

(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
2003年9月4日 (04.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/072984 A1

(51) 国際特許分類⁷: F16J 15/32, F16C 33/78, C23C 30/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02247

(22) 国際出願日: 2003年2月27日 (27.02.2003)

(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2002-51475 2002年2月27日 (27.02.2002) JP
特願2002-216833 2002年7月25日 (25.07.2002) JP
特願2002-342280 2002年11月26日 (26.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本精工株式会社 (NSK LTD.) [JP/JP]; 〒141-8560 東京都品川区大崎一丁目6番3号 Tokyo (JP).

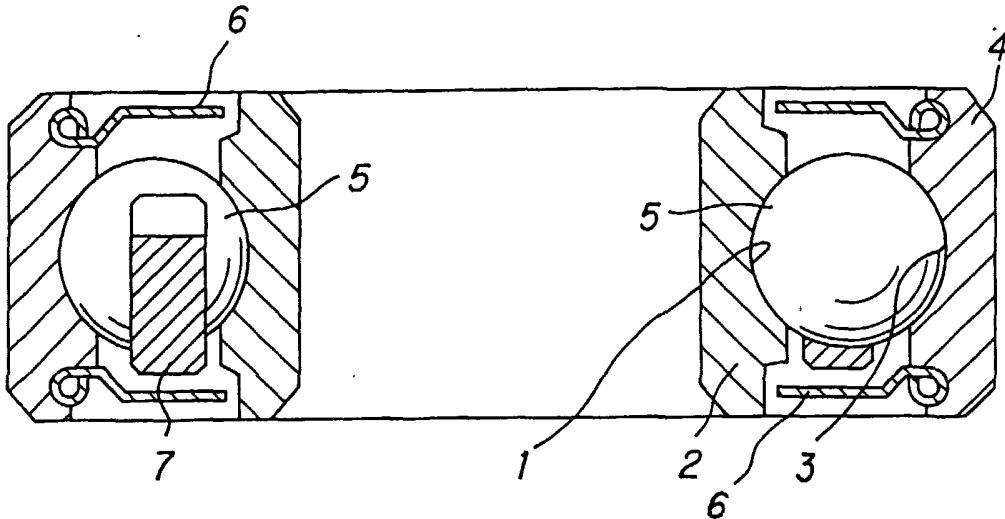
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金野大 (KINNO,Dai) [JP/JP]; 〒251-8501 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). 伊藤裕之 (ITO,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒251-8501 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). 矢部俊一 (YABE,Toshikazu) [JP/JP]; 〒251-8501 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). 東紳吾 (HIGASHI,Shingo) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: ROLLING BEARING

(54) 発明の名称: 転がり軸受



WO 03/072984 A1

(57) Abstract: In order to provide a rolling bearing superior in corrosion resistance and also suitable for environmental preservation, the invention provides a rolling bearing wherein a plurality of rolling elements are rollably held through a cage between an inner ring having an inner ring raceway in the outer peripheral surface and an outer ring having an outer ring raceway in the inner peripheral surface and are shielded by a seal or shield member covered with rubber, the rolling bearing being characterized in that the core of the seal or shield member is a steel sheet covered with a 0.2-50 μ m-thick film made of a metal or alloy whose oxidation-reduction potential is lower than that of iron, with a film made of an inorganic material composed of lithium and silica being formed as an outermost layer.

(57) 要約: 耐食性に優れるとともに、環境保全にも適した転がり軸受を提供するために、本発明は、外周面に内輪軌道を有する内輪と、内周面に外輪軌道を有する外輪との間に、複数の転動体を保持器を介して転動自在に保持し、ゴムで被覆したシールまたはシールド部材により封止してなる転がり軸受において、前記シールまたはシールド部材の芯金が、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる厚さ0.2~50 μ mの被膜

[続葉有]



〒251-8501 神奈川県 藤沢市 鶴沼神明一丁目5番
50号 日本精工株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-
6028 東京都 港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森
ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

明細書

転がり軸受

技術分野

本発明は転がり軸受に関し、特に、耐食性を改善するための技術に関する。

背景技術

転がり軸受では、封入グリースや順滑剤の漏洩や外部からの異物の侵入を防止するために、シールもしくはシールド部材（以下、「シール材」ともいう）が軌道輪に取り付けられている。例えば、第1図に断面図で示す玉軸受は、内輪軌道1を有する内輪2と、外輪軌道3を有する外輪4との間に、複数の玉5を保持器7を介して転動自在に保持し、さらに外輪4にシール材6を固定して構成されている。このシール材6は、図示されるような鋼板等を所定形状に加工した金属製シール材の他にも、第2図に示されるような、鋼板製の芯金6aとゴム等の弾性部材6bとを一体に成形したゴム製シール材も使用されている。

通常、シール材6には、酸化による腐食を防ぐために、耐食処理が施されている。例えば、特開平11-62989号公報には、第12図に模式的に示すように、鋼材10の表面に亜鉛被膜11をめっきして成膜した亜鉛めっき鋼材の上に、クロメート被膜12を設けて亜鉛皮膜11を保護したものが記載されている。また、第13図に模式的に示すように、鋼材10の表面に亜鉛被膜11をめっきして成膜した亜鉛めっき鋼材の上に、クロメート被膜12を設けて亜鉛皮膜11を保護し、更にその上にリチウムシリケートからなる保護膜13を設けたものも知られている。

上記亜鉛めっき鋼材は、鋼材10中の鉄よりも電気化学的に卑な金属である亜鉛を選択的にイオン化させることにより鋼材10の腐食を防ぐ、所謂自己犠牲型の耐食性鋼板である。しかし、亜鉛皮膜11の上に形成されたクロメート被膜12により亜鉛の溶出が抑えられるため、本来の自己犠牲型による耐食性が十分に

発揮されず、発錆が十分に抑えてられているとは言い難い状況にある。軸受では、軌道面に錆が発生すると、音響不良やトルクムラ等の不具合を起こすため、致命的な欠陥となる。特に、グリースを封入した軸受では軌道面に錆が発生し易く、大きな問題となっている。

また、クロメート被膜 12 は、通常、6 億クロム溶液を電解処理して形成されるが、クロメート処理した部品の廃棄物から 6 億クロムが土壤に溶出して重大な環境問題になっており、クロメート被膜 12 を設けることは環境保全の点から好ましくないという問題もある。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、耐食性に優れるとともに、環境保全にも適した転がり軸受を提供することを目的とする。

発明の開示

上記の目的を達成するために、本発明は下記に示す転がり軸受を提供する。

(1) 外周面に内輪軌道を有する内輪と、内周面に外輪軌道を有する外輪との間に、複数の転動体を保持器を介して転動自在に保持し、ゴムで被覆したシールまたはシールド部材により封止してなる転がり軸受において、

前記シールまたはシールド部材の芯金が、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる厚さ 0.2 ~ 50 μm の被膜で被覆され、最表層としてリチウムとシリカの無機物からなる被膜が設けられた鋼板であることを特徴とする転がり軸受。

(2) 外周面に内輪軌道を有する内輪と、内周面に外輪軌道を有する外輪との間に、複数の転動体を保持器を介して転動自在に保持し、ゴムで被覆したシールまたはシールド部材により封止してなる転がり軸受において、

前記シールまたはシールド部材の芯金が、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる厚さ 0.2 ~ 50 μm の被膜で被覆され、最表層としてアクリル樹脂またはウレタン樹脂からなる被膜が設けられた鋼板であることを特徴とする転がり軸受。

(3) 酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる被膜が、ガリウム、

亜鉛、コバルト、モリブデン、バナジウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムまたはこれらの合金からなる薄膜、もしくは前記薄膜を複数層に積層してなる積層膜であることを特徴とする上記（1）または（2）に記載の転がり軸受。

（4）ZAF補正法により定量した最表層における珪素の比率が6～26重量%であることを特徴とする上記（1）または（3）に記載の転がり軸受。

（5）前記ZAF補正法による珪素の比率が、10kVまたは15kVの電圧を印加したタンクステンフィラメントから発生した電子線を用いて定量した珪素、酸素、亜鉛、鉄の各量から算出した値であることを特徴とする上記（4）に記載の転がり軸受。

（6）シールまたはシールド部材の最表層を含めた全板厚が0.41mm未満であることを特徴とする上記（1）～（5）の何れか1項に記載の転がり軸受。

（7）シールまたはシールド部材が屈曲部を備え、かつ最表層の目付け量が200～600mg/m²であることを特徴とする上記（1）～（6）の何れか1項に記載の転がり軸受。

（8）シールまたはシールド部材が0.04mm以上の曲率半径からなる屈曲部及び湾曲部を備え、かつ最表層の目付け量が200～600mg/m²であることを特徴とする上記（1）～（6）の何れか1項に記載の転がり軸受。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明及び従来の転がり軸受の一実施形態（金属製シール材具備）を示す断面図である。第2図は、本発明及び従来の転がり軸受の他の実施形態（ゴム製シール材具備）を示す断面図である。第3図は、本発明の転がり軸受に使用される、金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の構成を示す模式図である。第4図は、本発明の転がり軸受に使用される、金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の他の構成を示す模式図である。第5図は、本発明の転がり軸受に使用される、金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の更に他の構成を示す模式図である。第6図は、本発明の転がり軸受に使用される、金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の更に他の構成を示す模式図である。第7図は、本発明

の転がり軸受に使用される、金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の更に他の構成を示す模式図である。第8図は、実施例で得られた、亜鉛合金被膜の膜厚と軌道面の鋸の発生点数との関係を示すグラフである。第9図は、実施例で得られた、亜鉛合金の目付け量 10 g/m^2 での保護膜の珪素含有量と白鋸びの発生点数との関係を示すグラフである。第10図は、実施例で得られた、亜鉛合金の目付け量 5 g/m^2 での保護膜の珪素含有量と白鋸びの発生点数との関係を示すグラフである。第11図は、実施例で得られた、亜鉛合金めっき被膜の表面処理の有無と保護膜の珪素含有量との関係を示すグラフである。第12図及び第13図は、従来の金属製シール材またはゴム製シール材の芯金の構成を示す模式図である。

尚、図中の符号1は内輪軌道、2は内輪、3は外輪軌道、4は外輪、5は玉、6はシール材、7は保持器、10は鋼板、11は亜鉛被膜、12はクロメート被膜、13は保護膜、20は耐食性被膜、21はバナジウム化合物からなる被膜、22は樹脂製保護膜、31a～31c及び34a～34bは屈曲部、32は平面部、33は湾曲部である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について図面を参照して詳細に説明する。

本発明において、転がり軸受自体の構成には制限がなく、例えば第1図に示した玉軸受を例示することができる。即ち、内輪軌道1を有する内輪2と、外輪軌道3を有する外輪4との間に、複数の玉5を保持器7を介して転動自在に保持し、さらに外輪4にシール材6を固定して構成される。そして、本発明は、シール材6を以下のように構成し、従来よりも格段に優れた耐食性を付与するものである。

シール材6は、第1図に示すような金属製シール材の他、第2図に示すような芯金6aとゴム等の弾性部材6bとを一体に成形したゴム製シール材も使用することができる。但し、本発明では、第3図に模式的に示すように、鋼板10の表面に、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる被膜20（以下、「耐食性被膜」という）を成膜し、更にその上にリチウムとシリカの無機物（シ

リケート) からなる保護膜 1 3 を設けたものを金属製シール材またはゴム製シール材の芯金 6 b に用いる。尚、鋼板 1 0 は制限されるものではなく、通常の冷間圧延鋼板等を用いることができ、またその板厚は、0.1～0.5 mm が一般的である。

鋼板 1 0 の素地である鉄は、微量の塩等が溶解した水蒸気や塩水等の電解質溶液の存在下では、イオン化傾向が鉄より大きい金属（鉄より卑な金属であり、例えば亜鉛やマンガン）に対してアノードとして機能することが知られている。例えば、25 °Cにおける標準電極電位 E_0 の値は、Mn | Mn⁺⁺ : -1.18V、Zn | Zn⁺⁺ : -0.76V、Fe | Fe⁺⁺ : -0.44V である。

酸化還元電位が鉄よりも小さい金属としては、ガリウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、バナジウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムまたはこれらの合金が挙げられるが、亜鉛、コバルト、モリブデンもしくはその合金が価格の点から好ましく、更には鉄との酸化還元電位の差の大きさから亜鉛またはその合金（例えば、Zn-Co-Mo）が最も好ましい。また、耐食性被膜 2 0 はこれらの金属または合金からなる層を複数積層してもよい。

耐食性被膜 2 0 の膜厚は 0.2～50 μm であり、0.2 μm よりも薄いと犠牲防食に耐え得る時間が不十分であり、50 μm より厚くしても効果の増分が認められず不経済であるとともに、シール材としたときの加工性が悪くなる。また、好ましい膜厚は 0.2～20 μm であり、特に 0.2～10 μm とすることが好ましい。最も好ましい膜厚は 0.5～3 μm である。

耐食性被膜 2 0 を成膜する方法は、制限されるものではないが、電解めっき法や、溶融金属液中に鋼板 1 0 を浸漬する方法等が可能である。耐食性薄膜 2 0 を比較的薄く成膜する場合は電解めっき法が望ましく、比較的厚く成膜する場合は浸漬する方法が望ましい。

一方、リチウムとシリケートからなる保護膜 1 3 の膜厚は 0.01～5 μm が好ましく、より好ましくは 0.05～0.5 μm である。保護膜 1 3 の膜厚が 0.01 μm 未満では耐食性を改善する効果が不十分であり、5 μm を越える場合には芯金に加工する際に保護膜 1 3 が破壊されて軸受転走面に混入して音響特性等

に悪影響を及ぼすおそれがある。内、この保護膜13の成膜方法は、従来と同様の方法で構わない。

また、保護膜13における珪素含有量により耐食性も異なる。十分な耐食性を確保するには、耐食性被膜20の種類やその膜厚にもよるが、例えば複合亜鉛めっきの目付け量が5g/m²の場合では保護膜13における珪素含有量を10～40重量%、複合亜鉛めっきの目付け量が10g/m²の場合では保護膜13における珪素含有量を6～26重量%とすることが好ましい。

また、耐食性被膜と保護膜は、上記の構成に限らず、第4図及び第5図に示す膜構成とすることも可能である。即ち、第4図に模式的に示すように、鋼板10の上に上記と同様の耐食性被膜20を設け、その上にバナジウム化合物からなる被膜21を介在させ、その上にアクリル樹脂またはウレタン樹脂からなる樹脂製保護膜22を設けてもよい。この樹脂製保護膜22の膜厚は、上記のリチウムシリケートからなる被膜13と同様である。また、バナジウム化合物からなる被膜21の膜厚は特に制限されない。

また、第5図に模式的に示すように、鋼板10の上に上記と同様の耐食性被膜20を設け、その上にバナジウム化合物からなる被膜21を介在させ、その上に上記のリチウムシリケートからなる保護膜13を設けることもできる。

更に、第4図に示した芯金において、樹脂製保護膜22に代えてリン酸塩からなる被膜を設けることもできる。膜厚は樹脂製保護膜22と同様で構わない。化成処理液としては日本パーカライジング（株）製パルボンドL15C、パルボンドL18、パルボンド20、パルボンド37系、パルボンドN144、パルボンドN160、パルボンドL3007、パルボンドL3027、パルボンド3050、パルボンド3100、パルボンド3112系、パルボンド3118、パルボンド3140、パルボンドWL35等があり、これらに準ずる他の化成溶液を用いることが可能である。

上記の耐食性被膜20及び保護膜13、あるいは更にバナジウム化合物からなる被膜21、樹脂製保護膜あるいはリン酸塩保護膜22は、鋼板10の両面に形成されることが好ましく、特に第1図に示したような全体が露出している金属製

シール材 6 で有效である。また、シール材 6 とするには、鋼板 10 にこれらの被膜を成膜した後、プレス成形等により所定形状に成形してもよいし、予め所定形状に成形した鋼板 10 にこれらの被膜を成膜してもよい。

尚、被膜の成膜後にプレス成形する方法では、加工応力の大きい部分では被膜に亀裂が発生するおそれがある。そこで、下地層となる被膜に表面処理を施すことが好ましい。例えば、第 3 図に示した耐食性被膜 20 として亜鉛めっき膜を成膜し、保護層 13 としてリチウムとシリケートからなる被膜を成膜したシールド板では、電解めっき後に亜鉛めっき膜に付着しているめっき液を除去するために水洗が一般的に行われるが、その際亜鉛めっき膜の極表面にはめっき液を含んだ酸化膜が形成され、その上に成膜されるリチウムとシリケートからなる被膜との密着性が低下する。

そこで、プラズマ洗浄やイオンポンバード等の物理的洗浄や、酸、アルカリを用いた化学的洗浄（エッティング）により亜鉛めっき膜の表面を清浄にする。中でも製造工程的にはインラインの処理ができることから、酸溶液やアルカリ溶液でのエッティングもしくはその電解処理が好適である。このときの酸溶液としては硝酸、塩酸、リン酸、硫酸等の水素イオン濃度が pH 4 以下の溶液が効果的であり、アルカリ溶液としてはアンモニアやソーダ類が効果的である。中でも、長期間にわたり酸濃度の変化が少ないリン酸や硫酸等の不揮発性の酸溶液が特に好適である。

このように下地層となる被膜の表面処理を行うことにより、その上に成膜される被膜との密着性が高まることから、それぞれの被膜の膜厚を薄くすることができます、コスト的に有利になる。

また、薄肉形状（例えば日本精工（株）製名番 6800 シリーズ）の軸受に使用する場合、外輪へのシールド板のかしめにより外輪真円度の変形が起こる等の理由から、シールド板の最表層を含めた全板厚を 0.41 mm 未満とすることが好ましい。

更に、シールド板 6 は、第 6 図及び第 7 図に示すように、屈曲部や湾曲部、カール部を備える形状に加工されることが多い。例えば、第 6 図に示すシールド板

6 では、先端部及びかしめ部を構成する部分に、それぞれ曲率半径 0.04 mm 以上の屈曲部 31a, 31b, 31c が形成されており、第 7 図に示すシールド板 6 では、平面部 32 の先端に曲率半径 0.04 mm 以上の湾曲部 33 が形成され、かしめ部には屈曲部 34a, 34b で形成されるカール部が形成されている。このような屈曲部や湾曲部、カール部を備えるシールド板 6 では、最表層の目付け量を 200 ~ 600 mg/m² とすることにより、これらの部位における耐食性を向上させることができる。最表層の目付け量が 200 mg/m² 未満では腐食防止効果が得られず、鋼板の腐食が加速度的に進行するようになる。最表層の目付け量が 600 mg/m² を超える場合には、加工時にこれらの部位に亀裂が発生し易くなる。

尚、最表層の目付け量は、ZAF 法による珪素含有量で示すと、後述する実施例にも示すように、200 mg/m² は 10 重量%（加速電圧 10 kV）及び 5.8 重量%（加速電圧 15 kV）となり、600 mg/m² は 36 重量%（加速電圧 10 kV）及び 21 重量%（加速電圧 15 kV）となる。更に、これらの目付け量は、X 線光電子分析法（XPS）によれば、0.18 ~ 0.65 μm に相当する。

上記の如く構成されるシール材 6 は、耐食性に優れ、特にグリースを封入した転がり軸受に有効であり、軌道面での発錆を抑える効果が従来に比べて大幅に向上する。また、従来のようにクロメート被膜（第 13 図、符号 12 参照）が存在しないため、6 億クロムによる環境汚染を引き起こすこともない。

尚、潤滑のために封入される潤滑剤に制限はなく、例えば、リチウム石けん-鉱油系グリース、リチウム石けん-エステル油系グリース、ウレア化合物-エステル油系グリース、ウレア化合物-合成炭化水素油系グリース等を適宜選択して封入することができる。また、潤滑はグリース以外でも可能である。

以上、本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることは当業者にとって明らかである。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

(実施例 1)

厚さ 0.3 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn - Co - Mo) 被膜を膜厚を変えて成膜し、更にその上に一定膜厚 0.3 μm のリチウムとシリケートの化合物からなる被膜を成膜した。次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号 6203 の軸受用シールド板に加工し、同軸受に装着して供試体とした。

そして、グリセリン 64%、水 36% で、蟻酸を 300 ppm 含有する溶液を用いて相対湿度 40% に調湿した酸性雰囲気中 (40°C) に、上記の供試体を 360 時間放置した。尚、蟻酸を用いたのは、モータの支持軸受等でロータに使用されるワニスの乾燥が不十分な場合、蟻酸及び酢酸が発生することを考慮したためである。供試体を酸性雰囲気から取り出した後、軌道面の表面を観察して錆の発生点数を調べた。

亜鉛合金被膜の膜厚の違いによる錆の発生点数をグラフにして第 8 図に示すが、亜鉛合金被膜の膜厚が 0.2 μm 以上の範囲で錆の発生が確実に抑えられていることがわかる。

(実施例 2)

厚さ 0.2 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn - Co - Mo) 被膜を 10 g/m² の目付け量で成膜し、更にその上に一定膜厚 0.3 μm のリチウムとシリケートの化合物からなる被膜を成膜した。次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号 608 の軸受用シールド板に加工し、同軸受に装着して供試体とした。尚、目付け量は、鋼板を JIS G 3313 の蛍光 X 線によるめつき付着量試験に準拠して測定した。以降の実施例及び比較例についても目付け量は同様の方法で測定した。

(実施例 3)

厚さ 0.2 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn - Co -

Mo) 被膜を 10 g/m^2 の目付け量で成膜し、その上にバナジウム化合物からなる被膜を電解還元にて成膜し、更にその上に一定膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ のアクリル樹脂からなる被膜を成膜した。次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号 608 の軸受用シールド板に加工し、同軸受に装着して供試体とした。

(実施例 4)

アクリル樹脂に代えてウレタン樹脂とした以外は実施例 3 と同様の操作を行い、供試体を作製した。

(実施例 5)

厚さ 0.2 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn-Co-Mo) 被膜を 10 g/m^2 の目付け量で成膜し、その上にバナジウム化合物からなる被膜を電解還元にて成膜し、更にその上に一定膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ のリチウムシリケートの化合物からなる被膜を成膜した。次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号 608 の軸受用シールド板に加工し、同軸受に装着して供試体とした。

(比較例 1)

厚さ 0.2 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn-Co-Mo) 被膜を 10 g/m^2 の目付け量で成膜し、その上にクロム溶液から電解処理でクロメート層を形成し、更にその上に一定膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ のリチウムシリケートの化合物からなる被膜を成膜した。次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号 608 の軸受用シールド板に加工し、同軸受に装着して供試体とした。

(耐食性試験)

グリセリン 64%、水 36% で、蟻酸を 300 ppm 含有する溶液を用いて相対湿度 40% に調湿した酸性雰囲気中 (40°C) に、上記の各供試体を 360 時間放置した後、供試体を酸性雰囲気から取り出し、軸受各部の表面を観察して錆の発生点数を調べた。結果を表 1 に示すが、錆の発生点数が 3 未満を「○」、3 ~ 5 を「△」、6 以上を「×」とした。表 1 より、本発明に従う実施例 2 ~ 5 は軸受

リング部材において何れも優れた耐食性を示すことがわかる。本耐食性試験は加速試験であって、錆の発生要因はシールド板表面の亜鉛めっき層とそれを嵌合した軸受リングの状態に左右される。即ち、軸受軌道面等を形成する金属種よりも卑な金属でシールド板表面を覆うことによって犠牲防食作用の効果が期待できる。クロメート層を無くすことによって、その犠牲防食効果がより効果的に作用することが考えられる。

表 1 : 軸受各部における錆びの発生状況

	外輪 外径面	内輪 内径面	外輪 軌道面	内輪 軌道面	シール ド板	6 倍クロム溶液 使用の有無	総合評価
実施例 2	○	○	○	○	○	なし	◎
実施例 3	○	○	○	○	○	なし	◎
実施例 4	○	○	○	○	△	なし	使用可
実施例 5	○	○	○	○	△	なし	使用可
比較例 1	×	△	×	△	○	あり	使用不可

(保護膜における珪素含有量の検証)

厚さ 0.2 mm の冷間圧延鋼板に、電解めっきにより亜鉛合金 (Zn - Co - Mo) 被膜を 10 g / m² の目付け量で成膜し、更にその上にリチウムシリケートの化合物からなり、珪素含有量の異なる被膜（保護膜）を成膜し供試体を作製した。これは正確なリチウムシリケート層の膜厚を定量することが難しいため、珪素の X 線強度を代用し、リチウムシリケート層の適正範囲を求めたものである。珪素含有量は、日本電子（株）製 2 次電子顕微鏡 (SEM) 「JSM-5610」を使用し、それに付帯した米国 EDAX 社製エネルギー分散型 X 線分光装置「Phoenix/Falcon」により以下の条件にて測定した。

- ・ 加速電圧 . . . 10 kV
- ・ 視野(倍率) . . . 300 倍以下
- ・ 取出し角度 . . . 30°

- ・チルト角・・・0
- ・積算時間・・・60秒
- ・測定元素・・・酸素、亜鉛、珪素、クロム、鉄
- ・定量補正・・・ZAF法

次いで、各供試体について、JIS Z 2371に準拠して5%塩水噴射試験を行い、白錆びの発生点数を目視により測定した。結果を第9図に示すが、保護膜における珪素含有量が12～40重量%の範囲であれば、優れた耐食性が得られることがわかる。

また、亜鉛合金の目付け量を5g/m²に変えて同様の試験を行った。結果を第10図に示すが、保護膜における珪素含有量が10～45重量%の範囲であれば、優れた耐食性が得られることがわかる。

X線の発生領域は電子線の加速電圧に依存するため、亜鉛めっき層の厚みによっては保護層の珪素の測定値が異なる。本実施例のように10kVの加速電圧では、珪素含有量は12～40重量%であるが、15kVにおいては8～30重量%の値で変化する。特に電子線の加速電圧が15kVの測定条件では、亜鉛の目付け量が5g/m²に薄くなると、X線の発生領域が下層の冷延鋼板まで至り、珪素含有量の定量化が難しい。従って、電子線の加速電圧は10kVとした。

上記の試験結果から、耐食性被膜（亜鉛合金薄膜）を本発明で規定する膜厚で成膜し、更に保護膜（リチウムと珪素の化合物）を、好ましくは耐食性薄膜の膜厚に応じて適量の珪素含有量に調整して成膜することにより、鋼板の耐食性を大幅に改善できることがわかる。

（表面処理の検証）

表2に示すように、0.2mmの冷間圧延鋼板にクロメート層を形成した試験用鋼板A～D（従来品）と、0.2mmの冷間圧延鋼板に亜鉛合金（Zn-Co-Mo）めっき被膜を成膜し更に酸溶液による表面処理を施した試験鋼板E～H（本発明品）とを用意した。尚、亜鉛合金めっき被膜の目付け量は10g/m²とした。次いで、その上に珪素含有量の異なるリチウムとシリケートの化合物からなる被膜を珪素含有量が6～26重量%の範囲で膜厚を変えて成膜した。尚、

珪素含有量は上記と同様に ZAF 法（加速電圧 15 kV）にて珪素含有量から求めた。

そして、各試験鋼板についてプレス成形により日本精工製呼び番号 6201 の深溝玉軸受用のシールド板に加工し、平面部、プレス圧縮部、プレス引張部の各部位について亀裂の有無を観察した。亀裂の確認は、各部位の電子顕微鏡観察による写真判定にて行い、プレスによる亀裂が発生しない場合を「○」、亀裂が発生した場合を「×」として結果を表 2 に併記した。尚、平面部はプレスによる応力が殆ど負荷されない部位であり、プレス圧縮部は加工時の変形により圧縮応力が負荷される部位であり、プレス引張部は加工時の変形により引張応力が負荷される部位である。

表 2 : プレス成形時における亀裂の発生の有無

試験 鋼板	クロメ ート層	表面処理	水素イオン 濃度	珪素含有量 (重量 %)	平面部	プレス 圧縮部	プレス 引張部
A	有り	無し	—	8	○	×	×
B	有り	無し	—	12	○	×	×
C	有り	無し	—	16	○	×	×
D	有り	無し	—	21	○	×	×
E	無し	硫酸溶液	10 ⁻⁴	6	○	○	○
F	無し	リン酸溶液	10 ⁻³	11.8	○	○	○
G	無し	塩酸溶液	10 ⁻²	16	○	○	○
H	無し	硫酸溶液	10 ⁻¹	26	○	○	○

表 2 より、本発明に従う試験鋼板では何れもプレス成形による亀裂が発生しないことがわかる。

更に、表面処理の効果を調べるために、0.2 mm の冷間圧延鋼板に亜鉛合金 (Zn-Co-Mo) めっき被膜を成膜し、その上に珪素含有量を変えてリチウムシリケートからなる被膜を成膜した試験鋼板 I と、0.2 mm の冷間圧延鋼

板に亜鉛合金（Zn-Co-Mo）めっき被膜を成膜し更に硫酸溶液（水素イオン濃度 10^{-4} ）による表面処理を施し、その上に珪素含有量を変えてリチウムとシリケートからなる被膜を成膜した試験鋼板Jとを用意した。尚、亜鉛合金めっき被膜の目付量は何れも 10 g/m^2 とした。そして、各試験鋼板をプレス成形により日本精工製呼び番号6201の深溝玉軸受用のシールド板に加工した。そして、このシールド板を同軸受に装着して供試体とし、上記と同様の耐食性試験を行った。

結果を第11図に示すが、亜鉛合金めっき膜に表面処理を施すことにより、少ない珪素含有量でも十分な耐食性が得られることがわかる。即ち、亜鉛合金めっき膜に表面処理を施さない場合、十分な耐食性を得るには珪素含有量が12重量%以上必要であるが、表面処理を施すことにより珪素含有量が6重量%でも十分な耐食性が得られる。

また、亜鉛めっき層に硫酸等の表面処理（表面活性化処理）を行うことは、リン酸塩等の化成処理を施す場合も均一に反応させるには有効である。

（実施例6～15、比較例2～30）

表3に示すように、電解めっきにより亜鉛合金（Zn-Co-Mo）被膜を 10 g/m^2 の目付け量で成膜し、pH3の硫酸水溶液による活性化処理を施し、更にその上にリチウムとシリケートの化合物からなる被膜（保護膜）を目付け量を変えて成膜した。そして、上記と同様にしてZAF法（加速電圧 10 kV 及び 15 kV ）にて珪素含有量を測定した。結果を表3に示す。

次いで、この亜鉛合金被覆鋼板をプレス加工により第7図に示す湾曲部（曲率半径は各軸受型番に対応）、平面部及びカール部を備えるシールド板に加工した。このプレス加工に際して湾曲部、平面部及びカール部における亀裂の発生の有無を確認した。結果を表3に示すが、各部位の電子顕微鏡観察による写真判定においてプレス加工後の表面性状に変化がない場合を「○」、微量亀裂が発生した場合を「○」、亀裂伸展が認められる場合を「△」した。

また、同じ亜鉛合金被膜鋼板を結露させた状態で500時間放置し、表面に亜鉛酸化物の析出の有無を観察した。結果を表3に示すが、亜鉛酸化物の析出が認

められない場合を「○」、析出が認められる場合を「△」としてある。

表 3 : 試験結果

	軸受型番	目付量 (mg/m ²)	ZAF (10 kV)	ZAF (15 kV)	湾曲部	平面部	カール 部	活性化 処理	耐食性
比較例2	696	150	7.9	4.3	○	◎	○	なし	△
比較例3	696	200	10.4	5.8	○	◎	○	なし	○
比較例4	696	600	36.3	21.9	△	◎	△	なし	○
比較例5	696	650	38.8	23.4	△	◎	△	なし	○
比較例6	696	150	7.9	4.3	○	◎	○	有り	△
実施例6	696	200	10.4	5.8	○	◎	○	有り	○
実施例7	696	600	36.3	21.9	○	◎	○	有り	○
比較例7	696	650	38.8	23.4	○	◎	○	有り	○
比較例8	608	150	7.9	4.3	○	◎	○	なし	△
比較例9	608	200	10.4	5.8	○	◎	○	なし	○
比較例10	608	600	36.3	21.9	△	◎	△	なし	○
比較例11	608	650	38.8	23.4	△	◎	△	なし	○
比較例12	608	150	7.9	4.3	○	◎	○	有り	△
実施例8	608	200	10.4	5.8	○	◎	○	有り	○
実施例9	608	600	36.3	21.9	○	◎	○	有り	○
比較例13	608	650	38.8	23.4	△	◎	△	有り	○
比較例14	6201	150	7.9	4.3	○	◎	○	なし	△
比較例15	6201	200	10.4	5.8	○	◎	○	なし	○
比較例10	6201	600	36.3	21.9	△	◎	△	なし	○
比較例16	6201	650	38.8	23.4	△	◎	△	なし	○
比較例17	6201	150	7.9	4.3	○	◎	○	有り	△
実施例10	6201	200	10.4	5.8	○	◎	○	有り	○
実施例11	6201	600	36.3	21.9	○	◎	○	有り	○
比較例18	6201	650	38.8	23.4	△	◎	△	有り	○
比較例18	6206	150	7.9	4.3	△	◎	△	なし	△
比較例20	6206	200	10.4	5.8	△	◎	△	なし	○
比較例21	6206	600	36.3	21.9	△	◎	△	なし	○
比較例22	6206	650	38.8	23.4	△	◎	△	なし	○
比較例23	6206	150	7.9	4.3	○	◎	○	有り	△
実施例12	6206	200	10.4	5.8	○	◎	○	有り	○
実施例13	6206	600	36.3	21.9	○	◎	○	有り	○
比較例24	6206	650	38.8	23.4	△	◎	△	有り	○
比較例25	6213	150	7.9	4.3	△	◎	△	なし	△
比較例26	6213	200	10.4	5.8	△	◎	△	なし	○
比較例27	6213	600	36.3	21.9	△	◎	△	なし	○
比較例28	6213	650	38.8	23.4	△	◎	△	なし	○
比較例29	6213	150	7.9	4.3	○	◎	○	有り	△
実施例14	6213	200	10.4	5.8	○	◎	○	有り	○
実施例15	6213	600	36.3	21.9	○	◎	○	有り	○
比較例30	6213	650	38.8	23.4	△	◎	△	有り	○

表3より、耐食性から保護膜の目付け量は200～600mg/m²が適当であることがわかる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、耐食性に優れるとともに、環境保全にも適した転がり軸受が得られる。

請求の範囲

1. 外周面に内輪軌道を有する内輪と、内周面に外輪軌道を有する外輪との間に、複数の転動体を保持器を介して転動自在に保持し、ゴムで被覆したシールまたはシールド部材により封止してなる転がり軸受において、

前記シールまたはシールド部材の芯金が、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる厚さ $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ の被膜で被覆され、最表層としてリチウムとシリカの無機物からなる被膜が設けられた鋼板であることを特徴とする転がり軸受。

2. 外周面に内輪軌道を有する内輪と、内周面に外輪軌道を有する外輪との間に、複数の転動体を保持器を介して転動自在に保持し、ゴムで被覆したシールまたはシールド部材により封止してなる転がり軸受において、

前記シールまたはシールド部材の芯金が、酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる厚さ $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ の被膜で被覆され、最表層としてアクリル樹脂またはウレタン樹脂からなる被膜が設けられた鋼板であることを特徴とする転がり軸受。

3. 酸化還元電位が鉄よりも小さい金属または合金からなる被膜が、ガリウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、バナジウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムまたはこれらの合金からなる薄膜、もしくは前記薄膜を複数層に積層してなる積層膜であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の転がり軸受。

4. ZAF補正法により定量した最表層における珪素の比率が6～26重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の転がり軸受。

5. 前記ZAF補正法による珪素の比率が、10kVまたは15kVの電圧を印加したタンゲステンフィラメントから発生した電子線を用いて定量した珪素、酸素、亜鉛、鉄の各量から算出した値であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の転がり軸受。

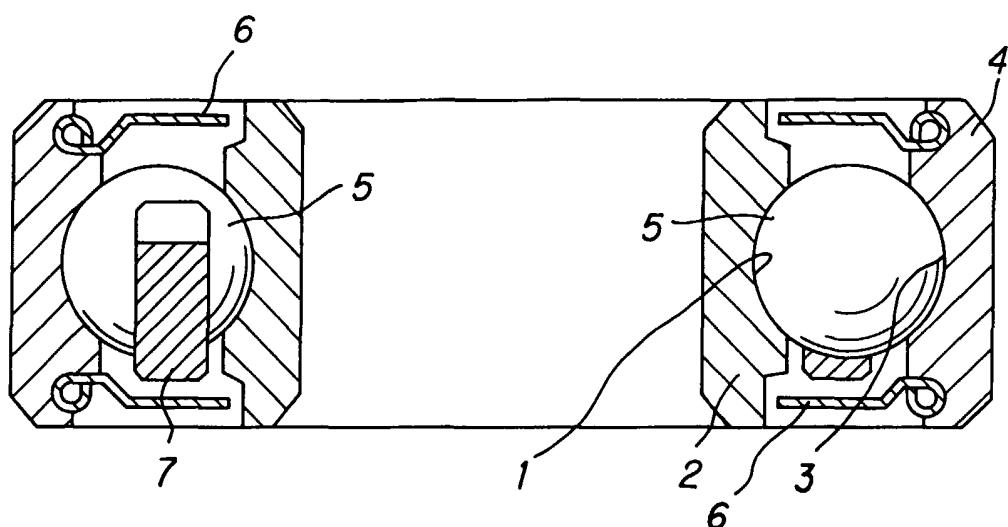
6. シールまたはシールド部材の最表層を含めた全板厚が0.41mm未満であ

ることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項の何れか1項に記載の転がり軸受。

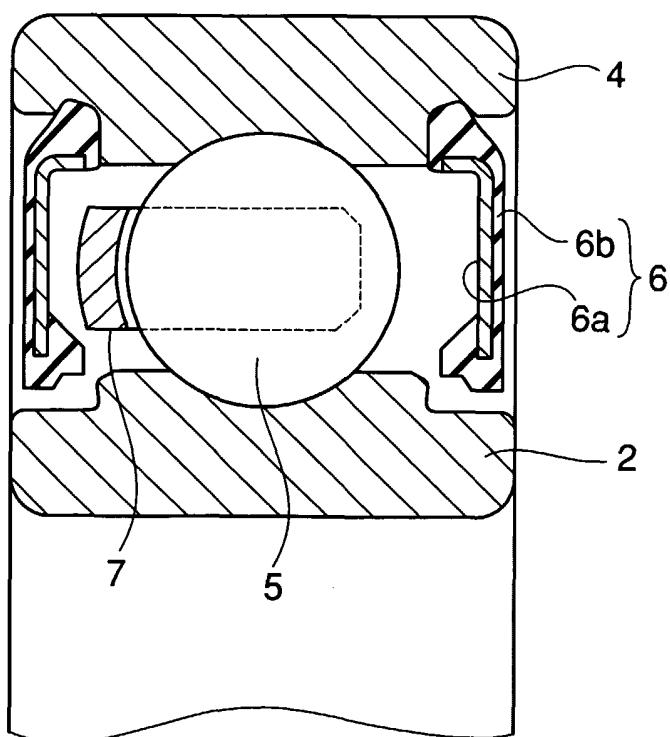
7. シールまたはシールド部材が屈曲部を備え、かつ最表層の目付け量が $200 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の転がり軸受。

8. シールまたはシールド部材が 0.04 mm 以上の曲率半径からなる屈曲部及び湾曲部を備え、かつ最表層の目付け量が $200 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の転がり軸受。

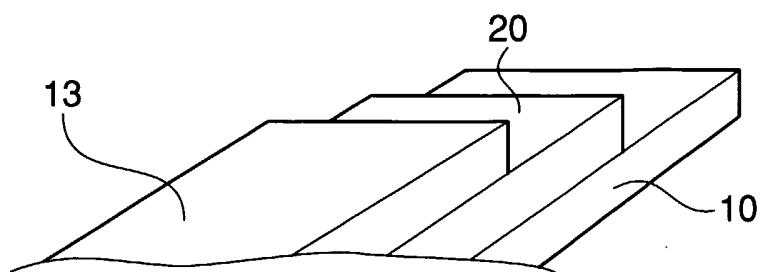
第1図



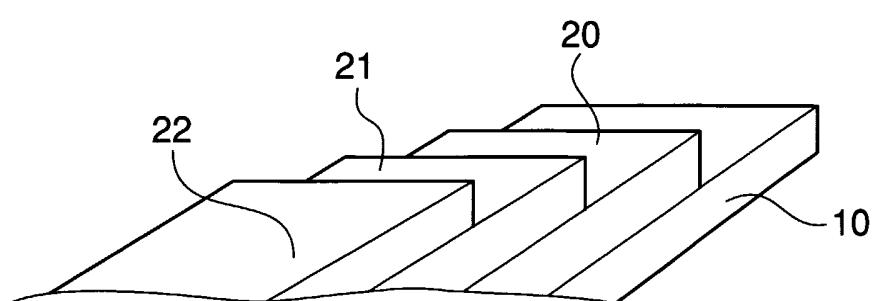
第2図



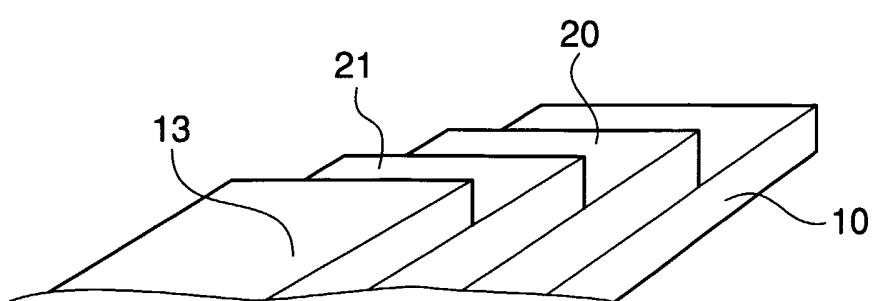
第3図



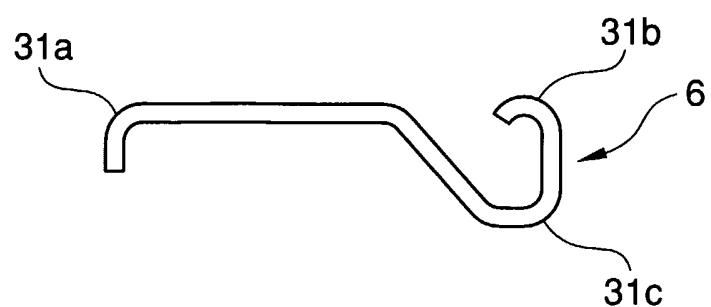
第4図



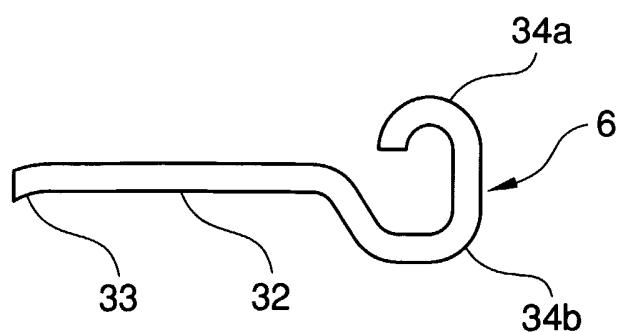
第5図



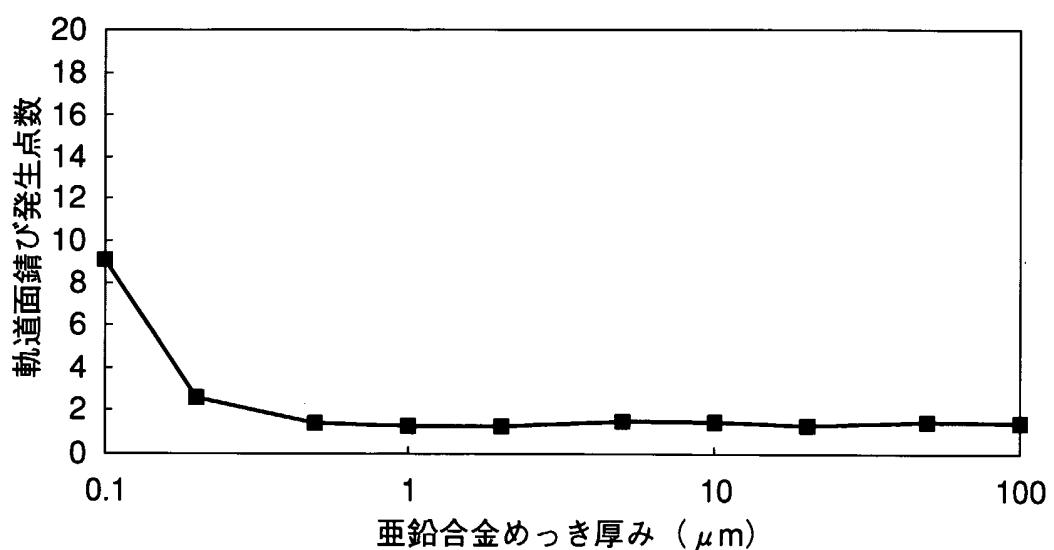
第 6 図



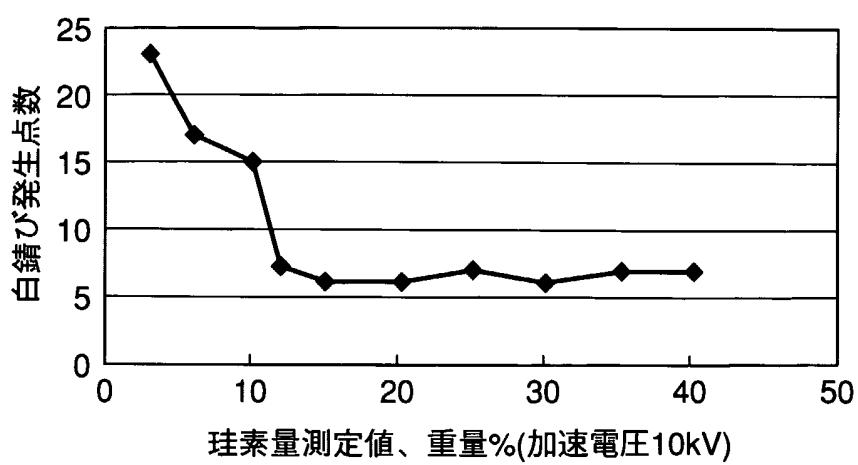
第 7 図



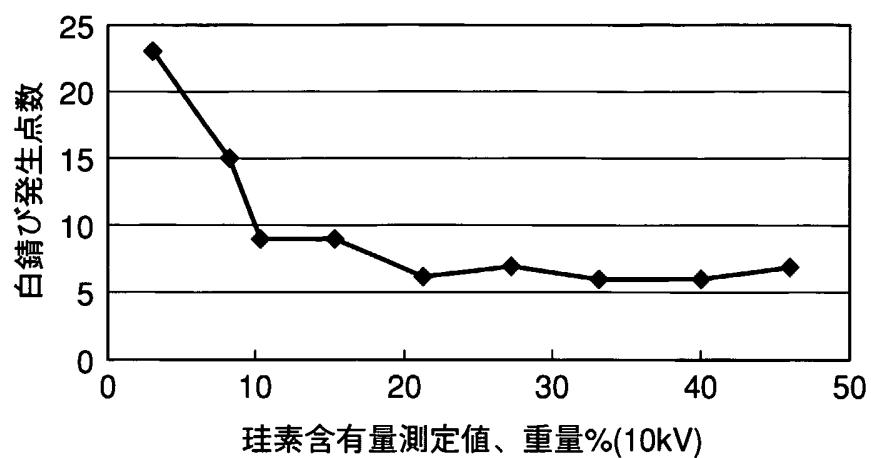
第8図



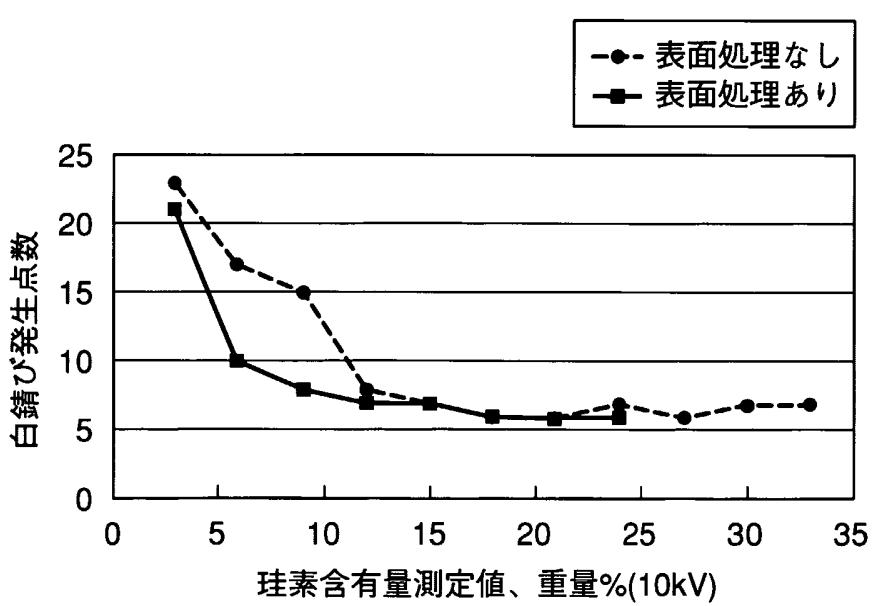
第9図



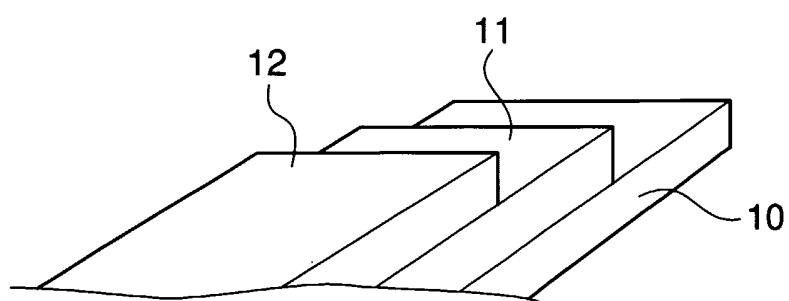
第 10 図



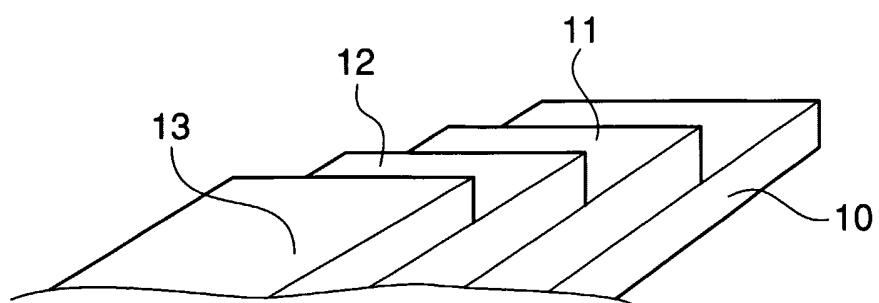
第 11 図



第 12 図



第 13 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F16J15/32, F16C33/78, C23C30/00

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.Cl⁷ F16J15/32, F16C33/78, C23C30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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.
Y	JP 6-50343 A (NTN Corp.), 22 February, 1994 (22.02.94), Full text; Fig. 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-323942 A (NTN Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Par. No. [0014] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-45078 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Par. Nos. [0001], [0011] to [0017] (Family: none)	1,3-8

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 30 May, 2003 (30.05.03)	Date of mailing of the international search report 10 June, 2003 (10.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-15487 A (Nisshin Kokan Kabushiki Kaisha), 20 January, 1998 (20.01.98), Par. Nos. [0005] to [0007] (Family: none)	2-8
Y	JP 5-65670 A (Honda Motor Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Par. Nos. [0006] to [0014] (Family: none)	4, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C17 F16J15/32 F16C33/78 C23C30/00

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. C17 F16J15/32 F16C33/78 C23C30/00

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	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003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 請求の範囲の番号
Y	J P 6-50343 A (エヌティエヌ株式会社) 1994. 02. 22, 全文, 第3図 (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 2001-323942 A (エヌティエヌ株式会社) 2001. 11. 22, 【0014】 (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 2000-45078 A (株式会社神戸製鋼所) 2000. 02. 15, 【0001】, 【0011】~【0017】 (ファミリーなし)	1, 3~8

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

「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つ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

「X」特に関連のある文献であつて、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つて、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

30. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

窪田 治彦



3113

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3328

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 請求の範囲の番号
Y	JP 10-15487 A (日新鋼管株式会社) 1998. 0 1. 20, 【0005】～【0007】(ファミリーなし)	2～8
Y	JP 5-65670 A (本田技研工業株式会社) 1993. 0 3. 19, 【0006】～【0014】(ファミリーなし)	4, 5