

## PMA 系高分子添加剤を含む潤滑油の流体潤滑特性（第 1 報） —マイクロ流路デバイスを用いた圧力—流量特性評価—

Fluid Lubrication Characteristics of Lubricants Containing PMA-Based Polymer Additives

### Part 1—Evaluation of Pressure-Flow Characteristics Using a Microfluidic Device—

京大・工（院）山本 和佳 京大・工（正）\*山下 直輝 京大・工（正）平山 朋子 京大・工（非）土屋智由

Waka Yamamoto\*, Naoki Yamashita\*, Tomoko Hirayama\*, Toshiyuki Tsuchiya\*

\*Kyoto University

### 1. はじめに

流体潤滑での摩擦の支配因子は潤滑油の粘度であるが、低温での粘性抵抗の抑制を重視して低すぎる粘度の基油を選定すると、温度上昇時に流体潤滑を維持できず、摺動面の接触が生じる。そのため、高温時の粘度低下による潤滑状態の悪化を防ぐために、高分子系の添加剤が広く使用されている。高分子添加剤は高温状態で分子鎖を広げることによって基油の流動性を低下させるため、粘度指数を向上させる目的で使用されてきた。しかし、1960 年代に粘度への影響だけでは説明できない摩擦や摩耗の低減効果が発見され、高分子が摺動面において吸着膜を形成することが示された。その後、高分子添加剤は摩擦調整剤としての効果が期待されるようになり、近年では形成される吸着膜の厚さと摩擦特性の評価が進められている[1]。

高分子添加剤は、他の添加剤と比較して分子量が大きく、油中で様々な形態をとりうるため、その構造や機能を幅広い潤滑条件で評価する必要がある。高分子添加剤の各潤滑状態での摩擦特性をより正確に評価するためには、境界潤滑と流体潤滑を切り分けて考える必要がある。我々の研究グループでは、これまでに独自設計した狭小すきま摺動試験機を使用して、流体潤滑での高分子添加剤含有潤滑油のせん断流れについて評価を行ってきた[2, 3]。その結果、およそ  $1.2 \mu\text{m}$  のすきまでの摺動試験において、極性基を多く持ち、分子量が大きい高分子添加剤が低せん断速度時に潤滑油の見かけ粘度を上昇させる現象を発見した。本研究では、流体潤滑状態を模擬したすきまを創成するために、半導体微細加工技術を駆使してマイクロ流路デバイスの作製を行った。流路に高分子添加剤を含む潤滑油を送液する際の圧力差と流量を計測することによって、流体潤滑での高分子添加剤含有潤滑油の圧力流れ特性を評価した。

### 2. デバイスと試料

本研究では、4 インチシリコンウェハに対して縮小投影型露光装置 (NSR-2205i11D) による露光と高速シリコンエッチング装置 (RIE-800iPB-KU) による深堀ドライエッチングを繰り返すことによって、幅  $100 \mu\text{m}$ 、深さ  $500 \text{ nm}$  程度の微細な溝構造を 200 本と、それらの両端に潤滑油を貯めるタンク部分を形成した。最後に、基板接合装置 (SB8e SPEC-KU) を使ってガラスウェハを陽極接合で貼り合わせることによって、マイクロ流路デバイスを完成させた (Fig. 1)。また、デバイスに潤滑油を圧送するためのセットアップの概略図を示す

(Fig. 2)。2 つの耐圧容器にはそれぞれ圧力弁と圧力計が取り付けられており、フィードバック制御によって容器内を所望の圧力に保ち、試料を一定の圧力で送液できる。送液された試料の質量は制電アクリル製の風防の中に設置した電子天秤で設定時間ごとに記録した。

基油にはヘキサデカンを選定した。また、分子量が 3 万程度で極性基を多く持つポリメタクリレート系の添加剤 PMA1 と、極性基が少ない PMA2 のいずれかを  $0.1\text{wt\%}$  基油に添加した潤滑油を調製した。

### 3. 実験手順

まず、デバイスに  $0.2 \text{ MPa}$  の圧力差を与えてヘキサデカンを送液した際の流量を測定した。次に、同じ圧力差を維持した状態で、PMA1 または PMA2 を含む潤滑油を送液した。PMA 系添加剤を含む潤滑油の送液は流量変化が微小になるまで 1 時間程度継続し、最後にヘキサデカンを送液した。流量は、電子天秤で計測した 10 分間ごとの重量増加量から算出した。なお、実験中の室温は  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  に保たれていた。

### 4. 実験結果と考察

まず初めに、各デバイスにヘキサデカンを送液し、計測した流量から見積もった各デバイスの平均的な流路深さを Table 1 に示す。平均流路深さは  $400\text{--}500 \text{ nm}$  程度であり、流体潤滑を模擬した狭いすきまの創成に成功した。

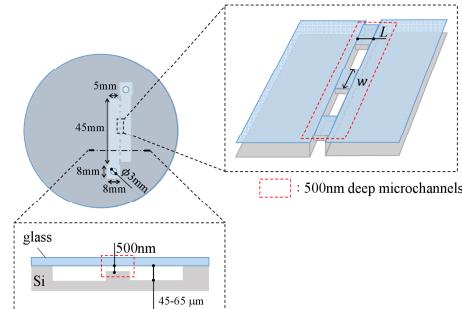


Fig. 1 Design of microfluidic device.

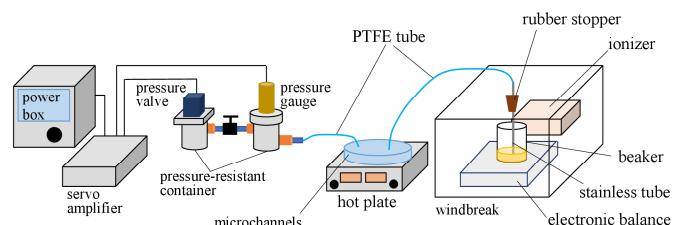


Fig. 2 Experimental setup.

PMA1 または PMA2 を含む潤滑油を送液したときの時間と流量の関係を Fig. 3 に示す。各グラフには、ヘキサデカンの流量が安定した後の測定結果を示した。全ての実験において、高分子添加剤を含む潤滑油を送液すると流量の減少が生じ、再度ヘキサデカンを送液した段階で流量がある程度回復する傾向が確認できた。同じ種類の高分子添加剤を含む潤滑油を送液した実験結果を比較すると、初期にヘキサデカンを送液した際に得られる流量が少ないデバイスほど潤滑油を送液したときの流量変化が緩やかであった。これは高分子添加剤がマイクロ流路壁面へ吸着する速さが、流路に供給される高分子添加剤の量に依存するためと考えられる。また、ヘキサデカン送液時の流量が類似した結果を比較すると、PMA1 を送液した場合は送液開始直後から緩やかに流量が減少するのに対して、PMA2 の場合はしばらく一定の流量にとどまったのち、流量が減少した。この違いの原因として、PMA1 と比較して PMA2 は極性基が少ないため、単位時間当たりに同じ量の高分子添加剤が通過しても、壁面に吸着する確率が低く、吸着膜の形成までに時間を要したと考えられる。

添加剤を含む潤滑油の送液終了時、および実験終了時の流量からそれぞれ推定される流路深さの減少量を見積もった結果を Table 2 に示す。この減少の原因が、高分子添加剤が流路の底面と上面に均一な膜厚の吸着膜を形成したことによると仮定した場合、その膜厚は Table 2 に示した各数値の半分の値と考えることができる。すべてのデバイスで実験終了時の膜厚は、添加剤を含む潤滑油送液終了時の膜厚のおよそ 5-6 割になった。このように厚い膜が形成された理由としては、初期に流路内に吸着した高分子添加剤に、継続的に供給される高分子添加剤が絡まることによって凝集体形成が進展したためと推察される。本現象の解明には、今後更に詳細な検証が必要である。

## 5. 結論

本研究では、流体潤滑での高分子添加剤の効果を検証するためにマイクロ流路デバイスを作製し、デバイスに圧力差を設けて高分子添加剤を含む潤滑油を送液することによって、その圧力流れ特性を評価した。高分子添加剤含有潤滑油を送液した場合、基油の場合と比較して流量が大幅に減少したが、極性基の量が少ない高分子添加剤は、流量が大きく変化し始めるまでに時間を要することがわかった。また、再度基油を送液すると、吸着状態にあった高分子添加剤の一部が脱離する可能性を示した。

## 謝辞

本研究において使用した高分子添加剤は三洋化成工業株式会社から提供されたものである。また、本研究のデバイス作製の一部は、京都大学ナノテクノロジーハブ拠点（文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業）の支援を受けて実施された。ここに謝意を表する。

## 文献

- 1) 山下, 他: 高分子系摩擦調整剤が形成する吸着層構造の温度依存性とナノトライボロジー特性, トライボロジー会議 2020 秋別府, No. G29.
- 2) 渡邊, 他: 圧軸受式狭小すきま試験機による高分子添加剤含有潤滑油のせん断特性評価, トライボロジー会議 2021 春東京, No. F2.
- 3) 山下, 他: 中性子反射率法と狭小すきま摺動試験機の組み合わせによる静止場およびせん断場における高分子添加剤の界面構造解析, トライボロジー会議 2021 秋松江, No. A11.

Table 1 Average channel depth estimated from measured flow rate.

| Device No.           | 1   | 2   | 3   | 4   |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|
| Estimation depth, nm | 506 | 410 | 394 | 393 |

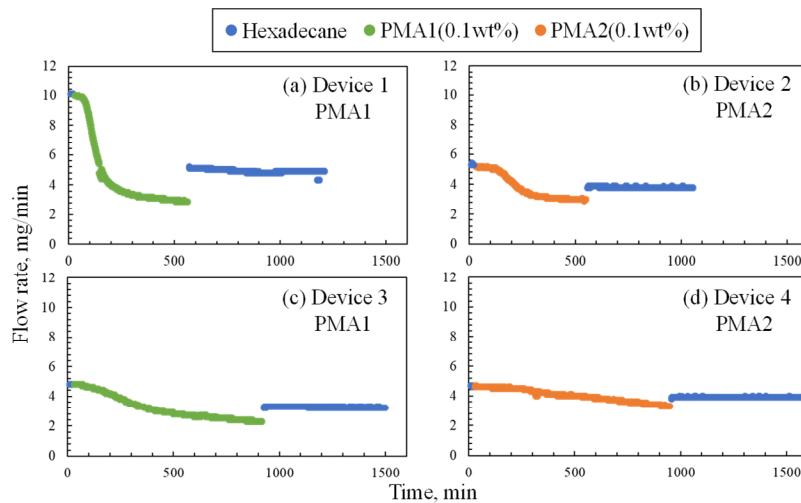


Fig. 3 Time variation of flow rate.

Table 2 Decrease in channel depth.

| Device No.            | 1    | 2    | 3    | 4    |
|-----------------------|------|------|------|------|
| Additive              | PMA1 | PMA2 | PMA1 | PMA2 |
| After PMA pumped, nm  | 172  | 71   | 86   | 44   |
| End of experiment, nm | 108  | 43   | 50   | 24   |