

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054523 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 169/04 (2006.01) C10M 125/02 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) C10N 20/00 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01) C10N 20/06 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) C10N 50/08 (2006.01)

特願 2018-208067 2018年11月5日(05.11.2018) JP
特願 2019-008241 2019年1月22日(22.01.2019) JP
特願 2019-124465 2019年7月3日(03.07.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034676

(22) 国際出願日: 2019年8月28日(28.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

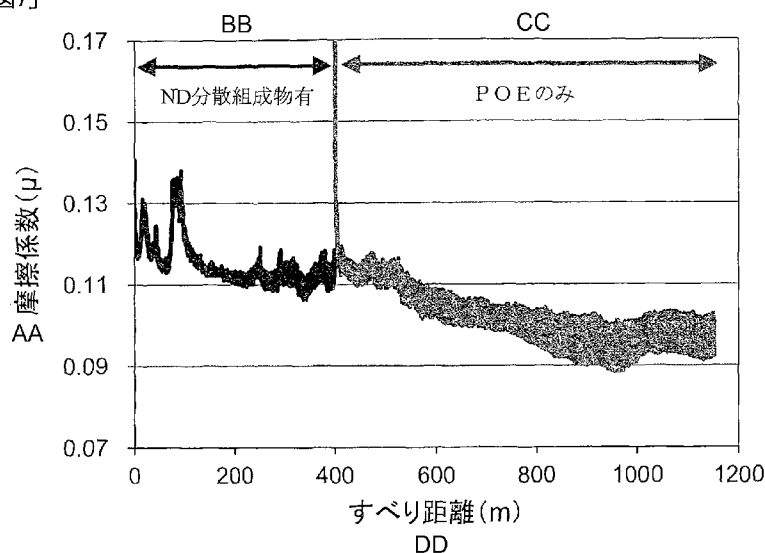
(30) 優先権データ:
特願 2018-169388 2018年9月11日(11.09.2018) JP

(72) 発明者: 木本 訓弘 (KIMOTO, Norihiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 後藤 友尋 (GOTO, Tomohiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 蔭山 宏樹 (KAGEYAMA, Hiroki); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION FOR INITIAL CONFORMATION, SLIDING MEMBER, AND SLIDING MEMBER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 初期なじみ用潤滑剤組成物、摺動部材、および摺動部材の製造方法

[図7]



AA Coefficient of friction (μ)
BB With ND dispersion composition
CC POE only
DD Slip distance (m)

(57) Abstract: Provided is a lubricant composition for initial conformation, said lubricant composition being able to conveniently and economically reduce the friction coefficient of a sliding section. This lubricant composition for initial conformation includes an organic dispersion medium and 0.1-2000 mass ppm of nanocarbon particles. The nanocarbon particles are preferably particles of one or more nanocarbon materials selected from the group consisting of nanodiamonds, fullerenes, graphene oxides, nanographite, carbon nanotubes, carbon nanofilaments, onion-like carbon, diamond-like car-

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

bon, amorphous carbon, carbon black, carbon nanohorns, and carbon nanocoils.

(57) 要約: 簡便且つ経済的に摺動部の摩擦係数を低減することができる初期なじみ用潤滑剤組成物を提供する。有機分散媒と、0.1~2000質量ppmのナノ炭素粒子とを含む、初期なじみ用潤滑剤組成物。上記ナノ炭素粒子は、ナノダイヤモンド、フラーレン、酸化グラフェン、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、オニオンライクカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、カーボンブラック、カーボンナノホーン、およびカーボンナノコイルからなる群より選択される1以上のナノ炭素材料の粒子であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

初期なじみ用潤滑剤組成物、摺動部材、および摺動部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナノ炭素粒子を含む初期なじみ用潤滑剤組成物、摺動部材、および摺動部材の製造方法に関する。本願は、2018年9月11日に日本に出願した特願2018-169388号、2018年11月5日に日本に出願した特願2018-208067号、2019年1月22日に日本に出願した特願2019-8241号、および2019年7月3日に日本に出願した特願2019-124465号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 相対的に擦れあいながら滑り合う部分（摺動部）を有する機械では、初期において、摺動部における摩擦面に、摩耗に適したなじみ面を形成させるために初期なじみ用潤滑剤組成物が用いられることがある。

[0003] 現在、摺動部に用いられる部品におけるトライボロジー特性を向上させる手法として、表面改質技術が注目されており、摺動部の摩擦・摩耗低減対策として、金属以外の各種硬質膜が検討されている。その中でも硬質炭素（ダイヤモンドライクカーボン；DLC）膜は、高硬度および耐摩擦性を有し、摩擦係数低減にも優れていることから、摺動部を有する機械部品への応用が期待されている。このような硬質炭素膜を摺動部材に用いることについては、例えば下記の特許文献1に記載されている。

[0004] DLCなどの硬質炭素膜における潤滑剤としては、主に水が用いられている。硬質炭素膜では、潤滑剤として水を使用することにより、非常に低い摩擦を実現することが期待されている。このようにDLCなどの硬質炭素膜の摺動部材の潤滑剤として水を用いることについては、例えば下記の特許文献1に記載されている。非特許文献1では、DLC膜において、低摩擦面（

なじみ面)を形成するため、予め大気中において摩耗(予すべり)を与えている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: 特開2012-246545号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: トライボロジー会議2015春 姫路 予稿集 「水中におけるDLC膜の低摩擦発現に及ぼすなじみの影響」 288-289ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、DLC膜による表面加工は、部材の形状によっては施すことが困難な場合があり、またコストがかかるという問題がある。また、従来の初期なじみ用潤滑剤組成物により形成されたなじみ面は、摩擦低減の効果が不十分な場合がある。

[0008] 従って、本発明の目的は、簡便且つ経済的に摺動部の摩擦係数を低減することができる初期なじみ用潤滑剤組成物を提供することにある。

[0009] また、本発明の目的は、簡便且つ経済的に得られ、摩擦係数が低い摺動部材を提供することにある。また、本発明の他の目的は、簡便且つ経済的に、摩擦係数が低い摺動部材を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、有機分散媒中に特定量のナノ炭素粒子が分散した初期なじみ用潤滑剤組成物によれば、簡便且つ経済的に摺動部の摩擦係数を低減することができること、および、特定の酸化鉄皮膜を有する摺動部材が、簡便且つ経済的に得られ、摩擦係数が低いことを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0011] すなわち、本発明は、有機分散媒と、0.1~2000質量ppmのナノ

炭素粒子とを含む、初期なじみ用潤滑剤組成物を提供する。

[0012] 上記ナノ炭素粒子は、ナノダイヤモンド、フラーレン、酸化グラフェン、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、オニオンライクカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、カーボンブラック、カーボンナノホーン、およびカーボンナノコイルからなる群より選択される1以上のナノ炭素材料の粒子であることが好ましい。

[0013] 上記有機分散媒は、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、およびポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上であることが好ましい。

[0014] 上記初期なじみ用潤滑剤組成物におけるナノ炭素粒子の平均分散粒子径D50は4~80nmであることが好ましい。

[0015] 上記初期なじみ用潤滑剤組成物は、下記摩擦試験1で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の200m滑動後の摩擦係数が0.14以下であることが好ましい。

摩擦試験1：S U J 2摺動面を表面に有するディスクとS U J 2摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、1mLの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重10N、速度50mm/sの条件で200m滑動させたときの上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0016] 上記初期なじみ用潤滑剤組成物は、下記摩擦試験2で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の400m滑動後の摩擦係数と潤滑剤使用下における750m滑動後の摩擦係数の比[前者/後者]が0.90~1.10であることが好ましい。

摩擦試験2：S U J 2摺動面を表面に有するディスクとS U J 2摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、1mLの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重10N、速度50mm/sの条件で400m滑動させ、その後初期なじみ用潤滑

剤組成物を除去した後、1 mLのポリオールエステルを滴下し上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/sの条件でさらに750 m（合計1150 m）滑動させたときの、400 m滑動時および750 m滑動時の上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0017] また、本発明は、基材と、上記基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜を有し、上記酸化鉄皮膜は、TEM-EELSの測定により得られるスペクトルにおいて、損失エネルギー280～290 eVの範囲に観測されるパイスター（ π^* ）ピークと、損失エネルギー290～295 eV、295～300 eV、および302～310 eVの範囲にそれぞれ観測されるシグマスター（ σ^* ）ピークとを有する炭素とを含む、摺動部材を提供する。

[0018] 上記酸化鉄皮膜は、第1の酸化鉄と、上記第1の酸化鉄とは鉄の価数が異なる第2の酸化鉄とを含有することが好ましい。

[0019] 上記酸化鉄皮膜は、鉄の価数が三価である酸化鉄を含有することが好ましい。

[0020] 上記基材は鉄製基材であることが好ましい。

[0021] 上記摺動部材は、S U J 2 摺動面を表面に有するボールを用いたボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/sの条件で滑動させたときの、上記摺動部材表面の上記ボールに対する摩擦係数が0.14以下であることが好ましい。

[0022] また、本発明は、鉄製基材と、上記鉄製基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜とを有する摺動部材の製造方法であって、有機分散媒とナノダイヤモンド粒子とを含むナノダイヤモンド分散組成物の存在下で上記鉄製基材と鉄製体とを摺動させて上記酸化鉄皮膜を形成する、摺動部材の製造方法を提供する。

発明の効果

[0023] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物によれば、簡便且つ経済的に摺動部の摩擦係数を低減することができる。本発明の摺動部材は、摩擦係数が低く、また、簡便且つ経済的に得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明の一実施形態に係る摺動部材の部分断面模式図である。
- [図2]本発明の他の一実施形態に係る摺動部材の部分断面模式図である。
- [図3]実施例1の酸化鉄皮膜中における炭素のEELSスペクトルを示すグラフである。
- [図4]比較例1の酸化鉄皮膜中の酸化鉄皮膜表面付近における炭素のEELSスペクトルを示すグラフである。
- [図5]比較例1の酸化鉄皮膜中の基材との境界付近における炭素のEELSスペクトルを示すグラフである。
- [図6]実施例1の酸化鉄皮膜中の炭素割合を測定する際に用いた解析画像である。
- [図7]実施例1の摺動部材表面の摩擦係数の変化を示すグラフである。
- [図8]比較例1の摺動部材表面の摩擦係数の変化を示すグラフである。
- [図9]酸化鉄皮膜形成におけるボールの摩耗量の推移を示すグラフである。
- [図10]実施例2と比較例2のすべり距離800mにおけるボール摩耗量の対比を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] [初期なじみ用潤滑剤組成物]

本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、有機分散媒とナノ炭素粒子とを含む。

- [0026] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、摺動部材を有する機械の初期において、低摩擦面（なじみ面）を形成するために用いられる。初期なじみ用潤滑剤組成物により、例えば摺動部材表面の凹凸をならして平滑化したり、あるいは改質面を形成する。なじみ面の形成後には、初期なじみ用潤滑剤組成物は洗浄などにより取り除かれ、本潤滑を行う潤滑剤組成物を用いた摺動が行われる。ここで、本潤滑を行う潤滑剤組成物とは、通常摺動部材の稼働中（機械の使用）において除去されず摺動部に存在し続ける潤滑剤をいう。なお、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、なじみ面の形成後、除去せず

にそのまま若しくは一旦除去した後再度摺動部に供給して、本潤滑を行う潤滑剤組成物として使用することもできる。

[0027] (ナノ炭素粒子)

上記ナノ炭素粒子は、特に限定されず、公知乃至慣用のナノオーダーの炭素材料（ナノ炭素材料）の粒子を用いることができる。上記ナノ炭素粒子におけるナノ炭素材料としては、例えば、ナノダイヤモンド、フラーレン、酸化グラフェン、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、オニオンライクカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、カーボンブラック、カーボンナノホーン、カーボンナノコイルなどが挙げられる。上記ナノ炭素粒子としては、中でも、ナノダイヤモンド粒子が好ましい。上記ナノ炭素粒子は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。また、本明細書において、ナノダイヤモンドを「ND」と称する場合がある。

[0028] 上記ND粒子は、特に限定されず、公知乃至慣用のナノダイヤモンド粒子を用いることができる。上記ND粒子は、表面修飾されたND（表面修飾ND）粒子であってもよいし、表面修飾されていないND粒子であってもよい。なお、表面修飾されていないND粒子は、表面にヒドロキシル基（ OH ）を有する。ND粒子は、一種のみを用いてもよいし二種以上を用いてもよい。

[0029] 上記表面修飾NDにおいてND粒子を表面修飾する化合物または官能基としては、例えば、シラン化合物、カルボキシル基（ COOH ）、ホスホン酸イオン若しくはホスホン酸残基、末端にビニル基を有する表面修飾基、アミド基、カチオン界面活性剤のカチオン、ポリグリセリン鎖を含む基、ポリエチレングリコール鎖を含む基などが挙げられる。

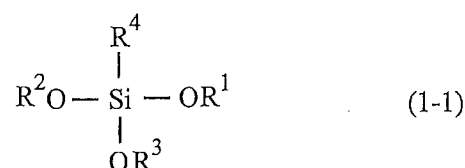
[0030] 上記表面修飾NDにおいてND粒子を表面修飾する化合物または官能基としては、中でも、有機分散媒中の分散性により優れ、また摩擦低減効果により優れる観点から、シラン化合物が好ましい。すなわち、上記表面修飾NDは、シラン化合物が表面に結合した表面修飾NDであることが好ましい。上

記表面修飾ND粒子（特に、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ND粒子）を用いることにより、ND粒子の分散性に優れ、初期なじみ用潤滑剤組成物に適した有機分散媒中にナノ分散しやすい。

[0031] 上記シラン化合物としては、加水分解性基および脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。ND粒子の表面修飾に用いるシラン化合物は、一種のみであってもよいし、二種以上であってもよい。

[0032] 上記シラン化合物としては、中でも、下記式（1-1）で表される化合物を少なくとも含有することが好ましい。

[0033] [化1]



[0034] 上記式（1-1）中、R¹、R²、R³は、同一または異なって、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。R⁴は炭素数1以上の脂肪族炭化水素基を示す。

[0035] 上記R¹、R²、R³における炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状または分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状または分岐鎖状アルキル基が好ましい。

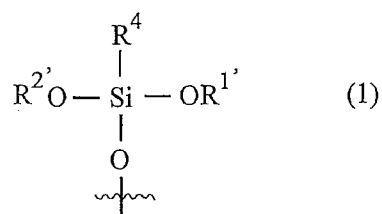
[0036] 上記R⁴は脂肪族炭化水素基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ラウリル、ミリスチル、イソミリスチル、ブチルオクチル、イソセチル、ヘキシルデシル、ステアリル（オクタデシル）、イソステアリル、オクチルデシル、オクチルドデシル、イソベヘニル基等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、11-ドデセニル、オレイル基等の直鎖状ま

たは分岐鎖状アルケニル基；エチニル、プロピニル、デシニル、ペンタデシニル、オクタデシニル基等の直鎖状または分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。

[0037] R^4 は、中でも、親油性がより高く、また、より大きな立体障害となり得ることから凝集抑制効果に優れ、より高度の分散性を付与することができる点で、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基が好ましく、特に好ましくは炭素数6以上の脂肪族炭化水素基である。なお、脂肪族炭化水素基の炭素数の上限は、例えば25、好ましくは20、より好ましくは12である。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基が好ましく、特に好ましくは直鎖状または分岐鎖状アルキル基である。

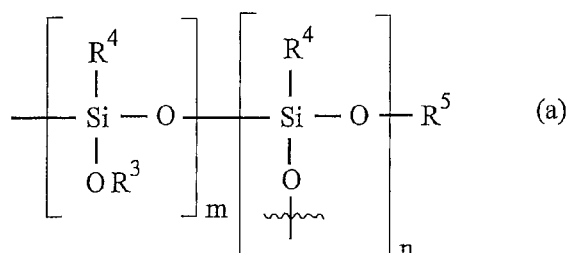
[0038] 従って、シラン化合物により表面修飾されたND粒子（シラン化合物表面修飾ND粒子）としては、例えば、下記式（1）で表される基で表面修飾された構造を有するND粒子が挙げられる。

[0039] [化2]



[0040] 上記式（1）中、 R^4 は、炭素数1以上の脂肪族炭化水素基を示す。 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は同一または異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、または下記式（a）で表される基である。式中の波線が付された結合手がND粒子の表面に結合する。

[0041] [化3]



[0042] 上記式 (a) 中、 R^4 は脂肪族炭化水素基を示す。 R^3 、 R^5 は同一または異なって、水素原子、または炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基を示す。 m 、 n は同一または異なって、0 以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左にのびる結合手が酸素原子に結合する。また、波線が付された結合手はND粒子の表面に結合する。

[0043] 上記式 (1) 中の $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 R^5 における炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状または分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の直鎖状または分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状または分岐鎖状アルキル基が好ましい。

[0044] 上記式 (1) 中の R^4 は式 (1-1) 中の R^4 に対応する。すなわち、上記式 (1) 中の R^4 は、炭素数 4 以上の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、特に好ましくは炭素数 6 以上の脂肪族炭化水素基である。なお、脂肪族炭化水素基の炭素数の上限は、例えば 25、好ましくは 20、より好ましくは 12 である。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基が好ましく、特に好ましくは直鎖状または分岐鎖状アルキル基である。

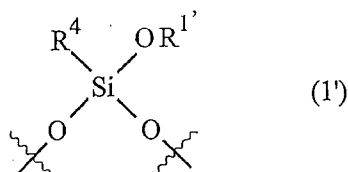
[0045] R^4 は炭素数が 4 以上の脂肪族炭化水素基であると、有機分散媒に対する親和性を示し、また、より大きな立体障害となり得ることから凝集抑制効果に優れ、さらに、酸素原子を含む基 (式 (1) 中の $OR^{1'}$ 基と $OR^{2'}$ 基) が有機分散媒に対する親和性を示すため、有機分散媒に対する親和性に優れ、有機分散媒中においてよりいっそう優れた分散性を発揮することができる。

[0046] m 、 n は括弧内に示される構成単位の数であり、同一または異なって 0 以上の整数を示す。 m 、 n が 2 以上である場合、2 個以上の構成単位の結合方法としては、ランダム、交互、ブロックの何れであってもよい。

[0047] 上記シラン化合物表面修飾ND粒子は、上記式 (1) で表される基以外にも、例えば下記式 (1') で表される基、アミノ基、水酸基、カルボキシル

基などのその他の官能基を有していてもよい。上記その他の官能基は、一種のみであってもよく、二種以上であってもよい。

[0048] [化4]



[0049] 上記式(1')中、R^{1'}、R⁴は上記に同じ。式中の波線が付された結合手がナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[0050] 表面処理を施す化合物としてシラン化合物（特に、上記式(1-1)で表される化合物）を使用した場合、上記化合物は、例えば上記式(1-1)中のOR¹基、OR²基、OR³基などの加水分解性アルコキシシリル基が容易に加水分解してシラノール基を形成するため、例えばシラノール基のうちの1個がND粒子の表面に存在する水酸基と脱水縮合して共有結合を形成すると共に、残りの2個のシラノール基に、他のシラン化合物のシラノール基が縮合してシロキサン結合(Si-O-Si)を形成することができ、ND粒子に有機分散媒に対する親和性を付与することができ、有機分散媒中において、よりいっそう優れた分散性を発揮することができる。

[0051] (有機分散媒)

上記有機分散媒としては、公知乃至慣用の有機溶媒を用いることができる。中でも、初期なじみ用途に使用した後そのまま潤滑剤組成物としても使用できる観点や、初期なじみ用潤滑剤組成物の使用・洗浄後に新たな潤滑剤組成物を用いた場合でも摺動部での有機分散媒のコンタミによる問題が起こりにくい観点から、潤滑基剤としての有機分散媒であることが好ましい。上記有機分散媒は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0052] 上記潤滑基剤としての有機分散媒としては、例えば、ポリフェニルエーテル、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、エステル油、グリコール系合成油、ポリオレフィン系合成油、鉱油などが挙げられる。より具体的には、

ポリ α -オレフィン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリブデン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、炭酸エステル、リン酸エステル、シリコン油、フッ素化油、GTL (Gas to Liquids)、鉱油などが挙げられる。上記潤滑基剤としての有機分散媒は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0053] 上記有機分散媒としては、中でも、摺動部の摩擦係数低減効果により優れる観点から、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、ポリアルキレングリコールが好ましい。

[0054] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中のナノ炭素粒子の含有割合は、0.1～2000質量ppmであり、好ましくは0.2～1000質量ppm、より好ましくは0.5～500質量ppm、さらに好ましくは1～100質量ppmである。上記含有割合が0.1質量ppm以上であることにより、摺動部の摩擦係数低減効果に優れる。また、上記含有割合が2000質量ppm以下であることにより、初期なじみ用潤滑剤組成物におけるナノ炭素粒子の分散性に優れ、なじみ面形成を行う間安定性に優れ、安定してなじみ面を形成することができる。特に、ND粒子の含有割合が上記範囲内であることが好ましい。

[0055] なお、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中のナノ炭素粒子（特に、ND粒子）の含有割合は、使用時、すなわち摺動部材へのなじみ面の形成時において0.1～2000質量ppmであればよく、使用時以外（例えば流通時など）では上記範囲内でなくてもよい。本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中のナノ炭素粒子（特に、ND粒子）の含有割合は、例えば0.01～5.0質量%、好ましくは0.1～4.0質量%、より好ましくは0.25～3.0質量%、さらに好ましくは0.5～2.0質量%であってもよい。本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物はナノ炭素粒子の分散性に優れるため、このような含有割合においても有機分散媒中の分散性に優れる。

- [0056] 上記ナノ炭素粒子の含有割合は、350 nmにおける吸光度より算出することができる。なお、表面修飾ND粒子の含有割合が低濃度（例えば2000質量ppm以下）である場合、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）によりND粒子を表面修飾している化合物を検出し、その検出量に基づき求めることもできる。
- [0057] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中の溶媒の含有割合は、例えば90～99.9999質量%である。そして、溶媒の総量における有機分散媒の含有割合は、例えば60質量%以上、好ましくは70質量%以上、さら好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。
- [0058] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、上記有機分散媒中にナノ炭素粒子が分散している。本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中におけるナノ炭素粒子の平均分散粒子径（D50、メディアン径）は、2～100 nmが好ましく、より好ましくは4～80 nm、より好ましくは6～60 nm、さらに好ましくは10～40 nm、特に好ましくは11～30 nmである。上記平均分散粒子径は、動的光散乱法によって測定することができる。ナノ炭素粒子の平均分散粒子径が上記範囲内であると、初期なじみ用潤滑剤組成物におけるナノ炭素粒子の分散性に優れ、摩擦係数（特に、境界潤滑領域における摩擦係数）を十分に低減できる。
- [0059] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中の上記ナノ炭素粒子の含有割合が0.1～2000質量ppmである場合、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中におけるナノ炭素粒子の平均分散粒子径（D50）は、特に、5～100 nmが好ましく、より好ましくは8～80 nm、さらに好ましくは10～60 nm、さらに好ましくは15～40 nm、特に好ましくは18～35 nmである。
- [0060] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中の上記ナノ炭素粒子の含有割合が0.01～5.0質量%である場合、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物中におけるナノ炭素粒子の平均分散粒子径（D50）は、特に、2～50 nmが好ましく、より好ましくは4～30 nm、さらに好ましくは6～25 nm、

特に好ましくは10～20 nmである。

[0061] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、ヘイズ値が5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物はナノ炭素粒子の分散性に優れるため、上記ヘイズ値の初期なじみ用潤滑剤組成物を得ることができる。上記ヘイズ値は、JIS K 7136に基づいて測定することができる。

[0062] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、下記摩擦試験1で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の200 m滑動後の摩擦係数が0.14以下であることが好ましい。上記200 m滑動後の摩擦係数は、好ましくは0.13以下、より好ましくは0.12以下である。

摩擦試験1：S U J 2摺動面を表面に有するディスクとS U J 2摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、1 mLの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/sの条件で200 m滑動させたときの上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0063] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、下記摩擦試験2で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の400 m滑動後の摩擦係数と潤滑剤使用下における750 m滑動後の摩擦係数の比〔前者／後者〕が0.90～1.50であることが好ましい。上記比は、好ましくは0.95～1.30、より好ましくは1.05～1.25である。

摩擦試験2：S U J 2摺動面を表面に有するディスクとS U J 2摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、1 mLの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/sの条件で400 m滑動させ、その後初期なじみ用潤滑剤組成物を除去した後、1 mLのポリオールエステルを滴下し上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/sの条件でさらに750 m（合計1150 m）滑動させたときの、400 m滑動時および750 m滑動時の上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0064] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、ナノ炭素粒子および有機分散媒のみからなるものであってもよく、その他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、界面活性剤、増粘剤、カップリング剤、分散剤、防錆剤、腐食防止剤、凝固点降下剤、消泡剤、耐摩耗添加剤、防腐剤、着色料などが挙げられる。上記その他の成分の含有割合は、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物総量に対して、例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。従って、ナノ炭素粒子および有機分散媒の合計の含有割合は、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物総量に対して、例えば70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。

[0065] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物を用いて摺動部の初期なじみ（なじみ面形成）を行うことにより、簡便且つ経済的に摺動部の摩擦係数を低減することができる。また、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物を用いることにより、摺動部材の焼き付きを抑制し、摺動部材の摩耗量を低減することができる。

[0066] （初期なじみ用潤滑剤組成物の製造方法）

本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物は、例えば、上記有機分散媒中にナノ炭素粒子、さらに必要に応じてその他の成分を混合して、分散させることで製造することができる。

[0067] 以下、ナノ炭素粒子としてND粒子を用いた初期なじみ用潤滑剤組成物の製造方法について説明する。例えば、表面修飾ND粒子を用いた初期なじみ用潤滑剤組成物は、有機分散媒中において、表面処理を施す化合物をND粒子に反応させる工程（修飾化工程）を経て製造することができる。この場合、修飾化工程に用いた溶媒をそのまま初期なじみ用潤滑剤組成物における有機分散媒とすることができる。また、修飾化工程に用いた溶媒をそのまま初期なじみ用潤滑剤組成物における有機分散媒としてもよいし、修飾化工程の

後に溶媒交換を行ってもよい。

[0068] 上記修飾化工程において、ND粒子中にND粒子が凝着して二次粒子を形成したND粒子凝集体が含まれる場合には、表面処理を施す化合物とND粒子との反応を、ND粒子を解砕若しくは分散化しつつ行うことが好ましい。これにより、ND粒子凝集体を一次粒子にまで解砕することができ、ND一次粒子の表面を修飾することができ、初期なじみ用潤滑剤組成物中のND粒子の分散性を向上することが可能となるからである。

[0069] 修飾化工程における反応に供するND粒子と表面処理を施す化合物（特に、シラン化合物）との質量比（前者：後者）は、例えば2：1～1：20である。また、表面処理を施す際の上記有機分散媒中のND粒子の濃度は、例えば0.5～10質量％であり、上記化合物の濃度は、例えば5～40質量％である。

[0070] 表面処理のための反応時間は、例えば4～20時間である。また、上記反応は、発生する熱を、氷水などを用いて冷却しながら行うことが好ましい。

[0071] ND粒子を解砕若しくは分散化する方法としては、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミルなどにより処理する方法が挙げられる。中でも、解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の存在下で超音波処理を施すことが好ましい。

[0072] 上記解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の直径は、例えば15～500 μm 、好ましくは15～300 μm 、特に好ましくは15～100 μm である。

[0073] また、修飾化工程において表面処理のための反応に有利な有機分散媒を用いた場合、一旦上記表面修飾ND粒子の分散液を得た後で、エバポレーターなどで分散液中の有機分散媒を留去した後、新たに初期なじみ用潤滑剤組成物に適した有機分散媒を混合して攪拌する、すなわち有機分散媒の交換によっても製造することができる。修飾化工程で表面修飾ND粒子がナノ分散した分散液を得た後、ND粒子を乾燥粉体とすることなく有機分散媒を初期な

じみ用潤滑剤組成物に適した有機分散媒に交換する方法を採用すること、また、修飾化工程で使用した有機分散媒と初期なじみ用潤滑剤組成物に適した有機分散媒との濡れ性や溶解性を考慮して両有機分散媒を適宜選択することで、ND粒子が初期なじみ用潤滑剤組成物に適した有機分散媒中にナノ分散しやすくなる。

[0074] 以上のようにして、ND粒子が有機溶媒中に分散した初期なじみ用潤滑剤組成物が得られる。

[0075] なお、上記ND粒子は、例えば爆轟法によって製造することができる。上記爆轟法には、空冷式爆轟法、水冷式爆轟法が挙げられる。中でも、空冷式爆轟法が水冷式爆轟法よりも一次粒子が小さいND粒子を得ることができる点で好ましい。

[0076] 爆轟は大気雰囲気下で行ってもよく、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、二酸化炭素雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0077] ND粒子の製造方法の一例を以下に説明するが、本発明で使用するND粒子は以下の製造方法によって得られるものに限定されない。

[0078] (生成工程)

成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置し、容器内において大気組成の常圧の気体と使用爆薬とが共存する状態で、容器を密閉する。容器は例えば鉄製で、容器の容積は例えば0.5～40 m³である。爆薬としては、トリニトロトルエン(TNT)とシクロトリメチレントリニトロアミンすなわちヘキソーゲン(RDX)との混合物を使用することができる。TNTとRDXの質量比(TNT/RDX)は、例えば40/60～60/40の範囲である。

[0079] 生成工程では、次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させる。爆轟とは、化学反応に伴う爆発のうち反応の生じる火炎面が音速を超えた高速で移動するものをいう。爆轟の際、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素を原料として、爆発で生じた衝撃波の圧力とエネルギーの作用によってND粒子が生成する。生成したND粒子は、隣接する一次粒子

ないし結晶子の間がファンデルワールス力の作用に加えて結晶面間クーロン相互作用が寄与して非常に強固に集成し、凝着体を形成する。

[0080] 生成工程では、次に、室温において24時間程度放置することにより放冷し、容器およびその内部を降温させる。この放冷の後、容器の内壁に付着しているND粒子粗生成物（上述のようにして生成したND粒子の凝着体および煤を含む）をヘラで掻き取る作業を行い、ND粒子粗生成物を回収する。以上のような方法によって、ND粒子の粗生成物を得ることができる。また、以上のようなナノダイヤモンド生成工程を必要回数行うことによって、所望量のND粒子粗生成物を取得することが可能である。

[0081] （酸処理工程）

酸処理工程では、原料であるND粒子粗生成物に例えば水溶媒中で強酸を作用させて金属酸化物を除去する。爆轟法で得られるND粒子粗生成物には金属酸化物が含まれやすく、この金属酸化物は、爆轟法に使用される容器などに由来するFe、Co、Niなどの酸化物である。例えば水溶媒中で強酸を作用させることにより、ND粒子粗生成物から金属酸化物を溶解・除去することができる（酸処理）。この酸処理に用いられる強酸としては、鉍酸が好ましく、例えば、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、王水が挙げられる。上記強酸は、一種を用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。酸処理で使用される強酸の濃度は例えば1～50質量%である。酸処理温度は例えば70～150℃である。酸処理時間は例えば0.1～24時間である。また、酸処理は、減圧下、常圧下、または加圧下で行うことが可能である。このような酸処理の後、例えばデカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行う。沈殿液のpHが例えば2～3に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行うのが好ましい。爆轟法で得られるND粒子粗生成物における金属酸化物の含有量が少ない場合には、以上のような酸処理を省略してもよい。

[0082] （酸化処理工程）

酸化処理工程は、酸化剤を用いてND粒子粗生成物からグラファイトを除

去する工程である。爆轟法で得られるND粒子粗生成物にはグラファイト（黒鉛）が含まれるが、このグラファイトは、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素のうちND粒子結晶を形成しなかった炭素に由来する。ND粒子粗生成物に、水溶媒中で酸化剤を作用させることにより、ND粒子粗生成物からグラファイトを除去することができる。また、酸化剤を作用させることにより、ND粒子表面にカルボキシル基や水酸基などの酸素含有基を導入することができる。

[0083] この酸化処理に用いられる酸化剤としては、例えば、クロム酸、無水クロム酸、二クロム酸、過マンガン酸、過塩素酸、硝酸、これらの混合物や、これらから選択される少なくとも1種の酸と他の酸（例えば硫酸など）との混酸、これらの塩が挙げられる。中でも、混酸（特に、硫酸と硝酸との混酸）を使用することが、環境に優しく、且つグラファイトを酸化・除去する作用に優れる点で好ましい。

[0084] 上記混酸における硫酸と硝酸との混合割合（前者／後者；質量比）は、例えば60／40～95／5であることが、常圧付近の圧力（例えば、0.5～2 atm）の下でも、例えば130℃以上（特に好ましくは150℃以上）。なお、上限は、例えば200℃）の温度で、効率よくグラファイトを酸化して除去することができる点で好ましい。下限は、好ましくは65／35、より好ましくは70／30である。また、上限は、好ましくは90／10、より好ましくは85／15、さらに好ましくは80／20である。上記混合割合が60／40以上であると、高沸点を有する硫酸の含有量が高いため、常圧付近の圧力下では、反応温度が例えば120℃以上となり、グラファイトの除去効率が向上する傾向がある。上記混合割合が95／5以下であると、グラファイトの酸化に大きく貢献する硝酸の含有量が多くなるため、グラファイトの除去効率が向上する傾向がある。

[0085] 酸化剤（特に、上記混酸）の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば10～50質量部、好ましくは15～40質量部、より好ましくは20～40質量部である。また、上記混酸中の硫酸の使用量は、ND粒子粗

生成物 1 質量部に対して例えば 5 ～ 48 質量部、好ましくは 10 ～ 35 質量部、より好ましくは 15 ～ 30 質量部である。また、上記混酸中の硝酸の使用量は、ND 粒子粗生成物 1 質量部に対して例えば 2 ～ 20 質量部、好ましくは 4 ～ 10 質量部、より好ましくは 5 ～ 8 質量部である。

[0086] また、酸化剤として上記混酸を使用する場合、混酸と共に触媒を使用してもよい。触媒を使用することにより、グラファイトの除去効率を一層向上させることができる。上記触媒としては、例えば、炭酸銅 (II) などが挙げられる。触媒の使用量は、ND 粒子粗生成物 100 質量部に対して例えば 0.01 ～ 10 質量部程度である。

[0087] 酸化処理温度は例えば 100 ～ 200℃ である。酸化処理時間は例えば 1 ～ 24 時間である。酸化処理は、減圧下、常圧下、または加圧下で行うことが可能である。

[0088] (アルカリ過水処理工程)

上記酸処理工程を経た後であっても、ND 粒子に除去しきれなかった金属酸化物が残存する場合は、一次粒子間が非常に強く相互作用して集成している凝着体 (二次粒子) の形態をとる。このような場合には、ND 粒子に対して水溶媒中でアルカリおよび過酸化水素を作用させてもよい。これにより、ND 粒子に残存する金属酸化物を除去することができ、凝着体から一次粒子の分離を促進することができる。この処理に用いられるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウムなどが挙げられる。アルカリ過水処理において、アルカリの濃度は例えば 0.1 ～ 10 質量% であり、過酸化水素の濃度は例えば 1 ～ 15 質量% であり、処理温度は例えば 40 ～ 100℃ であり、処理時間は例えば 0.5 ～ 5 時間である。また、アルカリ過水処理は、減圧下、常圧下、または加圧下で行うことが可能である。

[0089] 上記酸化処理工程あるいは上記アルカリ過水処理工程の後、例えばデカンテーションにより上澄みを除去することが好ましい。また、デカンテーションの際には、固形分の水洗を行うことが好ましい。水洗当初の上澄み液は着

色しているが、上澄み液が目視で透明になるまで、当該固形分の水洗を反復して行うことが好ましい。

[0090] (解砕処理工程)

N D粒子には、必要に応じて、解砕処理を施してもよい。解砕処理には、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどを使用することができる。なお、解砕処理は湿式（例えば、水などに懸濁した状態での解砕処理）で行ってもよいし、乾式で行ってもよい。乾式で行う場合は、解砕処理前に乾燥工程を設けることが好ましい。

[0091] (乾燥工程)

上記アルカリ過水処理工程の後、乾燥工程を設けることが好ましい。例えば、上記アルカリ過水処理工程を経て得られたN D粒子含有溶液から噴霧乾燥装置やエバポレーターなどを使用して液分を蒸発させた後、これによって生じる残留固形分を乾燥用オープン内での加熱乾燥によって乾燥させる。加熱乾燥温度は、例えば40～150℃である。このような乾燥工程を経ることにより、N D粒子が得られる。

[0092] また、N D粒子には、必要に応じて、気相にて酸化処理（例えば酸素酸化）や還元処理（例えば水素化処理）を施してもよい。気相にて酸化処理を施すことにより、表面にC=O基を多く有するN D粒子が得られる。また、気相にて還元処理を施すことにより、表面にC-H基を多く有するN D粒子が得られる。

[0093] [摺動部材]

本発明の摺動部材は、基材と、上記基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜を有し、上記酸化鉄皮膜は、TEM-EELSの測定により得られるスペクトルにおいて、損失エネルギー280～290 eVの範囲に観測されるピスター (π^*) ピークと、損失エネルギー290～295 eV、295～300 eV、および302～310 eVの範囲にそれぞれ観測されるシグマスター (σ^*) ピークとを有する炭素とを含む。本発明の摺動部材は、例えば、有機

分散媒とナノダイヤモンド粒子とを含む本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物の存在下で、鉄製基材と鉄製体とを摺動させることで製造することができる。

[0094] 本発明の摺動部材は、上述のように、基材と、上記基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜を少なくとも有する。本発明の摺動部材は、上記基材および上記酸化鉄皮膜以外の層を有していてもよい。本発明の摺動部材において、上記基材と上記酸化鉄皮膜は、少なくとも一部の接触領域を有する。

[0095] 図1は、本発明の摺動部材の一実施形態を示す断面模式図である。図1に示すように、摺動部材1は、基材11と、基材11の表面に設けられた酸化鉄皮膜12とを備える。摺動部材1は、基材11上の全面に、酸化鉄皮膜12が設けられている。摺動部材1は、基材11上に、酸化鉄皮膜12を有しない領域（酸化鉄皮膜非形成領域）を有していてもよい。酸化鉄皮膜12の厚さは、酸化鉄皮膜12が存在する領域において均一である。

[0096] 図2は、本発明の摺動部材の他の一実施形態を示す断面模式図である。図2に示すように、摺動部材2は、基材21と、基材21の少なくとも一部の表面に設けられた酸化鉄皮膜22とを備える。摺動部材2は、基材21上に、酸化鉄皮膜22を有しない領域（酸化鉄皮膜非形成領域）22aを有する。より具体的に言えば、摺動部材2は、酸化鉄皮膜22側（図面上部側）から見て、酸化鉄皮膜22形成領域内に酸化鉄皮膜非形成領域22aを有する。なお、摺動部材2は、酸化鉄皮膜非形成領域22を有しない形態であってもよい。

[0097] 酸化鉄皮膜22の厚さは、酸化鉄皮膜22が存在する領域において不均一である。また、厚さが不均一である酸化鉄皮膜22の厚さは、連続的に増減しているが（漸増・漸減）、段階的あるいは不連続に増減してもよい。また、酸化鉄皮膜22表面（基材21とは反対側の表面）は、平面であってもよいし、曲面であってもよいが、滑らかであることが好ましい。

[0098] 上記基材は、上記酸化鉄皮膜を形成して摺動部材表面の摩擦係数を低減する目的を有するものであれば特に限定されない。上記基材を構成する材料と

しては、摺動部材に使用される公知乃至慣用の材料が挙げられ、例えば、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属や各種樹脂などが挙げられる。上記基材としては、特に、鉄製基材であることが好ましい。上記基材が鉄製基材であると、より一層簡便且つ経済的に酸化鉄皮膜を形成することができる。上記基材は、一種の材料から構成されていてもよいし、二種の材料から構成されていてもよい。

[0099] 上記鉄製基材を構成する鉄材としては、公知乃至慣用のものが使用でき、例えば、鋳鉄としてFC、FCD、FCMなど、鉄鋼として、SS、SM、SPCC、S10C、S20C、S30C、S45C、S55C、SCr、SNC、SK、SKD、SKH、SUP、SUJ、SUM、SUS、SUHなどが挙げられる。上記鉄材として、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。中でも、SUJ（SUJ2など）が好ましい。

[0100] 上記酸化鉄皮膜は、酸化鉄を主成分として含む。上記酸化鉄としては、例えば、鉄の価数が二価である酸化鉄、鉄の価数が三価である酸化鉄などが挙げられる。上記酸化鉄としては、例えば、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、酸化鉄(II, III)、オキシ水酸化鉄などが挙げられる。上記酸化鉄皮膜は、上記酸化鉄として、鉄の価数が三価である酸化鉄を含有することが好ましい。上記酸化鉄皮膜は、上記酸化鉄を一種のみ含んでいてもよいし、二種以上含んでいてもよい。

[0101] 上記酸化鉄としては、第1の酸化鉄と、上記第1の酸化鉄とは鉄の価数が異なる第2の酸化鉄とを含有することが好ましい。上記第1の酸化鉄と第2の酸化鉄の組み合わせとしては、例えば、酸化鉄(II)と酸化鉄(III)、酸化鉄(II)と酸化鉄(II, III)、酸化鉄(II)とオキシ水酸化鉄、酸化鉄(III)と酸化鉄(II, III)、酸化鉄(II, III)とオキシ水酸化鉄などが挙げられる。上記第1の酸化鉄と第2の酸化鉄を含む場合、上記酸化鉄皮膜は、さらに、上記第1の酸化鉄および第2の酸化鉄と鉄の価数が異なる第3の酸化鉄を含有していてもよい。

[0102] 上記酸化鉄皮膜において、酸化鉄皮膜中における酸化鉄のピークトップの

最大損失エネルギーと、基材－酸化鉄皮膜界面における酸化鉄のピークトップの損失エネルギーの差〔酸化鉄皮膜中－基材酸化鉄皮膜界面〕は、 1.3 eV 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.4 eV 以上である。上記差が大きいほど、酸化鉄皮膜中の酸化鉄における鉄の価数が大きいことを示す。上記損失エネルギーの差は、TEM－EELS測定により導出することができる。

[0103] 上記酸化鉄皮膜は、TEM－EELSの測定により得られるスペクトルにおいて、損失エネルギー $280\sim 290\text{ eV}$ の範囲に観測されるパイスター(π^*)ピークと、損失エネルギー $290\sim 295\text{ eV}$ 、 $295\sim 300\text{ eV}$ 、および $302\sim 310\text{ eV}$ の範囲にそれぞれ観測されるシグマスター(σ^*)ピークとを有する炭素を含む。上記 π^* ピークおよび σ^* ピークを有する炭素は、本発明の摺動部材における特徴的な炭素であり、ダイヤモンドに由来する炭素と、ダイヤモンド以外の炭素（グラファイトおよびアモルファスカーボンなど）に由来する炭素とを含むものと推定される。本明細書において、TEM－EELS測定は、透過型電子顕微鏡（TEM）に電子エネルギー損失分光法（EELS）を組み合わせた測定法である。

[0104] 上記酸化鉄皮膜中、上記炭素から構成される単体もしくは化合物は、酸化鉄マトリックス中に分散していることが好ましい。すなわち、上記酸化鉄皮膜は、酸化鉄マトリックスと、上記酸化鉄マトリックス中に分散した、上記炭素から構成される単体もしくは化合物と、を含むことが好ましい。

[0105] 上記酸化鉄マトリックス中に分散した炭素から構成される単体もしくは化合物の占める割合（「炭素割合」と称する場合がある）は、 $5\sim 30\%$ であることが好ましく、より好ましくは $9\sim 28\%$ 、さらに好ましくは $11\sim 16\%$ である。上記割合が上記範囲内であると、本発明の摺動部材表面の摩擦係数がより均一に軽減される。上記割合は、上記酸化鉄皮膜の断面を、任意の領域（例えば、任意の 150 nm 四方で囲まれる領域）において顕微鏡で観察し、画像を二値化して求めることができる。この際、RGBしきい値は $5\sim 50$ 、削除面積は 2 nm^2 以下または 0.5 nm^2 以下とすることが好まし

い。

[0106] 本発明の摺動部材は、S U J 2 摺動面を表面に有するボールを用いたボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、上記ボールを荷重 1 0 N、速度 5 0 m m / s の条件で滑動させたときの、摺動部材表面の上記ボールに対する摩擦係数が 0. 1 4 以下であることが好ましく、より好ましくは 0. 1 3 以下、さらに好ましくは 0. 1 2 以下である。上記摩擦係数は、具体的には、下記摩擦試験で測定される。

摩擦試験：本発明の摺動部材の上記酸化鉄皮膜が設けられた面をディスク表面としたディスクとし、S U J 2 摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、上記ボールを荷重 1 0 N、速度 5 0 m m / s の条件で滑動させたときの上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0107] (摺動部材の製造方法)

本発明の摺動部材は、例えば、有機分散媒とナノダイヤモンド粒子とを含むナノダイヤモンド分散組成物の存在下で、上記鉄製基材と鉄製体とを摺動させることで、上記鉄製基材表面に上記酸化鉄皮膜を形成して製造することができる。なお、上記の製造方法によれば、基材として鉄製基材を用いるため、鉄製基材と、当該鉄製基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜とを有する摺動部材が得られる。なお、本発明の摺動部材の製造方法は、上記の方法に限定されず、例えば、鉄製基材または鉄製基材以外の基材上に、上記炭素および上記酸化鉄を含む組成物を公知乃至慣用の方法で塗布して上記酸化鉄皮膜を形成して本発明の摺動部材を製造することもできる。

[0108] 上記鉄製基材は、得られる摺動部材において、表面に酸化鉄皮膜が設けられる基材として使用されるものである。上記鉄製基材としては、本発明の摺動部材における鉄製基材を構成する鉄材として例示および説明された鉄材から構成されるものが挙げられる。

[0109] 上記鉄製体は、上記鉄製基材と摺動させるために用いられる鉄製の物体である。上記鉄製体を構成する鉄材としては、本発明の摺動部材における鉄製

基材を構成する鉄材として例示および説明されたものが挙げられる。上記鉄製体は、一種の鉄材から構成されていてもよいし、二種以上の鉄材から構成されていてもよい。中でも、SUJ（例えばSUJ2）が好ましい。上記鉄製体を構成する鉄材は、上記鉄製基材を構成する鉄材と同種（例えば、SUJとSUJ）であってもよいし、異種（例えば、SUSとSUJ）であってもよい。また、上記鉄製体の形状は、球状、直方体などが挙げられ、特に限定されない。

[0110] 上記ナノダイヤモンド分散組成物は、有機分散媒とナノダイヤモンドとを含む。上記ND分散組成物は、いわゆる潤滑剤組成物として用いられるものであってもよい。上記潤滑剤組成物は、初期なじみ用潤滑剤組成物であってもよい。上記初期なじみ用潤滑剤組成物として、ナノ炭素粒子としてナノダイヤモンド粒子を用いた本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物を使用することができる。上記ナノダイヤモンド分散組成物の好ましい態様は、上記酸化鉄皮膜を効率的に形成可能である観点、上記酸化鉄皮膜形成を行う間安定性に優れ、安定して酸化鉄皮膜を形成することができる観点などから、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物の好ましい態様と同様である。

[0111] 本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物を用いて摺動部の初期なじみを行うことにより、簡便且つ経済的に、鉄製基材上に上記酸化鉄皮膜が形成され、摩擦係数が低減された本発明の摺動部材を製造することができる。また、上記ND分散組成物を用いることにより、摺動部材の焼き付きを抑制し、鉄製基材の摩耗量を低減することができる。

[0112] また、潤滑剤を用いた場合の摺動部の摩擦係数は、ストライベック曲線で示されるように、潤滑剤の粘度、摺動速度、および荷重に応じて、流体潤滑領域、混合潤滑領域、および境界潤滑領域にわたって変化する。流体潤滑領域では、摺動部材同士が連続した潤滑剤膜で隔てられており、摺動部材間の距離は摺動部材の表面粗さに比べかなり大きい。このため、流体潤滑領域における摩擦抵抗は主に潤滑剤の内部摩擦によるものである。流体潤滑領域から、荷重が増し、摺動速度の低下または温度上昇により潤滑剤膜が薄くなる

につれ、摩擦係数は急激に増大していき、混合潤滑領域を経て境界潤滑領域へと変動する。境界潤滑領域では、部材同士の固体接触の頻度が高くなり、潤滑剤膜により支えられている部分は極端に少なくなっている。このため、境界潤滑領域では、潤滑剤の耐摩耗性などの物性よりも、主に摺動部材の表面物性が摩擦抵抗に影響する。一方、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物を用いることにより、境界潤滑領域における摩擦係数を低減し、混合潤滑領域および流体潤滑領域を広げることも可能となる。そして、本発明の摺動部材は、境界潤滑領域における摩擦係数が低減され、広い混合潤滑領域および流体潤滑領域を有する。

実施例

[0113] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

[0114] 実施例 1

下記工程を経て、表面修飾ND粒子、初期なじみ用潤滑剤組成物、および酸化鉄皮膜を製造した。

[0115] (表面修飾ND粒子の作製)

まず、爆轟法によるナノダイヤモンドの生成工程を行った。本工程では、まず、成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置して容器を密閉した。容器は鉄製で、容器の容積は15 m³である。爆薬としては、TNTとRDXとの混合物0.50 kgを使用した。この爆薬におけるTNTとRDXの質量比(TNT/RDX)は、50/50である。次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させた(爆轟法によるナノダイヤモンドの生成)。次に、室温での24時間の放置により、容器およびその内部を降温させた。この放冷の後、容器の内壁に付着しているナノダイヤモンド粗生成物(上記爆轟法で生成したナノダイヤモンド粒子の凝着体と煤を含む)をヘラで掻き取る作業を行い、ナノダイヤモンド粗生成物を回収した。

[0116] 上述のような生成工程を複数回行うことによって取得されたナノダイヤモ

ンド粗生成物に対し、次に、酸処理工程を行った。具体的には、当該ナノダイヤモンド粗生成物200gに6Lの10質量%塩酸を加えて得られたスラリーに対し、常圧条件での還流下で1時間の加熱処理を行った。この酸処理における加熱温度は85～100℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体と煤を含む）の水洗を行った。沈殿液のpHが低pH側から2に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0117] 次に、酸化処理工程を行った。具体的には、酸処理後のデカンテーションを経て得た沈殿液（ナノダイヤモンド凝着体を含む）に、6Lの98質量%硫酸と1Lの69質量%硝酸とを加えてスラリーとした後、このスラリーに対し、常圧条件での還流下で48時間の加熱処理を行った。この酸化処理における加熱温度は140～160℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行った。水洗当初の上澄み液は着色しているところ、上澄み液が目視で透明になるまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0118] 次に、上述の水洗処理を経て得られたナノダイヤモンド含有液1000mLを、噴霧乾燥装置（商品名「スプレードライヤー B-290」、日本ビュッヒ株式会社製）を使用して噴霧乾燥に付した（乾燥工程）。これにより、50gのナノダイヤモンド粉体を得た。

[0119] 上記乾燥工程で得られたナノダイヤモンド粒子0.3gを反応容器に量り取り、有機分散媒としてメチルイソブチルケトン（MIBK）13.5g、シラン化合物としてヘキシルトリメトキシシラン1.2gを添加し10分間攪拌した。

[0120] 攪拌後、ジルコニアビーズ（東ソー株式会社製、登録商標「YTZ」、直径30μm）36gを添加した。添加後、氷水中で冷やしながら超音波分散機（型式「UP-400s」、ヒールッシャー社製）を用い、超音波分散機の振動子の先端を反応容器内の溶液に浸けた状態で20時間超音波処理して、ND粒子とシラン化合物を反応させた。最初は灰色であったが、徐々に小

粒径化し分散状態もよくなり最後は均一で黒い液体となった。これは、ND粒子凝集体から順次にND粒子が解かれ（解砕）、解離状態にあるND粒子にシラン化合物が作用して結合し、表面修飾されたND粒子がMIBK中で分散安定化しているためであると考えられる。このようにして、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ND粒子を含むND分散液（MIBK分散液）が得られた。

[0121] 得られたND分散液中のND粒子の粒度分布を、Malvern社製の装置（商品名「ゼータサイザー ナノZS」）を使用して、動的光散乱法（非接触後方散乱法）により測定し、ND粒子の平均分散粒子径（D50）を求めたところ、12nmであった。

[0122] （初期なじみ用潤滑剤組成物の作製）

上記で得られた表面修飾ND分散液10gにポリオールエステルを1g加えた後、攪拌混合し、ロータリーエバポレーターにより、ND粒子が乾燥粉体とならないようにMIBKを留去した。次いで、濃縮残渣にポリオールエステルを加えて、総重量を10gとし、攪拌混合し、超音波分散機（型式「UP-400s」、ヒールッシャー社製）を用い、表面修飾ND粒子をポリオールエステルに分散させた。以上のようにして、シラン化合物が表面に結合した表面修飾ND粒子を含む初期なじみ用潤滑剤組成物を得た。この時のナノダイヤモンド濃度は2.89質量%であった。なお、ナノダイヤモンド濃度は、350nmにおける吸光度より算出した。

[0123] （酸化鉄皮膜の作製）

上記初期なじみ用潤滑剤組成物をポリオールエステルで希釈して、表面修飾ND粒子濃度を10質量ppmとしたものを酸化鉄皮膜形成用組成物とした。なお、希釈した酸化鉄皮膜形成用組成物中のND粒子の粒度分布を、Malvern社製の装置（商品名「ゼータサイザー ナノZS」）を使用して、動的光散乱法（非接触後方散乱法）により測定し、ND粒子の平均分散粒子径（D50）を求めたところ、24nmであった。酸化鉄皮膜の形成には、ボールオンディスク型すべり摩擦試験機（装置名「UMT-3」、ブル

カー社製）を用いた。上記摩擦試験機におけるボールおよびディスクとして、直径4 mmのS U J 2製のボール、および、直径30 mm、厚さ4 mmのS U J 2製のディスクを用い、いずれも焼入れ後に鏡面研磨加工（ $R a = 2.5 \text{ nm}$ 以下）が施されたものである。ボールとディスクの摺動開始時にディスク表面の摺動面に酸化鉄皮膜形成用組成物を1 mL滴下し、室温にて試験を行った。皮膜形成の条件は、すべり速度50 mm/s、荷重10 N、すべり距離400 mとした。その後、ボールとディスクを摩擦試験機から取り外し、ヘキサンとアセトンを用いて洗浄し、酸化鉄皮膜形成用組成物を除去した。このようにして、ディスクであるS U J 2製基材表面に酸化鉄皮膜を形成し、実施例1の摺動部材を得た。

[0124] 比較例1

上記初期なじみ用潤滑剤組成物に代えて、ND粒子を含まないポリオールエステルを酸化鉄皮膜形成用組成物として用いたこと以外は実施例1と同様にして酸化鉄皮膜を形成し、比較例1の摺動部材を得た。

[0125] （評価）

実施例および比較例で作製した酸化鉄皮膜および摺動部材について、以下の評価を行った。

[0126] （1）TEM-EELS測定

シクロヘキサンおよびアセトンにより、酸化鉄皮膜表面を洗浄し、酸化鉄皮膜から、走査電子顕微鏡（SEM）を搭載した集束イオンビーム（FIB）加工装置で微小片を垂直に摘出し、微小片を電子線が透過する厚さに薄膜化し、測定サンプルとして得た。なお、以下に示す加工条件で微小片を採取した。

加工・観察装置：FIB-SEM装置（商品名「Versa 3D Dual Beam」、FEI社製）

前処理：Auスパッタコート（FIB加工装置導入前）

カーボン蒸着（FIB加工装置導入前）

カーボンデポジション（FIB加工装置導入後）

加速電圧：30 kV（最終仕上げ時5 kV）

試料支持台材質：Mo

[0127] 得られた測定サンプルについて、酸化鉄皮膜表面（S U J 2 製基材とは反対側の表面）からS U J 2 製基材に到達するまでの深さについて、S S L S 検出器を備えたT E M / S T E M装置を用いてT E M - E E L S測定を行った。T E M - E E L S測定は、以下に示す条件で行った。

T E M / S T E M装置：商品名「J E M - A R M 2 0 0 F (C o l d - F E G)」、日本電子株式会社製

E E L S検出器：商品名「G I F - Q u a n t u m E R」、G a t a n 社製

E E L S絞り径：2.5 mm

[0128] 炭素に関し、実施例1の測定サンプルにおいて得られたE E L Sスペクトルを図3に、比較例1の測定サンプルにおいて得られたE E L Sスペクトルを図4および図5にそれぞれ示す。図4は、酸化鉄皮膜表面付近における炭素のE E L Sスペクトルを示し、図5は、S U J 2 製基材との境界付近における炭素のE E L Sスペクトルを示す。

[0129] 図3に示されるように、実施例1の酸化鉄皮膜中の炭素には損失エネルギー295 eV付近、300 eV付近、および305 eV付近に特徴的なピークを有するスペクトル形状がみられ、その形状はアモルファスカーボンおよびグラファイトの σ^* とは異なるものであり、ダイヤモンドの σ^* に類似することが分かる。また、図3に示すスペクトルには、損失エネルギー285 eV付近に、ダイヤモンドには確認することができない π^* のピークも確認することができる。一方、図4に示されるように、比較例1の酸化鉄皮膜表面付近の炭素には損失エネルギー280～330 eVの範囲内に特徴的なピークが観測されず、スペクトル形状からはアモルファスカーボン、グラファイト、およびダイヤモンドのいずれの炭素とも類似するとの判断が困難であった。また、図5に示されるように、比較例1のS U J 2 製基材との境界付近の炭素についても、図4と同様に、損失エネルギー280～330 eVの範囲内

に特徴的なピークが観測されず、その形状からはいずれの炭素とも類似するとの判断が困難であった。

[0130] 酸化鉄に関し、実施例1および比較例1の測定サンプルについて、酸化鉄皮膜表面から、酸化鉄皮膜とSUJ2製基材との境界を超えてわずかにSUJ2製基材中に進入するまでのEELSスペクトルを測定した。その結果、基材－酸化鉄皮膜界面における酸化鉄のピークトップの損失エネルギー約709.5 eVであった。そして、実施例1の酸化鉄皮膜中の酸化鉄のピークトップの最大損失エネルギーは約711.0 eVであり、比較例1の酸化鉄皮膜中の酸化鉄のピークトップの最大損失エネルギーは約710.75 eVであった。

[0131] (2) 炭素割合

電子顕微鏡を用いて実施例1の酸化鉄皮膜断面の画像を取り込み、jpg形式画像についてコントラストを+50、明るさを-5とした。その後、画像処理ソフト「WinROOF」を用いて150 μm 四方における画像解析を行い、炭素から構成される単体もしくは化合物の占める割合（炭素割合）を計算した。なお、画像解析は、RGBしきい値と削除面積の組み合わせ（しきい値；削除面積）として、（50；0.5 nm^2 以下）、（50；2 nm^2 以下）、（45；2 nm^2 以下）、および（45；0.5 nm^2 以下）の4条件にて行った。なお、ピークサイズは1とした。（しきい値；削除面積）が（45；2 nm^2 以下）である条件における上記解析画像を図6に示す。そして、測定された上記炭素割合は、それぞれ、（50；0.5 nm^2 以下）では28%、（50；2 nm^2 以下）では23%、（45；2 nm^2 以下）では11%、（45；0.5 nm^2 以下）では9%であった。

[0132] (3) 摩擦係数

実施例および比較例で得られた摺動部材表面の摩擦係数を測定した。結果を表1に示す。なお、酸化鉄皮膜形成における摺動開始時から始めて、200 mおよび400 mについて摩擦係数を測定した。また、実施例1については、さらに、潤滑油としてポリオールエステルを使用して750 m（酸化鉄

皮膜形成における摺動開始時から始めて1150m) 摺動させ、摩擦試験を行った。具体的には、上述のように400mの摺動により酸化鉄皮膜を形成した後、まず、摺動部材表面から乾燥エアーで液滴を完全に除去し、取り外したボールを摩擦試験機に戻した。潤滑油としてポリオールエステルを使用し試験を再開し、750mすべらせた。実施例1の酸化鉄皮膜形成における摺動開始時から1150mまでの摩擦係数の変化を図7に示す。また、比較例1の酸化鉄皮膜形成における摺動開始時から400mまでの摩擦係数の変化を図8に示す。また、ボールの摩耗量の推移を図9に示した。

[0133] ポリオールエステルのみを用いて初期なじみを行った比較例1 (図8) では、400m程度の摺動により作製された酸化鉄被膜には低摩擦面 (なじみ面) がまだ形成されておらず、摺動部材表面の摩擦係数が0.12程度と高かった。一方、ND粒子を特定量含有する本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物 (実施例1、図1) を用いて初期なじみを行った実施例1 (図9) では、200m程度滑り後で摩擦係数が0.11程度であるなじみ面を有する酸化鉄皮膜が早期に形成された。さらに、その後、初期なじみ用潤滑剤組成物をポリオールエステルだけに置き換えても摩擦係数が上昇することなく、且つ、摩擦係数がより下がり0.10程度まで低下した。このように、本発明の初期なじみ用潤滑剤組成物によれば、摺動部において、早期に低摩擦面 (なじみ面) の形成することができる。そして、低摩擦面が形成された酸化鉄皮膜を有する本発明の摺動部材は、その後の摺動部における低摩擦を達成することができる。なお、摩擦試験の結果を表1に示した。

[0134] [表1]

(表1)

すべり距離	摩擦係数(μ)			ボール摩耗量[mm ³]	
	200m	400m	1150m	400m	1150m
実施例1	0.1125	0.1186	0.1009	1.45E-05	6.87E-05
比較例1	0.1394	0.1233	-	1.15E-04	-

[0135] ボールの磨耗量は、下記摩耗量算出方法により算出した。

[摩耗量算出方法]

上記摩擦試験を経た上記ボールに形成されている円形状摩耗痕を共焦点顕微鏡を使用して観察し、当該観察像から、上記円形状摩耗痕について一様に滑らかな平面であると仮定したうえで直径 r (mm) を求める。そして、下記の式 (1) および式 (2) によりボール摩耗体積 V (mm³) を算出する。式 (1) における h は、上記円形状摩耗痕の球冠の高さ (mm) であり、下記式 (2) より求められる。式 (2) における R は、上記ボールの半径であって 2 (mm) である。

[0136] [数1]

$$V = \frac{\pi h}{6} (3r^2 + h^2) \quad (1)$$

$$h = R - (R^2 - r^2)^{1/2} \quad (2)$$

[0137] ボール摩耗量について、表 1 および図 9 に示されているように、比較例 1 の摺動部材では、400 m 程度の摺動後で磨耗が 1.15×10^{-4} mm³ まで進んでいたのに対し、実施例 1 の摺動部材では、400 m 程度の摺動後で 0.15×10^{-4} mm³ と僅かであった。その後、ポリオールエステルに置き換えてから 750 m (合計 1150 m) 滑り後でも 0.69×10^{-4} mm³ であり、比較例ほどの磨耗はなかった。つまり、本発明の摺動部材は、低摩擦面が早期に形成されており、その後潤滑剤組成物を使用することで、その後の摺動において、低摩擦面を維持すると同時に磨耗を抑制できることが分かる。

[0138] また、実施例 1 で用いた酸化鉄皮膜形成用組成物を用いて、別途酸化鉄皮膜形成を行った (実施例 2)。酸化鉄皮膜形成は、ボールオンディスク型すべり摩擦試験機 (装置名「UMT-3」、ブルカー社製) を用いた。ボールおよび基材としてのディスクとして、直径 4 mm の S U J 2 製のボール、および、直径 30 mm、厚さ 4 mm の S U J 2 製のディスクを用い、いずれも焼入れ後に鏡面研磨加工 ($R_a = 25$ nm 以下) が施されたものである。摺動開始時にディスク表面の摺動面に酸化鉄皮膜形成用組成物を 1 mL 滴下し、室温にて摺動を行った。摺動条件は、すべり速度 50 mm/s、荷重 10 N、すべり距離 800 m とした。また、比較例 2 として、ポリオールエステ

ルのみを酸化鉄皮膜形成用組成物として用い、800 m滑らせた。そして、上記摩耗量算出方法に従って、酸化鉄皮膜形成後の上記ボールに形成されている円形状摩耗痕の直径 r およびボール摩耗体積 V を算出した。その結果、比較例 2 では、800 m 滑り後で円形状摩耗痕の幅 $312 \mu\text{m}$ 、ボール摩耗量 $2.3 \times 10^{-4} \text{mm}^3$ まで進行していたのに対し、実施例 2 では、800 m 滑り後で円形状摩耗痕の幅 $158 \mu\text{m}$ 、ボール摩耗量 $0.15 \times 10^{-4} \text{mm}^3$ と僅かであった。なお、酸化鉄皮膜形成に ND 分散組成物を使用した場合（実施例 2）とポリオールエステルのみを使用した場合（比較例 2）の、ボール摩耗量 (mm^3) を対比したグラフを図 10 に示す。

[0139] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記しておく。

[1] 有機分散媒と、 $0.1 \sim 2000$ 質量 ppm のナノ炭素粒子とを含む、初期なじみ用潤滑剤組成物。

[2] 上記ナノ炭素粒子は、ナノダイヤモンド、フラーレン、酸化グラフェン、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、オニオンライクカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、カーボンブラック、カーボンナノホーン、およびカーボンナノコイルからなる群より選択される 1 以上のナノ炭素材料の粒子である [1] に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

[3] 上記有機分散媒が、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、およびポリアルキレングリコールからなる群より選択された 1 以上である [1] または [2] に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

[4] 上記ナノ炭素粒子の平均分散粒子径 D_{50} が $4 \sim 80 \text{nm}$ である [1] ～ [3] のいずれか 1 つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

[5] 下記摩擦試験 1 で測定される、S U J 2 摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の 200 m 滑動後の摩擦係数が 0.14 以下である [1] ～ [4] のいずれか 1 つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

摩擦試験１：ＳＵＪ２摺動面を表面に有するディスクとＳＵＪ２摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、１ｍＬの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件で２００ｍ滑動させたときの上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

〔６〕下記摩擦試験２で測定される、ＳＵＪ２摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の４００ｍ滑動後の摩擦係数と潤滑剤使用下における７５０ｍ滑動後の摩擦係数の比〔前者／後者〕が０．９０～１．１０である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

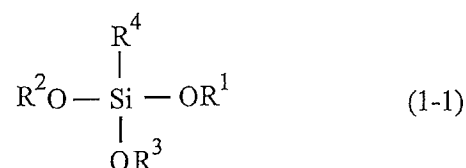
摩擦試験２：ＳＵＪ２摺動面を表面に有するディスクとＳＵＪ２摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、１ｍＬの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し上記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件で４００ｍ滑動させ、その後初期なじみ用潤滑剤組成物を除去した後、１ｍＬのポリオールエステルを滴下し上記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件でさらに７５０ｍ（合計１１５０ｍ）滑動させたときの、４００ｍ滑動時および７５０ｍ滑動時の上記ディスクと上記ボールの間の摩擦係数を測定する。

[0140] 〔７〕上記ナノ炭素粒子がナノダイヤモンドである〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔８〕上記ナノダイヤモンドはシラン化合物が表面に結合した表面修飾ナノダイヤモンドである〔７〕に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔９〕上記シラン化合物は下記式（１－１）で表される化合物を含有する〔８〕に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

[化１]



〔上記式（１－１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一または異なって、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基を示す。 R^4 は炭素数１以上の脂肪族炭化水素基を示す。

〕

〔１０〕 R^4 は、炭素数４以上の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数６以上の脂肪族炭化水素基）である〔９〕に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔１１〕 R^4 は、炭素数２５以下の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数２０以下の脂肪族炭化水素基）である〔９〕又は〔１０〕に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔１２〕上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基（好ましくは直鎖状または分岐鎖状アルキル基）である、

〔１０〕又は〔１１〕に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔１３〕ヘイズ値が５以下である〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔１４〕摺動部材を有する機械の初期において、低摩擦面（なじみ面）を形成するために用いられる、〔１〕～〔１３〕のいずれか１つに記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

〔0141〕〔１５〕基材と、上記基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜を有し、

上記酸化鉄皮膜は、TEM-EELSの測定により得られるスペクトルにおいて、損失エネルギー２８０～２９０ eVの範囲に観測されるパイスター（ π^* ）ピークと、損失エネルギー２９０～２９５ eV、２９５～３００ eV、および３０２～３１０ eVの範囲にそれぞれ観測されるシグマスター（ σ^* ）ピークとを有する炭素とを含む、摺動部材。

〔１６〕上記酸化鉄皮膜は、第１の酸化鉄と、上記第１の酸化鉄とは鉄の価数が異なる第２の酸化鉄とを含有する、〔１５〕に記載の摺動部材。

〔１７〕上記酸化鉄皮膜は、鉄の価数が三価である酸化鉄を含有する、〔１５〕または〔１６〕に記載の摺動部材。

〔１８〕上記基材が鉄製基材である〔１５〕～〔１７〕のいずれか１つに記載の摺動部材。

[19] 上記鉄製基材を構成する鉄材がS U J (S U J 2など)である [18] に記載の摺動部材。

[20] 上記酸化鉄皮膜において、酸化鉄皮膜中における酸化鉄のピークトップの最大損失エネルギーと、基材－酸化鉄皮膜界面における酸化鉄のピークトップの損失エネルギーの差 [酸化鉄皮膜中－基材酸化鉄皮膜界面] が1.3 e V以上である [15] ～ [19] のいずれか1つに記載の摺動部材。

[0142] [21] 上記酸化鉄皮膜は、酸化鉄マトリックスと、上記酸化鉄マトリックス中に分散した、上記炭素から構成される単体もしくは化合物と、を含む [15] ～ [20] のいずれか1つに記載の摺動部材。

[22] 上記酸化鉄マトリックス中に分散した炭素から構成される単体もしくは化合物の占める割合が5～30%である [21] に記載の摺動部材。

[23] S U J 2 摺動面を表面に有するボールを用いたボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、上記ボールを荷重10 N、速度50 mm/s の条件で滑動させたときの、上記摺動部材表面の上記ボールに対する摩擦係数が0.14以下である、[15] ～ [22] のいずれか1つに記載の摺動部材。

[24] 鉄製基材と、上記鉄製基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜とを有する摺動部材の製造方法であって、

有機分散媒とナノダイヤモンド粒子とを含むナノダイヤモンド分散組成物の存在下で上記鉄製基材と鉄製体とを摺動させて上記酸化鉄皮膜を形成する、摺動部材の製造方法。

符号の説明

- [0143] 1, 2 摺動部材
11, 21 基材
12, 22 酸化鉄皮膜
22a 酸化鉄皮膜非形成領域

請求の範囲

- [請求項1] 有機分散媒と、0.1～2000質量ppmのナノ炭素粒子とを含む、初期なじみ用潤滑剤組成物。
- [請求項2] 前記ナノ炭素粒子は、ナノダイヤモンド、フラーレン、酸化グラフェン、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、オニオンライクカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、カーボンブラック、カーボンナノホーン、およびカーボンナノコイルからなる群より選択される1以上のナノ炭素材料の粒子である請求項1に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。
- [請求項3] 前記有機分散媒が、ポリオールエステル、ポリ α -オレフィン、鉱油、アルキルベンゼン、およびポリアルキレングリコールからなる群より選択された1以上である請求項1または2に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。
- [請求項4] 前記ナノ炭素粒子の平均分散粒子径D50が4～80nmである請求項1～3のいずれか1項に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。
- [請求項5] 下記摩擦試験1で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の200m滑動後の摩擦係数が0.14以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。
- 摩擦試験1：S U J 2摺動面を表面に有するディスクとS U J 2摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、1mLの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し前記ボールを荷重10N、速度50mm/sの条件で200m滑動させたときの前記ディスクと前記ボールの間の摩擦係数を測定する。
- [請求項6] 下記摩擦試験2で測定される、S U J 2摺動面の初期なじみ用潤滑剤として用いた際の400m滑動後の摩擦係数と潤滑剤使用下における750m滑動後の摩擦係数の比〔前者／後者〕が0.90～1.10である請求項1～5のいずれか1項に記載の初期なじみ用潤滑剤組成物。

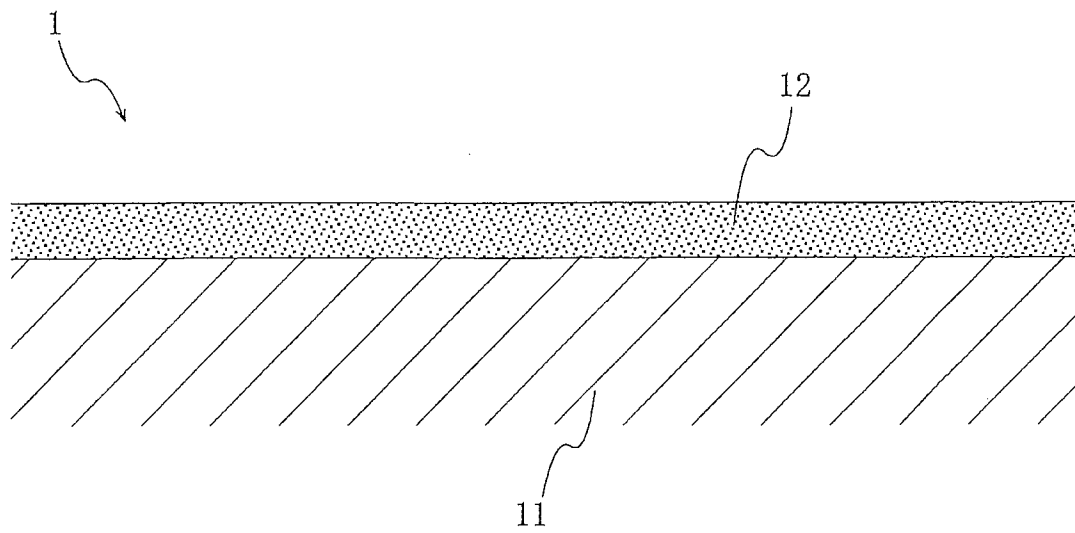
摩擦試験２：ＳＵＪ２摺動面を表面に有するディスクとＳＵＪ２摺動面を表面に有するボールとを備えるボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、１ｍＬの初期なじみ用潤滑剤組成物を滴下し前記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件で４００ｍ滑動させ、その後初期なじみ用潤滑剤組成物を除去した後、１ｍＬのポリオールエステルを滴下し前記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件でさらに７５０ｍ（合計１１５０ｍ）滑動させたときの、４００ｍ滑動時および７５０ｍ滑動時の前記ディスクと前記ボールの間の摩擦係数を測定する。

- [請求項７] 基材と、前記基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜を有し、
前記酸化鉄皮膜は、ＴＥＭ－ＥＥＬＳの測定により得られるスペクトルにおいて、損失エネルギー２８０～２９０ｅＶの範囲に観測されるパイスター（ π^* ）ピークと、損失エネルギー２９０～２９５ｅＶ、２９５～３００ｅＶ、および３０２～３１０ｅＶの範囲にそれぞれ観測されるシグマスター（ σ^* ）ピークとを有する炭素とを含む、摺動部材。
- [請求項８] 前記酸化鉄皮膜は、第１の酸化鉄と、前記第１の酸化鉄とは鉄の価数が異なる第２の酸化鉄とを含有する、請求項７に記載の摺動部材。
- [請求項９] 前記酸化鉄皮膜は、鉄の価数が三価である酸化鉄を含有する、請求項７または８に記載の摺動部材。
- [請求項１０] 前記基材が鉄製基材である請求項７～９のいずれか１項に記載の摺動部材。
- [請求項１１] ＳＵＪ２摺動面を表面に有するボールを用いたボールオンディスク型の滑り摩擦試験機を使用して、前記ボールを荷重１０Ｎ、速度５０ｍｍ／ｓの条件で滑動させたときの、前記摺動部材表面の前記ボールに対する摩擦係数が０．１４以下である、請求項７～１０のいずれか１項に記載の摺動部材。
- [請求項１２] 鉄製基材と、前記鉄製基材の表面に設けられた酸化鉄皮膜とを有す

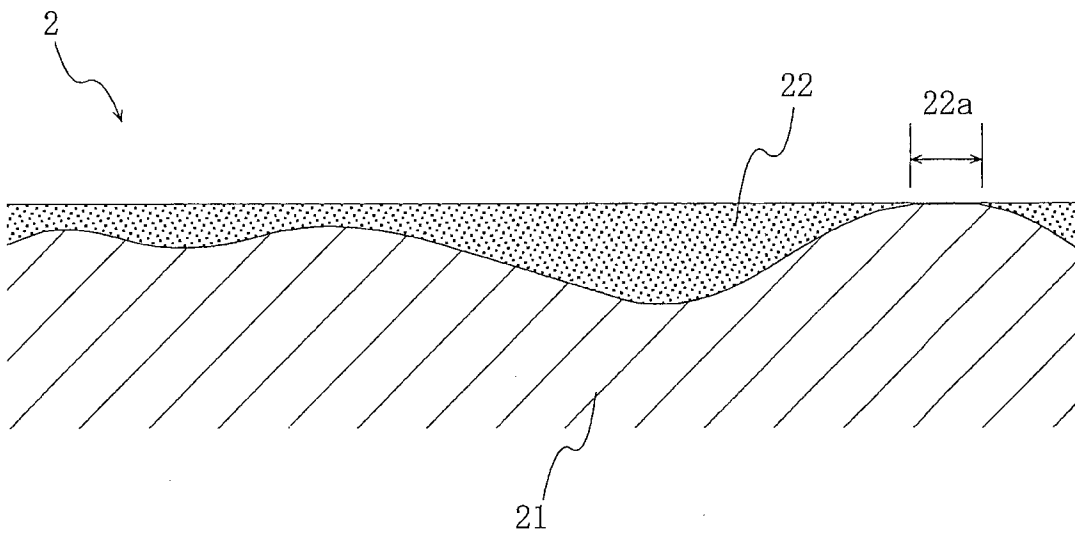
る摺動部材の製造方法であって、

有機分散媒とナノダイヤモンド粒子とを含むナノダイヤモンド分散組成物の存在下で前記鉄製基材と鉄製体とを摺動させて前記酸化鉄皮膜を形成する、摺動部材の製造方法。

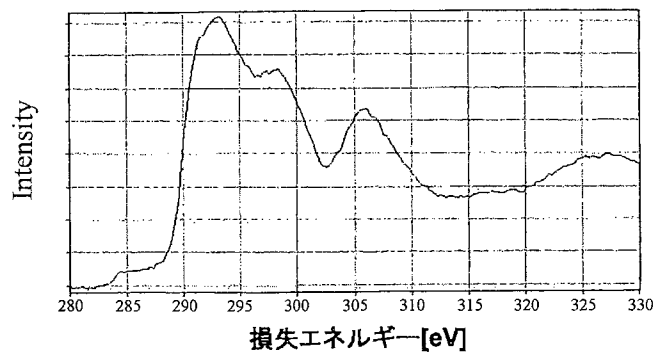
[図1]



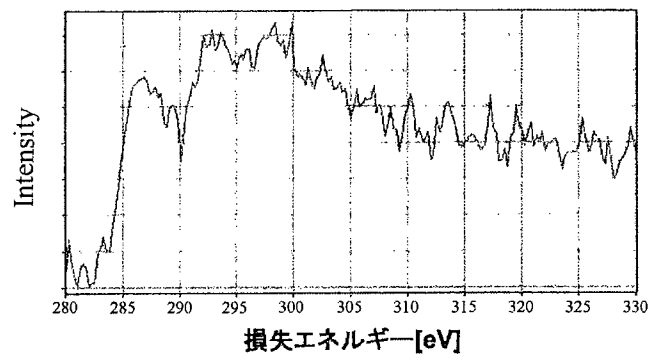
[図2]



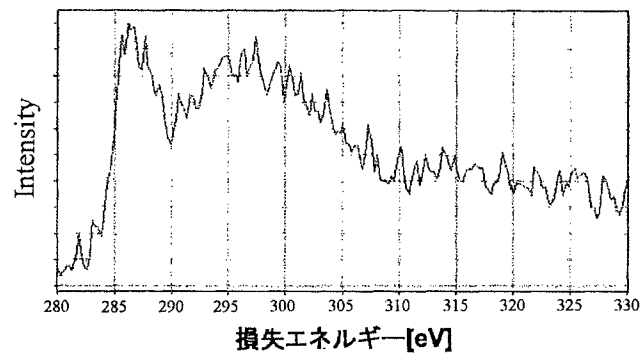
[図3]



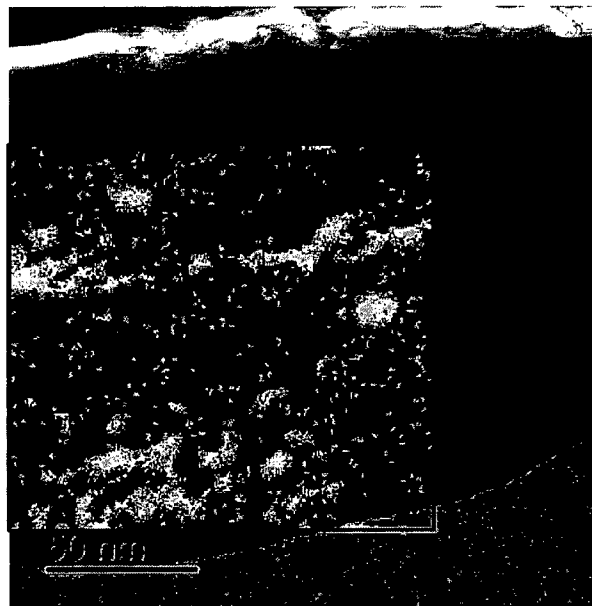
[図4]



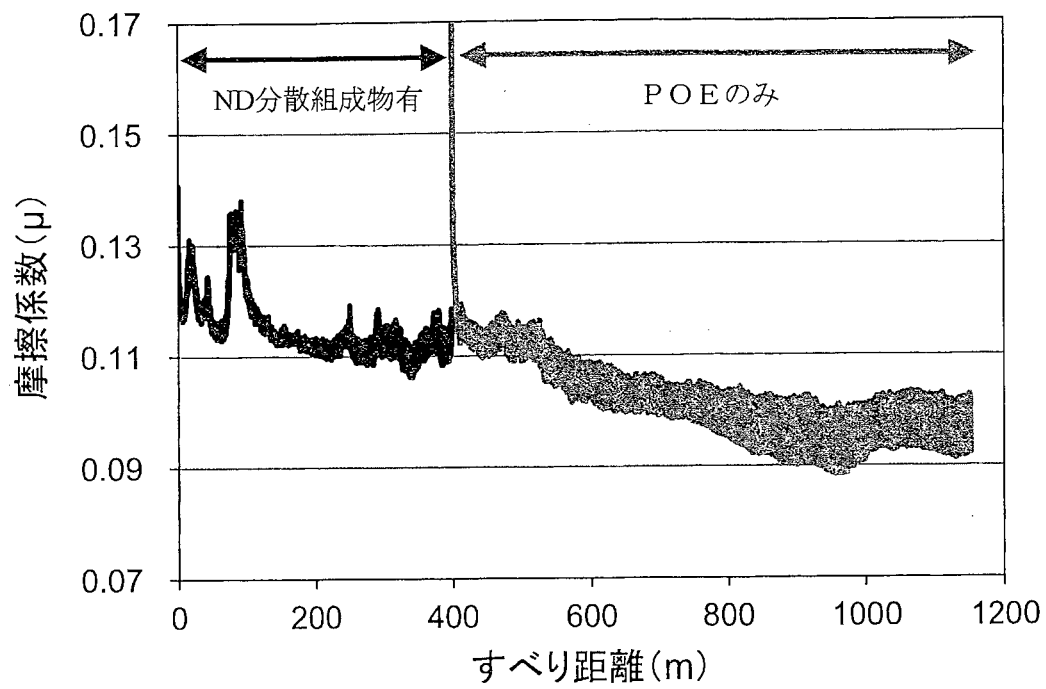
[図5]



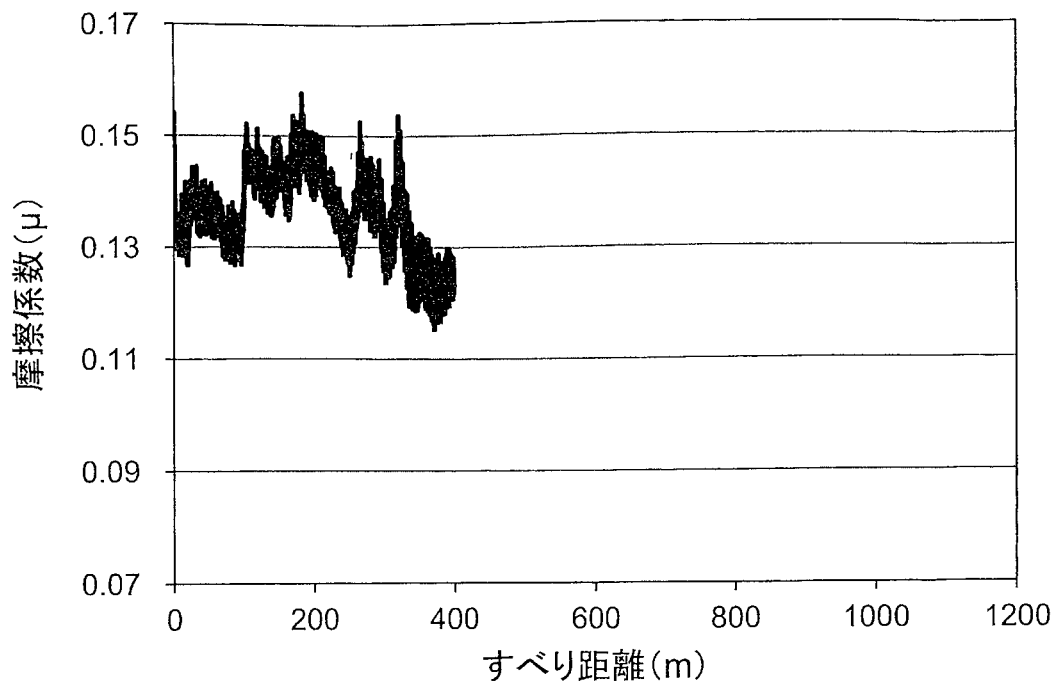
[図6]



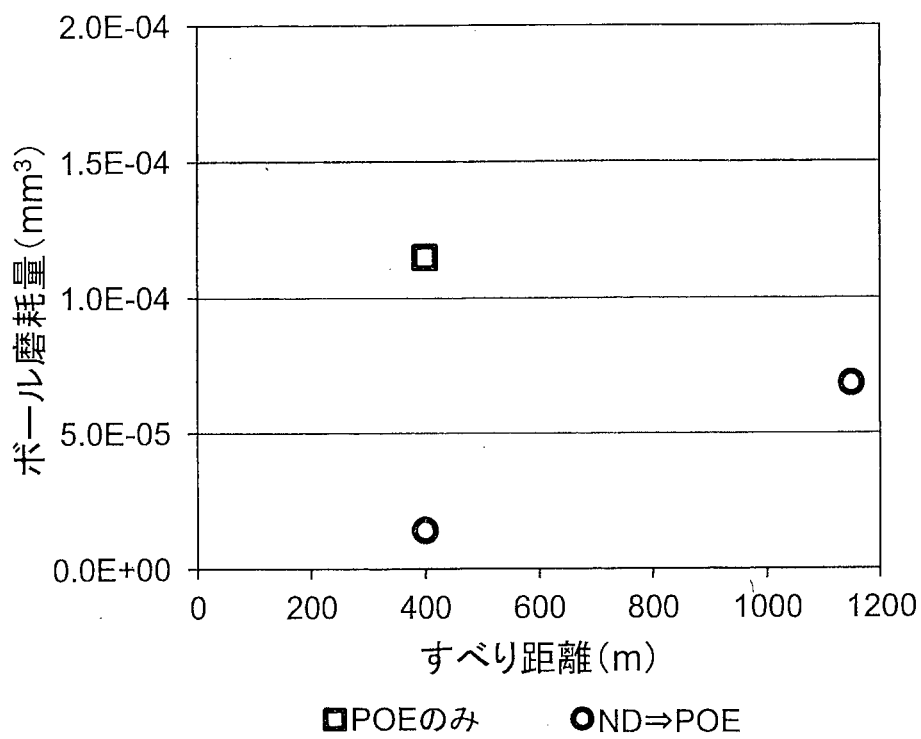
[図7]



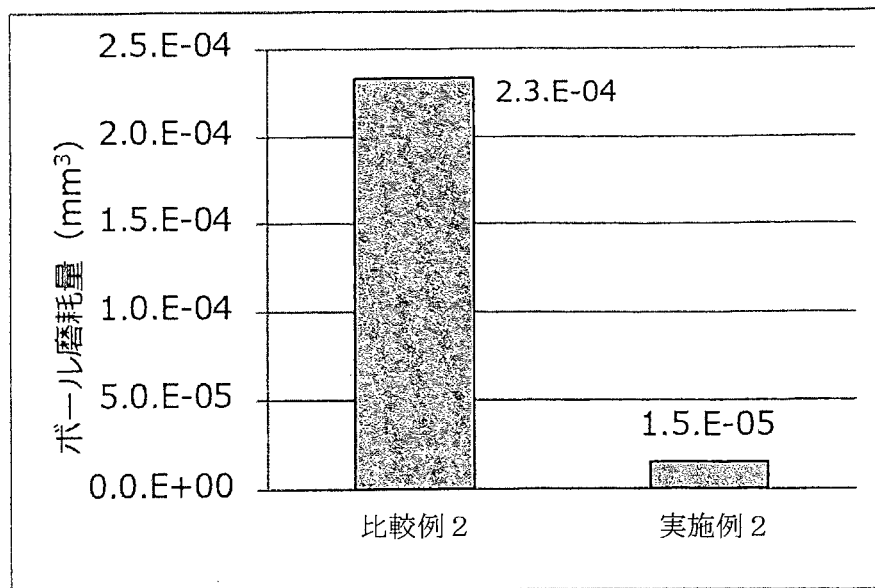
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C10M169/04 (2006.01) i, C10M101/02 (2006.01) n, C10M105/06 (2006.01) n, C10M105/38 (2006.01) n, C10M107/02 (2006.01) n, C10M107/34 (2006.01) n, C10M125/02 (2006.01) n, C10N20/00 (2006.01) n, C10N20/06 (2006.01) n, C10N30/06 (2006.01) n, C10N40/02 (2006.01) n, C10N50/08 (2006.01) n

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)

Int.Cl. C10M169/04, C10M101/02, C10M105/06, C10M105/38, C10M107/02, C10M107/34, C10M125/02, C10N20/00, C10N20/06, C10N30/06, C10N40/02, C10N50/08

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X	JP 5-51588 A (TAIRIKU BOEKI KK) 02 March 1993, claims, paragraphs [0008], [0013], fig. 1 (Family: none)	1-12
X	JP 5-171169 A (TOKYO DIAMOND KOGU SEISAKUSHO KK) 09 July 1993, claims, paragraph [0010], table 1, examples (Family: none)	7-12
Y		1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07.10.2019	Date of mailing of the international search report 21.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-241443 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 14 September 2006, claims, examples & US 2009/0018037 A1, claims, examples & EP 1980609 A1 & KR 10-2008-0081090 A & CN 101336286 A	7-12 1-6
Y	JP 55-16080 A (TAPTRUST LIMITED) 04 February 1980, claims, examples & EP 7703 A1, claims, examples	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)n, C10M105/06(2006.01)n, C10M105/38(2006.01)n,
C10M107/02(2006.01)n, C10M107/34(2006.01)n, C10M125/02(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n,
C10N20/06(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N50/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04, C10M101/02, C10M105/06, C10M105/38, C10M107/02, C10M107/34, C10M125/02, C10N20/00,
C10N20/06, C10N30/06, C10N40/02, C10N50/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X	JP 5-51588 A (大陸貿易株式会社) 1993.03.02, [特許請求の範囲]、[0008]、[0013]、[図1] (ファミリーなし)	1-12
X Y	JP 5-171169 A (株式会社東京ダイヤモンド工具製作所) 1993.07.09, [特許請求の範囲]、[0010]、[表1]、実施例 (ファミリーなし)	7-12 1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.10.2019

国際調査報告の発送日

21.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上條 のぶよ

4 V

1152

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-241443 A (日産自動車株式会社) 2006. 09. 14, [特許請求の範囲]、実施例 & US 2009/0018037 A1 Claims, Examples & EP 1980609 A1 & KR 10-2008-0081090 A & CN 101336286 A	7-12 1-6
Y	JP 55-16080 A (タプトラスト・リミテッド) 1980. 02. 04, [特許請求の範囲]、実施例 & EP 7703 A1 Claims, Examples	1-6