



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104583341 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201380043160. 8

(22) 申请日 2013. 08. 07

(30) 优先权数据

2012-187063 2012. 08. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/071360 2013. 08. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/034395 JA 2014. 03. 06

(73) 专利权人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

(72) 发明人 陆田史幸 藤田祐生

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51) Int. Cl.

C09D 1/00(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C23C 26/00(2006. 01)

F01N 13/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1709988 A, 2005. 12. 21,

JP 特开 2003-253475 A, 2003. 09. 10,

US 2010/0180799 A1, 2010. 07. 22,

EP 2213856 A1, 2010. 08. 04,

EP 2226481 A1, 2010. 09. 08,

审查员 杨晓飞

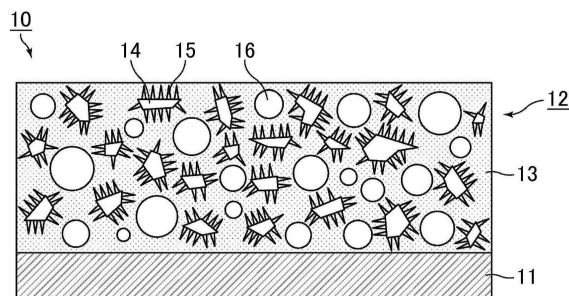
权利要求书2页 说明书24页 附图4页

### (54) 发明名称

排气系统部件用涂料和排气系统部件

### (57) 摘要

本发明的排气系统部件的特征在于,其为具备由金属构成的基材和形成于上述基材的表面上1层表面被覆层的排气系统部件,上述表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于上述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成反应生成颗粒和气孔构成,上述反应生成颗粒为破碎状或针状的颗粒,上述气孔的平均气孔径相对于上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)为0.1~10,上述表面被覆层是通过将包含上述非晶性无机材料、造孔材料和上述结晶性无机材料的颗粒的排气系统部件用涂料涂布至基材上并进行加热而形成的。



1. 一种排气系统部件用涂料,其特征在于,其是用于涂布至由金属构成的基材上的排气系统部件用涂料,

所述排气系统部件用涂料含有:包含二氧化硅的非晶性无机材料、包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、和造孔材料的颗粒,

所述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,

相对于所述非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量为30重量份 $\sim$ 180重量份,

所述造孔材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,

相对于所述非晶性无机材料100重量份,所述造孔材料的颗粒的重量为0.001重量份 $\sim$ 1重量份。

2. 如权利要求1所述的排气系统部件用涂料,其中,该涂料使用了碳、碳酸盐或发泡剂作为所述造孔材料。

3. 如权利要求1或2所述的排气系统部件用涂料,其中,所述造孔材料在 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 变化为气体。

4. 如权利要求1或2所述的排气系统部件用涂料,其中,所述结晶性无机材料的颗粒含有20重量%以上的氧化锆。

5. 如权利要求1或2所述的排气系统部件用涂料,其中,所述非晶性无机材料含有20重量%以上的二氧化硅。

6. 一种排气系统部件,其特征在于,其为具备由金属构成的基材和形成于所述基材的表面上的一层表面被覆层的排气系统部件,

所述表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于所述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、反应生成颗粒和气孔构成,所述反应生成颗粒是通过所述结晶性无机材料的颗粒与所述非晶性无机材料的层的反应而生成的,

所述反应生成颗粒为破碎状或针状的颗粒,

所述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于所述气孔的平均气孔径之比、即所述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/所述气孔的平均气孔径为 $0.1\sim 10$ ,

所述表面被覆层是通过将排气系统部件用涂料涂布至基材上并进行加热而形成的,所述排气系统部件用涂料包含所述非晶性无机材料、造孔材料的颗粒和所述结晶性无机材料的颗粒。

7. 如权利要求6所述的排气系统部件,其中,5重量% $\sim$ 50重量%的所述结晶性无机材料的颗粒与气孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的所述气孔接触。

8. 如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述结晶性无机材料的颗粒含有20重量%以上的氧化锆。

9. 如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述表面被覆层的气孔率为30% $\sim$ 80%。

10. 如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述气孔的平均气孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

11. 如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述结晶性无机材料的颗粒的平均粒

径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。

12.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述反应生成颗粒的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。

13.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述表面被覆层的厚度为 $50\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 。

14.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述表面被覆层的在室温的热导率为 $0.05\text{W/mK}\sim 2\text{W/mK}$ 。

15.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述结晶性无机材料的颗粒是由氧化锆或者复合氧化物构成的颗粒,所述复合氧化物包含:氧化锆;以及三氧化二钇、氧化钙、氧化镁、二氧化铈、氧化铝和二氧化钪中的至少一种。

16.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述非晶性无机材料由软化点为 $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的低熔点玻璃构成。

17.如权利要求16所述的排气系统部件,其中,所述低熔点玻璃是包含钡玻璃、硼玻璃、锶玻璃、铝硅酸盐玻璃、钠锌玻璃以及钠钡玻璃中的至少一种的玻璃。

18.如权利要求6或7所述的排气系统部件,其中,所述基材为排气管,在所述排气管的内侧形成有表面被覆层。

## 排气系统部件用涂料和排气系统部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及排气系统部件用涂料和排气系统部件。

### 背景技术

[0002] 为了处理由发动机排出的废气中所含的有害物质,在排气管的路径上设有催化转换器。

[0003] 为了提高催化转换器对有害物质的净化效率,需要将废气及废气流通的排气管等的温度维持在适合催化剂活化的温度(以下,还称作催化剂活化温度)。

[0004] 在现有的废气净化系统中,发动机启动时催化转换器的温度低于催化剂活化温度,催化剂无法发挥作用,发动机启动时难以完全防止有害物质的排放。

[0005] 因此,对于连接在发动机上的排气管,要求从发动机启动时起在短时间内升温至催化剂活化温度。

[0006] 为了应对这样的要求,在专利文献1~3中提出了一种结构体,所述结构体由包含金属的基材和包含结晶性及非晶性无机材料的无机材料表面层构成,上述无机材料表面层的热导率低于上述基材的热导率,而上述无机材料表面层的红外线放射率高于上述基材的红外线放射率。具体来说,例如,使用二氧化锰或氧化铜等作为结晶性无机材料,使用钡-二氧化硅玻璃等作为非晶性无机材料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2008-69383号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2009-133213号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2009-133214号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 专利文献1~3中所提出的表面层由于在基材表面使用了钡-二氧化硅玻璃等热导率低的氧化物,因此具有一定的绝热性,但不能说具有足以使催化转换器从发动机启动时起在短时间内升温至催化剂活化温度的充分的绝热特性。

[0014] 为了改善表面被覆层的绝热性,本发明人尝试向表面被覆层的内部导入气孔,由此可以实现绝热性的进一步提高。但是已经明确的是,仅通过向表面被覆层中导入气孔的情况下,在基材达到高温时,包含非晶性无机材料的表面被覆层的粘度降低,因此发生气孔的合体而大气孔化。若这种气孔的大气孔化推进,则表面被覆层的强度降低,在基材的温度急剧上升等情况下,会发生容易因热应力而被破坏的问题。另外,通过气孔所引起的对流传热或辐射传热的增加,具有热导率上升、绝热性能也劣化的问题。

[0015] 本发明是为了解决这种问题而进行的,其目的在于提供一种排气系统部件用涂料以及使用了该排气系统部件用涂料的排气系统部件,其中,所述排气系统部件用涂料可制

造下述的排气系统部件:分散于表面被覆层内的气孔即使在高温条件下也难以发生合体,因此在基材表面形成的表面被覆层长时间具有充分的绝热性能,低温时的保温性优异。

[0016] 用于解决课题的方案

[0017] 即,本发明的排气系统部件用涂料的特征在于,其是用于涂布至由金属构成的基材上的排气系统部件用涂料,

[0018] 上述排气系统部件用涂料含有:包含二氧化硅的非晶性无机材料、包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、和造孔材料的颗粒,

[0019] 上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,

[0020] 相对于上述非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量为30重量份 $\sim$ 180重量份,

[0021] 上述造孔材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,

[0022] 相对于上述非晶性无机材料100重量份,上述造孔材料的颗粒的重量为0.001重量份 $\sim$ 1重量份。

[0023] 本发明的排气系统部件用涂料中,若将上述组成的涂料涂布至由金属构成的基材上并进行烧制,则在基材表面作为表面被覆层形成了由非晶性无机材料的层形成的表面被覆层,在该非晶性无机材料的层的内部分散了具有 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 的平均粒径的结晶性无机材料的颗粒、以及由造孔材料引起的具有特定气孔径的气孔,由于该表面被覆层中分散有上述气孔,因此上述气孔妨碍固体内部的导热,可得到优异的绝热特性。

[0024] 在表面被覆层的内部所形成的气孔与表面被覆层的厚度相比较小,停留于表面被覆层中,因此可以将表面被覆层的厚度设定为不丧失绝热性的功能的适当范围。

[0025] 另外,由于所形成的表面被覆层中分散有结晶性无机材料的颗粒,因此,即使在表面被覆层达到高温时,结晶性无机材料的颗粒也会成为气孔移动的阻碍物,从而妨碍气孔的移动,能够防止因气孔的合体而使绝热性能降低。

[0026] 此外,结晶性无机材料含有氧化锆,非晶性无机材料含有二氧化硅,因而,利用非晶性无机材料与结晶性无机材料的反应而由结晶性无机材料的颗粒通过反应所生成的反应生成颗粒(例如, $\text{Ba}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{Si}_\gamma\text{O}_\sigma$ ( $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )、锆石( $\text{ZrSiO}_4$ ))的晶体生长,利用该晶体可进一步抑制气孔的移动,因此可以保持高绝热性能。

[0027] 此外,结晶性无机材料的颗粒的耐热性优异、并且发挥出机械强化表面被覆层的作用,因此,可以防止因表面被覆层的机械强度的劣化而产生裂纹等的情况。此外,反应生成颗粒复杂地侵入非晶性无机材料,因此可起到使结晶性无机材料牢固地固定于表面被覆层内的销钉效果,进而使表面被覆层的机械强度增加。

[0028] 本发明的排气系统部件用涂料中,作为上述造孔材料,希望使用碳、碳酸盐、或者发泡剂。

[0029] 若使用上述造孔材料,则在形成了表面被覆层时,上述造孔材料发生分解并气化,或者产生气泡,从而在表面被覆层的内部形成气孔,表面被覆层可以发挥绝热性能。

[0030] 本发明的排气系统部件用涂料中,上述造孔材料优选在 $600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 变化为气体。

[0031] 若造孔材料在上述温度下变化为气体,则上述非晶性无机材料在基材上熔融而形成层后,在其内部形成气体,可以在表面被覆层的内部形成气孔。

[0032] 作为形成表面被覆层的方法,可以采用将涂布有排气系统部件用涂料的基材放入烘箱等炉中并在高温下进行烧制的方法。

[0033] 另外,在将排气系统部件用涂料涂布至基材上后,也可以进行低温干燥。在进行低温干燥时,在该时刻并未形成表面被覆层,但是,例如将排气管作为基材而涂布排气系统部件用涂料并进行干燥后,实际将排气管配置于车辆等中,则排气系统部件用涂料被在排气管中流动的高温废气所烧制,形成表面被覆层。如此通过利用废气进行的加热、烧制来代替烧制工序,还可以实现制造工序的简化。

[0034] 若造孔材料的变化为气体的温度小于600℃,则在上述非晶性无机材料熔融而形成膜之前发生分解等,因此无法良好地形成气孔;另一方面,若造孔材料的变化为气体的温度超过1000℃,则需要将非晶性无机材料加热至高温,熔融的非晶性无机材料的粘度降低,因此难以形成非晶性无机材料的层。

[0035] 本发明的排气系统部件用涂料中,上述结晶性无机材料的颗粒优选含有20重量%以上的氧化锆。

[0036] 若结晶性无机材料的颗粒含有20重量%以上的氧化锆,则内部包含强度等机械特性优异、同时耐热性优异的无机颗粒。因此,所形成的表面被覆层的机械特性、耐热性优异。

[0037] 另外,氧化锆也为耐腐蚀性优异的结晶性无机材料。因此,即使在排气系统部件的表面被覆层直接暴露于高温废气的情况下,也可以防止排气系统部件的表面被覆层被废气中所含有的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和/或硫氧化物(SO<sub>x</sub>)所腐蚀。

[0038] 结晶性无机材料的颗粒的氧化锆的含量小于20重量%的情况下,反应生成颗粒的数量减少,或者不生成反应生成颗粒。

[0039] 本发明的排气系统部件用涂料中,上述非晶性无机材料优选含有20重量%以上的二氧化硅。

[0040] 若非晶性无机材料含有20重量%以上的二氧化硅,则结晶性无机材料与非晶性无机材料的反应更容易进行,反应生成颗粒容易析出,由结晶性无机材料的表面所析出的反应生成颗粒可更有效地抑制气孔的移动。此外,由结晶性无机材料生长的反应生成颗粒具有将结晶性无机材料牢固地固定于表面被覆层内的销钉效果,因此结晶性无机材料的颗粒被牢固地固定于非晶性无机材料的层,表面被覆层的机械特性得到进一步改善。

[0041] 非晶性无机材料的二氧化硅的含量小于20重量%时,结晶性无机材料的颗粒与非晶性无机材料的反应难以进行。

[0042] 本发明的排气系统部件的特征在于,其为具备由金属构成的基材和形成于上述基材的表面上1层表面被覆层的排气系统部件,

[0043] 上述表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于上述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而反应生成颗粒和气孔构成,

[0044] 上述反应生成颗粒为破碎状或针状的颗粒,

[0045] 上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于上述气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)为0.1~10,

[0046] 上述表面被覆层是通过将包含上述非晶性无机材料、造孔材料的颗粒和上述结晶性无机材料的颗粒的排气系统部件用涂料涂布至基材上并进行加热而形成的。

[0047] 本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于上述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成的反应生成颗粒和气孔构成,在上述表面被覆层中存在气孔,因此上述气孔妨碍固体内部的导热,可得到优异的绝热特性。

[0048] 另外,在上述表面被覆层中分散有结晶性无机材料的颗粒,结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)为0.1~10,因此在表面被覆层达到高温时,结晶性无机材料的颗粒成为气孔移动的障碍物,从而妨碍气孔的移动,能够防止因气孔的合体而使绝热性能降低。

[0049] 结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)小于0.1的情况下,结晶性无机材料对于气孔不具有成为障碍物的功能,因此会发生气孔的合体或移动,与绝热性能的降低有关。

[0050] 另一方面,若结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)超过10,则结晶性无机材料容易压碎、破坏气孔,表面被覆层的机械强度以及绝热性能容易降低。

[0051] 如上所述,若结晶性无机材料的粒径相对于气孔径过小或过大,则结晶性无机物对于气孔移动的物理性抑制作用小,因而结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)优选为0.1~10的范围、更优选为0.5~5。绝热性和表面被覆层的机械强度基本上为权衡取舍的关系,在0.5~5的范围的情况下,作为汽车部件等使用时绝热性与强度的性能平衡最优异。

[0052] 需要说明的是,表面被覆层达到高温是指表面被覆层的温度达到750℃以上的温度的情况。

[0053] 另外,结晶性无机材料的颗粒在发挥出机械强化表面被覆层的作用的同时,由于耐热性优异,因而表面被覆层的耐热性也优异,并且可以防止因机械强度的劣化而产生裂纹等的情况。

[0054] 此外,上述表面被覆层含有通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成的破碎状或针状的反应生成颗粒,因此气孔的移动被该反应生成颗粒所抑制,表面被覆层可以维持高绝热性能。此处,破碎状是指由针状形状的物质进一步针状晶体生长、分支而成的多个针状晶体的聚集体的形状。

[0055] 本发明的排气系统部件中,5重量%~50重量%的上述结晶性无机材料的颗粒优选与气孔径为0.1 $\mu$ m~50 $\mu$ m的上述气孔接触。

[0056] 若气孔与结晶性无机材料的颗粒接触、附着,则在达到高温时,气孔也难以脱离于结晶性无机材料的颗粒而移动,可以维持表面被覆层的高绝热性。

[0057] 关于结晶性无机材料的颗粒是否与气孔接触,可以通过在将表面被覆层切断后利用扫描型电子显微镜(SEM)对其表面进行观察来判断。

[0058] 与上述气孔接触的结晶性无机材料的颗粒小于5重量%时,结晶性无机材料无法有助于抑制气孔移动,发生气孔的合体,从而绝热性能降低。另一方面,若与上述气孔接触的结晶性无机材料的颗粒超过50重量%,则表面被覆层中的结晶性颗粒的含量过多,因此表面被覆层的机械强度或绝热性能降低。

[0059] 若假设平均气孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的气孔与结晶性无机材料的颗粒接触的情况,则在技术上难以形成这种尺寸的气孔,为了形成这种气孔,需要使用非常小的造孔材料等等、需要使用特别的材料,材料成本急剧增加,因而不优选。

[0060] 另一方面,在气孔径超过 $50\mu\text{m}$ 的气孔与结晶性无机材料的颗粒接触的情况下,气孔已经通过移动而合体的情况较多。这样,在表面被覆层中形成有大气孔径的气孔时,表面被覆层的固体部分减少,表面被覆层的机械特性降低。另外,这样,大的气孔在气孔内通过对流传热和辐射传热而促进放热效果,因此绝热性降低。

[0061] 本发明的排气系统部件中,上述结晶性无机材料的颗粒优选含有20重量%以上的氧化锆。

[0062] 氧化锆是耐热性优异的结晶性无机材料。因此,即使在排气系统部件的表面被覆层暴露于高温的情况下,在排气系统部件的表面被覆层中存在的氧化锆也难以软化,因此可以防止表面被覆层从由金属构成的基材剥离。

[0063] 另外,氧化锆也是耐腐蚀性优异的结晶性无机材料。因此,即使在排气系统部件的表面被覆层直接暴露于高温废气的情况下,也可以防止排气系统部件的表面被覆层被废气中所含有的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和/或硫氧化物( $\text{SO}_x$ )所腐蚀。

[0064] 结晶性无机材料的颗粒的氧化锆的含量小于20重量%时,其与非晶性无机材料的反应生成颗粒无法充分生长,包含反应生成颗粒的结晶性无机材料的颗粒阻止气孔移动的能力降低,同时会导致表面被覆层的机械强度降低。

[0065] 本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层的气孔率优选为30%~80%。

[0066] 若表面被覆层的气孔率为30%~80%,则有助于绝热特性的气孔的量充分,上述表面被覆层可以维持良好的绝热性。

[0067] 若上述表面被覆层的气孔率小于30%,则由于气孔的存在所产生的绝热特性不足;另一方面,若上述表面被覆层的气孔率超过80%,则上述表面被覆层的固体部分减少,因此机械强度变弱。

[0068] 本发明的排气系统部件中,上述气孔的平均气孔径优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

[0069] 若气孔的平均气孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ ,则上述气孔容易分散于表面被覆层中,可以维持表面被覆层的高绝热性。

[0070] 若平均气孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,则在技术上难以形成这种尺寸的气孔,为了形成这种气孔,需要使用非常小的造孔材料等等、需要使用特别的材料,因此材料成本急剧增加,不优选。

[0071] 另一方面,若平均气孔径超过 $50\mu\text{m}$ ,则气孔已经通过移动而合体的情况较多。这样,在表面被覆层中形成有大气孔径的气孔时,表面被覆层的固体部分少,表面被覆层的机械特性降低。另外,这样,大的气孔在气孔内通过对流传热和辐射传热而促进放热效果,因此绝热性降低。

[0072] 本发明的排气系统部件中,上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 。

[0073] 若结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ ,则结晶性无机材料的颗粒比气孔的尺寸大,即使表面被覆层为高温,也可以通过结晶性无机材料的颗粒而抑制气孔的移动,可以维持高绝热性。



[0074] 上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,难以阻止气孔的移动,进而氧化锆成分少,因而干燥后难以维持高耐热性。另一方面,若上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径超过 $150\mu\text{m}$ ,则表面被覆层的表面与结晶性无机材料的颗粒的距离短的部位变多,即使在弯曲等稍许应力下,也容易使表面发生裂纹。

[0075] 本发明的排气系统部件中,上述反应生成颗粒的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。

[0076] 关于通过结晶性无机材料与非晶性无机材料的反应而生成的反应生成颗粒,由于晶体从结晶性无机材料的表面伸出,因此若反应生成颗粒的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,则具有与结晶性无机材料的颗粒的长度变长相同的效果,阻止气孔移动的效果大。

[0077] 若反应生成颗粒的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ,则阻止气孔移动的效果小。另外,若反应生成颗粒的平均粒径超过 $25\mu\text{m}$ ,则表面被覆层中存在的反应生成颗粒的尺寸大,因此需要在所需要的程度以上增厚表面被覆层,由此,表面被覆层的弯曲应力增加,因而容易产生裂纹。

[0078] 本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层的厚度优选为 $50\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 。

[0079] 若表面被覆层的厚度为上述厚度,则相对于上述表面被覆层的厚度的、气孔的尺寸及结晶性无机材料的颗粒的尺寸的比例在合适的范围,可以更良好地维持绝热性能和机械特性。

[0080] 若表面被覆层的厚度小于 $50\mu\text{m}$ ,则表面被覆层的厚度过薄,因此在作为排气系统部件使用时,无法发挥出充分的绝热性能。另一方面,若表面被覆层的厚度超过 $2000\mu\text{m}$ ,则表面被覆层过厚,因此在受到热冲击时表面被覆层的与基材的接合面和露出到气氛中的表面的温度差容易变大,表面被覆层容易被破坏。

[0081] 本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层的在室温的热导率为 $0.05\text{W/mK}\sim 2\text{W/mK}$ 。

[0082] 本发明的排气系统部件中,若上述表面被覆层的在室温下的热导率为 $0.05\text{W/mK}\sim 2\text{W/mK}$ ,则绝热性优异,在高温条件下热导率也难以上升,因此可以防止废气等的温度降低。

[0083] 若考虑技术的观点和经济的观点这两者的平衡,并不容易实现上述表面被覆层的在室温下的热导率小于 $0.05\text{W/mK}$ 的表面被覆层;另一方面,若表面被覆层的在室温下的热导率超过 $2\text{W/mK}$ ,则低温区域中的排气管的保温性不充分,例如在用于排气管的情况下,催化转换器的温度达到催化剂活化温度的时间变长。

[0084] 本发明的排气系统部件中,上述结晶性无机材料的颗粒优选为氧化锆或者复合氧化物,该复合氧化物由氧化锆、与三氧化二钇、氧化钙、氧化镁、二氧化铈、氧化铝以及二氧化钪中的至少一种构成。

[0085] 本发明的排气系统部件中使用的由上述材料构成的氧化物由于热导率低,因而通过将由上述材料构成的氧化物用作结晶性无机材料的颗粒,可以进一步提高表面被覆层的绝热性。

[0086] 本发明的排气系统部件中,上述非晶性无机材料优选由软化点为 $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的低熔点玻璃构成。

[0087] 本发明的排气系统部件中,若上述非晶性无机材料由软化点为 $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的低熔点玻璃构成,则在利用涂布等手段在基材的表面形成表面被覆层形成用原料组合物的层后,通过进行加热,可以比较容易地形成表面被覆层。

[0088] 若上述低熔点玻璃的软化点小于300℃,则软化点的温度过低,因此,在加热处理时,成为表面被覆层的层容易因熔融等而流动,难以形成厚度均匀的层;另一方面,若低熔点玻璃的软化点超过1000℃,则相反地需要将加热处理的温度设定为极高,因而有可能因加热而使基材的机械特性劣化。另外,包含非晶性无机材料的表面被覆层无法追随基材的温度所致的热膨胀变化,有可能在表面被覆层产生裂纹而发生脱落。

[0089] 本发明的排气系统部件中,上述低熔点玻璃优选为包含钡玻璃、硼玻璃、锶玻璃、铝硅酸盐玻璃、钠锌玻璃以及钠钡玻璃中的至少一种的玻璃。

[0090] 上述排气系统部件中,若使用由上述材料构成的低熔点玻璃,则可以在基材的表面形成热导率低、且具有耐热性、耐久性的表面被覆层。

[0091] 本发明的排气系统部件中,优选上述基材为排气管,在上述排气管的内侧形成有表面被覆层。

[0092] 若在上述排气系统部件中在排气管的内侧形成有本发明的表面被覆层,则可以制造绝热性能优异的排气管。因此,若使用该排气管,则能够从发动机启动时起在短时间内升温至催化剂活化温度,能够从发动机启动时起充分地发挥催化转换器的性能。

#### 附图说明

[0093] 图1是示意性地示出本发明的排气系统部件的截面图。

[0094] 图2是示出构成本发明的排气系统部件的表面被覆层的纵截面的扫描型电子显微镜(SEM)照片。

[0095] 图3的(a)和图3的(b)是分别示意性地示出本发明的排气系统部件的另一例的截面图。

[0096] 图4是示意性地示出本发明的排气系统部件所涉及的汽车用发动机和连接在汽车用发动机上的排气歧管的分解立体图。

[0097] 图5的(a)是图4所示的汽车用发动机和排气歧管的A-A线截面图,图5的(b)是图5的(a)所示的排气歧管的B-B线截面图。

[0098] (发明的详细说明)

[0099] 以下,对本发明进行具体说明。但本发明并不限于以下内容,可以在不改变本发明的要旨的范围内适当变更后应用。

[0100] 以下,对本发明的排气系统部件以及用于排气系统部件的制造的排气系统部件用涂料进行说明。

[0101] 首先,对本发明的排气系统部件进行说明。

[0102] 图1是示意性地示出本发明的排气系统部件的一例的截面图。

[0103] 图1所示的排气系统部件10具备由金属构成的基材11、和形成于基材11的表面上1层表面被覆层12。

[0104] 图1所示的排气系统部件10中,在基材11的表面形成的表面被覆层12由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层13、以及分散于非晶性无机材料的层13的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒14、通过结晶性无机材料的颗粒14与非晶性无机材料的层13的反应而生成的反应生成颗粒15和气孔16构成。

[0105] 如图1所示,反应生成颗粒及气孔在表面被覆层内以多种尺寸进行分散。另外,反

应生成颗粒也以各种尺寸和形状存在于表面被覆层内,相似的形状并不朝向同一方向,具有随机的方向性而存在。

[0106] 作为构成排气系统部件10的基材11的材质,可以举出例如不锈钢、钢、铁、铜等金属;或者因科镍、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、因瓦合金等镍合金等。对于由这些金属材料构成的基材,如下所述,通过使其热膨胀系数与构成表面被覆层12的非晶性无机材料的层13接近,可以提高表面被覆层12与由金属构成的基材11的密合力。

[0107] 另外,为了使基材与表面被覆层的密合性变得良好,可以对基材表面实施喷砂处理或化学药品等的粗化处理。

[0108] 通过上述粗化处理形成的基材表面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ 优选为 $1.5\mu m \sim 20\mu m$ 。上述粗化面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ 是指JIS B 0601(2001)中定义的十点平均粗糙度。

[0109] 若排气系统部件的基材的粗化面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ 小于 $1.5\mu m$ ,则基材的表面积变小,所以难以充分得到基材与表面被覆层的密合性。另一方面,若排气系统部件的基材的粗化面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ 超过 $20\mu m$ ,则难以在基材表面形成表面被覆层。据认为这是由于:若排气系统部件的基材的粗化面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ 过大,则浆料(表面被覆层用的原料组合物)不会进入到形成于基材表面的凹凸的谷部,在此部分形成空隙。

[0110] 需要说明的是,关于排气系统部件的基材的粗化面的表面粗糙度 $Rz_{JIS}$ ,可以使用株式会社东京精密制HANDYSURF E-35B,按照JIS B 0601(2001)进行测定。

[0111] 基材的形状可以是平板、半圆筒、圆筒状,并且其截面的外缘的形状还可以是椭圆形、多边形等任意形状。

[0112] 排气系统部件的基材为筒状体时,基材的径沿长度方向可以不恒定,另外,与长度方向垂直的截面形状沿长度方向也可以不恒定。

[0113] 本发明的排气系统部件中,基材的厚度的优选下限为 $0.2mm$ ,更优选的下限为 $0.4mm$ ,优选的上限为 $10mm$ ,更优选的上限为 $4mm$ 。

[0114] 若排气系统部件的基材的厚度小于 $0.2mm$ ,则排气系统部件的强度不足。另外,若排气系统部件的基材的厚度超过 $10mm$ ,则排气系统部件的重量增加,例如难以搭载在汽车等车辆上,变得不实用。

[0115] 构成排气系统部件的表面被覆层12的非晶性无机材料优选为包含二氧化硅的非晶性无机材料,优选含有20重量%以上的二氧化硅。

[0116] 非晶性无机材料包含二氧化硅,因而容易与分散于非晶性无机材料的层13的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒14发生反应,从而生成包含二氧化硅的锆石,特别是,若含有30重量%以上的二氧化硅,则更容易生成锆石。

[0117] 另外,上述非晶性无机材料优选为软化点为 $300^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 的低熔点玻璃。

[0118] 对上述低熔点玻璃的种类没有特别限定,可以举出钠钙玻璃、无碱玻璃、硼硅酸盐玻璃、钾玻璃、水晶玻璃、钛晶玻璃、钡玻璃、硼玻璃、锶玻璃、铝硅酸盐玻璃、钠锌玻璃、钠钡玻璃等。

[0119] 这些玻璃可以单独使用,也可以将2种以上混合。

[0120] 上述低熔点玻璃若软化点为 $300^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 的范围,则使低熔点玻璃熔解并涂布(coat)至基材(金属材料)的表面后,通过实施加热、烧制处理,从而可以在由金属构成的基材的表面上容易地形成表面被覆层12,并且该表面被覆层与基材的密合性优异。

[0121] 若上述低熔点玻璃的软化点小于 $300^{\circ}\text{C}$ ,则软化点的温度过低,在加热处理时,成为表面被覆层的层容易因熔融等而流动,难以形成厚度均匀的层;另一方面,若上述低熔点玻璃的软化点超过 $1000^{\circ}\text{C}$ ,则相反地需要将加热处理的温度设定为极高,因而有可能因加热而使基材的机械特性劣化。

[0122] 需要说明的是,软化点可以根据JIS R 3103-1:2001中规定的方法,例如使用有限会社OPT企业制造的玻璃自动软化点・应变点测定装置(SSPM-31)来测定。

[0123] 对上述硼硅酸盐玻璃的种类没有特别限定,可以举出 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系玻璃、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系玻璃等。上述水晶玻璃是包含 $\text{PbO}$ 的玻璃,对其种类没有特别限定,可以举出 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ 系玻璃、 $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系玻璃等。对上述钡玻璃的种类没有特别限定,可以举出 $\text{BaO-SiO}_2$ 系玻璃等。

[0124] 另外,非晶性无机材料可以仅由上述低熔点玻璃中的一种低熔点玻璃构成,也可以由两种以上的低熔点玻璃构成。

[0125] 排气系统部件的表面被覆层所含有的结晶性无机材料具有比排气系统部件的表面被覆层所含有的非晶性无机材料的软化点高的软化点。具体来说,排气系统部件的表面被覆层所含有的结晶性无机材料优选具有 $950^{\circ}\text{C}$ 以上的软化点。

[0126] 分散于构成表面被覆层12的非晶性无机材料的层13中的结晶性无机材料的颗粒14为氧化锆、或者包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒。

[0127] 作为包含氧化锆的无机材料的具体例,可以举出例如 $\text{CaO}$ 稳定化氧化锆( $5\text{wt}\%\text{CaO-ZrO}_2$ 、 $8\text{wt}\%\text{CaO-ZrO}_2$ 、 $31\text{wt}\%\text{CaO-ZrO}_2$ )、 $\text{MgO}$ 稳定化氧化锆( $20\text{wt}\%\text{MgO-ZrO}_2$ 、 $24\text{wt}\%\text{MgO-ZrO}_2$ )、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定化氧化锆( $6\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $7\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $10\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $12\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $20\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ )、锆石( $\text{ZrO}_2\text{-}33\text{wt}\%\text{SiO}_2$ )、 $\text{CeO}$ 稳定化氧化锆等。

[0128] 这些之中,优选耐热性和耐腐蚀性优异、在 $25^{\circ}\text{C}$ 的热导率为 $4\text{W/mK}$ 以下的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定化氧化锆、 $\text{CaO}$ 稳定化氧化锆、 $\text{MgO}$ 稳定化氧化锆。

[0129] 结晶性无机材料的颗粒14优选含有20重量%以上的氧化锆。这是因为,若含有20重量%以上的氧化锆,则耐热性优异,同时与非晶性无机材料中的二氧化硅发生反应,包含氧化锆和二氧化硅的反应生成颗粒容易从结晶性无机材料的颗粒14的表面析出。

[0130] 若氧化锆的含量小于20重量%,则与非晶性无机材料的层13的反应生成颗粒15无法充分生长,阻止气孔16移动的能力降低,同时会导致表面被覆层12的机械强度降低。

[0131] 结晶性无机材料的颗粒14更优选含有50重量%以上的氧化锆。

[0132] 结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。若结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,则通过结晶性无机材料的颗粒14,即使表面被覆层12为高温,也可以通过结晶性无机材料的颗粒14抑制气孔16的移动,可以维持高绝热性。

[0133] 结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,难以抑制气孔16的移动,进而氧化锆成分少,因而干燥后难以维持高耐热性。另一方面,若结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径超过 $150\mu\text{m}$ ,则表面被覆层12的表面与颗粒的距离短的部位变多,即使在弯曲等稍许应力下,也容易使表面发生裂纹。

[0134] 结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径更优选为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,在该范围时,除了高耐热性及预防裂纹外,反应生成颗粒还容易形成对外部负荷强的形状。即,反应生成颗粒的针

状容易变粗,不会折断而难以被破坏。

[0135] 气孔16的平均气孔径相对于结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径之比(结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/气孔的平均气孔径)为0.1~10。

[0136] 若气孔16的平均气孔径相对于结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径之比(结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/气孔的平均气孔径)在上述范围,则在表面被覆层12达到高温时,结晶性无机材料的颗粒14会成为气孔16移动的障碍物,从而妨碍气孔16的移动,能够防止因气孔16的合体而使绝热性能降低。

[0137] 上述比例(结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/气孔的平均气孔径)若小于0.1,则与气孔的平均气孔径相比,结晶性无机材料的颗粒的平均粒径的比例小,在达到高温时,抑制气孔移动的效果小,气孔的合体容易进行,难以维持高绝热性。

[0138] 另一方面,上述比例(结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/气孔的平均气孔径)若超过10,则与气孔的平均气孔径相比,结晶性无机材料的颗粒的平均粒径的比例变得过大。即,该情况下,结晶性无机材料的颗粒14有可能压碎、破坏气孔16,有可能使表面被覆层12的机械强度以及绝热性能降低。

[0139] 气孔16的平均气孔径相对于结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)优选为0.5~5。

[0140] 另外,结晶性无机材料包含氧化锆,非晶性无机材料包含二氧化硅,因而在形成表面被覆层时,在非晶性无机材料的层中,非晶性无机材料的层与结晶性无机材料的颗粒发生反应,生成并析出由锆石等构成的反应生成颗粒。

[0141] 图2是示出构成本发明的排气系统部件的表面被覆层的纵截面的扫描型电子显微镜(SEM)照片。该SEM照片是示出通过结晶性无机材料与非晶性无机材料的反应而生成的以针状伸长的反应生成颗粒的SEM照片。

[0142] 图2所示的SEM照片中,可以观察到从结晶性无机材料的颗粒14的表面起、在非晶性无机材料的层13中以针状伸长的反应生成颗粒15。

[0143] 图2所示的反应生成颗粒15的形状为针状,但根据反应条件的不同,可形成破碎状。若反应生成颗粒15生成,则非晶性无机材料的层13中的颗粒的尺寸成为结晶性无机材料的颗粒14与反应生成颗粒15的合计尺寸,因此在达到高温时,可以更有效地阻止多个气孔16发生合体。

[0144] 本发明的排气系统部件中,优选5重量%~50重量%的结晶性无机材料的颗粒14与气孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的上述气孔接触。

[0145] 若气孔16与结晶性无机材料的颗粒14接触、附着,则在达到高温时,气孔也难以脱离于结晶性无机材料的颗粒14而移动,可以维持表面被覆层12的高绝热性。本发明的排气系统部件中,更优选20重量%~40重量%的结晶性无机材料的颗粒14与气孔径为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的上述气孔接触。

[0146] 若与气孔16接触的结晶性无机材料的颗粒14小于5重量%,则结晶性无机材料的颗粒14无法有助于抑制气孔16的移动,发生气孔16的合体,从而绝热性能降低。另一方面,若与气孔16接触的结晶性无机材料的颗粒14超过50重量%,则表面被覆层12中的结晶性无机材料的颗粒14的含量过多,因此表面被覆层12的机械强度或绝热性能降低。

[0147] 若假设小于 $0.1\mu\text{m}$ 的气孔16与结晶性无机材料的颗粒14接触的情况,则由于气孔

小,相应地,所接触的气孔的数量增加。气孔数量的增加导致表面被覆层内的裂纹等龟裂产生部位增加,会发生品质降低或机械强度降低等问题。另一方面,在气孔径超过 $50\mu\text{m}$ 的气孔16与结晶性无机材料的颗粒14接触的情况下,气孔16已经通过移动而合体的情况较多。这样,在表面被覆层12形成有大气孔径的气孔16的情况下,表面被覆层12的固体部分少,因而表面被覆层12的机械特性降低。另外,这样,大的气孔16在气孔内通过对流传热和辐射传热而促进放热效果,因此绝热性降低。

[0148] 该情况下,如上所述,气孔16可以通过由结晶性无机材料的颗粒14伸出的反应生成颗粒15而与气孔16接触。

[0149] 在生成了反应生成颗粒15的情况下,反应生成颗粒15从结晶性无机材料的颗粒14的表面向其周边伸长,因此容易与气孔16接触,与气孔16接触的机会变多。因此,气孔16难以移动,可以更有效地防止多个气孔16发生合体。

[0150] 反应生成颗粒15的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。若反应生成颗粒15的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,则即使在表面被覆层12达到高温的情况下,从结晶性无机材料的颗粒14伸长的反应生成颗粒15也可抑制气孔的移动,因此可以防止气孔16彼此的合体。反应生成颗粒15的平均粒径更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ,在该范围时,反应生成颗粒15的尖端容易变粗,机械强度高。

[0151] 此处,反应生成颗粒的平均粒径是指,将由一个颗粒生成的反应生成颗粒的尖端至尖端的距离最大的距离设为反应生成粒径,测定100个不同的反应生成粒径,将其平均,所得到的值为反应生成颗粒的平均粒径。

[0152] 若反应生成颗粒15的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ,则阻止气孔16移动的效果小。另外,若反应生成颗粒15的平均粒径超过 $25\mu\text{m}$ ,则存在于表面被覆层12中的反应生成颗粒15的尺寸大,因而需要在所需要的程度以上增厚表面被覆层12,由此,表面被覆层12的弯曲应力增加,因而容易产生裂纹。

[0153] 如上所述,在构成表面被覆层12的非晶性无机材料的层13中分散有由作为原料的排气系统部件用涂料中所含有的造孔材料所引起的气孔,表面被覆层12的气孔率优选为 $30\%\sim 80\%$ 。

[0154] 若表面被覆层12的气孔率为 $30\%\sim 80\%$ ,且这些气孔16良好地分散,则利用气孔16可以有效地隔绝表面被覆层12中的热的传递,可以维持良好的绝热性。

[0155] 若表面被覆层12的气孔率小于 $30\%$ ,则气孔16的比例过少,因此绝热性发生劣化;另一方面,若表面被覆层12的气孔率超过 $80\%$ ,则气孔16的比例变得过多,因此,例如气孔16容易露出至表面被覆层12的表面,难以保持气孔率,同时气孔16彼此的距离变近,气孔16彼此容易发生合体,在表面被覆层12达到高温时,难以维持高绝热性。

[0156] 表面被覆层12中的气孔16的平均气孔径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。若表面被覆层12中的气孔16的平均气孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,则可以利用气孔16有效地阻止表面被覆层12中的传热,可以维持表面被覆层12的高绝热性。表面被覆层12中的气孔16的平均气孔径小时,可以降低气孔内的辐射传热、对流传热所导致的热移动,因而越接近 $1\mu\text{m}$ 越优选,具体来说,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。平均气孔径为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围时,最能够降低气孔内的热移动。

[0157] 若气孔16的平均气孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,则在技术上难以形成这种尺寸的气孔16,为了

形成这种气孔16,需要使用非常小的造孔材料等等、需要使用特别的材料,因而材料成本急剧增加,不优选。

[0158] 另一方面,若气孔径超过 $50\mu\text{m}$ ,则气孔16已经通过移动而合体的情况较多。这样,在表面被覆层12中形成有大气孔径的气孔16时,表面被覆层12的固体部分减少,表面被覆层12的机械特性降低。另外,气孔径超过 $100\mu\text{m}$ 的气孔16可在气孔内通过对流传热和辐射传热而促进放热效果,因此绝热性降低。

[0159] 表面被覆层12的厚度优选为 $50\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 、更优选为 $250\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 。

[0160] 若表面被覆层12的厚度小于 $50\mu\text{m}$ ,则表面被覆层12的厚度过薄,因此在作为排气系统部件使用时,无法发挥出充分的绝热性能。另一方面,若表面被覆层12的厚度超过 $2000\mu\text{m}$ ,则表面被覆层12过厚,因此在受到热冲击时表面被覆层12的与基材11的接合面和露出到气氛中的表面的温度差容易变大,表面被覆层12容易被破坏。

[0161] 表面被覆层12的在室温下的热导率优选为 $0.05\text{W/mK}\sim 2\text{W/mK}$ 。

[0162] 若表面被覆层12的在室温下的热导率为 $0.05\text{W/mK}\sim 2\text{W/mK}$ ,则本发明的排气系统部件10的绝热性优异,即使在高温件下热导率也难以上升,因此可以防止废气等的温度降低。

[0163] 若考虑技术的观点和经济的观点这两者的平衡,并不容易实现表面被覆层12的在室温下的热导率小于 $0.05\text{W/mK}$ 的表面被覆层12;另一方面,若表面被覆层12的在室温下的热导率超过 $2\text{W/mK}$ ,则低温区域中的排气管的保温性不充分,例如在用于排气管的情况下,催化转换器的温度达到催化剂活化温度的时间变长,因而不优选。

[0164] 排气系统部件的表面被覆层的在室温下的热导率可以通过激光闪光法进行测定。

[0165] 需要说明的是,在本发明的排气系统部件中,即使在使用半圆筒的基材或圆筒形状的基材的情况下,在基材11的表面也形成有图1所示的排气系统部件10中的表面被覆层12。表面被覆层12可以形成于基材11的两面。

[0166] 即使在表面被覆层12形成于基材11的两面的情况下,表面被覆层12的厚度也优选为 $50\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 。

[0167] 接着,对本发明的排气系统部件的制造方法进行说明。

[0168] 首先,对本发明的排气系统部件的制造中使用的排气系统部件用涂料进行说明。上述排气系统部件用涂料为用于排气系统部件的制造的原料组合物。

[0169] 本发明的排气系统部件用涂料的特征在于,

[0170] 其含有:包含二氧化硅的非晶性无机材料、包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、和造孔材料的颗粒,

[0171] 上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,

[0172] 相对于上述非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量为30重量份 $\sim$ 180重量份,

[0173] 上述造孔材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,

[0174] 相对于上述非晶性无机材料100重量份,上述造孔材料的颗粒的重量为0.001重量份 $\sim$ 1重量份。

[0175] 通过使用本发明的排气系统部件用涂料,可以制造上述的本发明的排气系统部件,但其用途不限于上述排气系统部件的制造,也可以在用于形成涂膜的其它用途中使用。

[0176] 如上所述,上述排气系统部件用涂料含有:包含二氧化硅的非晶性无机材料、包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、和造孔材料的颗粒。

[0177] 关于包含二氧化硅的非晶性无机材料的种类、材料、材质、其特性等,在本发明的排气系统部件中已进行了说明,因而省略。如上所述,在制备本发明的排气系统部件用涂料时,使用上述非晶性无机材料的粉末。在制备本发明的排气系统部件用涂料时,在调合各原料后进行湿式粉碎,非晶性无机材料的粉末使用最初调节为适当粒径的粉末,在原料调合后,通过湿式粉碎得到目标粒径的粉末。

[0178] 非晶性无机材料在涂布至基材表面并烧制后,发生熔融而形成涂膜(非晶性无机材料的层),因此不需要严密地控制非晶性无机材料的粒径,但需要非晶性无机材料的颗粒均匀分散于排气系统部件用涂料中。

[0179] 从该方面考虑,非晶性无机材料的湿式粉碎后的最终平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。为 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的范围时,推测由于颗粒表面所带的电产生的影响少,因此颗粒容易均匀分散。

[0180] 关于包含氧化锆的结晶性无机材料的种类、材料、材质、其特性等,在本发明的排气系统部件中已进行了说明,因而省略。在制备本发明的排气系统部件用涂料时,在调合各原料后进行湿式粉碎,在结晶性无机材料的情况下也使用最初调节为适当粒径的材料,通过湿式粉碎得到目标粒径的材料。

[0181] 结晶性无机材料的湿式粉碎后的最终平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0182] 湿式粉碎后的结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,认为形成表面被覆层后分散于非晶性无机材料的层中的结晶性无机材料的粒径与形成非晶性无机材料的层前的湿式粉碎后的结晶性无机材料的粒径几乎无变化。在形成表面被覆层后的非晶性无机材料的层中分散的结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ ,表面被覆层12即使达到高温,也可以通过结晶性无机材料的颗粒14抑制气孔16的移动,可以维持高绝热性。湿式粉碎后的结晶性无机材料的颗粒的平均粒径更优选为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0183] 结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,难以阻止气孔16的移动,进而由于氧化锆成分少,因此干燥后难以维持高耐热性。另一方面,若结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径超过 $150\mu\text{m}$ ,则表面被覆层12的表面与结晶性无机材料的颗粒14的距离短的部位变多,即使在弯曲等稍许应力下,也容易使表面发生裂纹。特别是,若结晶性无机材料的颗粒14的平均粒径超过 $500\mu\text{m}$ ,则该倾向变得显著。

[0184] 相对于非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量设定为30重量份 $\sim$ 180重量份。

[0185] 通过相对于非晶性无机材料使用这种重量比例的结晶性无机材料的颗粒,结晶性无机材料的颗粒以适当的比例分散于构成所制造的排气系统部件的非晶性无机材料的层中,可以确保表面被覆层的耐热性、绝热性。相对于非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量优选设定为60重量份 $\sim$ 150重量份。

[0186] 相对于非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量若小于30重量份,则在非晶性无机材料的层中分散的结晶性无机材料的颗粒的量少,因此在高温区域分散于内部的气孔变得容易移动,绝热性降低。

[0187] 另一方面,相对于非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量若超



过180重量份,则非晶性无机材料的量相对变少,涂膜的形成(表面被覆层的形成)变得困难,容易发生从基材上剥离。

[0188] 对本发明的排气系统部件用涂料中的造孔材料进行说明。

[0189] 在利用上述排气系统部件用涂料在基材表面形成涂膜后,通过加热、烧制形成表面被覆层时,上述造孔材料用于在表面被覆层内形成气孔。

[0190] 作为上述造孔材料,可以使用例如以氧化物系陶瓷为成分的作为微小中空球体的中空球、球状丙烯酸类颗粒、石墨等碳、碳酸盐、发泡剂等,本发明中,所形成的表面被覆层优选具有高绝热性能,为此,对气孔来说优选的是,直径尽可能小的气孔均匀分散。

[0191] 从这种方面考虑,造孔材料优选为碳、碳酸盐、或者发泡剂。

[0192] 作为碳酸盐、发泡剂,可以举出 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等。

[0193] 此外,在这些造孔材料中,优选石墨等碳。这是因为,通过粉碎等处理,碳可以作为细颗粒分散于排气系统部件用涂料中,通过加热、烧制而分解,可以形成具有优选气孔径的气孔。

[0194] 从上述方面考虑,造孔材料的颗粒的平均粒径设定为 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。

[0195] 由于造孔材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ,因而能够使所形成的非晶性无机材料的层中的气孔的孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。造孔材料的颗粒的平均粒径优选设定为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0196] 若造孔材料的颗粒的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,则难以使造孔材料在排气系统部件用涂料中良好地分散,其结果,所形成的非晶性无机材料的层中的气孔的分散程度降低,在达到高温时,气孔容易发生合体。另一方面,在造孔材料的颗粒的平均粒径超过 $25\mu\text{m}$ 的情况下,非晶性无机材料的层中形成的气孔的孔径变得过大,非晶性无机材料的层的绝热性降低。

[0197] 相对于非晶性无机材料100重量份,造孔材料的颗粒的重量设定为0.001重量份 $\sim$ 1重量份。由于相对于非晶性无机材料100重量份,将造孔材料的颗粒的重量设定为0.001重量份 $\sim$ 1重量份,因此在排气系统部件用涂料中可良好地分散,在基材的表面形成涂膜并通过加热、烧制形成表面被覆层时,可以形成气孔良好地分散的表面被覆层。相对于非晶性无机材料100重量份,造孔材料的颗粒的重量优选设定为0.005重量份 $\sim$ 0.5重量份。

[0198] 相对于非晶性无机材料100重量份,造孔材料的颗粒的重量若小于0.001重量份,则表面被覆层中的气孔的比例过少,因此表面被覆层无法发挥出良好的绝热特性;另一方面,相对于非晶性无机材料100重量份,造孔材料的颗粒的重量若超过1重量份,则造孔材料的比例过多,因此难以使气孔良好地分散于所形成的表面被覆层中,容易形成大的气孔,表面被覆层无法发挥出良好的绝热特性。

[0199] 本发明的排气系统部件用涂料中,除了非晶性无机材料、结晶性无机材料、造孔材料外,还可以混配分散介质、有机结合材料等。

[0200] 作为上述分散介质,可以举出例如水;或甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂等。对排气系统部件用涂料所含有的混合粉末或非晶性无机材料的粉末与分散介质的混配比没有特别限定,例如,相对于非晶性无机材料的粉末100重量份,分散介质优选为50重量份 $\sim$ 150重量份。这是因为可达到适合涂布至基材上的粘度。

[0201] 作为能够混配于上述排气系统部件用涂料中的有机结合材料,可以举出例如聚乙

烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。它们可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0202] 另外,也可以合用分散介质和有机结合材料。

[0203] 接着,对上述排气系统部件用涂料的制备和使用其的排气系统部件的制造方法进行说明。

[0204] (1)准备由金属构成的基材的工序

[0205] 将由金属构成的基材(以下,也称为金属基材或金属材料)作为起始材料,首先,进行清洗处理以除去金属基材表面的杂质。

[0206] 作为上述清洗处理没有特别限定,可以使用现有公知的清洗处理,具体来说,例如可以使用在醇溶剂中进行超声波清洗的方法等。

[0207] 另外,在上述清洗处理后,根据需要,为了增大金属基材的表面的比表面积、或者调整金属基材的表面的粗糙度,可以对金属基材的表面实施粗化处理。具体来说,例如,可以实施喷砂处理、蚀刻处理、高温氧化处理等粗化处理。它们可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0208] 该粗化处理后,可以进一步进行清洗处理。

[0209] (2)形成表面被覆层的工序

[0210] 首先,将结晶性无机材料、非晶性无机材料、造孔材料等混合,制备排气系统部件用涂料。

[0211] 具体来说,例如,将结晶性无机材料的粉末和非晶性无机材料的粉末分别制备成特定的粒度、形状等,将各粉末以特定的混配比例进行干式混合而制备混合粉末,进而加入水,用球磨机进行湿式混合,从而制备排气系统部件用涂料。

[0212] 此处,对混合粉末与水的混配比没有特别限定,相对于混合粉末100重量份,水优选为100重量份左右。这是因为可成为适合涂布至金属基材上的粘度。另外,根据需要,如上所述可以在上述排气系统部件用涂料中混配有机溶剂等分散介质和有机结合材料等。

[0213] (3)接着,在金属基材的表面涂布排气系统部件用涂料。

[0214] 作为涂布上述表面被覆层用的排气系统部件用涂料的方法,可以采用例如喷涂、静电涂装、喷墨、使用压模或辊等的转印、刷涂或电沉积涂装等方法。

[0215] 另外,通过将上述金属基材浸渍到排气系统部件用涂料中,可以涂布上述排气系统部件用涂料。

[0216] (4)接着,对涂布有排气系统部件用涂料的金属基材实施烧制处理。

[0217] 具体来说,将涂布有排气系统部件用涂料的金属基材干燥后,进行加热烧制,从而形成表面被覆层。此时,造孔材料通过上述烧制而发生分解,或者发泡而变化为气体,在表面被覆层中形成气孔。上述造孔材料优选在600℃~1000℃变化为气体。

[0218] 上述烧制温度优选为非晶性无机材料的软化点以上,虽然烧制温度还取决于所混配的非晶性无机材料的种类及造孔材料的种类,但优选700℃~1100℃。这是由于:通过使烧制温度达到非晶性无机材料的软化点以上的温度,可以使金属基材与非晶性无机材料牢固地密合,可以形成与金属基材牢固地密合的表面被覆层。

[0219] 通过上述程序,可以制造图1所示的排气系统部件10,其为本发明的排气系统部件的一例。

[0220] 图3的(a)是示意性地示出将构成排气系统部件的基材的筒状体切成两半的部件(以下,称作半个部件)的截面图,图3的(b)是示意性地示出基材为筒状体时的排气系统部件的截面图。

[0221] 在图3的(b)所示的排气系统部件30中,在如排气管那样由筒状体构成的基材31的内侧形成了具有与图1所示的表面被覆层相同的构成的表面被覆层32。

[0222] 因此,在排气管形成有表面被覆层时,可成为绝热性能优异的排气管。因此,通过使用该排气管,可以从发动机启动时起在短时间内升温至催化剂活化温度,从发动机启动时起即可充分发挥催化转换器的性能。

[0223] 以下示出基材为筒状体、且筒状体的内面形成有表面被覆层的这样的排气系统部件的制造方法的例子。

[0224] 当图3的(b)所示的排气系统部件(筒状体)30较长时,虽然不是不可以在其整个内部形成表面被覆层,但比较难,所以通常使用将构成排气系统部件的基材筒状体切断成两半的排气系统部件(半个部件)20(参照图3的(a))。

[0225] 这种情况下,在基材21的表面形成构成表面被覆层22的非晶性无机材料的层23后,将两个排气系统部件(半个部件)20合体,制作由在基材31的内面形成有表面被覆层32的筒状体构成的排气系统部件30。

[0226] 首先,作为金属基材,准备将筒状体切断成两半而得到的第1半个部件和第2半个部件。接下来,对于第1半个部件和第2半个部件,分别在面积小的内侧表面涂布排气系统部件用涂料。接着,对第1半个部件和第2半个部件实施烧制处理,从而在第1半个部件和第2半个部件的表面形成表面被覆层,之后,通过焊接等将第1半个部件和第2半个部件接合,形成筒状体。

[0227] 通过上述程序,可以制造金属基材为筒状体、且在筒状体的内面形成有表面被覆层的排气系统部件。

[0228] 另外,也可以制造金属基材为筒状体、且在筒状体的外面形成有表面被覆层的排气系统部件。该情况下,作为金属基材,可以使用筒状体的金属基材,也可以使用上述的第1半个部件和第2半个部件。

[0229] 以下,就本发明的排气系统部件以及排气系统部件用涂料的作用效果进行举例。

[0230] (1)本发明的排气系统部件中,在由金属构成的基材的表面上形成有表面被覆层。表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于上述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成反应生成颗粒和气孔构成,由于上述表面被覆层中存在气孔,因此上述气孔可妨碍固体内部的导热,可得到优异的绝热特性。

[0231] (2)本发明的排气系统部件中,在表面被覆层中分散有结晶性无机材料的颗粒,上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)为0.1~10,因此,在表面被覆层达到高温时,结晶性无机材料的颗粒成为气孔移动的障碍物,妨碍气孔的移动,可以防止因气孔的合体而使绝热性能降低。因此,可以长时间维持表面被覆层的高绝热性。

[0232] (3)本发明的排气系统部件中,表面被覆层中的结晶性无机材料的颗粒可发挥机械强化表面被覆层的作用,并且可以防止气孔的合体,因此可防止因表面被覆层的机械强

度的劣化而产生裂纹等,即使产生裂纹等,也可以防止裂纹的扩展。

[0233] (4)本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层含有通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成的破碎状或针状的反应生成颗粒,因此,利用该反应生成颗粒可抑制气孔的移动,表面被覆层可以维持高绝热性能。

[0234] 这样,本发明的排气系统部件的绝热性且耐热性优异,因此例如可以优选用作排气管等排气系统部件。

[0235] (5)本发明的排气系统部件中,5重量%~50重量%的上述结晶性无机材料的颗粒与气孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的上述气孔接触,因而在达到高温时,气孔也难以脱落于结晶性无机材料的颗粒而移动,其结果,可以防止气孔的合体,可以维持表面被覆层的高绝热性。

[0236] (6)本发明的排气系统部件中,表面被覆层所含有的结晶性无机材料可以含有20重量%以上的氧化锆。

[0237] 氧化锆是耐热性优异的结晶性无机材料。因此,即使在排气系统部件的表面被覆层暴露于高温的情况下,在排气系统部件的表面被覆层中存在的氧化锆也难以软化,因此可以防止表面被覆层从由金属构成的基材剥离。

[0238] 另外,氧化锆也是耐腐蚀性优异的结晶性无机材料。因此,即使在排气系统部件的表面被覆层直接暴露于高温废气的情况下,也可以防止排气系统部件的表面被覆层被废气中所含有的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和/或硫氧化物( $\text{SO}_x$ )所腐蚀。

[0239] (7)本发明的排气系统部件中,表面被覆层的厚度为 $50\mu\text{m}$ ~ $2000\mu\text{m}$ 。

[0240] 若表面被覆层的厚度为上述厚度,则相对于上述表面被覆层的厚度的、孔的尺寸及结晶性无机材料的尺寸的比例在合适的范围,可以更良好地维持绝热性能和机械特性。

[0241] (8)本发明的排气系统部件中,表面被覆层的在室温下的热导率为 $0.05\text{W/mK}$ ~ $2\text{W/mK}$ 。

[0242] 若排气系统部件的表面被覆层的在室温下的热导率为 $0.05\text{W/mK}$ ~ $2\text{W/mK}$ ,则可以使热经过表面被覆层而被传导传热至排气系统部件的外部的速度变慢。因此,可以进一步提高排气系统部件的绝热性。

[0243] (9)本发明的排气系统部件中,上述表面被覆层的气孔率为30%~80%,上述气孔的平均气孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

[0244] 为了利用表面被覆层中所含有的气孔来维持表面被覆层的绝热性,气孔率和气孔的平均气孔径在适当的范围,其结果,可以维持本发明的排气系统部件的良好的绝热性。

[0245] (10)对本发明的排气系统部件用涂料来说,上述排气系统部件用涂料含有:包含二氧化硅的非晶性无机材料、包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、和造孔材料的颗粒,上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ ,相对于上述非晶性无机材料100重量份,结晶性无机材料的颗粒的重量为30重量份~180重量份,上述造孔材料的颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ ,相对于上述非晶性无机材料100重量份,上述造孔材料的颗粒的重量为0.001重量份~1重量份,因此可以优选用作具有上述特性的排气系统部件中使用的涂料。

## (实施例)

[0246] 下面,给出更具体地公开本发明的排气系统部件及排气系统部件用涂料的实施

例。需要说明的是,本发明并不仅限于这些实施例。

[0247] (实施例1)

[0248] (1)基材的准备

[0249] 作为由金属构成的基材,以长40mm×宽40mm×厚1.5mm的平板状不锈钢基材(SUS430制)作为材料,在醇溶剂中进行超声波清洗,接着,进行喷砂处理,将基材表面(两面)粗化。喷砂处理使用#100的 $Al_2O_3$ 磨粒进行10分钟。

[0250] 使用表面粗糙度测定仪((株)东京精密制造HANDY SURF E-35B)测定金属基材的表面粗糙度,结果,金属基材的表面粗糙度为 $Rz_{JIS}=8.8\mu m$ 。

[0251] 通过上述处理,制作了平板状的基材。

[0252] (2)表面被覆层用的排气系统部件用涂料的制备

[0253] 作为非晶性无机材料的粉末,准备旭硝子株式会社制造K4006A-100M( $Bi_2O_3-B_2O_3$ 系玻璃、软化点770℃)35重量份。需要说明的是,相对于排气系统部件用涂料的整体,非晶性无机材料的混配比例为34重量%。上述混配比例是指用百分比表示相对于包含水等在内的排气系统部件用涂料整体重量的比例而得到的值。另外,上述非晶性无机材料的粉末的平均粒径为 $15\mu m$ ,含有25重量%的二氧化硅。

[0254] 另外,作为结晶性无机材料的颗粒,准备含有8重量%三氧化二钨的三氧化二钨稳定化氧化锆20重量份。结晶性无机材料的颗粒的平均粒径为 $25\mu m$ 。

[0255] 此外,作为有机结合材料,准备信越化学工业株式会社制造的甲基纤维素(产品名:METOLOSE-65SH)0.5重量份。

[0256] 在制备用于形成表面被覆层的排气系统部件用涂料时,进一步加入水46重量份,用球磨机进行湿式混合,从而制备出排气系统部件用涂料。

[0257] 需要说明的是,在制备排气系统部件用涂料时,加入了0.005重量份的碳作为造孔材料。需要说明的是,造孔材料的平均粒径为 $1\mu m$ 。

[0258] 将涂布对象、涂布面、结晶性无机材料的种类和平均粒径及混配比例、非晶性无机材料的混配比、造孔材料的平均粒径和混配比示于表1。

[0259] 此处,在结晶性无机材料和非晶性无机材料及造孔材料在以颗粒的形式保持形状的状态下被取出时,可以利用使用了激光衍射法的装置(株式会社岛津制作所制造SALD-300V)测定各粒径,使用上述装置计测100个颗粒的平均粒径,将其粒径的平均值作为平均粒径。

[0260] 另外,在排气管形成表面被覆层并不能以保持形状的状态取出结晶性无机材料或反应生成颗粒的情况下,可以使用下述的三维计测X射线CT装置计测粒径,从而由该数据计算出平均粒径。

[0261] 该情况下,将表面被覆层剪切成3.1mm大小,将得到的样品利用三维计测X射线CT装置(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造TDM1000-IS/SP)进行计测,利用三维体绘制软件(NVS(Nihon Visual Science,Inc.)制造VG-Studio MAX)对其实施图像处理,从而可以计测粒径。此处,粒径是指在一个颗粒表面取2点,将该2点间的直线距离最大的值作为粒径。通过上述计测方法,从表面被覆层采集100个样品并测定粒径,将该粒径的平均值作为平均粒径即可。

[0262] (3)排气系统部件的制造

[0263] 在平板状的基材的单侧表面利用所制备的排气系统部件用涂料通过喷涂法进行涂布,在干燥机内以70℃干燥20分钟。接着,在空气中于850℃加热烧制处理90分钟,从而形成厚度为500μm的表面被覆层。

[0264] (实施例2~5)

[0265] 如表1和表2所示那样变更作为涂布对象的基材的种类、所使用的结晶性无机材料的种类和平均粒径、混配比例、非晶性无机材料的混配比例、造孔材料的平均粒径和混配比例、所形成的表面被覆层的厚度,除此以外,利用与实施例1大致相同的方法形成表面被覆层。将涂布对象、涂布面、结晶性无机材料的种类和平均粒径及混配比例、非晶性无机材料的混配比例、造孔材料的平均粒径和混配比例示于表1。

[0266] (比较例1~4和参考例1)

[0267] 如表1和表2所示那样变更作为涂布对象的基材的种类、所使用的结晶性无机材料的种类和平均粒径、混配比例、非晶性无机材料的混配比例、造孔材料的平均粒径和混配比例、所形成的表面被覆层的厚度,除此以外,利用与实施例1大致相同的方法形成表面被覆层。将涂布对象、涂布面、结晶性无机材料的种类和平均粒径及混配比例、非晶性无机材料的混配比例、造孔材料的平均粒径和混配比例示于表1。

[0268]

【表1】

	涂布对象	涂布面	结晶性无机材料			非晶性无机材料	造孔材料	
			种类	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	混配比例 (wt%)		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	混配比例 (wt%)
实施例1	平板	单面	三氧化二钇稳定氧化锆 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 8wt%)	10	20	34	1	0.005
实施例2	圆筒	单面	氧化钙稳定氧化锆 ( $\text{CaO}$ : 5wt%)	0.1	20	34	0.5	0.007
实施例3	半个部件	单面	氧化镁稳定氧化锆 ( $\text{MgO}$ : 20wt%)	150	40	25	10	0.005
实施例4	圆筒	单面	氧化锆	50	15	35	5	0.012
实施例5	圆筒	两面	锆石 ( $\text{SiO}_2$ : 10wt%)	1	20	34	5	0.014
比较例1	平板	单面	未混配结晶性无机材料	-	0	45	1	0.005
比较例2	圆筒	单面	三氧化二钇稳定氧化锆 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 8wt%)	1	70	13	25	0.005
比较例3	平板	单面	三氧化二钇稳定氧化锆 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 8wt%)	25	5	40	10	0.007
比较例4	圆筒	单面	氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	10	10	38	5	0.005
参考例1	平板	单面	三氧化二钇稳定氧化锆 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 8wt%)	25	20	35	5	0.005

[0269] 关于实施例1~5、比较例1~4和参考例1中制造的排气系统部件,将表面被覆层的特性(气孔率、热导率、膜厚、初期成膜性、连续高温试验结果、耐热冲击性试验结果以及综合判定结果)归纳示于表2。

[0270] 需要说明的是,上述表面被覆层的气孔率、热导率、膜厚、初期成膜性、连续高温试验结果、耐热冲击性试验结果以及综合判定结果通过以下所示的方法进行。

[0271] (表面被覆层的热导率的测定)

[0272] 利用激光闪光装置(热常数测定装置:NETZSCH LFA457 Microflash)测定实施例1~5、比较例1~4和参考例1的各排气系统部件的表面被覆层的热导率(25℃)。

[0273] 需要说明的是,同样地测定了基材(不锈钢基材)的热导率(25℃),结果基材(不锈

钢基材)的热导率为25W/mK。

[0274] (表面被覆层的气孔率的测定)

[0275] 将表面被覆层剪切成3.1mm大小,将得到的样品利用三维计测X射线CT装置(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造TDM1000-IS/SP)进行计测,利用三维体绘制软件(NVS(Nihon Visual Science,Inc.)制造VG-Studio MAX)对其实施图像处理,从而可以计测气孔体积,因此可以计算出气孔率。通过上述计测方法,从由实施例1~5、比较例1~4和参考例1制造的排气系统部件的表面被覆层采集100个样品,将其气孔率的平均值作为排气系统部件的表面被覆层的气孔率。

[0276] (膜厚的测定)

[0277] 使用株式会社菲希尔(Fischer Instruments)制造的涂层测厚仪(DUALSCOPE)MP40测定膜厚。

[0278] (初期成膜性的评价)

[0279] 对于在基材表面形成的表面被覆层,使用扫描型电子显微镜(日立制造、FE-SEM S-4800),拍摄10张聚焦于基材与表面被覆层的界面的SEM照片,在这些SEM照片中,将观察到在基材与表面被覆层之间形成了空隙、且发生了剥离的照片评价为“×”,将在基材与表面被覆层之间完全没有形成空隙的照片评价为“○”。

[0280] (连续高温试验)

[0281] 对于实施例1~5、比较例1~4和参考例1的各排气系统部件,进行连续高温试验,并评价了表面被覆层的耐热性。

[0282] 准备40mm×40mm的试样,在一半(40mm×20mm)形成表面被覆层。在该状态下,使表面被覆层朝向上侧,接着在从水平方向倾斜90°的状态下投入烧制炉内,在1000℃保持15分钟。其后,对各排气系统部件的基材的表面确认向下部的下垂、以及脱落或变质。向下部的下垂可以通过确认表面被覆层的形成部与未形成部的交界线在评价前后是否发生变化来进行评价。通过目视对表面被覆层的脱落或变质进行了确认。

[0283] 在表2的“连续高温试验结果”一栏中,将在耐热性试验中发生了排气系统部件的表面被覆层的膜厚变化(向下部的下垂)、脱落和变质中的任一种的情况表示为“×”,将均未发生排气系统部件的表面被覆层的膜厚变化(向下部的下垂)、脱落和变质的情况表示为“○”。

[0284] (耐热冲击性试验结果)

[0285] 进行以下的耐热冲击性试验,评价了实施例1~5、比较例1~4和参考例1的各排气系统部件的耐热冲击性。

[0286] 将各排气系统部件在烧制炉中加热至900℃,其后,将900℃的排气系统部件取出至室温的炉外,按照从取出排气系统部件后起2分钟的平均降温速度为200℃/min~210℃/min的方式,用风扇强制冷却,以此作为1个循环,进行50个循环。其后,通过目视确认了各排气系统部件的表面被覆层是否存在剥离。

[0287] 在表2的“耐热冲击性试验结果”一栏中,将在耐热冲击性试验中排气系统部件的表面被覆层存在剥离的情况表示为“×”,将排气系统部件的表面被覆层不存在剥离的情况表示为“○”。

[0288] (综合判定)



[0289] 基于上述初期成膜性、连续高温试验结果、耐热冲击性试验结果和热导率的测定结果,将全部为○的情况评价为合格,将上述特性中即使仅一项是×的情况也评价为不合格。需要说明的是,关于热导率,将小于0.6W/mK的情况评价为良好,将为0.6W/mK以上的情况评价为不良。

[0290] 【表2】

[0291]

	表面被覆层				连续高温 试验结果	耐热冲击性 试验结果	综合 判定
	气孔率 (%)	热导率 (W/mK)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	初期 成膜性			
实施例1	30	0.40	500	○	○	○	合格
实施例2	50	0.30	500	○	○	○	合格
实施例3	30	0.40	250	○	○	○	合格
实施例4	70	0.10	750	○	○	○	合格
实施例5	70	0.20	2000	○	○	○	合格
比较例1	30	0.35	500	○	×	×	不合格
比较例2	30	0.45	500	×	○	×	不合格
比较例3	40	0.30	500	○	×	○	不合格
比较例4	30	4.40	250	○	○	○	不合格
参考例1	30	0.40	3000	○	○	×	不合格

[0292] 在实施例1~5的排气系统部件中,可知:表面被覆层的气孔率为30%~70%,热导率低、为0.10W/mK~0.40W/mK,绝热性优异,膜厚为250 $\mu\text{m}$ ~2000 $\mu\text{m}$ 、在适当的范围,初期成膜性的结果良好,不存在表面被覆层的剥离,与基材的密合性优异。另外可知:连续高温试验结果、耐热冲击性试验结果也良好,即使在高温下也难以发生气孔的合体,耐热性、耐热冲击性、耐久性优异。

[0293] 特别是,如实施例5所示,可知:即使在基材表面形成厚的表面被覆层,初期的成膜性也良好,热导率为0.20W/mK,可以形成绝热性极其优异的表面被覆层。

[0294] 另一方面,在比较例1的排气系统部件中,由于表面被覆层中未混配结晶性无机材料,因此认为耐热性差,并且气孔容易发生合体,连续高温试验结果、耐热冲击性试验结果不良、不合格,在比较例2中,结晶性无机材料的混配量过多,非晶性无机材料的混配量过少,因此初期成膜性不良,在与基材的密合性上存在问题。

[0295] 在比较例3中,结晶性无机材料的混配量少,因此耐热性降低,连续高温试验结果不良。在比较例4中,作为结晶性无机材料,使用了几乎不含二氧化硅的氧化铝,不生成反应生成颗粒,因此热导率低,不良。在参考例1中,表面被覆层的厚度过厚,为3000 $\mu\text{m}$ ,因此耐热冲击性的结果不良。

[0296] 下面,一边参照附图一边对本发明的排气系统部件的具体例进行说明。

[0297] 本发明的排气系统部件是作为构成与汽车用发动机等的内燃机相连的排气系统的部件而被使用的排气管。这里说明的排气系统部件的构成,除了基材为筒状体以外,与上述的排气系统部件相同。

[0298] 具体来说,本发明的排气系统部件例如可以适当用作排气歧管等。

[0299] 以下,以连接在汽车用发动机等的内燃机上的排气歧管为例,对本发明的排气系统部件进行说明。

[0300] 图4是示意性地示出本发明的排气系统部件所涉及的汽车用发动机和连接在汽车用发动机上的排气歧管的分解立体图。

[0301] 另外,图5的(a)是图4所示的汽车用发动机和排气歧管的A-A线截面图,图5的(b)是图5的(a)所示的排气歧管的B-B线截面图。

[0302] 如图4和图5的(a)所示,在汽车用发动机100上连接有排气歧管110(图1和图2所示的排气系统部件)。

[0303] 在汽车用发动机100的气缸体101的顶部安装有气缸盖102。而且,在气缸盖102的一个侧面安装有排气歧管110。

[0304] 排气歧管110具有手套状的形状,具备对应于各气筒数的支管111a、111b、111c和111d、以及将支管111a、111b、111c和111d结合的集合部112。

[0305] 在该排气歧管110上,连接具备催化剂载体的催化转换器。排气歧管110具有使来自各气筒的废气集合、并将废气输送到催化转换器等中的功能。

[0306] 而且,由汽车用发动机100排出的废气G(图5的(a)中,废气用G表示,废气的流动方向用箭头表示)通过排气歧管110内,流入催化转换器内,经负载于催化剂载体上的催化剂净化,从出口排出。

[0307] 如图5的(b)所示,排气歧管110(本发明的排气系统部件)具备:由金属构成的基材120和形成于基材120的表面上的表面被覆层130。

[0308] 在图5的(b)所示的排气歧管110(本发明的排气系统部件)中,基材120为筒状体,表面被覆层130形成于基材120的内面上。

[0309] 在本发明的排气系统部件(排气歧管)中,作为表面被覆层的构成,可以采用与上述排气系统部件中的表面被覆层相同的构成。

[0310] 在图5的(b)所示的排气歧管110中,作为表面被覆层130,给出了具有与图1所示排气系统部件10中的表面被覆层12相同的构成的例子,在非晶性无机材料13中分散有结晶性无机材料的颗粒、反应生成颗粒和气孔,但图中没有显示。

[0311] 在本发明的排气系统部件(排气歧管)中,优选在基材的整个内面形成了表面被覆层。这是由于,与废气接触的表面被覆层的面积达到最大,耐热性特别优异。但也可以只在基材的一部分内面上形成有表面被覆层。

[0312] 另外,在本发明的排气系统部件中,表面被覆层除了形成于基材的内面上,还可形成于外面上,也可以只形成于基材的外面上。

[0313] 以上,作为本发明的排气系统部件,以排气歧管为例进行了说明,但本发明的排气系统部件并不限于排气歧管,即使作为排气管、构成催化转换器的管、或涡轮机壳体等也能够适合使用。

[0314] 构成上述排气歧管的支管数只要与发动机的气筒数相同即可,没有特别限定。需要说明的是,作为发动机的气筒,例如可以举出单气筒、双气筒、四气筒、六气筒、八气筒等。

[0315] 制造本发明的排气系统部件时,除了基材的形状不同以外,其他与利用图1进行说明的本发明的排气系统部件相同,可以利用与上述排气系统部件相同的方法制造排气系统部件。

[0316] 需要说明的是,本发明的排气系统部件中,在基材的内面形成表面被覆层时,如上所述,优选使用由第1半个部件及第2半个部件构成的基材。

[0317] 此处说明的本发明的排气系统部件也可以发挥出与使用图1进行说明的排气系统部件及排气系统部件用涂料的效果(1)~(10)相同的效果。

[0318] 在本发明的排气系统部件中,未必在基材的整个表面上都形成有表面被覆层。

[0319] 例如,将本发明的排气系统部件用作排气管时,可以在作为基材的筒状体的内面形成表面被覆层,但在筒状体的内面形成表面被覆层时,不需要在作为基材的筒状体内面的整个表面形成表面被覆层,只要至少在废气直接接触的部分形成表面被覆层即可。

[0320] 本发明的排气系统部件为具备形成于上述基材的表面上1层表面被覆层的排气系统部件,其必要构成要素为:上述表面被覆层由包含二氧化硅的非晶性无机材料的层、以及分散于上述非晶性无机材料的层的内部的包含氧化锆的结晶性无机材料的颗粒、通过上述结晶性无机材料的颗粒与上述非晶性无机材料的层的反应而生成反应生成颗粒和气孔构成,上述反应生成颗粒为破碎状或针状的颗粒,上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径相对于上述气孔的平均气孔径之比(上述结晶性无机材料的颗粒的平均粒径/上述气孔的平均气孔径)为0.1~10,上述表面被覆层是通过将包含上述非晶性无机材料、造孔材料和上述结晶性无机材料的颗粒的排气系统部件用涂料涂布至基材上并进行加热而形成的。

[0321] 通过在所述的必要构成要素中适当组合上述的各种构成(例如,表面被覆层的构成、基材的形状、排气歧管等),可以获得所期望的效果。

[0322] 符号的说明

[0323]	10、20、30	排气系统部件
[0324]	110	排气歧管
[0325]	11、21、31、120	基材
[0326]	12、22、32、130	表面被覆层
[0327]	13	非晶性无机材料的层
[0328]	14	结晶性无机材料的颗粒
[0329]	15	反应生成颗粒
[0330]	16	气孔

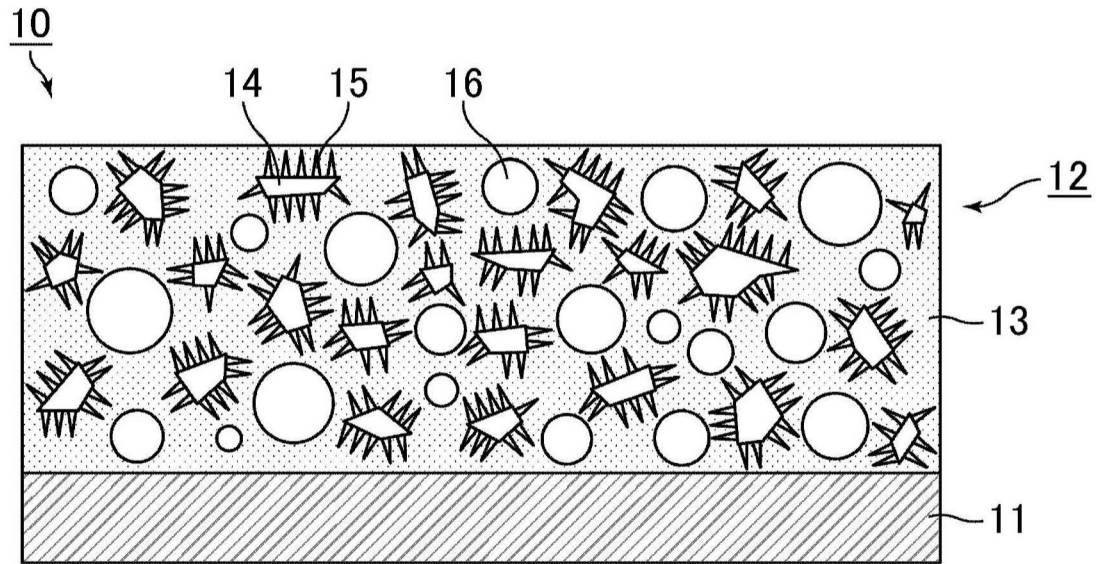


图1

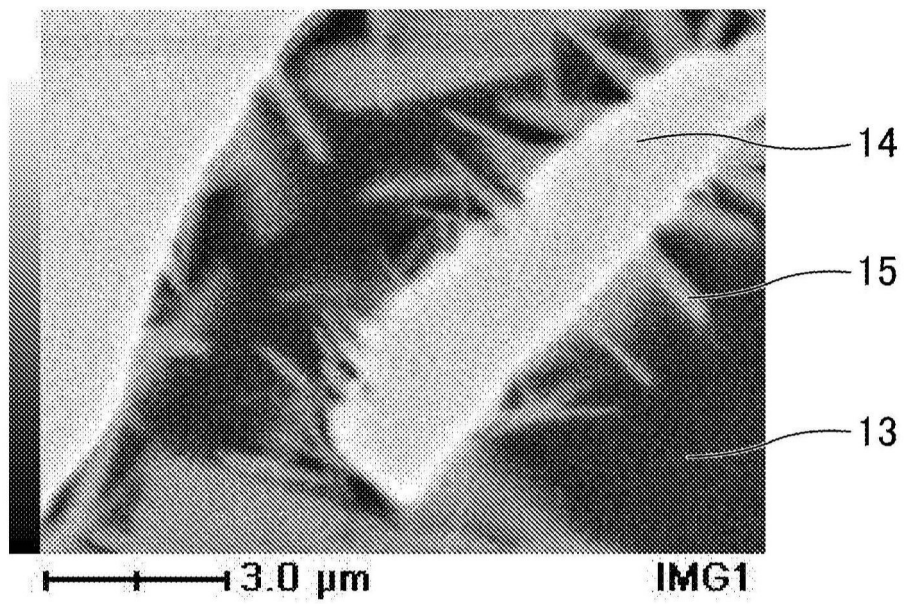


图2

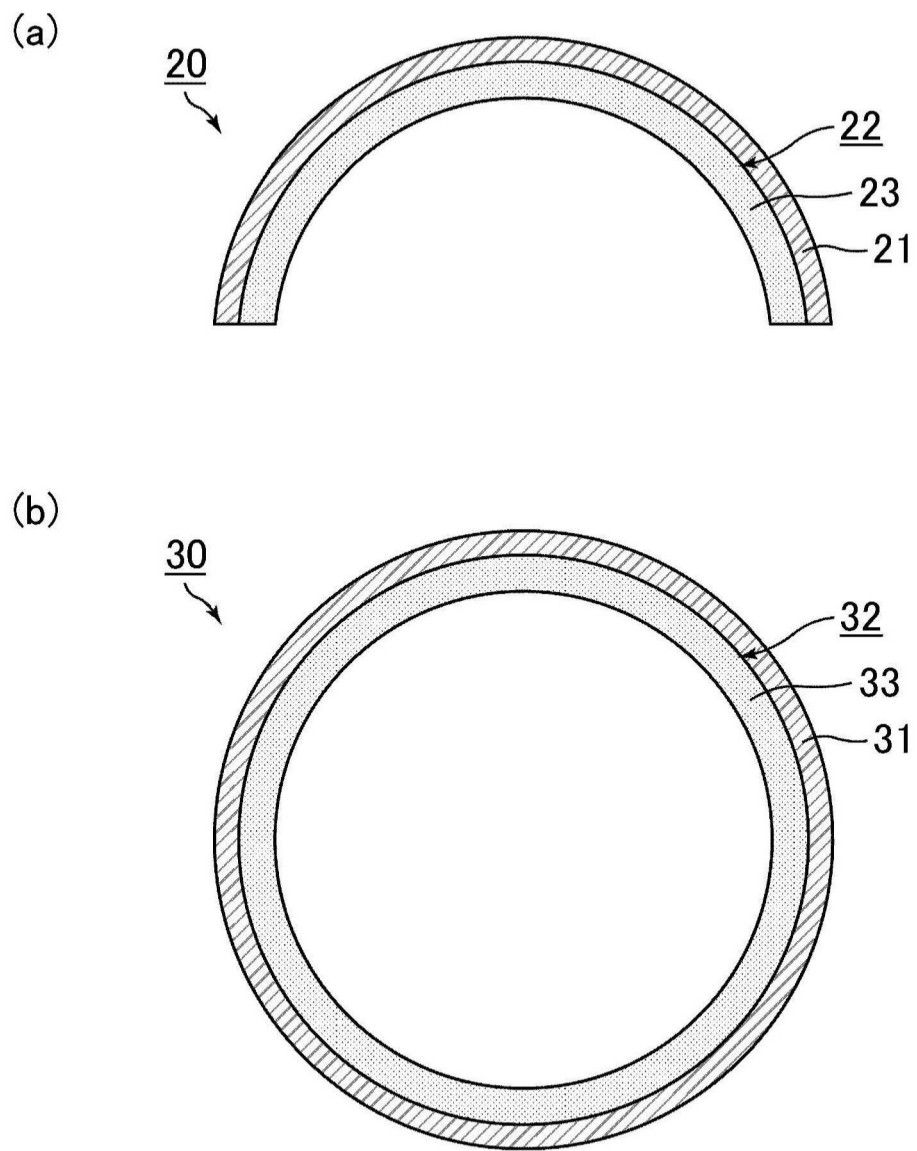


图3

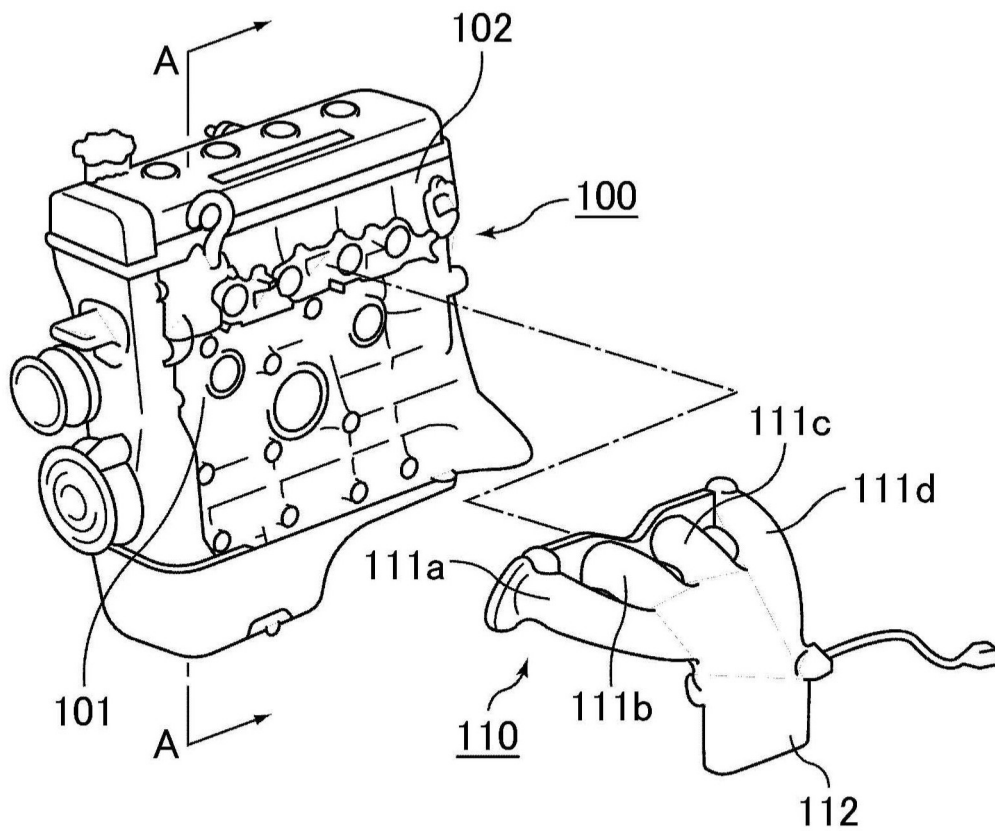
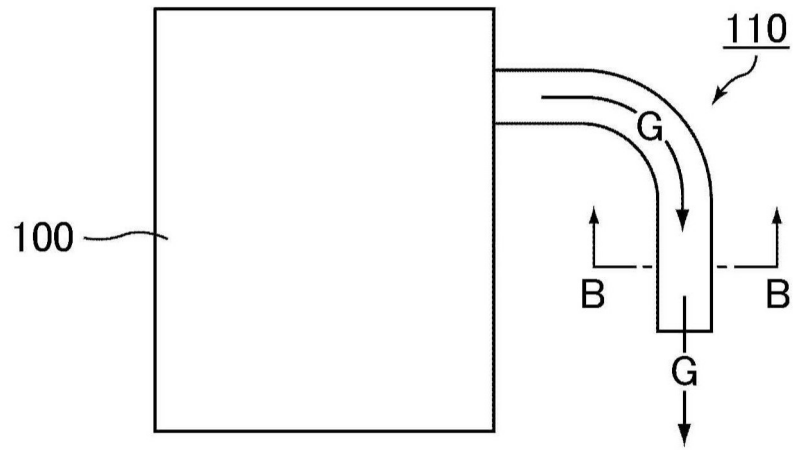


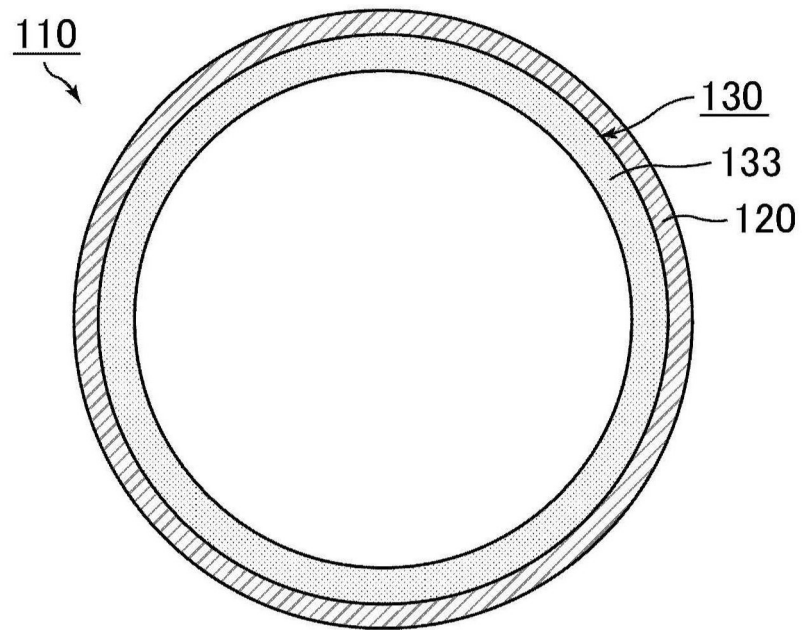
图4

(a)



A-A线截面图

(b)



B-B线截面图

图5