

(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
2016年7月14日(14.07.2016)



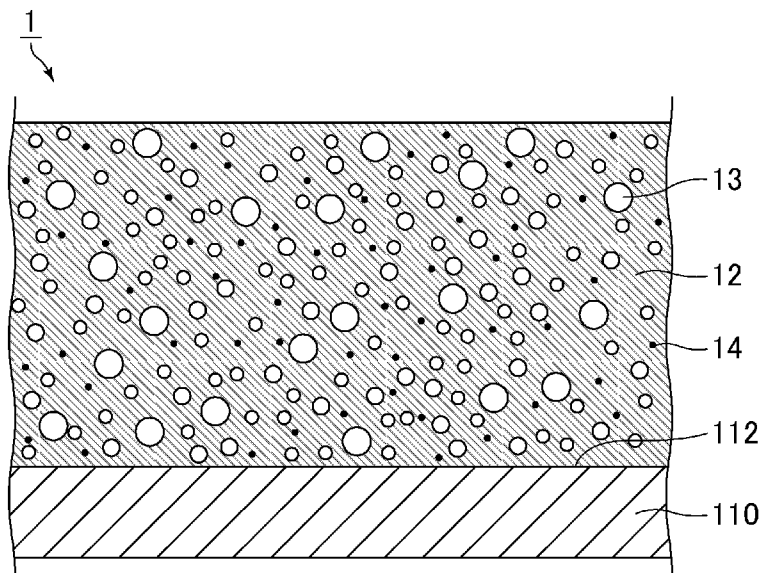
(10) 国際公開番号

WO 2016/111024 A1

- (51) 国際特許分類:
F01L 3/02 (2006.01) *F01L 3/04* (2006.01)
C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064480
- (22) 国際出願日: 2015年5月20日(20.05.2015)
- (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 2015-000371 2015年1月5日(05.01.2015) JP
- (71) 出願人: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者: 陸田 史幸 (MUTSUDA Fumiyuki); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ENGINE VALVE WITH CERAMIC COATING LAYER

(54) 発明の名称: セラミックコート層付きエンジンバルブ



(57) Abstract: An engine valve with a ceramic coating layer obtained by forming a ceramic coating layer of a ceramic starting material on the back surface of a valve head, characterized in that: the ceramic coating layer has a thickness of 220-1,000 μm ; pores are formed within the ceramic coating layer; the pores have an average pore diameter of 0.5-15 μm ; and the ceramic coating layer has a porosity of 10-60%.

(57) 要約: 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブは、傘裏面にセラミック原料からなるセラミックコート層が形成されたセラミックコート層付きエンジンバルブであって、上記セラミックコート層の厚さが220~1000 μm であり、上記セラミックコート層内には気孔が形成されていて、その平均気孔径は0.5~15 μm であり、上記セラミックコート層の気孔率は10~60%であることを特徴とする。

WO 2016/111024 A1

明 細 書

発明の名称：セラミックコート層付きエンジンバルブ

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックコート層付きエンジンバルブに関する。

背景技術

[0002] エンジンを搭載した自動車等の車両では、エンジン部分で大きな熱が発生するが、発生した熱はエンジン部材を介して周囲に拡散し易く、必ずしも発生した熱を充分に利用しきれていないのが現状である。

[0003] そこで、エンジンに発生する熱を有効に利用し、燃費等の特性をより向上させようとする研究が盛んに行われており、熱ロスの低減に向け、エンジンバルブの断熱化を図る試みが行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-307105号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1は、エンジンバルブの断熱を図る技術であってバルブの傘表面および傘裏面にセラミックスや合金を溶射して皮膜を形成する技術が開示されている。

[0006] しかしながら溶射で形成される皮膜では、皮膜内に気孔を形成することが難しく、十分な断熱効果が得られないという問題があった。エンジンバルブにおいて十分な断熱効果が得られない場合、次のような問題が発生する。例えばインバルブの傘裏面においては、エンジン燃焼室内部で発生した熱がインバルブに伝導し、インバルブの温度が上昇する。インバルブの温度が高くなると、吸気工程にて吸気通路内からシリンダ内に吸入される吸気がインバルブにより加熱されることで、吸気効率が低下する。また、例えばエキバルブの傘裏面においては、排気の熱がエキバルブを通して放熱されることで、排

ガス浄化のために搭載された担体に排ガスが到達した際に十分な熱を排ガスから担体に伝達できず担体温度が上がらず十分な排ガス浄化ができないという問題が発生する。

[0007] 本発明は、上記のような問題点を踏まえてなされたものであり、エンジンバルブの傘裏面においてインバルブの傘裏面であればインバルブの熱を吸気に伝達させないように、エキバルブであれば排気の熱をエキバルブに伝達させないように断熱性能を高めることのできるセラミックコート層付きエンジンバルブ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

[0008] 上記目的を達成するための、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブは、

傘裏面にセラミック原料からなるセラミックコート層が形成されたセラミックコート層付きエンジンバルブであって、

上記セラミックコート層の厚さが $220 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、

上記セラミックコート層内には気孔が形成されていて、その平均気孔径は $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、上記セラミックコート層の気孔率は $10 \sim 60\%$ であることを特徴とする。

[0009] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブでは、セラミックコート層の厚さが $220 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚さであるため、インバルブの熱が吸気に伝わることなく吸気効率の低下を防止することができる。また、排気の熱がエキバルブに伝達されにくく、その分排ガスの温度が低下しにくいので、排ガスが担体に到達した際に十分に担体を暖めて排ガスを浄化することが可能となる。セラミックコート層の厚さが $220 \mu\text{m}$ 未満となるように気孔を形成しようとする、気泡がセラミックコート層外に抜けやすくなり、その結果セラミックコート層表面の表面粗さが大きくなる。傘裏面は気流と接するので表面粗さが大きくなると気流とセラミックコート層の熱伝達が上がり、断熱性能が低下するという問題がある。一方、セラミックコート層の厚さが $1000 \mu\text{m}$ を超えると、セラミックコート層に熱衝撃等が加わった際に、

クラックが発生しやすくなることがある。また吸気又は排気経路が狭くなるという問題もある。

また、セラミックコート層内に形成される気孔の平均気孔径が $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ と微細な気孔になるように制御される。気孔の平均気孔径がこの程度であれば、気孔がセラミックコート層の中に独立気孔として存在し、断熱性を高める構造として有効に機能する。また、気孔率が $10 \sim 60\%$ なので十分な断熱性が保持される。

[0010] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブでは、上記セラミックコート層内にはカーボン粒子が存在しており、上記カーボン粒子の量は上記セラミックコート層全体の重量 100 部に対して $0.005 \sim 1$ 重量部であることが望ましい。

セラミックコート層内にカーボン粒子が存在していると、クラックの進展がカーボン粒子によって阻害されるためセラミックコート層には熱衝撃による割れが生じにくくなる。

[0011] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブでは、上記セラミックコート層内に気孔径が $45 \mu\text{m}$ を超える大気孔が存在しないことが望ましい。

大気孔が存在しないとクラックの進展が阻害されやすくなるのでセラミックコート層には熱衝撃による割れが生じにくくなる。

また、大気孔が存在する場合と比べて、気孔間の壁厚を厚くすることができるため、断熱膜全体として強度が上がる。また、小さい気孔径のため、気孔内の対流伝熱が抑制されて、断熱効果が向上する。

[0012] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブでは、上記セラミックコート層の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

セラミックコート層の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が $0.05 \mu\text{m}$ 未満のセラミックコート層を作成することは技術的に難しい。一方、セラミックコート層の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が $5 \mu\text{m}$ を超えると、吸気又は排気とセラミックコート層の熱伝達係数が上がり、断熱性能が低下するという問題がある。

[0013] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブにおいて、上記セラミック

コート層は、非晶質無機材と結晶性無機材とからなることが望ましい。

非晶質無機材はエンジンバルブを被覆するガラス層として機能する。また、結晶性無機材が耐熱性を向上させる部材としての役割を担う。さらにセラミックコート層に非晶質無機材と結晶性無機材が存在することでセラミックコート層の強度が高くなる。

[0014] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブにおいて、上記非晶質無機材は、軟化点が300～1000℃である低軟化点ガラスであることが望ましい。

非晶質無機材が上記低軟化点ガラスであると、軟化点を超える温度で加熱することにより非晶質無機材が軟化熔融しエンジンバルブの表面に広がってセラミックコート層となる。

[0015] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブにおいて、上記結晶性無機材は、アルミナ、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、及び、ハフニアからなる群から選択される少なくとも一種からなることが望ましい。

これらの耐熱性能に優れた結晶性無機材を含むセラミックコート層は、耐熱性が向上する。また、断熱性能も向上する。

[0016] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブにおいて、上記結晶性無機材は、マンガン、鉄、コバルト、銅、クロム、及び、ニッケルのうち少なくとも一種の金属の酸化物であることが望ましい。

上記材料からなる酸化物を結晶性無機材として用いることにより、セラミックコート層とエンジンバルブとの密着性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1(a)は、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブが使用される、エンジン燃焼室の構造の一例を模式的に示す断面図であり、図1(b)は図1(a)においてインバルブの傘裏面及びエキバルブの傘裏面の位置を模式的に示す断面図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は、本発明のセラミックコート層付きエンジ

ンバルブの一例を模式的に示す斜視図である。

[図3]図3は、図2（a）及び図2（b）に示すエンジンバルブの一部切斷断面図である。

[図4]図4は、コート層強度測定用試料の模式的な断面図である。

[図5]図5は、引張試験機による引張試験の外観図である。

[0018]（発明の詳細な説明）

以下、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブ及びセラミックコート層付きエンジンバルブの製造方法について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下において記載する本発明の個々の望ましい構成を2つ以上組み合わせたものもまた本発明である。

[0019] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブは、

傘裏面にセラミック原料からなるセラミックコート層が形成されたセラミックコート層付きエンジンバルブであって、
上記セラミックコート層の厚さが220～1000 μ mであり、
上記セラミックコート層内には気孔が形成されていて、その平均気孔径は0.5～15 μ mであり、上記セラミックコート層の気孔率は10～60%であることを特徴とする。

[0020] 図1（a）は、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブが使用される、エンジン燃焼室の構造の一例を模式的に示す断面図である。

エンジン燃焼室100においては、筒状のシリンダー120の上部に、吸気用のインバルブ110a及び排気用のエキバルブ110bからなるエンジンバルブ110が設けられており、シリンダー120の内部にピストン130が設けられている。

本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブは、このようなエンジン燃焼室に設けられることに適している。

図1（b）は図1（a）においてインバルブの傘裏面及びエキバルブの傘裏

面の位置を模式的に示す断面図である。

エンジンバルブの傘裏面の位置は、図 1 (b) においてハッチングを付して示した位置である、インバルブ 110a の傘裏面 112a 及びエキバルブ 110b の傘裏面 112b である。

[0021] エンジンバルブの材質は特に限定されるものではないが、従来から各部材の材料として用いられている材質を適用することができる。

例えば、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、インコネル、ハステロイ、インバー等が挙げられる。また、各種鋳造品（例えば、鋳鉄、鋳鋼、炭素鋼等）等が挙げられる。

エンジンバルブ（エンジンバルブの傘裏面）の材質としては、耐熱鋼（SUH）が挙げられる。具体的には、マルテンサイト系耐熱鋼（SUH3、SUH11等）、オーステナイト系耐熱鋼（SUH35等）、フェライト系耐熱鋼（SUH446等）等が挙げられる。また、インコネル（NCF751等）のNi基耐熱合金も挙げられる。

[0022] また、エンジンバルブとセラミックコート層との密着性を良好にするため、サンドブラスト処理や化学薬品による粗化処理をエンジンバルブの傘裏面に施してもよい。

[0023] 上記粗化処理により形成されるエンジンバルブの傘裏面の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ は、 $0.3 \sim 20 \mu m$ が望ましい。上記した表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ は、JIS B 0601 (2001) で定義される十点平均粗さである。

エンジンバルブの傘裏面の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が $0.3 \mu m$ 未満であると、エンジンバルブの傘裏面の表面積が小さくなるため、エンジンバルブの傘裏面とセラミックコート層との密着性が十分に得られにくくなる。一方、エンジンバルブの傘裏面の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が $20 \mu m$ を超えると、エンジンバルブの傘裏面にセラミックコート層が形成されにくくなる。これは、エンジンバルブの傘裏面の表面粗さ $R_{z_{JIS}}$ が大きすぎると、エンジンバルブの傘裏面に形成された凹凸の谷の部分にスラリー（セラミックコート層を形成するための組成物）が入り込まず、この部分に空隙が形成されるためであると考えられ

る。

なお、エンジンバルブの傘裏面の表面粗さ Rz_{JIS} は、東京精密製、ハンディサーフ E-35B を用いて JIS B 0601 (2001) に準拠して測定することができる。

測定は、25℃、大気圧で行うこととする。

[0024] 図2(a)及び図2(b)は、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブの一例を模式的に示す斜視図である。

図2(a)に示すセラミックコート層付きエンジンバルブ1は、エンジンバルブ110の傘裏面112にセラミックコート層12が形成されてなる。

図2(a)に示すセラミックコート層付きエンジンバルブ1では、セラミックコート層12はエンジンバルブ110の傘裏面112の全体に形成されている。

また、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブではセラミックコート層はエンジンバルブの傘裏面の全体に形成されていなくてもよく、傘裏面の一部にセラミックコート層が形成されていなくてもよい。

例えば、図2(b)に示すように、傘裏面112の底部近傍（傘が広がっている部位）にセラミックコート層12が形成されていなくてもよい。

傘裏面の底部近傍にセラミックコート層が形成されていないと、エンジンバルブが閉じたときにシリンダヘッドと接触する部分の気密性が保たれるため好ましい。

また、図2(b)に示すように、セラミックコート層12はシャフト113に形成されていてもよい。

[0025] 図3は、図2(a)及び図2(b)に示すセラミックコート層付きエンジンバルブの一部切断断面図である。

図3には、セラミックコート層の断面及びエンジンバルブの傘裏面における断面が含まれる断面を示している。以下、図3を参照して、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブが備えるセラミックコート層について説明する。

[0026] セラミックコート層 12 は、セラミック原料からなっており、セラミック原料としては、非晶質無機材が挙げられる。

非晶質無機材は、ガラスからなることが好ましく、軟化点が 300~1000℃である低軟化点ガラスであることがより好ましい。

軟化点が 300~1000℃の低軟化点ガラスとしては、例えば、 SiO_2 - B_2O_3 - ZnO 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - Bi_2O_3 系ガラス、 SiO_2 - PbO 系ガラス、 SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - PbO 系ガラス、 B_2O_3 - ZnO - PbO 系ガラス、 B_2O_3 - ZnO - Bi_2O_3 系ガラス、 B_2O_3 - Bi_2O_3 系ガラス、 B_2O_3 - ZnO 系ガラス、 BaO - SiO_2 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - RO 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - R_2O 系ガラス（Rは遷移金属）等が挙げられる。

なお、軟化点は、JIS R 3103-1:2001に規定される方法に基づいて、例えば、有限会社オプト企業製の硝子自動軟化点・歪点測定装置（SSPM-31）を用いて測定することができる。測定は、大気圧で行うこととする。

[0027] さらに、セラミックコート層は非晶質無機材に加えて結晶性無機材とからなる層であることが好ましい。

上記結晶性無機材は、アルミナ、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、及び、ハフニアからなる群から選択される少なくとも一種からなることが好ましい。

また、結晶性無機材は、マンガン、鉄、コバルト、銅、クロム、及び、ニッケルのうち少なくとも一種の金属の酸化物であることも好ましい。

図3には、セラミックコート層 12 内に含まれる非晶質無機材と結晶性無機材を区別せずに混合した層として示している。

[0028] セラミックコート層に含まれる結晶性無機材の含有量は、セラミックコート層の重量に対して、1~50重量%であることが望ましく、10~45重量%であることがより望ましい。

[0029] セラミックコート層はその厚さが220~1000μmである。

セラミックコート層の厚さは、セラミックコート層付きエンジンバルブを切断して断面をSEM等を用いて観察することによって測定することができる。

セラミックコート層の厚さが上記範囲であると、インバルブの熱が吸気に伝わることなく吸気効率の低下を防止することができる。また、排気の熱がエキバルブに伝達されにくく、その分排ガスの温度が低下しにくいので、排ガスが担体に到達した際に十分に担体を暖めて排ガスを浄化することが可能となる。セラミックコート層の厚さが $220\mu\text{m}$ 未満となるように気孔を形成しようとする、気泡がセラミックコート層外に抜けやすくなり、その結果セラミックコート層表面の表面粗さが大きくなる。傘裏面は気流と接するので表面粗さが大きくなると気流とセラミックコート層の熱伝達が上がり、断熱性能が低下するという問題がある。一方、セラミックコート層の厚さが $1000\mu\text{m}$ を超えると、セラミックコート層に熱衝撃等が加わった際に、セラミックコート層にクラックが発生しやすくなることがある。また吸気又は排気経路が狭くなるという問題もある。

[0030] セラミックコート層12内には気孔13が形成されている。

セラミックコート層内に形成された気孔の平均気孔径は $0.5\sim 15\mu\text{m}$ である。

平均気孔径は好ましくは $3\sim 13\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\sim 10\mu\text{m}$ である。

気孔の平均気孔径が $0.5\sim 15\mu\text{m}$ であれば、気孔がセラミックコート層の中に独立気孔として存在し、断熱性を高める構造として有効に機能する。

[0031] また、セラミックコート層の気孔率は $10\sim 60\%$ である。

気孔率は好ましくは $15\sim 50\%$ であり、より好ましくは $20\sim 40\%$ である。

気孔率が $10\sim 60\%$ であると、気孔による十分な断熱性が保持される。

[0032] 気孔の平均気孔径は、セラミックコート層付きエンジンバルブを切断して断面をSEM等を用いて観察することによって測定することができる。

具体的には、SEM画像をセラミックコート層の厚さ方向の全域が入るように撮影して、撮影した画像を9つの領域に区画し、各区画に存在する全ての気孔についての気孔径を測定し、平均値を求めることにより平均気孔径が得られる。気孔の形状が略球状でない場合、その気孔の直径は、投影面積円に相当する直径（ヘイウッド径）とする。

また、セラミックコート層の気孔率は、セラミックコート層の重量と膜厚計（デュアルスコープ）で測定したセラミックコート層の厚さから嵩密度を算出し、ピクノメータで算出した真密度との比を算出し、その値を1から引いて、百分率とした値を気孔率として算出することができる。

SEMの測定倍率は、セラミックコート層の厚さが220～300 μm 未満の場合は500倍、300～500 μm 未満の場合は200倍、500～1000 μm の場合は150倍とする。

[0033] また、セラミックコート層内には気孔径が45 μm を超える大気孔が存在していないことが好ましい。大気孔の存在の有無は、上記SEM画像中に存在する気孔の気孔径を測定し、45 μm を超える気孔が存在しないことを確認することにより判別することができる。

[0034] 本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブにおいて、セラミックコート層内にはカーボン粒子が存在していることが好ましい。

図3にはセラミックコート層12内にカーボン粒子14が存在している様子を示している。

カーボン粒子の量は、セラミックコート層全体の重量100部に対して0.005～1重量部であることが好ましく、0.008～1重量部であることがより好ましい。

[0035] カーボン粒子の量の測定は、セラミックコート層を剥離し、セラミックコート層を構成するセラミック原料を溶融させて、溶液をフィルターでろ過して残留したカーボン粒子を燃焼赤外線吸収法により定量することによって行うことができる。

セラミック原料がガラスである場合、塩酸又はフッ酸を用いて溶融させるこ

とができる。

上記方法によりセラミック原料を溶融させ、溶液をろ過した後にカーボン粒子が残留していない場合は、カーボン粒子がセラミックコート層内に含まれていないと推定される。

[0036] カーボン粒子としては、加熱処理により気化して気孔を形成することのできる粒子であることが好ましく、セラミックコート層付きエンジンバルブの製造過程においてセラミックコート層内に気孔を形成するための材料として配合される材料である。

そして、配合されたカーボン粒子の一部がセラミックコート層内に残留して存在している。

カーボン粒子の一部を気化させずに残留させておくと、クラックの進展がカーボン粒子によって阻害されるためセラミックコート層には熱衝撃による割れが生じにくくなるという効果が生じる。

[0037] カーボン粒子の具体例としては、グラファイト粒子が好ましく、具体的には、イビデン株式会社製ET-10、ピッチ、コークス等が好ましく用いられる。

また、カーボン粒子の平均粒子径は $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0038] セラミックコート層の室温での熱伝導率は $0.1 \sim 1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることが好ましい。

熱伝導率が $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満であると、上記熱伝導率を達成するために必要な気孔率が高くなるため、形成されたセラミックコート層の機械的強度が低下しすぎることもある。一方、熱伝導率が $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ を超えると、十分な断熱の効果が得られないという問題がある。所望の断熱効果を得るためには、セラミックコート層の厚さを厚くする必要があるため、セラミックコート層の熱容量が大きくなってしまう。

なお熱伝導率は、レーザーフラッシュ装置（熱定数測定装置：NETZSCH LFA457 Microflash）を用い、JIS R 1611

(2010)に基づいて測定される。

測定は、25℃、大気圧で行うこととする。

- [0039] セラミックコート層の熱抵抗は500～4000 mm²・K/Wであることが好ましく、600～3500 mm²・K/Wであることがより好ましい。
- 熱抵抗が500 mm²・K/W未満であると断熱性が充分でなく、熱抵抗が4000 mm²・K/Wを超えるセラミックコート層を作製することは技術的に難しい。

セラミックコート層の熱抵抗は、「熱抵抗＝セラミックコート層の厚さ／セラミックコート層の熱伝導率」の式により算出することができる。

- [0040] セラミックコート層の皮膜強度は15～50 MPaであることが好ましい。
- 皮膜強度は、実施例の欄で説明するコート層強度測定の手順により測定することができる。

セラミックコート層にカーボン粒子が存在していると、セラミックコート層の皮膜強度を高くすることができる。測定は、25℃、大気圧で行うこととする。

- [0041] セラミックコート層の比熱は650～900 J/kg Kであることが好ましい。

比熱はDSC（示差走査熱量測定）により測定することができる。

また、セラミックコート層の熱容量（単位面積当たりの熱容量）は、200～2500 [J/m²・K]であることが好ましい。セラミックコート層の熱容量は、セラミックコート層の比熱と密度と膜厚を乗ずることによって算出することができる。

- [0042] セラミックコート層の表面粗さR_{z, JIS}は0.05～5 μmであることが望ましい。

セラミックコート層の表面粗さR_{z, JIS}が0.05 μm未満のセラミックコート層を作製することは技術的に難しい。一方、セラミックコート層の表面粗さR_{z, JIS}が5 μmを超えると、吸気又は排気とセラミックコート層の熱伝達係数が上がり、断熱性能が低下するという問題がある。

[0043] 次に、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブを製造する方法について説明する。

本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブを製造する方法としては、エンジンバルブの傘裏面に、セラミックコート層を形成するためのセラミック原料及びカーボン粒子からなる原料混合物を塗布することにより、セラミックコート層形成用の塗布層を形成する塗布層形成工程と、上記塗布層が形成されたエンジンバルブに加熱処理を施し、上記塗布層内でカーボン粒子を気化させて、セラミックコート層を形成するとともにセラミックコート層内に気孔を形成する加熱処理工程とからなることを特徴とする製造方法が挙げられる。

[0044] (a) エンジンバルブの準備

まず、エンジンバルブを準備する。

[0045] エンジンバルブの形状、材料等としては、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブの説明において説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

[0046] エンジンバルブの準備にあたっては、セラミックコート層を形成する面である、傘裏面の不純物を除去すべく洗浄処理を行うことが好ましい。

上記洗浄処理としては特に限定されず、従来公知の洗浄処理法を用いることができ、具体的には、例えば、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行う方法等を用いることができる。

[0047] エンジンバルブの傘裏面とセラミックコート層との密着性をさらに向上させたい場合には、傘裏面に粗化処理を施してもよい。粗化処理の方法としては、例えば、サンドブラスト処理、エッチング処理、高温酸化処理等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。この粗化処理後にさらに洗浄処理を行ってもよい。

なお、粗化処理は、後述する塗布層形成工程よりも先に行うことが好ましい。

[0048] (b) 塗布層形成工程

(b-1) 原料混合物調製工程

続いて、塗布層を形成するための原料混合物を調製する。

セラミック原料及びカーボン粒子を混合することにより原料混合物が得られる。

[0049] セラミック原料及びカーボン粒子は、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブの説明において説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

[0050] 原料混合物は、例えば、セラミック原料と、カーボン粒子と、水とを混合し、ボールミル等によって湿式混合することにより得ることができる。上記3成分を混合する順番及び組み合わせは特に限定されず、例えば、まずセラミック原料と水とを混合し、さらにカーボン粒子を添加してもよいし、セラミック原料とカーボン粒子を混合した後に水を添加してもよいし、セラミック原料とカーボン粒子と水とを一度に混合してもよい。

[0051] 原料混合物中に含まれるカーボン粒子は、続く焼成工程において燃焼してCO及びCO₂を発生し、気孔を形成する。すなわち、カーボン粒子は造孔剤として機能する。

また、焼成工程後にセラミックコート層内にカーボン粒子の一部が残存することが好ましい。

[0052] セラミック原料と水との配合比は、特に限定されるものではないが、セラミック原料100重量部に対して、水100重量部程度が好ましい。このような重量比率でセラミック原料と水とを混合すると、エンジンバルブの傘裏面に塗布するのに適した粘度となりやすいからである。また、必要に応じて、上記原料混合物には、有機溶剤等の分散媒及び有機結合剤を配合してもよい。

[0053] 上記分散媒としては、例えば、水や、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒を用いることができる。原料混合物中の分散媒の含有量は特に限定されないが、例えば、セラミック原料100重量部に対して、分散媒が50～150重量部であることが好ましい。このような割合で分散媒を配合す

ることにより、原料混合物の粘度がエンジンバルブの傘裏面に塗布するのに適した粘度となるからである。

上記有機結合剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、分散媒と有機結合剤とを併用してもよい。

[0054] 原料混合物中におけるカーボン粒子の含有量は、セラミック原料100重量部に対して0.01～10重量部であることが好ましい。

カーボン粒子の含有量は0.05～8重量部であることがより好ましく、0.08～5重量部であることがさらに好ましい。

カーボン粒子の含有量をこのような範囲とすることにより、気孔が数多く形成されるので気孔をそれほど成長させなくとも所望の気孔率となり望ましい断熱性能を有するセラミックコート層を形成させることができる。

気孔をそれほど成長させないので、ひとつひとつの気孔は小さくなり、また、気孔を成長させるための加熱時間を長くとる必要が無いので気孔が形成される程度が均一となり、シャープな気孔径分布を有するセラミックコート層を形成することができる。

また、多量のカーボン粒子を配合した場合は、ガス化しなかったカーボン粒子がセラミックコート層内に残留しやすくなる。

[0055] 原料混合物には、必要に応じて、さらに、結晶性無機材を添加してもよい。

原料混合物に結晶性無機材を加える場合、結晶性無機材を添加するタイミングは特に限定されないが、例えば、上述したセラミック原料とカーボン粒子と水とを混合する前に、セラミック原料と結晶性無機材を混合する工程を有していてもよい。

結晶性無機材は、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブの説明において説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

なお、原料混合物としてさらに結晶性無機材を加える場合、上述したセラミック原料とカーボン粒子と水とを混合する前に、セラミック原料と結晶性無

機材を混合する工程を有していてもよい。

[0056] (b-2) 塗布工程

次に、塗布工程として、傘裏面に、セラミックコート層を形成するための原料混合物を塗布することによりセラミックコート層形成用の塗布層を形成する。

[0057] 塗布層の厚さは特に限定されないが、 $220 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚さであることが好ましく、 $220 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚さのセラミックコート層を形成することのできる厚さであることが好ましい。

セラミックコート層の厚さが $220 \mu\text{m}$ 未満となるように気孔を形成しようとする、気泡がセラミックコート層外に抜けやすくなり、その結果セラミックコート層表面の表面粗さが大きくなる。傘裏面は気流と接するので表面粗さが大きくなると気流とセラミックコート層の熱伝達が上がり、断熱性能が低下するという問題がある。一方、セラミックコート層の厚さが $1000 \mu\text{m}$ を超えると、セラミックコート層に熱衝撃等が加わった際に、クラックが発生しやすくなることがある。また吸気又は排気経路が狭くなるという問題もある。

[0058] 傘裏面に塗布層を形成する方法としては、例えば、スプレーコート、静電塗装、インクジェット、スピコート、スタンプやローラ等を用いた転写、ハケ塗り等の方法が挙げられる。

[0059] (c) 加熱処理工程

次に、塗布層が形成されたエンジンバルブに加熱処理を施し、塗布層内でカーボン粒子を気化させて、セラミックコート層を形成するとともにセラミックコート層内に気孔を形成する加熱処理工程を行う。

加熱処理にあたっては、高温での加熱処理の前に、必要に応じて、塗布層が形成されたエンジンバルブに対して $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度での乾燥を行ってもよい。

加熱処理工程の条件は、エンジンバルブの材質等を考慮して任意に設定することができるが、エンジンバルブの材質がステンレス鋼である場合は 400

～1100℃、耐熱鋼である場合は400～1100℃で加熱処理することが好ましい。加熱時間は3～120分間とすることが好ましい。

また、加熱処理温度は、セラミック原料の軟化点以上とすることが好ましい。加熱温度をセラミック原料の軟化点以上の温度とすることにより、塗布されたセラミック原料が軟化、熔融し、形成されたセラミックコート層とエンジンバルブの傘裏面とが強固に密着する。

このとき、原料混合物中に含まれるカーボン粒子が、軟化したセラミック原料中に分散し、熱分解を起こすことによって気孔が形成される。

また、加熱処理工程中に、気孔がセラミックコート層の表面に露出した場合、セラミックコート層を形成するセラミック原料は軟化しているため、気孔が露出した箇所を速やかに塞ぐことができる。そのため、焼成後のセラミックコート層は、表面に気孔が露出しておらず、平坦度の高い（表面粗さの低い）セラミックコート層が得られる。

[0060] また、カーボン粒子の配合量、狙いの気孔径、気孔率等を踏まえて加熱処理工程の条件を調整して、カーボン粒子の一部が気化しない程度に加熱処理を行い、カーボン粒子の一部がセラミックコート層に残留する程度の加熱処理を行うことが好ましい。

加熱処理を行いすぎないようにすることにより、気孔径が45 μm を超える大気孔の発生を防止することができ、また、気孔が均一に分散したセラミックコート層を形成することができる。

[0061] 以下に、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブの作用効果を列挙する。

（1）本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブでは、セラミックコート層の厚さが220～1000 μm の厚さであるため、インバルブの熱が吸気に伝わることなく吸気効率の低下を防止することができる。また、排気の熱がエキバルブに伝達されにくく、その分排ガスの温度が低下しにくいので、排ガスが担体に到達した際に十分に担体を暖めて排ガスを浄化することが可能となる。また、セラミックコート層内に形成される気孔の平均気孔径

が $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ と微細な気孔になるように制御される。気孔の平均気孔径がこの程度であれば、気孔がセラミックコート層の中に独立気孔として存在し、断熱性を高める構造として有効に機能する。また、気孔率が $10 \sim 60\%$ なので十分な断熱性が保持される。

[0062] (2) また、本発明のセラミックコート層付きエンジンバルブのセラミックコート層内にカーボン粒子が存在していると、クラックの進展がカーボン粒子によって阻害されるためセラミックコート層には熱衝撃による割れが生じにくくなる。

[0063] (実施例)

以下に実施例を掲げ本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

(実施例1)

(1) エンジンバルブの準備

エンジン部材として、ステンレス鋼(SUS430)からなるエンジンバルブ(インバルブ)を準備し、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行った。続いて、サンドブラスト処理を行って傘裏面を粗化した。サンドブラスト処理は、 $\#100$ の Al_2O_3 砥粒を用いて10分間行った。

表面粗さ測定機((株)東京精密製 ハンディサーフE-35B)を用いて、エンジンバルブの傘裏面の表面粗さを測定したところ、表面粗さは、 $R_{a,15} = 5 \mu\text{m}$ であった。

測定は、 25°C 、大気圧で行った。

[0064] (2) 塗布層形成工程

非晶質無機材の粉末として、バリウムシリケートガラス(軟化点 770°C)
100重量部を準備した。

さらに、有機結合材として、信越化学工業株式会社製のメチルセルロース(製品名: METOLLOSE-65SH) 1重量部を準備した。

また、また、黒鉛化したカーボン粒子0.23重量部を準備した。

これら、非晶質無機材の粉末100重量部、有機結合剤1重量部、カーボン

粒子0.23重量部にさらに水を100重量部加えて、ボールミルで湿式混合することにより原料混合物を調製した。

そして、インバルブの傘裏面に、調製した原料混合物を用いてスプレーコート法により塗布を行った。

[0065] (3) 加熱処理工程

続いて、乾燥機内において70℃で20分乾燥した。

さらに、空气中、焼成炉内で800℃、90分間加熱処理することにより、インバルブの傘裏面に厚さ500μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0066] (実施例2)

カーボン粒子の配合量を0.35重量部に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例1と同様にして厚さ1000μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0067] (実施例3)

(1) エンジンバルブの準備

エンジン部材として、耐熱鋼(SUH3)からなるエンジンバルブ(インバルブ)を準備し、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行った。続いて、サンドブラスト処理を行って、傘裏面を粗化した。サンドブラスト処理は、#100のAl₂O₃砥粒を用いて10分間行った。

表面粗さ測定機((株)東京精密製 ハンディサーフE-35B)を用いて、エンジンバルブの傘表面の表面粗さを測定したところ、表面粗さは、 $R_{a,s} = 5 \mu m$ であった。

測定は、25℃、大気圧で行った。

[0068] (2) 塗布層形成工程

非晶質無機材の粉末として、SiO₂-B₂O₃-ROガラス(軟化点650℃)100重量部を準備した。

さらに、有機結合材として、信越化学工業株式会社製のメチルセルロース(製品名:METULOSE-65SH)1重量部を準備した。

また、1次焼成したカーボン粒子(炭素質)0.46重量部を準備した。

これら、非晶質無機材の粉末100重量部、有機結合剤1重量部、カーボン粒子0.46重量部にさらに水を100重量部加えて、ボールミルで湿式混合することにより原料混合物を調製した。

そして、インバルブの傘表面に、調製した原料混合物を用いてスプレーコート法により塗布を行った。

[0069] (3) 加熱処理工程

続いて、乾燥機内において70℃で20分乾燥した。

さらに、空气中、焼成炉内で700℃、90分間加熱処理することにより、インバルブの傘裏面に厚さ1000μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0070] (実施例4)

カーボン粒子の配合量を2.3重量部に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例1と同様にして厚さ220μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0071] (実施例5)

カーボン粒子の配合量を1.15重量部に変更し、焼成温度を780℃、焼成時間を50分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例1と同様にして厚さ500μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0072] (実施例6)

カーボン粒子の配合量を3.34重量部に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例1と同様にして厚さ220μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0073] (実施例7)

カーボン粒子の配合量を2.3重量部に変更し、焼成温度を780℃、焼成時間を50分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例1と同様にして厚さ1000μmのセラミックコート層を形成し、セラミックコート

層付きエンジンバルブを製造した。

[0074] (実施例 8)

カーボン粒子の配合量を 0.017 重量部に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例 1 と同様にして厚さ 1000 μm のセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0075] (比較例 1)

カーボン粒子の配合量を 4.6 重量部に変更し、焼成時間を 50 分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例 1 と同様にして厚さ 210 μm のセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0076] (比較例 2)

カーボン粒子の配合量を 1.15 重量部に変更し、焼成時間を 120 分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例 1 と同様にして厚さ 220 μm のセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0077] (比較例 3)

カーボン粒子を配合せず、焼成時間を 50 分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例 1 と同様にして厚さ 300 μm のセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0078] (比較例 4)

カーボン粒子の配合量を 0.002 重量部に変更し、焼成時間を 30 分に変更し、原料混合物の塗布量を変更した他は実施例 1 と同様にして厚さ 300 μm のセラミックコート層を形成し、セラミックコート層付きエンジンバルブを製造した。

[0079] (セラミックコート層付きエンジンバルブの評価)

各実施例及び各比較例で製造したセラミックコート層付きエンジンバルブについて、その特性を以下の手順で評価した。

[0080] (セラミックコート層の厚さ、気孔率、平均気孔径の測定)

セラミックコート層の厚さの測定には、株式会社フィッシャーインストルメンツ社製、デュアルスコープMP40を用いた。任意の30点を用いて膜厚補正を実施したのち、膜厚測定を10点に対して行い、その測定値の平均を取った。膜厚測定を10点に対して行う場合、測定領域内で測定部位の偏りがないように任意の10点を取ることが望ましい。例えば、測定を1mmの等間隔おきに行う等の方法が挙げられる。

また、セラミックコート層の密度をカンタクローム・インストルメンツ・ジャパン共同会社製 ピクノメータPentapyc 5200eで測定した。

セラミックコート層の厚さから嵩密度を算出し、ピクノメータで算出した真密度との比を算出し、その値を1から引いて、百分率とした値をセラミックコート層の気孔率として算出した。

また、各実施例及び各比較例で製造したセラミックコート層付きエンジンバルブの表面を垂直に切断し、その断面を無作為に5箇所選び出し、SEMにより撮影した。

気孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の全ての気孔の大きさ（気孔径）を測定し、得られた数値を平均化することによって平均気孔径を測定した。結果を表1に示す。

[0081] （カーボン粒子量の測定）

カーボン粒子の量の測定は、セラミックコート層を剥離し、セラミックコート層を構成するセラミック原料を塩酸により溶融させて、溶液をフィルターでろ過して残留したカーボン粒子を燃焼赤外線吸収法により定量することによって行った。

燃焼赤外線吸収法による測定は、測定装置として炭素硫黄分析装置（LECO社製CSLS600）を使用して行った。

前処理（妨害成分除去）としてHF共存下での加熱によりセラミックコート層を構成するガラス成分の SiO_2 を除去した。

測定時には酸素ガスを流し、高純度鉄を共存させて高周波誘導加熱炉でカー

ボン粒子を燃焼させた。

カーボン粒子量は、セラミックコート層全体の重量 100 部に対する重量部として示した。

結果を表 1 に示す。

[0082] (コート層強度の測定)

図 4 は、コート層強度測定用試料の模式的な断面図である。

セラミックコート層付きエンジンバルブ 1 のセラミックコート層 12 の傘裏面に、クリップを用いてスタッドピン 50 を取り付け、150℃で1時間加熱して固着させることにより、測定用試料を作製した。スタッドピン 50 としては、QUAD GROUP 社製 P/N901106 (2.7mm エポキシ接着剤 A1 製スタッドピン) を使用した。

[0083] 図 5 は、引張試験機による引張試験の外観図である。

引張試験機 500 を使用して、セラミックコート層 12 と固着したスタッドピン 50 を引っ張った。スタッドピン 50 と接しているセラミックコート層 12 がエンジンバルブ 110 から剥離するまでに加わった力の最大値とスタッドピン 50 の断面積とからコート層強度を算出した。引張試験機 500 としては、(株)島津製作所製 オートグラフ AGS 50A を使用した。

測定は、25℃、大気圧で行った。

[0084] (熱伝導率の測定)

実施例及び比較例における塗布層形成工程で調製した原料混合物を SUS 板に塗布し、各実施例及び比較例と同様の条件で加熱処理することで、熱伝導率測定用の試験片を作製した。

熱伝導率測定用の試験片の厚さは各実施例及び比較例と同様になるようにした。

この試験片について、レーザーフラッシュ装置 (熱定数測定装置: NETZSCH LFA 457 Microflash) を用い、JIS R 1611 (2010) に基づいて測定を行い、セラミックコート層の厚さ方向の熱伝導率を測定した。結果を表 1 に示す。

測定は、25℃、大気圧で行った。

[0085] (熱容量の測定)

セラミックコート層の比熱をDSC法（示差走査熱量測定）でRigaku製高感度示差走査熱量計 Thermo plus EVO2を用いて測定した。

セラミックコート層の密度をカンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン共同会社製 ピクノメータPentapyc 5200eで測定し、膜厚をデュアルスコープ（株式会社フィッシャー・インスツルメンツ製、デュアルスコープMP40）で測定した。

そして、比熱と密度と膜厚を乗じて熱容量を算出した。

ここで求められる熱容量は単位面積当たりの熱容量 $[J/m^2 \cdot K]$ である。

各測定は、25℃、大気圧で行った。

[0086] (コート層表面粗さの測定)

セラミックコート層表面の表面粗さを、表面粗さ測定機（（株）東京精密製 ハンディサーフE-35B）を用いて測定した。

各測定は、25℃、大気圧で行った。

[0087]

[表1]

	製造条件					セラミックコート層特性								
	基材	非晶質無機材	カーボン粒子の配合量(※)	焼成温度 [℃]	焼成時間 [分]	コート層厚さ [μm]	気孔率 [%]	平均気孔径 [μm]	カーボン粒子量 [重量部]	熱容量 [J/m ² K]	熱抵抗 [mm ² K/W]	熱伝導率 [W/mK]	コート層強度 [MPa]	コート層表面粗さ [Rz _{0.5} : μm]
実施例1	SUS430	バリウムシリケートガラス	0.23	800	90	500	30	3	0.069	1026	1163	0.43	47	1
実施例2	SUS430	バリウムシリケートガラス	0.35	800	90	1000	40	6	0.104	1820	2778	0.36	40	2
実施例3	SUH3	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -ROガラス	0.46	700	90	1000	40	5	0.322	1820	2778	0.36	40	2
実施例4	SUS430	バリウムシリケートガラス	2.3	800	90	220	60	15	0.69	285	880	0.25	19	4
実施例5	SUS430	バリウムシリケートガラス	1.15	780	50	500	10	0.5	0.46	540	794	0.63	62	0.05
実施例6	SUS430	バリウムシリケートガラス	3.34	800	90	220	50	15	1	345	733	0.30	25	4
実施例7	SUS430	バリウムシリケートガラス	2.3	780	50	1000	10	5	0.92	2454	1587	0.63	59	0.05
実施例8	SUS430	バリウムシリケートガラス	0.017	800	90	1000	60	15	0.005	1295	4000	0.25	19	5
比較例1	SUS430	バリウムシリケートガラス	4.6	800	50	210	20	10	0.1	475	404	0.52	36	0.5
比較例2	SUS430	バリウムシリケートガラス	1.15	800	120	220	20	40	0	498	386	0.57	8	7
比較例3	SUS430	バリウムシリケートガラス	0	800	50	300	7	30	0	2542	417	0.72	41	2
比較例4	SUS430	バリウムシリケートガラス	0.002	800	30	300	7	15	0	2542	423	0.71	41	2

(※)カーボン粒子の配合量は非晶質無機材100重量部に対する配合量(重量部)である。

[0088] 実施例 1 ～ 8 のセラミックコート層では、カーボン粒子が残存しており、平均気孔径が小さい気孔が分散して存在していた。また、コート層強度が高く、熱伝導率が低く、熱抵抗が高い断熱性に優れたセラミックコート層が形成されていた。

一方、比較例 1 のセラミックコート層は、厚さが薄く、熱伝導率も高めであるため熱抵抗が低くなっていた。比較例 2 のセラミックコート層は、カーボン粒子が存在しておらず、厚さが薄めであり、熱伝導率も高めであることから熱抵抗が低くなっていた。

比較例 3、4 のセラミックコート層は気孔率が低いために熱伝導率が高く、熱抵抗も低くなっており、断熱性が不十分になっていた。

符号の説明

[0089] 1、2 セラミックコート層付きエンジンバルブ

1 2 セラミックコート層

1 3 気孔

1 4 カーボン粒子

1 1 0 (1 1 0 a) エンジンバルブ (インバルブ)

1 1 0 (1 1 0 b) エンジンバルブ (エキバルブ)

1 1 2 (1 1 2 a) エンジンバルブ (インバルブ) の傘裏面

1 1 2 (1 1 2 b) エンジンバルブ (エキバルブ) の傘裏面

1 1 3 シャフト

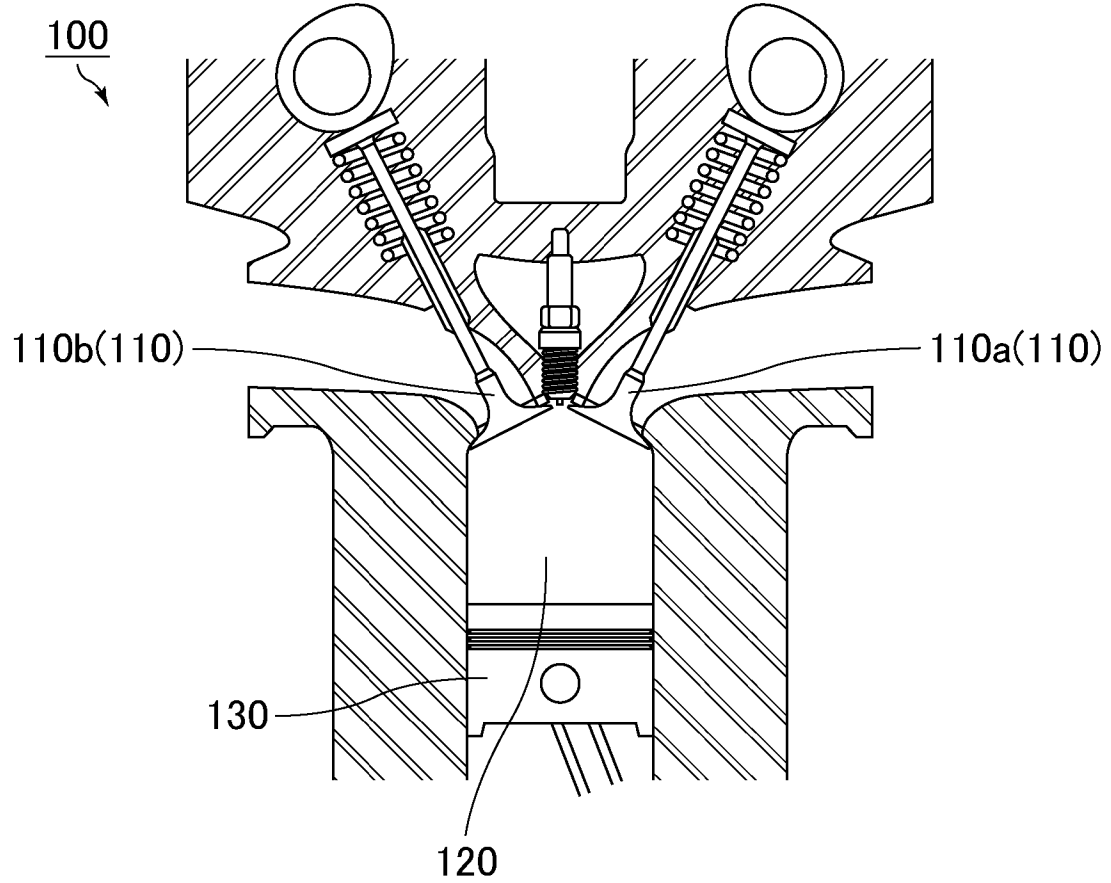
請求の範囲

- [請求項1] 傘裏面にセラミック原料からなるセラミックコート層が形成されたセラミックコート層付きエンジンバルブであって、
前記セラミックコート層の厚さが $220 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、
前記セラミックコート層内には気孔が形成されていて、その平均気孔径は $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、前記セラミックコート層の気孔率は $10 \sim 60\%$ であることを特徴とする、セラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項2] 前記セラミックコート層内にはカーボン粒子が存在しており、前記カーボン粒子の量は前記セラミックコート層全体の重量 100 部に対して $0.005 \sim 1$ 重量部である請求項1に記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項3] 前記セラミックコート層内に気孔径が $45 \mu\text{m}$ を超える大気孔が存在しない請求項1又は2に記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項4] 前記セラミックコート層は、表面粗さ $R_{z,1\mu\text{m}}$ が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項5] 前記セラミックコート層は、非晶質無機材と結晶性無機材とからなる請求項1～4のいずれかに記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項6] 前記非晶質無機材は、軟化点が $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ である低軟化点ガラスである請求項5に記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。
- [請求項7] 前記結晶性無機材は、アルミナ、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、及び、ハフニアからなる群から選択される少なくとも一種からなる請求項5又は6に記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。

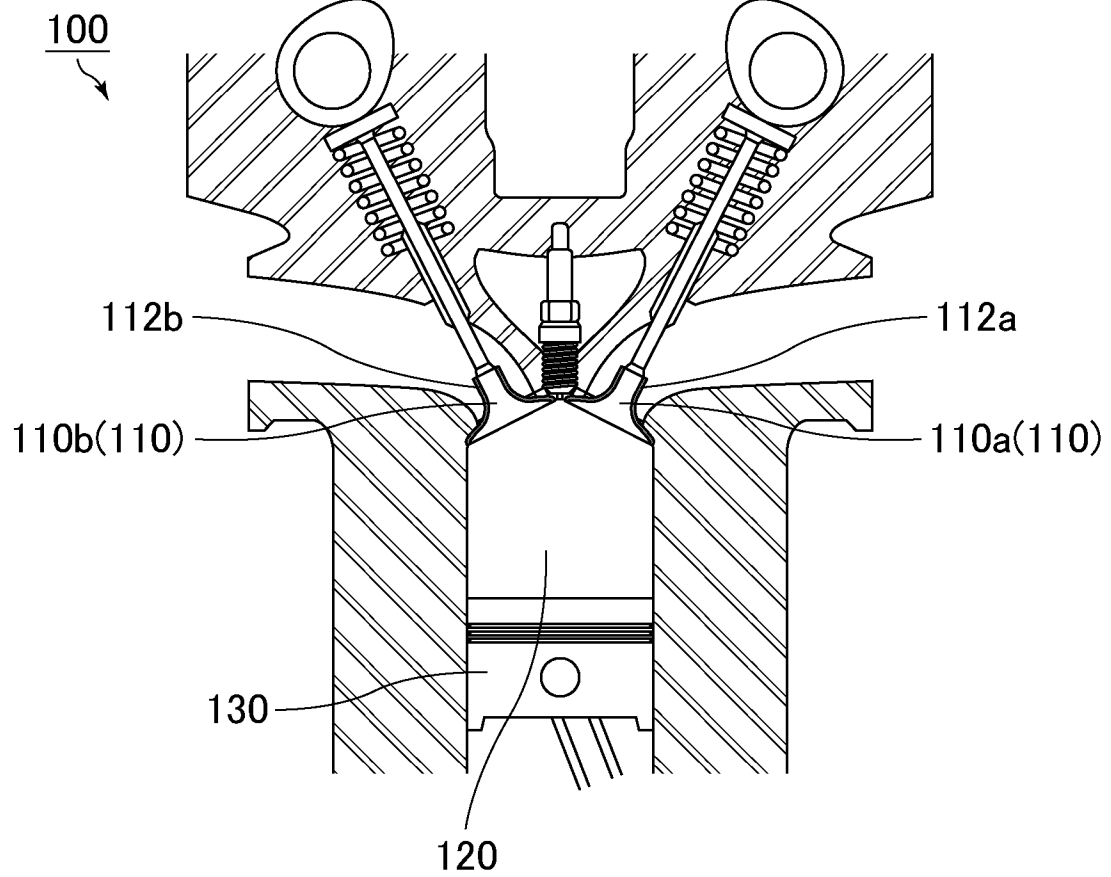
[請求項8] 前記結晶性無機材は、マンガン、鉄、コバルト、銅、クロム、及び、ニッケルのうち少なくとも一種の金属の酸化物である請求項5又は6に記載のセラミックコート層付きエンジンバルブ。

[図1]

(a)

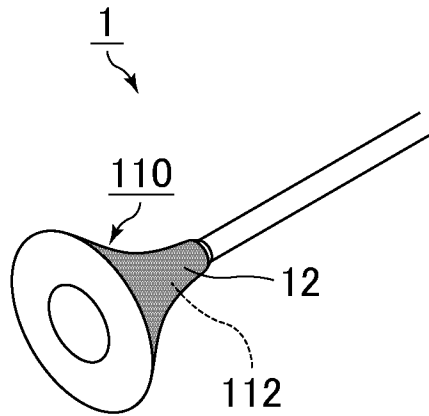


(b)

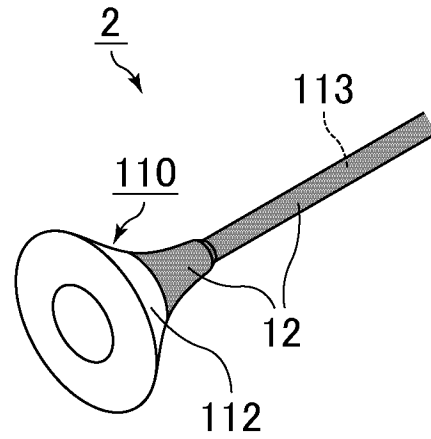


[図2]

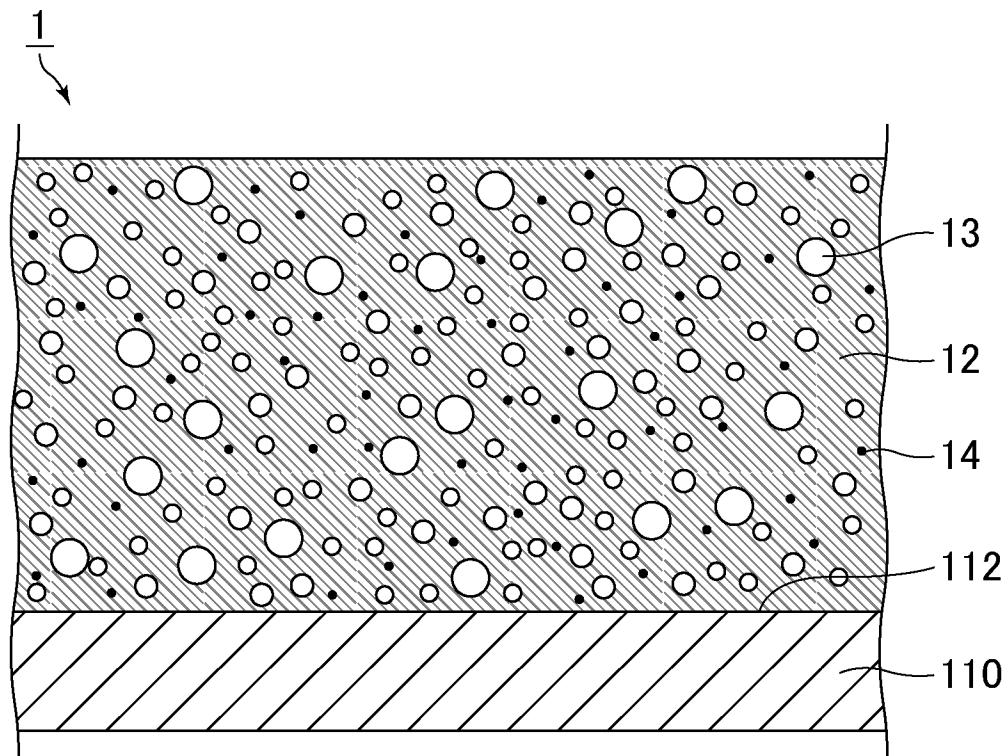
(a)



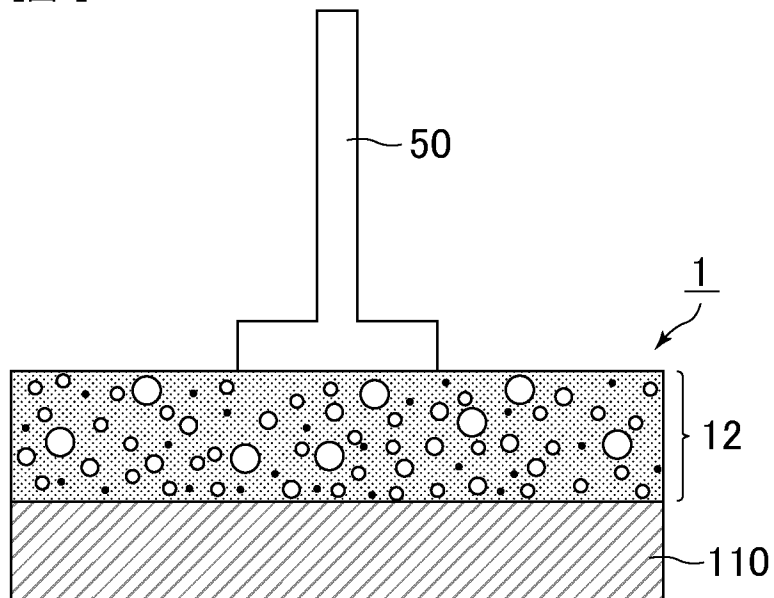
(b)



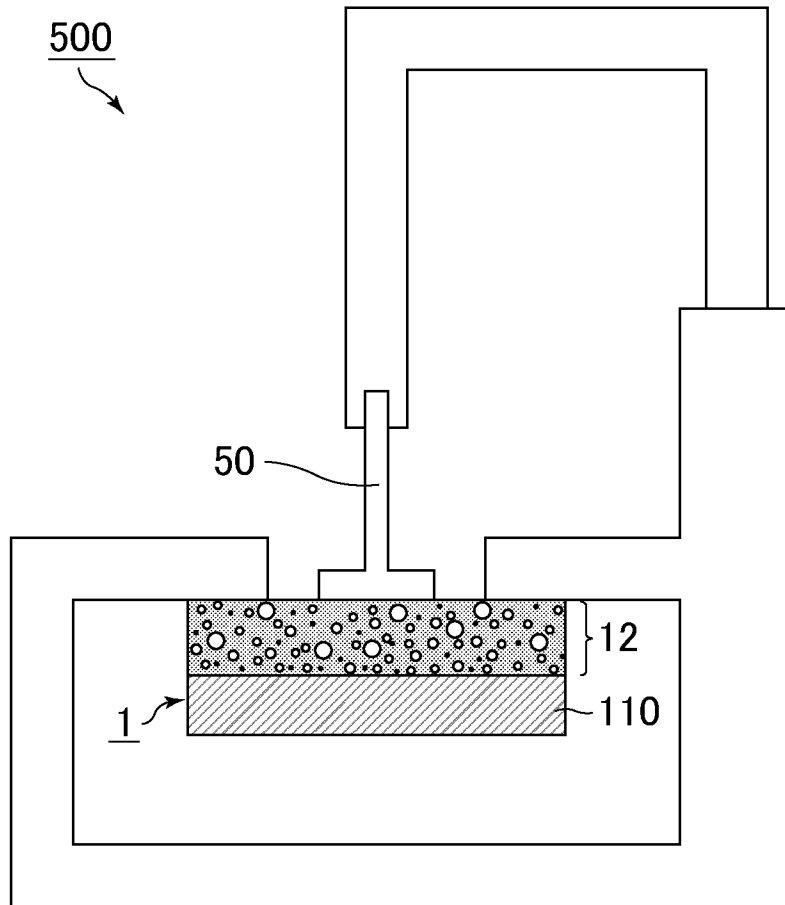
[図3]



[図4]



[図5]

500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01L3/02(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, F01L3/04(2006.01)i

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)

F01L3/02-3/04, C23C26/00, F02F1/00, F02F3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 22006/1984(Laid-open No. 133108/1985) (Nissan Diesel Motor Co., Ltd.), 05 September 1985 (05.09.1985), specification, page 1, line 20 to page 2, line 15; fig. 1 (Family: none)	1-8
Y	WO 2013/125704 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0038] to [0046] & US 2015/0040879 A1 & EP 2818677 A1	1-8

☒ 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

"T" 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
04 August 2015 (04.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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

International application No.

PCT/JP2015/064480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-51908 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 February 1989 (28.02.1989), page 3, upper left column, lines 6 to 12 (Family: none)	2-8
Y	WO 2014/034395 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraphs [0023], [0037], [0048], [0054], [0078] & EP 2889338 A1 & CN 104583341 A	2-8
Y	WO 2012/114676 A1 (Aisin Seiki Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0005] to [0006] & JP 2012-172619 A & US 2013/0327289 A1 & EP 2679791 A1 & CN 103328797 A	4-8
Y	JP 7-187851 A (Toyota Motor Corp.), 25 July 1995 (25.07.1995), paragraph [0011] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F01L3/02(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, F01L3/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. F01L3/02-3/04, C23C26/00, F02F1/00, F02F3/10

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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）

C. 関連すると認められる文献

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
Y	日本国実用新案登録出願 59-22006 号(日本国実用新案登録出願公開 60-133108 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（日産ディーゼル工業株式会社）1985.09.05, 明細書第1頁第20行一同第2頁第15行、第1図 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	WO 2013/125704 A1（日本碍子株式会社）2013.08.29, 段落 [0038] - [0046] & US 2015/0040879 A1 & EP 2818677 A1	1 - 8

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 由希子

3 G

3 0 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
Y	JP 64-51908 A (積水化学工業株式会社) 1989. 02. 28, 第3頁左上欄第6-12行 (ファミリーなし)	2-8
Y	WO 2014/034395 A1 (イビデン株式会社) 2014. 03. 06, 段落 [0023]、段落 [0037]、段落 [0048]、 段落 [0054]、段落 [0078] & EP 2889338 A1 & CN 104583341 A	2-8
Y	WO 2012/114676 A1 (アイシン精機株式会社) 2012. 08. 30, 段落 [0005] - [0006] & JP 2012-172619 A & US 2013/0327289 A1 & EP 2679791 A1 & CN 103328797 A	4-8
Y	JP 7-187851 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 07. 25, 段落 [0011] (ファミリーなし)	8