

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6813718号

(P6813718)

(45) 発行日 令和3年1月13日 (2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日 (2020.12.21)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 28/04 (2006.01)

C 2 3 C 28/04

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 3 C 26/00

C

B 3 2 B 5/18 (2006.01)

B 3 2 B 5/18

B 3 2 B 15/04 (2006.01)

B 3 2 B 15/04

Z

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00

A

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2020-536833 (P2020-536833)

(86) (22) 出願日 令和2年1月9日 (2020.1.9)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2020/000541

(87) 国際公開番号 W02020/145366

(87) 国際公開日 令和2年7月16日 (2020.7.16)

審査請求日 令和2年7月28日 (2020.7.28)

(31) 優先権主張番号 PCT/JP2019/000585

(32) 優先日 平成31年1月10日 (2019.1.10)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-182462 (P2019-182462)

(32) 優先日 令和1年10月2日 (2019.10.2)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(74) 代理人 110000110

特許業務法人快友国際特許事務所

(72) 発明者 藤▲崎▼ 恵実

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

(72) 発明者 富田 崇弘

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

(72) 発明者 尾下 裕亮

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

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属の表面に無機多孔質層が設けられている複合部材であって、

無機多孔質層は、

アルミナ繊維を含み、

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いる、複合部材。

【請求項 2】

前記金属の熱伝導率が、無機多孔質層の熱伝導率の100倍以上である請求項1に記載の複合部材。

【請求項 3】

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2に記載の複合部材。

【請求項 4】

前記金属の熱伝導率が、10 W / m K 以上 400 W / m K 以下である請求項2または3に記載の複合部材。

【請求項 5】

無機多孔質層の熱膨張係数を 1 とし、前記金属の熱膨張係数を 2 としたときに、下記式 (1) を満足する請求項1から4のいずれか一項に記載の複合部材。

0.5 < 1 / 2 < 1.2 (1)

【請求項 6】

無機多孔質層に、板状セラミックス粒子が含まれている請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項 7】

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 6 のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項 8】

無機多孔質層の厚みが 1 mm 以上である請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項 9】

前記金属が板状である請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の複合部材。

10

【請求項 10】

前記金属が管状である請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項 11】

前記金属が線状である請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項 12】

無機多孔質層の前記金属が設けられている面とは反対側の面に、被覆層が設けられている請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の複合部材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本明細書は、複合部材に関する技術を開示する。

【背景技術】**【0002】**

金属の表面に無機質の保護層を設け、金属と無機材料の複合部材を構成することがある。例えば、特開 2018-33245 号公報（以下、特許文献 1 と称する）は、主に自動車のエンジン部品（金属）に耐熱性を付与するため、金属表面に無機保護層を被覆している。特許文献 1 では、金属と無機保護層の熱膨張率の相違に伴って無機保護層が金属から剥離することを防止するため、金属表面に非晶性無機材層（具体的には、硼珪酸ガラス）を形成し、非晶性無機材層の表面に非氧化物系セラミックス（具体的には、炭化ケイ素）を形成している。すなわち、特許文献 1 では、金属と、保護層としての機能を発揮する機能層（炭化ケイ素）との間に、両者の熱膨張率差を緩和するための緩和層（硼珪酸ガラス）を設けている。特許文献 1 は、非晶質の緩和層を設けることにより、金属と機能層の密着性を向上させている。

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

上記したように、特許文献 1 は、金属と機能層の間に非晶質の緩和層を設ける。そのため、機能層を形成する際、緩和層の軟化点を超えない温度で機能層を形成することが必要である。換言すると、機能層として利用可能な材料が、緩和層の軟化点を超えない条件で成膜可能な材料に制限される。そのため、特許文献 1 の複合部材は、使用し得る材料（緩和層、機能層）の自由度が低い。また、特許文献 1 の複合部材は、非晶質の緩和層を用いているので、耐熱性の向上も限定的である。そのため、複合材料の分野においては、継続的な改善が必要とされている。本明細書は、従来にない新規な複合部材を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本明細書で開示する複合材料は、金属の表面に無機多孔質層が設けられていてよい。また、無機多孔質層は、セラミックス繊維を含んでいてよい。さらに、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て

50

よい。上記したように、この複合材料では、無機多孔質層がセラミックス繊維を含んでいる。そのため、無機多孔質層自体が、金属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、金属と無機多孔質層の間に緩和層（非晶質層等）を設けることなく、金属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。

【0005】

また、上記複合部材は、金属の表面に無機の「多孔質層」が設けられている。典型的に、多孔質体は、多孔質体を介した内外の環境を「断つ」能力が高い。そのため、上記複合部材は、外部環境が金属に影響を及ぼすことを抑制し、あるいは、外部環境に金属の影響が及ぶことを抑制し、高い断熱性、高い遮音性（吸音性）等を実現することができる。また、上記複合部材は、無機多孔質層によって、吸着性、吸湿性等、外部環境の物質（異物、水分等）が金属に接することを抑制することもできる。あるいは、上記複合部材は、無機多孔質層を利用して、触媒等を金属表面に担持させることもできる。なお、本明細書でいう「多孔質」とは、無機多孔質層の気孔率（空隙率）が45体積%以上であることを意味する。

10

【0006】

上記複合部材は、無機多孔質層にセラミックス繊維が含まれているので、無機多孔質層自体の強度（機械的強度）が低下することが抑制されている。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、複合部材の外部環境が高温になっても形状を維持することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】第1実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図2】第1実施例の複合部材の部分拡大図を示す。

【図3】第1実施例の複合材料の断面図を示す。

【図4】第1実施例の複合材料の変形例（断面図）を示す。

【図5】第1実施例の複合材料の変形例（断面図）を示す。

【図6】第1実施例の複合材料の変形例（断面図）を示す。

【図7】第2実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

30

【図8】第3実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図9】第4実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図10】第5実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図11】第6実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図12】第7実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図13】第8実施例の複合部材の一例（斜視図）を示す。

【図14】複合部材の使用例（断面図）を示す。

【図15】実験例の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

40

複合部材では、無機多孔質層の熱膨張係数を 1 とし、金属の熱膨張係数を 2 としたときに、下記式（1）を満足してよい。無機多孔質層が金属から剥離する現象を、より確実に防止することができる。

$$\text{式 1: } 0.5 < 1 / 2 < 1.2$$

【0009】

複合部材では、無機多孔質層に板状セラミックス粒子が含まれていてよい。板状セラミックス粒子を用いることにより、セラミックス繊維の一部を板状セラミックス粒子に置換することができる。典型的に、板状セラミックス粒子の長さ（長手方向サイズ）は、セラミックス繊維の長さより短い。そのため、板状セラミックス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

50

結果、無機多孔質層の断熱性能がさらに向上する。なお、「板状セラミックス粒子」とは、アスペクト比5以上で、長手方向サイズが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のセラミックス粒子を意味する。

【0010】

複合部材では、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てよい。無機多孔質層を成形（焼成）する際、セラミックス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。上記した機能（断熱性、遮音性、吸着性、吸湿性等）を十分に発揮することができる。なお、上記複合部材は、無機多孔質層がセラミックス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ス繊維を含むので、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ス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ス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。

10

【0011】

以下、本明細書で開示される複合部材の実施形態を説明する。本明細書で開示する複合部材は、金属の表面に無機多孔質層が設けられている。また、無機多孔質層は、セラミックス繊維を含んでいる。また、無機多孔質層は、 $15\text{ 質量}\%$ 以上 $55\text{ 質量}\%$ 以下のアルミナ（ Al_2O_3 ）成分と、 $45\text{ 質量}\%$ 以上 $85\text{ 質量}\%$ 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、 $25\text{ 質量}\%$ 以上であってよく、 $30\text{ 質量}\%$ 以上であってよく、 $40\text{ 質量}\%$ 以上であってよい。本明細書で開示する複合部材は、例えば、高温環境下において好適に用いることができる。一例として、複合部材は、エキゾーストマニホールド、エキゾーストパイプといった自動車の排気系を構成する部材として好適に用いることができる。また、本明細書で開示する複合部材は、例えば、熱源で生じた熱を熱源から離れた位置に存在する部品（例えば放熱板）に伝達する熱伝導部材として好適に用いることができる。あるいは、複数の機器の間に複合部材を配置し、一方の機器から生じる熱が他方の機器に加わることを防止する仕切り板として好適に用いることもできる。

20

【0012】

無機多孔質層は、金属表面を被覆し、金属を外部環境から保護してよい。なお、「外部環境」とは、無機多孔質層を介して金属の反対側の空間のことを意味する。すなわち、複合材料が上記したような自動車の排気系を構成する部材の場合、「外部環境」は、エキゾーストマニホールド、エキゾーストパイプ等の内部空間に相当する。あるいは、無機多孔質層は、金属表面を被覆し、複合部材の外部環境に存在する部品を、金属の熱から保護（断熱）してよい。また、無機多孔質層は、間隔をあけて対向する2個の金属（例えば金属板）の双方の表面を被覆していてもよい。換言すると、1個の無機多孔質層の両面に、金属板（第1金属板、第2金属板）が接合されていてもよい。第1金属板側に配置されている第1機器から生じる熱が第2金属板側に配置されている第2機器に加わることを防止することができるとともに、第1金属板によって、第1機器が生じた熱を放熱することができる。

30

40

【0013】

上記したように、複合部材は、無機多孔質層によって、金属と外部環境が互いに熱の影響を及ぼし合うことを抑制する。また、無機多孔質層によって、複数の機器が配置される空間を分離し、分離された空間同士が熱の影響を及ぼし合うことを抑制する。そのため、金属と無機多孔質層は、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 倍以上であってよい。

50

【0014】

金属の熱伝導率は、 10 W/mK 以上 400 W/mK 以下であってよい。なお、金属の熱伝導率は、 25 W/mK 以上であってよく、 50 W/mK 以上であってよく、 100 W/mK 以上であってよく、 150 W/mK 以上であってよく、 200 W/mK 以上であってよく、 250 W/mK 以上であってよく、 300 W/mK 以上であってよく、 380 W/mK 以上であってよい。また、金属の熱伝導率は、 350 W/mK 以下であってよく、 300 W/mK 以下であってよく、 250 W/mK 以下であってよく、 200 W/mK 以下であってよく、 150 W/mK 以下であってよい。

【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 以上であってよい。また、無機多孔質層の熱伝導率は、 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 以下であってよい。

【0016】

金属の形状は、特に限定されないが、管状（筒状）、線状（ワイヤー状）、板状（シート状）であってよい。管状金属の場合、無機多孔質層は、管状金属の内周面、及び／又は、外周面を被覆してよい。線状の金属は、典型的に中実構造である。そのため、線状金属の場合、無機多孔質層は、線状金属の外周面を被覆してよい。板状金属の場合、無機多孔質層は、板状金属の露出面全体を被覆していてもよいし、厚み方向端部の面（表面、及び／又は、裏面）を被覆していてもよいし、幅方向端部の面（側面）を被覆していてもよいし、長さ方向端部の面を被覆していてもよい。また、板状金属の場合、無機多孔質層は、第1の板状金属（第1金属板）の表面と第2の板状金属（第2金属板）の裏面の双方を被覆してよい。

【0017】

無機多孔質層は、金属表面の全面を被覆していてもよいし、金属表面の一部を被覆していてもよい。例えば、無機多孔質層が管状金属、線状金属を被覆している場合、無機多孔質層は、金属の端部（一端または両端）を除く部分を被覆してよい。また、無機多孔質層が管状金属の内周面及び外周面を被覆している場合、内周面は一端から他端まで無機多孔質層が被覆され（すなわち、全面被覆）、外周面は端部を除く部分が被覆されている等、内周面と外周面において無機多孔質層で被覆されている範囲が異なってもよい。また、無機多孔質層が板状金属を被覆している場合（例えば、厚み方向端部の面：表裏面）、無機多孔質層は、表裏面の一部（例えば、長手方向の一端または両端部）を除く部分を被覆してよい。あるいは、無機多孔質層は、裏面については全体を被覆し、表面については例えば両端部を除く部分を被覆している等、表裏面で被覆する範囲が異なってもよい。

【0018】

また、無機多孔質層は、厚み方向（金属表面と接する面から外部環境に露出する面に至る範囲）において、均一の材料で構成されてよい。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、複合部材の製造（金属表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。無機多孔質層の構造（単層、多層、傾斜構造）については、複合部材の使用目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 1 9 】

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、遮音性、吸着性、吸湿性等、多孔質であることの機能を十分に発揮し得る。また、気孔率が45体積%以上であれば、無機多孔質層内の空隙を利用して、触媒を十分に担持させることもできる。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よい。

10

【 0 0 2 0 】

無機多孔質層の厚みは、使用目的（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、遮音性、吸着性、吸湿性等、多孔質であることの機能を十分に発揮し得る。なお、セラミックス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、セラミックス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）に見合う特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、100mm以下であってよく、5mm以下であってよい。

20

【 0 0 2 1 】

無機多孔質層は、セラミックス粒子（粒状粒子）、板状セラミックス粒子、セラミックス繊維のうちの1以上の材料により構成されている。なお、セラミックス粒子、板状セラミックス粒子及びセラミックス繊維は、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、セラミックス粒子、板状セラミックス粒子、セラミックス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ス繊維を含んでいる。

30

【 0 0 2 2 】

セラミックス粒子は、板状セラミックス粒子、セラミックス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。セラミックス粒子は、0.1μm以上10μm以下の粒状粒子であってよい。なお、セラミックス粒子は、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、セラミックス粒子は、0.1μm以上10μm以下（焼成前の平均粒径）の粒状粒子であってよい。なお、セラミックス粒子は、0.5μm以上であってよく、5μm以下であってよい。セラミックス粒子の材料として、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（ $Al_6O_{13}Si_2$ ）、コーゼライト（ $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ）、イットリア（ Y_2O_3 ）、ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）フォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）、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、高い耐蝕性を有する。そのため、セラミックス粒子の材料として上記金属酸化物を用いることにより、無機多孔質層を、例えば自動車の排気系を部品（エキゾーストマニホールド等）の保護層として好適に適用することができ

40

50

【 0 0 2 3 】

【 0 0 2 4 】

10

【 0 0 2 5 】

20

【 0 0 2 6 】

30

【 0 0 2 7 】

40

50

よく、40質量%以上であってよい。また、セラミックス繊維の含有量は、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%以下であってよい。

【0028】

骨材としてセラミックス繊維と板状セラミックス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ス粒子の割合（重量比）は、70%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%以上がセラミックス繊維であってよい。骨材全体に占める板状セラミックス粒子の割合（重量比）は、67%以下であってよく、64%以下であってよく、63%以下であってよく、60%以下であってよく、50%以下であってよい。なお、板状セラミックス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ス粒子の割合は、40%以上であってよく、50%以上であってよく、60%以上であってよく、62%以上であってよく、63%以上であってよく、65%以上であってよい。具体的には、無機多孔質層内の板状セラミックス粒子の含有量は、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、板状セラミックス粒子の含有量は、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%以下であってよい。

10

【0029】

なお、特に高温環境で用いられる複合部材においては、無機多孔質層に含まれる SiO_2 が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。

20

【0030】

無機多孔質層を形成する際、セラミックス粒子、板状セラミックス粒子、セラミックス繊維の他に、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。

30

【0031】

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けばよい。

40

【0032】

無機多孔質層の組成及び原料は、保護する金属の種類に応じて調整する。本明細書で開示する複合部材では、特に限定されないが、金属として、SUS430、SUS429、SUS444等のステンレス鋼、鉄、銅、ハステロイ、インコネル、コバルト、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1とし、金属の熱膨張係数を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、金属がSUS430の場合、熱膨張係数1が $6 \times 10^{-6} / \text{K} < 1 < 14 \times 10^{-6} / \text{K}$ となるように、より好ましくは、熱膨張係数1が $6 \times 10^{-6} / \text{K} < 1 < 11 \times 10^{-6} / \text{K}$ 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、金属が銅の場合、熱膨張

50

係数 1 が $8.5 \times 10^{-6} / K < 1 < 20 \times 10^{-6} / K$ となるように、より好ましくは、熱膨張係数 1 が $8.5 \times 10^{-6} / K < 1 < 18 \times 10^{-6} / K$ 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、「 $1/2$ 」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 以上であってよく、 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 以下であってよく、 $1:0.5 < 1/2 < 1.2$

【0033】

本明細書で開示する複合部材では、金属表面（管状金属の場合、管内）に上記原料を塗布し、乾燥、焼成を経て金属表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、スプレーコート、スリットダイコート、溶射、エアロゾルデポジション（AD）法、印刷、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す、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。

【0034】

また、本明細書で開示する複合部材では、無機多孔質層の金属が設けられている面とは反対側の面に、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（金属が設けられている面と反対側の面）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。

【0035】

被覆層の材料は、多孔質または緻密質なセラミックスであってよい。被覆層で用いられる多孔質セラミックスの一例として、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、 $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$ 、 $ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3$ 、 $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3$ 、 $HfO_2 - Y_2O_3$ 、 $CeO_2 - Y_2O_3$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 $Sm_2Zr_2O_7$ 、 $LaMnAl_{11}O_{19}$ 、 YTa_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スの一例として、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ス繊維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ス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スを用いると、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、無機多孔質層内で高温ガスが滞留することを抑制することができる。その結果、高温ガスの熱が金属に伝熱することを抑制する効果が期待できる。また、被覆層として緻密質なセラミックスを用いることにより、金属と外部環境を電氣的に絶縁する効果が向上する。

【0036】

被覆層の材料は、多孔質または緻密質なガラスであってよい。被覆層として多孔質または緻密質ガラスを用いることによっても、無機多孔質層が補強され、無機多孔質層が金属の表面から剥がれることを抑制することができる。また、被覆層の材料は、金属（無機多孔質層によって保護される金属とは別部品）であってよい。無機多孔質層の表面に金属層を設けることにより、外部からの輻射熱を反射することができ、金属（無機多孔質層によって保護される金属）に熱が加わることをさらに抑制することができる。

【実施例】

【0037】

10

20

30

40

50

(第1実施例)

図1から図3を参照し、複合部材10について説明する。複合部材10は、SUS430製の管状の金属(金属管)2の内面に多孔質保護層4を備えている。多孔質保護層4は、無機多孔質層の一例である。多孔質保護層4は、金属2の内面に接合している(図1及び図2を参照)。複合部材10は、金属2の外面をマスキングした状態で、金属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 μm)と、板状アルミナ粒子(平均粒子径6 μm)と、チタニア粒子(平均粒子径0.25 μm)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 μm)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2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ となるように調整した。

10

【0038】

金属2を上記原料スラリーに浸漬して金属2の内面に原料を塗布した後、金属2を乾燥機に投入し、200(大気雰囲気)で1時間乾燥させた。これにより、金属2の内面におよそ300 μm の多孔質保護層が形成された。その後、金属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2の内面に1.2 mm の多孔質保護層を形成した。その後、金属2を電気炉内に配置し、800(大気雰囲気)で3時間焼成し、複合部材10を作成した。多孔質保護層4は、金属2の内面全体に形成された(図3を参照)。得られた複合部材10は、多孔質保護層4の気孔率が61体積%であり、熱膨張係数が $7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であった。なお、図示は省略するが、複合部材10では、チタニア粒子が、金属2の表面(内面)と骨材(アルミナ繊維及び板状アルミナ粒子)の間に介在し、金属2の表面と骨材を接合していることが確認された。

20

【0039】

図4から図6を参照し、複合部材10の変形例(複合部材10a、10b、10c)について説明する。なお、図4から図6は、複合部材10の図3(断面図)に相当する部分を示している。

【0040】

図4に示すように、複合部材10aでは、多孔質保護層4が、金属2の内面及び外面に接合している。複合部材10aは、金属2にマスキングを施すことなく、複合部材10と実質的に同じ工程を経て製造した。多孔質保護層4は、金属2の内面及び外面の全体に形成された。

30

【0041】

図5に示すように、複合部材10bでは、多孔質保護層4が、金属2の外面に接合している。複合部材10bは、金属2の内面をマスキングした状態で、複合部材10と実質的に同じ工程を経て製造した。多孔質保護層4は、金属2の外面の全体に形成された。

【0042】

図6に示すように、複合部材10cは、金属2が線状(ライン状)であり、中心に孔が形成されていない(図1~図5を比較参照)。すなわち、複合部材10cでは、金属2が中実である。複合部材10cでは、多孔質保護層4が、金属2の外面に接合している。複合部材10cは、金属2にマスキングを施すことなく、複合部材10と実質的に同じ工程を経て製造した。多孔質保護層4は、金属2の内面及び外面の全体に形成された。

40

【0043】

(第2~第8実施例)

以下、第2~第8実施例の複合部材(複合部材210~810)について説明する。複合部材210~810は、複合部材10(及び10a~10c)と比較して、金属の形状、多孔質保護層の形成位置または範囲、被覆層の有無が異なる。複合部材210~810は、マスキングを施す位置、多孔質保護層の形成条件、及び、多孔質保護層を形成した後の焼成条件等を目的に合わせて調整したが、実質的に複合部材10と同じ工程を経て製造した。以下の説明においては、複合部材10(及び10a~10c)と共通する特徴については説明を省略することがある。

【0044】

50

図 7 に示す複合部材 2 1 0 (第 2 実施例)は、平板状の金属 2 の表面 (厚み方向端面のうちの一方の面) に多孔質保護層 4 が接合している。図 8 に示す複合部材 3 1 0 (第 3 実施例)は、平板状の金属 2 の両面 (厚み方向端面の双方の面) に多孔質保護層 4 が接合している。複合部材 2 1 0, 3 1 0 は、後述する熱伝導部材の材料として好適に用いることができる。

【0045】

図 9 に示す複合部材 4 1 0 (第 4 実施例)は、多孔質保護層 4 の両面 (表裏面) に、金属板 (第 1 金属板 2 X, 第 2 金属板 2 Y) が接合している。換言すると、間隔をあけて対向する 2 個の金属板 (第 1 金属板 2 X, 第 2 金属板 2 Y) に、1 個の多孔質保護層 4 が接続されている。複合部材 4 1 0 は、2 個の機器の間に配置する仕切板として好適に用いることができる。第 1 金属板 2 X 及び第 2 金属板 2 Y は、各機器から生じる熱を放熱することができる。また、多孔質保護層 4 は、一方の機器 (例えば第 1 金属板 2 X 側に配置されている機器) の熱が他方の機器 (第 2 金属板 2 Y 側に配置されている機器) に加わることを抑制することができる。

【0046】

図 10 に示す複合部材 5 1 0 (第 5 実施例)は、複合部材 1 0 c の変形例である (図 6 を参照)。複合部材 5 1 0 は、線状の金属 2 の長手方向の端部 (両端部) 2 a が露出している。すなわち、複合部材 5 1 0 は、金属 2 の端部 2 a を除く中間部分に多孔質保護層 4 が接合されている。複合部材 5 1 0 は、一方の端部 2 a の熱を他方の端部 2 a に伝達する熱伝導部材として好適に用いることができる。また、複合部材 5 1 0 は、中間部分に多孔質保護層 4 が設けられているので、中間部分の周囲に存在する部品に熱が加わることを抑制することができる。なお、複合部材 5 1 0 の特徴 (金属の長手方向端部を除く中間部分に多孔質保護層が接合されている) は、複合部材 1 0, 1 0 a 及び 1 0 b に適用することもできる。

【0047】

図 11 に示す複合部材 6 1 0 (第 6 実施例)は、複合部材 3 1 0 の変形例である (図 8 を参照)。複合部材 6 1 0 では、多孔質保護層 4 は、平板状の金属 2 の一方の面 (裏面) の全面に接合されており、他方の面 (表面) では金属 2 の長手方向の端部 (両端部) 2 a を除く中間部分に接合されている。複合部材 6 1 0 は、複合部材 5 1 0 と同様に、一方の端部 2 a の熱を他方の端部 2 a に伝達する熱伝導部材として好適に用いることができる。なお、多孔質保護層 4 は、金属 2 の両面において金属 2 の端部 2 a を除く中間部分に接合されていてもよい。また、複合部材 6 1 0 の特徴 (金属の長手方向端部を除く中間部分に多孔質保護層が接合されている) は、複合部材 2 1 0 に適用することもできる。

【0048】

図 12 に示す複合部材 7 1 0 (第 7 実施例)は、複合部材 2 1 0 の変形例である (図 7 を参照)。複合部材 7 1 0 では、多孔質保護層 4 の表面 (金属 2 が設けられている面とは反対側の面) に、被覆層 6 が設けられている。被覆層 6 は、金属 2 の表面に多孔質保護層 4 を形成した後、スプレーを用いて多孔質保護層 4 の表面に原料スラリーを塗布し、乾燥、焼成を経て成形した。被覆層 6 を成形するために用いた原料スラリーは、板状アルミナ粒子 (平均粒子径 $6\ \mu\text{m}$) と、チタニア粒子 (平均粒子径 $0.25\ \mu\text{m}$) 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 $8\ \mu\text{m}$) と、エタノールを混合し、作成した。すなわち、被覆層 6 を成形するために用いた原料スラリーは、多孔質保護層 4 を形成するために用いた原料スラリーからアルミナ繊維を除去したものである。被覆層 6 は、多孔質保護層 4 と比較して緻密な構造を有しているので、多孔質保護層 4 の補強材として機能する。なお、被覆層 6 の材料は、目的に応じて、例えば上述した材料に適宜変更することができる。

【0049】

図 13 に示す複合部材 8 1 0 (第 8 実施例)は、複合部材 7 1 0 の変形例である (図 12 を参照)。複合部材 8 1 0 では、被覆層 6 が、複合部材 8 1 0 の長手方向において、多孔質保護層 4 の表面に間欠的に (部分的に) 設けられている。例えば、被覆層 6 と多孔質

保護層 4 の熱膨張係数差が大きい場合、被覆層 6 を多孔質保護層 4 の表面に間欠的に設けることにより、被覆層 6 が多孔質保護層 4 から剥離することを抑制することができる。なお、複合部材 7 1 0 , 8 1 0 の特徴 (多孔質保護層の表面に被覆層を設ける) は、複合部材 1 0 , 1 0 a ~ 1 0 c , 2 1 0 , 3 1 0 , 5 1 0 及び 6 1 0 に適用することもできる。

【 0 0 5 0 】

(熱伝導部材)

図 1 4 を参照し、上述した複合部材の使用例 (熱伝導部材 9 1 0) について説明する。なお、熱伝導部材 9 1 0 は、複合部材 6 1 0 (図 1 1 を参照) を用いているが、複合部材 6 1 0 に代えて、上述した他の複合部材を用いることもできる。熱伝導部材 9 1 0 では、多孔質保護層 4 は、金属 2 の裏面の全面に接合されているとともに、金属 2 の表面の中間部分 (長手方向の端部 2 a を除く部分) に接合されている。すなわち、金属 2 の表面については、端部 2 に多孔質保護層 4 が接合されていない。端部 2 a には発熱部 2 0 及び放熱部 2 2 が接合されている。発熱部 2 0 で受熱した熱は、金属 2 を移動し、放熱部 2 2 (放熱板) で放熱される。熱伝導部材 9 1 0 は、表面 (中間部分) 及び裏面に多孔質保護層 4 が接合されているので、発熱部 2 0 と放熱部 2 2 の間において金属 2 からの放熱が抑制される。そのため、熱伝導部材 9 1 0 の表面近傍の空間 3 0 、及び、熱伝導部材 9 1 0 の裏面近傍の空間 3 2 に設けられている機器に熱が加わることを抑制することができる。

【 0 0 5 1 】

(実験例)

上記したように、多孔質保護層は、アルミナ繊維、板状アルミナ粒子、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、アルミナ成分及びチタニア成分の量が多孔質保護層の特性に与える影響を確認するため、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を変化させ、焼成後の多孔質保護層の状態を確認した。

【 0 0 5 2 】

具体的には、アルミナ繊維、板状アルミナ粒子、チタニア粒子及びジルコニア粒子の配合量を図 1 5 に示すように変化させ、アルミナ繊維、板状アルミナ粒子、チタニア粒子及びジルコニア粒子の合計が 1 0 0 質量 % になるように配合し、さらに、外掛けでアルミナゾル 1 0 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 4 0 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、試料 5 は板状アルミナ粒子を用いておらず、試料 1 ~ 7 , 1 1 及び 1 3 はジルコニア粒子を用いていない。その後、試料 1 ~ 8 , 1 1 及び 1 2 については S U S 4 3 0 板に原料スラリーを塗布し、試料 9 及び 1 0 については銅板に原料スラリーを塗布し、大気雰囲気 2 0 0 で 1 時間乾燥させた後、大気雰囲気 8 0 0 で 3 時間焼成した。なお、金属板 (S U S 4 3 0 板及び銅板) 上に約 1 . 2 m m の多孔質保護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 (金属板の浸漬回数) を調整した。

【 0 0 5 3 】

なお、本実験例は、アルミナ成分 (アルミナ繊維、板状アルミナ粒子) 及びチタニア成分の量が多孔質保護層の外観に及ぼす影響 (クラック、剥離等の有無) 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。

【 0 0 5 4 】

焼成後の試料について、外観の評価を行った。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 1 5 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。

【 0 0 5 5 】

また、作成した試料 1 ~ 1 2 について、多孔質保護層におけるアルミナ成分とチタニア成分の割合 (質量 %) の測定と、多孔質保護層の気孔率 (体積 %) の測定、多孔質保護層及び金属板の熱膨張係数の測定も行った。アルミナ及びチタニア成分は、 I C P 発光分析

装置（（株）日立ハイテクサイエンス製、PS3520UV-DD）を用いてアルミニウム及びチタン量を測定し、酸化物換算（ Al_2O_3 、 TiO_2 ）した結果を示している。

【0056】

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

【0057】

熱膨張係数は、上記した原料スラリーを3mm×4mm×20mmのバルク体に成形した後、バルク体を800℃で焼成して測定用試料を作製した。その後、測定用試料を、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。なお、熱膨張係数の測定は、多孔質保護層と金属板を別個に測定した。

【0058】

また、試料1～4の多孔質保護層、及び、試料1～12の金属板について、熱伝導率の測定を行った。熱伝導率も、多孔質保護層と金属板を別個に測定した。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、10mm×厚み1mm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、多孔質保護層の嵩密度（単位： cm^3/g ）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10mm×厚み1mm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5mm×厚み1mmのバルク体に成形した後、それぞれのバルク体を800℃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15に示す。

式3：多孔質保護層の嵩密度 = 見掛け密度 × (1 - 気孔率 [%] / 100)

【0059】

図15に示すように、試料1～10は、焼成後の多孔質保護層にクラック及び剥離が確認されなかった。一方、試料11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12は、クラックと剥離の両方が確認された。この結果は、多孔質保護層内のアルミナ成分（アルミナ繊維及び板状アルミナ粒子）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-多孔質保護層間に力が作用し、多孔質保護層の特性が低下することを示している。具体的には、試料11は、アルミナ成分の割合が15質量%未満であるため、セラミックス（粒子、繊維）間の結合力が低下し、多孔質保護層にクラックが発生したと推察される。また、試料12は、チタニア成分の割合が45質量%未満であるため、セラミックス間の結合力が低下し、多孔質保護層にクラックが発生したと推察される。さらに試料12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（1/2）が小さいので（0.5未満）、金属と多孔質保護層間の熱膨張差に基づいて多孔質保護層が金属から剥離したと推察される。以上より、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多孔質保護層は、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。

【0060】

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な変形、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

10

20

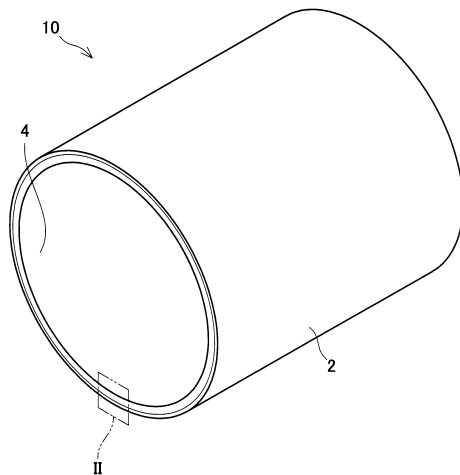
30

40

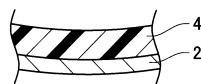
50

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。

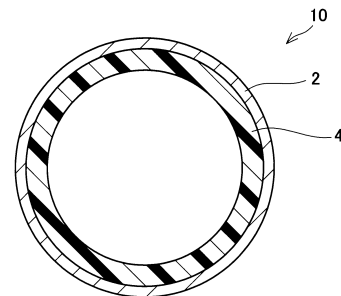
【図 1】



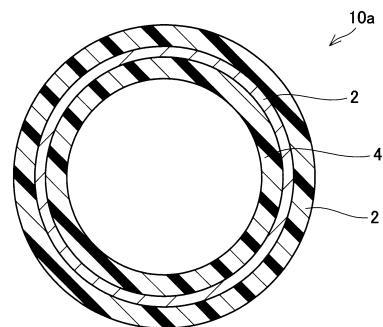
【図 2】



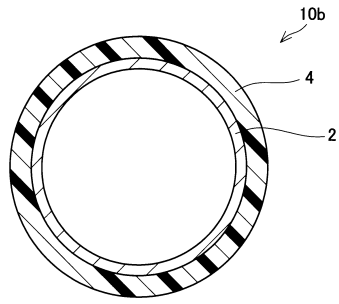
【図 3】



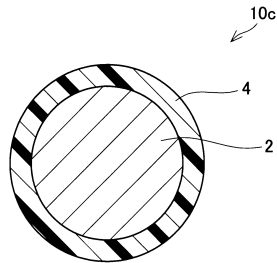
【図 4】



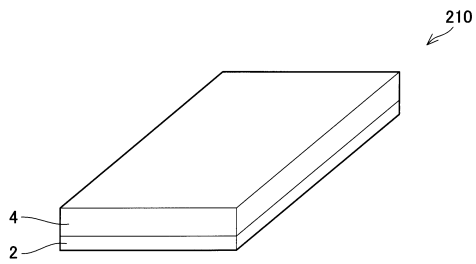
【図 5】



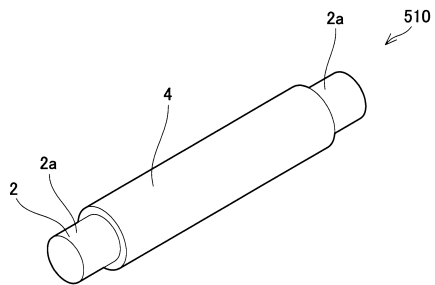
【図 6】



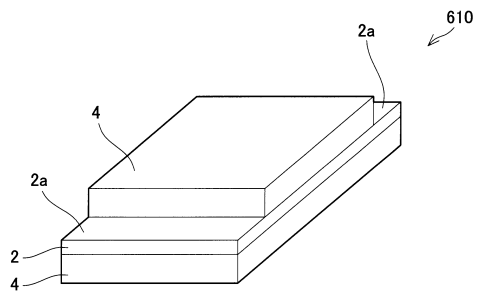
【図 7】



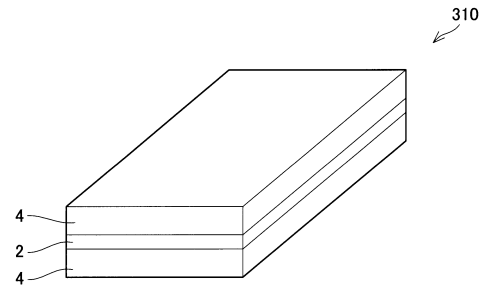
【図 10】



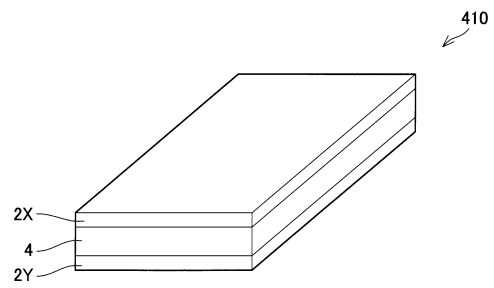
【図 11】



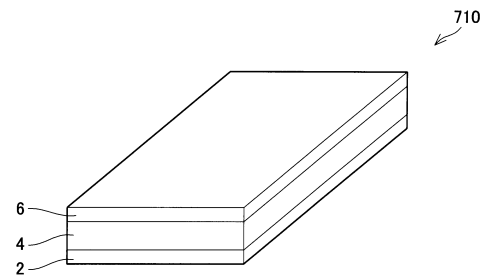
【図 8】



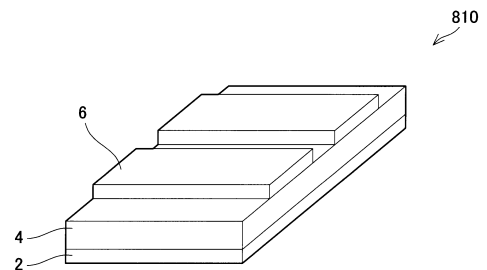
【図 9】



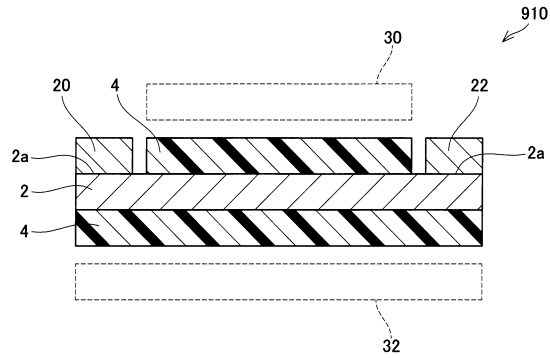
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【図 15】

	配合量				成分測定値		気孔率		熱伝導率		熱膨張係数		外観
	Al ₂ O ₃ 繊維 質量%	板状Al ₂ O ₃ 質量%	TO ₂ 粒子 質量%	ZrO ₂ 粒子 質量%	Al ₂ O ₃ 成分 質量%	TO ₂ 成分 質量%	体積%	多孔隙層 W/mK	金属板 W/mK	多孔隙層α1 × 10 ⁻⁶ /K	金属板α2 × 10 ⁻⁶ /K	α1/α2	
試料 1	20	35	45	0	55	45	66	0.2	26	5.7	10.4	0.55	○
試料 2	20	33	47	0	52	48	63	0.2	26	6.2	10.4	0.60	○
試料 3	20	30	50	0	49	51	61	0.2	26	7.1	10.4	0.68	○
試料 4	30	20	50	0	51	48	62	0.2	26	7.0	10.4	0.67	○
試料 5	50	0	50	0	50	49	61		26	6.9	10.4	0.66	○
試料 6	10	20	70	0	28	72	61		26	8.0	10.4	0.77	○
試料 7	10	10	80	0	19	80	59		26	8.4	10.4	0.81	○
試料 8	5	10	45	40	16	46	56		26	10.5	10.4	1.01	○
試料 9	5	10	45	40	16	46	56		400	10.5	16.7	0.63	○
試料 10	5	10	85	0	16	84	57		400	8.5	16.7	0.51	○
試料 11	5	5	45	45	11	46	53		26	10.7	10.4	1.03	△
試料 12	20	40	40	0	59	41	65		26	4.9	10.4	0.47	×

フロントページの続き

審査官 萩原 周治

- (56)参考文献 特開2010-188299(JP, A)
国際公開第2013/081150(WO, A1)
特開平09-041116(JP, A)
特開平08-319582(JP, A)
特表2009-536982(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 24/00-30/00
B32B 1/00-43/00