

放電プラズマによる油剤の分解と電気特性に及ぼす分子構造の影響

Effect of Molecular Structures of Oils on Electrical Properties
through Decomposition of Oils by Action of Discharge Plasma

協同油脂（正）*納山 慧之 （正）羽山 誠 （正）董 大明

メゾテクノロジー研究所（正）中山 景次

Satoshi Nouyama*, Makoto Hayama*, Daming Dong*, Keiji Nakayama**

*Kyodoyushi Co., Ltd., **Institute of Mesotechnology

1. はじめに

オルタネータ等の自動車電装補機に用いられている転がり軸受の疲労寿命が著しく短いという市場問題がある。はく離部断面の金属組織をエッチングして観察すると、軸受の転動体や内外輪に発生する白色組織が観察される。この白色組織は WEA (White Etching Area) と呼ばれており、早期はく離に関与するため、その対策が強く求められている。WEA の生成起因として、水素が影響を及ぼすことが以前から指摘されており、油剤の分解により発生した水素が軸受鋼に浸入することで脆化を引き起こすと考えられているが、その発生機構は必ずしも明らかになっていない¹⁻⁴⁾。

他方、中山は、摩擦発光現象を解析して、摩擦接触点のすきまに摩擦帶電を原因とするマイクロ放電により、プラズマが発生することを発見した⁵⁾。プラズマは極めて高エネルギー状態にあり、このプラズマの中では分子の励起、イオン化、解離などが起こるため、トライポケミカル反応は容易に起こる。また、パーフルオロポリエーテル (PFPE) 油潤滑下で発生した光子の紫外光スペクトルと気体の放電プラズマの紫外光スペクトルが一致していることを見出し、PFPE 油潤滑下においてプラズマが発生していると結論付けた⁶⁾。さらに PFPE 油中でのトライポラズマの撮影にも成功している。一方、計算シミュレーションによれば、メタンガス中での放電プラズマの発生によりメタン分子が分解して水素が発生する⁷⁾。このことは炭化水素系の油剤が放電プラズマによって分解して水素が発生することを示唆している。

既報⁸⁾では、針／平板電極型放電プラズマ発生装置を用いて、脂肪族炭化水素系油剤に電圧を印加することで、油剤の放電プラズマ発生特性と放電プラズマによる油剤の分解に伴う水素発生特性を、油剤の分子構造と体積抵抗率の観点から系統的に調べた。その結果、油剤の分解に伴う水素発生は放電の有無によって決まり、その放電発生の有無は油剤の体積抵抗率に依存し、水素を発生する $3.5 \times 10^7 \Omega \cdot m$ 以上の領域と、水素を発生しない $1.1 \times 10^7 \Omega \cdot m$ 以下の領域の大きく二つに分かれることを見出した。したがって、放電発生の有無に関わる体積抵抗率の臨界値は $1.1 \times 10^7 \Omega \cdot m$ と $3.5 \times 10^7 \Omega \cdot m$ の間に存在し、この臨界値を一つの目安として、体積抵抗率を計測することで、摩擦帶電により発生する放電プラズマによる耐水素発生油剤を識別し開発できることを示唆した。

本報では、油剤の種類を芳香族炭化水素系油剤まで拡張した。油剤に電圧を印加した際の放電プラズマ発生特性と油剤の分解に伴う水素発生特性を調べ、脂肪族炭化水素系油剤が示した特性と比較した。また、耐水素発生油剤の開発に資することを目的に、放電プラズマ発生後の油剤や分解生成物に着目し、油剤の電気特性や分解生成物の分析を通して、芳香族炭化水素系油剤が放電プラズマの作用に伴いどのような変化を生じるかを考察した。

2. 実験方法

放電プラズマによる炭化水素系油剤の分解に伴う水素発生量を定量的に比較するために、Fig. 1 に示す雰囲気制御ができる針／平板電極型放電プラズマ発生装置を用いた。針の材質は SCM435、針の頂角は 120 度、平板の材質は SPCC-SB 鋼、平板の表面粗さは $R_a=0.02\mu m$ である。実験に先立ち、空気中の水分の影響を避けるために乾燥空気を 30 秒間、雰囲気制御槽に通し、内部の大気を乾燥空気と置換した。針と平板電極の放電部分は炭化水素系油剤の中にあり、針と平板電極間の距離（電極間距離）はマイクロメータにて $50\mu m$ に制御した。次いで、外部より高圧電源 (HV) から電圧を針と平板電極間に 30 秒間印加した。HV からの印加電圧は最大 5kV まで上昇するようにし、その際の両電極間の電圧変化をオシロスコープにて計測した。電圧の印加終了から 20 秒後にマイクロシリンジを雰囲気制御槽の中に差し込み、制御槽内の気体を 2mL 吸入してガスクロマトグラフ (FIS 社製 SGHA-P2) に注入し、制御槽内に発生した水素ガス濃度をモニタし

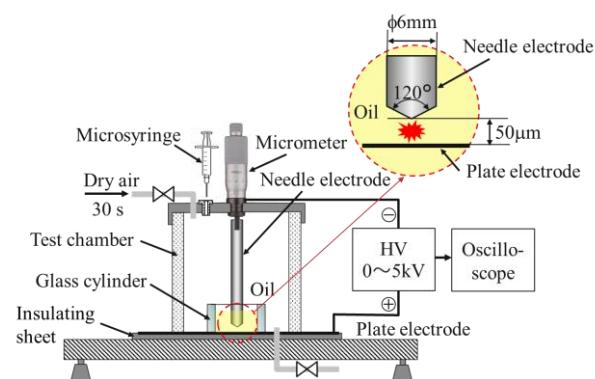


Fig. 1 The experiment apparatus for generating discharge plasma between needle and plate electrodes and collecting the evolved hydrogen with a microsyringe

た。本装置のガス検知部には高感度半導体ガスセンサを使用しており、水素ガスを広い濃度範囲で簡単かつ高感度に計測することができる。ガスクロマトグラフにより分離された各成分気体の量を電気信号に変えて、それぞれの信号強度から濃度を算出した。また、各油剤の25°Cにおける体積抵抗率も併せて測定した。その他、実験の詳細については既報⁸⁾を参照のこと。

計測日によって発生する可能性のある測定環境（温度、湿度など）の変化による結果のばらつきを抑えるために、各測定を実施する日にまず基準物質である脂肪族炭化水素系油剤のn-ヘキサデカンの水素発生量を3回測定し、その水素発生量の平均値 \bar{H}_0 を基準値とし、さらに、同一日にその他の油剤の水素発生量も同様に3回測定し、その平均値 \bar{H} とn-ヘキサデカンの平均値 \bar{H}_0 との比、 \bar{H}/\bar{H}_0 をパーセンテージで表し、水素発生量を相対水素発生量で表した。

Table 1に実験に用いた供試油剤のIUPAC名、分子構造、分子式を示す。基準物質である脂肪族炭化水素系油剤のn-ヘキサデカン（No.1）と、芳香族炭化水素系油剤の中で、二つのベンゼン環を有し、ベンゼン環の間に脂肪族炭化水素基を有することを特徴とする油剤（No.2, 3, 4, 5）（以降、ジフェニル系油剤と略称する）を選定した。なお、これらの油剤は購入したものをそのまま実験に供したものであり、購入後の精製と純度計測は行っていない。

Table 1 Chemical structures, summary of the evolved hydrogen, and the electrical resistivity for aliphatic and aromatic compounds

| Sample No. | Oil Species | | Structural formula | Molecular formula | $\bar{H}/\bar{H}_0, \%$ | $\rho, \Omega \cdot m$ |
|------------|----------------------|----------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1 | Aromatics (Diphenyl) | Alipatic | n-Hexadecane | | C ₁₆ H ₃₄ | 100 |
| 2 | | | Diphenylmethane | | C ₁₃ H ₁₂ | 2 |
| 3 | | | Diphenylpropane | | C ₁₅ H ₁₆ | 3 |
| 4 | | | Cis-1,2-Diphenylethylene | | C ₁₄ H ₁₄ | 2 |
| 5 | | | 4-Methyl-1,2-Diphenyl-1-Pentene | | C ₁₈ H ₂₈ | 72 |

3. 結果

各油剤の体積抵抗率 ρ （ $\Omega \cdot m$ ）と相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 の測定結果をTable 1に併記した。基準物質であるn-ヘキサデカン（No.1）の体積抵抗率 ρ は $5.3 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 、ジフェニル系油剤の体積抵抗率 ρ は、ジフェニルメタン（No.2）が $3.6 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 、ジフェニルプロパン（No.3）が $1.3 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 、シス-1,2-ジフェニルエチレン（No.4：以降、ジフェニルエチレンと略称する）が $7.5 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 、4-メチル-1,2-ジフェニル-1-ペンテン（No.5：以降、ジフェニルペンテンと略称する）が $3.8 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ といずれも基準物質より小さいが、臨界体積抵抗率（ $1.1 \times 10^7 \Omega \cdot m \sim 3.5 \times 10^7 \Omega \cdot m$ ）よりはるかに大きく、いずれも電圧を印加した際の放電領域の油剤に属する。また、ジフェニル系油剤の相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 は、ジフェニルメタン（No.2）が2%，ジフェニルプロパン（No.3）が3%，ジフェニルエチレン（No.4）が2%，ジフェニルペンテン（No.5）が72%となった。電圧を印加した際、No.2～5までのすべての油剤で放電プラズマの発生を確認したが、水素発生量はいずれも基準物質より小さく、特にNo.2～4の油剤は著しく小さかった。

Figure 2(a)は、基準物質であるn-ヘキサデカン（No.1）、Fig. 2(b)は、ジフェニル系油剤で相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 が72%のジフェニルペンテン（No.5）、Fig. 2(c)は、同じくジフェニル系油剤で相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 が2%のジフェニルメタン（No.2）の電極間距離50μm、油剤温度25°Cにおける電圧の時間依存性チャートである。Figure 2(a)は、最初、電圧は2kV以上まで上昇し、その後急激な電圧降下を伴ながら放電プラズマが発生した。電圧を印加した初期10秒間のみを示すが、実際は30秒間の電圧印加中全体に渡って、電圧上昇と急激な電圧降下による放電が繰り返し起こった。一方、Fig. 2(b)、Fig. 2(c)は、電圧を印加した初期は放電が発生したが、その後放電が起らなくなりほぼ0kVの一定の低い電圧を維持し続け、通電状態を示した。既報⁸⁾で示した通電性の油剤より低い電圧となった。すなわち、放電実験後のジフェニル系油剤の抵抗率は、通電性の油剤の体積抵抗率より低いことを示唆している。

ジフェニル系油剤間で比較すると、ジフェニルペンテン（No.5）は約4秒間の放電、ジフェニルメタン（No.2）は約1秒間未満の放電であった。ジフェニルプロパン（No.3）、ジフェニルエチレン（No.4）もジフェニルメタン（No.2）と類似した放電特性を示した。

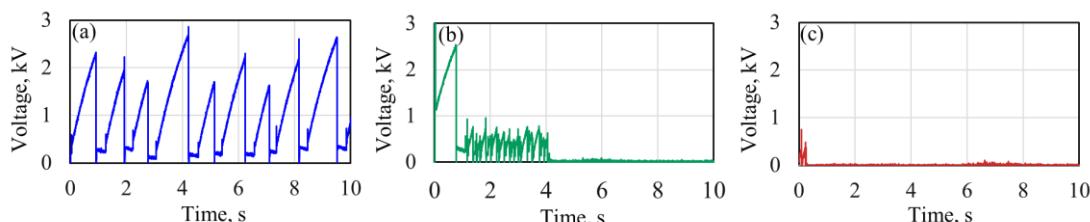


Fig. 2 Variation of application voltage recorded by an oscilloscope for (a) n-Hexane, (b) 4-Methyl-1,2-Diphenyl-1-Pentene, (c) Diphenylmethane

放電が継続する時間と相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 は、二つのベンゼン環の間の脂肪族炭化水素基の長さに依存する傾向がある。この脂肪族炭化水素基がジフェニルペンテン（No.5）より長くなると、断続的な放電が発生し、相対水素発生量 \bar{H}/\bar{H}_0 も増加すると推測される。

また、放電実験中の電極間の油剤を観察すると、*n*-ヘキサデカン（No.1）は明確な外観の変化は認められなかつたが、ジフェニル系油剤（No.2, 3, 4, 5）は、電極間に溶液中にごくわずかな黒色の浮遊物を生じ、その後直ちに油剤に分散する様子を確認した。ただし、放電実験後の油剤の外観は、いずれの油剤も試験前と明確な変化は認められず、無色透明であった。さらに、実験後の油剤の体積抵抗率 ρ を測定すると、いずれの油剤も実験前とほぼ同じ値を示した。

4. 考察

4.1 繰り返し放電実験

3章で記載した実験および観察結果より、電圧を印加した際にジフェニル系油剤の電気特性が変化するのは、放電によりごく微量の導電性物質が局部的に形成するものと推測した。この物質を究明するために、電圧を繰り返し印加し、油剤中に何度も放電を起こすことで物質の獲得を試みた。

試験方法は、2章で説明した通り、電極間距離は50μm、油剤温度は25°C、外部の高圧電源から電圧を30秒間印加し、その後一旦5秒間放置し、再度電圧を印加した。このような手順を30回繰り返し、油剤の外観変化と物質形成の有無を確認した。

まず、基準物質である*n*-ヘキサデカン（No.1）を用いてこの物質を獲得するための繰り返し放電実験を行った。油剤No.1のFig.2(a)に示す1回目の電圧印加の際と同様、電圧を繰り返し印加しても電圧上昇と急激な電圧降下による放電を毎回観測した。また、30回繰り返し放電実験後も油剤の外観は無色透明のままであり、物質の形成も認められなかった。

次に、ジフェニル系油剤（No.2, 3, 4, 5）を用いて同様の実験を行った。これらの油剤も5秒間放置した後、1回目の電圧印加の際と同様に行なった2回目以降の実験も、1~4秒程放電した後、通電に変わる現象を毎回観測した。また、電圧の印加を繰り返すと油剤が次第に黒ずんでいく様子を確認することができた。Figure 3はジフェニルペンテン（No.5）を例として、放電実験前（Fig.3(a)）と30回繰り返し放電実験後（Fig.3(b)）の外観の違いを示す。繰り返し放電実験後のジフェニルペンテン（No.5）の液体の一部分を回収し、赤外分光分析（IR）を実施したが、放電実験前の油剤のチャートから変化は認められなかつたため、繰り返し放電により外観は変化したもの、油剤中の大半の成分は変化していないことが判明した。

4.2 黒色粉状物質の観察

Figure 3に示す、繰り返し放電実験後の油剤をフッ素系メンブレンフィルターでろ過すると、フィルター表面に黒色の粉状物質（以降、黒色物質と略称する）を回収することができた。

Figure 4(a)は、黒色物質の走査電子顕微鏡(SEM)による像である。また、Fig.4(b)は、同装置でエネルギー分散型分光法(EDS)での元素分析による炭素のマッピング像である。これらの画像より、黒色物質は炭素元素を多く含むことが明らかとなった。

黒色物質の形状をさらに詳細に調べるために、高倍率の電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。Figure 5(a)は、ジフェニルペンテン（No.5）の繰り返し放電後発生した黒色物質の画像であり、Fig.5(b)は、市販のカーボンブラック（ライオ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製：EC300J）の同倍率の画像である。Figure 5(a)とFig.5(b)を比較すると、いずれも直径約50nm前後の粒子とそれらの凝集体が

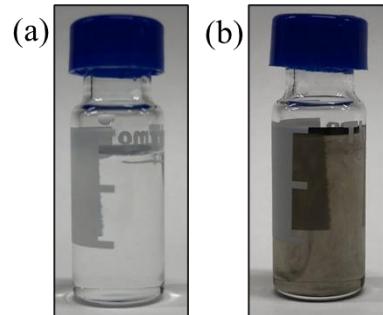


Fig. 3 Appearance photo of 4-Methyl-1,2-Diphenyl-1-Pentene (a) before and (b) after repeated plasma discharges

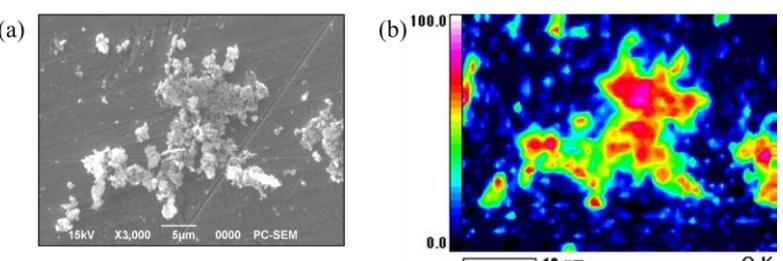


Fig. 4 (a) SEM image and (b) EDS elemental map with C of the black powder products

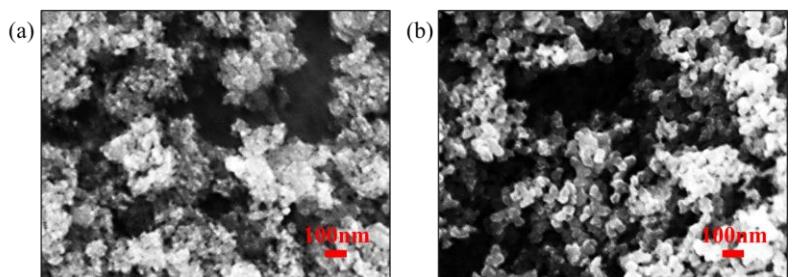


Fig. 5 FE-SEM image of (a) the black powder products and (b) carbon black (EC300J)

観察され、黒色物質は、カーボンブラックと類似の形状であることが示唆された。また、観察する際に蒸着の処理を施さずにこの画像を取得できることから、観察対象、すなわち黒色物質は導電性を持つことを示唆している。

4.3 黒色粉状物質のラマン分光分析

炭素材料の詳細情報を取得する場合、元素分析では炭素を含有しているという情報のみを取得でき、赤外分光分析では炭素の吸収効果により情報を得ることができない。一方、ラマン分光分析は、レーザを照射した際、試料から発するラマン散乱を捉えて試料の構造を解析する手法であり、炭素材料に対しても情報を与えることから、現在、炭素材料の構造を調べる有力な手法となっている⁹⁾。

回収した黒色物質はごく少量であるため、顕微ラマン分光装置を用いて計測した。そのスペクトルをFig. 6(a)に示す。グラファイト構造(sp^2 結合)に由来する 1580cm^{-1} 付近の吸収(Gバンド)とダイヤモンド構造(sp^3 結合)に由来する 1350cm^{-1} 付近の吸収(Dバンド)が強く表れている。また、Fig.6(b)は市販のカーボンブラック(EC300J)の同装置でのラマン分光スペクトルを示す。黒色物質とEC300Jの吸収の位置が一致しているため、黒色物質はカーボンブラック様の物質であるといえる。

4.4 ジフェニル系油剤の分解生成物の推定

これまでの実験、観察、分析結果より、油剤に電圧を印加した際、放電により油剤の分子構造が破壊されたと捉えられる。中山らは、潤滑油の基油として用いられている脂肪族炭化水素系油剤のモデル化合物としてメタンとエチレンを取り上げ、放電プラズマによる油剤分解に伴う荷電粒子と中性粒子の発生分布と発生強度をPIC/MCC法を適用してシミュレーション解析した⁷⁾。本研究で用いた基準物質であるn-ヘキサデカン(No.1)は、メタンやエチレンと同様直鎖の脂肪族炭化水素の分子構造を有しているため、鎖長の短い炭化水素化合物に分解されることが想定される。このような分解生成物は低分子量であるため蒸発することが考えられる。

一方、ジフェニル系油剤(No.2, 3, 4, 5)に対するシミュレーション解析は実施していないが、分子構造中にベンゼン環を有するため、脂肪族炭化水素系油剤の場合より複雑な分解が起こると想定される。竹田らは、揮発性の油剤を硬質ガラス管中に通し、1cmの間隔で向かい合わせにした径0.3mmの白金線に対し電圧を印加して放電させ、その際に生じた分解生成物をガスクロマトグラフィーで分析することで、ベンゼンやトルエンといった芳香族炭化水素系油剤の分解主生成物は、アセチレンであることを実験的に突き止めた¹⁰⁾。アセチレンは、カーボンブラックを製造する原料の一種であることから、本研究においても、芳香族炭化水素系油剤が分解し、アセチレンが一時的に生成した後に、カーボンブラック様の物質を形成するという可能性があると考えられる。

他方、液体放電プラズマを利用したナノ材料合成も研究されている¹¹⁾。Muthakarnらは、芳香族系油剤を使用し、グラファイト電極間で放電を起こし多層カーボンナノ粒子を合成した際に、生成物質の重量がグラファイト電極の消費量より顕著に多くなることを示した¹²⁾。分子構造内のベンゼン環が占める割合が大きいほど、油剤が分解しグラファイトを多く含むすが発生しやすいことが報告されている¹¹⁾。しかしながら、その現象及び生成物質の形成メカニズムは、十分に明らかになっていない。実験装置や実験条件も異なるため、必ずしも同様な結果になるとは限らないが、繰り返し電圧を印加し油剤中で放電を繰り返す実験で、ジフェニル系油剤は黒色物質を形成したこと、黒色物質を電子顕微鏡による観察やラマン分光分析による構造解析により、カーボンブラックと類似した結果を得られたことから、本研究においても、放電プラズマにより導電性を有するカーボンブラック様の物質が局部的に形成されたと判断した。

5. おわりに

自動車電装補機に用いられている転がり軸受の水素脆性疲労破壊に対する、耐水素発生油剤の開発に資することを目的に、ジフェニル系油剤の放電プラズマ発生特性と油剤の分解に伴う水素発生特性を調べ、既報で示した脂肪族炭化水素系油剤の特性と比較し、また、放電プラズマ発生後の油剤や分解生成物に着目し、油剤の電気特性や分解生成物の分析を通して、ジフェニル系油剤が放電プラズマの作用に伴いどのような変化を生じたかを考察し、下記の結論を得た。

1. ジフェニル系油剤は、体積抵抗率が $10^{10}\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{m}$ といずれの油剤も、臨界体積抵抗率($1.1\times 10^7\Omega\cdot\text{m}\sim 3.5\times 10^7\Omega\cdot\text{m}$)よりも明らかに大きく放電領域であることを示し、電圧印加により油剤中で放電が起こり、その放電により水素が発生する。ただし、ジフェニル系油剤の水素発生量は、脂肪族炭化水素系油剤のそれよりも小さく、電圧を印加した際の放電継続時間も1~4秒程度と短く、その後通電状態になる。
2. 油剤に対し電圧を繰り返し印加すると、放電もその都度発生する。ジフェニル系油剤は放電が繰り返し起こると、

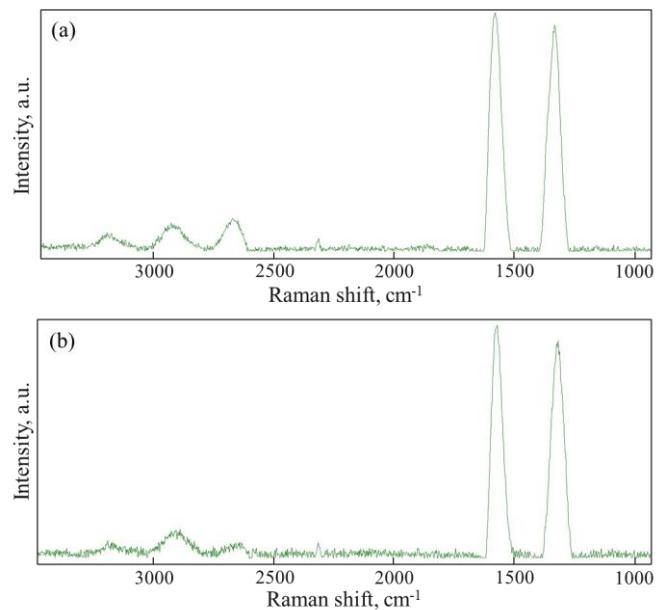


Fig.6 The Raman spectrum of (a) the black powder products and (b) carbon black (EC300J)

- 次第に油剤が無色透明から黒色に変色したが、赤外分光分析による吸収の違いは認められなかった。したがって、油剤中の大半の成分変化はないと捉えられる。
3. 繰り返し放電実験後のジフェニル系油剤をろ過すると、黒色物質が得られる。SEM を用いて画像を取得し、EDS を用いて成分分析した結果、黒色物質は炭素元素を多く含み、カーボンブラックと形状が類似しており、かつ、導電性を有する可能性があることが判明した。
 4. 黒色物質に対しラマン分光分析を実施した結果、 sp^2 結合由来の G バンド、 sp^3 結合由来の D バンドの吸収が認められ、カーボンブラックの吸収と一致した。

以上より、ジフェニル系油剤は放電プラズマ作用により分解し、カーボンブラック様の物質を形成していると判断した。また、物質は導電性を有すると考えられるため、電極間に局所的な導電経路を形成し、断続的な放電を妨げたと推測する。今後、摩擦帶電によるプラズマ作用により導電性物質を局所的に形成する機能を、潤滑油や添加剤として利用することで、耐水素発生油剤開発に大きく貢献するであろう。

文献

- 1) 吉崎・高原：転がり軸受の早期はく離対策に寄与するグリース技術，トライボロジスト，66，9（2021）699.
- 2) 平岡・長尾・椿野・山本：転動疲労における白色組織変化の生成機構，トライボロジスト，51，10（2006）744.
- 3) 宇山：転がり軸受に及ぼす水素の影響，トライボロジスト，60，10（2015）658.
- 4) 江波・山田・小俣：転がりすべり接触下における潤滑剤からの水素発生，トライボロジスト，68，12（2023）868.
- 5) 中山：トライボマイクロプラズマートライボロジー新分野の開拓，トライボロジスト，49，1（2004）23.
- 6) K. Nakayama: The Plasma Generated and Photons Emitted in an Oil-Lubricated Sliding Contact, J. Phys. D: Appl. Phys, 40 (2007) 1103.
- 7) 中山・田中：プラズマ作用による油剤分解と水素発生のシミュレーション解析，トライボロジー会議予稿集，東京（2018）E3.
- 8) 納山・飯島・羽山・董・中山：放電プラズマによる油剤の分解と水素発生に及ぼす分子構造の影響，トライボロジスト，68，9（2023）644.
- 9) 藤沢：各種炭素材料のラマンスペクトル比較，長野県工技センター研報，9（2014）M33-M35.
- 10) 竹田・益子：揮発性有機物質の熱分解および放電分解ガスクロマトグラフ，工業化学雑誌，71，10（1968）1627-1631.
- 11) 佐野：液中放電プラズマによるナノマテリアル合成，電気学会誌，131，2（2011）84-87.
- 12) P. Muthakarn, N. Sano, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon & T. Kanki: Characteristics of Carbon Nanoparticles Synthesized by a Submerged Arc in Alcohols, Alkanes, and Aromatics, J. Phys. Chem. B, 110, 37 (2006) 18299-18306.