【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成30年3月29日(2018.3.29)

【公開番号】特開2017-8278(P2017-8278A)
【公開日】平成29年1月12日(2017.1.12)
【年通号数】公開・登録公報2017-002
【出願番号】特願2015-138151(P2015-138151)
【国際特許分類】
Ｃ１０Ｍ 169/04 (2006.01)
Ｃ１０Ｍ 125/10 (2006.01)
Ｃ１０Ｍ 129/70 (2006.01)
Ｃ１０Ｍ 129/72 (2006.01)
Ｃ１０Ｍ 101/02 (2006.01)
Ｃ１０Ｎ 10/16 (2006.01)
Ｃ１０Ｎ 20/00 (2006.01)
Ｃ１０Ｎ 30/00 (2006.01)
Ｃ１０Ｎ 30/06 (2006.01)
Ｃ１０Ｎ 40/02 (2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ１０Ｍ 169/04
Ｃ１０Ｍ 125/10
Ｃ１０Ｍ 129/70
Ｃ１０Ｍ 129/72
Ｃ１０Ｍ 101/02
Ｃ１０Ｎ 10:16
Ｃ１０Ｎ 20:00 Ａ
Ｃ１０Ｎ 30:00 Ｚ
Ｃ１０Ｎ 30:06
Ｃ１０Ｎ 40:02

【手続補正書】
【提出日】平成30年2月15日(2018.2.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
転動体と内輪および外輪とが軟磁性体からなる転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与する潤滑剤の製造方法は、ないしは、軸部材が軟磁性体である滑り軸受装置の軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方の滑り面に付与する潤滑剤の製造方法は、熱分解で酸化第一鉄を析出するナフテン酸第一鉄をアルコールに分散してアルコール分散液を作成する第一の工程と、該アルコール分散液に、融点がパラフィン系ベースオイルからなる潤滑油の流動点より低い第一の性質と、沸点が前記酸化第一鉄をマグネタイトないしはマグヘマイトに酸化する温度より高い第二の性質と、前記潤滑油と相溶しない第三の性質と、前記アルコールに溶解ないしは混和する第四の性質と、前記アルコールより粘度が高い第五の性質とからなる、これら５つの性質を兼備する有機化合物を混合して混合液を作成する第二の工程と、該混合液を大気雰囲気で熱処理し、前記ナフテン酸第一

鉄を熱分解して酸化第一鉄の粒状微粒子を生成し、さらに昇温し、前記酸化第一鉄の粒状微粒子を、マグネタイトないしはマグヘマイトの粒状微粒子に酸化し、前記混合液に前記マグネタイトないしは前記マグヘマイトのいずれか一方の材質からなる粒状微粒子の集まりを析出させる第三の工程と、前記第三の工程で熱処理した混合液に、パラフィン系ベースオイルからなる潤滑油を混合して撹拌し、懸濁液からなる潤滑剤を作成する第四の工程とからなり、これら４つの工程を連続して実施して前記懸濁液からなる潤滑剤を製造する、潤滑剤の製造方法。
【請求項２】
請求項１に記載した潤滑剤の製造方法において、前記有機化合物が、不飽和カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、芳香族カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、ジカルボン酸からなるカルボン酸エステル類のいずれか１種類のカルボン酸エステル類に属する有機化合物である、請求項１に記載した潤滑剤の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与する潤滑剤の製造方法、ないしは、滑り軸受装置の軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方の滑り面に付与する潤滑剤の製造方法
【技術分野】
【０００１】
本発明は、転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与する潤滑剤の製造方法、ないしは、滑り軸受装置の軸受部材ないしは軸部材の滑り面に付与する潤滑剤の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
回転部を有する産業用機器は、回転する軸部材と、この軸部材の回転と荷重とを支持する軸受部材とからなる軸受装置を有する。軸受装置は、軸部材の回転と荷重とを支持する部材が、１．耐久性に優れる、２．焼付きや凝着を起こさない、３．摩擦熱が少ない、４．摩擦音が小さい、などが求められる。
軸受装置は、転がり軸受装置と滑り軸受装置とに２分される。転がり軸受は、転動体と呼ばれる部品が、軸部材の回転と荷重とを支持する。この転動体は保持器によって保持され、内輪と外輪とで構成される軌道面上を転動する。転動体の種類によって様々な転がり軸受が存在し、ボールベアリングの転がりによる玉軸受と、円筒コロ、円錐コロ、針状コロなどの転がりによるコロ軸受などがある。いっぽう滑り軸受は、滑り面に存在する潤滑油の油膜で軸部材の回転と荷重とを支持する。滑り面に潤滑油を供給する潤滑装置ないしは潤滑機構を設けた動圧・静圧軸受に比べ、滑り面に潤滑油を供給する手段を省いた含油軸受は小型で安価なため、動圧・静圧軸受に比べより多くの産業機器に用いられている。
【０００３】
転がり軸受装置は、転動体を保持する保持器を有するため、含油軸受に比べて大型な軸受装置になり、転動体の転動によって静粛性は滑り軸受装置に比べて劣る。いっぽう、軸部材の高速回転時には、転動体の慣性力が増大して軌道面に過大の圧縮応力を加える。また、静荷重下でも転動体の軌道面に圧縮応力が常時印加される。このため、転動体ないしは軌道面には、フレーキングと呼ばれる圧縮荷重によるうろこ状の疲労剥離現象が起こり、このフレーキングが加速的に進行して転がり軸受装置の寿命が決まる。
いっぽう、転動体が軌道面と接触する面積は、滑り軸受け装置における軸部材が接触する滑り面に比べ小さい。このため、動作時における摩擦力は滑り軸受装置に比べて小さい。また、滑り軸受装置のように、動作温度の影響は受けない。さらに、滑り軸受装置では、

軸部材の荷重の大きさに応じた軸受部材を用いなければならないが、転がり軸受では転動体および軌道面が受ける荷重の制約はない。従って、転がり軸受装置における転動体および軌道面に加わる負荷が軽減でき、また、転動体と軌道面の摩擦力が縮減できれば、耐久性と静粛性とに関わる弱点がなくなり、汎用的な軸受装置になる。

【０００４】

転がり軸受の課題を解決する手段として、例えば、特許文献１では、内外輪間の転動体の配列の両側に、固体潤滑剤で形成されたリングと、この潤滑リングを転動体に押し付ける弾性部材とを組み込むことにより、潤滑リングから固体潤滑剤を転動体に移着させて潤滑を行うようにした転がり軸受が提案されている。しかし、転動体への固体潤滑剤の供給が軸方向からのみ行われるため、転動体と内外輪の転走面との間に固体潤滑剤が入り込みにくく、十分な潤滑が行われず、焼き付けと凝着を発生する恐れがある。また、固体潤滑剤が摩耗すると、焼き付けと凝着が起こり、固体潤滑剤の寿命が転がり軸受の寿命になる。従って、本特許文献で提案された技術は、従来の課題を根本的に解決できない。

さらに、特許文献２では、転がり接触又はすべり接触が生じる接触面に供給される潤滑油が少量であっても、均一な油膜が形成され、摩擦係数が小さくかつ均一である接触面を有する転がり摺動部材を提供することを目的として、転がり接触面である、外側軌道面、内側軌道面及び転走面に、多数の微細な凹部を形成し、凹部の内面に撥油剤を付着させる転がり軸受が提案されている。しかし、撥油剤の蒸気圧特性と粘度によって、動作温度の制約を受ける。さらに、接触面に撥油剤が供給されることを前提とした軸受装置であり、撥油剤の寿命が軸受装置の寿命になる。従って、本特許文献に提案された技術も、従来の課題を根本的に解決できない。

【０００５】

いっぽう、滑り軸受装置は、軸受部材の滑り面の潤滑油の油膜で軸部材の回転と荷重とを受けるため、潤滑油の油膜が枯渇すると滑り面で焼付きや凝着が起こり、滑り軸受装置の寿命が決まる。潤滑油は温度に応じた蒸気圧を有するため、動作温度が高くなるほど動作寿命は短い。また、低温時には潤滑油の粘度が増大するため、軸部材の低温始動性が悪化する。動作寿命を延ばすために、滑り面に潤滑油を供給する潤滑装置ないしは潤滑機構を設けた動圧・静圧軸受を用いると、小型で安価な滑り軸受装置の長所がなくなる。

また、含油軸受は多孔質体に潤滑油を真空含浸する。真空含浸された潤滑油は、滑り面の摩擦熱で体積膨張し、自らが滑り面に潤滑油を供給する自己給油性を有する。滑り面に滲みでた潤滑油は、滑り面で油膜を形成する。この油膜の存在で、多孔質体と軸部材との焼付きと凝着を防ぐ。しかし、多孔質体に設ける内部気孔の体積は３０％余りに制限され、制限された含浸油の量で動作寿命が決まる。さらに、多孔質体は、多孔質体の内部に潤滑油を真空含浸できる構造と、滑り面へ潤滑油が供給できる構造とを兼備するため、気孔は通気性を有する。この通気性によって、含油軸受が使用できる負荷に制約がある。

すなわち、滑り面に存在する通気性の気孔によって滑り面の油圧が逃げ、含油軸受が適応できる軸受面圧は１ＭＰａまでであるとされている。さらに、高速回転においては、通気性の気孔によって滑り面に供給される潤滑油が過小になり、含油軸受で適応できる軸部材の滑り速度は３００ｍ／ｍｉｎが限度であるとされている。

さらに、滑り面における潤滑油の摩擦係数の大きさから、含油軸受が適応できる領域に限界がある。つまり、気孔から滲み出た潤滑油が、滑り面で理想的な流体潤滑を行う場合は、摩擦係数μはμ＝η・Ｎ・ｄ／Ｐ・Ｃで与えられる。ここで、ηは動作温度における潤滑油の粘性、Ｎは軸部材の回転数、ｄは軸部材の軸径、Ｐは軸受面圧、Ｃは摺接面のクリアランスである。いっぽう、含油軸受では、軸部材の回転速度Ｎが低下し軸受面圧Ｐが増大すると、動作時の摩擦係数μは理想的な摩擦係数μから外れて増大する。つまり、低速回転時に軸受面圧Ｐが増大すると、気孔の通気性によって軸受面圧Ｐがリークし易くなり、滑り面に油膜が存在しなくなり、部分的に軸部材と軸受部材とが直接接触する境界潤滑の摩擦が支配的になり、滑り面における焼付や凝着が起こり易くなる。

【０００６】

このような含油軸受の様々な課題に対し様々な提案がなされている。例えば、境界潤滑が

起こる摩擦係数を、より小さな摩擦係数の領域まで拡大する、つまり、流体潤滑の領域を拡大するため、焼結金属に固体潤滑剤である二硫化モリブデンや黒鉛を添加する事例がある（例えば、特許文献３および４を参照）。しかし、流体潤滑の領域が多少広がる効果はあるが、滑り面の気孔の通気性によって流体潤滑が広がる領域には自ずと限界がある。
また、潤滑油を滑り面に吸着しやすい性質とし、吸着活性が高い無極性潤滑油と吸着活性が高い軸受材料を組み合わせる事例がある（例えば、非特許文献１および２を参照）。この事例においても、流体潤滑の領域が多少広がる効果はあるが、滑り面の気孔の通気性によって流体潤滑が広がる領域には自ずと限界がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００８－０１４４１１号公報
【特許文献２】特開２０１３－０７６４６９号公報
【特許文献３】特開２００１－２７９３４９号公報
【特許文献４】特開２００８－２０２１２３号公報
【非特許文献】
【０００８】
【非特許文献１】森誠之著、固体表面の活性と吸着および境界潤滑との関係、潤滑、Ｖｏｌ．３３、Ｎｏ８（１９８８）、５８５－５９０
【非特許文献２】森誠之著、摩擦新生面の化学的性質、トライボロジスト、Ｖｏｌ．３８、Ｎｏ．１０（１９９３）、８８４－８８９
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
転がり軸受装置における課題は、３段落で説明したように、転動体と軌道面とに加わる負荷が軽減され、また、転動体と軌道面との摩擦力が縮減されることに集約される。しかしこれらの課題は、回転する軸部材の回転と荷重を転動体が支える転がり軸受の動作原理に基づいて起こる。一方、４段落で説明した先行技術のように、転動体ないしは軌道面に固体潤滑膜の形成や撥油剤の付加などの手段を用いると、滑り軸受の原理的な問題点である高温動作における寿命の短縮と低温始動性の悪化がもたらされ、また、軸受装置がさらに大型になり、転がり軸受の短所が増大し、汎用的な転がり軸受装置にならない。
いっぽう、滑り軸受装置は、滑り面に常時潤滑油の油膜が存在することが前提になる。滑り面に潤滑油を供給する装置ないしは機構を設けると、小型で安価な滑り軸受の長所がなくなる。また、含油軸受の課題は次の７つに集約されるが、これらの課題は、含油軸受の原理と含浸される潤滑油の性質に基づくもので、根本的な解決は困難である。第一に、過大な軸荷重を受けて軸受面圧が増大すると、軸受面圧が滑り面の気孔からリークして境界潤滑に至る。第二に、軸部材の高速回転時では、滑り面に潤滑油を引き出す力が強くなり、潤滑油が枯渇し易くなる。第三に、軸部材の低速回転時では、滑り面に潤滑油を引き出す力が弱くなり境界潤滑に陥る。第四に、極低温では潤滑油の粘性が増大して摩擦係数が増大し、低温始動性が悪化する。第五に、低温動作では滑り面に潤滑油が供給されにくくなり境界潤滑に至る。第六に、高温動作では滑り面に供給される潤滑油が過多になり、また、潤滑油の蒸発が増大し、含浸油が枯渇し易くなる。第七に、高温動作では潤滑油の熱劣化が進行し、潤滑油の潤滑性能が低下する。
従って、転がり軸受装置と滑り軸受装置との双方の課題を根本的に解決する手段は、第一に、応力を受けると、自らが滑ることで加えられた応力を緩和する自己潤滑性の機能を有する潤滑剤を実現することにある。つまり、転がり軸受装置の転動体と軌道面とに形成した潤滑剤からなる皮膜が永続すれば、転動体と軌道面とに加わる負荷が永続して軽減され、転動体と軌道面との摩擦力が永続して縮減できる。また、滑り軸受装置においては、滑り面に形成した潤滑剤からなる皮膜が永続すれば、滑り面に加わる応力は永続して緩和できる。第二に、転動体と軌道面との少なくとも一方に、前記した潤滑剤を塗布するだけで

皮膜が形成できれば、転がり軸受装置が大型化せず、安価で汎用的な転がり軸受装置になる。また、軸部材と軸受部材との滑り面の少なくとも一方に、前記した潤滑剤を塗布するだけで皮膜が形成できれば、安価で汎用的な滑り軸受装置になる。第三に、自己潤滑性の機能が、軸部材の回転速度と荷重とに関わらず、また、軸受装置の動作温度に拘わらず永続することである。これによって、転がり軸受装置における耐久性と静粛性が永続し、滑り軸受装置における滑り面での流体潤滑が永続する。これら３つの性質を兼備する全く新たな潤滑剤を実現させることが、本発明が解決しようとする課題である。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明に係わる転動体と内輪および外輪とが軟磁性体からなる転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与する潤滑剤の製造方法は、ないしは、軸部材が軟磁性体である滑り軸受装置の軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方の滑り面に付与する潤滑剤の製造方法は、熱分解で酸化第一鉄を析出するナフテン酸第一鉄をアルコールに分散してアルコール分散液を作成する第一の工程と、該アルコール分散液に、融点がパラフィン系ベースオイルからなる潤滑油の流動点より低い第一の性質と、沸点が前記酸化第一鉄をマグネタイトないしはマグヘマイトに酸化する温度より高い第二の性質と、前記潤滑油と相溶しない第三の性質と、前記アルコールに溶解ないしは混和する第四の性質と、前記アルコールより粘度が高い第五の性質とからなる、これら５つの性質を兼備する有機化合物を混合して混合液を作成する第二の工程と、該混合液を大気雰囲気で熱処理し、前記ナフテン酸第一鉄を熱分解して酸化第一鉄の粒状微粒子を生成し、さらに昇温し、前記酸化第一鉄の粒状微粒子を、マグネタイトないしはマグヘマイトの粒状微粒子に酸化し、前記混合液に前記マグネタイトないしは前記マグヘマイトのいずれか一方の材質からなる粒状微粒子の集まりを析出させる第三の工程と、前記第三の工程で熱処理した混合液に、パラフィン系ベースオイルからなる潤滑油を混合して撹拌し、懸濁液からなる潤滑剤を作成する第四の工程とからなり、これら４つの工程を連続して実施して前記懸濁液からなる潤滑剤を製造する、潤滑剤の製造方法である点にある。

【００１１】

つまり本製造方法に依れば、簡単な４つの工程を連続して実施すると、画期的な作用効果を持つ潤滑剤が製造される。第一の工程は、汎用的な工業用薬品であるナフテン酸第一鉄を、アルコールに分散するだけの処理である。第二の工程は、汎用的な工業用薬品である有機化合物を、アルコール分散液に混合するだけの処理である。第三の工程は、混合液を大気雰囲気で熱処理するだけの処理である。第四の工程は、熱処理した混合液に潤滑油を混合して撹拌するだけの処理である。従って、安価な原料を用いて安価な費用で潤滑剤が製造できる。

この潤滑剤を、転がり軸受の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に、ないしは、滑り軸受の軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方の滑り面に塗布するだけで、自己潤滑性を持つ２種類の液体の球状微粒子と、自己潤滑性を持つ固体の粒状微粒子とからなる、３種類の微粒子の集まりからなる皮膜が、転動体と軌道面との双方に、ないしは、軸受部材と軸部材との双方の滑り面に形成される。これによって、転がり軸受においては、転動体と軌道面の耐久性が飛躍的に伸び、静粛性が著しく改善される。滑り軸受においては、流体潤滑が滑り面で継続され、静粛性が維持される。こうした画期的な性能を持つ軸受装置が、本製造方法に依る潤滑剤を軸受装置に塗布するだけで実現する。この結果、安価な原料を用いて安価な費用で、全く新規な機構に基づく画期的な軸受装置が実現する。

つまり、本製造方法による潤滑剤を、転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与し、ないしは、滑り軸受装置の軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方の滑り面に付与する。この懸濁液における有機化合物と潤滑油との粒子が十分に微粒子化されていなくても、転動体が軌道面を転動する、ないしは、軸部材が軸受部材の滑り面を滑ると、有機化合物と潤滑油との粒子は、せん断応力ないしは圧縮応力を受けて潰れ、両者は互いに相溶しないためさらに微細な粒子になる。なお、粒子に加わった応力が、粒子が潰れることに消費されるため、粒子が転動体と軌道面とを、ないしは、軸受部材と軸部材

との滑り面を攻撃しない。粒子の微粒子化は、潤滑剤におけるミクロンサイズの液体の粒子が、サブミクロンの大きさで、最も安定した形状の球状微粒子になって微粒子化を終える。このサブミクロンの球状微粒子は、応力を受けてもさらに小さい微粒子にならないため、応力を受けると自らが滑ることに依って応力を緩和する自己潤滑性を発揮する。
なお、超音波ホモジナイザーで懸濁液を作成する場合は、有機化合物と潤滑油との微粒子化が短時間で進む。つまり、超音波振動を液体に加えると、超音波の周波数に応じた極めて短い周期で、超音波の縦振動による加圧と減圧とが液体で繰り返され、液体に大きな圧力差が発生する。この圧力差に依って微小な泡（キャビテーション）が発生し、この泡が液体中で縦振動を受けて弾けまたは潰れた瞬間に大きな衝撃波が起こり、この大きな衝撃波によって粒子が引きちぎられまたぶつかり合い、粒子の微粒子化が短時間で進む。この粒子の微粒子化は、粒子が衝撃波で潰れない球状の微粒子まで進み、この球状の微粒子は応力を受けると自らが滑ることで応力を緩和する自己潤滑性を持つ。
いっぽう、固体の金属酸化物の微粒子は、数十ナノの大きさからなる硬い粒状微粒子である。転動体が軌道面を転動する、ないしは、軸部材が軸受部材の滑り面を滑ると、粒状微粒子もせん断応力ないしは圧縮応力を受ける。この際、粒状微粒子は破壊されず、粒状形状であるため、自らが滑ることで応力を緩和させる自己潤滑性を発揮する。こうして固体の金属酸化物の粒状微粒子と、液体の有機化合物と潤滑油との球状微粒子とからなる、３種類の微粒子の集まりからなる皮膜が、転動体と軌道面とに、ないしは、軸受部材と軸部材との滑り面に形成される。従って、転動体が軌道面を転動する、ないしは、軸部材が軸受部材の滑り面を滑ると、３種類の微粒子に、せん断応力ないしは圧縮応力が加わり、３種類の微粒子が滑ることによって、転動体と軌道面とを、ないしは、軸受部材と軸部材との滑り面を攻撃しない。いっぽう、固体の粒状微粒子と液体の球状微粒子との接触に依る摩擦力は、液体の球状微粒子が優先して滑るため小さい。また、液体の球状微粒子同士の接触に依る摩擦力は、両者が滑るため小さい。これによって、転がり軸受装置においては、転動体と軌道面との耐久性が飛躍的に伸び、また、静粛性が著しく改善される。いっぽう、滑り軸受装置においては、流体潤滑が滑り面で継続し、また静粛性が維持される。こうした画期的な性能を持つ軸受装置が、本製造方法による潤滑剤によって実現する。
また、金属酸化物が自発磁化を持つ硬磁性体であるため、転がり軸受装置の転動体と内輪及び外輪とが軟磁性体である、ないしは、滑り軸受装置の軸部材が軟磁性体である場合は、金属酸化物の粒状微粒子に、転動体と軌道面との間で、ないしは、軸部材との間で磁気吸引力が作用し、質量を殆ど持たない固体の粒状微粒子と液体の球状微粒子とは、固体の粒状微粒子に作用する磁気吸引力によって脱落せず、軸部材の回転と荷重とを支え続ける。なお、転がり軸受における転動体と内輪及び外輪とは、ないしは、滑り軸受における軸部材は、機械的強度を有する軟磁性体からなる様々な鋼で形成される。
いっぽう、本潤滑剤の製造方法におけるナフテン酸第一鉄は、大気雰囲気の３４０℃で熱分解が完了して酸化第一鉄ＦｅＯになる。さらに、昇温速度を抑えて３８０℃まで昇温すると、酸化第一鉄ＦｅＯを構成する２価の鉄イオンFe^{2+}の一部が酸化されて３価の鉄イオンFe^{3+}になってFe_2O_3になり、組成式が$FeO \cdot Fe_2O_3$のマグネタイトFe_3O_4になる。さらに、３８０℃に一定時間放置すると、酸化第一鉄ＦｅＯにおける２価の鉄イオンFe^{2+}の全てが３価の鉄イオンFe^{3+}に酸化され、酸化第二鉄Fe_2O_3になり酸化反応を終える。この酸化第二鉄Fe_2O_3は、マグネタイトFe_3O_4と同様の立方晶系である酸化第二鉄Fe_2O_3のガンマ相であるマグヘマイト$\gamma-Fe_2O_3$である。なお、酸化第二鉄Fe_2O_3のアルファ相であるヘマタイト$\alpha-Fe_2O_3$の結晶構造は三方晶系であり、マグネタイトとは結晶構造が異なる。
従って、ナフテン酸第一鉄を有機化合物中で熱分解させて、酸化第一鉄ＦｅＯの粒状微粒子を析出させ、この酸化第一鉄ＦｅＯの粒状微粒子を酸化させると、マグネタイトFe_3O_4の粒状微粒子が生成される。さらに、マグネタイトFe_3O_4の粒状微粒子を酸化させると、マグヘマイト$\gamma-Fe_2O_3$の粒状微粒子が生成される。このため、ナフテン酸第一鉄はマグネタイトの粒状微粒子とマグヘマイトの粒状微粒子とを生成する原料になる。

すなわち、ナフテン酸第一鉄は、ナフテン酸のカルボキシル基を構成する酸素イオンO^-が配位子になって、鉄イオンFe^{2+}に近づいて鉄イオンFe^{2+}に配位結合する錯体である。つまり、最も大きいイオンである鉄イオンFe^{2+}に、酸素イオンO^-が近づいて配位結合するため、両者の距離は短くなる。これによって、鉄イオンFe^{2+}に配位結合する酸素イオンO^-が、鉄イオンの反対側で共有結合するイオンとの距離が最も長くなる。こうした分子構造上の特徴を持つナフテン酸第一鉄は、ナフテン酸の主成分の沸点を超えると、ナフテン酸第一鉄におけるカルボキシル基を構成する酸素イオンO^-が鉄イオンFe^{2+}の反対側で共有結合するイオンとの結合部が最初に分断され、鉄イオンFe^{2+}と酸素イオンO^-との化合物である酸化第一鉄FeOとナフテン酸とに分解する。さらに昇温すると、ナフテン酸が気化熱を奪って気化し、ナフテン酸の気化が完了すると、酸化第一鉄FeOが析出して熱分解を終える。なお、ナフテン酸は５員環をもつ飽和脂肪酸の混合物で、$C_nH_{2n-1}COOH$からなる一般式で示され、主成分は沸点が２６８℃で分子量が１７０の$C_9H_{17}COOH$からなる。

なお、ナフテン酸第一鉄は、容易に合成できる安価な工業用薬品である。すなわち、汎用的な有機酸であるナフテン酸を、アルカリ金属と反応させるとナフテン酸アルカリ金属化合物が生成され、ナフテン酸アルカリ金属化合物を無機鉄化合物と反応させると、ナフテン酸第一鉄が合成される。また、ナフテン酸は有機酸の中で沸点が低いため、大気雰囲気で３４０℃程度の温度でナフテン酸第一鉄が熱分解し、酸化第一鉄FeOが析出する。このようなナフテン酸第一鉄は、塗料・印刷インキ用のドライヤー、ゴム・タイヤの接着剤、潤滑油の極圧剤、ポリエステルの硬化剤、助燃剤や重合触媒などに汎用的に使用されている。

以上に説明したように、本潤滑剤の製造方法において、ナフテン酸第一鉄はマグネタイトとマグヘマイトとの粒状微粒子を生成する安価な原料になる。

なお、ナフテン酸第一鉄の熱分解を介して生成されるマグネタイトとマグヘマイトは、酸化第一鉄の粒状微粒子の酸化によって生成されるため、針状微粒子ではなく粒状微粒子である。この粒状微粒子は針状微粒子と比べると、以下に説明する多くの長所を持つ。すなわち、従来技術では、硫酸第一鉄ないしは硫酸第二鉄のアルカリ性の水溶液に大気を送って反応させると、ゲータイトと呼ばれる水酸化第二鉄α－FeO（OH）の針状微粒子が析出する。このゲータイトを、水素ガスの雰囲気で一度脱水させてヘマタイトα－Fe_2O_3とし、さらに還元して針状のマグネタイト微粒子を生成する。この後、マグネタイト微粒子を大気中でゆっくりと加熱酸化させると、針状のマグヘマイト微粒子が生成される。針状微粒子は応力を受けた際に自らが滑らず、このため自己潤滑性を持たない。また針状微粒子同士が近づくと互いに磁気吸着し、質量を殆ど持たない針状微粒子同士の磁気吸着を解除するのが困難であるため、潤滑剤に均一に針状粒子を分散させることは困難になる。さらに、マグネタイトとマグヘマイトとの針状微粒子を生成する製造工程は、ナフテン酸第一鉄の熱分解を介してマグネタイトとマグヘマイトとの粒状微粒子を生成する製造工程に比べ、より多くの複雑な製造工程が必要になり製造費が高い。

さらに、本潤滑剤の製造方法におけるマグネタイトFe_3O_4ないしはマグヘマイトγ－Fe_2O_3は以下に説明する４つの性質を持ち、これによって、画期的な作用効果がもたらされる。

第一に、マグネタイトとマグヘマイトとの双方は、硬磁性の一種のフェリ磁性の性質を持つ。このため、転がり軸受の転動体と内輪及び外輪とが、ないしは、滑り軸受の軸部材が、軟磁性の材質の場合は、自発磁化を持つマグネタイトないしはマグヘマイトからなる粒状微粒子に、転動体と軌道面との間で、ないしは、軸部材との間で、磁気吸引力が作用し、質量を殆ど持たないマグネタイトないしはマグヘマイトの粒状微粒子と、質量を殆ど持たない有機化合物と潤滑油とからなる球状微粒子とは、粒状微粒子に作用する磁気吸引力によって脱落しない。なお、転がり軸受の転動体、内輪、外輪は、いずれも繰り返し大きな荷重がかかるため、耐久性の観点から高炭素クロム鋼や、耐食性の高いマルテンサイト系ステンレス鋼が用いられ、これらはいずれも軟磁性体である。また、滑り軸受の軸部材は、機械構造用炭素鋼の炭素の含有量が０．２５ｗｔ％から０．４５ｗｔ％のＳ２５Ｃか

らＳ４５Ｃや、炭素量が０．４５ｗｔ％以上の炭素鋼ないしはニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼などの合金鋼が用いられ、これらはいずれも軟磁性体である。
第二に、マグネタイトの磁気キュリー点は５８５℃であり、マグヘマイトの磁気キュリー点は６７５℃である。なおマグヘマイトは、大気中の４５０℃以上の温度で、酸化第二鉄のα相であるヘマタイトα－Fe_2O_3に相転移する。この相転移は不可逆変化である。従って、潤滑油のベースオイルが蒸発するような高い温度であっても、マグネタイトとマグヘマイトとが有する硬磁性の性質は変わらない。
第三に、マグネタイトのモース硬度が５．５で、マグヘマイトのモース硬度が６．０であり、いずれも硬い粒状微粒子である。従って、転動体が軌道面を転動する際に、ないしは、軸部材が軸受部材の滑り面を滑る際に、マグネタイトないしはマグヘマイトの粒状微粒子は、せん断力ないしは圧縮応力を受けても破壊されない。この際、粒状微粒子同士が接する場合は、両者は自らが滑る自己潤滑性を発揮する。また、粒状微粒子が液体の球状微粒子と接する場合は、液体の球状微粒子が自己潤滑作用で優先して滑る。さらに、軸部材によって静荷重が加えられた際は、粒状微粒子は破壊されず、３種類の微粒子の大きさが、転動体と軌道面との表面粗さより、ないしは、軸受部材と軸部材との表面粗さより一桁以上小さいため、３種類の微粒子が自己潤滑性を発揮して静荷重を支え続け、転動体および軌道面が、なしは、軸受部材の滑り面が疲労しない。
第四に、マグネタイトとマグヘマイトとの双方は、腐食しにくい安定した鉄の酸化物であり、腐食することなく軸受装置における軸部材の回転と荷重とを支え続ける。
いっぽう、本潤滑剤の製造方法における有機化合物が５つの性質を兼備するため、有機化合物は潤滑剤の原料となり、軸受装置においては、微粒子の集まりからなる皮膜の中で、有機化合物の球状微粒子を構成する。
すなわち、有機化合物がアルコールに溶解ないしは混和する性質を持つため、ナフテン酸第一鉄をアルコールに分散したアルコール分散液に有機化合物を混合すると、ナフテン酸第一鉄と有機化合物とが均一に混ざり合う。さらに、有機化合物はアルコールより粘度が高い性質を持つため、転動体と軌道面とに、ないしは、軸受部材と軸部材の滑り面に、粘度を有する球状微粒子を形成し、この球状微粒子は応力によって潰れず、自らが滑ることで自己潤滑作用を発揮する。
さらに、有機化合物の沸点は、マグネタイトないしはマグヘマイトの微粒子が生成される３８０℃より高い性質を持つ。このため、前記した混合液を大気中で熱処理すると、最初にアルコールが気化し、有機化合物にナフテン酸第一鉄の微細結晶が均一に析出する。さらに３４０℃まで昇温すると、ナフテン酸第一鉄が熱分解し、有機化合物中に酸化第一鉄ＦｅＯの４０－６０ｎｍの大きさからなる粒状微粒子が均一に析出する。さらに、昇温速度を抑えて３８０℃まで昇温すると、酸化第一鉄ＦｅＯを構成する２価の鉄イオンFe^{2+}の一部が酸化されて３価の鉄イオンFe^{3+}になってFe_2O_3になり、組成式が$FeO \cdot Fe_2O_3$のマグネタイトFe_3O_4の４０－６０ｎｍの大きさからなる粒状微粒子が生成される。さらに、３８０℃に一定時間放置すると、酸化第一鉄ＦｅＯにおける２価の鉄イオンFe^{2+}の全てが３価の鉄イオンFe^{3+}に酸化され、マグヘマイトγ－Fe_2O_3の４０－６０ｎｍの大きさからなる粒状微粒子が生成される。この結果、マグネタイトないしはマグヘマイトからなる粒状微粒子の集まりが、有機化合物中に均一に析出し、さらに、潤滑油を混合して撹拌すれば潤滑剤となる懸濁液が作成される。
また有機化合物は、潤滑油の流動点の降下点より融点が低い性質を持つ。このため、軸受装置が、潤滑油の流動点の降下点で稼働されても、軸部材の低温始動性を悪化させることなく、有機化合物球状微粒子が軸部材の回転と荷重とを支える。
さらに、有機化合物は、潤滑油と相溶しない性質を持つ。これによって、潤滑剤における有機化合物と潤滑油とは、応力を受けても粒子が潰れない球状微粒子を構成し、この球状微粒子は応力を受けた際に自らが滑ることで応力を緩和する自己潤滑性を持つ。
前記した３種類の微粒子の混合物からなる皮膜は、厚みに対する表面積の比率が極めて大きいため、転動体と軌道面との昇温を、ないしは、軸受け部材と軸部材との滑り面の昇温

を抑える冷却作用を発揮する。いっぽう、軸受装置が高温で長時間稼働し、潤滑油の低揮発成分が蒸発しても、３種類の微粒子の混合物からなる皮膜が、軸部材の回転と荷重とを支え続ける。軸受装置が高温でさらに長時間稼働し、潤滑油の多くが蒸発しても、有機化合物の沸点が３８０℃を超える温度であるため、金属酸化物の粒状微粒子と有機化合物の球状微粒子との混合物からなる皮膜が、軸部材の回転と荷重とを支え続ける。軸受装置が高温でさらに長時間稼働し、高沸点の有機化合物が蒸発しても、４００℃以上でも自発磁化を失わない金属酸化物の粒状微粒子が磁気吸着して多層構造を形成し、微粒子同士の磁気吸着力は弱く、粒状微粒子が自己潤滑性を発揮するため、磁気吸着した多層構造が粒状微粒子に依る自己潤滑性を発揮し、軸部材の回転と荷重を永続して支える。こうして、転動体と軌道面との間で、ないしは、軸部材と軸受部材との滑り面の間で、自己潤滑作用を持つ微粒子が、軸部材の回転と荷重とを永続して支える。

なお、軸受装置に用いられる潤滑油は、パラフィン系ベースオイルが用いられ、炭素数がＣ１５－Ｃ５０で、分子量が２００－７００で、常圧換算の沸点が２５０－６００℃の範囲に及び、流動点は－１０℃から－２５℃に及ぶ。また、自動車部品の軸受装置では、高温の連続動作が継続すると軌道面ないしは滑り面が２５０℃まで昇温する場合がある。しかし、軸受装置においては、潤滑油を構成するベースオイルの多くが蒸発する温度まで軌道面ないしは滑り面が昇温することは少ない。

いっぽう、軸受装置が、潤滑油の流動点より低い温度で動作しても、有機化合物の融点が－４０℃以下で、潤滑油の流動点降下剤に依って降下した流動点よりさらに低いため、軸部材の低温始動性を悪化させることなく、３種類の微粒子の混合物からなる皮膜が、軸部材の回転と荷重とを支え続ける。従って、有機化合物の凝固点より高い温度であれば、軸部材の低温始動性を悪化させることなく、３種類の微粒子の混合物からなる皮膜が、軸部材の回転と荷重とを支え続ける。なお、潤滑油の降下した流動点より低い温度で、軸受装置が稼働されることは少ない。

また、液体の球状微粒子の自己潤滑作用は、液体の粘度の影響を受けない。つまり、高温で有機化合物と潤滑油との粘度が低くなっても、球状微粒子は自己潤滑性を発揮し、低温で有機化合物と潤滑油との粘度が高くなっても、球状微粒子は自己潤滑性を発揮する。

さらに、３種類の微粒子は、軸部材の回転速度に依らず、自己潤滑性を常時発揮する。また軸部材が静荷重を、転動体と軌道面とに、ないしは、軸受部材の滑り面に加えても、３種類の微粒子の大きさが、転動体と軌道面との表面粗さより、ないしは、軸受部材と軸部材との表面粗さより一桁以上小さいため、３種類の微粒子の集まりが、転動体と軌道面との表面で、ないしは、軸受部材と軸部材との滑り面で自己潤滑性を発揮して静荷重を支え続け、転動体および軌道面が、なしは、軸受部材の滑り面が疲労しない。

以上に説明したように、本製造方法による潤滑剤を、転がり軸受装置の軌道面ないしは転動体の少なくとも一方に付与し、ないしは、滑り軸受装置の軸部材の滑り面に付与するだけで、自己潤滑性を有する３種類の微粒子の集まりからなる皮膜が、軸部材の回転と荷重とを永続して支える、全く新規な機構に基づく軸受装置が実現できた。これによって、９段落で説明した３つの性質を兼備する潤滑剤が、転がり軸受装置の転動体と軌道面に、ないしは、滑り軸受装置の軸受部材と軸部材との滑り面に、皮膜として形成され、これによって、従来の軸受装置の課題を根本的に解決し、かつ、汎用性を持つ画期的な軸受装置が実現できた。

【００１２】

前記した潤滑剤の製造方法において、前記有機化合物が、不飽和カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、芳香族カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、ジカルボン酸からなるカルボン酸エステル類のいずれか１種類のカルボン酸エステル類に属する有機化合物である、潤滑剤の製造方法である点にある。

【００１３】

つまり、不飽和カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは芳香族カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしはジカルボン酸からなるカルボン酸エステル類のいずれか1種類のカルボン酸エステル類に属する有機化合物に、本潤滑剤の製造方法におけ

る５つの性質を兼備する有機化合物が存在する。こうした有機化合物は、本製造方法における潤滑剤の原料になり、軸受装置においては、微粒子の集まりからなる皮膜の中で、液体の球状微粒子を構成する。また、こうした有機化合物は、汎用的な工業用薬品である。
従って、本潤滑剤の製造方法におけるナフテン酸第一鉄をアルコールに分散したアルコール分散液に、カルボン酸エステル類に属する有機化合物を混合すると、アルコール中にナフテン酸第一鉄とカルボン酸エステル類とが均一に混ざりあった混合液になる。この混合液を大気中で熱処理する。アルコールを気化させた後に３４０℃まで昇温すると、ナフテン酸第一鉄が熱分解し、カルボン酸エステル類中に酸化第一鉄ＦｅＯの粒状微粒子が均一に析出する。さらに、昇温速度を抑えて３８０℃まで昇温すると、酸化第一鉄ＦｅＯを構成する２価の鉄イオンFe^{2+}の一部が酸化されて３価の鉄イオンFe^{3+}になってFe_2O_3になり、組成式が$FeO \cdot Fe_2O_3$のマグネタイトFe_3O_4の粒状微粒子が生成される。さらに３８０℃に一定時間放置すると、酸化第一鉄ＦｅＯにおける２価の鉄イオンFe^{2+}の全てが３価の鉄イオンFe^{3+}に酸化され、酸化第二鉄Fe_2O_3のガンマ相であるマグヘマイトγ－Fe_2O_3の粒状微粒子が生成される。この結果、マグネタイトないしはマグヘマイトからなる粒状微粒子の集まりが、カルボン酸エステル類中に均一に析出する。このカルボン酸エステル類に潤滑油を混合して撹拌すれば、潤滑剤となる懸濁液が作成される。この潤滑剤を軸受装置に塗布すれば、３種類の微粒子の集まりからなる皮膜の中で、カルボン酸エステル類は液体の球状微粒子を構成する。
以上に説明したように、５つの性質を兼備する不飽和カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、芳香族カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、ジカルボン酸からなるカルボン酸エステル類のいずれかのカルボン酸エステル類に属する有機化合物は、潤滑剤の原料になり、軸受装置においては、３種類の微粒子の集まりからなる皮膜の中で、液体の球状微粒子を構成する。
【００１４】
（削除）
【００１５】
（削除）
【００１６】
（削除）
【００１７】
（削除）
【００１８】
（削除）
【００１９】
（削除）
【００２０】
（削除）
【００２１】
（削除）
【図面の簡単な説明】
【００２２】
【図１】３種類の微粒子の集まりからなる皮膜構造を模式的に説明する図である。
【発明を実施するための形態】
【００２３】
実施形態１
本実施形態は、第一にアルコールに溶解ないしは混和し、第二にアルコールより粘度が高く、第三に沸点が３８０℃より高く、第四に潤滑油の流動点の降下点より融点が低く、第五にパラフィン系オイルと相溶しない、これら５つの性質を兼備する有機化合物の実施形態である。なお、潤滑油のベースオイルであるパラフィン系オイルの流動点は、－１０℃から－２５℃である。こうした有機化合物に、分子量が大きいカルボン酸エステルが存在

する。
なおカルボン酸エステル類は、飽和カルボン酸からなる第一のエステル類と、不飽和カルボン酸からなる第二のエステル類と、芳香族カルボン酸からなる第三のエステル類と、２つのカルボキシル基を持つジカルボン酸からなる第四のエステル類とからなる。
【００２４】
第一のエステル類である飽和カルボン酸からなるエステル類は、酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、酪酸エステル類、ビバリン酸エステル類、カプロン酸エステル類、カプリル酸エステル類、カプリン酸エステル類、ラウリン酸エステル類、ミリスチン酸エステル類、パルミチン酸エステル類、ステアリン酸エステル類などからなる。
沸点が３８０℃より高く、アルコールに溶解ないしは混和し、アルコールより粘度が高いカルボン酸エステルは、ステアリン酸ブチル以上の分子量を持つステアリン酸エステル類である。なお、ステアリン酸ブチルの沸点は３８９℃であるが、融点が１８℃と高く、ステアリン酸オクチルの沸点は４３２℃であるが流動点が７℃と高い。従って、融点が高い飽和カルボン酸からなるエステル類は、潤滑剤を構成する有機化合物として適切でない。
【００２５】
次に、不飽和カルボン酸からなるエステル類には、アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、メタクリル酸エステル類、オレイン酸エステル類などがある。
このうち沸点が３８０℃より高く、アルコールに溶解ないしは混和し、アルコールより粘度が高いカルボン酸エステルは、オレイン酸エチル以上の分子量を持つオレイン酸エステル類である。ちなみに、オレイン酸エチルの沸点は３８６℃で融点が－３２℃で、オレイン酸ブチルの沸点は４１５℃で融点が－５５℃である。なおオレイン酸エステル類は、パラフィン系オイルと相溶しない。
【００２６】
さらに、芳香族カルボン酸からなるエステル類には、安息香酸エステル類とフタル酸エステル類がある。沸点が３８０℃より高く、アルコールに溶解ないしは混和し、アルコールより粘度が高いカルボン酸エステルは、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）以上の分子量を持つフタル酸エステル類である。ちなみに、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）の沸点は３８５℃で融点が－５５℃であり、フタル酸ジイソノニルの沸点は４０３℃で融点が－４５℃である。なお、フタル酸エステル類は、パラフィン系オイルと相溶しない。
【００２７】
さらに、ジカルボン酸からなるエステル類には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸などのジカルボン酸とのエステル類がある。沸点が３８０℃より高く、アルコールに溶解ないしは混和し、アルコールより粘度が高いエステルは、セバシン酸ジオクチル以上の分子量を持つセバシン酸エステル類である。ちなみに、セバシン酸ジオクチルの沸点は４３５℃で融点が－４８℃である。なお、セバシン酸エステル類はパラフィン系オイルと相溶しない。
以上に説明したように、不飽和カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、芳香族カルボン酸からなるカルボン酸エステル類、ないしは、ジカルボン酸からなるカルボン酸エステル類のいずれかのカルボン酸エステル類に属する有機化合物に、２３段落で説明した５つの性質を兼備する有機化合物が存在する。
【００２８】
実施例１
本実施例は、マグネタイトの粒状微粒子が、有機化合物と潤滑油とに分散された懸濁液からなる潤滑剤を作成する実施例である。ナフテン酸第一鉄（例えば、東栄化工株式会社の製品）をマグネタイトの原料として用いた。オレイン酸ブチル（例えば、純正化学株式会社の製品）を有機化合物として用いた。オレイン酸ブチルはメタノールと混和し、メタノールの８．６倍の粘度を持ち、密度が０．８７ｇ／ｃｍ^{3}で、沸点が４１５℃で、融点が－５５℃で、パラフィン系オイルと相溶しない。また、潤滑油として出光興産株式会社のダフニーメカニックオイル１０を用いた。この潤滑油は、ベースオイルがパラフィン系オ

イルからなり、密度が０．８９９ｇ／ｃｍ^{3}で、４０℃の動粘度が１０．０ｍｍ^2／ｓで、流動点が－４０℃以下の性質を持つ。
最初に、オレイン酸ブチルにマグネタイトの微粒子を析出させる。このため、ナフテン酸鉄の０．５モルに相当する２００グラムをメタノールに１０重量％として分散させ、このメタノール分散液にオレイン酸ブチルの０．１２５モルに相当する４２．５グラムを混合した。この混合液を大気中で熱処理する。最初に混合液を６５℃に昇温してメタノールを気化させ、オレイン酸ブチルにナフテン酸鉄の微細結晶を均一に析出させた。次に、混合液を４０℃／ｍｉｎ．の昇温速度で３４０℃まで昇温し、３４０℃に５分間放置してナフテン酸鉄を熱分解し、酸化第一鉄ＦｅＯの粒状微粒子をオレイン酸ブチルに均一に析出させた。この後、１℃／ｍｉｎ．の昇温速度で３８０℃まで昇温し、３８０℃に２分間放置し、酸化第一鉄ＦｅＯをマグネタイトFe_3O_4に酸化させ、０．１２５モルのオレイン酸ブチル中に、０．５モルに相当するマグネタイトの粒状微粒子の集まりを均一に析出させた。次に、熱処理した混合液に、潤滑油の４４グラムを混合し、超音波ホモジナイザー（日本エマソン株式会社の製品）によって、２０ｋＨｚの超音波振動を混合液に３０秒間加え潤滑剤１を作成した。さらに、潤滑剤１の一部を取り出し、２０ｋＨｚの超音波振動を懸濁液１に５分間加え、潤滑剤２を作成した。さらに、潤滑剤２を取り出し、２０ｋＨｚの超音波振動を潤滑剤２に１０分間加え、潤滑剤３を作成した。
なお、超音波振動ホモジナイザーは、１１段落で説明したように、微小な泡（キャビテーション）を利用して粒子を微粒子化させる装置で、短時間で粒子の微粒子化が進む。
【００２９】
次に、作成した３種類の潤滑剤によって形成される被膜構造を電子顕微鏡で観察した。このため、５ｃｍ×５ｃｍのアルミニウム板に、３種類の潤滑剤を１ｃｍの幅と５ｃｍの長さと１０μｍの厚みで印刷し、この上に５ｃｍ×５ｃｍのアルミニウム板を重ね合わせ、さらに、１ｋｇの重りを載せて１００℃に１０分間放置した後、潤滑剤が塗布された塗布面を切断し、潤滑剤の切断面を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡は、ＪＦＥテクノリサーチ株式会社の極低加速電圧ＳＥＭを用いた。この装置は、１００Ｖからの極低加速電圧による表面観察が可能で、導電性の被膜を形成せずに直接試料の表面が観察できる特徴を有する装置である。
最初に、極低加速電圧の１００Ｖを印加して３種類の潤滑剤の切断面を観察した。この結果、アルミニウム板の間隙に全ての潤滑剤が１０μｍの厚みの皮膜を形成し、この皮膜は、潤滑剤１では２μｍ程度の粒子の集まりからなり、潤滑剤２では０．２μｍ程度の球状微粒子からなり、潤滑剤３では同様に０．２μｍ程度の球状微粒子の集まりから構成され、さらに各々の皮膜にはさらに小さい微粒子が無数に分散されていることが分かった。
次に、反射電子線の９００－１０００Ｖの間にある２次電子線を取り出して画像処理を行ない、さらに小さい微粒子を観察した。この結果、さらに小さい微粒子は４０－６０ｎｍの大きさの粒状の微粒子であった。
さらに、４０－６０ｎｍの大きさの粒状微粒子について、反射電子線の９００－１０００Ｖの間にあるエネルギーを抽出して画像処理を行い、画像の濃淡によって微粒子の材質を観察した。濃淡が認められため、複数種類の元素から形成されていることが分かった。
次に、特性エックス線のエネルギーとその強度を画像処理し元素を分析した。粒状微粒子は、鉄原子と酸素原子との双方が均一に存在し、偏在する箇所が見られなかったため、酸化鉄である。さらに、ＳＥＭの機能にＥＢＳＰ解析機能を付加し、結晶構造の解析を行なった。この結果、粒状の微粒子がマグネタイトFe_3O_4であることが確認できた。なお、ＥＢＳＰ解析機能とは、試料に電子線を照射したとき、反射電子が試料中の原子面によって回折されることによってバンド状のパターンを形成し、このバンドの対称性が結晶系に対応し、バンドの間隔が原子面間隔に対応しているため、このパターンを解析することで、結晶方位や結晶系を解析することをいう。
これらの結果から、超音波ホモジナイザーによってオレイン酸ブチルと潤滑油との粒子の微細化が短時間で進み、粒子の微粒子化は０．２μｍで終えることが分かった。この超音波ホモジナイザーにおける衝撃波による粒子の微粒子化は、軸受装置において潤滑剤に加

えられるせん断応力ないしは圧縮応力によって、粒子が微粒子化する現象に該当する。従って、軸受装置においては、オレイン酸ブチルと潤滑油とは０．２μｍの球状微粒子となり、０．２μｍの球状微粒子は、応力を受けてもさらに微細な粒子にはならず、自らが滑ることで応力を緩和する自己潤滑性を発揮する。また、潤滑剤を構成する物質の沸点が高いため、印刷時における厚みがそのまま皮膜の厚みになる。従って、軸受装置においては、転動体ないしは軌道面の少なくとも一方に、ないしは、軸受部材ないしは軸部材の少なくとも一方に、塗布した潤滑剤の量に応じた皮膜が形成される。
本実施例において作成した潤滑剤２及び３が形成する皮膜構造の一部を、図１に拡大して模式的に示す。潤滑剤２及び３は皮膜１を形成し、この皮膜１は、オレイン酸ブチルからなる０．２μｍの球状微粒子２と、潤滑油からなる０．２μｍの球状微粒子３との集まりと、全体に均一に分散したマグネタイトの４０－６０ｎｍの粒状微粒子４とから構成される。

【００３０】

実施例２

本実施例は、マグヘマイトの粒状微粒子が、有機化合物と潤滑油とに分散された懸濁液からなる潤滑剤を作成する実施例である。マグヘマイトの原料は、実施例１のナフテン酸第一鉄を用いた。有機化合物は、実施例１のオレイン酸ブチルを用いた。また、潤滑油は実施例１の出光興産株式会社のダフニーメカニックオイル１０を用いた。
最初に、オレイン酸ブチルにマグヘマイトの粒状微粒子を析出させる。このため、ナフテン酸第一鉄の０．５モルに相当する２００グラムをメタノールに１０重量％として分散させ、このメタノール分散液にオレイン酸ブチルの０．１２５モルに相当する４２．５グラムを混合した。この混合液を大気中で熱処理する。最初に混合液を６５℃に昇温してメタノールを気化させ、オレイン酸ブチルにナフテン酸鉄の微細結晶を均一に析出させた。次に、４０℃／ｍｉｎ．の昇温速度で３４０℃まで昇温し、３４０℃に５分間放置してナフテン酸鉄を熱分解し、酸化第一鉄ＦｅＯの粒状微粒子をオレイン酸ブチルに均一に析出させた。この後、１℃／ｍｉｎ．の昇温速度で３８０℃まで昇温し、３８０℃に３０分間放置し、酸化第一鉄ＦｅＯをマグヘマイトγ－Fe_2O_3に酸化させ、０．１２５モルのオレイン酸ブチル中に、０．５モルに相当するマグヘマイトの粒状微粒子の集まりを均一に析出させた。次に、熱処理した混合液に、潤滑油の４４グラムを混合し、実施例１と同様に超音波ホモジナイザーによって、２０ｋＨｚの超音波振動を混合液に３０秒間加え、潤滑剤４を作成した。さらに、潤滑剤４の一部を取り出し、２０ｋＨｚの超音波振動を懸濁液４に５分間加え、潤滑剤５を作成した。さらに、潤滑剤５を取り出し、２０ｋＨｚの超音波振動を潤滑剤５に１０分間加え、潤滑剤６を作成した。

【００３１】

次に、作成した３種類の潤滑剤が形成する皮膜構造を、実施例１と同様に電子顕微鏡で観察した。アルミニウム板の間隙に１０μｍの厚みで３種類の潤滑剤を印刷し、各々の潤滑剤が塗布された塗布面を切断し、潤滑剤の切断面を電子顕微鏡で観察した。
最初に、極低加速電圧の１００Ｖを印加して３種類の潤滑剤の切断面を観察した。この結果、アルミニウム板の間隙に、全ての潤滑剤が１０μｍの厚みの皮膜を形成し、この皮膜は潤滑剤４では２μｍ程度の粒子の集まりからなり、潤滑剤５では０．２μｍ程度の球状微粒子からなり、潤滑剤６では同様に０．２μｍ程度の球状微粒子の集まりから構成され、さらに各々の皮膜にはさらに小さい微粒子が無数に分散されていることが分かった。
次に、反射電子線の９００－１０００Ｖの間にある２次電子線を取り出して画像処理を行ない、さらに小さい微粒子を観察した。この結果、さらに小さい微粒子は４０－６０ｎｍの大きさの粒状の微粒子であった。
さらに、４０－６０ｎｍの大きさの粒状微粒子について、反射電子線の９００－１０００Ｖの間にあるエネルギーを抽出して画像処理を行い、画像の濃淡によって微粒子の材質を観察した。濃淡が認められため、複数種類の元素から形成されていることが分かった。
次に、特性エックス線のエネルギーとその強度を画像処理し元素を分析した。粒状微粒子は、鉄原子と酸素原子の双方が均一に存在し、偏在する箇所が見られなかったため、酸化

鉄である。さらに、ＳＥＭの機能にＥＢＳＰ解析機能を付加し、結晶構造の解析を行なった。この結果、粒状の微粒子がマグヘマイトγ－Fe_2O_3であることが確認できた。
この結果から、超音波ホモジナイザーに依る粒子の微細化は、実施例１と同様に０．２μｍの球状微粒子で終えた。従って、実施例１と同様に、軸受装置においては、オレイン酸ブチルと潤滑油とは０．２μｍの球状微粒子となり、０．２μｍの球状微粒子は応力を受けてもさらに微細な粒子にならず、自らが滑ることで応力を緩和する自己潤滑性を持つ。
なお、潤滑剤５および６の被膜構造は、図１と同様であるため図示しない。

【００３２】

実施例３

次に、三球式転動疲労試験機（株式会社富士試験機製作所の製品）を用い、転動体へ潤滑剤を付与することで、転動疲労に依る軌道面の傷の発生がどの程度遅れるかを調べた。本試験機は、軌道面に相当する円板に、転動体に相当する３個の鋼球を載せ、これらの鋼球を回転させて負荷を円板に加え、点接触に依る転動疲労を円板に連続して加える。円板にピッチングやフレーキングなどの傷が発生すると、負荷を加えるレバー上に設置した振動加速度センサが傷の発生に依る振動を検知して試験機を停止させる。円板と鋼球との材質は、軌道面と転動体とに汎用的に用いられている高炭素クロム軸受鋼を用いた。３個の鋼球の表面に潤滑剤を塗布したものとしないものとの比較で、潤滑剤の自己潤滑性によって円板に傷が発生する時期が遅れる効果を調べた。潤滑剤は実施例１で作成した潤滑剤３と実施例２で作成した潤滑剤６とを用い、鋼球に５回ずつ塗布して１０回の試験を行った。
最初の試験条件は、負荷を１００ｋｇｆとし、回転速度を１０００ｒｐｍとした。試験温度が２００℃の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか６時間で試験装置が停止した。これに対し、潤滑剤３と潤滑剤６とを塗布した場合では、動作時間が４８－５０時間まで伸びた。試験温度が室温の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか１０時間で試験装置が停止したのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、１００時間でも動作したため、試験を途中で中止した。試験温度が－３０℃では、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか５時間であったのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、動作時間が４０－４２時間まで伸びた。
次に、試験条件を、負荷を５５０ｋｇｆとし、回転速度を２０００ｒｐｍとした。試験温度が２００℃の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか４時間で試験装置が停止した。これに対し、潤滑剤３と潤滑剤６とを塗布した場合では、動作時間が４０－４５時間まで伸びた。試験温度が室温の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか６時間で試験装置が停止したのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、動作時間が８４－８６時間まで伸びた。試験温度が－３０℃では、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか３時間であったのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、動作時間が３６－３８時間まで伸びた。
さらに試験条件を、負荷を１０００ｋｇｆまで増大し、回転速度を３０００ｒｐｍまで速めた。試験温度が２００℃の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか２時間で試験装置が停止した。これに対し、潤滑剤３と潤滑剤６とを塗布した場合では、動作時間が２６－２８時間まで伸びた。試験温度が室温の場合は、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか３．５時間で試験装置が停止したのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、動作時間が５２－５５時間まで伸びた。試験温度が－３０℃では、潤滑剤を塗布しない場合は、わずか１．５時間であったのに対し、潤滑剤を塗布した場合は、動作時間が２０－２３時間まで伸びた。
以上の結果から、試験温度が室温に限らず２００℃と－３０℃でも、潤滑剤の自己潤滑性によって軌道面に加わる負荷が緩和され、転動疲労に依る傷の発生時期が８倍以上に伸びた。また、負荷が大きいほど、回転速度が速いほど、さらに、高温であるほど、低温であるほど、潤滑剤の自己潤滑性による効果が高まり、潤滑剤を塗布しない際に傷が発生する時期に対する、潤滑剤を塗布した際に傷が発生時期の比率が増大することが分かった。従って、潤滑剤の自己潤滑性によって、軌道面に加わる負荷が緩和され、転動体と軌道面との摩擦力が縮減される効果は、負荷が大きいほど、回転速度が速いほど、高温であるほど、低温であるほど大きいことが実証された。このため、摺接面に潤滑剤を塗布すると、転がり軸受装置と滑り軸受装置とに関わらず、装置が稼働される温度が高いほど、また、温

度が低いほど、さらに、摺接面に加わる負荷の大きいほど、さらに、摺接面の回転速度が速いほど、潤滑剤による自己潤滑性の効果が、摺接面において顕著に表れることが実証された。

【００３３】

実施例４

さらに、プラスチックの滑り摩耗試験（ＪＩＳ Ｋ７２１８Ａ法 １９８６）におけるリング対ディスクの摩耗試験に準拠する試験装置（高千穂精機株式会社の製品で３Ｔ－２０００－５０００Ｎ型）を用い、滑り軸受装置の軸受部材への潤滑剤の塗布に依る焼き付け性の向上と、静粛性の向上とを調べた。本装置に依る試験は、軸受部材としてのリングを回転させ、この回転するリングに軸部材としてのディスクを押し付け、押し付け荷重を増大させ、リングの摩耗の深さ、摩擦係数、摩擦熱の経過を同時に測定し、これらのデータから限界ＰＶ値を測定する。

リングをＰＯＭ樹脂で構成し、ディスクをＳ４５Ｃで構成し、リングを周速度０．５ｍ／ｓで回転させ、押し付け荷重を１０分間ごとに２０Ｎの割合で増加させた。この結果、押し付け荷重が１６０Ｎになった際に、摩擦係数、摩擦熱、摩擦深さのいずれもが急増したため、１６０ＮがＰＯＭ樹脂からなるリングの溶融荷重になり、限界ＰＶ値は４００ｋＰａ・ｍ／ｓになった。

次に、潤滑剤３と潤滑剤６との各々を、個別にＰＯＭ樹脂の表面に塗布し、前記と同一の条件で試験装置を稼働させ、リングの溶融荷重を求めた。その結果、溶融荷重が３５０－３８０Ｎまで増大し、限界ＰＶ値は８７５－９５０Ｐａ・ｍ／ｓまで伸び、併せて滑り面の静粛性も３５０－３８０Ｎまで拡大された。

この結果から、自己潤滑性を有する潤滑剤は、摺動性に優れるＰＯＭ樹脂からなる摺動部品の焼き付け荷重を、さらに２倍以上増大させる効果をもたらすことが実証された。

【符号の説明】

【００３４】

１　皮膜　２　オレイン酸ブチルの球状微粒子　３　潤滑油の球状微粒子　４　マグネタイトの粒状微粒子