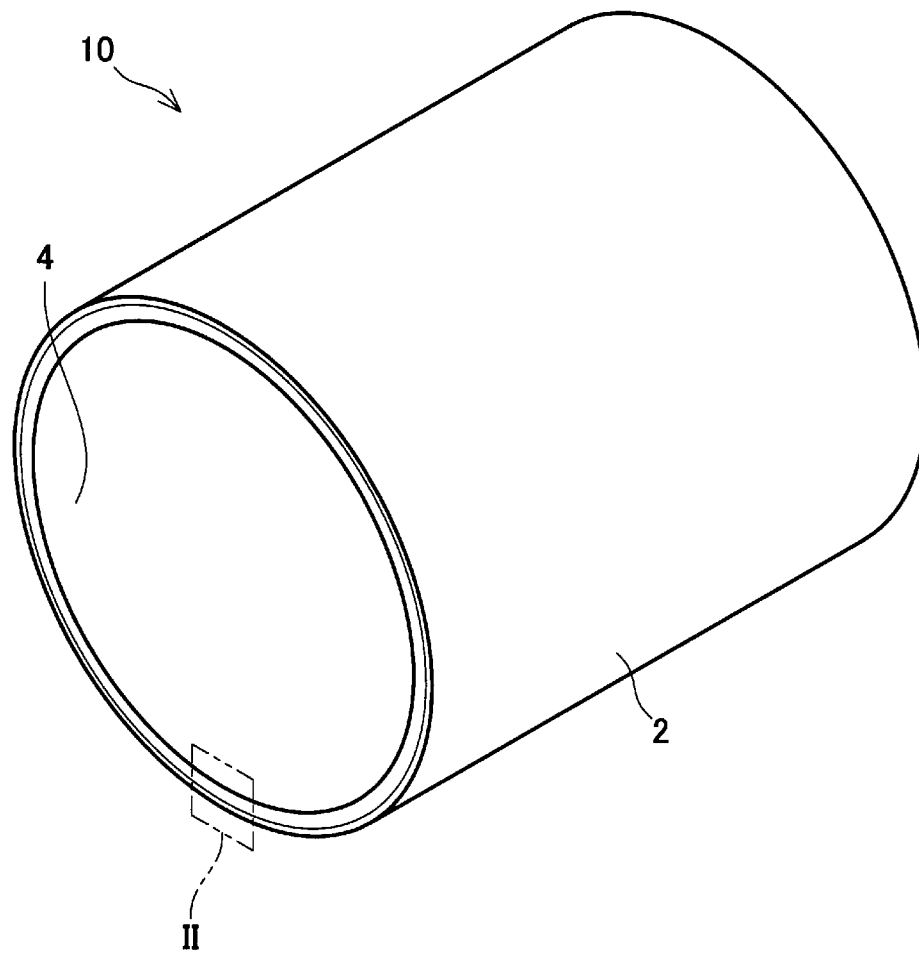
符号の説明

[0052] 2 : 金属管
4 : 無機多孔質層
10 : 排気管

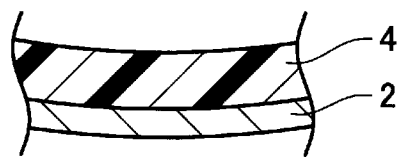
請求の範囲

- [請求項1] 金属管と、金属管の内面の排気ガスが通過する部位に設けられている無機多孔質層と、を備えている排気管であって、
無機多孔質層は、
セラミック繊維を含み、
15質量%以上のアルミナ成分と45質量%以上のチタニア成分によって構成されており、
前記チタニア成分は、ルチル型結晶相を含んでいる排気管。
- [請求項2] ルチル型結晶相が、前記チタニア成分の50質量%以上を占めている請求項1に記載の排気管。
- [請求項3] 金属管の熱伝導率が、無機多孔質層の熱伝導率の100倍以上である請求項1または2に記載の排気管。
- [請求項4] 無機多孔質層の熱伝導率が、 0.05 W/m K 以上 3 W/m K 以下である請求項3に記載の排気管。
- [請求項5] 金属管の熱伝導率が、 10 W/m K 以上 400 W/m K 以下である請求項3または4に記載の排気管。
- [請求項6] 無機多孔質層の熱膨張係数を $\alpha 1$ とし、金属管の熱膨張係数を $\alpha 2$ としたときに、下記式(1)を満足する請求項1から5のいずれか一項に記載の排気管。
$$0.5 < \alpha 1 / \alpha 2 < 1.2 \quad (1)$$
- [請求項7] 無機多孔質層に、板状セラミック粒子が含まれている請求項1から6のいずれか一項に記載の排気管。
- [請求項8] 無機多孔質層に、 $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粒状粒子が含まれている請求項1から7のいずれか一項に記載の排気管。
- [請求項9] 無機多孔質層の表面に、被覆層が設けられている請求項1から8のいずれか一項に記載の排気管。

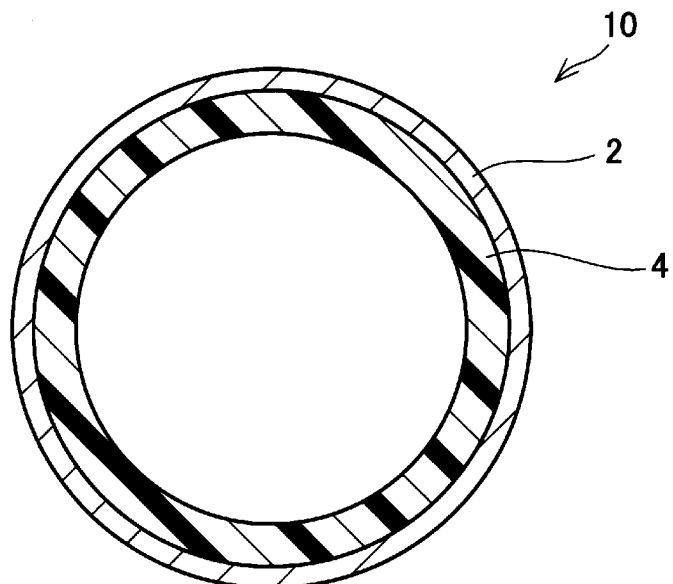
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

	配合量						成分測定値		ルチル型TiO ₂	焼成後	加熱振動試験後
	Al ₂ O ₃ 繊維 質量%	ムライト繊維 質量%	板状Al ₂ O ₃ 質量%	板状マイカ 質量%	TiO ₂ 粒子		Al ₂ O ₃ 成分				
					質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	
試料 1	20	0	35	0	45	0	55	45	100	○	○
試料 2	20	0	33	0	47	0	52	48	100	○	○
試料 3	20	0	30	0	50	0	49	51	100	○	○
試料 4	30	0	20	0	50	0	51	48	100	○	○
試料 5	30	0	20	0	50	0	51	48	0	○	×
試料 6	30	0	20	0	50	0	51	48	40	○	△
試料 7	30	0	20	0	50	0	51	48	60	○	○
試料 8	30	0	20	0	50	0	51	48	80	○	○
試料 9	50	0	0	0	50	0	50	49	100	○	△
試料 1 0	10	0	20	0	70	0	28	72	100	○	○
試料 1 1	10	0	10	0	80	0	19	80	100	○	○
試料 1 2	5	0	10	0	45	40	16	46	100	○	○
試料 1 3	5	0	10	0	45	40	16	46	100	○	○
試料 1 4	5	0	10	0	85	0	16	84	100	○	○
試料 1 5	5	0	5	0	45	45	11	46	100	△	×
試料 1 6	20	0	40	0	40	0	59	41	100	×	×
試料 1 7	0	35	0	10	55	0	25	55	100	○	○

[図5]

	配合量						成分測定値		ルチル型TiO ₂	気孔率	熱伝導率		熱膨張係数				
	ムライト繊維		板状Al ₂ O ₃		板状マイカ		TiO ₂ 粒子				ZrO ₂ 粒子		多孔質層 W/mK	金属板 W/mK	多孔質層α1 × 10 ⁻⁶ /K	金属板α2 × 10 ⁻⁶ /K	α1/α2
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%			質量%	質量%					
試料 1	20	0	35	0	45	0	55	45	100	66	0.2	26	5.7	10.4	0.55		
試料 2	20	0	33	0	47	0	52	48	100	63	0.2	26	6.2	10.4	0.60		
試料 3	20	0	30	0	50	0	49	51	100	61	0.2	26	7.1	10.4	0.68		
試料 4	30	0	20	0	50	0	51	48	100	62	0.2	26	7.0	10.4	0.67		
試料 5	30	0	20	0	50	0	51	48	0	62	0.2	26	6.0	10.4	0.58		
試料 6	30	0	20	0	50	0	51	48	40	62	0.2	26	6.4	10.4	0.62		
試料 7	30	0	20	0	50	0	51	48	60	62	0.2	26	6.6	10.4	0.63		
試料 8	30	0	20	0	50	0	51	48	80	62	0.2	26	6.8	10.4	0.65		
試料 9	50	0	0	0	50	0	50	49	100	61	0.2	26	6.9	10.4	0.66		
試料 1 0	10	0	20	0	70	0	28	72	100	61	0.2	26	8.0	10.4	0.77		
試料 1 1	10	0	10	0	80	0	19	80	100	59	0.2	26	8.4	10.4	0.81		
試料 1 2	5	0	10	0	45	40	16	46	100	56	0.2	26	10.5	10.4	1.01		
試料 1 3	5	0	10	0	45	40	16	46	100	56	0.2	400	10.5	16.7	0.63		
試料 1 4	5	0	10	0	85	0	16	84	100	57	0.2	400	8.5	16.7	0.51		
試料 1 5	5	0	5	0	45	45	11	46	100	53	0.2	26	10.7	10.4	1.03		
試料 1 6	20	0	40	0	40	0	59	41	100	65	0.2	26	4.9	10.4	0.47		
試料 1 7	0	35	0	10	55	0	25	55	100	60	0.2	26	7.4	10.4	0.71		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N 13/08(2010.01)i; F01N 13/14(2010.01)i; F01N 13/16(2010.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; C04B 41/87(2006.01)i; C04B 35/46(2006.01)i; C04B 35/80(2006.01)i; C23C 24/08(2006.01)i; F16L 9/14(2006.01)i

FI: F01N13/14; F01N13/08 A; F01N13/16; C23C24/08 C; F16L9/14;
C04B35/80 300; C04B38/00 303Z; C04B41/87 Z; C04B35/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F01N13/08; F01N13/14; F01N13/16; C04B38/00; C04B41/87; C04B35/46;
C04B35/80; C23C24/08; F16L9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-239656 A (IBIDEN CO., LTD.) 30 August 1994 (1994-08-30) paragraphs [0005]-[0019]	1-6, 8
Y	paragraphs [0005]-[0019]	9
Y	JP 2002-292242 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 08 October 2002 (2002-10-08) claim 1	9
A	JP 2018-31346 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0009]-[0034], fig. 1-4	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September 2021 (08.09.2021)

Date of mailing of the international search report
21 September 2021 (21.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026359

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6-239656 A	30 Aug. 1994	(Family: none)	
JP 2002-292242 A	08 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 2018-31346 A	01 Mar. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） F01N 13/08(2010.01)i; F01N 13/14(2010.01)i; F01N 13/16(2010.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; C04B 41/87(2006.01)i; C04B 35/46(2006.01)i; C04B 35/80(2006.01)i; C23C 24/08(2006.01)i; F16L 9/14(2006.01)i FI: F01N13/14; F01N13/08 A; F01N13/16; C23C24/08 C; F16L9/14; C04B35/80 300; C04B38/00 303Z; C04B41/87 Z; C04B35/46																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） F01N13/08; F01N13/14; F01N13/16; C04B38/00; C04B41/87; C04B35/46; C04B35/80; C23C24/08; F16L9/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 6-239656 A（イビデン株式会社）30.08.1994（1994-08-30） 段落0005-0019</td> <td>1-6, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落0005-0019</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-292242 A（三菱化学株式会社）08.10.2002（2002-10-08） 請求項1</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-31346 A（トヨタ自動車株式会社）01.03.2018（2018-03-01） 段落0009-0034、図1-4</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 6-239656 A（イビデン株式会社）30.08.1994（1994-08-30） 段落0005-0019	1-6, 8	Y	段落0005-0019	9	Y	JP 2002-292242 A（三菱化学株式会社）08.10.2002（2002-10-08） 請求項1	9	A	JP 2018-31346 A（トヨタ自動車株式会社）01.03.2018（2018-03-01） 段落0009-0034、図1-4	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 6-239656 A（イビデン株式会社）30.08.1994（1994-08-30） 段落0005-0019	1-6, 8															
Y	段落0005-0019	9															
Y	JP 2002-292242 A（三菱化学株式会社）08.10.2002（2002-10-08） 請求項1	9															
A	JP 2018-31346 A（トヨタ自動車株式会社）01.03.2018（2018-03-01） 段落0009-0034、図1-4	1-9															
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 08.09.2021		国際調査報告の発送日 21.09.2021															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 二之湯 正俊 3G 3728 電話番号 03-3581-1101 内線 3355															

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026359

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	6-239656	A	30.08.1994	(ファミリーなし)	
JP	2002-292242	A	08.10.2002	(ファミリーなし)	
JP	2018-31346	A	01.03.2018	(ファミリーなし)	