

金属素材間の接着接合の現象解析 —水分による接着強度低下をスパコンで予測—

研究・開発機関 : [名古屋工業大学](#)、[株式会社神戸製鋼所](#)
 利用施設 : 名古屋大学情報基盤センター全国共同利用システム
 計算規模 : Fujitsu FX1000 (64 ノードを数ヶ月連続利用)
 利用ソフトウェア : 独自開発コード hybridQMCL/DC-RGDFT

Before

- 自動車ボディー等は、鉄、アルミニウムや炭素繊維複合素材 (CFRP) などの樹脂材料を組み合わせ、コストを抑えながら重量の削減を図る、接着剤を用いたマルチマテリアル化がトレンドです。
- マルチマテリアル化に必要な接着剤は、湿潤環境で接着力が低下してしまう問題があり、普及の妨げとなっています。また、水分による接着力低下のメカニズムもよく分かっていませんでした。

After

- 樹脂と金属との接触部での、水分による化学反応とそれによる接着力の低下を、リアルな状況で電子レベルから予測できるようになりました。
- 樹脂内部での、水分のpHに依存したプロトン化 (H⁺の付加) と、それによる強度低下を電子レベルでの熱力学計算によって予測でき、実験と直接比較できる精度のシミュレーション結果が得られました。

背景と目的

自動車等の製造業では、軽量化や省エネの面から性質の異なる複数の素材を組み合わせるマルチマテリアル化の必要性が高まり、接着剤の一層の高性能化が期待されています。その際、エポキシ樹脂系接着剤が広範に使用されていますが、湿潤環境で接着強度が低下し、弱い力でも接着部が破壊してしまう問題があります。

図1に示すように、破壊箇所は、接着剤と金属との接触部(界面破壊)や接着剤の内部(凝集破壊)が多いようで、水分による接着耐久性の低下は接着技術の信頼性に関わるので、そのメカニズムを知り予測することは重要です。

水分による接着耐久性低下に関するシミュレーションでは、有機と無機、金属と高分子、電子構造と材料形状という、多くの研究分野が絡んだ複雑なプロセスを対象とすることが必要であり、実験結果と直接比較できる精度の結果を得るためには電子レベルの微細な現象に対して大規模な計算が必要となります。

そこで、対象モデルの一部にだけ計算コストが高い電子状態計算を適用するハイブリッド量子古典法や、接着部と水分との間でのプロトン移動度合いを予測する熱力学計算法を用い、スパコン上で大規模なシミュレーションを行いました。

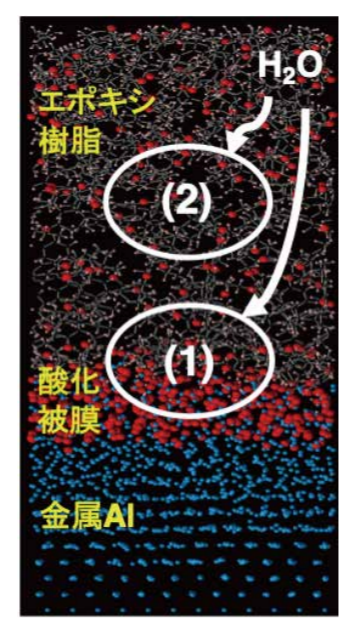


図1 水分による接着破壊箇所 (1)界面破壊、(2)凝集破

利用成果

[界面破壊] 被着材は、実験に合わせて酸化皮膜を形成させた金属Alとし、エポキシ樹脂と酸化皮膜付Alとの接触部には水分子群を挿入しました。全原子の運動はハイブリッド量子古典法でシミュレーションすることにし、特に酸化皮膜と樹脂の一部を含む「量子領域」の原子には、化学反応を高精度で計算できるようにDFT(密度汎関数理論; 電子状態の精密な計算理論)を適用しました。端を縦方向に少しずつずらしつつ樹脂が感じる「ざり応力」をモニターすることで接着強度がわかります。(図2)

シミュレーションで得た接着強度は、完全乾燥では50MPaであり、水分含有量が多い場合は25MPa程度に低下しました。接着強度のオーダーが実験結果である30MPa程度とよく一致しており、水分含有により接着強度が大きく低下することも実験とよく合っています。シミュレーションの様子から、接着強度を低下させることに繋がる化学反応も明らかにできました。

このように大規模な対象系を用いて、絡み合ったエポキシ分子からできているリアルなエポキシ樹脂を採用したことで、基板と接触するOH基の向きや個数もリアルとなり、さらに電子レベルからの高精度なシミュレーションを行うことが可能となり、実験結果と直接比較可能な接着強度を初めて計算で得ることができました。

[凝集破壊] アミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂は、特に酸性環境で弱化的ことが実験でわかっています。そこで、アミン硬化エポキシ樹脂のモデルを水分環境におき、アミン基のN原子と水分との間でのプロトン移動の度合いを、電子状態をDFTで計算するシミュレーションを行って、熱力学的に安定な状態を求めました。(図3)

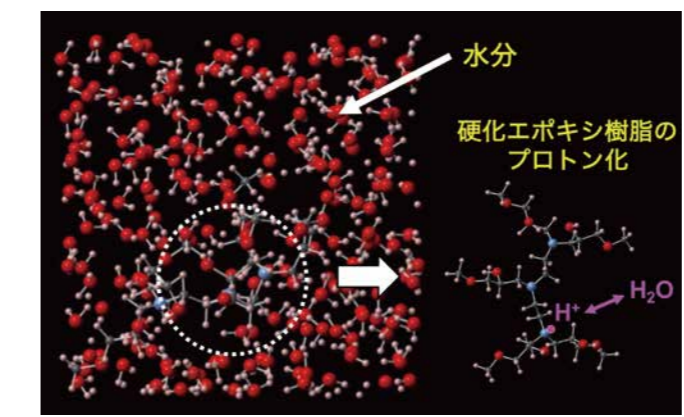


図3 水分による凝集破壊に関する、プロトン状態の熱力学シミュレーション
 水分環境では、プロトン化が起こり、化学ボンドが破壊され易くなります。

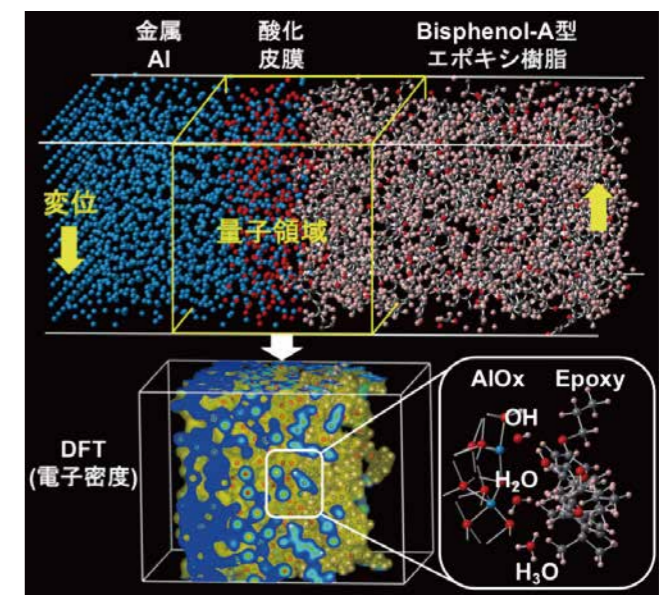


図2 水分による界面破壊に関するハイブリッド量子古典シミュレーション
 精密な電子状態計算を行って原子に働く力を得る量子領域と、経験的な近似式から原子に働く力を得る古典領域に分け、それらをハイブリッド化してシミュレーションします。

その結果、中性環境(pH=7)であっても、アミン基の場所によっては、プロトン化することを初めて明らかにしました。酸性環境なら、アミン基のプロトン化の度合いは高くなります。また、エポキシ樹脂のアミン基は、このようにプロトン化されると、より小さいエネルギーで、構成している化学ボンドが破壊されることを発見しました。これらのシミュレーション結果は、実験でのエポキシ樹脂の弱化的をよく説明できます。

文責 名古屋工業大学 尾形 修司

出典: J. Phys. Chem. C 120, 13630 (2016), 122, 17748 (2018), J. Phys. Chem. B 125, 8989 (2021).