

(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
2024年1月18日(18.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/014007 A1

(51) 国際特許分類:

F16C 33/64 (2006.01) F16C 19/10 (2006.01)
C23C 8/10 (2006.01) F16C 33/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032467

(22) 国際出願日: 2022年8月29日(29.08.2022)

(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 2022-111257 2022年7月11日(11.07.2022) JP

(71) 出願人: 日本精工株式会社 (NSK LTD.) [JP/JP]; 〒1418560 東京都品川区大崎一丁目6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡 ▲ 崎 ▼ 毅 (OKAZAKI Tsuyoshi); 〒2518501 神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号 日本精工株式会社内 Kanagawa (JP). 田中 佑貴 (TANAKA Yuki); 〒2518501 神

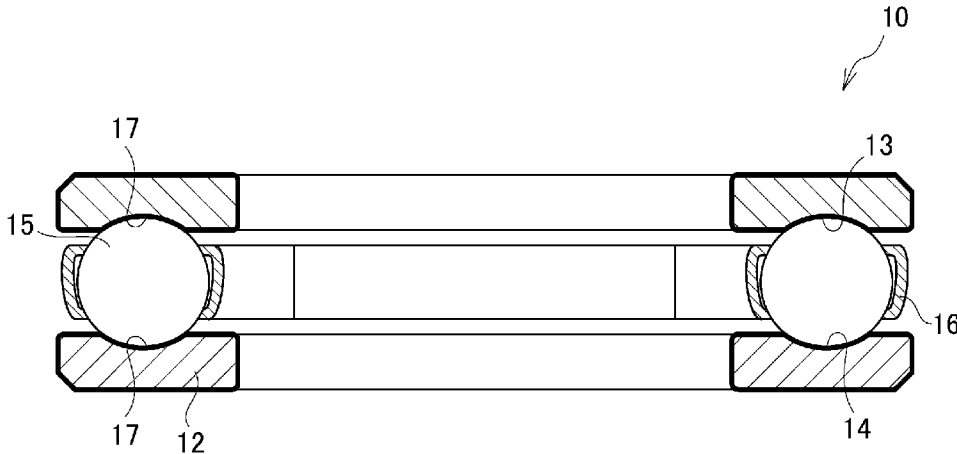
奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号 日本精工株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ROLLING BEARING AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 転がり軸受及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a rolling bearing that can have an oxide film having excellent durability and that can minimize occurrence of brittle fracture due to hydrogen, thereby being able to improve durability of raceway surfaces and rolling elements. The rolling bearing is provided with a first bearing ring (11) having a first raceway surface (13), a second bearing ring (12) having a second raceway surface (14), and a plurality of rolling elements (15) held in a rollable manner between the first raceway surface (13) and the second raceway surface (14). At least either one of the first raceway surface (13) and the second raceway surface (14) or the rolling element (15) has, on the surface thereof, an oxide film (17) containing Fe_3O_4 . The thickness of the oxide film is 0.6-2.0 μm , and the crystallite size of Fe_3O_4 calculated from a peak belonging to a plane (311) thereof is 2.5-3.2 nm.



(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, SC, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 耐久性に優れた酸化膜が得られ、水素脆性破壊の発生を抑制することができ、これにより、軌道面及び転動体の耐久性を向上させることができる転がり軸受を提供する。転がり軸受は、第1軌道面(13)を有する第1軌道輪(11)と、第2軌道面(14)を有する第2軌道輪(12)と、第1軌道面(13)と第2軌道面(14)との間で転動自在に保持される複数の転動体(15)と、を備える。第1軌道面(13)及び第2軌道面(14)、並びに転動体(15)の表面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜(17)を有する。酸化膜の膜厚は0.6 μm 以上2.0 μm 以下であり、 Fe_3O_4 の(311)面に帰属されるピークより算出される結晶子サイズは2.5 nm以上3.2 nm以下である。

明 細 書

発明の名称： 転がり軸受及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、転がり軸受及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 転がり軸受は、水が混入する条件下、すべりを伴う条件下又は通電が起きる条件下等において使用されると、水又は潤滑剤が分解することによって水素が発生する。この発生した水素は、転がり軸受を構成する鋼材の内部に侵入し、水素脆性の原因となる。

そこで、水素の侵入による水素脆性の発生を防止するために、表面に酸化膜を有する転がり軸受が提案されている。例えば、特許文献1には、転がり軸受を構成する転動部品の表面に、水素発生反応が生じることを抑制する酸化膜を備えた転がり軸受が開示されている。

[0003] また、ハウジング内の回転軸を支持する転がり軸受の場合、外輪とハウジングとの間においてクリープが発生することがあり、これによりハウジングの内周面が摩耗するという問題点がある。そこで、例えば、特許文献2には、内輪と、外輪と、内輪と外輪との間に介在している複数の転動体と、を備え、所定の面の表面に網目状のクラックを有する黒色酸化皮膜が形成された転がり軸受が開示されている。

上記特許文献2には、転がり軸受に働く径方向の負荷が無負荷又は軽負荷である状態で発生しやすいクリープを抑制し、ハウジングの内周面が摩耗することを抑制することが可能となることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2019-39523号公報

特許文献2：日本国特開2019-113126号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上記特許文献1には、転動部品表面の酸化膜の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることにより、酸化膜に摩耗が生じて、転動部品の新生面が生じにくくなり、水素発生反応を抑制できることが記載されている。また、上記特許文献2には、黒色酸化皮膜の膜厚を $1\mu\text{m}$ よりも大きい膜厚とすることにより、耐久性が向上することが記載されている。

[0006] しかしながら、酸化膜（黒色酸化皮膜）の厚さを上記範囲に制御しても、酸化膜の耐久性は十分であるとは言えず、酸化膜が損傷すると、鋼材の内部に水素が侵入することにより白色組織が生成される。そして、これが起点となり、転がり軸受の軌道面及び転動体の表面が剥離してしまう。

[0007] 本発明は、上記の課題に着目してなされたものであり、耐久性に優れた酸化膜が得られ、水素脆性破壊の発生を抑制することができ、これにより、軌道面及び転動体の耐久性を向上させることができる転がり軸受及びその製造方法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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、転がり軸受の軌道面又は転動体に形成された酸化膜の主な損傷モードは、「被膜摩耗」と「被膜破壊」であり、酸化膜を形成する際の処理条件や膜厚により、酸化膜の耐久性が大きく変化することを見出した。なお、「被膜摩耗」とは、酸化膜がほぼ均一に損傷する現象を表し、「被膜破壊」とは、例えば膜内剥離、界面剥離等のように、酸化膜が不均一に損傷する現象を表す。

[0009] また、本発明者らは、損傷モードの「被膜摩耗」は、酸化膜を構成する Fe_3O_4 の結晶子サイズにより変化し、さらに、「被膜破壊」は残留応力により変化し、残留応力は酸化膜の膜厚に起因することを見出した。

すなわち、 Fe_3O_4 の結晶子サイズが小さいほど緻密な膜となり、被膜摩耗を低減することができ、酸化膜の膜厚が薄いほど、被膜破壊を低減することができる。本発明はこれらの知見に基づいてなされたものである。

[0010] 本発明に係る転がり軸受は、下記〔1〕の構成のとおりである。

[0011] [1] 第1軌道面を有する第1軌道輪と、第2軌道面を有する第2軌道輪と、前記第1軌道面と前記第2軌道面との間で転動自在に保持される複数の転動体と、を備える転がり軸受において、

前記第1軌道面及び前記第2軌道面、並びに前記転動体の表面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜を有し、

前記酸化膜の膜厚は $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、

前記 Fe_3O_4 の(311)面に帰属されるピークより算出される結晶子サイズは、 2.5nm 以上 3.2nm 未満であることを特徴とする転がり軸受。

[0012] 本発明に係る転がり軸受の好ましい実施形態は、下記[2]の構成のとおりである。

[0013] [2] 前記酸化膜は、前記第1軌道面及び前記第2軌道面の表面、並びに前記転動体の表面に形成されていることを特徴とする、[1]に記載の転がり軸受。

[0014] 本発明に係る転がり軸受の製造方法は、下記[3]の構成のとおりである。

[3] [1]又は[2]に記載の転がり軸受を製造する製造方法において、

前記第1軌道面及び前記第2軌道面、並びに前記転動体の表面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜を形成する工程を有し、

前記酸化膜の成膜速度を $0.003\mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $0.034\mu\text{m}/\text{分}$ 以下とすることを特徴とする、転がり軸受の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、酸化膜の膜厚及び酸化膜を構成する Fe_3O_4 の結晶子サイズを適切に制御しているため、耐久性に優れた酸化膜が得られ、水素脆性破壊の発生を抑制することができ、これにより、軌道面及び転動体の耐久性を向上させることができる転がり軸受及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図 1 は、本発明の実施形態に係る転がり軸受を示す断面図である。

[図2]図 2 は、損傷試験装置を模式的に示す断面図である。

[図3]図 3 は、縦軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) 及び損傷膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、耐損傷性に対する結晶子サイズの影響を示すグラフである。

[図4]図 4 は、縦軸を黒染め膜の損傷膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、耐損傷性に対する結晶子サイズの影響を近似直線で示すグラフである。

[図5]図 5 は、縦軸を黒染め膜の成膜速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、成膜速度と Fe_3O_4 の結晶子サイズとの関係を近似直線で示すグラフである。

[図6]図 6 は、縦軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) 及び損傷膜厚 (μm) とし、横軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) とした場合の、耐損傷性に対する膜厚の影響を示すグラフである。

[図7]図 7 は、縦軸を平均損傷率 (%) とし、横軸を初期膜厚 (μm) とした場合の、耐損傷性に対する初期膜厚の影響を示すグラフである。

[図8A]図 8 A は、黒染め膜の初期膜厚が $0.42\mu\text{m}$ である場合の剥離の状態を示す図面代用写真である。

[図8B]図 8 B は、黒染め膜の初期膜厚が $0.84\mu\text{m}$ である場合の剥離の状態を示す図面代用写真である。

[図8C]図 8 C は、黒染め膜の初期膜厚が $1.83\mu\text{m}$ である場合の剥離の状態を示す図面代用写真である。

[図8D]図 8 D は、黒染め膜の初期膜厚が $1.97\mu\text{m}$ である場合の剥離の状態を示す図面代用写真である。

[図9]図 9 は、縦軸を平均剥離距離 (μm) とし、横軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) とした場合の、被膜破壊に対する初期膜厚の影響を近似直線で示すグラフである。

[図10]図10は、縦軸を初期膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、各試料における初期膜厚と結晶子サイズとの関係を示すグラフである。

[図11]図11は、縦軸を平均損傷率 (%) とし、横軸を試料No. とした場合の、各試料における平均損傷率 (%) を示すグラフである。

[図12]図12は、縦軸を初期膜厚 (μm) とし、横軸を成膜速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$) とした場合の、各試料における初期膜厚と成膜レートとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0018] [転がり軸受]

図1は、本発明の実施形態に係る転がり軸受を示す断面図である。本実施形態においては、転がり軸受として、例えばスラスト軸受について説明する。

図1に示すように、スラスト軸受10は、第1軌道面13を有する第1軌道輪11と、第2軌道面14を有する第2軌道輪12と、これらの第1軌道面13と第2軌道面14との間で転動自在に保持された複数の転動体15と、を備える。なお、第1軌道面13と第2軌道面14との間には、複数の転動体15を所定の間隔で保持する保持器16が配置されている。

[0019] また、図1に示す本実施形態において第1軌道面13及び第2軌道面14には、それぞれ Fe_3O_4 を含有する酸化膜17が形成されている。さらに、酸化膜17の膜厚及び酸化膜17を構成する Fe_3O_4 の結晶子サイズが適切に制御されている。酸化膜17は、一般的に「黒染め処理」といわれる処理方法により形成されるものであるため、以下において、酸化膜17を形成する処理を「黒染め処理」、酸化膜17を「黒染め膜」ということがある。また、以下において、「 Fe_3O_4 の結晶子サイズ」とは、 Fe_3O_4 の(311)面に帰属されるピークより算出される結晶子サイズを表す。

[0020] なお、本実施形態に係る転がり軸受は、スラスト軸受 10 における所定の領域（具体的には、第 1 軌道面 13 及び第 2 軌道面 14、並びに転動体 15 の少なくとも一方）の表面に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜 17 が形成されている必要がある。これにより、スラスト軸受 10 を構成する第 1 軌道面 13、第 2 軌道面 14 及び転動体 15 から水素が発生することを抑制することができ、水素脆性の発生を抑制することができる。また、酸化膜 17 の膜厚及び酸化膜 17 を構成する Fe_3O_4 の結晶子サイズを適切に制御しているため、酸化膜 17 の耐久性を向上させることができ、第 1 軌道面 13、第 2 軌道面 14 及び転動体 15 の耐久性を向上させることができる。

[0021] 続いて、黒染め膜の耐久性を向上させるための条件について、以下に説明する。

酸化膜の耐久性を向上させるためには、上述した「被膜摩耗」と「被膜破壊」の両方を抑制することが重要である。また、「被膜摩耗」に影響を及ぼすのは、 Fe_3O_4 の結晶子サイズである。さらに、結晶子サイズは、成膜速度に影響され、黒染め処理の処理温度、処理液及び黒染め処理する鋼材の種類に依存する。一方、「被膜破壊」に影響を及ぼすのは、残留応力であり、これは黒染め膜の膜厚に影響される。さらに、膜厚は、黒染め処理の処理時間及び成膜速度に影響される。

なお、耐久性の判断において、「耐摩耗性」及び「耐破壊性」を完全に区別して測定することが困難であるため、両者をまとめて「耐損傷性」という。

[0022] < Fe_3O_4 の結晶子サイズと耐損傷性との関係>

以下、 Fe_3O_4 の結晶子サイズと耐損傷性との関係を調査するために行った、実験 1 及び実験 2 の結果と考察について述べる。

[0023] （実験 1：結晶子サイズの耐損傷性に対する影響）

黒染め処理による酸化膜の膜厚をほぼ一定として、成膜速度を種々に変化させることにより、結晶子サイズを変化させ、黒染め膜の耐損傷性に与える影響を調査した。結晶子サイズは、黒染め処理による酸化膜を、コバルト（

Co) を線源としたX線回折法 (XRD: X-ray Diffraction) により測定し、 Fe_3O_4 の (311) 面に帰属されるピークに基づき、Scherrer 式を利用して算出した。

まず、JIS G 4805:2019 に規定される SUJ 2 鋼材からなるスラスト軸受 10 の第 1 軌道面 13 及び第 2 軌道面 14 の表面に、黒染め膜を形成した。具体的には、黒染め膜の形成対象である第 1 軌道輪 11 及び第 2 軌道輪 12 を、水酸化ナトリウム (NaOH) を主成分とする処理液に浸漬し、 Fe_3O_4 を含有する黒染め膜を形成した。

なお、実験 1 では同じ処理液を使用し、種々の処理条件で浸漬処理することにより、種々の結晶子サイズを設定した。

その後、損傷試験装置により黒染め膜の損傷試験を行い、試験前の膜厚 (初期膜厚) と試験後の膜厚を測定することにより、その差から損傷膜厚を算出した。

[0024] 図 2 は、損傷試験装置を模式的に示す断面図である。損傷試験装置 20 は上端が開口した容器状の支持台 21 と、スラスト軸受 10 を回転させる回転軸 22 と、回転軸 22 に固定された回転盤 24 とを有する。また、支持台 21 の内部には、潤滑油 23 が注入されている。

損傷試験時においては、支持台 21 の内底面と回転盤 24 との間にスラスト軸受 10 を配置し、スラスト軸受 10 の第 2 軌道輪 12 を支持台 21 の内底面に固定するとともに、第 1 軌道輪 11 を回転盤 24 に固定する。その後、回転盤 24 を介して、回転軸 22 によりスラスト軸受 10 に圧力を印加しつつ、所定の回転速度で回転させた後、試験後の黒染め膜の膜厚を測定する。

[0025] 図 3 は、縦軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) 及び損傷膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、耐損傷性に対する結晶子サイズの影響を示すグラフである。

また、図 4 は、縦軸を黒染め膜の損傷膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、耐損傷性に対する結晶子サイズの影響を近似直

線で示すグラフである。

なお、初期膜厚は $0.83\text{ }\mu\text{m}\sim 0.96\text{ }\mu\text{m}$ であり、結晶子サイズは、 2.73 nm 、 2.85 nm 、 3.08 nm 、 3.47 nm の4点である。

[0026] 図3に示すように、膜厚を $0.9\pm 0.1\text{ }\mu\text{m}$ でほぼ同一とした場合に、結晶子サイズを大きくするほど、損傷膜厚が増加した。

また、図4に示すように、結晶子サイズと損傷膜厚は比例関係となった。これらの結果より、同一の膜厚で比較した場合には、結晶子サイズが小さい方が耐損傷性に優れることがわかる。

[0027] (実験2：成膜速度の耐損傷性に対する影響)

次に、上記実験1において作製したスラスト軸受のうち、結晶子サイズを 2.73 nm 、 2.85 nm 、 3.08 nm 、 3.47 nm としたスラスト軸受について、成膜速度の影響を調査した。成膜速度は、単位時間あたりに生成する酸化膜の膜厚($\mu\text{m}/\text{分}$)である。

[0028] 図5は、縦軸を黒染め膜の成膜速度($\mu\text{m}/\text{分}$)とし、横軸を結晶子サイズ(nm)とした場合の、成膜速度と Fe_3O_4 の結晶子サイズとの関係を近似直線で示すグラフである。なお、結晶子サイズは、実験1と同様に、コバルト(Co)を線源とし、X線回折法により測定された Fe_3O_4 の(311)面に帰属されるピークに基づき、Scherrer式を利用して算出している。

図5に示すように、黒染め処理時の Fe_3O_4 の結晶子サイズと、成膜速度とは比例関係にあることが確認された。また、上述のとおり、結晶子サイズと成膜速度とは比例関係にあり、かつ、結晶子サイズと損傷膜厚とが比例関係にあることから、成膜速度が低いほど結晶子サイズが小さくなり、耐損傷性に優れることが示された。

[0029] 上記実験1及び実験2は、主に「被膜摩耗」に影響を及ぼす因子について、調査したものである。これに対し、以下に示す実験3は、主に「被膜破壊」に影響を及ぼす因子について、調査している。

[0030] <黒染め膜の膜厚と耐損傷性との関係>

続いて、黒染め膜の膜厚と耐損傷性との関係を調査するために行った、実験3及び実験4の結果と考察について述べる。

[0031] (実験3：黒染め膜の膜厚の耐損傷性に対する影響)

黒染め処理時に、互いに同じ処理液と処理条件を使用し、成膜速度を一定とすることで結晶子サイズを一定とし、処理時間を種々に変化させることにより、膜厚を変化させ、耐損傷性に与える影響を調査した。

まず、上記実験1と同様の方法で、スラスト軸受10の第1軌道面13及び第2軌道面14の表面に、黒染め膜を形成した。なお、結晶子サイズは、 $3 \pm 0.04 \text{ nm}$ とし、得られた種々の膜厚を有するスラスト軸受10に対して、実験1と同様の損傷試験を実施した。

[0032] 図6は、縦軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) 及び損傷膜厚 (μm) とし、横軸を黒染め膜の初期膜厚 (μm) とした場合の、耐損傷性に対する膜厚の影響を示すグラフである。

また、図7は、縦軸を平均損傷率 (%) とし、横軸を初期膜厚 (μm) とした場合の、耐損傷性に対する初期膜厚の影響を示すグラフである。

なお、実験3では、黒染め処理時に互いに同じ処理液を使用するとともに、成膜速度を一定としているため、膜質、すなわち Fe_3O_4 の結晶子サイズはほぼ同一となっている。また、平均損傷率とは、[複数個所の平均損傷膜厚/初期膜厚] によって算出される値とする。

図6及び図7に示すように、 Fe_3O_4 の結晶子サイズをほぼ同一とした場合に、黒染め膜の初期膜厚が薄い方が耐損傷性に優れることがわかる。

[0033] (実験4：黒染め膜の膜厚の耐被膜破壊性に対する影響)

黒染め膜の膜厚を種々に変化させ、耐損傷性のうち、特に被膜破壊に対する影響を調査した。具体的には、まず、上記実験3と同様の方法で、種々の膜厚の黒染め膜を有するスラスト軸受10を作製した。次に、ロックウェル硬さ試験のスケールC (HRC) に規定される荷重及び圧子を使用して、黒染め膜の表面に5つの圧痕を形成した。その後、圧痕の周辺の黒染め膜を観察するとともに、各圧痕の最外周縁部から黒染め膜の剥離領域までの距離 (

剥離距離)を測定した。なお、剥離距離は、5つの圧痕すべてにおいて、各圧痕につき4箇所測定し、平均を算出した。

[0034] 図8A～図8Dは、黒染め膜の各初期膜厚における剥離の状態を示す図面代用写真である。なお、図8Aは初期膜厚が $0.42\mu\text{m}$ であり、図8Bは初期膜厚が $0.84\mu\text{m}$ であり、図8Cは初期膜厚が $1.83\mu\text{m}$ であり、図8Dは初期膜厚が $1.97\mu\text{m}$ である。剥離距離の一例を図中に矢印で示す。

また、図9は、縦軸を平均剥離距離(μm)とし、横軸を黒染め膜の初期膜厚(μm)とした場合の、被膜破壊に対する初期膜厚の影響を近似直線で示すグラフである。

[0035] 図8A～図8D及び図9に示すように、黒染め膜の初期膜厚と平均剥離距離は、比例関係にあることがわかる。なお、黒染め膜は、Feが酸化して Fe_3O_4 が形成されることにより得られる膜であり、 Fe_3O_4 の形成の際に体積膨張が生じる。そのため、黒染め膜は残留応力を有し、黒染め膜が厚いほど体積膨張が大きくなり、残留応力が増加する。図8A～図8D及び図9に示される剥離距離は、上記黒染め膜の残留応力に起因すると考えられ、初期膜厚が薄いほど耐被膜破壊性が優れることが示された。

[0036] 上記実験1～実験4から得た考察に基づき、黒染め膜の耐損傷性を向上させることができる膜厚及び Fe_3O_4 の結晶子サイズの好適な範囲が得られた。以下、これらの限定理由について説明する。

[0037] [黒染め膜の膜厚： $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下]

黒染め膜の膜厚は、特に耐被膜破壊性に影響を及ぼす。膜厚が $0.6\mu\text{m}$ 未満であると、黒染め膜が薄くなりすぎて、損傷に対する寿命が短くなり、水素発生反応を抑制する効果が小さくなってしまふ。したがって、黒染め膜の膜厚は $0.6\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

一方、膜厚が $2.0\mu\text{m}$ を超えると、黒染め膜の被膜破壊が発生しやすくなり、耐久性が低下する。したがって、黒染め膜の膜厚は $2.0\mu\text{m}$ 以下とし、 $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.2\mu\text{m}$ 以下であることがよ

り好ましく、 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0038] [Fe_3O_4 の結晶子サイズ： 2.5nm 以上 3.2nm 以下]

Fe_3O_4 の結晶子サイズは、特に耐被膜摩耗性に影響を及ぼす。 Fe_3O_4 の結晶子サイズは、成膜速度による影響が大きいため、 Fe_3O_4 の結晶子サイズを 2.5nm 未満としようとする、成膜のための時間がかかりすぎて、生産性が低下する。したがって、 Fe_3O_4 の結晶子サイズは 2.5nm 以上とし、 2.7nm 以上であることが好ましい。

一方、 Fe_3O_4 の結晶子サイズが 3.2nm を超えると、黒染め膜の所望の耐損傷性を得ることができない。したがって、 Fe_3O_4 の結晶子サイズは 3.2nm 以下とし、 3.0nm 以下であることが好ましく、 2.9nm 以下であることがより好ましい。

[0039] 上記実施形態では、黒染め膜（酸化膜17）を形成する転がり軸受として、スラスト軸受10を用いた例を示したが、本発明はスラスト軸受10に限定されず、例えばラジアル軸受にも適用することができる。

また、酸化膜17を形成する領域は、上記実施形態で説明したような軌道面（第1軌道面13、第2軌道面14）側に限定されず、転動体15の表面側であってもよく、またその両方に形成してもよい。ただし、水素脆性破壊の発生をより効果的に抑制するためには、酸化膜17は、第1軌道面13及び第2軌道面14、並びに転動体15の表面の両方に形成されていることが好ましい。さらに、転動体15は玉であっても、ころであってもよい。さらに、黒染め処理における処理回数は、1回のみであっても、複数回としてもよい。

なお、上記実施形態では、S U J 2鋼材を用いた例を示したが、本発明はS U J 2鋼材に限定されず、黒染め処理が可能な鋼材にも適用することができる。

[0040] [転がり軸受の製造方法]

本実施形態に係る転がり軸受の製造方法は、上記転がり軸受を製造する方法であり、上記第1軌道面13及び第2軌道面14、並びに転動体15の表

面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する黒染め膜（酸化膜17）を形成する工程を有する。本実施形態に係る転がり軸受の製造方法における条件について、以下に説明する。

[0041] [黒染め膜の成膜速度：0.003 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上0.034 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下]

上述のとおり、黒染め膜の成膜速度は、 Fe_3O_4 の結晶子サイズに大きく影響を与える。 Fe_3O_4 の結晶子サイズは小さい方が耐損傷性に優れるが、成膜速度が0.003 $\mu\text{m}/\text{分}$ 未満であると、生産性が低下する。したがって、黒染め膜の成膜速度は、0.003 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上とする。

一方、黒染め膜の成膜速度が0.034 $\mu\text{m}/\text{分}$ を超えると、 Fe_3O_4 の結晶子サイズが3.2 nmを超えることになり、所望の耐損傷性を得ることができない。したがって、酸化膜の成膜速度は、0.034 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下とし、0.026 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下とすることが好ましい。

実施例

[0042] JIS G 4805：2019に規定されるSUJ2鋼材を用いて、図1に示すスラスト軸受10を作製し、第1軌道面13及び第2軌道面14を構成するスラストレースに対して、種々の処理条件で黒染め処理を行い、種々の結晶子サイズを有する Fe_3O_4 を含有する酸化膜17を形成した。

なお、 Fe_3O_4 の結晶子サイズは、酸化膜17の成膜速度を制御することにより、適宜調整した。また、スラスト軸受10のサイズは、内径が25 mm、外径が52 mm、幅が18 mmであり、直径が3/8インチの転動体15を6個使用するものとした。

[0043] 黒染め処理の処理条件、成膜速度及び Fe_3O_4 の結晶子サイズを下記表1に示す。ただし、下記表1における処理液A、処理液B及び処理液Cは、NaOHを主成分とし、それぞれ組成が異なる処理液であって、黒染め処理の処理液として一般的に利用されているものである。また、試料No.（2）は、DIN 50938：2018-01に準拠し、1回30分の黒染め処理を、異なる処理速度で2回連続した処理を行った。他の試料については、1回の黒染め処理を行った。

結晶子サイズは、実験 1 と同様の方法で測定した。

[0044] 次に、得られた試料 No. (1) ~ (11) のスラスト軸受 10 について、黒染め膜の初期膜厚を測定した後、図 2 に示す損傷試験装置 20 を用いて、各条件につき 3 回 ($n = 3$) の黒染め膜の損傷試験を行った。損傷試験装置 20 は、スラスト軸受 10 に圧力を印加しつつ、以下に示す回転速度で 5 日間回転させるものとした。

損傷試験の具体的な条件を以下に示す。なお、以下に示す「応力サイクル数」とは、転動体が軌道輪における所定の位置を通過した回数を表す。

[0045] 面圧：2.2 (GPa)

潤滑油の粘度 (ISO 粘度グレード番号) : VG 68

回転速度：1000 (rpm)

応力サイクル数： 2.16×10^7 (回)

[0046] 損傷試験後に、各試料のスラストレースを切断し、4箇所において、残存している黒染め膜 (残存膜厚) を走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により測定した。なお、転動体が当たっていない領域における黒染め膜の膜厚を初期膜厚 (μm) とし、初期膜厚から各点の残存膜厚を差し引いて平均化したものを平均損傷膜厚 (μm) とし、平均損傷膜厚を初期膜厚で除し、100 を乗じたものを平均損傷率 (%) とした。初期膜厚及び損傷試験の結果を下記表 1 に併せて示す。

[0047]

[表1]

表1

試料 No.	処理液	処理回数 (回)	成膜速度 (μ m/分)	結晶子サイズ (nm)	初期膜厚 (μ m)	平均損傷膜厚 (μ m)	平均損傷率 (%)
(1)	処理液A	1	0.012	2.86	0.74	0.20	27.03
(2)	処理液B	2	0.019	2.85	1.15	0.74	64.35
(3)	処理液C	1	0.024	2.98	0.65	0.20	30.77
(4)	処理液A	1	0.022	2.99	1.97	1.89	95.95
(5)	処理液A	1	0.028	3.08	0.84	0.49	58.33
(6)	処理液A	1	0.032	3.03	1.45	1.39	95.86
(7)	処理液A	1	0.006	2.76	0.78	0.13	16.67
(8)	処理液A	1	0.021	3.04	2.46	2.46	100.00
(9)	処理液A	1	0.035	3.28	1.23	1.23	100.00
(10)	処理液A	1	0.066	3.56	1.32	1.32	100.00
(11)	処理液A	1	0.136	4.04	0.95	0.95	100.00

[0048] 図10は、縦軸を初期膜厚 (μm) とし、横軸を結晶子サイズ (nm) とした場合の、各試料における初期膜厚と結晶子サイズとの関係を示すグラフである。また、図11は、縦軸を平均損傷率 (%) とし、横軸を試料No. とした場合の、各試料における平均損傷率 (%) を示すグラフである。さらに、図12は、縦軸を初期膜厚 (μm) とし、横軸を成膜速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$) とした場合の、各試料における初期膜厚と成膜レートとの関係を示すグラフである。

[0049] 上記表1、図10～図12に示すように、試料No. (8) は、黒染め膜の膜厚 (初期膜厚) が本発明範囲の上限を超えているため、平均損傷率が100%となり、耐久性が悪い黒染め膜が形成されていることが示された。また、試料No. (9) ～(11) は、黒染め膜の結晶子サイズが本発明範囲の上限を超えているため、平均損傷率が100%となり、耐久性が悪い黒染め膜が形成されていることが示された。

[0050] 一方、試料No. (1) ～(7) については、いずれも、成膜速度を適切に制御するとともに、膜厚が0.6 μm 以上2.0 μm 以下である所望の初期膜厚を有する黒染め膜を形成したため、 Fe_3O_4 の結晶子サイズが2.5 nm 以上3.2 nm 以下となった。したがって、試料No. (1) ～(7) は、処理液及び処理回数にかかわらず、過酷な損傷試験後であっても黒染め膜が残存し、耐久性が良好である黒染め膜を得ることができ、また、成膜に要する時間がかかりすぎることがなく、生産性が良好であった。

[0051] 特に、図10に示すように、試料No. (1) ～(3)、(5) 及び(7) は、初期膜厚が本発明のより好ましい上限値である1.2 μm 以下であるとともに、結晶子サイズが2.5 nm 以上3.2 nm 以下であったため、いずれも平均損傷率が65%以下となり、耐久性に優れた黒染め膜を得ることができた。また、試料No. (7) は、結晶子サイズが最も小さいため、成膜に要する時間は試料No. (1) ～(6) と比較して増加したものの、平均損傷率が最も低くなり、耐久性が優れたものとなった。

[0052] また、図12に示すように、試料No. (1) ～(3)、(5) 及び(7)

）は、成膜速度を $0.003\mu\text{m}/\text{分}\sim 0.034\mu\text{m}/\text{分}$ に制御するとともに、初期膜厚を本発明のより好ましい範囲である $1.2\mu\text{m}$ 以下となるように黒染め膜を形成したため、いずれも平均損傷率が 65% 以下となり、耐久性に優れた黒染め膜を得ることができた。特に、成膜速度を好ましい範囲である $0.026\mu\text{m}/\text{分}$ 以下とするとともに、初期皮膜を特に好ましい範囲である $0.8\mu\text{m}$ 以下となるように黒染め膜を形成したため、いずれも平均損傷率が 40% 以下となり、より一層耐久性の向上が確認できた。

[0053] 以上、図面を参照しながら各種の実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。また、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、上記実施の形態における各構成要素を任意に組み合わせてもよい。

[0054] なお、本出願は、2022年7月11日出願の日本特許出願（特願2022-111257）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

符号の説明

- [0055] 10 スラスト軸受
11 第1軌道輪
12 第2軌道輪
13 第1軌道面
14 第2軌道面
15 転動体
16 保持器
17 Fe_3O_4 を含有する酸化膜
20 損傷試験装置
21 支持台
22 回転軸

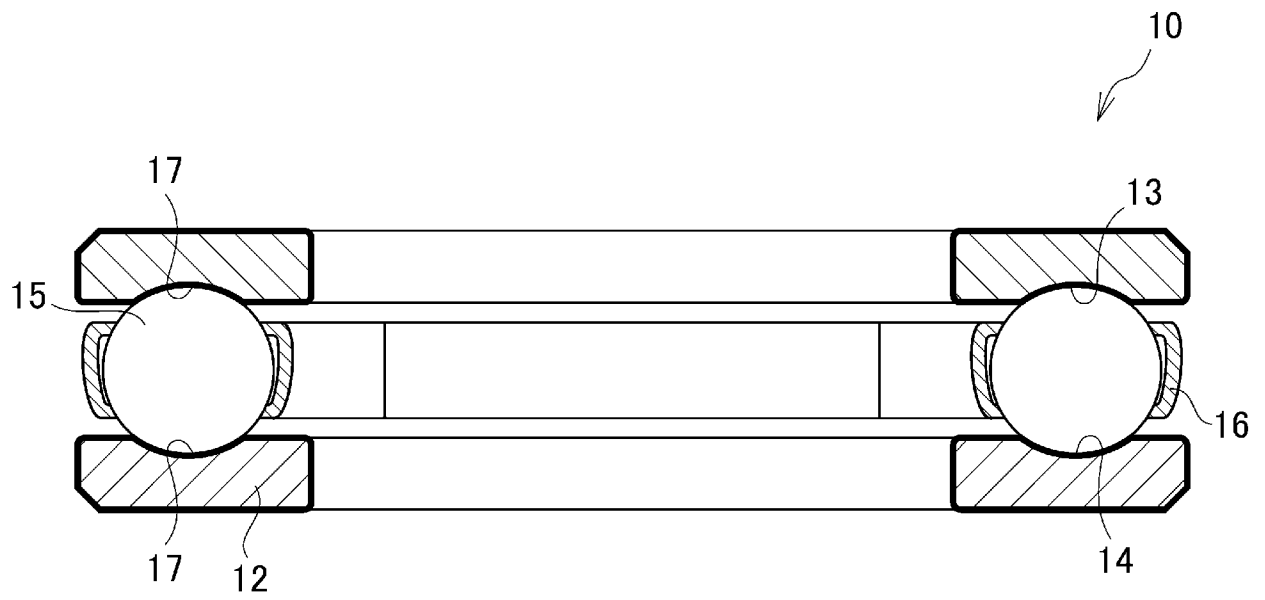
2 3 潤滑油

2 4 回転盤

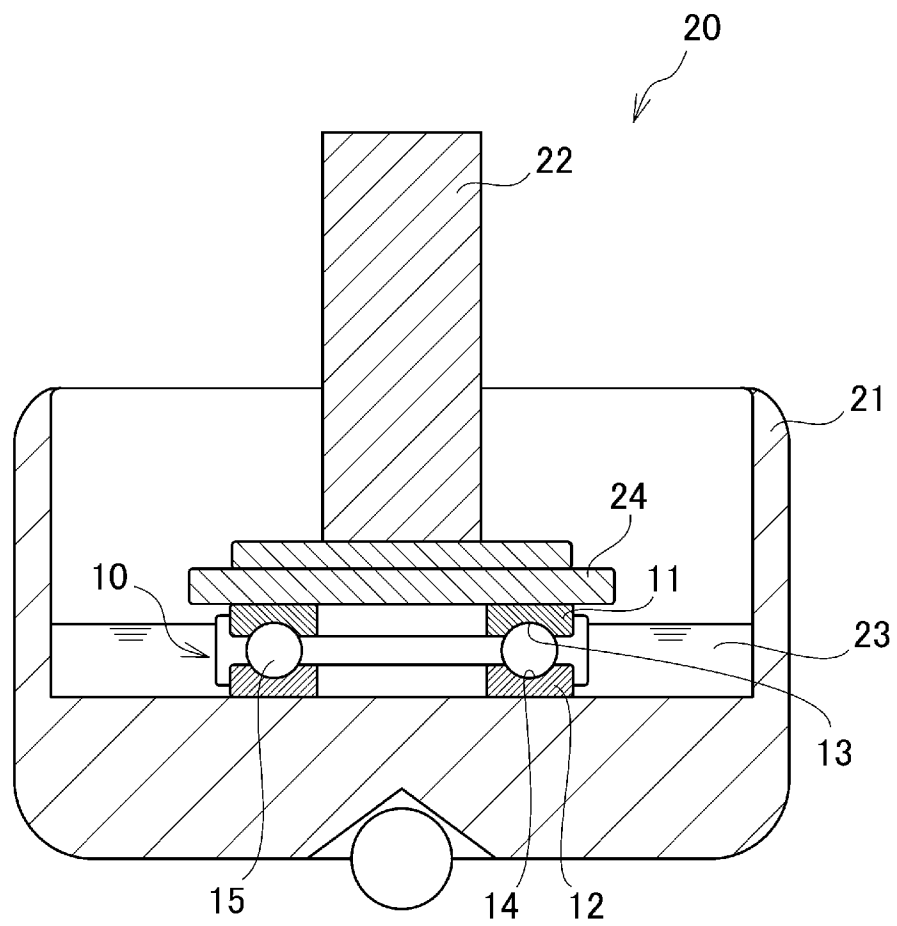
請求の範囲

- [請求項1] 第1軌道面を有する第1軌道輪と、第2軌道面を有する第2軌道輪と、前記第1軌道面と前記第2軌道面との間で転動自在に保持される複数の転動体と、を備える転がり軸受において、
- 前記第1軌道面及び前記第2軌道面、並びに前記転動体の表面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜を有し、
- 前記酸化膜の膜厚は $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記 Fe_3O_4 の(311)面に帰属されるピークより算出される結晶子サイズは 2.5nm 以上 3.2nm 以下であることを特徴とする転がり軸受。
- [請求項2] 前記酸化膜は、前記第1軌道面及び前記第2軌道面の表面、並びに前記転動体の表面に形成されていることを特徴とする、請求項1に記載の転がり軸受。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の転がり軸受を製造する製造方法において、
- 前記第1軌道面及び前記第2軌道面、並びに前記転動体の表面における少なくとも一方に、 Fe_3O_4 を含有する酸化膜を形成する工程を有し、
- 前記酸化膜の成膜速度を $0.003\mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $0.034\mu\text{m}/\text{分}$ 以下とすることを特徴とする、転がり軸受の製造方法。

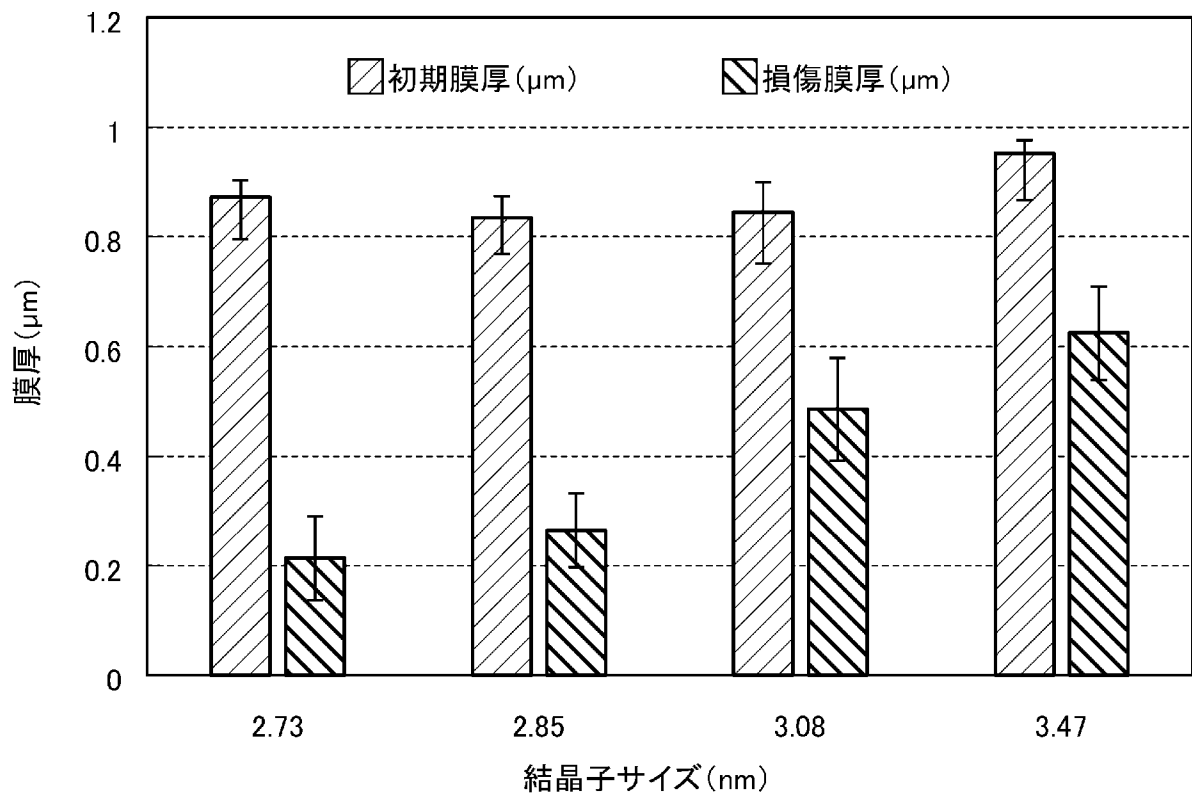
[図1]



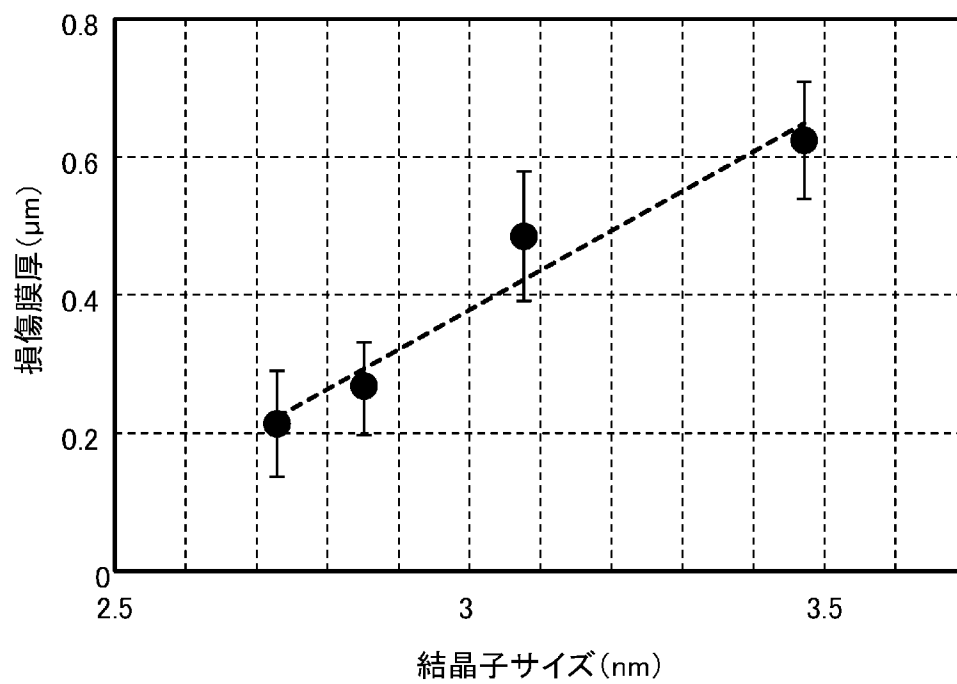
[図2]



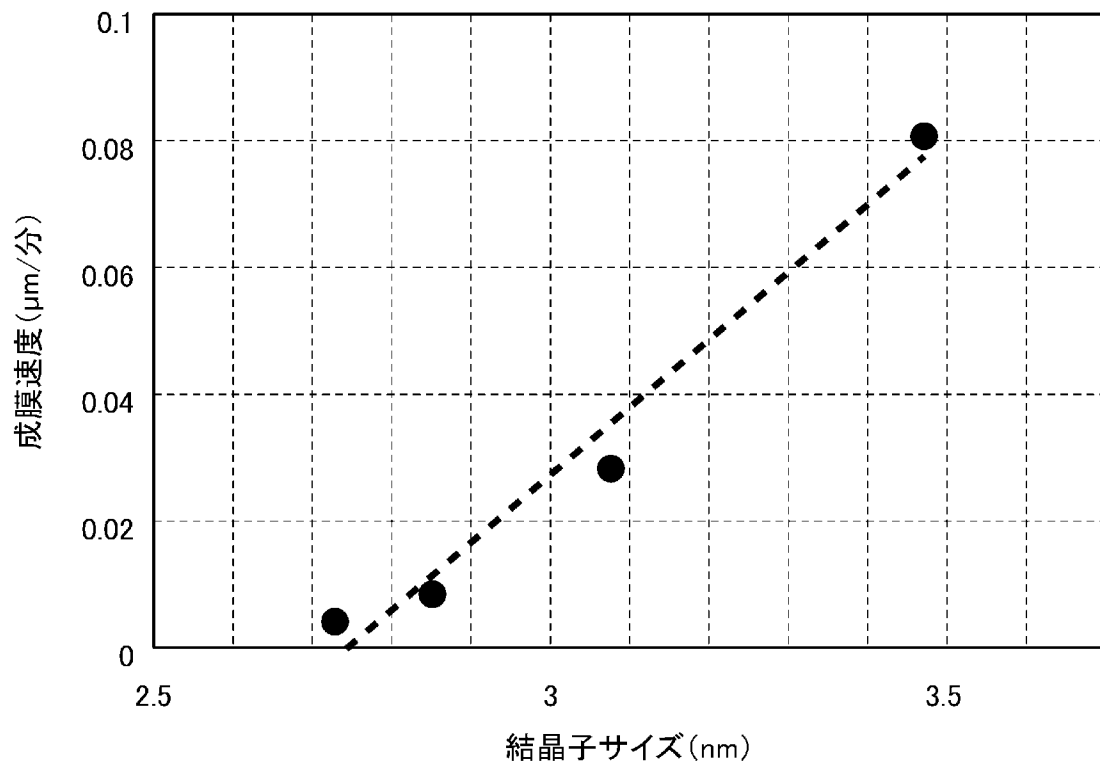
[図3]



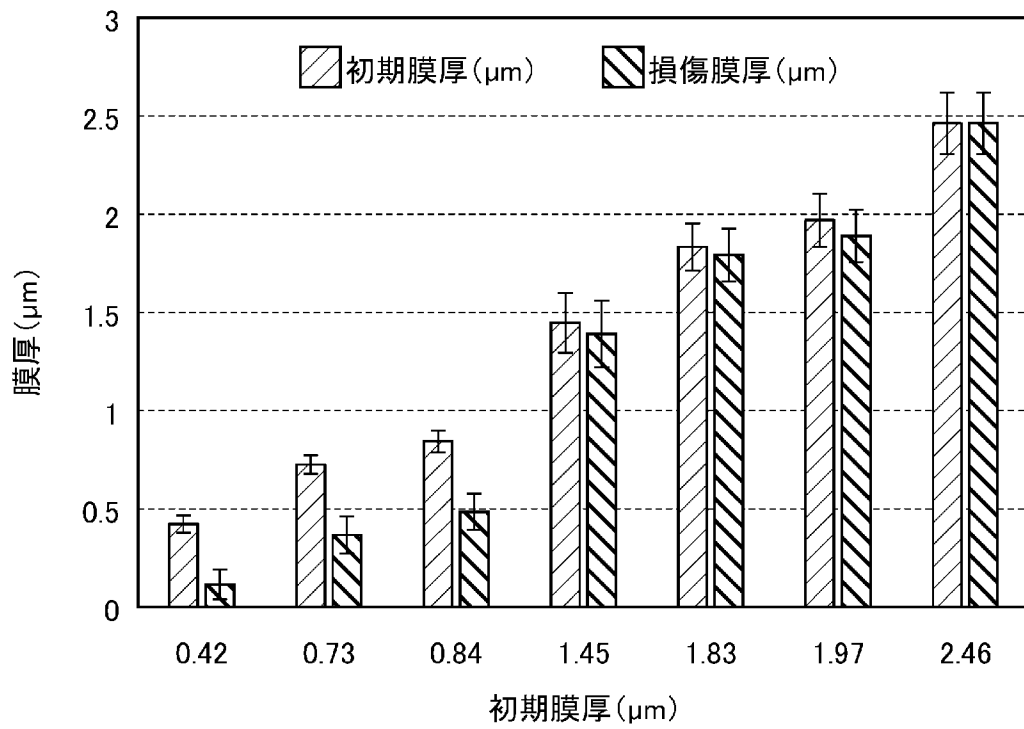
[図4]



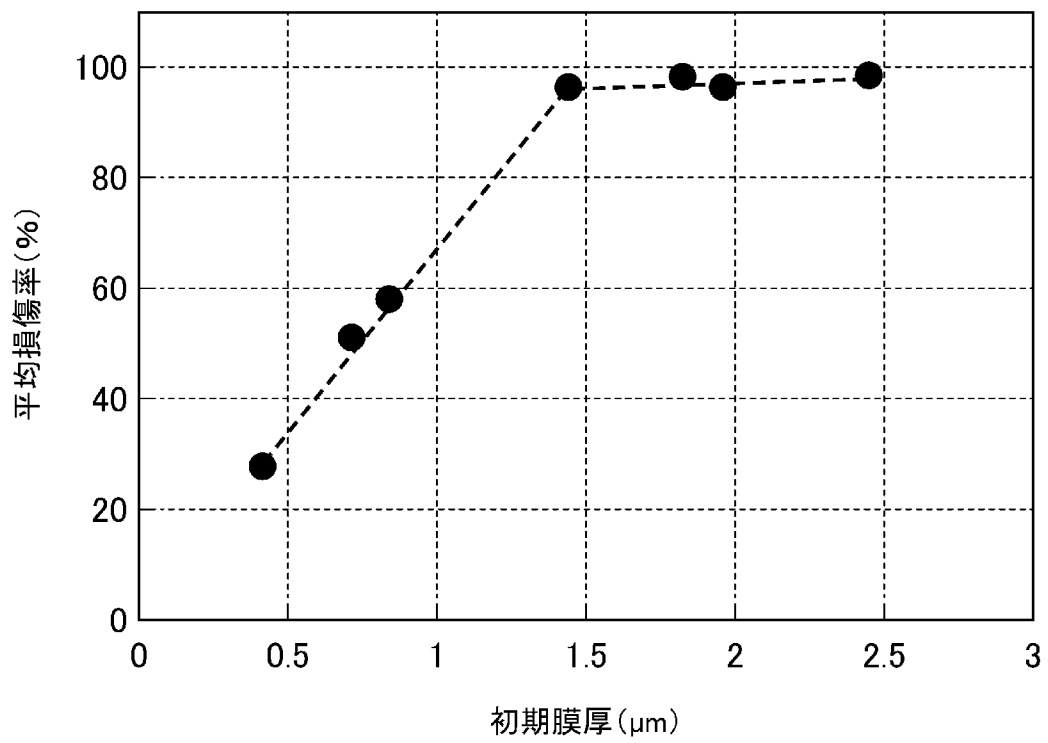
[図5]



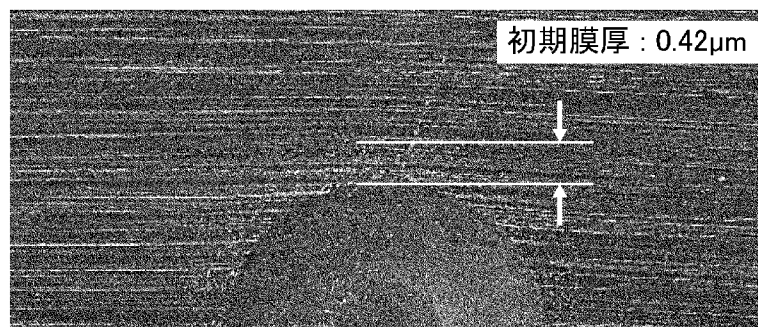
[図6]



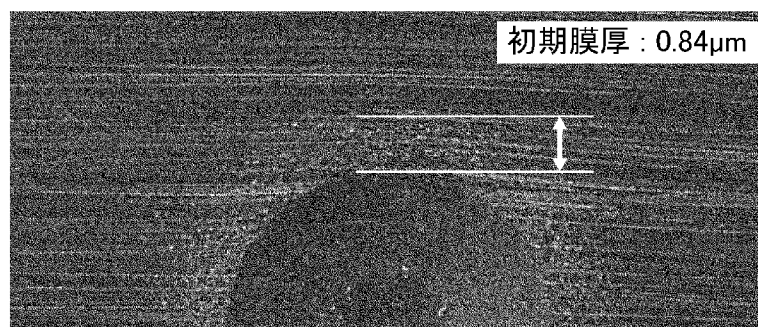
[図7]



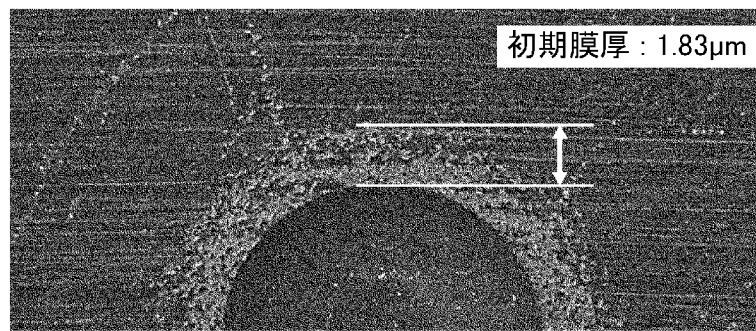
[図8A]



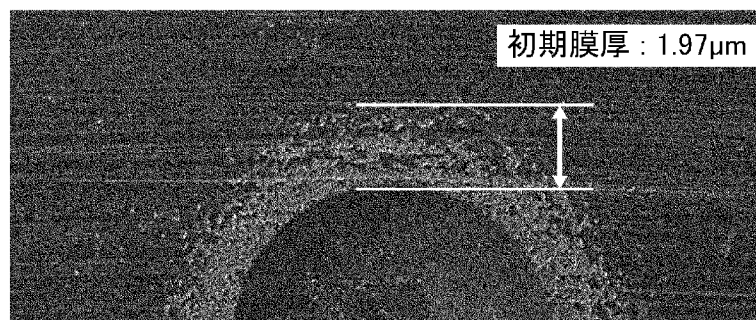
[図8B]



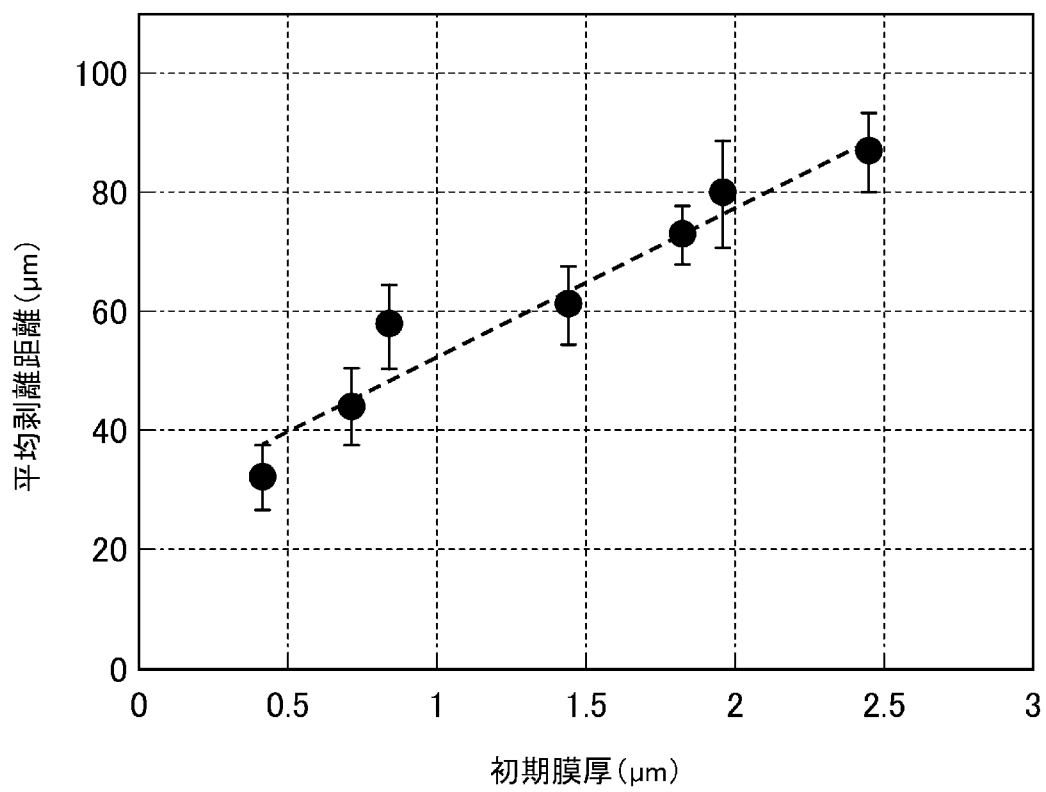
[図8C]



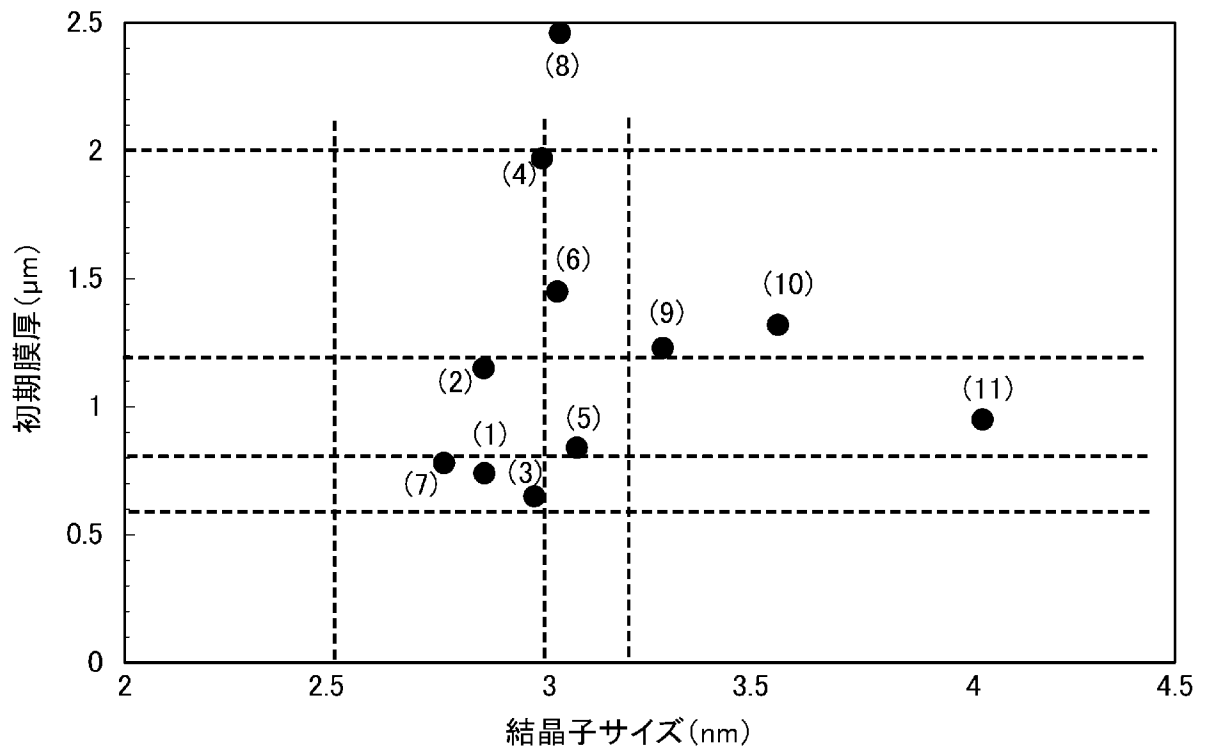
[図8D]



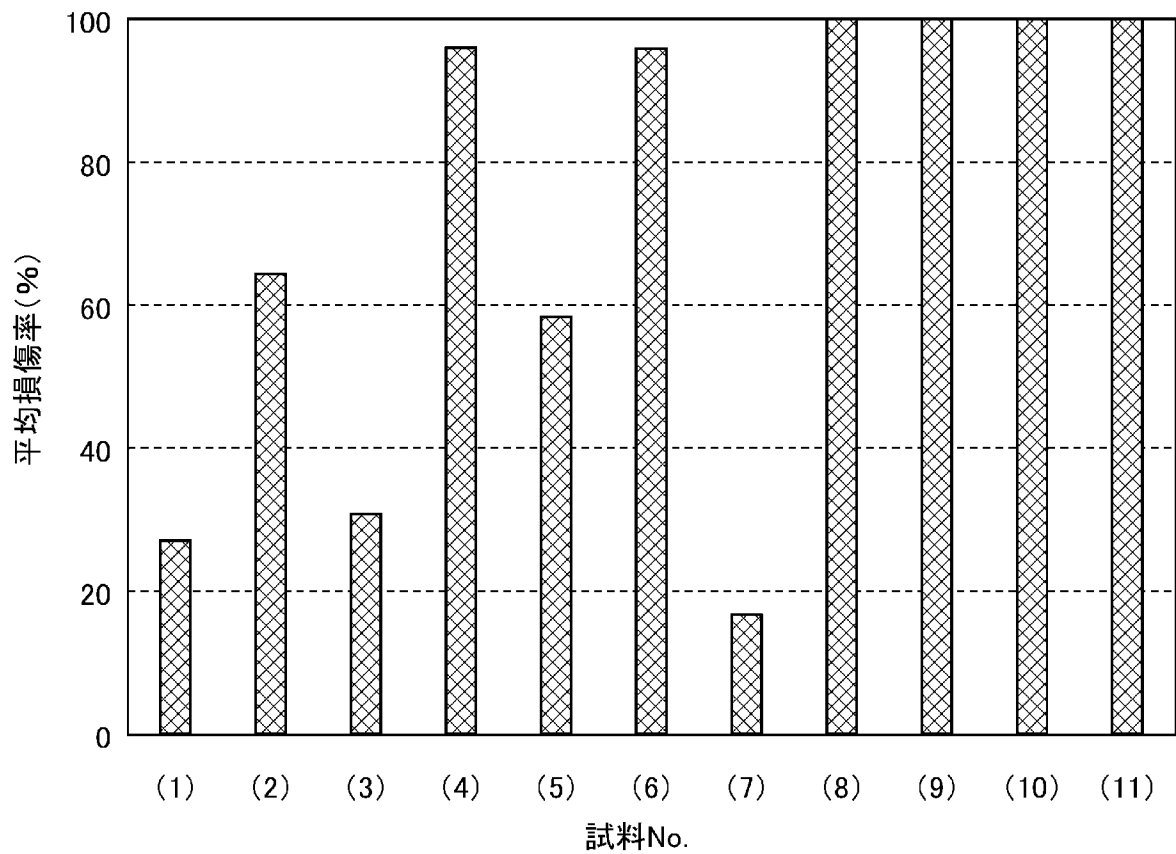
[図9]



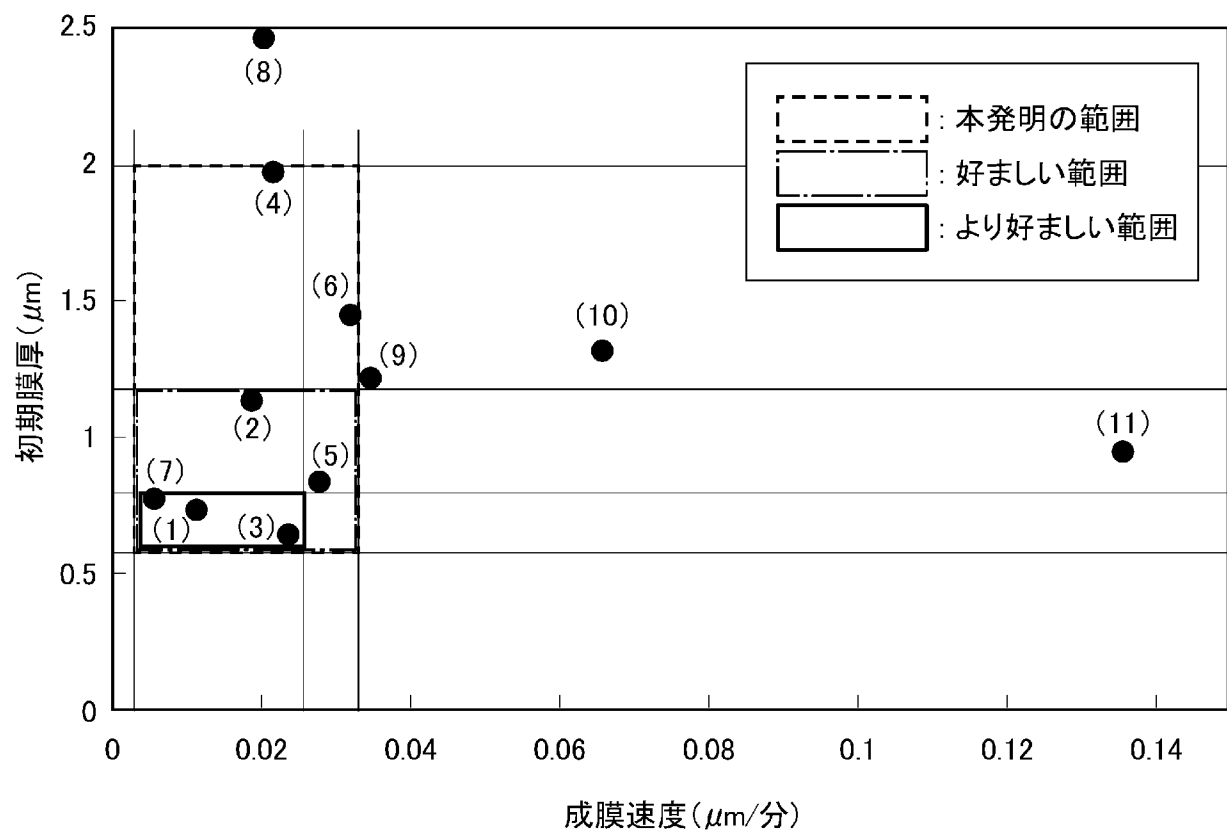
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**F16C 33/64**(2006.01)i; **C23C 8/10**(2006.01)i; **F16C 19/10**(2006.01)i; **F16C 33/58**(2006.01)i

FI: F16C33/64; F16C19/10; F16C33/58; C23C8/10

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)

F16C33/64; C23C8/10; F16C19/10; F16C33/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	WO 90/08264 A1 (NTN CORPORATION) 26 July 1990 (1990-07-26) p. 9, line 17 to p. 10, line 1, table 1	1-3
A	WO 2018/101246 A1 (PANASONIC APPLIANCES REFRIGERATION DEVICES SINGAPORE) 07 June 2018 (2018-06-07) paragraph [0102]	1

☐ 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

26 October 2022

Date of mailing of the international search report

08 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032467

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	90/08264	A1	26 July 1990	US	5150974	A	
				column 4, lines 9-12, table 1			
				EP	0407606	A1	
WO	2018/101246	A1	07 June 2018	US	2019/0285063	A1	
				paragraph [0110]			
				EP	3550143	A1	
				CN	110050124	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） F16C 33/64(2006.01)i; C23C 8/10(2006.01)i; F16C 19/10(2006.01)i; F16C 33/58(2006.01)i FI: F16C33/64; F16C19/10; F16C33/58; C23C8/10										
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）） F16C33/64; C23C8/10; F16C19/10; F16C33/58										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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								
A	WO 90/08264 A1（エヌティエヌ株式会社）26.07.1990（1990 - 07 - 26） 第9ページ第17行－第10ページ第1行、表1	1-3								
A	WO 2018/101246 A1（パナソニック アプライアンスズ リフリジレーション デ ヴァイシズ シンガポール）07.06.2018（2018 - 06 - 07） 段落0102	1								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 26.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤村 聖子 3J 9425 電話番号 03-3581-1101 内線 3328									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/032467

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	90/08264	A1	26.07.1990	US	5150974	A	
				第4欄第9－12行、表1			
				EP	0407606	A1	
WO	2018/101246	A1	07.06.2018	US	2019/0285063	A1	
				段落0110			
				EP	3550143	A1	
				CN	110050124	A	