(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 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133002 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 11/18 (2006.01) *F02F 3/10* (2006.01)
F01L 3/04 (2006.01) *F16J 1/01* (2006.01)
F02F 1/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078581

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 28 日(28.10.2014)

(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 2014-041576 2014 年 3 月 4 日(04.03.2014) 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: 苅谷 悟 (KARIYA Satoru); 〒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). 中村 友好 (NAKAMURA Tomoyoshi); 〒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).

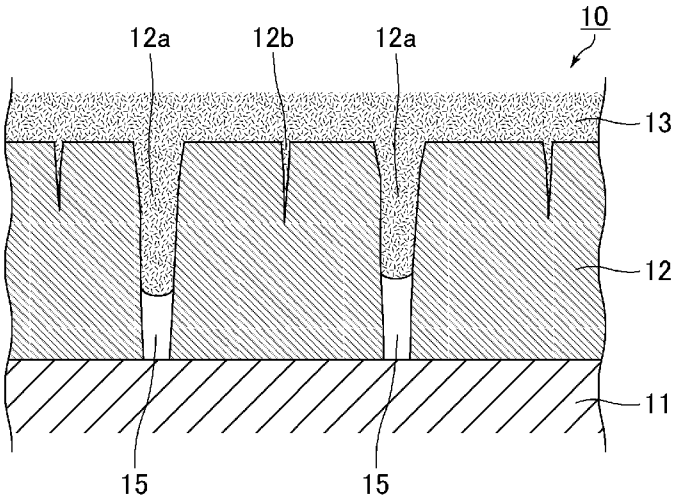
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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**: DOUBLE-LAYER-COATED ALUMINUM BASE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 複層コートアルミニウム基材



(57) **Abstract**: Provided is a double-layer-coated aluminum base material which is suitable for use as members such as engine members that are required to have heat-insulating performance and which has sufficient heat-insulating performance, and in which the coating has excellent adhesion of the base constituted of aluminum or an aluminum alloy. The double-layer-coated aluminum base material is obtained by successively forming an alumite layer and a ceramic layer on a base constituted of aluminum or an aluminum alloy, and is characterized in that the alumite layer has, formed therein, a plurality of cracks extending to the base surface and that the ceramic layer has penetrated into the cracks to a position in the range of 50% or greater but less than 100% of the depth of the cracks.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/133002 A1

断熱性能が要求されるエンジン部材等の部材として好適に使用することができ、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材との密着性に優れるとともに、充分な断熱性能を有する複層コートアルミニウム基材を提供すること。　アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材上にアルマイト層及びセラミック層が順次形成された複層コートアルミニウム基材であって、前記アルマイト層には、前記基材表面に到達する複数のクラックが形成されており、前記クラックの内部のクラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、前記セラミック層が侵入していることを特徴とする複層コートアルミニウム基材。

明　細　書

発明の名称 ： 複層コートアルミニウム基材

技術分野

[0001] 本発明は、複層コートアルミニウム基材に関する。

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、エンジンやその周辺部材の軽量化等を図るために用いられているアルミニウム製部材の断熱化を図る試みも行われている。

[0004] アルミニウム製部材の断熱化を図る方法として、アルミニウム部材の表面に断熱性の膜を形成する試みが行われているが、現在のところ、断熱性に優れるとともに、基材との密着性に優れ、耐久性にも優れた膜を形成する方法は見つかっていない。

アルミニウム基材上に薄膜を形成する方法としては、例えば、特許文献１が挙げられる。この特許文献１には、アルミニウム合金基材の表面にアルマイト層を形成し、その表面に無機質抵抗性薄膜を形成し、電気皮膜とすることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭６３－５８７０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に開示された電気皮膜の厚さは実施例等に記載されているように１μｍから数μｍ程度で、誘電層、抵抗層、絶縁層等の用

途に用いられるものであり、断熱性を要求される用途に用いられるものではない。

[0007] また、この電気皮膜を形成する際には、３００℃以下の温度に維持することが必要とされていた。その理由は、温度を上げ過ぎると、陽極酸化アルミニウム被膜にクラックが発生し、このクラックを含む陽極酸化膜を薄膜で完全に被覆することが難しく、目的とする電気的な効果を達成することができないというものである。このため、特許文献１に記載された電気皮膜は、到底エンジン部材等の用途には、用いることが難しいものであった。

[0008] さらに、特許文献１では、無機質抵抗性薄膜が微細孔の内部に侵入してもよいことが記載されているが、微細孔は、その直径が０．０１～０．０５μｍ程度と極めて小さく、その深さも基材表面に届くほど深くはなく、無機質抵抗性薄膜が上記微細孔に侵入したとしても、表面積の増加は望めず、上記薄膜をアルマイト層に固定する効果は殆どなく、剥れ易いものであった。

[0009] このように、エンジン部材等の断熱に用いられるアルミニウム又はアルミニウム合金を基材とする部材で、上記した断熱性、基材への密着性等の要求性能を満たすものは得られていないのが現状である。

[0010] 本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、断熱性能が要求されるエンジン部材等の部材として好適に使用することができ、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材との密着性に優れるとともに、充分な断熱性能を有する複層コートアルミニウム基材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

[0011] 上記目的を達成するために、本発明の複層コートアルミニウム基材は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材上にアルマイト層及びセラミック層が順次形成された複層コートアルミニウム基材であって、上記アルマイト層には、上記基材表面に到達する複数のクラックが形成されており、上記クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、上記セラミック層が侵入していることを特徴とする。

[0012] 本発明の複層コートアルミニウム基材は、上記基材上にアルマイト層が形成されており、上記アルマイト層には、基材表面に到達する複数のクラックが形成されている。そして、そのアルマイト層をセラミック層が覆うとともに、上記クラックの内部にセラミック層が侵入し、上記クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、上記セラミック層が侵入している。

[0013] なお、クラックの内部のクラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、セラミック層が侵入しているとは、クラックの両側のアルマイト層の上端部分を結合する直線を引き、該直線の中間点における基材からの距離に対する、上記中間点からクラック内のセラミック層の最下点までの距離の割合（％）を計算した場合に、その値が５０％以上１００％未満になるようにセラミック層がクラック内に侵入していることをいう。

[0014] 基材とアルマイト層とセラミック層とは、上記構造をとっており、この構造に起因して本発明の複層コートアルミニウム基材は、以下の効果を有する。

すなわち、セラミック層は、基材表面に形成されたアルマイト層と酸素原子を介して化学結合しており、そのため、セラミック層とアルマイト層は密着性に優れるが、セラミック層は、アルマイト層のクラックの内部にも侵入しているので、接着面積が増加し、密着力が増加する。

[0015] セラミック層は、アルマイト層の表面と密着するとともに、クラックの内部に入り込んでおり、このため、セラミック層がアルマイト層と嵌合状態となっており、さらに強固に基材と密着し、剥れ難くなっている。なお、アルマイト層も、基材と酸素原子を介した化学結合により強固に密着していることは言うまでもない。

[0016] クラックの内部には、セラミック層が充填されていない空間が存在するが、このような空間が存在するため、アルマイト層と基材との応力歪が小さくなっており、熱衝撃や物理的（機械的）な衝撃を受けた際に、上記空間部分で応力が緩和され易く、熱衝撃や物理的（機械的）衝撃などに対する耐衝撃

性に優れた材料となる。

[0017] クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％未満の範囲に、上記セラミック層が侵入していると、セラミック層の侵入割合が小さいため、アルマイト層とセラミック層との密着性が充分でなく、セラミック層が剥れ易くなる。一方、クラックの内部の該クラックの深さ方向の１００％（クラックの内部全体）に、上記セラミック層が侵入していると、セラミック層が充填されていない空間が存在しなくなり、耐衝撃性が充分でなくなる。

[0018] 本発明の加熱焼成処理前の複層コートアルミニウム基材では、基材上に耐熱性及び断熱性に優れるアルマイト層が形成されるとともに、上記アルマイト層上に、さらに耐熱性及び断熱性に優れるセラミック層が形成され、基材上にこれら２層のセラミックからなる層が形成されているので、基材との密着性、断熱性及び耐熱性に優れるとともに、耐衝撃性にも優れた複層コートアルミニウム基材となる。

[0019] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、セラミック層を形成するための原料混合物が塗布された後に、３００℃以上の温度での加熱処理がなされていることが望ましい。

本発明の複層コートアルミニウム基材では、塗布層が形成された後に、３００℃以上の温度での加熱処理がなされており、これに起因して、アルマイト層に元からある微細孔の容積が大きくなって基材表面に到達したり、新たに形成されたクラックが基材の表面まで到達しており、クラックの内部を含む表面にセラミック層が侵入しているため、基材との密着性に優れたセラミック層を有する複層コートアルミニウム基材となる。

[0020] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、上記基材表面には、粗化面が形成されていることが好ましい。

本発明の複層コートアルミニウム基材において、上記基材表面に粗化面が形成されていると、基材表面に形成されるアルマイト層との酸素原子を介した化学結合の密着面積が大きくなるため、基材との密着性により優れたアルマイト層が形成される。

[0021] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、断熱性能を有するガス流通部材として用いられることが望ましく、特にエンジン部に適用されることが望ましく、また、内燃機関に適用されることが望ましい。

本発明の複層コートアルミニウム基材では、基材上に断熱性能に優れるアルマイト層とセラミック等の２層が形成されているため、断熱性能に優れており、断熱性能を有するアルミニウム又はアルミニウム合金からなるガス流通部材として好適に用いられる。

このように本発明の複層コートアルミニウム基材は、ガスの熱が流通する部分において、断熱効果を有する部材として用いられるが、特にエンジン部を構成する部材として用いられることが望ましく、内燃機関を構成する部品として用いられることが望ましい。

[0022] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、セラミック層は、非晶性無機材と結晶性無機材とからなることが好ましい。

本発明の複層コートアルミニウム基材において、セラミック層が非晶性無機材と結晶性無機材とからなると、非晶性無機材がアルマイト層等を被覆するガラス層として機能し、加熱により溶融してアルマイト層等を良好に被覆するとともに、セラミック層内部に含まれる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。従って、基材とその上に形成されたアルマイト層に対して密着性に優れるとともに、断熱性、耐熱性を有する複層コートアルミニウム基材を提供することができる。

[0023] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、非晶性無機材は、軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスからなることが好ましい。

本発明の複層コートアルミニウム基材で、非晶性無機材は、軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスからなると、３００℃以上の温度で加熱することにより、非晶性無機材が軟化、溶融し、基材上に形成されたアルマイト層等を良好に被覆するとともに、クラックの内部にも容易に侵入し、密着性を向上させることができる。軟化点が３００℃未満の非晶性無機材を用意しようとすると、非晶性無機材に鉛等の環境規制物質や高価な物質を添加させる

必要があり、環境上および経済上使用が制限されると言う問題がある。また軟化点が７００℃を超えると、非晶性無機材を軟化させる際にアルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材が溶融してしまうという問題がある。

[0024] 本発明の複層コートアルミニウム基材では、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。

本発明の複層コートアルミニウム基材では、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ので、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層は、耐熱性が向上する。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図１は、本発明の複層コートアルミニウム基材を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、アルマイト層に形成されたクラックの内部に侵入したセラミック層を示すＳＥＭ写真である。

[図3]図３は、プル強度測定用試料を模式的に示す断面図である。

[図4]図４は、引張試験機による引張試験を行っている様子を示す外観図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の内容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。

[0027] 本発明の複層コートアルミニウム基材は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材上にアルマイト層及びセラミック層が順次形成された複層コートアルミニウム基材であって、上記アルマイト層には、上記基材表面に到達する複数のクラックが形成されており、上記クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、上記セラミック層が侵入していることを特徴とする。

[0028] 図１は、本発明の複層コートアルミニウム基材を模式的に示す断面図である。

図１に示すように、本発明の複層コートアルミニウム基材１０では、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材１１上にアルマイト層１２が形成され、さらにアルマイト層１２上にセラミック層１３が形成されている。また、アルマイト層１２には、基材１１の表面まで到達する複数のクラック１２ａが形成されており、クラック１２ａの内部にセラミック層１３が侵入しているが、セラミック層１３は、基材１１の表面までは到達しておらず、基材１１の表面とセラミック層１３との間に空間１５が形成されている。具体的には、クラック１２ａの内部のクラック１２ａの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、セラミック層１３が侵入しており、セラミック層１３が存在しない部分には、空間１５が形成されている。

なお、アルマイト層１２には、小さな直径の微細孔１２ｂも形成されているが、基材１１表面には到達しない小さな孔であり、微細孔１２ｂの内部には、セラミック層１３は殆ど侵入していない。微細孔１２ｂには、セラミック層１３が侵入していてもよい。

[0029] 次に、本発明の複層コートアルミニウム基材を構成する各部材について順次説明する。

まずは、本発明の複層コートアルミニウム基材を構成する基材について説明する。

上記基材は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる。基材として用いられるアルミニウム又はアルミニウム合金としては、アルマイト処理が可能なものであればその種類は特に限定されるものではなく、例えば、圧延用合金として、純アルミ（１０００番台）、Ａｌ－Ｃｕ系合金（２０００番台）、Ａｌ－Ｍｎ系合金（３０００番台）、Ａｌ－Ｓｉ系合金（４０００番台）、Ａｌ－Ｍｇ系合金（５０００番台）、Ａｌ－Ｍｇ－Ｓｉ系合金（６０００番台）、Ａｌ－Ｚｎ－Ｍｇ系合金（７０００番台）等を用いることができる。また、鋳造用合金として、ダイカスト用合金、Ａｌ－Ｓｉ系合金、Ａｌ

－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｃｕ－Ｓｉ系合金、Ａｌ－Ｃｕ－Ｎｉ－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｓｉ－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ系合金、Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｓｉ－Ｎｉ－Ｃｕ－Ｍｇ系合金、Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ－Ｍｇ－Ｎｉ系合金等を用いることができる。上記合金の組成は、特に限定されるものではない。

[0030] 基材の形状は特に限定されるものではなく、例えば、ガス流通部材として使用される部材の形状等に合わせて任意にその形状を設定することができるが、少なくともガスが流通する部分には、アルマイト層及びセラミック層が形成されていることが望ましい。ガス流通部材の具体例としては、例えば、吸気ポート、排気ポート、バルブ、ピストン等のエンジン部材が挙げられるが、後で詳しく説明する。上記基材は、平板、湾曲板、屈曲板等の板状体であってもよい。

また、本発明で使用する基材は、アルマイト層及びセラミック層を形成する部分がアルミニウム又はアルミニウム合金であれば、他の部分がＳＵＳ等、他の金属であってもよい。

[0031] 上記基材には、表面粗化処理が施されていることが望ましい。粗化処理により表面積が増大し、基材表面に形成するアルマイト層との密着性が増大する。

粗化処理された基材のＪＩＳ　Ｂ　０６０１（１９８２）に基づく表面粗さ（Ｒａ）は、０．０５～４．０μｍであることが望ましい。

上記表面粗さ（Ｒａ）が０．０５μｍ未満では、基材の表面積の増加が密着性の増加に余り寄与せず、一方、上記表面粗さ（Ｒａ）が４．０μｍを超えると、基材表面に形成されたアルマイト層と基材表面との間に空気が介在し易くなり、密着性が低下する。

[0032] 次に、基材表面に形成されたアルマイト層について説明する。

基材にアルマイト層を形成する方法は、特に限定されるものではなく、従来から用いられている公知の方法を使用することができるが、例えば、基材を陽極として電解浴中で通電すること（アルマイト処理、陽極酸化処理）に

よってアルマイト層を形成する方法を適用することができる。

基材の一部にアルマイト処理を行う場合、アルマイト処理を行わない部分にマスキングテープ等を貼り付けて保護することが望ましい。

[0033] アルマイト層の厚さは０．２～１００μｍであることが望ましい。

アルマイト層の厚さが０．２μｍ未満であると、アルマイト層の厚さが薄すぎるため、アルマイト層内のクラックの表面積が小さくなり、その結果アルマイト層とセラミック層が接触する面積が小さくなって十分な密着力を発現することが不可能となる。一方、アルマイト層の厚さが１００μｍを超えると、アルマイト層を形成するための時間がかかり過ぎ、不経済である。アルマイト層の厚さは１０～５０μｍであることがより望ましい。

なお、アルマイト層の厚さは、複層コートアルミニウム基材の断面を、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。

[0034] アルマイト層は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材の酸化により形成された酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムと他の金属酸化物の複合酸化物の層であり、基材の金属とアルマイト層とは、酸素を介して化学結合しているため、基材とアルマイト層とはしっかりと密着している。

[0035] 電解時の電流波形としては、直流、交流、交直重畳、交直併用、不完全整流波形、パルス波形、矩形波などを用いることができる。

また、電解方法としては、定電流、低電圧、定電力法及び連続、断続あるいは電流回復を応用した高速アルマイト法などを用いることができる。

[0036] 上記アルマイト層には、複数のクラックが形成されている。

基材に陽極酸化処理等を施し、アルマイト層を形成した際にも、小さな複数のクラック（亀裂）が発見されるが、その後、セラミック層を形成するための原料混合物を塗布して塗布層を形成し、加熱処理を施すことにより、多数のクラック（亀裂）が形成され、その大部分は、基材にまで達しており、クラックの内部に加熱により溶融したセラミック層が入り込んでいる。塗布層形成後の加熱温度は、３００℃以上の温度が好ましい。

[0037] アルマイト層には、多数の微細孔が形成されている。

この微細孔は、アルマイト処理を行うことによって形成された小さな直径の孔である。

[0038] 次に、アルマイト層の上に形成されたセラミック層について説明する。

セラミック層は、断熱性能を有するセラミックから構成されていればよく、セラミック層を構成する化合物は、特に限定されるものではないが、非晶性無機材、又は、非晶性無機材と結晶性無機材とからなるものであることが望ましい。

[0039] 上記非晶性無機材は、ガラスからなることが望ましく、軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスからなるものであることがより望ましい。

軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスとしては、SiO_2－TiO_2系ガラス、SiO_2－PbO系ガラス、SiO_2－PbO－B_2O_3系ガラス、B_2O_3－PbO系ガラス、Al_2O_3－SiO_2－B_2O_3－PbO系ガラス、Na_2O－P_2O_5－SiO_2系ガラス等が挙げられる。

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。

[0040] 上記セラミック層は、上記した低融点ガラスからなるものであってもよく、上記低融点ガラスの内部に結晶性無機材の粒子が含有されたものであってもよい。

上記結晶性無機材としては、アルミナ、ジルコニア、CaO安定化ジルコニア（５wt%CaO－ZrO_2、８wt%CaO－ZrO_2、３１wt%CaO－ZrO_2）、MgO安定化ジルコニア（２０wt%MgO－ZrO_2、２４wt%MgO－ZrO_2）、Y_2O_3安定化ジルコニア（６wt%Y_2O_3－ZrO_2、７wt%Y_2O_3－ZrO_2、８wt%Y_2O_3－ZrO_2、１０wt%Y_2O_3－ZrO_2、１２wt%Y_2O_3－ZrO_2、２０wt%Y_2O_3－ZrO_2）、ジルコン（ZrO_2－３３wt%SiO_2）、CeO安定化ジルコニア等が挙げられる。

[0041] 上記セラミック層の厚さは、１～１０００μmが望ましい。

上記セラミック層の厚さが１μｍ未満では、セラミック層の厚さが薄すぎるため、複層コートアルミニウム基材が充分な断熱性を発揮することができない。一方、上記セラミック層の厚さが１０００μｍを超えると、熱衝撃等に対してクラックが発生し易くなるため、好ましくない。上記セラミック層の厚さは、１０～６００μｍがより望ましい。

[0042] 図２は、アルマイト層に形成されたクラックの内部に侵入したセラミック層を示すＳＥＭ写真である。

図２に示されるように、アルマイト層１２にはクラック１２ａが形成されており、アルマイト層１２に形成されたクラック１２ａの内部であって、クラック１２ａの深さ方向の５０％以上の部分にセラミック層１３が侵入している。セラミック層１３の密着性の観点を考慮すると、クラック１２ａの内部のクラック１２ａの深さ方向の５０％以上の部分にセラミック層１３が侵入していることが好ましいが、セラミック層１３が完全にクラック１２ａの内部を充填しないことが望ましく、クラック１２ａの深さ方向の１００％未満であることが望ましい。

[0043] クラック１２ａの内部に、セラミック層１３が充填されていない空間が存在すると、アルマイト層１２と基材１１との応力歪が小さくなり、熱衝撃や物理的（機械的）な衝撃を受けた際に、上記空間部分で応力が緩和され易く、熱衝撃や物理的（機械的）衝撃などの耐衝撃性に優れた材料となる。

[0044] 本発明では、上述したように、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材上にアルマイト層が形成され、基材とアルマイト層とは、酸化アルミニウム、又は酸化アルミニウムと他の金属酸化物の層であるアルマイト層中の酸素原子を介して化学結合しており、アルマイト層が基材としっかりと密着している。また、セラミック層も、アルマイト層と酸素原子を介して化学結合しており、アルマイト層は、セラミック層ともしっかりと密着している。

[0045] さらに、セラミック層は、クラックの内部まで侵入しており、クラックで囲まれたアルマイト層を取り囲むように嵌合的に密着しているため、密着力

がさらに増加する。

[0046] アルマイト層には、多数の微細孔が形成されており、微細孔の内部にもセラミック層が侵入し、セラミック層で充填されていてもよいが、充填されていなくてもよい。微細孔の直径は小さく、表面積は余り大きくないので、微細孔の内部にセラミック層が侵入しても、密着力は余り増加しないからである。

[0047] 本発明の複層コートアルミニウム基材において、アルマイト層及びセラミック層は、断熱性能に優れ、断熱性能に優れる層が２層存在するため、より断熱性能に優れる。

本発明の複層コートアルミニウム基材において、基材上に形成されたアルマイト層及びセラミック層の２層の室温での熱伝導率は、０．１～３Ｗ／ｍ・Ｋであることが望ましい。

熱伝導率が０．１Ｗ／ｍ・Ｋ未満であると、上記熱伝導率を達成するために、基材上に形成されたアルマイト層及び／又はセラミック層の厚みが厚くなりすぎ、本発明の複層コートアルミニウム基材をエンジン部材等に適用しようとする場合には設計におけるスペースの確保が困難となる問題がある。一方、熱伝導率が３Ｗ／ｍ・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。

[0048] 本発明の複層コートアルミニウム基材は、このような特性を有することから、高温のガスが流通する部分に用いられる部材で、断熱性能が要求されるガス流通部材として用いられる。

具体的には、内燃機関の部材、特にエンジンを構成する部材として好適に使用することができる。本発明の複層コートアルミニウム基材を用いることができる部材としては、頭頂部にアルマイト層及びセラミック層を有するピストン、内壁にアルマイト層及びセラミック層が形成された燃焼室、吸気ガスや排ガスと接触する部分にアルマイト層及びセラミック層が形成された吸排気バルブ、吸気ガスや排気ガスと接触する部分にアルマイト層及びセラミック層が形成された吸気、排気ポート等が挙げられる。

[0049] 次に、本発明の複層コートアルミニウム基材の製造方法について説明する。

上記複層コートアルミニウム基材を製造する方法としては、例えば、基材準備工程として、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を準備し、アルマイト処理工程として、上記基材にアルマイト処理を施し、塗布層形成工程として、アルマイト層が形成された基材上にセラミック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層形成用の塗布層を形成し、加熱処理工程として、上記塗布層が形成された基材に３００℃以上の温度であって、７００℃以下の温度で加熱処理を施し、クラックを有する上記アルマイト層表面にセラミック層を形成する方法が挙げられる。なお、加熱処理の温度は、セラミック層に適用する材料の種類に応じて３００℃以上、７００℃以下の温度範囲から選択される。

以下、順に、上記複層コートアルミニウム基材の製造方法について説明する。

[0050] （ａ）基材準備工程

まず、基材準備工程として、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を準備する。

[0051] 基材の形状、材料等は、本発明の複層コートアルミニウム基材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。

[0052] まず、基材準備工程においては、基材表面の不純物を除去すべく洗浄処理を行う。

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。

[0053] アルマイト層やセラミック層との密着性をさらに上げたい場合には、アルマイト層等を形成する部分に粗化処理を施す。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、２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。

[0054] （ｂ）アルマイト処理工程

次に、アルマイト処理工程として、上記基材にアルマイト処理を施す。

アルマイト処理の方法は特に限定されるものではなく、種々の公知の方法を用いることができるが、例えば、基材を陽極として電解浴中で通電する方法（アルマイト処理、陽極酸化処理）を採用することができる。

基材の一部にアルマイト処理を行う場合には、アルマイト処理を行わない部分にマスキングテープ等を貼り付けて保護することが望ましい。

[0055] 陽極酸化処理の際に用いる電解浴としては、酸性浴のほかに、アルカリ浴、あるいはホルムアミド系とホウ酸系などの非水浴も用いることができる。酸性浴としては、硫酸、リン酸、クロム酸、しゅう酸、スルホサリチル酸、ピロリン酸、スルファミン酸、リンモリブデン酸、ホウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、イタコン酸、リンゴ酸、グリコール酸などを１種または２種以上溶解した水溶液を用いることができる。

また、アルカリ浴としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸カリウム、アンモニア水などを１種または２種以上溶解した水溶液を用いることができる。

上記陽極酸化処理により、基材の表面に厚さ０．２～１００μｍのアルマイト層を形成する。アルマイト層は、陽極酸化処理等により形成された時点で、複数の小さなクラックは形成されている。

[0056] （ｃ）塗布層形成工程

次に、塗布層形成工程として、上記アルマイト処理によりアルマイト層が形成された基材上に、セラミック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層形成用の塗布層を形成する。

[0057] 結晶性無機材及び非晶性無機材を用いて原料混合物を調製する際は、結晶性無機材及び非晶性無機材を湿式混合し、混合層用の原料混合物を調製し、この原料混合物を用いて塗布層を形成する。

具体的には、結晶性無機材の粉末と、非晶性無機材の粉末とをそれぞれ所定の粒度、形状等になるように調製し、各粉末を所定の配合比率で乾式混合して混合粉末を調製し、さらに水を加えて、ボールミル等で湿式混合することにより混合層用の原料混合物を調製する。

ここで、混合粉末と水との配合比は、特に限定されるものでないが、混合粉末１００重量部に対して、水１００重量部程度が望ましい。金属基材に塗布するのに適した粘度となるからである。また、必要に応じて、上記混合層用の原料混合物には、有機溶剤等の分散媒及び有機結合材を配合してもよい。

[0058] 結晶性無機材を含まず、非晶性無機材からなる原料混合物を調製する際には、上述した混合層用の原料混合物の調製方法において、結晶性無機材を加えず、乾式混合を行わない他は、同様の方法を用いることにより、原料混合物を調製することができ、塗布層を形成することができる。

[0059] アルマイト層が形成された基材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。

[0060] （ｄ）加熱処理工程

次に、加熱処理工程として、塗布層が形成された基材に３００℃以上７００℃以下の温度で加熱処理を施し、クラックを有する上記アルマイト層表面及びクラックの内部にセラミック層を形成する。

上記加熱処理の温度は、非晶性無機材の軟化点以上とすることが望ましく、３００℃を超える温度が望ましく、５００℃以上、７００℃以下が望ましい。

３００℃以上の温度であれば、非晶性無機材の軟化点以上であり、その結果、塗布された非晶性無機材が軟化、溶融し、形成されたセラミック層とアルマイト層とが強固に密着するとともに、クラックの内部にもセラミック層が浸透していき、基材やアルマイト層に対してより強固に密着する。なお、加熱処理の温度は、セラミック層に適用する材料の種類に応じて３００℃以

上７００℃以下の温度範囲から選択される。

[0061] 以下に、本発明の複層コートアルミニウム基材の作用効果を列挙する。

（１）本発明の複層コートアルミニウム基材では、基材上に形成されたアルマイト層には、複数のクラックが形成されており、上記クラックの内部にセラミック層が侵入しており、基材とアルマイト層、アルマイト層とセラミック層とは、化学結合によりしっかりと密着している。また、セラミック層は、アルマイト層のクラックの内部にも侵入して接着面積が増加し、嵌合状態となっているので、さらに密着力が増加する。すなわち、基材とアルマイト層とセラミック層とは、極めて強固に密着しており、断熱層として機能するとともに、熱ショック等が起こっても剥離やクラックが発生しにくい複層コートアルミニウム基材となる。

[0062] （２）本発明の複層コートアルミニウム基材では、クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲にセラミック層が侵入しており、クラックの内部には、セラミック層が充填されていない空間が存在するが、このような空間が存在するため、アルマイト層と基材との応力歪が小さくなっており、熱衝撃や物理的（機械的）な衝撃を受けた際に、上記空間部分で応力が緩和され易く、熱衝撃や物理的（機械的）衝撃などに対する耐衝撃性に優れた材料となる。

[0063] （３）本発明の複層コートアルミニウム基材では、セラミック層を形成するための原料混合物が塗布された後に、加熱処理がなされているので、アルマイト層には、多数のクラックが形成されており、クラックの内部を含む表面にセラミック層が形成されているため、基材との密着性に優れたセラミック層を有する複層コートアルミニウム基材となる。

[0064] （４）本発明の複層コートアルミニウム基材は、基材表面に粗化面が形成されていると、基材表面に形成されるアルマイト層との酸素原子を介した化学結合の密着面積が大きくなるため、より密着性に優れたアルマイト層が形成される。

[0065] （５）本発明の複層コートアルミニウム基材において、セラミック層が非晶

性無機材と結晶性無機材とからなると、非晶性無機材がアルマイト層等を被覆するガラス層として機能し、加熱により溶融してアルマイト層等を良好に被覆するとともに、セラミック層内部に含まれる結晶性無機材が耐熱性を向上させる部材として、大きな役割を担い、基材とその上に形成されたアルマイト層に対して密着性に優れるとともに、断熱性、耐熱性を有する複層コートアルミニウム基材となる。

[0066] （６）本発明の複層コートアルミニウム基材で、非晶性無機材の軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスからなると、３００℃以上の温度で加熱することにより、非晶性無機材が軟化、溶融し、基材上に形成されたアルマイト層等を良好に被覆するとともに、クラックの内部にも容易に侵入し、密着性を向上させることができる。

実施例

[0067] 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。

[0068] （実施例１）

（ａ）基材準備工程

基材として、アルミニウム（Ａ１０５０）からなる板（１５０ｍｍ×７０ｍｍ×０．５ｍｍｔ）を準備し、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行い、続いて、サンドブラスト処理を行って基材の表面（両面）を粗化した。サンドブラスト処理は、＃８０のAl_2O_3砥粒を用いて１０分間行った。これにより、基材表面のＪＩＳ Ｂ ０６０１（１９８２）に基づき測長距離＝１０ｍｍで測定した表面粗さ（Ｒａ）は、１．０μｍとなった。

[0069] （ｂ）アルマイト処理工程

次に、基材にアルマイト処理を行ったが、アルマイト処理を行わない側の面にマスキングテープを貼り付けて保護した。

アルマイト処理の際には、電解浴を濃度２００ｇ／リットルの硫酸とし、電解温度を１５℃とした。電解方法としては、前半に低電圧（２０Ｖ）、後半に高電圧（４０Ｖ）とする多段電解法を用いた。次いで、電解液を除去す

るために洗浄した。

アルマイト処理後の基材の一部を切断して、アルマイト処理により形成されたアルマイト層の厚さをＳＥＭを用いて５点測定したところ、アルマイト層の厚さの平均値は、２０μｍであった。

[0070] （ｃ）塗布層形成工程

（原料混合物の調製）

非晶性無機材の粉末として、SiO_2－TiO_2系ガラス（軟化点４００℃）を準備した。

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：ＭＥＴＯＬＯＳＥ－６５ＳＨ）を準備した。

原料混合物の調製にあたっては、非晶性無機材の粉末１００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スラリーを調製した。

[0071] （塗布層形成）

アルマイト層が形成された平板状の基材の表面に、スプレーコートにより原料混合物を塗布し、乾燥機内で７０℃で２０分乾燥した。

（ｄ）加熱処理工程

上記工程の後、空気中、５００℃の加熱炉において１０分間加熱することによりセラミック層を形成した。セラミック層の厚さは２０μｍであった。得られた複層コートアルミニウム基材に対し、平面視したクラックの進展方向にほぼ垂直に断面を形成し、得られた断面のＳＥＭ写真において、セラミック層の充填具合を観察したところ、クラックの内部のクラックの深さ方向の５０％の範囲にセラミック層が形成されていた。

[0072] （実施例２）

塗布層形成工程前に、空気中、５２５℃の加熱炉において１０分間加熱を行い、アルマイト層にクラックを形成した以外は、実施例１と同様にして複層コートアルミニウム基材を製造した。

得られた複層コートアルミニウム基材に対し、平面視したクラックの進展

方向にほぼ垂直に断面を形成し、得られた断面のＳＥＭ写真において、セラミック層の充填具合を観察したところ、クラックの内部のクラックの深さ方向の７０％の範囲にセラミック層が形成されていた。

[0073] （比較例１）

（ｄ）加熱処理工程で、空気中、４６０℃の加熱炉において１０分間加熱することによりセラミック層を形成したほかは、実施例１と同様に（ａ）基材準備工程、（ｂ）アルマイト処理工程、（ｃ）塗布層形成工程及び（ｄ）加熱処理工程を行い、複層コートアルミニウム基材を製造した。

[0074] （複層コートアルミニウム基材の特性の評価）

実施例１、２で製造した複層コートアルミニウム基材及び比較例１で製造したサンプルについて、その特性を以下の手順で評価した。

[0075] （プル強度の測定）

表面被覆層と基材との密着性を評価するために、以下の方法によりプル強度を測定した。

[0076] 図３は、プル強度測定用試料の模式的な断面図である。

複層コートアルミニウム基材１０のセラミック層１３の表面に、クリップを用いてスタッドピン２０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２０としては、ＱＵＡＤ　ＧＲＯＵＰ社製　Ｐ／Ｎ９０１１０６（２．７ｍｍエポキシ接着剤ＡＩ製スタッドピン）を使用した。

[0077] 図４は、引張試験機による引張試験を行っている様子を示す外観図である。

引張試験機１００を使用して、セラミック層１３と固着したスタッドピン２０を引っ張った。スタッドピン２０と接しているセラミック層１３が基材１１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２０の断面積とからプル強度を算出した。引張試験機１００としては、（株）島津製作所製オートグラフＡＧＳ５０Ａを使用した。

[0078] （測定結果）

図２は、アルマイト層に形成されたクラックの内部に侵入したセラミック層を示すＳＥＭ写真であり、具体的には、実施例１で得られた複層コートアルミニウム基材のクラック底部近傍を撮影したＳＥＭ写真であるが、図２に示すように、アルマイト層には、クラックが形成されているが、クラックは基材表面で止まっている。一方、クラックの内部にセラミック層が侵入しており、クラックの内部のクラックの深さ方向の５０％の範囲にセラミック層が形成されており、セラミック層とアルマイト層とは、しっかりと密着している。

このため、実施例１の複層コートアルミニウム基材は、プル強度が５３．５２Ｎと高強度を示しており、基材やアルマイト層としっかりと密着していることがわかった。

また、実施例２に係る複層コートアルミニウム基材においても、クラックの内部のクラックの深さ方向の７０％の範囲にセラミック層が形成されており、プル強度も、５６．７４Ｎと高い値であった。

[0079] 一方、比較例１に係るサンプルでは、クラックの内部のクラックの深さ方向の２５％の範囲にセラミック層が形成されており、プル強度が２２．５４Ｎと、実施例１や実施例２の複層コートアルミニウム基材と比べると低く、比較例１に係るサンプルでは、基材とセラミック層との密着性が充分でないことがわかった。

符号の説明

[0080] １０　複層コートアルミニウム基材

１１　基材

１２　アルマイト層

１２ａ　クラック

１２ｂ　微細孔

１３　セラミック層

請求の範囲

[請求項1] アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材上にアルマイト層及びセラミック層が順次形成された複層コートアルミニウム基材であって、

前記アルマイト層には、前記基材表面に到達する複数のクラックが形成されており、前記クラックの内部の該クラックの深さ方向の５０％以上１００％未満の範囲に、前記セラミック層が侵入していることを特徴とする複層コートアルミニウム基材。

[請求項2] セラミック層を形成するための原料混合物が塗布された後に、３００℃以上の温度での加熱処理がなされている請求項１に記載の複層コートアルミニウム基材。

[請求項3] 前記基材表面には、粗化面が形成されている請求項１又は２に記載の複層コートアルミニウム基材。

[請求項4] 断熱性能を有するガス流通部材として用いられる請求項１～３のいずれかに記載の複層コートアルミニウム基材。

[請求項5] エンジン部に適用される請求項４に記載の複層コートアルミニウム基材。

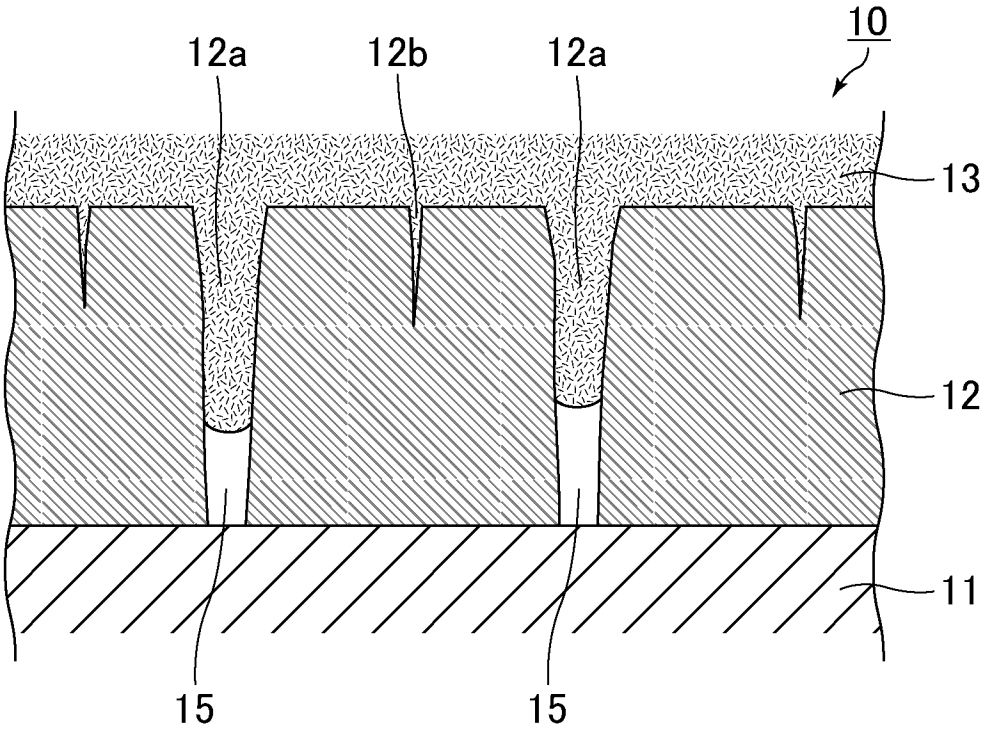
[請求項6] 内燃機関に適用される請求項４又は５に記載の複層コートアルミニウム基材。

[請求項7] 前記セラミック層は、非晶性無機材と結晶性無機材とからなる請求項１～６のいずれかに記載の複層コートアルミニウム基材。

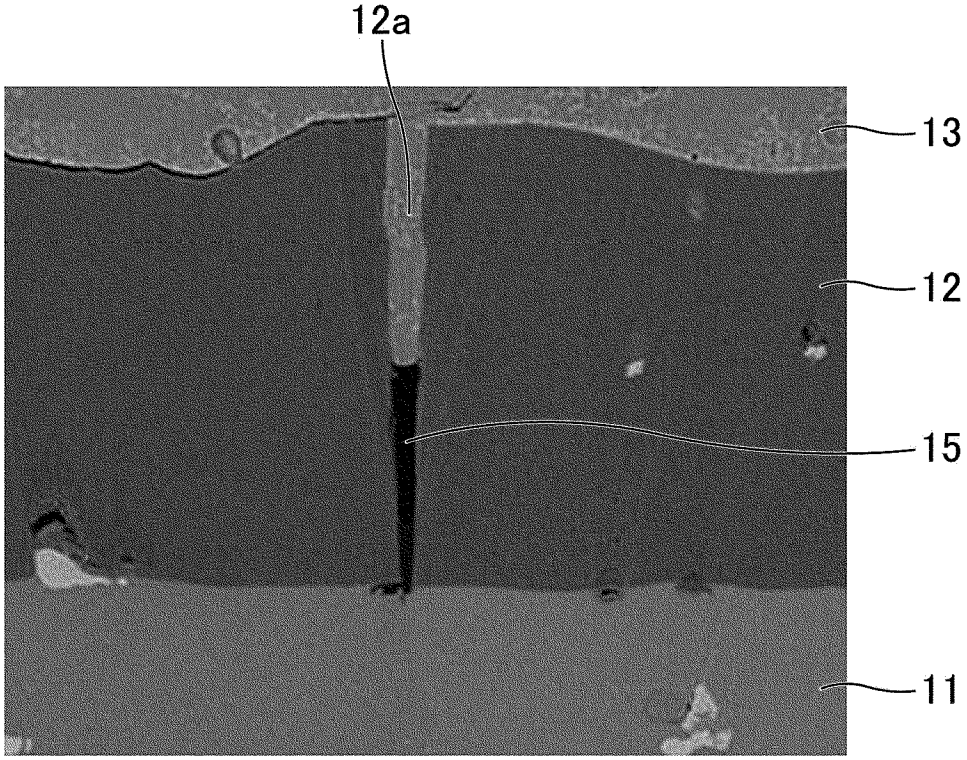
[請求項8] 前記非晶性無機材は、軟化点が３００～７００℃の低融点ガラスからなる請求項７に記載の複層コートアルミニウム基材。

[請求項9] 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７に記載の複層コートアルミニウム基材。

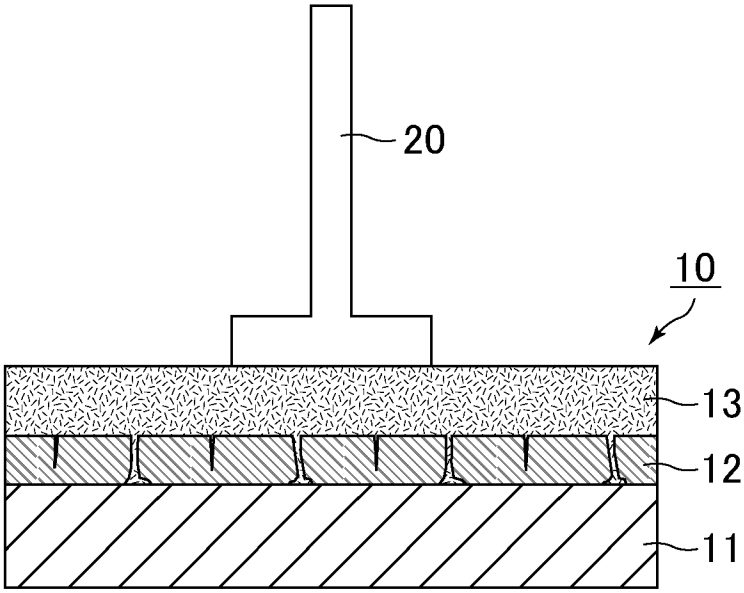
[図1]



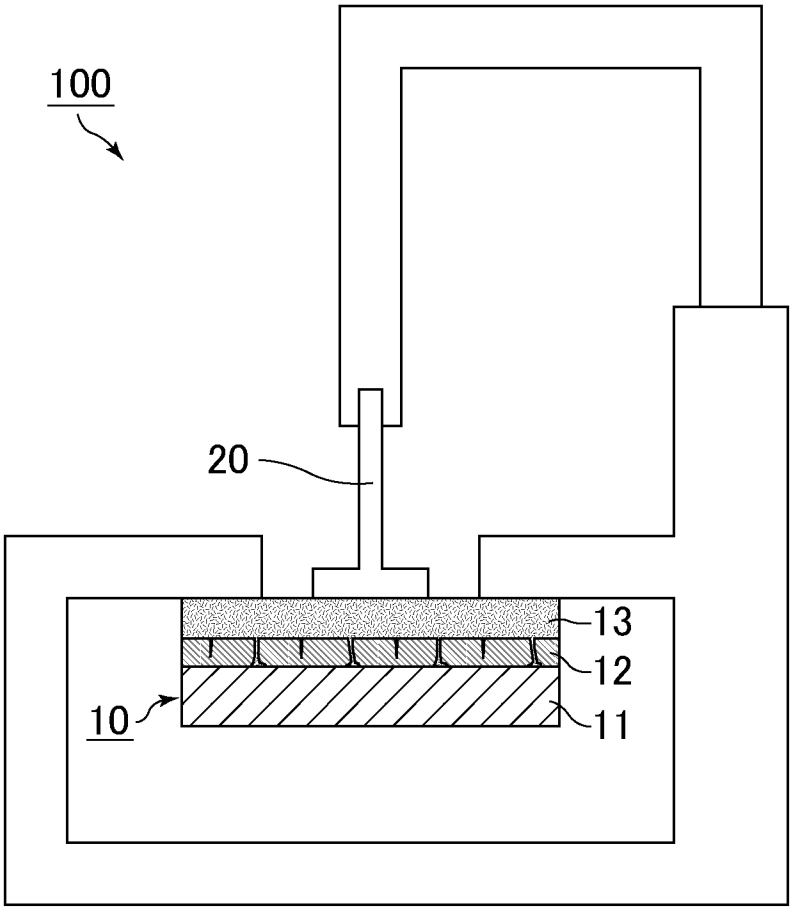
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D11/18(2006.01)i, *F01L3/04*(2006.01)i, *F02F1/24*(2006.01)i, *F02F3/10*(2006.01)i, *F16J1/01*(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)
C25D11/18, F01L3/04, F02F1/24, F02F3/10, F16J1/01, C23C28/04

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	JP 2013-060620 A (Toyota Motor Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0001], [0014] to [0041], [0044] to [0080]; fig. 1 to 9 & US 2014/0245994 A & WO 2013/038249 A2 & DE 112012003783 T & CN 103842560 A	1-9
Y	JP 2011-149079 A (Denka Himaku Inc.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0001], [0019] to [0057]; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-9
Y	JP 11-104560 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), paragraphs [0027], [0028] (Family: none)	3

☒ 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
19 January 2015 (19.01.15)	27 January 2015 (27.01.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078581

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 04-075207 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 March 1992 (10.03.1992), claims 1 to 5; page 5, upper right column, line 1 to lower left column, line 9 (Family: none)	7-9
A	JP 2010-018831 A (Ibiden Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraphs [0001], [0002], [0140] to [0145] & US 2010/0005792 A1 & EP 2146069 A1	1-9
A	JP 63-058706 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 14 March 1988 (14.03.1988), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８５８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D11/18(2006.01)i, F01L3/04(2006.01)i, F02F1/24(2006.01)i, F02F3/10(2006.01)i, F16J1/01(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.　C25D11/18, F01L3/04, F02F1/24, F02F3/10, F16J1/01, C23C28/04

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	JP 2013-060620 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.04.04, 第1,14-41,44-80段落,第1-9図 & US 2014/0245994 A & WO 2013/038249 A2 & DE 112012003783 T & CN 103842560 A	1-9
Y	JP 2011-149079 A (電化皮膜工業株式会社) 2011.08.04, 第1,19-57段落,第1-7図（ファミリーなし）	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 １９．０１．２０１５	国際調査報告の発送日 ２７．０１．２０１５
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）　４Ｅ　３３３９ 長谷部　智寿 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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 11-104560 A（スカイアルミニウム株式会社）1999.04.20, 第27,28段落（ファミリーなし）	3
Y	JP 04-075207 A（住友電気工業株式会社）1992.03.10, 特許請求の範囲（１）－（５）、第５頁右上欄第１行－左下欄第９行 （ファミリーなし）	7-9
A	JP 2010-018831 A（イビデン株式会社）2010.01.28, 第1,2,140-145段落 & US 2010/0005792 A1 & EP 2146069 A1	1-9
A	JP 63-058706 A（富士ゼロックス株式会社）1988.03.14, 全文全図（ファミリーなし）	1-9