(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/045286 A1

(51) 国際特許分類:
F02F 3/10 (2006.01) *F02F 3/00* (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01) *F02F 3/12* (2006.01)
F02B 77/11 (2006.01) *F16J 1/01* (2006.01)
F02F 1/00 (2006.01) *F16J 10/00* (2006.01)
F02F 1/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004552

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)

(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 2013-204919 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP

(71) 出願人: マツダ株式会社(MAZDA MOTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地３番１号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 角島 信司(KADOSHIMA, Shinji); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地３番１号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 南場 智(NANBA, Satoshi); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地３番１号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 坂手 宣夫(SAKATE, Nobuo); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地３番１号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 井上 博文(INOUE, Hirofumi); 〒2570017 神奈川県秦野市立野台２丁目６番１号 エスティーティー株式会社 秦野事業所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町２丁目５番７号 大阪丸紅ビル５階 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, 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.

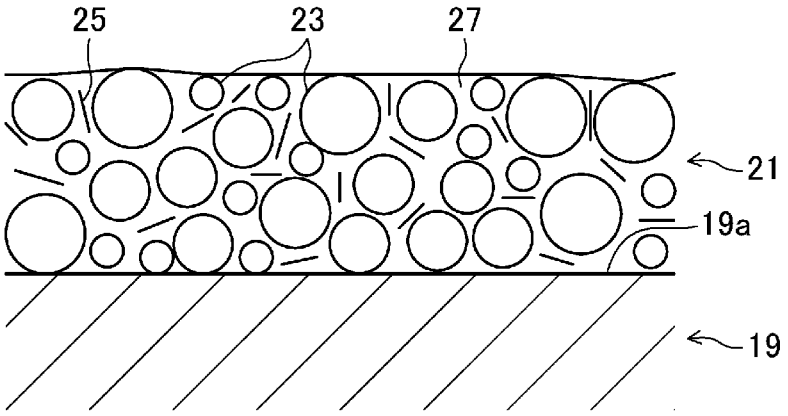
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: HEAT-INSULATING LAYER ON MEMBER SURFACE, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 部材表面の断熱層及びその製造方法



(57) **Abstract**: A heat-insulating layer (21) formed on the surface of a member (19) that faces a combustion chamber of an engine, the layer (21) comprising hollow particles (23) constituted of an inorganic oxide, a filler material (25), and a vitreous material (27) consisting mainly of silicic acid. The vitreous material (27) is in a non-powdery state, and the hollow particles (23) and the filler material (25) are covered with and bonded to the vitreous material (27).

(57) 要約: エンジン燃焼室に臨む部材１９の表面に設けられた断熱層２１は、無機酸化物からなる中空粒子２３と、フィラー材２５と、ケイ酸を主体とするガラス質材２７とを含む。ガラス質材２７は、非粉末状態であり、中空粒子２３とフィラー材２５とを覆うと共に結合している。

WO 2015/045286 A1

明　細　書

発明の名称 ： 部材表面の断熱層及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、部材表面に設けられた断熱層及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] １９８０年代に、エンジンの熱効率を高める方法として、エンジン燃焼室に臨む部分に断熱層を設けることが提案され、その後も、セラミックス焼結体からなる断熱層、又は低熱伝導性を有するジルコニア（ZrO_2）粒子を含む溶射層からなる断熱層が提案されている。

[0003] しかしながら、セラミックス焼結体を用いると、熱応力及び熱衝撃によるクラックの発生、並びにクラック進展による剥離の発生といった問題が生じる。このため、特に、ピストンの頂面、シリンダライナの内周面及びシリンダヘッドの下面等の比較的に大きい面積を有する部分に、セラミックス焼結体からなる断熱層が適用されたものは実用に至っていない。

[0004] 一方、溶射層自体は、シリンダライナ及びロータリーエンジンのトロコイド面に採用された実績があるが、それは耐摩耗性の向上を目的としたものであり、耐熱性の向上を目的としたものではない。溶射層を断熱層とするためには、上記のようにZrO_2を主体とする低熱伝導材料を溶射することが好ましい。

[0005] 例えば、特許文献１には、エンジン部品における燃焼室に臨む面に凹凸を設け、該凹部にZrO_2を主体とする低熱伝導材を溶射することにより充填することが提示されている。また、特許文献２には、粒状に形成された多数の第１断熱材と、膜状に形成された第２断熱材と、補強用繊維材とを含む断熱膜が形成された内燃機関が開示され、第２断熱材の具体例として、ジルコニア（ZrO_2）、シリコン、チタン、又はジルコニウム等のセラミックや炭素・酸素を主成分とするセラミック、又は高強度且つ高耐熱性のセラミック繊維等を用いることができ、さらに、これらの材料を複数組み合わせて用いる

こともできる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－１４６９２５号公報

特許文献2：特開２００９－２４３３５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１の溶射層や、特許文献２のセラミック等の断熱材は、粒子（粉末）同士が互いに結合してなるため、粒子間に間隙を有し、すなわちポーラス状となっている。このため、燃料を燃焼室に直接に噴射する、所謂直噴式エンジンにおいては、噴霧された燃料がピストン表面に到達すると、その燃料が上記間隙を通って断熱層に浸み込んで燃焼に寄与できなくなる。さらに、浸み込んだ燃料が次第に炭化してカーボンデポジットとして残存すると、断熱層の熱伝導率が大きくなり、機能低下を招くという問題が生じる。

[0008] また、近年ではエンジンの低燃費化のための燃焼方式として、直噴ガソリンエンジンにおいて圧縮自己着火（ＨＣＣＩ）燃焼が注目され、開発が進められているが、このＨＣＣＩ燃焼は燃焼温度が低いため、エンジン燃焼室からの冷損を抑制することで熱効率を高めるようにすることが求められている。このため、エンジン燃焼室に臨む、例えばピストン、シリンダヘッド、バルブ及びシリンダライナ等の部材表面に断熱性能が高い断熱層を形成することが求められている。

[0009] 本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、例えば、エンジン燃焼室に臨む部材に設けることによって、燃料の浸み込みを防止でき、長期にわたって高い断熱性を維持でき、もってエンジンの熱効率を向上できる断熱層を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記の目的を達成するために、本発明は、部材表面の断熱層の材料として非粉末状態のガラス質材を用いた。

[0011] 具体的に、本発明に係る部材表面の断熱層は、無機酸化物からなる中空粒子と、フィラー材と、ケイ酸を主体とするガラス質材とを含み、該ガラス質材は、非粉末状態であり、中空粒子とフィラー材とを覆うと共にそれらを互いに結合していることを特徴とする。

[0012] 本発明に係る部材表面の断熱層によると、ガラス質材が中空粒子及びフィラー粒子を覆うと共にそれらを互いに結合しているため、中空粒子同士の間隙や中空粒子とフィラー材との間隙が埋められた状態にすることができる。さらに、ガラス質材は、非粉末状態であり、ポーラス状の上記溶射層やジルコニア等のセラミック層とは異なり、それ自体が緻密であるため、例えば、エンジン燃焼室に臨む部材表面に設けたとき、エンジン燃焼室に噴射された燃料が断熱層内に浸み込むことを防止できる。その結果、浸み込んだ燃料に起因したカーボンデポジットの発生を防止できて、断熱性能の低下を防止できるため、エンジンの熱効率を向上できる。

[0013] 本発明に係る部材表面の断熱層において、中空粒子とフィラー材とガラス質材との体積比率（ｖｏｌ％）は、中空粒子：フィラー材：ガラス質材＝４０～７５：１～５：２３～５８の範囲にあることが好ましい。

[0014] このようにすると、断熱層の成分として中空粒子の体積比率が大きく、断熱層内に空気層を多く含有できるため、断熱層の熱伝導率を低減することができて、断熱層の断熱性能を向上することができる。また、断熱層における中空粒子の体積比率を７５ｖｏｌ％以下とすることで、中空粒子同士を結合するためのガラス質材の量を十分に確保できて、耐久性のある膜を形成することが可能となる。

[0015] また、中空粒子とフィラー材とガラス質材との量比を体積比率（ｖｏｌ％）ではなく質量比率（ｍａｓｓ％）で示した場合、ガラス質材が最も大きく、且つ、中空粒子：フィラー材：ガラス質材＝１７～４８：５～１４：４４～７５の範囲にあることが好ましい。

[0016] このようにすることで、上記と同様に、断熱層の熱伝導率を低減することができて、断熱層の断熱性能を向上することができ、且つ、ガラス質材の量を十分に確保できて、耐久性のある膜を形成することが可能となる。

[0017] 本発明に係る部材表面の断熱層の熱伝導率は、０．１５Ｗ／ｍ・Ｋ以上０．４Ｗ／ｍ・Ｋ以下の範囲であることが好ましい。

[0018] また、本発明に係る部材表面の断熱層の体積比熱が４００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以上１３００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以下の範囲であることが好ましい。

[0019] これらのような、低い熱伝導率又は低い体積比熱を有する断熱層をエンジン燃焼室に臨む部材表面に設けた場合、燃焼室における熱損失抑制効果を大きくすることができる。なお、低い体積比熱を有する断熱層は、エンジンの吸気工程においては吸気によって断熱層温度が低くなるので吸気充填量が少なくなるという問題が解消でき、熱効率の向上ができる。

[0020] 本発明に係る部材表面の断熱層において、中空粒子は、少なくともシリカ及びアルミナのいずれかを主成分とし、メディアン径が５μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。

[0021] 中空粒子のメディアン径が５μｍ以上では、その粒子内に含まれる空気量を大きくすることができ、一方、３０μｍ以下とすると、断熱層の厚さに対して含有できる粒子量を多くでき、高い断熱性能のために必要な空気層の量を得ることができる。さらに、中空粒子のメディアン径を３０μｍ以下とすると断熱層の表面粗さを小さくでき、例えば、エンジン燃焼室に臨む部材表面に設けたとき、断熱層の表面温度の局所的な上昇を防ぎ、エンジンの異常燃焼及び断熱層の熱損失を防ぐことができる。

[0022] 本発明に係る部材表面の断熱層において、フィラー材は、少なくとも繊維状無機酸化物及び遷移金属酸化物のいずれかで構成されていてもよい。

[0023] 繊維状無機酸化物は、断熱層の強度を高めてクラックの発生を抑制し、遷移金属酸化物は、断熱層の硬さを高めることに寄与する。

[0024] 本発明に係る部材表面の断熱層の製造方法は、断熱層を形成する部材を準備する工程と、熱処理によりガラス質材となる前駆体を含有する溶液と、中

空粒子と、フィラー材とを混合する工程と、混合された混合物をエンジン燃焼室に臨む部材表面に塗布する工程と、塗布された混合物に対して９０℃以上１６０℃以下で４０分以内の熱処理を行うことにより、前駆体をガラス質材に変化させる工程とを備えていることを特徴とする。

[0025] 本発明に係る部材表面の断熱層の製造方法によると、部材表面に、中空粒子と、フィラー材と、ケイ酸を主体とするガラス質材とを含む断熱層を形成できる。得られる断熱層は、カラス前駆体溶液と中空粒子とフィラー材との混合液に対して熱処理することにより前駆体をガラス質材に変化させているため、ガラス質材が中空粒子及びフィラー粒子を覆うと共にそれらを結合する。その結果、中空粒子同士の間隙や中空粒子とフィラー材との間隙をガラス質材が埋めている状態にすることができる。また、得られる断熱層において、ガラス質材は、その前駆体溶液を加熱することにより固化させて得られたものであり、すなわち、ガラス質材は、非粉末状態であり、それ自体が緻密であるため、例えば、エンジン燃焼室に臨む部材表面に設けたとき、断熱層への燃料の浸み込みを防止できる。よって、浸み込んだ燃料に起因したカーボンデポジットの発生を防止できて、断熱性能の低下を防止できるため、エンジンの熱効率を向上できる断熱層を得ることができる。

[0026] 本発明に係る部材表面の断熱層の製造方法において、前駆体としては、シリコンアルコキシドを用いることができる。

発明の効果

[0027] 本発明に係る部材表面の断熱層によると、例えば、エンジン燃焼室に臨む部材表面に設けたとき、断熱層への燃料の浸み込みを防止でき、長期にわたって高い断熱性を維持でき、もってエンジンの熱効率を向上できる。また、本発明に係る部材表面の断熱層の製造方法によると、上記のような効果を奏する断熱層を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の実施形態に係るエンジン構造を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係るエンジン燃焼室に臨む部材表面の断熱層を示す

断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係るエンジン燃焼室に臨む部材表面の断熱層を示す拡大断面図である。

[図4]本発明の実施形態に係るエンジン燃焼室に臨む部材表面の断熱層を製造する方法を示すフローチャート図である。

[図5]断熱層における中空粒子の含有割合と、断熱層の熱伝導率及び体積比熱との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用方法或いはその用途を制限することを意図するものでない。

[0030] 本実施形態は、本発明を図１に示すエンジンの燃焼室に臨む部材に採用したものである。

[0031] ＜エンジンの特徴＞

図１に示す直噴エンジンＥにおいて、符号１はピストン、符号３はシリンダブロック、符号５はシリンダヘッド、符号７はシリンダヘッド５の吸気ポート９を開閉する吸気バルブ、符号１１は排気ポート１３を開閉する排気バルブ、符号１５は燃料噴射弁である。エンジンの燃焼室は、ピストン１の頂面、シリンダブロック３、シリンダヘッド５、吸排気バルブ７，１１のバルブヘッド面（燃焼室に臨む面）で形成される。ピストン１の頂面には、キャビティ１７が形成されている。なお、点火プラグ、及びシリンダライナの図示は省略している。

[0032] ところで、エンジンの熱効率は、理論的に幾何学的圧縮比を高めるほど、また、作動ガスの空気過剰率を大きくするほど、高くなることが知られている。しかし、実際には、圧縮比を大きくするほど、また、空気過剰率を大きくするほど、冷却損失が大きくなるため、圧縮比及び空気過剰率の増大による熱効率の改善は頭打ちになる。

[0033] すなわち、冷却損失は、作動ガスからエンジン燃焼室壁への熱伝達率、そ

の伝熱面積、及びガス温と壁温との温度差に依存する。このため、エンジン燃焼室において、エンジン部品の金属製母材よりも熱伝導率が低い材料からなる断熱層が該金属製母材の表面に形成されている。

[0034] ＜断熱層の構成＞

次に、エンジン燃焼室に臨む部材表面に形成された断熱層の構成について図２及び図３を参照しながら説明する。本実施形態においては、エンジン燃焼室に臨む部材表面として上記ピストンの頂面に形成された断熱層について説明するが、シリンダブロック等の他のエンジン燃焼室に臨む部材表面に形成された断熱層も同様の構成とすることができる。

[0035] 図２に示すように、エンジン部材としてのピストン本体１９の頂面１９ａ（エンジン燃焼室に臨む部材表面）に断熱層２１が形成されている。ピストン本体１９の頂面１９ａの中央には上記キャビティ１７に対応する凹陥部が形成されており、断熱層２１はその頂面１９ａの形状に倣うように均一な厚さで形成されている。本実施形態のピストン本体１９はＴ６処理を施してなるアルミ合金製である。また、ピストン本体１９の断熱層２１が形成される頂面１９ａは、ブラスト処理及び陽極酸化処理（アルマイト処理）等の粗面化処理が施されている。これにより、ピストン本体１９の頂面１９ａに凹凸が形成されており、ピストン本体１９と断熱層２１との密着性を向上でき、その結果、断熱層２１がピストン本体１９から剥離することを防止できる。なお、ピストン本体１９と断熱層２１との密着性を向上するための処理であれば、他の方法を用いてもよく、例えばピストン本体１９の頂面に１９ａに化成処理を施してもよい。

[0036] 図３に示すように、本実施形態の断熱層２１は、無機酸化物からなる中空粒子２３、フィラー材２５、及びケイ酸を主体とするガラス質材２７を含む。断熱層２１は、ガラス質材２７が中空粒子２３とフィラー材２５とを覆うと共にそれらを結合することで層構造を成している。ガラス質材２７は、中空粒子２３同士及び中空粒子２３とフィラー材２５との間隙を埋めるようにしてそれらを結合しており、また、ガラス質材２７は非粉末状であり、それ

自体が緻密に構成されている。このため、中空粒子２３同士の間やガラス質材２７自体に燃料が通過可能な間隙がなく、その結果、エンジン燃焼室に噴射された燃料が断熱層２１に浸み込むことを防止できる。

[0037] 本実施形態において、無機酸化物の中空粒子２３としては、フライアッシュバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、エアロゲルバルーン等のＳｉ系酸化物成分（例えば、シリカ（SiO_2））又はＡｌ系酸化物成分（例えば、アルミナ（Al_2O_3））を含有するセラミック系中空粒子を採用することが好ましい。各々の材質及び粒径は表１の通りである。

[0038] [表1]

中空状粒子の種類	材　　質	粒径（μｍ）
フライアッシュバルーン	SiO_2，Al_2O_3	1～300
シラスバルーン	SiO_2，Al_2O_3	5～600
シリカバルーン	SiO_2，Al_2O_3	0.09～0.11
エアロゲルバルーン	SiO_2	0.02～0.05

[0039] 例えば、フライアッシュバルーンの化学組成は、SiO_2；４０．１～７４．４％、Al_2O_3；１５．７～３５．２％、Fe_2O_3；１．４～１７．５％、ＭｇＯ；０．２～７．４％、ＣａＯ；０．３～１０．１％（以上は質量％）である。シラスバルーンの化学組成は、SiO_2；７５～７７％、Al_2O_3；１２～１４％、Fe_2O_3；１～２％、Na_2O；３～４％、K_2O；２～４％、IgLoss；２～５％（以上は質量％）である。なお、中空粒子２３のメディアン径（Ｄ５０）は、５μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。中空粒子のメディアン径が５μｍ以上では、その粒子内に含まれる空気量を大きくすることができ、一方、３０μｍ以下とすると、断熱層の厚さに対して含有できる粒子量を多くでき、高い断熱性能のために必要な空気層の量を得ることができる。さらに、中空粒子のメディアン径を３０μｍ以下とすると断熱層の表面粗さを小さくでき、表面温度の局所的な上昇を防ぎ、エンジンの異常燃焼及び断熱層の熱損失を防ぐことができる。

[0040] 断熱層２１には、このような中空粒子２３が４０ｖｏｌ％以上７５ｖｏｌ％以下の体積比率で含まれていることが好ましい。また、断熱層２１には、中空粒子２３が１７ｍａｓｓ％以上４８ｍａｓｓ％以下の質量比率で含まれていることが好ましい。このようにすると、断熱層２１の成分としての中空粒子２３の含有量が４０ｖｏｌ％以上又は１７ｍａｓｓ％以上と大きいので、断熱層２１内に空気層を多く含有できる。このため、断熱層２１の熱伝導率及び体積比熱を低減することができて、断熱層２１の断熱性能を向上することができる。また、断熱層２１における中空粒子２３の体積比率を７５ｖｏｌ％以下又は質量比率を４８ｍａｓｓ％以下とすることで、中空粒子２３同士を結合するガラス質材２７の量を十分に確保できて、耐久性のある膜を形成することが可能となる。このように、断熱層２１における中空粒子２３の含有量を調整することにより、０．１５Ｗ／ｍ・Ｋ以上０．４Ｗ／ｍ・Ｋ以下程度の低い熱伝導率、又は４００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以上１３００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以下程度の低い体積比熱を有する断熱層２１を得るようにすることが好ましい。断熱層２１における中空粒子２３の含有量と断熱層２１の熱伝導率及び体積比熱との関係は、後に詳細に説明する。

[0041] 断熱層２１において中空粒子２３が上記範囲で含まれているとき、フィラー材２５は、断熱層２１に１ｖｏｌ％以上５ｖｏｌ％以下の体積比率で含まれていることが好ましく、ガラス質材２７が、断熱層２１に２３ｖｏｌ％以上５８ｖｏｌ％以下の体積比率で含まれていることが好ましい。また、フィラー材２５は、断熱層２１に５ｍａｓｓ％以上１４ｍａｓｓ％以下の質量比率で含まれていることが好ましく、ガラス質材２７は、断熱層２１に４４ｍａｓｓ％以上７５ｍａｓｓ％以下の質量比率で含まれていることが好ましい。フィラー材２５は、断熱層２１を補強するために断熱層に含有されており、高強度で且つ高耐熱性材料からなることが好ましく、例えば繊維状無機酸化物及び遷移金属酸化物を好適に用いることができる。また、ガラス質材２７は、中空粒子２３同士及び中空粒子２３とフィラー材２５とを結合して断熱層２１を構成するために用いられており、２３ｖｏｌ％以上又は４４ｍａ

ｓｓ％以上の含有量で断熱層２１に含まれていれば、中空粒子２３同士及び中空粒子２３とフィラー材２５とを十分に結合できて、耐久性のある膜を形成することが可能となる。また、断熱層２１におけるガラス質材２７の体積比率を５８ｖｏｌ％以下又は質量比率を７５ｍａｓｓ％以下とすることにより、断熱性能を向上するための中空粒子２３の量を十分に確保することができて、断熱性が高い断熱層２１を得ることができる。

[0042] ＜断熱層の製造方法＞

次に、上記の断熱層をエンジン燃焼室に臨む部品表面であるピストンの頂面に形成する方法について図４を参照しながら説明する。なお、以下では、ピストン本体の頂面に断熱層を形成する方法を説明するが、シリンダブロックなど他のエンジン部材においてもピストン本体の場合と同様の方法で断熱層を形成することができる。

[0043] まず、エンジン部材であるアルミ合金製のピストン本体（基材）を準備する（ステップＳ１）。また、ピストン本体に対して、脱脂処理を行うことにより、その断熱層を形成すべき表面に付着している油脂や指紋等の汚れを除去する。さらに、ピストン本体と断熱層との付着力を高めるべく、ピストン本体の頂面に粗面化処理（下地処理）を施すことが好ましい（ステップＳ２）。下地処理としては、例えばサンドブラスト等のブラスト処理を行うことが好ましい。例えば、ブラスト処理は、エアーブラスト装置を使用し、投射材として粒度＃３０のアルミナを用い、圧力０．３９ＭＰａ、時間４５秒、距離１００ｍｍの処理条件で行うことができる。この他に、アルマイト処理を行うことでピストン本体と断熱層との付着力を向上させてもよい。例えば、アルマイト処理は、シュウ酸浴を用い、浴温２０℃、電流密度２Ａ／ｄｍ^2、時間２０分の処理条件で行うことができる。なお、下地処理として、これらに限らず、例えば化成処理等を行ってもよい。

[0044] また、断熱層材料として中空粒子とフィラー材とガラス前駆体溶液を準備する（ステップＳ３）。例えば、中空粒子としては上記のシラスバルーンやシリカバルーン等を用いることができる。フィラー材としては繊維状無機酸

化物及び遷移金属酸化物等を用いることができ、具体的にはチタン酸カリウム繊維を好適に用いることができる。また、ガラス前駆体としては、熱処理によりケイ酸を主体とするガラス質材を得ることができる材料であればよく、シリコンアルコキシド溶液（例えば、株式会社イズモ製Ｇ－９０）等を用いることができる。上記材料を準備した後、それらの材料を攪拌・混合してなる混合液を調製する（ステップＳ４）。

[0045] 上記のようにピストン本体を準備し、上記材料が混合された混合液を調製した後、混合液をピストン本体の頂面にスプレーや刷毛やスピンコート等を用いて塗布する（ステップＳ５）。

[0046] その後、塗布された混合液に対して熱処理を施すことにより、ガラス前駆体をガラス質材として硬化させる（ステップＳ６）。ここで行う熱処理は、塗布された混合物に対して９０℃以上１６０℃以下で４０分以内行う熱処理である。熱処理条件はガラス前駆体の材料により上記範囲内で適宜調整できる。例えば、上記株式会社イズモ製Ｇ－９０を用いた場合、まず、１００℃程度で約１０分間の熱処理を施すことにより混合液中の溶剤や水分を除去して乾燥させた後、１５０℃程度で約３０分間の熱処理を行うことにより、ガラス前駆体をケイ酸が主体のガラス質材として硬化させる。

[0047] 以上のようにして、エンジン燃焼室に臨む部材表面であるピストン本体の頂面に、中空粒子、フィラー材及びガラス質材を含む断熱層を形成することができる。このようにして得られた断熱層では、ガラス質材はガラス前駆体溶液を熱処理によりガラス化された非粉末状のものであり、中空粒子同士間の間隙及び中空粒子とフィラー材との間隙を埋めるようにして互いに結合している。このため、この断熱層はポーラス状ではなく、燃料の浸み込みを防止でき、長期にわたって断熱性を維持でき、もってエンジンの熱効率を向上できる。

[0048] ＜断熱層の性能試験＞

以下に、上記製造方法により得られた本実施形態に係るエンジン燃焼室に臨む部材表面の断熱層における中空粒子含有割合と、断熱層の熱伝導率及び

体積比熱との関係について検討した結果について説明する。ここでは、断熱層における中空粒子の含有比率が０ｖｏｌ％から７５ｖｏｌ％までの範囲で異なる断熱層を作製し、その中空粒子量の差による断熱層の熱伝導率及び体積比熱を比較した。具体的に、断熱層として、それぞれ中空粒子を０ｖｏｌ％、４０ｖｏｌ％、６０．７ｖｏｌ％、６７．８ｖｏｌ％又は７５ｖｏｌ％の体積比率で含む５種類の断熱層を作製した。このとき、フィラー材とガラス質材の含有比は、断熱層における中空粒子を除く残部において、体積比でフィラー材：ガラス質材＝７：９３で一定となるように調整した。

[0049] 断熱層を作製するための材料として、中空粒子に上記シラスバルーンを用い、フィラー材にチタン酸カリウム繊維を用い、ガラス前駆体にシリコンアルコキシドからなる株式会社イズモ製Ｇ－９０を用いて、上記製造方法により断熱層を得た。なお、断熱層はアルミ合金製基材上に形成した。

[0050] 得られた断熱層のそれぞれに対して、熱拡散率（m^2／ｓ）、密度（ｋｇ／m^3）及び重量比熱（ｋＪ／ｋｇ・Ｋ）を測定した。それらの測定法はそれぞれ常法を用い、具体的に、熱拡散率はレーザフラッシュ法を用いて測定し、密度はアルキメデス法を用いて測定し、重量比熱は示差走査熱量法（ＤＳＣ法）を用いて測定した。なお、測定は２５℃の条件下で行った。これらの測定結果に基づいて、体積比熱及び熱伝導率を、体積比熱（ｋＪ／m^3・Ｋ）＝密度×熱拡散率、熱伝導率（Ｗ／ｍ・Ｋ）＝熱拡散率×密度×重量比熱の式からそれぞれ算出した。その結果を図５に示す。

[0051] 図５に示すように、断熱層の熱伝導率及び体積比熱は、断熱層における中空粒子の含有割合が増えるに従って低減する。具体的に、断熱層が中空粒子を含まない場合（０ｖｏｌ％）は、熱伝導率が０．６３Ｗ／ｍ・Ｋであり、体積比熱が２１５９ｋＪ／m^3・Ｋであったが、中空粒子の含有割合を４０ｖｏｌ％まで増やすと、熱伝導率が０．４Ｗ／ｍ・Ｋであり、体積比熱が１３００ｋＪ／m^3・Ｋにまで低減した。さらに、断熱層における中空粒子含有割合を７５ｖｏｌ％にまで増大させると、熱伝導率が０．１５Ｗ／ｍ・Ｋであり、体積比熱が４００ｋＪ／m^3・Ｋにまで低減した。

[0052] また、ピストン頂面に上記中空粒子含有率が６０．７ｖｏｌ％である断熱層（厚みが約７５μｍ）を形成し、量産ガソリンエンジンにそのピストンを組み込んで高速加減速モードの耐久試験を実施したところ、断熱層の隔離はなく、耐久信頼性も高いことが確認できた。

[0053] このように、本発明に係る断熱層では、中空粒子を含有させることにより、熱伝導率及び体積比熱が低く、断熱性能が高く、且つ耐久性が高い断熱層を得ることが可能であることが示唆された。

[0054] 本発明は、エンジンの燃焼室に臨む部材に限らず、産業用或いは民生用の各種の部材表面への断熱層の形成に採用することができる。

符号の説明

[0055] １　ピストン
３　シリンダブロック
５　シリンダヘッド
７　吸気バルブ
１１　排気バルブ
１９　ピストン本体
１９ａ　頂面
２１　断熱層
２３　中空粒子
２５　フィラー材
２７　ガラス質材

請求の範囲

[請求項1] 部材表面に設けられた断熱層であって、

前記断熱層は、無機酸化物からなる中空粒子と、フィラー材と、ケイ酸を主体とするガラス質材とを含み、

前記ガラス質材は、非粉末状態であり、前記中空粒子と前記フィラー材とを覆うと共にそれらを互いに結合していることを特徴とする部材表面の断熱層。

[請求項2] 前記中空粒子と前記フィラー材と前記ガラス質材との体積比率（ｖｏｌ％）は、中空粒子：フィラー材：ガラス質材＝４０～７５：１～５：２３～５８の範囲にあることを特徴とする請求項１に記載の部材表面の断熱層。

[請求項3] 前記中空粒子と前記フィラー材と前記ガラス質材との質量比率（ｍａｓｓ％）は、前記ガラス質材が最も大きく、且つ、中空粒子：フィラー材：ガラス質材＝１７～４８：５～１４：４４～７５の範囲にあることを特徴とする請求項１に記載の部材表面の断熱層。

[請求項4] 熱伝導率が０．１５Ｗ／ｍ・Ｋ以上０．４Ｗ／ｍ・Ｋ以下の範囲であることを特徴とする請求項２に記載の部材表面の断熱層。

[請求項5] 体積比熱が４００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以上１３００ｋＪ／ｍ^3・Ｋ以下の範囲であることを特徴とする請求項２に記載の部材表面の断熱層。

[請求項6] 前記中空粒子は、少なくともシリカ及びアルミナのいずれかを主成分とし、メディアン径が５μｍ以上３０μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の部材表面の断熱層。

[請求項7] 前記フィラー材は、少なくとも繊維状無機酸化物及び遷移金属酸化物のいずれかからなることを特徴とする請求項１に記載の部材表面の断熱層。

[請求項8] 前記部材がエンジン燃焼室に臨むエンジン部材であることを特徴とする請求項１に記載の部材表面の断熱層。

[請求項9] 部材表面の断熱層の製造方法であって、

前記断熱層を形成する部材を準備する工程と、

熱処理によりガラス質材となる前駆体を含有する溶液と、中空粒子と、フィラー材とを混合する工程と、

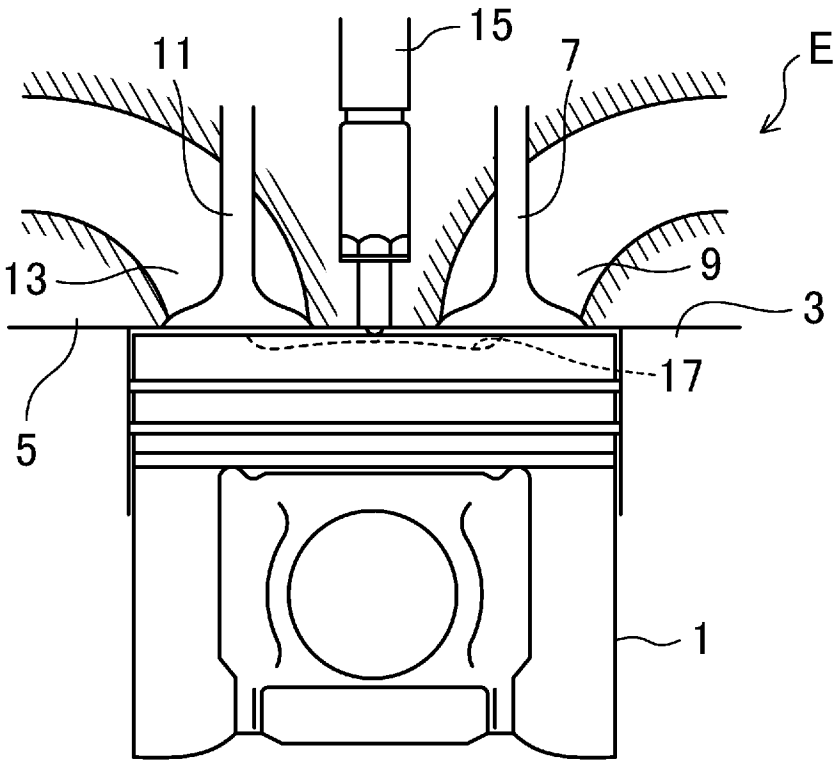
前記混合された混合物を前記部材表面に塗布する工程と、

前記塗布された混合物に対して９０℃以上１６０℃以下で４０分以内の熱処理を行うことにより、前記前駆体をガラス質材に変化させる工程とを備えていることを特徴とする部材表面の断熱層の製造方法。

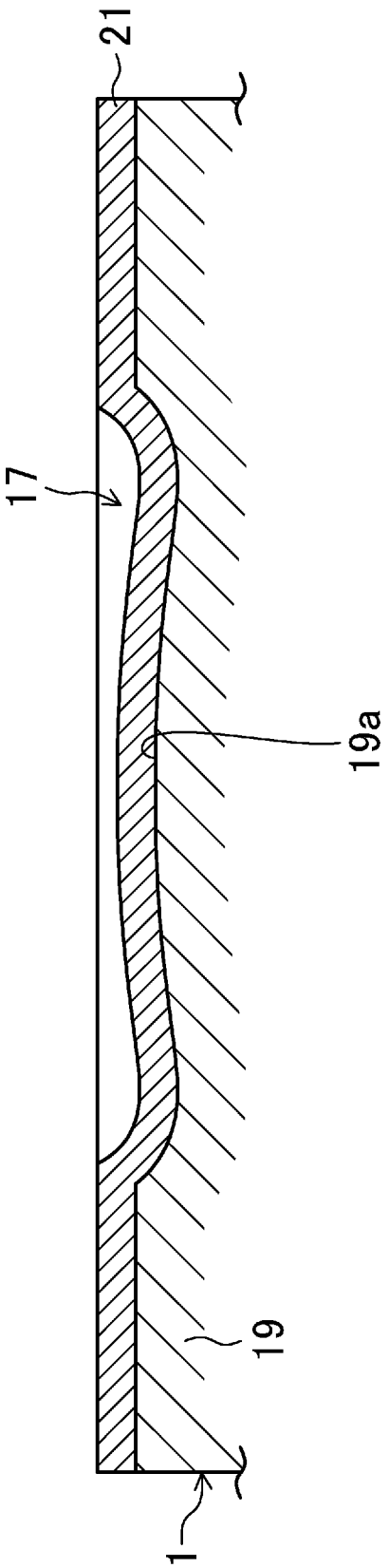
[請求項10] 前記前駆体としてシリコンアルコキシドを用いることを特徴とする請求項９に記載の部材表面の断熱層の製造方法。

[請求項11] 前記部材がエンジン燃焼室に臨むエンジン部材であることを特徴とする請求項９に記載の部材表面の断熱層の製造方法。

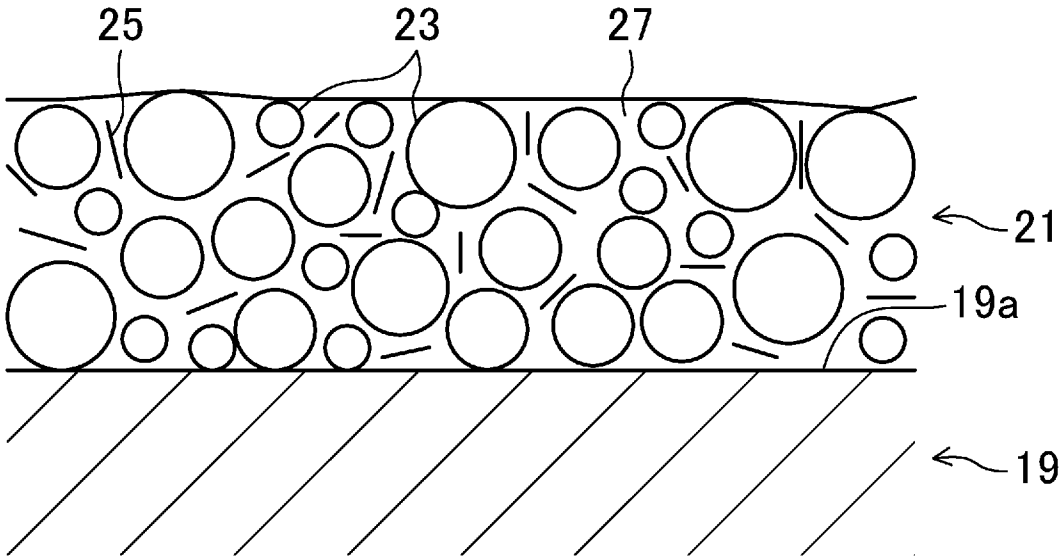
[図1]



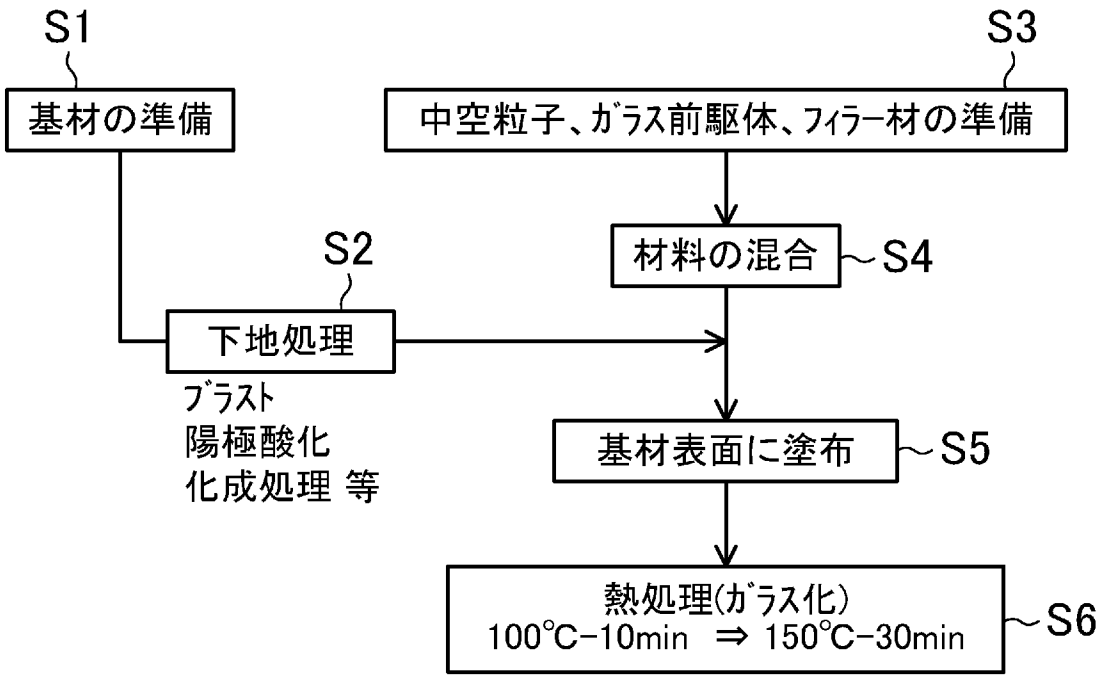
[図2]



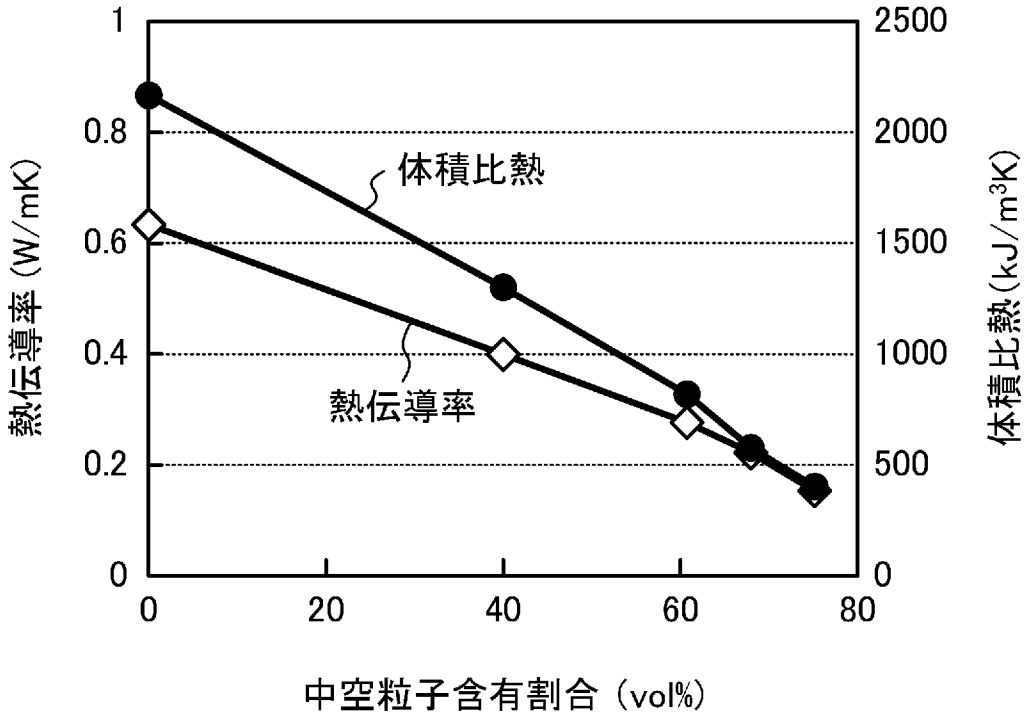
[図3]


25
23
27
21
19a
19

[図4]


S1
基材の準備
S3
中空粒子、ｶﾞﾗｽ前駆体、ﾌｨﾗｰ材の準備
材料の混合
S4
S2
下地処理
ﾌﾞﾗｽﾄ
陽極酸化
化成処理 等
基材表面に塗布
S5
熱処理(ｶﾞﾗｽ化)
100℃-10min ⇒ 150℃-30min
S6

[図5]


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
2500
2000
1500
1000
500
0
0
20
40
60
80
体積比熱
熱伝導率
熱伝導率（W/mK）
体積比熱（kJ/m3K）
中空粒子含有割合（vol%）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
F02F3/10(2006.01)i, *C23C18/12*(2006.01)i, *F02B77/11*(2006.01)i, *F02F1/00*(2006.01)i, *F02F1/18*(2006.01)i, *F02F3/00*(2006.01)i, *F02F3/12*(2006.01)i, *F16J1/01*(2006.01)i, *F16J10/00*(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)
F02F3/10, C23C18/12, F02B77/11, F02F1/00, F02F1/18, F02F3/00, F02F3/12, F16J1/01, F16J10/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2009/020206 A1 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 February 2009 (12.02.2009), paragraphs [0012] to [0014], [0028] to [0029]; fig. 2, 3, 6 & EP 2175116 A1	1-11
Y	JP 2013-185200 A (Mazda Motor Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraphs [0047] to [0053]; fig. 5 (Family: none)	1-11
Y	WO 2013/129430 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), paragraph [0049]; fig. 1 (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 November, 2014 (12.11.14)	25 November, 2014 (25.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2013-209920 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0046] to [0049]; fig. 10 & US 2013/0255651 A1	1-11
A	JP 7-246365 A (Toyota Motor Corp.), 26 September 1995 (26.09.1995), paragraphs [0002] to [0010] (Family: none)	1-11
A	WO 2013/125704 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0029], [0078] to [0083]; fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-243352 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0024] to [0028]; fig. 2, 3, 6 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００４５５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　F02F3/10(2006.01)i, C23C18/12(2006.01)i, F02B77/11(2006.01)i, F02F1/00(2006.01)i, F02F1/18(2006.01)i, F02F3/00(2006.01)i, F02F3/12(2006.01)i, F16J1/01(2006.01)i, F16J10/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　F02F3/10, C23C18/12, F02B77/11, F02F1/00, F02F1/18, F02F3/00, F02F3/12, F16J1/01, F16J10/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X	WO 2009/020206 A1（株式会社豊田中央研究所）2009.02.12, [0012]-[0014],[0028]-[0029],図２，３，６ & EP 2175116 A1	1-11
Y	JP 2013-185200 A（マツダ株式会社）2013.09.19, 【００４７】－【００５３】, 図５（ファミリーなし）	1-11
Y	WO 2013/129430 A1（日本碍子株式会社）2013.09.06, [0049], 図１（ファミリーなし）	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．１１．２０１４	２５．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｇ　９１４１
稲村　正義
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３５５

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
P,X	JP 2013-209920 A（株式会社豊田中央研究所）2013.10.10, [0046]-[0049], 図１０ & US 2013/0255651 A1	1-11
A	JP 7-246365 A（トヨタ自動車株式会社）1995.09.26, 【０００２】－【００１０】（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2013/125704 A1（日本碍子株式会社）2013.08.29, [0029],[0078]-[0083], 図１（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2009-243352 A（株式会社豊田中央研究所）2009.10.22, 【００２４】－【００２８】, 図２，３，６（ファミリーなし）	1-11