[Research Note]

Effect of Sericite–Molybdenum Disulfide System on Screw Lubricants Performances under High Temperatures

Seiichiro HIRONAKA^{†1)*}, Masahiro SUZUKI^{†2)}, and Yoshiro OHTA^{†3)}^{†1)} Dept. of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan Institute of Technology, 6-6 Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065, JAPAN^{†2)} Frontier Carbon Technology Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†3)} Technical Dept., Kyodo Yushi Co., Ltd., 1-4-1 Tsujidokandai, Fujisawa, Kanagawa 251-8588, JAPAN

(Received September 10, 2001)

Sericite, molybdenum disulfide (MoS_2), melamin cyanuric acid adduct (MCA), and their mixtures were investigated as lubricants for the screw applied at high temperature, when appropriate solid lubricant was added to the mineral oil and/or to the lithium soap grease. In the process of tightening and loosening of the bolt-nut at room temperature, MoS_2 and MCA produced low torque coefficient, but their values fairly increased after the 5 h heat treatment at 800°C . Sericite and its mixture with MoS_2 resulted in lowering or almost at constant loosening torque before and after the heat treatment.

In the high speed four-ball tests, better results were realized from the sericite-added grease than from the graphite-added grease. Sericite showed almost the same extreme pressure property as MoS_2 did when used together with EP agent containing sulfur and phosphorus.

Keywords

Screw lubricant, Sericite, Molybdenum disulfide, Loosening torque, Oxidative stability

1. 緒 言

ねじ用潤滑剤としてマシン油やギア油などの工業用潤滑油や潤滑グリースを用いて、ボルト／ナット間の摩擦係数や締め付けトルクなどの研究^{1)–3)}がある。また、固体潤滑剤としては二硫化モリブデン (MoS_2) または Cu を添加したペーストやグラファイト結合膜が検討され、鉱油よりもねじ特性が良いことが報告されている⁴⁾。しかし、これらの潤滑油やグリースおよび MoS_2 やグラファイトでは耐熱性に限界があり、 600°C を超える高温では適用できない場合が多い。高温用としては Pb 系^{5),6)} などの潤滑剤があるが、地球環境を考慮した場合、適用が限定される。

天然に無尽蔵に産し、地球環境にやさしい無色透明のセリサイト（絹雲母）は六角板状で三層構造をもち、 1000°C の高温まで耐熱性があり、しかも薄片状で表面配向性が良いことから、白色の高温用固体潤滑剤として期待される。セリサイトの潤滑性は、以前の研究^{7),8)} で潤滑油または潤滑グリースに添加した場合について報告されている。セリサイトの白色の配向被膜は MoS_2 系などの市販の熱処理剤の被膜と比較して、 1000°C で 13Cr ステンレス鋼に対して著しい酸化抑制効果を示すことが報告されている⁹⁾。また、無機質のセリサイトを潤滑油や潤滑グリースに添加して使用するための親油表面処理と油中分散についても検討されている^{10)–12)}。

本研究では、セリサイトのトライボロジーへの応用の一つとして、親油表面処理セリサイトをリチウム石けんグリースに添加した場合の潤滑特性を高速四球試験で検討した。また、このセリサイト添加グリースを高温ねじ用固体潤滑剤としてねじに塗布し、 800°C での高温加熱処理前後のねじ特性および加熱処理による緩めトルクの増大または酸化によるねじの固着（焼付き）に対する抑制性について、ボルトテンション試験で他の固体潤滑剤と比較検討した。

2. 実 験**2.1. 潤滑試験**

セリサイトの極圧性の試験は、パラフィン系およびナフテン系鉱油の混合油（60/40% 比、粘度： 40°C で $180\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 100°C で $15.6\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数：83）をベースとしたリチウム石けんグリース（Li 石けん：8.3 mass% 添加、ちょう度：287（0 W）、282（60 W））に 5 mass% 添加して、高速四球試験機により ASTM D 2596 に準拠して、回転速度：1770 rpm で行った。試験球は直径が 12.7 mm（0.5 in）の SUJ2 鋼球を使用した。セリサイトは、水ひ分散した平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のものを親油表面処理¹⁰⁾ して使用し、市販の MoS_2 （ねじ用）およびグラファイト（CP-5A）を添加したグリースと潤滑性について比較検討した。

2.2. ボルトテンション試験

ボルトテンション試験には（株）東日製作所製の B-BTM 型の試験機を使用した。試験片の六角ボルトとナットおよび座金の材質は SUS304 で、ボルト径は 20 mm のものを使用した。ね

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: shirona@cc.tmit.ac.jp

じ用潤滑剤は、Table 1 に示すような種々の混合比のセリサイト／MoS₂系およびセリサイト／MCA（メラミンシアヌレート）系の8種類（A～H）を使用した。また、そのほかに参考として市販の5種類（I～M）の潤滑剤を使用した。前者の8種類の試料は、Table 1 に示すように、所定量の各固体潤滑剤をパラフィン系鉱油（粘度：40℃で432 mm²/s，100℃で32.8 mm²/s，粘度指数：106）または前述のLi石けんグリースへ添加して、ちょう度がほぼ同程度になるように調製した。これらの試料のちょう度は、M試料を除いて316～358（0 W）および314～340（60 W）であり、M試料のちょう度は240（0 W）および250（60 W）であった。

トルク特性は、潤滑剤を塗布したボルトを回転速度が0.5 rpmで軸力10 tonfまで締め付けた後、速やかに緩める操作を5回繰り返し、各回の締め付けトルクと緩めトルクから評価した。

Table 1 Compositions of Screw Lubricants

Sample	Solid Lubricant [mass %]			Base oil* or base grease** [mass %]
	Sericite	MoS ₂	MCA ^{a)}	
A	40	—	—	60*
B	22.5	22.5	—	55*
C	15	35	—	50(30*/20**)
D	—	50	—	50**
E	25	—	15	60*
F	20	—	20	60*
G	15	—	25	60*
H	—	—	40	60*

a) Melamine cyanuric acid adduct.

潤滑剤のねじに対する酸化固着の抑制性は次のように評価した。まず、潤滑剤塗布ボルトを30または40 kgf・mまで締め付けた後、速やかに緩める操作を3回繰り返した。次に、4回目の締め付け後、そのままの状態でも800℃の電気炉内で5 h加熱処理し、加熱前後の緩めトルクの変動とボルト／ナットの固着状態から潤滑剤の潤滑性と耐熱性を評価した。また加熱処理後、取り外したボルトの摩擦部の走査電子顕微鏡（SEM）観察を行い、トルク変動結果と固着状態との関係を考察した。

トルク係数はEq. (1)により求めた。

$$K = T/(d \cdot N) \quad (1)$$

ここでは、 K はトルク係数、 T はトルク（kgf・m）、 N はボルト軸力（kgf）、 d はボルト軸径（m）である。

3. 実験結果および考察

3.1. 潤滑性

高速四球試験によるセリサイトの極圧性とMoS₂およびグラファイトとの比較検討の結果をTable 2に示す。セリサイトはベースグリースの極圧性を向上させ、グラファイトと同等以上の潤滑性を示した。これは、本研究と異なる試験条件における以前の結果^{7),8)}とも一致している。また、セリサイトの潤滑性はMoS₂添加より劣るが、2 mass%程度のSP系極圧剤（S: 31.5 mass%，P: 1.7 mass%，密度：15℃で1.065 g/cm³，動粘度：100℃で9.0 mm²/s）と併用することによって、MoS₂単独添加より良い潤滑性が得られることが判明した。

3.2. ねじ潤滑性

Fig. 1はセリサイト／MoS₂系潤滑剤についての結果で、室温にて軸力10 tonfで締め付け／緩めの操作を5回行った場合のトルクの変動を示す。締め付けトルクと緩めトルクのいずれ

Table 2 Effects of Additives on Extreme Pressure Properties in the Four-ball Test

Sample No.		1	2	3	4	5	6
Lubricant		Base grease	Sericite 5 mass %	Graphite 5 mass %	MoS ₂ 5 mass %	No.1 + EP agent ^{a)}	No.2 + EP agent ^{a)}
Last non-seizure load	[N]	392	490	392	618	784	784
Weld point	[N]	1236	1569	1569	2452	2452	3089
Load-wear index	[N]	226	255	245	363	382	412

a) SP-type EP agent, 2 mass%.

Fig. 1 Tightening and Loosening Torques of Sericite and MoS₂

Fig. 2 Tightening and Loosening Torques of Sericite and MCA

Fig. 3 Tightening and Loosening Torques of Commercial Lubricants

も MoS_2 単独添加ではその潤滑性により小さいトルクが得られた。これに対してセリサイト添加では、潤滑性の相違からより大きなトルクが測定され、1 回目の締め付けで軸力 10 tonf まで締め付けられない場合もあった。しかし、これらの混合系ではほぼ中間値が得られ、特にセリサイト/ MoS_2 (22.5/22.5 mass% 比) 系では MoS_2 単独とはほぼ同等のトルク挙動が得られることがわかった。

Fig. 2 はセリサイト/MCA 系潤滑剤についての結果を示す。MCA 単独添加に比較してセリサイト単独および少量の MCA 添加の混合系 (セリサイト/MCA = 25/15 mass%) は高いトルク係数を示した。しかし、MCA が同量以上の添加の混合系では MCA とほぼ同等のトルク特性が得られた。以上のことから、セリサイトの常温におけるねじの締め付け/緩めのトルク特性は、セリサイト/ MoS_2 系と同様に、MCA との併用によっても改良されることがわかった。

高温用の 3 種の市販品のねじ潤滑特性を Fig. 3 に示す。Pb やグラファイトを含む市販品 A (試料 J) が MoS_2 や MCA レベルの特性を示したが、市販品 B (試料 K) の Ni/グラファイト系や市販品 C (試料 L) の Cu 系ではセリサイト程度の結果しか得られなかった。

Figs. 4~6 には、セリサイト/ MoS_2 系、セリサイト/MCA 系および市販品について、締め付けトルクが 40 kgf·m になる

Fig. 4 Loosening Torques of Sericite and MoS_2 after Heat Treatment

まで締め付けた後、速やかに緩める操作を 3 回行ったときの緩めトルクと、4 回目締め付けた後、加熱処理した後室温に戻してからの緩めトルクをそれぞれ示す。 MoS_2 系では、各回毎の緩めトルクは最小であったが、800℃、5 h の加熱処理後の緩めトルクは処理前よりかなり増大した。これは MoS_2 の耐熱性の

Fig. 5 Loosening Torques of Sericite and MCA after Heat Treatment

Fig. 6 Loosening Torques of Sericite and Commercial Lubricants after Heat Treatment

低さによるものと考えられ、800℃の高温ではMoS₂は耐久性がなく、酸化劣化してしまったために潤滑性が得られず、緩めトルクが増大したものと考えられる¹³⁾。これに対してセリサイト系では、加熱処理前の緩めトルクはかなり大きかったが、処理後は最小値が得られた。セリサイトの耐熱性は1000℃の高温まであり¹⁾、セリサイトは焼失することなしにボルト／ナット間の直接接触を起こさせないように十分介在していたものと考えられる。緩めトルクが処理前よりかなり減少した原因は次のように考えられる。処理前では高締め付けによってグリースが増粘し、その結果粘性抵抗が増大し、また高締め付けによるグリースの摩擦面の接着性が増大して緩めトルクは大きい、処理後はベースグリースは焼失してしまい、残存したセリサイト薄片層が相対滑りを起こしやすくなったためと推察される。また混合系では、セリサイトにMoS₂を添加することにより、処理前の緩めトルクは減少するが、処理後の緩めトルクはMoS₂が多い系ではMoS₂単独と同様に増大した。しかし、同量添加では処理前後の緩めトルクは小さく、しかもほとんど変動のない値が得られ、MoS₂の潤滑性とセリサイトの耐熱性との両方の効果が得られた。この系は高温ねじ用潤滑剤として期待される。

セリサイト／MCA系（Fig. 5）では、MCAの添加量がセリサイトと同量以上の場合はMCA単独とほぼ同等の小さい締め付けトルクが得られたが、セリサイトが多い系ではMCA成分による潤滑性は得られなかった。また、加熱処理後の混合系の緩めトルクはセリサイトの耐熱性の効果は得られず増大し、MCA単独系ではMCAは有機物質であるために耐熱性はなく、焼失してしまうため緩めトルクの増大またはボルト／ナットの固着が発生していた。

市販品の高温ねじ用潤滑剤（Fig. 6）の中で、Pb含有の市販品Aの常温特性は良く、加熱処理後は常温の市販品BやCレベルの値を示すが、800℃の高温環境下ではやはり十分な結果は得られず、加熱処理後は緩めトルクは増大した。市販品BおよびCの常温特性はセリサイト程度で、800℃の加熱処理後は緩めトルクは増大してよい緩め特性は得られなかった。

Table 3は、各種ねじ用潤滑剤のトルク特性および加熱処理

による緩めトルクの増大または固着への抑制性の比較を示す。常温ではトルク特性のよいものがいくつかあったが、加熱処理後の緩めトルク特性ではセリサイト単独系とセリサイト／MoS₂（22.5/22.5）混合系以外に800℃の高温に対応できるものはなかった。特に、MCA単独系では加熱処理後著しく緩めトルクは上昇し、グラファイト単独系（試料I）ではグラファイトが焼失してしまったためか、固着してねじを緩めることができなかった。

SEM観察により、耐熱性の良い結果が得られたセリサイト系およびセリサイト／MoS₂混合系と得られなかったMoS₂系の加熱処理後緩めたボルトのねじ山の摩擦部表面を比較すると、Fig. 7のようになる。MoS₂単独使用の場合では摩擦部は潤滑剤がほとんど残存していないような状態で、ねじの回転方向に擦過傷が発生しており、緩めトルクの増大の起因がうかがえた。これに対して、セリサイト単独の場合の摩擦部は非摩擦表面状態に近く、かなりのセリサイトが残存しているような状態で、MoS₂で観察された擦過傷はほとんど見られなかった。また、混合系ではセリサイト単独系に近い表面状態が観測された。これらの結果は加熱処理後の緩めトルク特性と良く対応するものであった。その他の潤滑剤で得られた摩擦部の表面はMoS₂単独系とほぼ同じ表面状態であった。

Fig. 8は、Fig. 7に対応した加熱処理後のボルト／ナットの境界の断面写真を示す。セリサイト単独およびセリサイト／MoS₂（22.5/22.5）混合系の境界はセリサイトの存在によってきれいにはっきりと分離されていたが、MoS₂系では境界は不鮮明であった。

4. 結 論

以上の結果を総括すると、次のようになる。

- (1) セリサイトはグラファイトと同等以上の極圧性を示し、MoS₂より劣るが、SP系の極圧剤と併用することによりMoS₂以上の潤滑性が得られる場合がある。
- (2) セリサイトはねじ用潤滑剤として常温では締め付けトルクは高いが、その耐熱性により800℃の高温加熱処理後の緩めトルクは小さい。

Table 3 Effects of the Additives on High Temperature Properties in Screw Threads Tests

Screw characteristic		Average of tightening torque ^{a)} and loosening torque [kgf·m]	Comparison of loosening torque [kgf·m]
Lubricant (): addition concentration [mass%]		less than 25: ◎ 26-30: ○ 31-35: △ more than 36: ×	before treatment → after treatment → oxidative stability of lubricant
A	Sericite (40)	△	27 → 18 → ◎
B	Sericite/MoS ₂ (22.5/22.5)	◎	21 → 21 → ○
C	Sericite/MoS ₂ (15/35)	◎	18 → 31 → △
D	MoS ₂ (50)	◎	16 → 32 → △
E	Sericite/MCA (25/15)	△	27 → 30 → △
F	Sericite/MCA (20/20)	◎	23 → 35 → △
G	Sericite/MCA (15/25)	◎	20 → 40 → ×
H	MCA (40)	◎	19 → 40 → ×
I	Graphite (33)	○	27 → × (adhesion)
J	Commercial A (Pb, Zn, Cu, Graphite, 63)	◎	14 → 28 → △
K	Commercial B (Ni/Graphite, 15/25)	△	27 → 36 → ×
L	Commercial C (Cu, 50)	○	27 → 36 → ×
M	Commercial D (CaCO ₃ , 50)	◎	25 → 40 → ×

a) Tightening torque (5th tightening).

Fig. 7 SEM Photographs of Frictional Screw Thread Surfaces of Bolts Loosed after Heat Treatment (800°C, 5 h, in air)

Fig. 8 SEM Photographs of Boundary Sections of Bolts and Nut after Heat Treatment (800°C, 5 h, in air)

(3) セリサイトと MoS_2 の併用により、それぞれの耐熱性と潤滑性を生かした高温ねじ用潤滑剤の可能性が示唆された。

References

- 1) Ikeda, K., Nakagawa, H., Mitsunaga, K., *J. JSME (C)*, **36**, (290), 1735 (1970).
- 2) Saka, T., *J. JSME (C)*, **43**, (370), 2372 (1977).
- 3) Ishibashi, M., *Junkatsu*, **26**, (4), 225 (1981).
- 4) Gansheimer, J., Wessely, J., *Wear*, **65**, 201 (1980).
- 5) Moldavskii, M. I., Avdeev, B. M., *Russian Eng. J.*, No.3, 26 (1961).
- 6) Finkel'shtein, G. M., *Russian Eng. J.*, No.2, 16 (1964).
- 7) Hironaka, S., Hayashi, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **31**, (3), 221 (1988).
- 8) Hironaka, S., Hayashi, T., Ohta, Y., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **31**, (6), 507 (1988).
- 9) Hayashi, T., Watanabe, K., Hironaka, S., *J. Clay Sci. Soc. Japan*, **29**, (2), 55 (1989).
- 10) Hayashi, T., Hironaka, S., Otsuka, N., Tabata, Y., *J. Clay Sci. Soc. Japan*, **28**, (2), 63 (1989).
- 11) Hayashi, T., Naganuma, N., Matsuo, K., Maeda, Y., Hironaka, S., *J. Clay Sci. Soc. Japan*, **31**, (3), 161 (1991).
- 12) Hayashi, T., Naganuma, N., Matsuo, K., Maeda, Y., Hironaka, S., *J. Clay Sci. Soc. Japan*, **31**, (3), 169 (1991).
- 13) Matsunaga, M., ed., "Solid Lubrication Handbook," Saiwai Shobou, Tokyo (1978).
松永正久編, "潤滑ハンドブック," 幸書房, 東京 (1978).

要 旨

高温下におけるセリサイト-二硫化モリブデン系ねじ潤滑剤の潤滑特性

広中 清一郎^{†1)}, 鈴木 雅裕^{†2)}, 太田 善郎^{†3)}

^{†1)} 東京都立科学技術大学機械システム工学科, 191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6

^{†2)} (財)ファインセラミックスセンター 新炭素系材料開発センター, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

^{†3)} 協同油脂(株)技術部, 251-8588 神奈川県藤沢市辻堂神台 1-4-1

セリサイト、二硫化モリブデン (MoS_2)、メラミンシアヌレート (MCA)、およびこれらの混合物を鉱油またはリチウム石けんグリースに添加した場合の高温ねじ用潤滑剤としての研究が行われた。室温におけるボルト／ナットの締め付けおよび緩め操作において、 MoS_2 や MCA は低いトルク係数を示したが、 800°C 、5 h の加熱処理後はこれらの値は著しく増大した。セリ

サイトおよびその MoS_2 との混合物は、加熱処理前後も緩めトルクは減少またはほとんど変わらなかった。

高速四球試験において、グリースに添加したセリサイトはグラファイトより潤滑性を示し、硫黄およびリンを含む極圧剤 (SP 系極圧剤) と併用すると MoS_2 と同等の極圧性を示した。