

令和6年度
成長型中小企業等研究開発支援事業

「異種金属接触腐食耐性及び高密着強度を併せ持つガラス質
セラミックスの極薄被膜形成技術の開発」

研究開発成果等報告書

令和7年3月

担当局 中部経済産業局
補助事業者 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	9
1-3	成果概要	10
1-4	当該研究開発の連絡窓口	13

第2章 本論

(1)	溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計	13
(2)	溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発	16
(3)	極薄膜ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発	18
(4)	事業化の取り組み	22

最終章 全体総括

(1)	アドバイザーによる講評	25
(2)	複数年の研究開発成果	25
(3)	研究開発後の課題・事業化展開	26

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

「高度化指針」において定める、川下製造事業者等が抱える共通の課題及びニーズ

(九) 複合・新機能材料に係る技術に関する事項

1 複合・新機能材料に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

ア. 高機能化

EVの基幹ユニットは材質の異なる金属部材同士が締結接合される構造の出現頻度が高くなる。そのため接合部材には高電気絶縁性（高耐ガルバニック腐食性）と下地鋼材への高密着性及び高耐熱サイクル性の機能が求められるため、以下の3点を研究開発の課題と設定する。

1. 溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計

高電気絶縁性（高耐ガルバニック腐食性）、高耐久性及び高密着強度を充足するガラス質セラミックス材料を、下地金属材料と線膨張係数を一致させる組成制約条件下にて研究開発すること。特にEVでは交流印加環境での耐ガルバニック腐食性が求められると予想されるため、可及的に誘電率の低いガラス材料の開発を目指す。

2. 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発

ボルトのネジ山部へも形成可能な高品質で均一なガラス質セラミックス極薄膜を得るために、ガラス質セラミックス材料を超微粒子粉末とするための具体的技術、特に粉碎・分級技術の開発に注力すること。

3. ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発

得られた粉末を用い気泡等の欠陥が少なく密着強度に優れた溶射膜を得るための溶射条件を確立すること。

研究開発の概要

○従来技術での課題（従来技術と新技術の比較）

ニーズ

自動車の電動化、車載機能のモジュール化・一体化、車体軽量化のためのマルチマテリアル化等により、締結部材（ボルト・ナット・ワッシャー）には異種金属接触腐食対策が求められ

従来技術について

	従来技術		
	CFRPボルト・ナット	絶縁スリーブ・ワッシャー	フッ素樹脂被覆ボルトナット
市販品：タカコーポレーション ※ボルト価格1000円前後	市販品：TRUSCO/フランジ用ボルトナットセット ※一式価格800円前後	タケコート（竹中製作所） ※一式価格3500円前後	
外観・構造等			
課題	<ul style="list-style-type: none"> ボルト表面に露出した炭素繊維が導電路となり、異種金属接触腐食が生じる。 ボルトナット等に適した形状への加工性を考慮すると、炭素繊維のアスペクト比及び体積率を下げる必要があり、機械的強度が確保できない。 炭素繊維は導電性であり、高耐電圧が求められる締結構造には採用できない。 	<ul style="list-style-type: none"> 樹脂ワッシャーの剛性が低く、振動負荷により緩みが生じやすいため、車載用には不向き。 締結フランジが必須であり、余分なスペースを占有する。 ボルトのネジ部及びボルト頭部を絶縁被覆することができない。 樹脂スリーブ及びワッシャーは耐熱性が低く、可燃性である。 	<ul style="list-style-type: none"> 金属とフッ素樹脂層の線膨張係数差により、熱サイクル負荷環境での耐振動特性を担保できないため、車載用には不向き。 被膜が可燃性であり、燃焼すると有毒ガスが発生する。 フッ素樹脂と金属との密着確保のため、下地化成処理が必須であり、化成処理及び塗料原料が高コストである。

新技術について

異種金属接触腐食耐性及び高密着強度を併せ持つガラス質セラミックスをボルト等に溶射、コーティングすることで製造

【溶射】

加熱することで熔融またはそれに近い状態にした粒子を、物体表面に吹き付けて被膜を形成する表面処理法

中島産業(株)は、ガラス質ファインセラミックスの分野において、世界で唯一の技術を保有している



溶射イメージ写真

本研究開発製品：ガラス質セラミックス溶射ボルトナット



従来技術（既存製品）と新技術（本研究開発製品）の比較

項目	CFRP ボルトナット	絶縁スリーブ・ワッシャー	フッ素樹脂被覆ボルトナット	ガラス質セラミックス溶射ボルトナット（開発品）
電気絶縁性	×	○	○	○
耐腐食性	△	○	○	○
機械耐久性	◎	×	×	○
コスト	○	◎	△	◎

	既存製品（CFRP ボルトナット）	既存製品（絶縁スリーブ・ワッシャー）	本研究開発製品（目標）（第1・第2段階）	本研究開発製品（目標）（第3段階）
価格	1,000 円前後	800 円前後	800 円	1,000 円
電気絶縁性	炭素繊維露出部で導通する。	締結相手材へ直接ねじ込むと導通する。	ボルトナット締結で100V×1分でリークなし（ $\epsilon < 9.0$ ）	直接ねじ込みで300V×1分でリークなし（ $\epsilon < 9.0$ ）
耐ガルバニック腐食性（アルミニウム接触時）	5%塩水噴霧 3mg/cm ² /162hr	5%塩水噴霧 0.3mg/cm ² /162hr	5%塩水噴霧 0.3mg/cm ² /162hr	5%塩水噴霧 0.3mg/cm ² /162hr
耐久性（コンカー振動試験）	初期軸力3N、50%低下時間：150秒超	初期軸力3N、50%低下時間：10秒以下	初期軸力3N、50%低下時間：20秒以上	初期軸力3N、50%低下時間：20秒以上

※フッ素樹脂被覆ボルトナットは、車載用に不向きであるとともに、高コストのため比較対象外とする

○新技術を実現するために解決すべき研究課題

		新技術		
		段階1 （令和4年度完了予定）	段階2 （令和4年度完了予定）	段階3 （令和6年度完了予定）
外観・構造等				
利点		<p>【特徴】</p> <ul style="list-style-type: none"> 樹脂ワッシャーを用いず、金属ワッシャーのみを介した締結となるためスラスト締結力を大幅に増強できる。⇒振動付加による緩みを生じにくい。 樹脂スリーブ及びワッシャーがガラス質セラミック被覆で置き換わり、耐熱性は著しく向上。また、不燃性である。 <p>【技術要求項目】</p> <ul style="list-style-type: none"> ワッシャー及び非ネジ部への被覆のみとなるため、膜厚は100μm以上でも可能。ネジ摺動面に適用されないため、膜厚の層内ばらつきも大きな問題にはならない。比較的容易。 	<p>【特徴】</p> <ul style="list-style-type: none"> 段階1の利点に加え、 ボルト頭部座面と頭部側面へ絶縁被覆を冗長形成することにより、ボルト頭部側の締結相手材への導電経路が分断される。被膜へクラックや被覆欠陥が発生したときのフェールセーフとなり、信頼性がより向上する。 <p>【技術要求項目】</p> <ul style="list-style-type: none"> 溶射を利用する場合、ボルト頭部座面へのフレーム照射角度が他部位と異なるため、溶射ヘッドの3次元的駆動制御が必要。屈曲面への溶射技術を中島産業にて確立済みであり、その応用にて開発可能。 	<p>新技術の最終目標となる。</p> <p>【特徴】</p> <ul style="list-style-type: none"> 上図左のようにフランジ締結形態に適用する場合、段階2で言及したフェールセーフ効果がナット締結側にも発現する。 上図右のように、締結相手材に形成された雌ネジ孔にボルトを直接ねじ込む締結形態が採用可能となる。 フランジ部が排除され、締結対象となるモジュール間のスペースを縮小でき、さらなるコンパクト化が推進できる。 新たなモジュールを追加締結する設計変更がなされた時、締結位置の制約が少なく、レイアウト変更等を最小限にとどめることが可能。 被膜が不燃性であり、燃焼によるガス発生への心配もない。 金属との線膨張係数が合わせこまれ、熱サイクル付加環境での耐振動特性に優れる 下地の湿式化学処理が不要でクリーンである。 <p>【技術要求項目】</p> <ul style="list-style-type: none"> ネジ山への被膜形成厚さを30μm以下とし、耐電圧特性を該膜厚にて担保する必要がある。次項で説明する本件新技術に必要な項目のほぼすべてが、本形態に関係するものである。

研究開発の背景（これまでの取組など）

中島産業(株)は自社の特殊溶射技術を用いて、金属素管・金属板の表面に、ガラス質材料のオゾン発生ファインセラミックスを溶射することにより、素材が金属のオゾン電極の開発に成功している。

上記技術を基に、これまでに以下の内容に取り組んでいる。

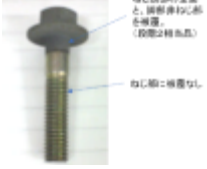

○溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発

中島産業(株)では、ガラス質セラミックス被膜をスパッタリングにより形成したボルト試作品の評価結果から、破損等を生じないためのガラス質セラミックス被膜の膜厚臨界値が約 $40\mu\text{m}$ 以下であり、適切なガラス質セラミックス材料の平均粒径が $10\sim 40\mu\text{m}$ であることを確認している。

また、ブリッジングの要因となる極微粒子を低減するための粉碎条件及び分級条件を見出すべく鋭意研究開発を行った結果、ブリッジングを引き起こす極微粒子の寸法及び存在率に特有の臨界値が存在することを見出している。

○ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発

中島産業(株)では、オゾン電極用のガラス質セラミックス粉末（平均粒径 $60\mu\text{m}$ ）を流用し、市販のボルトへの溶射テストを行っている。実例を以下に示す。

 <p>（実例1：段階2相当品）</p>	<p>フランジ付きボルト（S40C：M8）の頭部全面と脚部非ネジ部にステンレス鋼下地層（SUS316相当組成の粉末を使用）を溶射形成した。下地層厚みは$283\pm 5\mu\text{m}$に制御できた。</p> <p>続いて、下地層形成済みのボルトに対し、ガラス供給しない状態でプラズマアークを3パス照射してボルト予熱を行った後、ガラス質セラミックス粉末を供給しつつ1パスのみ溶射した。得られたガラス質セラミックス被膜の膜厚は$200\sim 270\mu\text{m}$となった。</p>
 <p>（実例2：段階3相当品）</p>	<p>フランジ付きボルト（S40C：M8）の頭部及び脚部（ネジ部含む）全面にステンレス鋼下地層（SUS316相当組成の粉末を使用）を溶射形成した。粉末供給量を実例1よりやや減少させることで、下地層厚みは$200\pm 2\mu\text{m}$とより高精度に制御できた。</p> <p>続いて、下地層形成済みのボルトに対し、ガラス供給しない状態でプラズマアークを6パス照射してボルト予熱を行った後、ガラス質セラミックス粉末を供給しつつ1パスのみ溶射した。予熱回数を増やした結果、ガラス質セラミックス被膜の膜厚は$60\sim 1\mu\text{m}$に低減できた。しかし、ネジ部へのM8ナットの螺合は不能であった。</p>

また、珪瑯技術について、溶射用と類似の組成を有したガラス質セラミックス粉末を用いることで、 $200\mu\text{m}$ 以上の厚膜であれば、炉内焼付温度の適正化により、溶射品に匹敵する密着強度を有したガラス質セラミックス被膜が得られることが判明している。

現在では、段階2相当品までの開発に成功したことから、2023年6月～12月に国内特許の出願を予定（2～3件出願予定※可能なものはPCT出願）している。

当該分野における研究開発動向

自動車用等においては、電気絶縁性（耐ガルバニック腐食性）と締結力（強度）とを高レベルにて併せ持つボルトは未だに見出されていない。ガラス質セラミックスは、絶縁性向上の観点において有力な候補といえるが、金属基材にガラス質セラミックスで被膜形成したボルトは、市場に存在しない（図4）。



（図4）耐ガルバニック腐食性と締結力の関係

特許を調査した結果、ステンレス鋼下地を形成した鋼製ボルトにガラス材を溶射する技術が開示されている（特許第 4532310 号公報、本田技研工業株式会社・株式会社ノリタケカンパニーリミテド）。

しかし、下地鋼材とガラス材との熱膨張係数一致が図られていないので、密着性及び耐熱サイクル性に劣る。また、ネジ山へのガラス層形成については可能性が述べられているだけで（公報段落0012）具体的な開示はない。

【従来の中島産業(株)のガラス質セラミックス材料の研究開発、及び溶射技術開発】

ガラス質セラミックスを金属材料に被覆する技術においては、ガラス質セラミックスのバルク強度、耐薬品性、絶縁性、熔融時の流動性、鉄鋼材料との化学的親和性の確保に加え、下地の金属材料に対して線膨張係数を合わせ込むことが極めて重要である。中島産業(株)は、ガラス質セラミックスの各構成成分について、上記種々のガラス単体特性への寄与を定量化しつつ膨張係数を最適化する組成設計ノウハウを独自に確立している。これを駆使することにより、好適なガラス質セラミックスの組成を鋼材種別ごとに具体化し、超微粒子粉末化を含めた溶射技術の開発に取り組み、これまで不可能と言われていたガラス溶射技術を確立することに成功している。

上記研究開発の成果は多数の特許出願に反映されており、権利を確実に取得できている。中島産業(株)（及び関連会社）が有するガラス質セラミックス溶射・被膜等に関する主要な特許は6件登録されている。

（2）研究目標

③研究開発の高度化目標及び技術的目標値

○高度化目標

（九）複合・新機能材料に係る技術に関する事項

1 複合・新機能材料に係る技術において達成すべき高度化目標

（3）川下分野横断的な共通の事項

②高度化目標

ア. 高性能・高機能的な材料および複合技術の向上

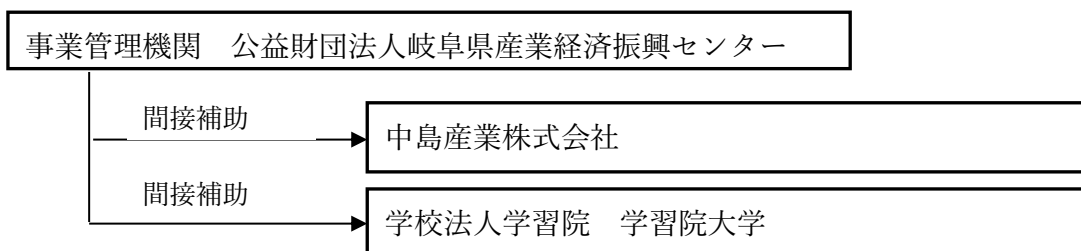
部素材の生成等に際し、電気絶縁性（低比誘電率材料）と高耐食性を併せ持つガラス質セラミックス材料と基材との高密着強度を実現した溶射ボルトを開発する。川下企業からのヒアリングにより決定した。

サブテーマ	技術的目標値	根拠
1. 溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計		
1-1 高電気絶縁性と高密着強度と溶射可能な熔融特性を両立させる技術の確立	比誘電率 $\epsilon = 9.00$ 以下 いずれも電気絶縁性については $300V \times 1$ 分でリークなし。 溶射用ガラス質セラミックス被膜の密着性については、同等膜厚の板材試験片を用いた $150g$ 鋼球による落球衝撃試験にて、 $50cm$ 高さからの落球時に剥離なし。	・最終的に得られる被膜付きの締結部材が、アルミニウム系素材と締結した状態での塩水噴霧試験において絶縁スリーブボルトと同程度の信頼性を有し、一般鋼材ボルトと同程度の締結強度を実現できること。
2. 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発		
2-1 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎粒度条件の確立	平均粒径： $10 \sim 40 \mu m$ 程度とする。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
2-2 溶射用粉末の流動性向上技術の確立	$5 \sim 10 \mu m$ 程度の超微粉の存在率を、ブリッジングを起こさないための閾値 (40%) 以下とする。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
3. 極薄膜ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発		
3-1-1 基材加熱条件の確立	ボルトの形状、寸法及び求められる性能に応じた適正加熱温度を、例えば $300 \sim 900^\circ C$ の範囲にて見出す。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
3-1-2 焼き入れ可能な鋼種を採用した場合の溶射熱履歴の影響確認	ボルト等の締結部材の場合、強度確保のため焼き入れ可能な鋼種についても検討が必要であり、溶射時の熱履歴の影響について確認する。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
3-2 極薄膜のガラス質セラミックス被膜の形成に適した溶射条件の確立	ガラス溶射膜として平均膜厚 $10 \sim 30 \mu m$ 程度、膜厚分布公差 $\pm 5 \mu m$ 以下とし、溶射装置の各パラメーターと溶射装置ワークスピードの適正化を図る。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
3-3 溶射技術に代替可能な改良珪瑯技術の開発	密着強度として、溶射品の約 $1/2$ 程度から同等品。	・耐ガルバニック腐食性について1-1に同じ。
4. 事業化の取り組み		
4-1 製品の評価	<ul style="list-style-type: none"> ●耐腐食性 必要な目標耐久時間は用途によってすべて異なると考えられる。一例として162時間。 ●耐アルカリ試験 試験後、ガラス膜の厚みに変化が生じないこと ●ボルト締め込み時のトルク係数 $0.17 \sim 0.25$ ●高温時におけるボルトの軸力保持特性 ボルトの頭部に所定の材質にてフランジを締結し、ボルトのフランジとの間に発生する軸力を $600kgf$ に設定。$150^\circ C$ にて100時間加熱保持後の残存軸力が30%程度以上であること ●ボルト強度 クラス8.8程度 	具体的な用途ごとに指定目標値が存在すると考えられるが、追って確認予定。
4-2 川下ユーザーへ売り込むための取り組み	E/V車に搭載中の締結構造をヒアリングするとともに、新技術の締結部材が現行構造を超える耐ガルバニック腐食特性および機械耐久性を有することを示すデータを実験により取得し、有用性・波及効果をアピールする。	・実機に近い評価系にて、耐ガルバニック腐食性及び機械耐久性が、既存のCFRP製ボルトよりも高い性能を有すること。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1. 履行体制図



2. 管理員及び研究員及び補助員

【補助事業者】 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
稲葉 昭夫	技術振興部長	⑤
小川 誠	技術振興部開発支援課長	⑤
小椋 功平	技術振興部開発支援課 主査	⑤
戸松 薫	技術振興部開発支援課 主査	⑤
嶋崎 満	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
杉山 芳久	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
錦見 敏朗	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
熊崎 登	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
小関 哲	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
小泉 光彦	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
深尾 勝	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
村瀬 英昭	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
藪 雅彦	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
渥美 徹	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
桐山 敏通	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
杉本 忠	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
杉山 政敏	技術振興部開発支援課 管理員	⑤
野村 雅則	技術振興部開発支援課 管理員	⑤

【間接補助事業者】

研究員

中島産業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
中島 幹夫	代表取締役社長	①、②、③、④
下條 克郎	専務取締役	①、②、③、④

佐々木 敏秀	生産部3課 課長	①、②、③、④
中島 照夫	顧問	①、②、③、④

学校法人学習院 学習院大学

氏 名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
稲熊 宜之	学習院大学理学部化学科・教授	①

1-3 成果概要

(1) 溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計

[1-1] 高電気絶縁性と高密着強度と溶射可能な熔融特性を両立させる技術の確立

(目標値)

比誘電率 $\epsilon = 9.00$ 以下

いずれも電気絶縁性については $300V \times 1$ 分でリークなし。

溶射用ガラス質セラミックス被膜の密着性については、同等膜厚の板材試験片を用いた $150g$ 鋼球による落球衝撃試験にて、 $50cm$ 高さからの落球時に剥離なし。

(成果概要)

比誘電率 ($\epsilon = 9.00$ 以下を達成)、電気絶縁性 (膜厚 $33 \sim 71 \mu m$ で達成)、密着強度 (落球衝撃試験) は、目標値をクリアした。

(2) 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発

[2-1] 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎粒度条件の確立

(目標値)

平均粒径： $10 \sim 40 \mu m$ 程度とする。

(成果概要)

平均粉碎粒径 $20 \mu m \sim 30 \mu m$ を達成した。

[2-2] 溶射用粉末の流動性向上技術の確立

(目標値)

$5 \sim 10 \mu m$ 程度の超微粉の存在率を、ブリッジングを起こさないための閾値 (40%) 以下とする。

(成果概要)

超微粉粒子のブリッジングを起こさないための許容存在量は、8%以下であることが分かった。

(3) 極薄膜ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発

[3-1-1] 基材加熱条件の確立

(目標値)

ボルトの形状、寸法及び求められる性能に応じた適正加熱温度を、例えば 300～900℃の範囲にて見出す。

(成果概要)

基材加熱温度は、ガラス粒子を溶融させた時の流動性を確保するために 900℃に設定

[3-1-2] 焼き入れ可能な鋼種を採用した場合の溶射熱履歴の影響確認

(目標値)

ボルト等の締結部材の場合、強度確保のため焼き入れ可能な鋼種についても検討が必要であり、溶射時の熱履歴の影響について確認する。

(成果概要)

焼入れ保持温度はオーステナイト領域（800℃以上：検討済み組成のガラスはすべて溶融）では、流動せず、かつ溶射可能なガラス組成の探索が必要であることが分かった。

[3-2] 極薄膜のガラス質セラミックス被膜の形成に適した溶射条件の確立

(目標値)

ガラス溶射膜として平均膜厚 10～30 μm 程度、膜厚分布公差 ±5 μm 以下とし、溶射装置の各パラメーターと溶射装置ワークスピードの適正化を図る。

(成果概要)

今までガラスを微粉碎して溶射を実施した際、微粉化、粒度調整だけでは、装置搬送できない問題があり、球状化した他社のガラス粉末を購入して溶射テストを行ったが、十分な装置搬送の実現には至らなかった。シランカップリング処理を行った他社

テスト品で、粉体流動性が明らかに向上しているものがあったため、内製粉碎粉末においても表面コーティングを検討していく。

[3-3] 溶射技術に代替可能な改良珪瑯技術の開発

(目標値)

密着強度として、溶射品の約 1/2 程度から同等品。

(成果概要)

令和4年度および令和5年度に引き続き、マイクロウェーブ炉を使用して、テストピースを加熱・作成し、密着強度試験を繰り返した。その後、マイクロウェーブ炉使用の研究を実施し、改良技術の方向性の目途が付いた。

(4) 事業化の取り組み

[4-1] 製品の評価

(目標値)

●耐腐食性

必要な目標耐久時間は用途によってすべて異なると考えられる。一例として162時間。

●耐アルカリ試験

試験後、ガラス膜の厚みに変化が生じないこと

●ボルト締め込み時のトルク係数

0.17~0.25

●高温時におけるボルトの軸力保持特性

ボルトの頭部に所定の材質にてフランジを締結し、ボルトのフランジとの間に発生する軸力を600kgfに設定。150℃にて100時間加熱保持後の残存軸力が30%程度以上であること

●ボルト強度

クラス8.8程度

(成果概要)

ゾルゲル法によるシリカ薄膜形成を行い、膜主面からの厚さ方向インデント試験を実施し、コーティング層にクラックは見られず、高い密着性を有していると考えられ

る。

現時点で、引き合い打診の多い小ねじ部品への成膜は湿式法の採用が有効とみられることが分かった。その際、成膜すべき基材表面への黒錆除去をショットブラスト処理することで、絶縁確保できる程度に厚膜化していることが確認できたため、この処理は必須と考えられる。

[4-2] 川下ユーザーへ売り込むための取り組み

(目標値)

EV車に搭載中の締結構造をヒアリングするとともに、新技術の締結部材が現行構造を超える耐ガルバニック腐食特性および機械耐久性を有することを示すデータを実験により取得し、有用性・波及効果をアピールする。

(成果概要)

米のもみ殻由来のシリカを使用することで、炭酸ガスの発生量を60%削減できるため、ヨーロッパのユーロ7対応のディスクローターへの応用の可能性が期待できる。また、ガラスコーティング技術を活用し、品目によってカタログ化を進め、製品の収益化を目指す。

研究開発の情報公開として、令和5年7月に「人とくるまのテクノロジー展」、令和6年10月に「サステナブルマテリアル展」に出展し、認知度向上および新規顧客開拓を行った。また令和6年10月23日に、日刊工業新聞にて研究開発内容および進捗状況等の情報をプレスリリースした。

1-4 当該研究開発の連絡窓口（_at_を@に変換）

中島産業株式会社 代表取締役社長 中島幹夫

電話；0572-52-2818 FAX: 0572-52-3338

Mail；mikio_nakashima_at_nakashima-sangyo.co.jp

第2章 本論

(1) 溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計

■最適な材料組成を見出すために

学習院大学では、測定された結果のフィードバックを受け、好適な組成域を新たに見出すために、結果と理論との整合について検討を行った。組成決定のAIエンジン

の学習データにこれを反映させ、さらに適正な組成の探索を継続した。

中島産業株式会社では、学習院大学およびアドバイザーであるアイクリスタル(株)の協力を得て、マテリアルズインフォマティクスの AI 手法を利用した材料レシピの絞り込みを継続し、適正な組成の探索を継続した。

[具体的な取組内容]

テストピースを作成し、比誘電率 ($\epsilon = 9.00$ 以下)、電気絶縁性 (300V×1 分でリークなし)、密着強度 (落球衝撃試験) を満たす材料組成を見出すために測定・検証を行いました。

<高軟化点ガラス組成の検討>

組成 (mol%)	SiO2	B2O3	Li2O	Na2O	K2O	BaO	TiO2	MgO	CaO	SrO	Al2O3	ZnO	ZrO2	アルカリ金属合計	軟化点 (°C)	線膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
698	49.7	10.3	13.1	6.3		4.2	2.4	0.0	2.3	1.3	1.3	8.0	1.1	19.4	610	9.83
UBS-K0005MF	72.2	15.0		6.6	1.4	3.2						0.9		8.0	850	3.90
バイレックス	83.1	11.5		3.8							1.3			3.8	820	3.25
ソーダ石灰ガラス	72.2			11.7				0.1	11.8		0.6			11.7	700	10.00
CS1	53.2	4.0	24.5	12.7		2.2	2.1	0.0				1.4		37.1		15.13
石英	100.0													0.0	1600	0.55

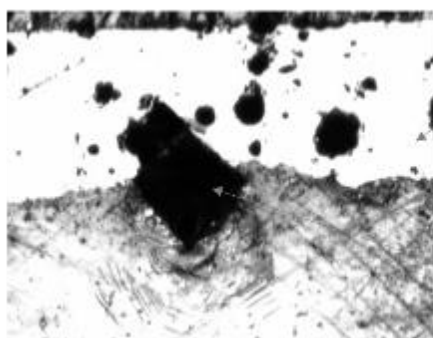
【ユニチカガラスピース】 MF シリーズ：ホウケイ酸ガラス、比重 2.3g/cm³、屈折率 1.49

- UBS-K01MF：メイン粒径~20 μm
- UBS-K0010MF：メイン粒径~10 μm
- UBS-K0005MF：メイン粒径~5 μm

軟化点を上昇させるには、SiO₂の含有量を高めたガラスの採用が有効と考えられる。鉄基材との線膨張係数差は現行ガラスよりも拡大することが分かった。

[インデント密着試験]

(タフピッチ銅基材/698ガラス)



698ガラス ($\alpha = 9.83 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

タフピッチ銅 ($\alpha = 17.70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

$$\Delta \alpha = 7.87 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

$\Delta \alpha$ (線膨張係数差) が大きいにもかかわらず、基材とガラスは、SUS409基材/698ガラスと同様の高密着形態を示す。

比誘電率 ($\epsilon = 9.00$ 以下を達成)、電気絶縁性 (膜厚 33~71 μm で達成)、密着強度 (落球衝撃試験) は、目標値をクリアした。また、組成決定の AI エンジンの学習

データにこれを反映させ、さらに適正な組成の探索を繰り返すことにより、さらなる高耐食性鉄基合金締結部材用途に最適な材料組成を見出すことができた。

現在、自動車用高強度締結部品に適合するための新たな課題（高粘度、高軟化点のガラス組成開発が必要）の解決を検討している。

組成設計において、線膨脹率を中心とした設計を考えてきたが、製造プロセスでは、基礎的なデータが大事であることが判明した。さらに、融点、軟化点という要素が加わり、絨毯爆撃的なテストを試みることもできるが、機械学習を進めることを考えると、今後も基礎データが重要となると考えている。



〔ピッカース硬度計〕



〔テスト用ガラス溶融装置〕



〔分級用篩装置〕

(2) 溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発

■平均粒径：10~40 μm 達成にむけて

乾式ボールミル、エア分級設備および超微粉カット用エア分級設備の条件を確立するために、分級テストおよび供給テストを繰り返し行った。



[乾式ボールミル]



[エア分級設備]

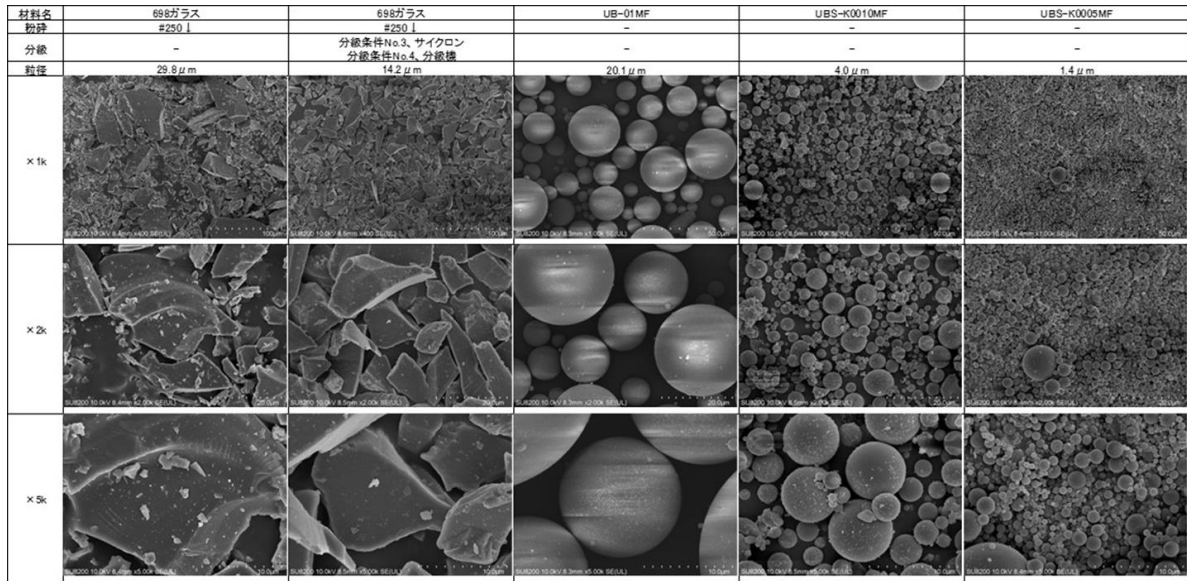


[超微粉カットエア分級設備]



[超微粉カットエア分級設備]

<原料ガラス粉末粒子の形態>



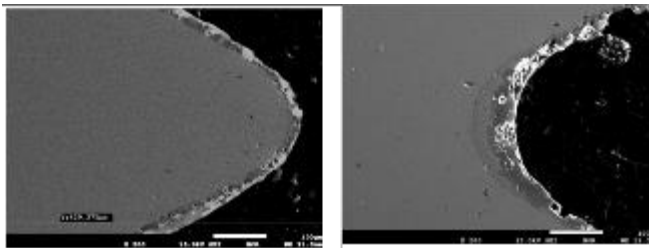
溶射用材料の平均粉砕粒径を 20 μm~30 μmにすることができた。

■5~10 μm 程度の超微粉の存在率を、ブリッジングを起こさないための閾値 (40%) 以下とするために

エア分級設備および超微粉カット用エア分級設備を併用して、粒度分布を更に先鋭化することを目指し、分級テストおよび供給テストを繰り返し行った。

<溶射試験結果>

[698 (低シリカのガラス粉砕品)]



ねじ山、谷の膜厚差あり、膜厚も厚い。
⇒溶射温度でのガラス流動性が高く、ねじ山でガラスが引けて薄くなる傾向。

[市販ガラスビーズ]



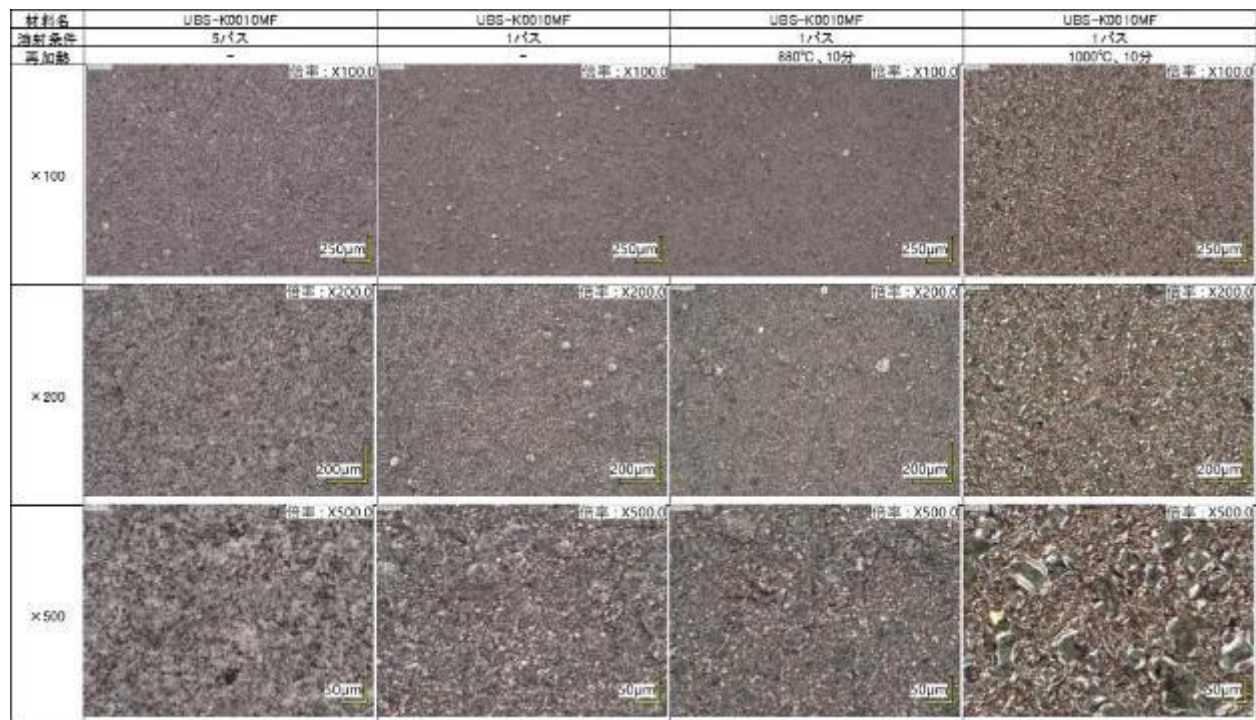
UBS-K0010MF (10 μm)



UBS-KO1MF (20 μm)

材質	コート	溶射材料	ボルト回転数 (rpm)	電流値(A)	加熱バス回数	パウダー供給量 (rpm)	溶射バス回数	溶射電流値 (A)	プライマリーガス	溶射距離 (mm)	ロボットスピード (mm/s)
SB-25	アンダー	SUS430	120	850	2	1.5	1	800	Ar	120	5
	トップ	1or2	190	950	2	1	1	900	Ar	55	5

<UBS-K0010MF-NS(10 μ m)溶射品の表面拡大観察>



その結果、超微粉粒子のブリッジングを起こさないための許容存在量は、8%以下であることが分かった。

(3) 極薄膜ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発 (ご担当: 中島産業)

■適正加熱温度を、例えば 300~900℃の範囲にて見出すために

基材加熱条件として、加熱方法・装置形状・大きさ・温度の適正化を図るために、種々条件変更しつつ試験を繰り返した。

基材加熱温度は、ガラス粒子を溶融させた時の流動性を確保するために 900℃に設定することを見出した。

■ボルト等の締結部材として、強度確保のため焼き入れ可能な鋼種について検討を行うために

強度確保のため焼き入れ可能な鋼種について検討を行うために、溶射時の熱履歴の影響について確認した。



<溶射装置一式（溶射装置）>



<溶射装置一式（溶射用ロボット及び架台）>



<チラー>



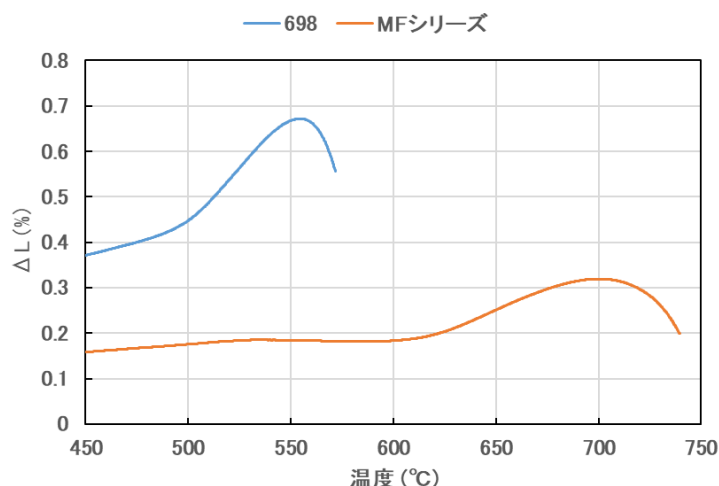
<ファインカット>



<溶射工程測定装置>

<ガラスビーズの熱膨張測定結果>

	698ガラス	ユニチカMFシリーズ
ガラス転移点(°C)T _g	498	613
屈伏点(°C)T _y	555	709
軟化点(TMA試料目視)(°C)T _s	610	850
ΔT1=T _y -T _g	56	96
ΔT2=T _s -T _y	55	141
熱膨張率(30-300°C)(1/K)	7.9×10^{-6}	3.9×10^{-6}



その結果、ガラス溶射したボルトを焼入れ（880°C、70分）すると、流動性が高く、ねじ山でガラスが引けて薄くなる傾向が分かった。今後においては、高粘度かつ高軟化点のガラス組成の探索が必要であり、軟化点を上昇させるには SiO₂・Al₂O₃・ZrO₂ の含有量を高めたガラスの採用が有効と考えられる。また、ガラスと金属基材の密着性は、多少の線膨張係数差が存在しても確保できる可能性がある。

■溶射装置の各パラメーターと溶射装置ワークスピードの適正化を図るために

平均粒径が10~40μmのガラス粉末を用い、溶射条件パラメーターを種々変更して溶射を実施したときのガラス質セラミックス被膜の厚さ測定を行った。

結果から確立した適正条件をもとに、安定生産・生産性向上のための研究開発を行った。

その結果、今までガラスを微粉碎して溶射を実施した際、微粉化、粒度調整だけでは、装置搬送できない問題があり、球状化した他社のガラス粉末を購入して溶射テストを行ったが、十分な装置搬送の実現には至らなかった。シランカップリング処理を行った他社テスト品で、粉体流動性が明らかに向上しているものがあったため、内製粉碎粉末においても表面コーティングを今後、検討していく。

■溶射技術に代替可能な改良珪瑯技術の開発するために

マイクロウェーブ炉を使用して、テストピースを加熱・作成し、密着強度試験を繰り返し行った。

その結果、溶射品との密着強度の乖離が大きいため、溶射技術開発を先行実施した。その後、マイクロウェーブ炉使用の研究を実施し、改良技術の方向性の目途が付いた。



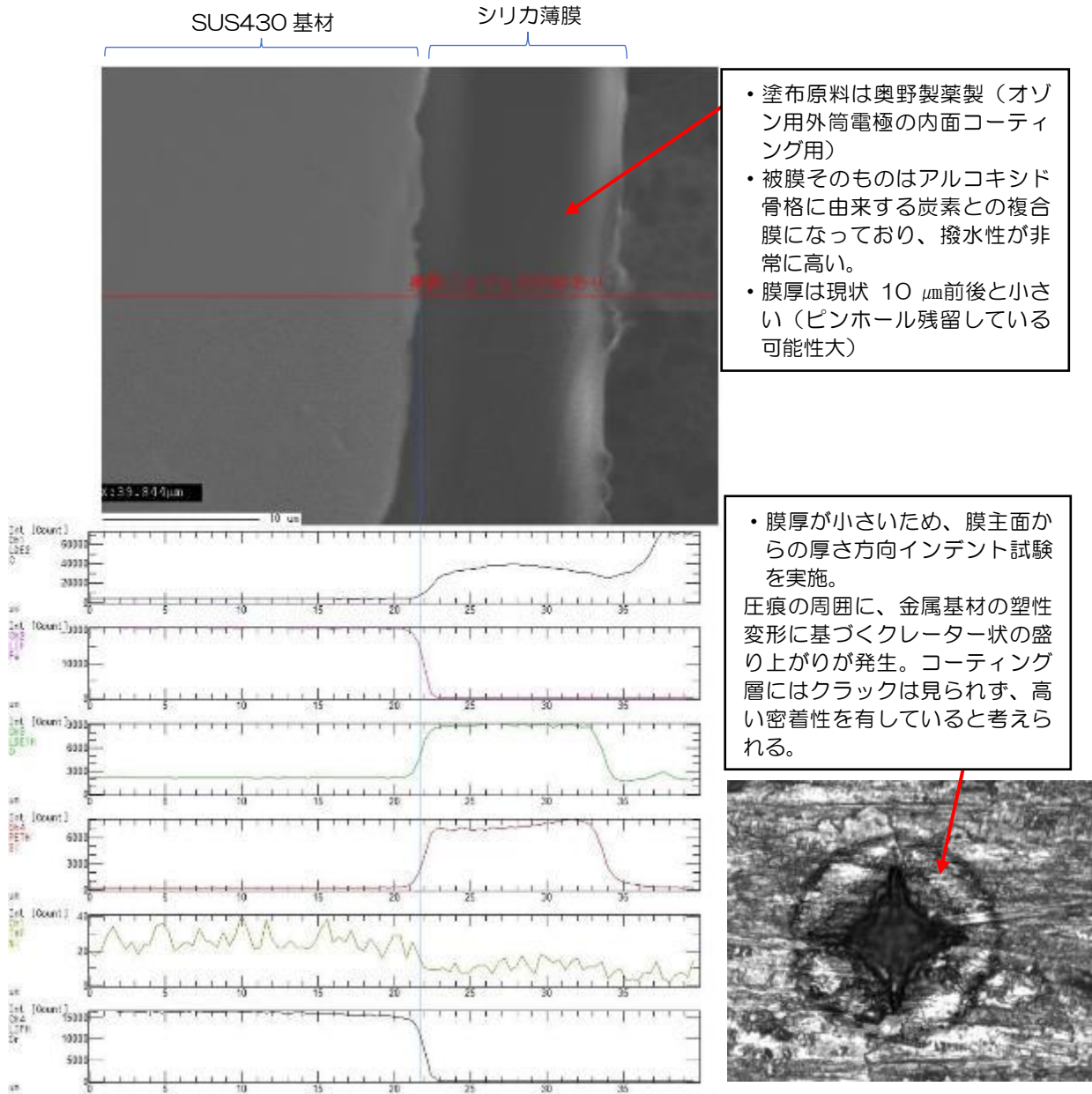
[マイクロウェーブ炉]

(4) 事業化の取り組み

■高機能化・販売促進を目指すために

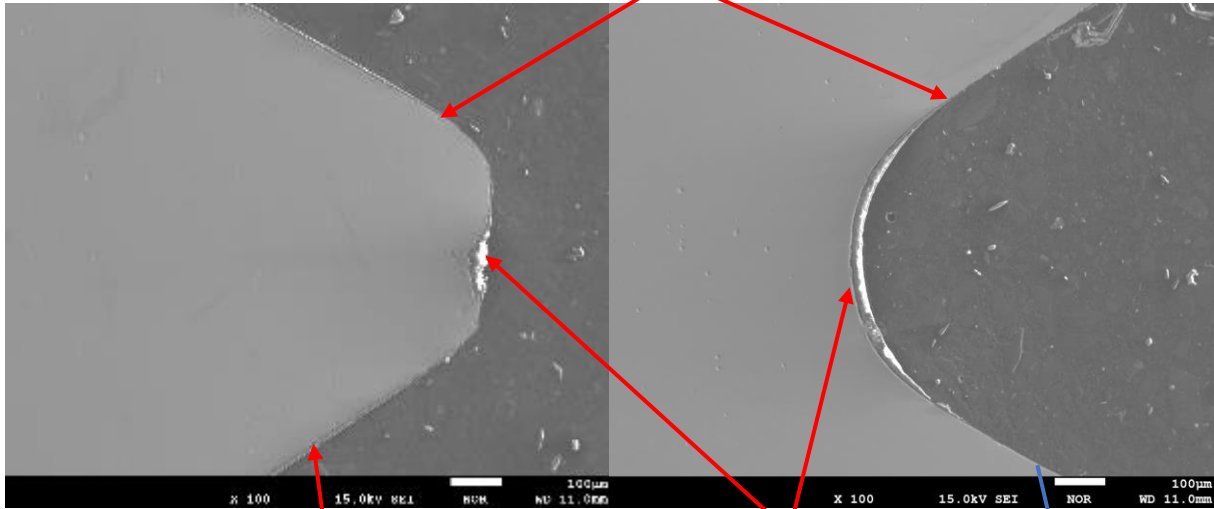
製品の評価については、ゾルゲル法によるシリカ薄膜形成を行い、膜主面からの厚さ方向インデント試験を実施した。

<ゾルゲル法によるシリカ薄膜形成>



<スプレー塗布1層品の断面写真>

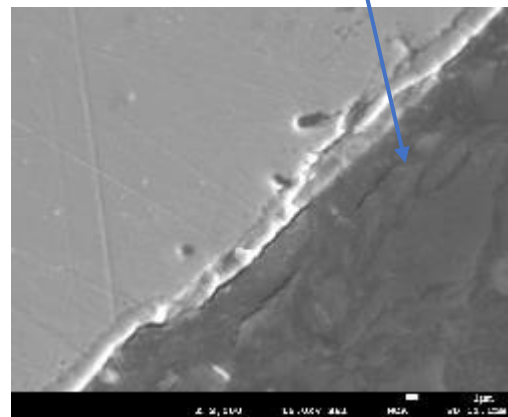
ねじ頂部及びねじ谷部に隣接する肩部分で液引けが特に激しい。



ねじ山斜面中間部は平均的な膜厚 (5 µm前後) に確保されている。

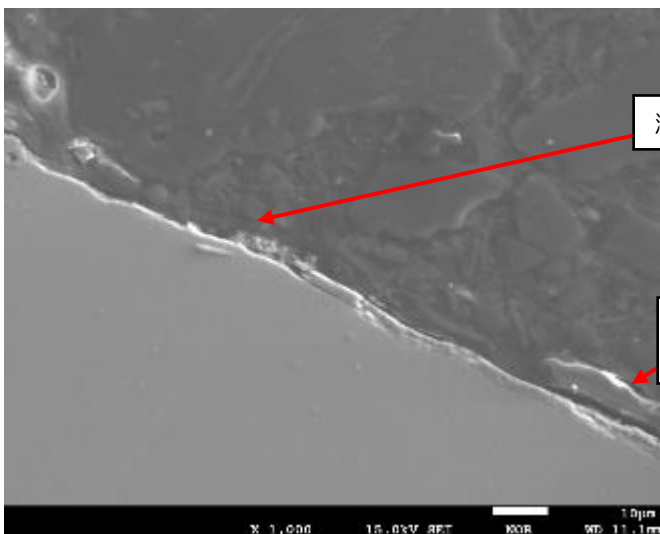
曲率の大きいねじ谷とねじ頂部 (特にねじ谷) に液が溜まりやすく、厚膜化する。

※ねじ頂部間で導通し、絶縁性は確保されていない。



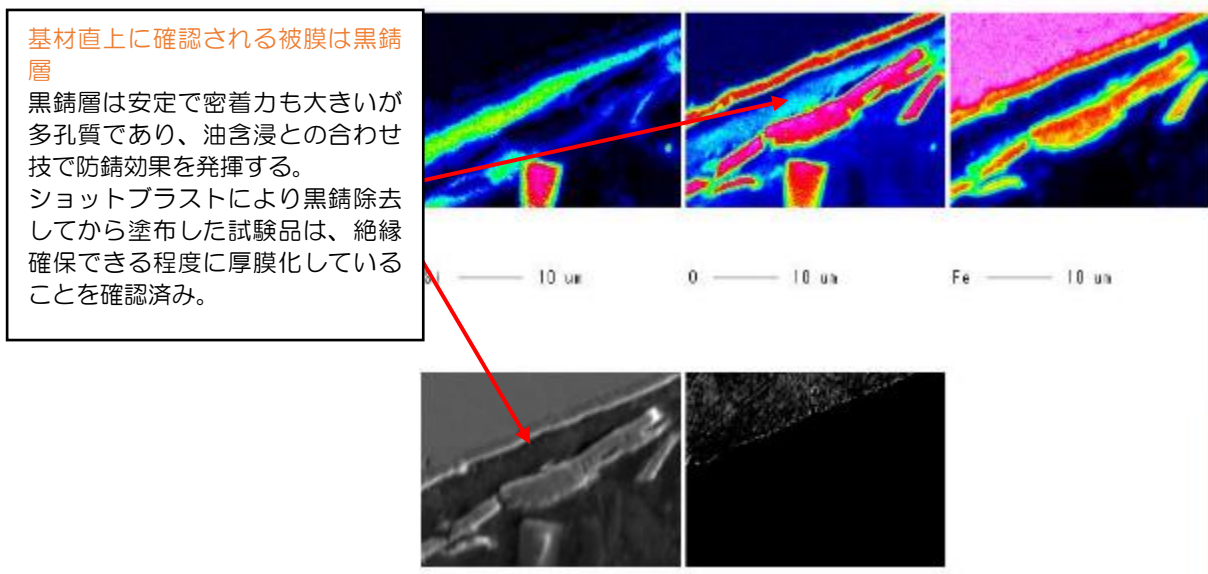
最薄部は 1 µm 程度しか膜形成されていない。

<スプレー塗布3層品の断面写真>



液引けの大きい部分では、被覆欠陥がみられる。

塗布回数に比例した膜厚増加が認められない。(斜面中間部で高々1.2倍程度)



インデント試験の結果、コーティング層にクラックは見られず、高い密着性を有していると考えられる。

現時点で、引き合い打診の多い小ねじ部品への成膜は湿式法の採用が有効とみられることが分かった。その際、成膜すべき基材表面への黒錆除去をショットブラスト処理することで、絶縁確保できる程度に厚膜化していることが確認できたため、この処理は必須と考えられる。

また、米のもみ殻由来のシリカを使用することで、炭酸ガスの発生量を 60%削減できるため、ヨーロッパのユーロ 7 対応のディスクローターへの応用の可能性が期待できる。その他にもガラスコーティング技術を活用し、品目によってカタログ化を進め、製品の収益化を目指す。

■川下ユーザーへ売り込むために

研究開発の情報公開として、令和 5 年 7 月に「人とくるまのテクノロジー展」、令和 6 年 10 月に「サステナブルマテリアル展」に出展し、認知度向上および新規顧客開拓を行った。また令和 6 年 10 月 23 日に、日刊工業新聞にて研究開発内容および進捗状況等の情報をプレスリリースした。

最終章 全体総括

(1) アドバイザーによる講評

■久保田敦（森村商事株式会社 化成品事業部 部長）

材料商社としては、もみ殻を使用したグリーンシリカを使用することで、炭酸ガスの発生量を 60%削減できるため、お勧めしたいと思います。すでに、中国やインドでは日本の 200 倍のお米の生産を開始しています。生産過程で生じるもみ殻には約 20%シリカを含んでおり、灰にすることで約 80%のシリカを含みます。

もみ殻を使用したグリーンシリカを使用することで、本事業の技術をヨーロッパの「Euro7」対応のディスクローターへの応用の可能性を期待しています。

■宮嶋圭太（ノリタケ株式会社 セラミック事業部/営業部長）

大変、難しい形状を研究開発していますが、基礎データを積み重ねていくことで十分実現可能であると考えています。

(2) 複数年の研究開発成果

学校法人学習院・学習院大学/稲熊教授をはじめ、アドバイザーの皆様、(公社)岐阜県産業経済振興センターおよび中部経済産業局の皆様のご協力により、「異種金属接触腐食耐性及び高密着強度を併せ持つガラス質セラミックスの極薄被膜形成技術」の研究開発を3年間にわたり、じっくりと取り組むことができ、当初想定していた以上の成果を得ることができ、非常に感謝しています。

本研究開発は、自動車の電動化、車載機能のモジュール化・一体化、車体軽量化のためのマルチマテリアル化等により求められている、部素材の生成等に際し、電気絶縁性(低比誘電率材料)と高耐食性を併せ持つガラス質セラミックス材料と基材との高密着強度を実現した溶射ボルトナットの提供を目指すことでした。

そのために、各テーマである「溶射用ガラス質セラミックス材料の組成設計」、「溶射用ガラス質セラミックス材料の粉碎・分級技術の研究開発」、「ガラス質セラミックス被膜の形成技術開発」、「事業化の取り組み」に取り組むことで、成果としては、「異種金属接触腐食耐性及び高密着強度を併せ持つガラス質セラミックスの極薄被膜形成技術」を開発することができ、ガラスコーティング技術を活用し、品目によってカタログ化を進め、製品の収益化を目指す体制を整えることができました。

(3) 研究開発後の課題・事業化展開

■研究開発後の課題

本研究開発の実施により、目標をほぼ達成することができ、「ガラス質セラミックス溶射ボルトナット」の開発を完了することができました。

今後の課題として、更なる高機能化や生産性・効率化の向上が求められており、下記の内容により解決する見込みである。

- ・適正な高粘度温度域幅が生ずるよう組成調整を行う
- ・再加熱処理により皮膜が均一化するガラス組成を検討する
- ・分級による歩留り低下を起こさないために内製粉碎粉末においても表面コーティングを検討する 等

現在、上記の解決方法については、準備および研究開発を継続して行っており、早期に解決する予定です。

■事業化展開

現在、日産自動車(株)・(株)アイシン向け試作品を取り組んでいる。

本研究開発を行ったことにより、ヨーロッパの Euro7 対応のディスクローターへの応用の可能性も期待できるようになった。

販売方法は、ガラス質セラミックス溶射ボルトナットについては、自動車メーカーおよび自動車部品メーカー、ボルトメーカーへの販売ルートを持つ森村商事(株)の協力も得てサンプル出荷および販売を行っていく。それとともに、自動車関係の展示会や機械要素技術展などに出展し、認知度向上および新規顧客開拓を行っていく。また、日刊工業新聞にて研究開発内容および進捗状況等の情報のプレスリリースを行い、販路拡大をしていきます。

また、国際出願については、主要国(欧米・中国・韓国)について翻訳文を提出することにより移行手続きを完了。審査継続中であり、登録完了後、海外へのサンプル出荷を行う予定です。日本国内だけでなく、海外展開を実施する見通しもついでおり、継続して事業拡大を図ります。