

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

F16C 33/66 (2006.01)

F16C 33/32 (2006.01)

F16C 19/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410047587.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329493C

[22] 申请日 2004.5.27

[21] 申请号 200410047587.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.27 [33] JP [31] 148524/2003

[32] 2003.8.13 [33] JP [31] 207430/2003

[73] 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 加纳真 马渊丰 浜田孝浩

[56] 参考文献

JP 2002-214711 A 2001.8.10

JP 2002-012884 A 2002.1.15

JP 6-341445 A 1994.12.13

EP 1418353 A2 2004.5.12

JP 2000-136828 A 2000.5.16

金刚石薄膜的制备及其性能研究概述 陈家庆, 蔡镜仑, 石油大学学报, 第 20 卷 1996

类金刚石膜 (DLC) 及其应用 杨雨时等, 宇航材料工艺, 第 1 期 1996

无氢类金刚石碳膜的研究进展 任妮, 马占吉, 高欣, 真空科学与技术, 第 23 卷第 3 期 2003

审查员 安 辉

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

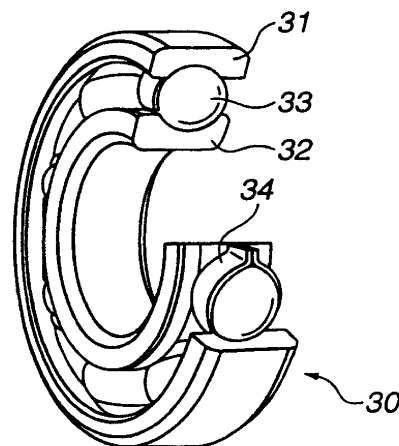
权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称

滚动元件

[57] 摘要

在润滑油存在下彼此滑动接触的凸轮和凸轮随动件的低摩擦滑动组合。凸轮随动件包括具有与凸轮滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮。固定销以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动。类金刚石碳材料被涂敷在外滚轮和固定销当中的至少一种的滑动表面上。该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。



1. 滚动元件，包括：

第一构件；

以同轴方式配合于第一环形构件并相对于第一构件可以旋转运动的第二构件；和

被涂敷在第一和第二构件的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料，

第一构件与第二构件在润滑油存在下彼此滑动接触，该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。

2. 凸轮随动件，包括：

具有与凸轮滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮；

以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动的固定销；和

被涂敷在至少该固定销的滑动表面上的类金刚石碳材料，

外滚轮与固定销在润滑油存在下彼此滑动接触，该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。

3. 滚针式摇臂，包括：

具有与凸轮滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮；

以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动的固定销；和

被涂敷在至少该固定销的滑动表面上的类金刚石碳材料，

外滚轮与固定销在润滑油存在下彼此滑动接触，该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。

4. 根据权利要求3所要求的滚针式摇臂，其中该外滚轮直接与固定销保持滑动接触。

5. 根据权利要求3所要求的滚针式摇臂, 进一步包括以可旋转方式配置在外滚轮和固定销之间的滚针。

6. 根据权利要求3所要求的滚针式摇臂, 其中类金刚石碳材料含有不超过1原子%的氢原子。

7. 根据权利要求3所要求的滚针式摇臂, 其中类金刚石碳材料是基本上不含氢的无定形碳材料。

8. 在润滑油存在下彼此滑动接触的凸轮和凸轮随动件的低摩擦滑动组合, 该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种, 该凸轮随动件包括:

具有与凸轮滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮;

以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动的固定销; 和

被涂敷在外滚轮和固定销当中的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料。

9. 根据权利要求8所要求的低摩擦滑动组合, 其中类金刚石碳材料被涂敷在外滚轮的滑动表面上。

10. 根据权利要求8所要求的低摩擦滑动组合, 其中凸轮随动件进一步包括以可旋转的方式配置在外滚轮和固定销之间的滚针, 其中滚针和外滚轮当中的至少一种的滑动表面涂有类金刚石碳材料。

11. 根据权利要求8所要求的低摩擦滑动组合, 其中凸轮、外滚轮和固定销是由铁基材料形成。

12. 根据权利要求11所要求的低摩擦滑动组合, 其中涂敷的类金刚石碳材料具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra), 而没有涂敷类金刚石碳材料的凸轮、外部构件和固定构件当中的至少一种的与该类金刚石涂料滑动接触的滑动表面具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra)。

13. 根据权利要求11所要求的低摩擦滑动组合, 其中该类金刚石碳材料具有在施加10g负荷下所测量的按维氏微硬度计硬度Hv计的在1000到3500范围内的表面硬度(Hv)和在 $0.3\text{--}2.0\mu\text{m}$ 范围内的厚度, 并且没有涂敷类金刚石碳材料的凸轮、外部构件和固定构件当中

的至少一种的与该类金刚石涂料滑动接触的滑动表面具有在施加 10g 负荷下所测量的按维氏微硬度计硬度 Hv 计的在 450-800 范围内的表面硬度(Hv)。

14. 用于凸轮和凸轮随动件的低摩擦滑动组合中的润滑油组合物, 该凸轮随动件包括: 具有与凸轮滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮; 以同轴方式配合在外滚轮的内部并相对于外滚轮作旋转运动的固定销; 和涂敷在外滚轮和固定销的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料, 该凸轮和凸轮随动件在润滑油组合物存在下彼此实现滑动接触,

其中润滑油组合物含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种, 该改进剂具有 6-30 个碳原子数的烃链, 并且其含量是基于润滑油组合物的总质量的 0.05-3.0% 质量。

15. 根据权利要求 14 所要求的润滑油, 其中基于润滑油组合物的总质量, 润滑油组合物含有 0.1-15% 质量的选自聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺的衍生物中的至少一种化合物。

16. 根据权利要求 14 所要求的润滑油, 其中基于润滑油组合物的总质量, 该润滑油含有不大于 0.1% 质量的以磷元素计的二硫代磷酸锌。

17. 滚动轴承, 包括:

外滚道圈:

以同轴方式配合在外滚道圈内部并相对于外滚道圈可旋转运动的内环滚道圈;

以可旋转方式置于外滚道圈和内环滚道圈之间的滚动构件; 和

被涂敷在外滚道圈, 内环滚道圈和滚动构件当中的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料,

其中外滚道圈、内环滚道圈和滚动构件在润滑油组合物存在下彼此滑动接触, 该润滑油组合物含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。

18. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中滚动构件是球。
19. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中滚动构件是滚轮。
20. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中类金刚石碳材料含有不超过 1 原子%的氢原子。
21. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中类金刚石碳材料是基本上不含氢的无定形碳材料。
22. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中外滚道圈、内环滚道圈和滚动构件是由铁基材料形成。
23. 根据权利要求 22 所要求的滚动轴承, 其中涂敷的类金刚石碳材料具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra), 没有涂敷类金刚石碳材料的外滚道圈、内环滚道圈和滚动构件当中的至少一种的与该类金刚石涂料滑动接触的滑动表面具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra)。
24. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中涂敷的类金刚石碳材料具有通过施加 10g 负荷所测量的按维氏微硬度计硬度 Hv 计的在 1000 到 3500 范围内的表面硬度(Hv), 和在 0.3 到 $2.0\mu\text{m}$ 范围内的厚度。
25. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种具有 6-30 个碳原子数的烃链, 并且其含量是基于润滑油的总质量的 0.05-3.0%质量。
26. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中基于润滑油的总质量, 润滑油含有 0.1- 15%质量的选自聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺的衍生物中的至少一种化合物。
27. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中基于润滑油组合物的总质量, 润滑油含有不大于 0.1%质量的以磷元素计的二硫代磷酸锌。
28. 根据权利要求 17 所要求的滚动轴承, 其中外滚道圈、内环滚道圈和滚动构件在润滑剂存在下彼此滑动接触, 该润滑剂的主要组分是甘油或乙二醇。

滚动元件

相关申请的交叉引用

本申请具有下述相关申请：US专利申请序号09/545,181，基于日本专利申请平-11-102205（1999年4月9日提交）；10/468,713，其为基于日本专利申请2001-117680（2001年4月17日提交）的PCT申请JP02/10057的指定国（美国）的申请序号；10/355,099，基于日本专利申请2002-45576（2002年2月22日提交）；10/682,559，基于日本专利申请2002-302205（2002年10月16日提交）；和10/682,853，基于日本专利申请2002-322322（2002年10月16日提交）。

本发明的背景

本发明涉及滚动元件如凸轮随动件和滚动轴承的改进，更具体地说涉及包括由铁基材料和类金刚石碳(DLC)材料形成的构成件(constituting members)的滚动元件，它在规定的润滑油或润滑剂存在下显示出高度优异的低摩擦特性，并涉及主要改进在铁基材料和DLC材料的滑动表面上的摩擦特性的润滑油组合物。

全球环境问题如全球变热和臭氧层破坏已经迫在眉睫。已经知道，全球变热主要由CO₂排放所引起，CO₂排放的减少，尤其CO₂排放标准的制定，已经变成了各国家的倍受关注的问题。减少CO₂排放的众多挑战中的一个改进车用燃料效率，该效率取决于发动机滑动元件的性能和所施加的润滑油。有下列途径可改进车用燃料效率：(1)降低润滑油的粘度，由此降低在流体润滑范围中的粘滞阻力和在发动机中的搅动阻力；和(2)向润滑油中添加合适的摩擦改进剂和其它添加剂以降低在混合润滑和边界润滑的条件下的摩擦损失。

鉴于上述情况，对于各种摩擦改进剂已经进行许多研究，其中包括有机钼化合物，如二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)和二硫代磷酸钼(MoDTP)。作为研究的结果，已经发现含有有机钼化合物的润滑油在

早期使用阶段中对于钢制滑动元件成功地产生了摩擦降低效果。

本发明概述

在此以前，硬涂敷材料在发动机滑动元件上的涂敷已经进行了考察，以使得滑动元件能够达到高的耐磨性和低的摩擦系数。尤其是，类金刚石碳(DLC)材料因为在空气中的低摩擦性能而为人们所知，因此希望用作滑动元件的涂料。

然而，该DLC材料在润滑油存在下无法提供低的摩擦系数，如在日本摩擦学会议(Japan Tribology Congress) 1999.5，东京，会议录第11-12，KANO等人中所公开的那些。即使当与含有有机钼化合物的润滑油联合使用时，DLC材料不能提供足够低的摩擦系数，如在世界摩擦学会议(World Tribology Congress) 2001.9，维也纳，会议录第342，KANO等人中所公开的那些。

因此本发明的目的是提供改进的滚动元件，据此在普通滚动元件中遇到的缺点能够有效地克服。

本发明的另一个目的是提供改进的滚动元件，它通过使用在该滚动元件的构成件的滑动表面上涂敷的DLC材料而显示出高度优异的低摩擦特性。

本发明的另一个目的是提供用于改进的滚动元件如凸轮随动件或滚动轴承，它们在DLC材料和规定的润滑油或润滑剂的结合下与使用钢和有机钼化合物两者的结合的普通滚动元件相比，显示出高度优异的低摩擦特性。

本发明的第一方面在于包括第一构件的滚动元件。第二构件以同轴方式配合于第一构件并相对于第一构件可以旋转运动。另外，类金刚石碳材料被涂敷在第一种和第二种构件的至少一种的滑动表面上。

本发明的第二个方面在于凸轮随动件，后者包括具有与凸轮实现滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮。固定销以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动。另外，类金刚石碳材料被涂敷在至少该固定销的滑动表面上。

本发明的第三个方面在于滚针式摇臂，后者包括具有与凸轮实现

滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮。固定销以同轴方式配合在外滚轮内部并相对于外滚轮可以旋转运动。另外，类金刚石碳材料被涂敷在至少该固定销的滑动表面上。

本发明的第四个方面在于在润滑油存在下彼此实现滑动接触的凸轮和凸轮随动件的低摩擦滑动组合(combination)，该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。该凸轮随动件包括：具有与凸轮实现滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮；以同轴方式配合在外滚轮的内部并相对于外滚轮作旋转运动的固定销；和涂敷在外滚轮和固定销的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料。

本发明的第五个方面在于被用于凸轮和凸轮随动件的低摩擦滑动组合(combination)中的润滑油组合物。该凸轮随动件包括：具有与凸轮实现滑动接触的外圆周表面的圆柱形的中空外滚轮；以同轴方式配合在外滚轮的内部并相对于外滚轮作旋转运动的固定销；和涂敷在外滚轮和固定销的至少一种的滑动表面上的类金刚石碳材料，该凸轮和凸轮随动件在润滑油组合物存在下彼此实现滑动接触。润滑油组合物含有无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种，该改进剂具有6-30个碳原子数的烃链，并且其含量为基于润滑油组合物的总质量的0.05-3.0%(质量)。

本发明的第六方面在于包括外圈的滚动轴承。内圈以同轴方式配合在外圈内部并相对于外圈可以旋转运动。滚动构件以可旋转方式置于外圈和内圈之间。另外，类金刚石碳材料被涂敷在外圈，内圈和滚动构件的至少一种的滑动表面上。

附图的简述

图1是包括根据本发明的滚动元件(凸轮随动件)的第一实施方案的滚针式摇臂的示意图；

图2是图1的滚动元件的示意的透视图，

图3是作为根据本发明的滚动元件的第二个实施方案的一个例子的球轴承的透视图，部分地截掉；和

图4是作为根据本发明的滚动元件的第二个实施方案的另一个例子的滚柱轴承的透视图，部分地截掉。

本发明的详细说明

下面详细讨论本发明。在下面的叙述中，全部的百分比(%)是按质量，除非另作说明。

第一实施方案

根据本发明的滚动元件(凸轮随动件)的第一个实施方案将参考图1和2来讨论。

现在参见图1，滚针式摇臂10被显示以机械方式连接凸轮(或凸轮轴)12和阀门14如内燃机的发动机(进气或排气)阀门。滚针式摇臂10包括具备凸轮随动件18的摇臂主体16。凸轮随动件18与凸轮12保持滑动接触。摇臂主体16在其一端被枢轴20支持和在另一端上与阀门14连接，这样凸轮12的旋转运动通过凸轮随动件18传递到阀门14。

凸轮随动件18包括固定在摇臂主体16上的固定销22。圆柱形外滚轮24以同轴方式设置在固定销22外围，在固定销22和外滚轮24之间限定了一环形空间。滚针26介于固定销22和外滚轮24之间。可以理解，滚针26可以省略，这样外滚轮24的内圆周表面与固定销22的外圆周表面直接保持滑动接触。固定销22包括由与根据JIS(日本工业标准)G4805的高碳铬轴承钢“SUJ2”对应的铁基材料(合金)形成的基础材料。由基础材料形成的固定销22的外圆周表面涂有DLC(类金刚石碳)材料。各个外滚轮24和各个滚针26是由铁基材料(合金)形成的，该材料与固定销22的基础材料的铁基材料相同或类似。如果需要，各个外滚轮24和各个滚针26的外圆周表面可以涂有DLC材料而形成DLC涂层。在外滚轮24的内圆周表面上没有形成涂层，这样铁基材料在外滚轮24的内圆周表面上暴露。凸轮12是由，例如，低合金的冷铸铁，渗碳钢，或热处理的碳钢所形成并与在需要时涂有DLC材料的外滚轮24的外圆周表面保持滑动接触。固定销22，滚针26，外滚轮24和凸轮12在润滑油(组合物)存在下彼此保持滑动接触，该润滑油含有无灰分的脂肪酸酯(脂肪酸的酯)摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的

至少一种,这样,固定销 22,滚针 26,外滚轮 24 和凸轮 12(也称作“构成件”)能够在极低摩擦下做它们的滑动。

这里,DLC(类金刚石碳)材料主要由碳(元素)构成并且是无定形的,在碳之间的键接方式上采取金刚石结构(SP^3 键)或石墨结构(SP^2 键)。更具体地说,硬碳(DLC)薄膜是由不含氢的无定形碳(a-C)(它由碳组成),含氢的无定形碳(a-C:H),或含有作为其一部分的钛(Ti)或钼(Mo)的金属元素的金属碳化物或金属碳(MeC)形成的。为了使摩擦的明显减少,DLC材料在氢含量上优选是尽可能低的并因此具有不超过1原子%的氢含量,并且优选由不含氢的无定形碳(a-C)形成。

涂有DLC材料的各构成件的基础材料的表面优选具有不大于 $0.1\mu m$ 的表面粗糙度(Ra)。另外,用作相对的构件和由铁基材料形成的与所涂敷的DLC材料保持滑动接触的构成件的表面粗糙度(Ra)优选是不大于 $0.1\mu m$ 。从获得滑动的稳定性考虑,这些是合适的。如果表面粗糙度超过 $0.1\mu m$,则构成件会发生局部的磨损,并大大地增加摩擦系数。该表面粗糙度(Ra)在JIS(日本工业标准)B 0601(:2001)中被解释为 R_{a75} 。

在各构成件上形成的DLC材料的涂层(下面称作“DLC涂层”)优选具有在施加10 g负荷下所测量的在1000 - 3500范围内的表面硬度或维氏微硬度计(micro Vickers)硬度(Hv)和在 $0.3 - 2.0\mu m$ 范围内的厚度。另外,由铁基材料形成的相对构件的滑动表面(与DLC涂层保持滑动接触)优选具有450 - 800的表面粗糙度或维氏微硬度计硬度Hv和具有45 - 60的洛氏硬度(HRC)。这些对于维持DLC涂层的耐久性是有利的,甚至在约700 MPa的高Hertz接触压力下。如果DLC涂层的表面硬度和厚度偏出以上范围,则对于表面硬度(Hv)小于1000和厚度小于 $0.3\mu m$ 的情况将发生DLC涂层的磨损,而对于表面硬度(Hv)超过3500和厚度小于 $2.0\mu m$ 的情况倾向于发生DLC涂层的剥离。另外,如果作为相对构件的铁基材料构件的表面硬度(Hv)偏出以上范围,则对于小于450的情况将倾向于发生DLC涂层的翘曲(buckling),甚至对于超过800的情况也没有发现磨损减少的附加效果。

应该指出，正如以上所讨论，固定销22，滚针26，外滚轮24和凸轮12在下面所要讨论的润滑油(组合物)存在下彼此保持滑动接触。

该润滑油(组合物)包括基础油和选自无灰分的脂肪酸酯(脂肪酸的酯)摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。换句话说，无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂包含在该基础油中。该基础油没有特别限制并能够是通常用于润滑油的任何基础油(化合物)，如矿物油，合成油，油脂(化合物)，或矿物油、合成油和油脂的任何结合物。

矿物油的具体例子包括链烷烃型或环烷烃型油，和正链烷烃，它们通过利用大气压或减压蒸馏从石油中提取润滑油馏分，然后通过使用下面处理方法中的至少一种方法提纯所获得的润滑油馏分来制得：溶剂脱沥青，溶剂萃取，氢解，溶剂脱蜡，氢化提纯，硫酸处理，粘土处理等，这些方法能以合适的联合来进行。一般使用氢化提纯或溶剂纯化来提纯所获得的润滑油馏分。另外，优选使用：通过使用能够大大地减少芳族组分的高温-氢解工艺提纯润滑油馏分所获得的矿物油，或通过GTL(气体到液体)蜡的异构化工艺所生产的矿物油。

合成油的具体例子包括：聚 α -烯烃(如 1-辛烯低聚物，1-癸烯低聚物和乙烯-丙烯低聚物)，聚 α -烯烃的氢化物，异丁烯低聚物，异丁烯低聚物的氢化物，异链烷烃，烷基苯，烷基萘，二酯类(如戊二酸双十三烷基酯，己二酸二辛酯，己二酸二异癸基酯，己二酸双十三烷基酯和癸二酸二辛酯)，多元醇酯(如三羟甲基丙烷辛酸酯；三羟甲基丙烷壬酸酯；三羟甲基丙烷酯类如三羟甲基丙烷异硬脂酸酯；季戊四醇酯如季戊四醇-2-乙基己酸酯和季戊四醇壬酸酯)，聚氧化烯基二醇，二烷基二苯基醚，和聚苯醚。在这些合成油化合物之中，优选的是聚 α -烯烃，如 1-辛烯低聚物和1-癸烯低聚物和它们的氢化物。

上述的矿物油和合成油(化合物)可以单独使用，或以对混合比没有限制的它们的任何两种或多种的混合物形式使用。

基础油的硫含量没有特别地限制。该硫含量优选是不超过0.2%，更优选不超过0.1%，更加优选不超过0.05%。另外，作为基础油，优

选使用由氧化所提纯的矿物油或合成油，因为此类油具有不超过0.005 %的硫含量或基本上没有硫含量(不超过5 ppm)。

基础油的芳烃含量也没有特别地限制。基础油的芳烃含量优选是15 %或15 %以下，更优选10 %或10 %以下，和最优选5 %或5 %以下，以使内燃机的润滑油长时间维持它的低摩擦特性。当芳烃含量超过15%时，该基础油会在氧化稳定性上变劣。如此，该芳烃含量被定义为根据 ASTM D2549“Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography”测定的芳族烃馏分的量。

基础油的运动粘度没有特别地限制。当该润滑油用于内燃机时，基础油的运动粘度优选是2 mm²/s或2 mm²/s更高，更优选3 mm²/s和更高，同时，优选是20 mm²/s或20 mm²/s以下，更优选10 mm²/s或10 mm²/s以下，最优选8 mm²/s或8 mm²/s以下，于100℃下测得。当运动粘度在100℃下低于2 mm²/s时，该润滑油能够提供充分的耐磨性而在蒸发特性变劣。当运动粘度超过20 mm²/s时，该润滑油难以显示低摩擦特性并在蒸发特性上下降，这不是优选的。根据本发明，至少两种基础油可以自由地选择被混合形成混合物，其中单种基础油的运动粘度可以偏出上述范围，只要混合物在100℃下的运动粘度落在上述优选的范围内就行。

基础油的粘度指数没有特别地限制，并且优选是80或更高，更优选100或更高，最优选120或更高，当该润滑油用于内燃机时。提高基础油的粘度指数能够获得在低温粘度特性和燃料经济性性能上优异的内燃机润滑油。

脂肪酸酯摩擦改进剂和脂族胺摩擦改进剂的例子是脂肪酸酯和脂族胺，各具有C₆-C₃₀直链或支链烃链或基团，优选C₈-C₂₄直链或支链烃链，更优选C₁₀-C₂₀直链或支链烃链。当烃链的碳数不在6到30范围内时，则有一种可能性即润滑油无法产生预期的足够的摩擦减低效果。可以理解的是，可以使用脂肪酸酯和脂族胺的合适混合物。

C₆-C₃₀直链或支链烃链的具体例子包括：烷基类，如己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基，二十烷基，二十一烷基，二十二烷基，二十三烷基，二十四烷基，二十五烷基，二十六烷基，二十七烷基，二十八烷基，二十九烷基和三十烷基；和链烯基团类，如己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十一碳烯基，十二碳烯基，十三碳烯基，十四碳烯基，十五碳烯基，十六碳烯基，十七碳烯基，十八碳烯基，十九碳烯基，二十碳烯基，二十一碳烯基，二十二碳烯基，二十三碳烯基，二十四碳烯基，二十五碳烯基，二十六碳烯基，二十七碳烯基，二十八碳烯基，二十九碳烯基和三十碳烯基。以上烷基和链烯基团包括全部可能的异构体。另外，链烯基团的位置是自由的。

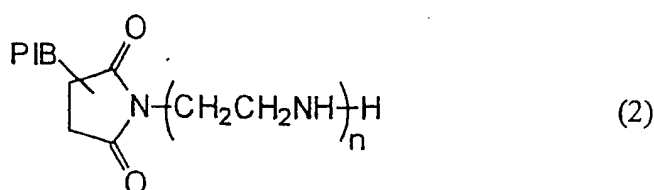
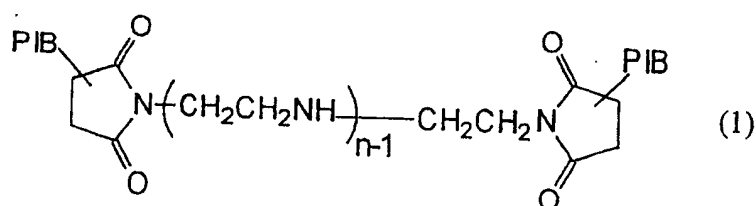
该脂肪酸酯能够例举具有以上C₆-C₃₀烃基团或链的脂肪酸和多羟基脂族醇的酯类。此类脂肪酸酯的具体例子包括甘油单油酸酯，甘油二油酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯和去水山梨糖醇二油酸酯。

该脂族胺能够例举脂肪单胺和它的烯化氧加合物，脂族多胺，咪唑啉化合物，和它的衍生物。此类脂族胺的具体例子包括：脂族胺化合物，如月桂基胺，月桂基二乙基胺，月桂基二乙醇胺，十二烷基二丙醇胺，棕榈基胺，硬脂基胺，硬脂基四亚乙基五胺，油基胺，油基丙二胺，油基二乙醇胺和N-羟乙基油基咪唑啉；以上脂族胺(C₆-C₂₈烷基或链烯基胺)与烯化氧的加合物，如N,N-二聚氧亚烷基-N-烷基胺；和由以上脂族胺与C₂-C₃₀一元羧酸(如脂肪酸)或C₂-C₃₀多羧酸(如草酸，邻苯二甲酸，偏苯三酸和苯均四酸)反应所制备的酸改性化合物，以便中和剩余氨基和/或亚氨基的全部或一部分或使它们酰胺化。根据本发明，N,N-二聚氧亚乙基-N-油基胺是优选使用的。

该脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂在润滑油中添加的量没有特别地限制，优选是0.05到3.0%，更优选0.1到2.0%，和最优选0.5到1.4%，基于润滑油的总质量。当脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的量低于0.05%时，则有一种可能性即润滑油无法产

生预期的足够的摩擦减低效果。当脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的量超过3.0%时,该润滑油产生良好的摩擦减低效果但是会损害贮存稳定性和相容性而引起沉淀。

此外,该润滑油优选包括作为无灰分散剂的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物。根据本发明可使用的聚丁烯基琥珀酰亚胺的具体例子包括由下面通式(1)和(2)表示的化合物。



在通式(1)和(2)的每一个中, n 表示1到5, 优选2到4的整数, 从而获得良好的清净效果。此外, PIB表示从聚丁烯衍生的聚丁烯基基团。通过在氟化硼催化剂或氯化铝催化剂存在下聚合高纯度异丁烯或1-丁烯和异丁烯的混合物, 使得该聚丁烯达到900到3,500, 优选1,000到2,000的数均分子量, 来制备聚丁烯。当聚丁烯的数均分子量低于900时, 则有可能性无法获得足够的清净效果。当聚丁烯的数均分子量超过3,500时, 该聚丁烯会在低温流动性上受损。在聚丁烯基琥珀酰亚胺的生产中, 该聚丁烯可以在利用任何合适的处理(如吸附过程或洗涤过程)除去痕量的来自于上述聚丁烯生产催化剂的氟和氯残留物被提纯之后供使用。氟和氯残留物的量优选被控制到50ppm或50 ppm以下, 更优选10 ppm或10 ppm以下, 最优选1 ppm或1 ppm以下。

聚丁烯基琥珀酰亚胺的生产方法没有特别地限制。例如, 该聚丁

烯基琥珀酰亚胺能够通过让上述聚丁烯的氯化物，或已从中除去了氯和氯残留物的聚丁烯，与马来酸酐在100 - 200℃下反应来形成聚丁烯基琥珀酸酯，然后，让如此形成的聚丁烯基琥珀酸酯与多胺(如二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺或五亚乙基六胺)反应，来制得。

该聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物能够例举由通式(1)和(2)的聚丁烯基琥珀酰亚胺与硼化合物或含氧的有机化合物反应所获得的硼-和酸-改性化合物，以便中和该剩余氨基和/或酰亚胺基团的全部或一部分或使它们酰胺化。在这些之中，含硼的聚丁烯基琥珀酰亚胺，尤其含硼的双(聚丁烯基)琥珀酰亚胺，是优选使用的。

以上硼化合物能够是硼酸，硼酸盐或硼酸酯。硼酸的具体例子包括原硼酸，偏硼酸和仲硼酸。硼酸盐的具体例子包括：

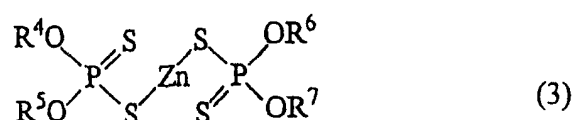
铵盐，其中包括硼酸铵，如偏硼酸铵，四硼酸铵，五硼酸铵和八硼酸铵。硼酸酯的具体例子包括：硼酸和烷基醇(优选C₁-C₆烷基醇)的酯，如硼酸单甲基酯，硼酸二甲基酯，硼酸三甲酯，硼酸单乙基酯，硼酸二乙基酯，硼酸三乙酯，硼酸单丙基酯，硼酸二丙基酯，硼酸三丙基酯，硼酸单丁基酯，硼酸二丁基酯和硼酸三丁酯。这里，在含硼的聚丁烯基琥珀酰亚胺中氮与硼(B/N)按质量计的含量比通常是0.1到3，优选0.2到1。

以上含氧的有机化合物能够例举：C₁-C₃₀一元羧酸，如甲酸，乙酸，乙醇酸，丙酸，乳酸，丁酸，戊酸，己酸，庚酸，辛酸，壬酸，癸酸，十一烷酸，月桂酸，十三烷酸，肉豆蔻酸，十五烷酸，棕榈酸，十七烷酸，硬脂酸，油酸，十九烷酸和花生酸；C₂-C₃₀多羧酸，如草酸，邻苯二甲酸，偏苯三酸和苯均四酸，和它们的酸酐和酯；C₂-C₆烯化氧；和羟基(聚)氧亚烷基碳酸酯。

聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物在润滑油中添加的量没有特别地限制，优选是0.1 - 15%，更优选1.0 - 12%，基于润滑油的总质量。当聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物的量低于0.1%时，则有可能无法获得足够的清净效果。当聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物的量超过15%时，则变得不经济的。另外，如此大量的聚丁烯基琥珀

酰亚胺和/或它的衍生物倾向于引起破乳能力的下降。

此外，该润滑油优选包括作为抗氧化剂和耐磨剂的由下面通式(3)表示的二硫代磷酸锌。



在通式(3)中， R^4 ， R^5 ， R^6 和 R^7 各自表示 C_1 - C_{24} 烃基团。该 C_1 - C_{24} 烃基团优选是 C_1 - C_{24} 直链或支链烷基， C_3 - C_{24} 直链或支链链烯基， C_5 - C_{13} 环烷基或直链或支链烷基环烷基， C_6 - C_{18} 芳基或直链或支链烷基芳基，或 C_7 - C_{19} 芳基烷基。以上烷基或链烯基团能够是伯，仲或叔属的。 R^4 ， R^5 ， R^6 和 R^7 的具体例子包括：烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基，二十烷基，二十一烷基，二十二烷基，二十三烷基和二十四烷基；链烯基，如丙烯基，异丙烯基，丁烯基，丁间二烯基，戊烯基，己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十一碳烯基，十二碳烯基，十三碳烯基，十四碳烯基，十五碳烯基，十六碳烯基，十七碳烯基，十八碳烯基(油基)，十九碳烯基，二十碳烯基，二十一碳烯基，二十二碳烯基，二十三碳烯基和二十四碳烯基；环烷基基团，如环戊基，环己基和环庚基；烷基环烷基团，如甲基环戊基，二甲基环戊基，乙基环戊基，丙基环戊基，乙基甲基环戊基，三甲基环戊基，二乙基环戊基，乙基二甲基环戊基，丙基甲基环戊基，丙基乙基环戊基，二-丙基环戊基，丙基乙基甲基环戊基，甲基环己基，二甲基环己基，乙基环己基，丙基环己基，乙基甲基环己基，三甲基环己基，二乙基环己基，乙基二甲基环己基，丙基甲基环己基，丙基乙基环己基，二-丙基环己基，丙基乙基甲基环己基，甲基环庚基，二甲基环庚基，

乙基环庚基, 丙基环庚基, 乙基甲基环庚基, 三甲基环庚基, 二乙基环庚基, 乙基二甲基环庚基, 丙基甲基环庚基, 丙基乙基环庚基, 二丙基环庚基和丙基乙基甲基环庚基; 芳基基团, 如苯基和萘基; 烷基芳基基团, 如甲苯基, 二甲苯基, 乙基苯基, 丙基苯基, 乙基甲基苯基, 三甲基苯基, 丁基苯基, 丙基甲基苯基, 二乙基苯基, 乙基二甲基苯基, 四甲基苯基, 戊基苯基, 己基苯基, 庚基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, 癸基苯基, 十一烷基苯基和十二烷基苯基; 和芳基烷基基团, 如苄基, 甲基苄基, 二甲基苄基, 苄乙基, 甲基苄乙基和二甲基苄乙基。以上烃基团包括全部可能的异构体。

适合于 R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 的上述烃基团包括全部值得考虑的直链或支链结构。链烯基的双键的位置, 烷基连接到环烷基上的键接位置和烷基连接到芳基上的键接位置是自由的。在以上烃基团之中, 尤其优选的此类基团是具有1到18的碳数的直链或支链烷基, 具有6到18的碳数的芳基, 和直链或支化烷基芳基。

根据本发明可用的二硫代磷酸盐的具体例子包括二异丙基二硫代磷酸锌, 二异丁基二硫代磷酸锌, 二仲丁基二硫代磷酸锌, 二仲戊基二硫代磷酸锌, 二正庚基二硫代磷酸锌, 二仲己基二硫代磷酸锌, 二辛基二硫代磷酸锌, 二-2-乙基己基二硫代磷酸锌, 二正癸基二硫代磷酸锌, 二正十二烷基二硫代磷酸锌, 二异十三烷基二硫代磷酸锌和它们的混合物。

添加在润滑油中的二硫代磷酸盐的量没有特别地限制。二硫代磷酸锌的含量优选是按照磷元素计算的0.1%或0.1%以下, 更优选0.06%或0.06%以下, 最优选是最低有效量, 基于润滑油的总质量, 以获得较高的摩擦减低效果。当二硫代磷酸锌的量超过0.1%时, 有可能抑制无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和/或无灰分的脂族胺摩擦改进剂的作用, 特别在DLC薄膜和由铁基材料形成的相对的元件之间的滑动表面(平面)处。

二硫代磷酸锌能够通过任何已知的方法制备。例如, 通过让具有以上 R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 烃基团的醇类或酚类与五硫化磷反应形成二硫代

磷酸，然后用氧化锌中和如此形成的二硫代磷酸，可以制备二硫代磷酸锌。这里，二硫代磷酸锌的分子结构将根据用作二硫代磷酸锌生产的原料的醇类或酚类来变化。可以理解，由通式(3)表示的至少两种类型的二硫代磷酸锌可以按照合适的比例混合后再使用。

正如以上所讨论，根据本发明，对于在提供了DLC涂层的构件和由铁基材料形成的构件之间使用的情况，该润滑油能够提供极其优异的低摩擦特性。为了提高特别为内燃机的润滑油(组合物)所需的性能，当用于内燃机时该润滑油含有其它添加剂，如金属清净剂，抗氧化剂，粘度指数改进剂，除以上脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂，除以上聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分分散剂；耐磨剂或极压添加剂，防锈剂，非离子表面活性剂，破乳剂，金属钝化剂和/或消泡剂。这些添加剂可以单独使用或它们的两种或多种的混合物形式使用，以满足所要求的润滑油性能。

该金属清净剂能够是通常用于润滑油的任何金属清净剂化合物。根据本发明可用的金属清净剂的具体例子包括碱金属或碱土金属的磺酸盐，酚盐和水杨酸盐；和它们中的两种或多种的混合物。碱金属的例子包括钠(Na)和钾(K)，和碱土金属的例子包括钙(Ca)和镁(Mg)。根据本发明，钠和钙磺酸盐，钠和钙酚盐，以及钠和钙水杨酸盐是适宜使用的。金属清净剂的总碱值和用量能够根据所需要的润滑油性能来选择。根据ISO 3771“碱值的测定-高氯酸电位滴定法(Determination of base number - Perchloric acid potentiometric titration method)”，由高氯酸方法所测量的金属清净剂的总碱值通常是0 - 500mg KOH/g，优选150 - 400mg KOH/g。金属清净剂的量通常是0.1-10%，基于润滑油的总质量。

该抗氧化剂能够通常用于润滑油的任何抗氧化剂化合物。根据本发明可用的抗氧化剂的具体例子包括：酚类抗氧化剂，如4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)和3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯；氨基抗氧化剂，如苯基- α -萘胺，烷基苯基- α -萘胺和烷基二苯基胺；和它们中的两种或多种的混合物。抗氧化剂的量通常是0.01 - 5%，基于润

滑油的总质量。

该粘度指数改进剂能够例举：非分散型粘度指数改进剂，如选自各种甲基丙烯酸类中的一种或两种单体的共聚物，和该共聚物的氢化物；和分散型粘度指数改进剂，如甲基丙烯酸酯的共聚物(包括氮化合物)。作为粘度指数改进剂，还可以使用乙烯和 α -烯烃(如丙烯，1-丁烯和1-戊烯)的共聚物和它的氢化物；聚异丁烯和它的氢化物；苯乙烯和二烯烃的氢化共聚物，苯乙烯和马来酸酐的共聚物和聚烷基苯乙烯。粘度指数改进剂的分子量需要考虑剪切稳定性来选择。例如，粘度指数改进剂的数均分子量，对于非分散型聚甲基丙烯酸酯而言，理想地是在5,000到1,000,000范围内，更理想地在100,000到800,000范围内；对于聚异丁烯和它的氢化物而言，理想地是在800到5,000范围内；和对于乙烯/ α -烯烃共聚物和它的氢化物而言，在800到300,000范围内，更理想地在10,000到200,000范围内。以上粘度指数改进化合物能够单独使用或以它们的两种或多种的混合物形式使用。粘度指数改进剂的量优选是0.1 - 40.0%，基于润滑油的总质量。

除以上脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂能够例举无灰分的摩擦改进剂，如硼酸酯，高级醇和脂族醚，和金属摩擦改进剂，如二硫代磷酸钼，二硫代氨基甲酸钼和二硫化钼。

除以上聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分散剂能够例举：聚丁烯基苄基胺和聚丁烯基胺，各自具有900到3,500的数均分子量的聚丁烯基团，具有低于900的数均分子量的聚丁烯基团的聚丁烯基琥珀酰亚胺，和它们的衍生物。

减摩剂或极压添加剂能够例举：二硫化物，硫化的脂肪和油，烯烃硫化物，具有一个到三个 C_2 - C_{20} 烃基团的磷酸酯，硫代磷酸酯，亚磷酸酯，硫代亚磷酸酯和这些酯的胺盐。

防锈剂能够例举：烷基苯磺酸盐类，二壬基萘磺酸盐类，链烯基琥珀酸的酯类和多元醇的酯类。

该非离子表面活性剂和破乳剂能够例举：非离子聚(亚烷基)二醇表面活性剂，如聚氧化乙烯烷基醚，聚氧化乙烯烷基苯基醚和聚氧化

乙烯烷基萘基醚。

该金属钝化剂能够例举咪唑啉化合物，嘧啶衍生物，噻唑和苯并三唑。

该消泡剂能够例举硅酮类，氟硅酮类和氟烷基醚类。

除脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂，除聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分分散剂；耐磨剂或极压添加剂，防锈剂和破乳剂中的每一种通常是以基于润滑油总质量的0.01 - 5%的量包含，而金属钝化剂是以基于润滑油总质量的0.0005 - 1%的量包含。

实验1

通过与对比实施例进行对比，参阅下列实施例可以更容易地理解本发明；然而，这些实施例是为了说明本发明的目的，不应认为限制本发明的范围。

[凸轮和凸轮随动件的制造]

由冷铸铁制造的凸轮或凸轮片段 (piece) 的材料是从用于四缸发动机的所制造的凸轮轴上切割下来的，由此提供凸轮片段材料。该凸轮片段材料经过打磨而具有一定的凸轮形状。其后，对于凸轮片段需要具有不大于 0.1μ 的表面粗糙度(Ra)的情况，打磨过的凸轮片段用研磨带(lapping tape)研磨 (lapped)，因此获得作为样品的凸轮或凸轮片段。

构成滚针式摇臂的固定销，滚针和外滚轮中的每一种(以下称作“构成件”)是如下制造的：材料SUJ2被加工或形成为与最终产品类似的形状，然后进行热处理硬化。如此硬化的材料SUJ2进行圆筒研磨(barrel lapping)而具有不大于 0.1μ m的表面粗糙度(Ra)。对于构成件的表面涂有(表面)涂层的情况，经研磨的材料SUJ2通过PVD工艺或CVD工艺涂有各种涂料(在表2A中所示)中的每一种，而形成具有一定厚度的涂层。

如此生产的构成件经过组装而形成两种类型的滚针式摇臂。一种类型是，通过在不使用滚针(26)的情况下将外滚轮(24)以可滑动的方式

装配在固定销上，利用**斂缝(caulking)**方法将固定销(22)固定在摇臂主体(16)上。另一种类型是，外滚轮(24)通过滚针(26)被安装在固定销外围，利用**斂缝**方法将固定销(22)固定在摇臂主体(16)上。因此，生产出作为样品的滚针式摇臂。

[润滑油的制备]

矿物油或合成油用作基础油。各种的添加剂如各种摩擦改进剂和其它添加剂被掺混到该基础油中，因此制备8种类型的润滑油剂，在表1中标识为“润滑油(组合物)No 1到8”。在表1中，矿物油和该合成油是以相对于基础油的总量的质量%给出，而添加剂是以相对于润滑油(组合物)的总量的质量%给出。

[摩擦评价试验]

通过使用模拟发动机凸轮随动件的凸轮随动件单个构件试验装置在各滚针式摇臂上进行摩擦评价试验，其中各滚针式摇臂与被驱动的凸轮片段保持滑动接触。该凸轮片段和该滚针式摇臂包括固定销，并且该外滚轮(和该滚针)已经通过在表2A和2B中所示的各种材料来制造。在表2A中，涂料的氢含量是以“原子%”表示。在表2B中，“摩擦转矩的降低率(%)”是相对于对比实施例1-1或1-2(表示为“标准”)而言的摩擦转矩的降低比率。摩擦评价试验是在下列条件下进行的：

- (a) 发动机油(润滑油)提供方式：滴油；
- (b) 供给油的温度：80℃；
- (c) 施加于滚针式摇臂上的最大Hertz接触压力：700 MPa；
- (d) 凸轮片段的转速：600 r.p.m.；和
- (e) 试验时间：60 min.

[试验结果]

从表2A和2B可以清楚地看出，在根据该实施方案的实施例1-1到1-8的滚针式摇臂和润滑油剂(油组合物)的全部结合中都显示出了优异的低摩擦转矩特性。已经证实，相对于对比实施例1-1的滚针式摇臂和标准润滑油(组合物)的结合而言，这些结合能够提供10 - 30%的摩擦减少效果。另外也证实，在这些实施例的滚针式摇臂的表面状况没有

遇到问题，而且这些实施例的滚针式摇臂在耐磨性上是高度优异的。实施例1-1，1-3和1-5的试验结果显示，当二硫代磷酸锌的含量是较低时，摩擦减少效果变高。实施例1-7和1-8的试验结果显示，通过在外滚轮上提供a-C(无定形碳)的涂层，能够改进所述的摩擦减少效果。

此外，与涉及到一般用于以汽油为燃料的发动机中的滚针式摇臂和标准发动机油(润滑油)的结合的对比实施例1-2比较，在固定销和外滚轮之间存在滚针的实施例1-9到1-12中，能够发现明显的摩擦减少效果。另外在实施例1-9到1-12中，已经证实，通过在滚针的表面上提供a-C的DLC涂层，能够获得进一步的摩擦减少效果。在偏出了合适条件的实施例1-13到1-17中，在摩擦评价试验的条件下发生涂层的剥离和磨损。

从以上可知，根据这一实施方案，滚针式摇臂是由提供了 DLC 材料，优选具有低的氢含量的无定形碳(a-C:H)，更优选不含氢的无定形碳(a-C)的涂层的固定销构成，如果需要的话，外滚轮提供了类似 DLC 材料的涂层，和如果需要的话，该滚针组装在滚针式摇臂上。该滚针式摇臂是在含有所规定的无灰分的摩擦改进剂的润滑油(组合物)存在下与凸轮(凸起片)保持滑动接触。因此，这一实施方案提供了联合使用的该凸轮和凸轮随动件和该润滑油(组合物)的结合，显示出高度优异的低摩擦特性和在摩擦损失上有较大的减少，同时对于改进发动机的燃料经济性是高度有效的。

表1

润滑油(组合物) No.		1	2	3	4	5	6	7	8
基础油	矿物油 ¹⁾	100	100	-	100	100	100	100	100
	合成油 ²⁾	-	-	100	-	-	-	-	-
组成 (质量%)	酯摩擦改进剂 ³⁾	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	0.2	-
	胺摩擦改进剂 ⁴⁾	-	-	-	1.0	-	0.5	-	-
	无灰分散剂 ⁵⁾	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	二硫代磷酸锌(按磷元素计) ⁶⁾	0.00	0.047	0.047	0.047	0.094	0.094	0.047	0.094
	金属清净剂(按金属元素计) ⁷⁾	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	其它添加剂 ⁸⁾	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	其它添加剂 ⁹⁾	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
性能	在100℃下的运动粘度, mm ² /s	10.3	10.2	10.0	10.2	10.3	10.3	10.3	10.3
	根据高氯酸方法的总碱值, mg KOH/g	6.2	6.2	6.2	6.2	6.5	6.5	6.5	6.5
	根据盐酸方法的总碱值, mg KOH/g	4.5	4.5	4.5	4.5	5.2	5.2	5.2	5.2

[注]

- 1) 加氢裂化矿物油(在100℃下运动粘度: 5.0mm²/s, 粘度指数: 120, 芳族烃含量: 5.5质量%)
- 2) 1-癸烯低聚物氯化物(在100℃下运动粘度: 3.9mm²/s, 粘度指数: 124, 芳族烃含量: 0.0质量%)
- 3) 甘油单油酸酯
- 4) N,N-二聚氧乙烯-N-油基胺
- 5) 聚丁烯基琥珀酰亚胺(氮含量: 1.2质量%)
- 6) 二烷基二硫代磷酸锌(锌含量: 9.3质量%, 磷含量: 8.5质量%, 烷基基团: 仲丁基或己基)
- 7) 磺酸钙(总碱值: 300mg KOH/g, 钙含量: 12.0质量%)
- 8) 钙酚盐(总碱值: 255mg KOH/g, 钙含量: 9.2质量%)
- 9) 包括粘度指数改进剂, 抗氧化剂, 防锈剂, 破乳剂, 非离子表面活性剂, 金属钝化剂和消泡剂

表2A

项目		固定销				外滚轮				滚针				
		表面粗糙度Ra (μm)	涂料	厚度 (μm)	表面硬度(Hv)	涂料	厚度 (μm)	表面硬度(Hv)	内表面粗糙度 (μm)	存在或不存在	表面粗糙度Ra (μm)	涂料	厚度 (μm)	表面硬度(Hv)
实施例	1-1	0.03	a-C	1.1	1850	无	-	750	0.08	无	-	-	-	
	1-2	0.10	a-C	2.0	1000	无	-	750	0.07	无	-	-	-	
	1-3	0.03	a-C	1.4	1750	无	-	750	0.09	无	-	-	-	
	1-4	0.02	a-C	0.9	2500	无	-	750	0.09	无	-	-	-	
	1-5	0.02	a-C	0.3	3500	无	-	750	0.10	无	-	-	-	
	1-6	0.03	a-C:H(1%H)	1.5	1600	无	-	750	0.08	无	-	-	-	
	1-7	0.02	a-C	0.9	2500	a-C	0.9	2500	0.09	无	-	-	-	
	1-8	0.02	a-C	0.9	2500	a-C	1.5	1600	0.09	无	-	-	-	
	1-9	0.02	a-C	0.8	2650	无	-	750	0.08	存在	0.02	a-C	0.8	2600
	1-10	0.02	a-C	0.8	2650	a-C	0.9	2450	0.08	存在	0.03	a-C	0.3	3450
	1-11	0.03	a-C	1.4	1750	a-C	0.9	2450	0.08	存在	0.02	a-C	0.8	2600
	1-12	0.03	a-C	1.4	1750	a-C	0.9	2450	0.08	存在	0.03	a-C	1.5	1500
	1-13	0.03	a-C:H(20%H)	1.5	1400	无	-	750	0.08	无	-	-	-	-
	1-14	0.03	a-C	2.1	3550	无	-	750	0.08	无	-	-	-	-
	1-15	0.03	a-C:H(1%H)	0.2	1550	无	-	750	0.11	无	-	-	-	-
	1-16	0.03	a-C	0.8	2650	a-C:H(20%H)	0.2	1500	0.08	无	-	-	-	-
	1-17	0.11	a-C	0.3	3500	无	-	750	0.08	无	-	-	-	-
对比例	1-1	0.03	无	-	750	无	-	750	0.08	无	-	-	-	-
	1-2	0.03	无	-	750	无	-	750	0.08	存在	0.02	无	-	750

固定销、滚针、外滚轮的材料: SUJ2 热处理(硬度 Hv: 750)

表2B

项目		凸轮表面 粗糙度 Ra(μm)	润滑油 (组合 物) No.	摩擦评价试验的结果	
				摩擦转矩的降低率 (%)	磨损状况
实施例	1-1	0.1	1	30(相对于对比例1)	良好
	1-2	0.1	2	20(相对于对比例1)	良好
	1-3	0.1	3	25(相对于对比例1)	良好
	1-4	0.1	4	15(相对于对比例1)	良好
	1-5	0.1	5	15(相对于对比例1)	良好
	1-6	0.1	6	15(相对于对比例1)	良好
	1-7	0.1	7	40(相对于对比例1)	良好
	1-8	0.1	1	35(相对于对比例1)	良好
	1-9	0.1	3	15(相对于对比例1)	良好
	1-10	0.1	4	25(相对于对比例1)	良好
	1-11	0.1	5	20(相对于对比例1)	良好
	1-12	0.1	5	20(相对于对比例1)	良好
	1-13	0.1	6	5 (相对于对比例1)	固定销: 涂层磨损
	1-14	0.1	2	5 (相对于对比例1)	固定销: 涂层剥离
	1-15	0.1	2	5 (相对于对比例1)	固定销: 涂层剥离
	1-16	0.3	3	5 (相对于对比例1)	固定销: 涂层磨损
	1-17	0.1	4	5 (相对于对比例1)	固定销: 涂层细磨损
对比例	1-1	0.1	8	标准	良好
	1-2	0.1	8	标准	良好

凸轮的材料: 低合金冷铸铁(硬度 Hv: 540)

第二个实施方案

根据本发明的滚动元件(滚动轴承)的第二个实施方案将参考图3和4来讨论。

如图3中所示,球轴承30包括内滚道圈和外滚道圈或环31、32,在它们之间球13以可旋转方式用保持架34来配置。外滚道圈31是在它的内圆周表面上形成了沿着圆周方向延伸的滚珠圈或凹槽(未标识)。内环滚道圈32是在它的外圆周表面上形成了沿着圆周方向延伸的滚珠圈或凹槽(未标识)。各球13是以可滑动方式固定在外滚道圈和内环滚道圈31、32的滚珠圈中。外滚道圈31、内环滚道圈32和球33中的每一种可以称作球轴承30的“构成件”。

另外,如图4中所示,滚柱轴承40包括内滚道圈和外滚道圈或环41、42,在它们之间滚轮43是以可旋转方式用保持架44配置。内环滚道圈42是在它的外圆周表面上形成了沿着圆周方向延伸的滚柱轴承圈或凹槽(未标识)。各滚轮43是以可滑动方式固定在内环滚道圈42的滚柱轴承圈中。外滚道圈41、内环滚道圈42和滚轮43中的每一种可以称作滚柱轴承40的“构成件”。

以上滚珠和滚柱轴承的构成件是由铁基材料(合金)如根据JIS的SUJ2所形成。在球轴承30中,外滚道圈31、内环滚道圈32和球34当中的至少一种的滑动表面用DLC材料涂敷而形成DLC涂层。类似地,在滚柱轴承40中,外滚道圈41、内环滚道圈42和滚轮44当中的至少一种的滑动表面用DLC材料涂敷而形成DLC涂层。由于有该DLC涂层,滚珠和滚柱轴承的构成件能够以低摩擦性发生滑动运动。优选地,滚珠和滚柱轴承的构成件是在含有无灰分的脂肪酸酯(脂肪酸的酯)摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂的润滑油(组合物)的存在下,或在其主要组分是含有羟基的化合物的润滑剂存在下,彼此(相对构件)保持滑动接触,因此构成件能够以极低的摩擦作它们的滑动。另外,优选的是,滚珠和滚柱轴承的保持架34、44的滑动表面用DLC材料涂敷而形成DLC涂层。此外,尽管仅仅径向轴承的滚珠和滚柱轴承已经显示和描述,但是应该理解,第二个实施方案的原理适用于各种其它的

径向轴承和各种的推力轴承。

这里，DLC(类金刚石碳)材料主要由碳(元素)构成并且是无定形的，在碳之间的键接方式上采取金刚石结构(SP^3 键)或石墨结构(SP^2 键)。更具体地说，硬碳(DLC)薄膜是由不含氢的无定形碳(a-C)(它由碳组成)，含氢的无定形碳(a-C:H)，或含有作为其一部分的钛(Ti)或钼(Mo)的金属元素的金属碳化物或金属碳(MeC)形成的。为了使摩擦的明显减少，DLC材料在氢含量上优选是尽可能低的和因此具有不超过1原子%的氢含量，并且优选由不含氢的无定形碳(a-C)形成。

涂有DLC材料的各构成件的基础材料的表面优选具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra)。另外，用作相对的构件和由铁基材料(合金)形成的与所涂敷的DLC材料保持滑动接触的构件的表面粗糙度(Ra)优选是不大于 $0.1\mu\text{m}$ 。从获得滑动的稳定性考虑，这些是合适的。如果表面粗糙度超过 $0.1\mu\text{m}$ ，则构件会发生局部的磨损，并大大地增加摩擦系数。该表面粗糙度(Ra)在JIS(日本工业标准)B 0601(:2001)中被解释为 R_{a75} 。

在各构成件上形成的DLC材料(DLC涂料)的涂层优选具有在施加10 g负荷下所测量的在1000 - 3500范围内的表面硬度或维氏微硬度计(micro Vickers)硬度(Hv)和在 $0.3 - 2.0\mu\text{m}$ 范围内的厚度。另外，由铁基材料形成的相对构件的滑动表面(与DLC涂层保持滑动接触)优选具有在施加10 g负荷所测量的不小于700的表面粗糙度或维氏微硬度计硬度(Hv)。如果DLC涂层的表面硬度和厚度偏出以上范围，则对于表面硬度(Hv)小于1000和厚度小于 $0.3\mu\text{m}$ 的情况将发生DLC涂层的磨损，而对于表面硬度(Hv)超过3500和厚度超过 $2.0\mu\text{m}$ 的情况倾向于发生DLC涂层的剥离。另外，如果作为相对构件的铁基材料构件的表面硬度(Hv)小于700，则在高的Hertz接触压力下倾向于发生DLC涂层的翘曲(buckling)。

正如以上所讨论，滚珠和滚柱轴承的构成件是在含有无灰分的脂肪酸酯(脂肪酸的酯)摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂的润滑油(组合物)的存在下，或在其主要组分是含有羟基的化合物的润滑剂

存在下,彼此(相对构件)保持滑动接触。润滑油(组合物)与第一个实施方案中的相同。其主要组分是含有羟基的化合物的的润滑剂的优选的例子是醇类,特别地甘油和乙二醇。

实验2

通过与对比实施例进行对比,参阅下列实施例可以更容易地理解本发明;然而,这些实施例是为了说明本发明的目的,不应认为限制本发明的范围。

[滚动轴承的制造]

作为球轴承或滚柱轴承的构成件的外滚道圈、内环滚道圈和球或滚轮当中的每一种是由材料SUJ2形成的并如下制造:将材料SUJ2成形为与各构成件的最终产品类似的形状。如此形成的材料SUJ2经过热处理而硬化,随后进行圆筒研磨而具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra)。对于构成件涂有(表面)涂层的情况,经研磨的材料SUJ2通过PVD工艺或CVD工艺用在表4中所示的各种涂料中的每一种涂敷,而形成具有一定厚度的(表面)涂层。在表4中,涂料的氢含量是以“原子%”表示。

如此生产的构成件经组装而形成在图3中所示的球轴承或在图4中所示的滚柱轴承,对应于实施例和对比实施例。实施例2-1到2-8B和对比实施例2-1和2-3涉及球轴承,而实施例2-9到2-12B和对比实施例2-2和2-4涉及滚柱轴承。

[润滑油和润滑剂的制备]

矿物油或PAO(聚 α -烯烃)用作基础油。各种的添加剂如各种摩擦改进剂和其它添加剂被掺混到该基础油中,因此制备8种类型的润滑油剂,在表3中标识为“润滑油(组合物)A到H”。在表3中,矿物油和该合成油是以相对于基础油的总量的质量%给出,而添加剂是以相对于润滑油(组合物)的总量的质量%给出。另外,甘油和乙二醇用作润滑剂(醇)。

[摩擦评价试验]

通过使用能够测量滚动轴承的摩擦转矩的滚动轴承单个构件试验装置,对各滚动轴承(球或滚柱轴承)进行摩擦评价试验,其中内环

滚道圈被驱动旋转。在下列条件下在发动机油或润滑剂存在下进行摩擦评价试验：

- (a) 发动机油(润滑油)或润滑剂供给方式：该滚动轴承被浸在含有油或润滑剂的油浴中；
- (b) 油或润滑剂的温度：80℃；
- (c) 施加于滚动轴承上的最大Hertz接触压力：1 GPa；
- (d) 内环滚道圈的转速：500 r.p.m.；和
- (e) 测试时间：60分钟。

摩擦评价试验的结果是以“摩擦转矩的降低率(%)”和“磨损状况”给出在表4中。在实施例2-1到2-8B中的“摩擦转矩的降低率(%)”是摩擦转矩相对于涉及球轴承的对比实施例2-1(表示为“标准”)的摩擦转矩的降低比率。在实2-9到2-12B中的“摩擦转矩的降低率(%)”是摩擦转矩相对于涉及滚柱轴承的对比实施例2-2(表示为“标准”)的摩擦转矩的降低比率。

[试验结果]

从表4可以清楚地看出，在与作为这一实施方案的滚动轴承的球轴承和润滑油(油组合物)的结合有关的实施例2-1到2-8中显示出了优异的低摩擦转矩特性。已经证实，相对于一般的球轴承和标准发动机油(润滑油)的结合而言，这些结合能够提供15 - 40%或更多的摩擦减少效果。另外也证实，在这些实施例的球轴承的表面状况没有遇到问题，而且这些实施例的球轴承在耐磨性上是高度优异的。实施例2-1，2-3和2-5的试验结果显示，当二硫代磷酸锌的含量降低时，摩擦减少效果变高。实施例2-7和2-8的试验结果显示，通过在外滚道圈和内环滚道圈上提供a-C(无定形碳)的涂层，能够改进所述的摩擦减少效果。

此外，在其中作为这一实施方案的滚动轴承的滚柱轴承与润滑油(组合物)相结合的实施例2-9到2-12中，能够发现明显的摩擦减少效果，与涉及到一般的滚柱轴承和标准发动机油(润滑油)的结合的对比实施例2-2比较。另外得到证实，通过在外滚道圈和内环滚道圈的表面上提供a-C的DLC涂层，能够获得进一步的摩擦减少效果。

此外发现, 在使用甘油和乙二醇作为润滑剂的涉及球轴承的实施例2-8A和2-8B中和在使用甘油和乙二醇作为润滑剂的涉及滚柱轴承的实施例2-12A和2-12B中能够获得更进一步的摩擦减少效果。

在其中涂有含有20原子%的氢的DLC材料(a-C)的球轴承与润滑油(组合物)F相结合的对比实施例2-3中, 已经证实与其中DLC材料含有仅仅1原子%的氢的实施例2-6比较摩擦降低效果明显变差。另外, 在其中涂有含有10原子%的氢的DLC材料(a-C)的滚动轴承与润滑油(组合物)B相结合的对比实施例2-4中, 已经发现与其中滚轮涂有不包含氢的DLC材料的实施例2-9比较摩擦降低效果明显变差。

可以发现, 如果DLC涂层的厚度下降到低于合适范围的 $0.2\mu\text{m}$ 则DLC涂料(a-C)的涂膜倾向于磨损, 涂料的涂膜倾向于磨损, 而如果厚度超过 $2\mu\text{m}$, 则产生高的内应力而使涂膜倾向于剥离。此外还揭示, 在滑动表面上形成了由于细磨损所引起的滑动划痕, 同时, 如果滑动或滚动表面的表面粗糙度(Ra)达到 $0.1\mu\text{m}$ 或更高的值, 则摩擦降低效果急剧地降低。

从以上可以认识到, 根据这一实施方案, 对于球轴承而言的外滚道圈、内环滚道圈和球当中的至少一种的滑动表面或对于滚柱轴承而言的外滚道圈、内环滚道圈和滚轮当中的至少一种的滑动表面是用DLC材料, 优选氢含量较低的DLC材料(a-C:H), 更优选不含氢的DLC材料(a-C)来涂敷。因此, 这一实施方案的滚珠和滚柱轴承显示出了优异的低摩擦特性, 实现了摩擦损失的突减。另外, 当在含有规定的无灰分的摩擦改进剂的润滑油(组合物)存在下或在其主要组分是含有羟基的化合物的润滑剂存在下该滚珠和滚柱轴承的各构成件作滑动运动时, 能够显示出高度优异的低摩擦特性, 同时实现了摩擦损失的突减。这能够提供滚动轴承, 它对于改进在内燃机中的燃料经济性和在汽车的动力传动机构中的传动效率是非常有效的, 和用于发动机中的润滑油(组合物)。

表3

润滑油(组合物)的类型		A	B	C	D	E	F	G	H
氢解基础油 ¹⁾		100	100	-	100	100	100	100	100
PAO ²⁾		-	-	100	-	-	-	-	-
甘油 ³⁾	质量%	1.00	1.00	1.00	-	1.00	1.00	0.20	1.00
改性油基胺 ⁴⁾	质量%	-	-	-	1.00	-	0.50	-	-
无灰分分散剂 ⁵⁾	质量%	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
其它添加剂 ⁶⁾	质量%	6.0	6.5	6.5	6.5	7.0	7.0	6.5	7.5
[油性能]									
在100℃下运动粘度	mm ² /s	10.3	10.2	10.0	10.2	10.3	10.3	10.3	10.3
根据高氯酸方法的总碱值	mg KOH/g	6.2	6.2	6.2	6.2	6.5	6.5	6.5	6.5
根据盐酸方法的总碱值	mg KOH/g	4.5	4.5	4.5	4.2	5.2	5.2	5.2	5.2
从二烷基二硫代磷酸锌		0.00	0.05	0.05	0.05	0.09	0.09	0.05	0.14
计算的P含量	质量%								

[注]

¹⁾ 在100℃下运动粘度: 5.0mm²/s, 粘度指数: 120, 芳族烃含量: 5.5质量%

²⁾ 在100℃下运动粘度: 3.9mm²/s, 粘度指数: 124, 芳族烃含量: 0.0质量%

³⁾ 甘油单油酸酯(纯度: 不低于93质量%)

⁴⁾ 改性油基胺(纯度: 不低于90质量%)

⁵⁾ 无灰分分散剂(聚丁烯基琥珀酰亚胺(氮含量: 1.2质量%))

⁶⁾ 能够添加的其它添加剂, 包括抗氧化剂, 极压添加剂, 防锈剂, 破乳剂, 非离子表面活性剂, 金属钝化剂和消泡剂

表4

项目	漆的涂料	涂层厚度 μm	内、外涂道 面的涂料	涂层厚度 μm	滚轮的涂料	球涂层的表 面硬度(Hv)	内、外涂道 面的硬度(Hv)	滚轮的涂 层的表面 硬度(Hv)	球的涂层的 表面粗糙度 Ra(μm)	内、外涂道面 涂层的表面粗 糙度Ra(μm)	滚轮的涂层的 表面粗糙度 Ra(μm)	润滑油或 清洗剂	摩擦特短 的降低率 (%)	磨耗状况
实验组D-1	aC	13	无	-	-	2250	750	-	0.02	0.02	-	A	30%	良好
实验组D-2	aC	19	无	-	-	1650	750	-	0.02	0.02	-	B	20%	良好
实验组D-3	aC	08	无	-	-	2750	750	-	0.02	0.02	-	C	25%	良好
实验组D-4	aC	09	无	-	-	3500	750	-	0.02	0.02	-	D	15%	良好
实验组D-5	aC	03	无	-	-	1800	750	-	0.02	0.02	-	E	15%	良好
实验组D-6	DLC	20	无	-	-	1600	750	-	0.03	0.02	-	F	25%	良好
实验组D-7	(a-C:H)10% ^H	09	aC	09	-	3500	2700	-	0.02	0.02	-	G	15%	良好
实验组D-8	aC	09	aC	15	-	3500	2200	-	0.02	0.02	-	A	35%	良好
实验组D-8A	aC	09	aC	15	-	3500	2200	-	0.02	0.02	-	甘油	50%	良好
实验组D-8B	aC	09	aC	15	-	3500	2200	-	0.02	0.02	-	乙二醇	40%	良好
实验组D-9	-	-	无	-	aC	-	750	2700	-	0.02	0.02	C	25%	良好
实验组D-10	-	-	无	-	aC	-	750	1750	-	0.02	0.02	D	20%	良好
实验组D-11	-	-	aC	09	aC	-	2700	2700	-	0.02	0.02	C	35%	良好
实验组D-12	-	-	aC	09	aC	-	2700	1800	-	0.02	0.02	E	30%	良好
实验组D-12A	-	-	aC	09	aC	-	2700	1800	-	0.02	0.02	甘油	45%	良好
实验组D-12B	-	-	aC	09	aC	-	2700	1800	-	0.02	0.02	乙二醇	35%	良好
对比组D-1	无	-	无	-	-	750	750	-	0.02	0.02	-	H	标准	良好
对比组D-2	-	-	无	-	无	-	750	750	-	0.02	0.02	H	标准	良好
对比组D-3	DLC	15	无	-	-	1400	750	-	0.03	0.02	-	F	不大于 5%	良好
对比组D-4	(a-C:H)20% ^H	-	无	-	DLC (a-C:H)10% ^H	-	750	-	-	0.02	0.02	B	不大于 5%	滑轮的磨损值

日本专利申请 P2003-148524(2003 年 5 月 27 日申请)和 P2003-207430(2003 年 8 月 13 日申请)的全部内容被引入这里供参考。

虽然本发明已经在以上参考本发明的某些实施方案和实施例进行了描述，但是本发明不局限于如上所述的实施方案和实施例。在阅读以上教导之后，本领域中的技术人员将可以对如上所述的实施方案和实施例作改进和变化。本发明的范围是由权利要求来定义。

图1

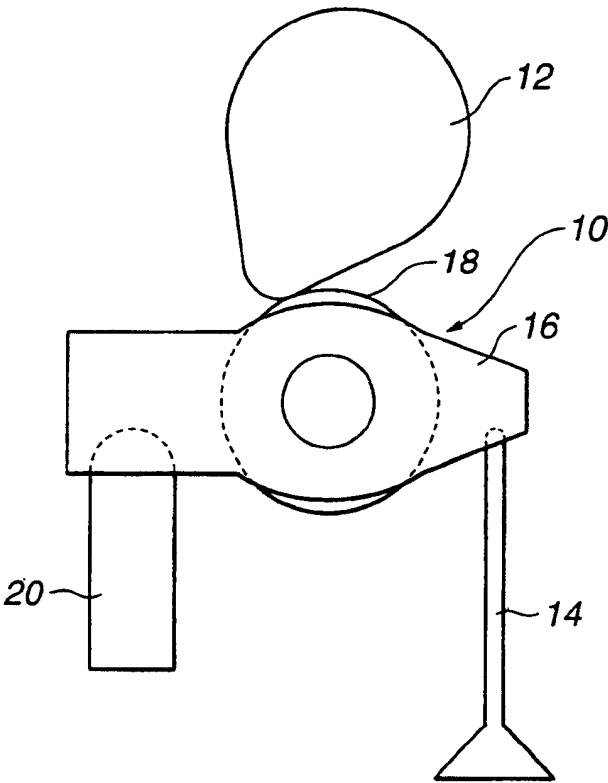


图2

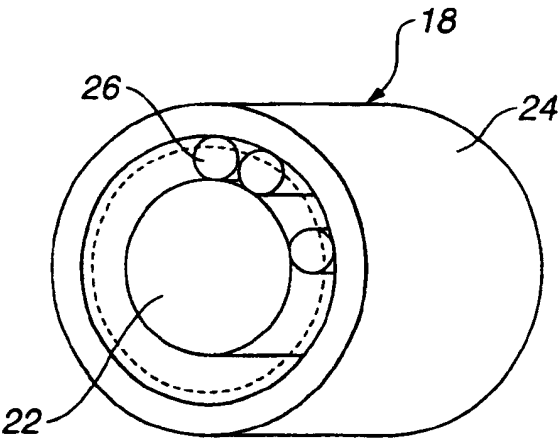


图 3

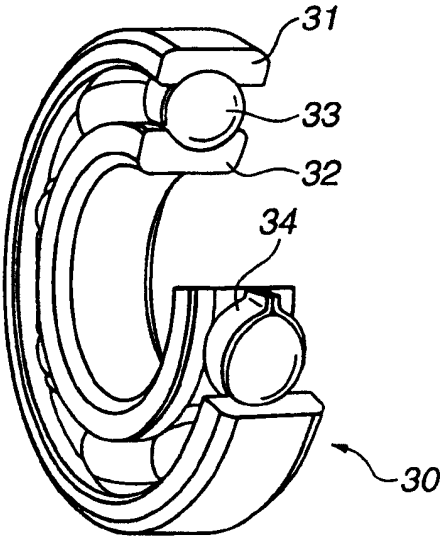


图 4

