

論文 エポキシ樹脂注型品の硬化プロセス解析技術の開発*

The Development of Simulation Technology of Heat Curing Process of EPOXY Resin

伊奈 治 石川智則 成田量一 竹中 修
Osamu INA Tomonori ISHIKAWA Ryouti NARITA Osamu TAKENAKA

The Insulated sealing structure of electric parts is used commonly and widely in the automobile industry. This technology has excellent sealing performances, high durability, low cost. However, the behavior of heat curing resin is so complicated that we can not help depending on experimental method with trial and error to optimize the curing process condition. This method needs much time and high cost to get the degree of reliability allowance. This report shows the simulation method which performs to predict the Internal strain of epoxy resin and parts by incorporating the behavior of heat curing process into this simulation.

Key Words : Curing Process, FEM, EPOXY Resin

1. 緒 言

エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂を用いた電気部品の絶縁封止構造は、優れた耐久性・低コストを理由に、広く一般的に使われている。しかしながら、熱硬化性樹脂は熱硬化時の挙動が複雑であり、製品としての信頼性余裕度を十分把握するために、硬化条件の最適化や適用範囲の決定には試行錯誤的な実験手法に依存せざるをえず、多くの手間が必要であった。特に、エポキシ樹脂注型では硬化条件により内部の応力（ひずみ）が変化し、これにより冷熱ストレス印加時の耐クラック性が大きく変化する。そこで、内部ひずみ評価技術の確立をめざして、硬化プロセスのシミュレーション技術開発に着手した。

エポキシ等熱硬化樹脂の硬化過程における密度変化は Fig. 1 に示す通りである。従来の応力解析は樹脂硬化点を起点とするため、硬化点前で発生する応力は解析出力に反映されない。そこで、今回、硬化過程全体の樹脂挙動を定量的に把握し、これをシミュレーションへ取り入れることで、内部応力を正確に予測し、材料開発、製品開発、工程設計に適用可能な解析技術の確立を目指した。

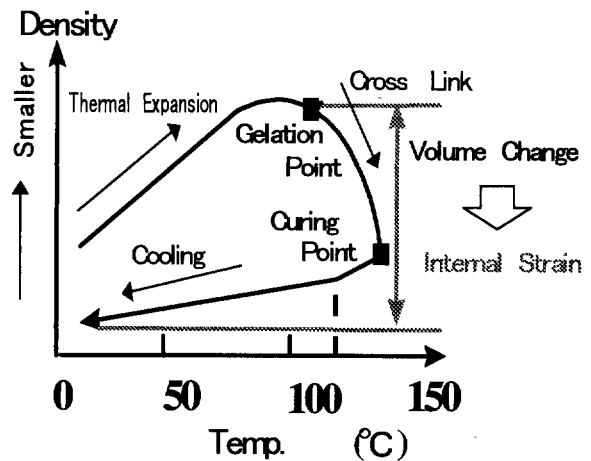


Fig. 1 Density change of EPOXY in curing process

2. 開発の目標と課題

熱硬化樹脂の硬化過程の密度変化をみると、まず、加熱による温度上昇により液相状態で熱膨張し、硬化反応により樹脂の2次元的架橋が始まり、体積収縮を伴いながら、2次元的架橋の終点であるゲル化点に到達する。ここで、エポキシは液体から固体としての挙動に移行する。次に、3次元的架橋に移行し、これの終点である硬化点に到達する。更に、冷却過程を経て室温に戻る。この過程の中で、固体化するゲル化点の体積と冷却後の体積との差が硬化内部ひずみにつながる。

* 99年3月15日原稿受理

そこで従来から硬化内部ひずみ評価手法として用いられる手法を Table 1 に示す。ガラス管法は、樹脂試料をオイル中で硬化させ、オイル液面変化量から体積変化を測定する。これは低コストであり、硬化パターン設定には有効であるが、注型適用製品の形状要因を考慮できない。

製品評価用のひずみゲージによる構成部品のひずみ直接測定法は高精度な内部ひずみ測定が可能であるが、測定部位の制約があり、製品形状、構造、及び、工程条件の最適化への適用には限界がある。そこで、これらの要求にこたえることができるシミュレーション技術開発が不可欠となっている。ここでの開発目標として、モデル化範囲を製品全体、入力境界条件を硬化パターンとし、解析出力をエポキシ・各構成部品の発生応力（ひずみ）とする解析システム構築を掲げた。しかし、一般的に熱硬化樹脂は、その硬化過渡の物性変化が非常に大きいため、既存の汎用解析ツールでは対応困難である。必然的に、開発課題はエポキシの硬化過渡挙動の定量的把握とその定式化、及び、解析システム構築とその成立性の検証となる。

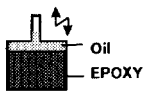
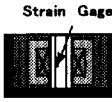

	Glass Tube	Strain Gage	Simulation
Method			
(Output)	Volume Change Of EPOXY	Strain Of Parts	Strain
Restriction	Medium (Only EPOXY)	Medium (Size of Gage)	Good
Evaluation of Shape	Poor	Good	Good
Optimization Of Curing Process	Good	Medium	Good
Evaluation Cost	Medium	Poor	Good

Table 1 Feature of curing internal strain evaluation method

3. 解析システムの開発ステップと構成

熱硬化樹脂の硬化過渡挙動を数値解析する方法として、粘度を用いる方法が提案されている。エポキシは硬化反応の進展に伴う分子量増加による非可逆的な粘度上昇を起すが、反応状態や分子量分布等と関連付けて粘度を記述することは難しいので、一般に粘度を温度と時間の関数として次式で表している。

$$\eta = f(T, t) = \eta_0(T) \left[\frac{1+t/t_0(T)}{1-t/t_0(T)} \right]^{c(T)} \quad (1)$$

ここで、 η ：硬化中の熱硬化樹脂粘度

T ：硬化温度、 t ：時間、

$c(T)$ ：補正係数、 $\eta_0(T)$ ：初期粘度、

$t_0(T)$ ：温度 T での硬化時間であり、

$t=t_0(T)$ の時、 $\eta=\infty$ となる。

この式を、初期から硬化点までに適用することは可能であるが、粘度を基準にして解析システムを構築することは極めて難しいものとなる。そこで、本研究では、(1)式の硬化反応度を規定する無次元時間項 $t/t_0(T)$ に着目し、

$$\tau = t/t_0(T) \quad (2)$$

ただし、 τ ：硬化度 とし、

硬化度 (τ) をパラメータとして、エポキシ硬化過渡物性を定式化することとし、汎用構造解析で用いられる計算アルゴリズムを適用することとした。

また、解析システム開発の手法・手順は、

Step 1：等温状態における硬化度 (τ) の定式化

Step 2：硬化中の発熱反応の反応熱の計算²⁾

Step 3：各物性値の温度時刻歴特性を硬化度 (τ) の関数として近似し、汎用 FEM コードにより内部ひずみを計算する手法・手順の確立

Step 4：テストピースによる解析システムの精度検証の4つの開発ステップで行うこととする。ここで、Step 1の硬化度の考え方とその定義方法は、機械学会論文等¹⁾で発表されている手法を適用する。次に、Fig. 2 に解析システム構成案を示す。

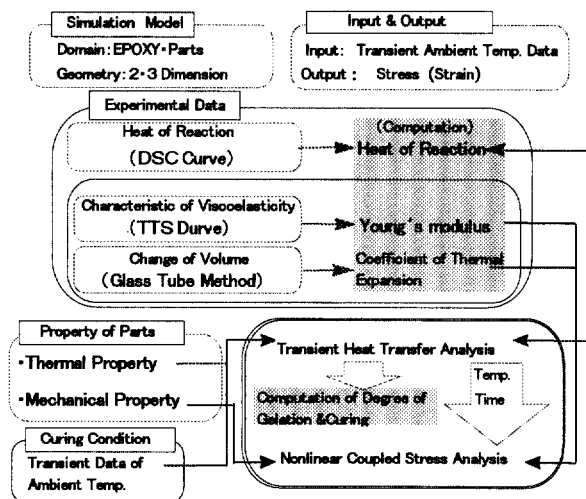


Fig. 2 Scheme of analysis system

硬化パターンの初期状態から硬化点までを硬化過渡領域とし、その後の降温冷却過程を冷却領域とする。

まず、硬化過渡領域を解析範囲として、汎用コード：

MARC[®] の非定常熱伝導解析により温度時刻歴を計算し、各増分ステップごとに、硬化度を変換計算により算出する。更に、ここでは反応熱を盛り込んだ計算を行う。次に、エポキシが固体化するゲル化点以降を解析範囲として、非定常熱伝導解析の解析出力を入力境界条件とする連成応力解析により各部位の応力（ひずみ）時刻歴を計算する。ここで、エポキシの硬化過渡物性は副プログラムにより定義する。以上の方法・手順により今まで不可能であったエポキシ注型適用品の硬化過渡挙動と応力とを高精度にシミュレーションする解析システムを構築する。

4. 検討結果

4.1 硬化度の計算

まずはじめに、エポキシ硬化過渡物性を定式化するための変数である硬化度 (τ) の時刻歴計算手法の検討を行い、計算手法・手順の確立、副プログラム作成、及び、実機データによる解析手法の成立性の検証を行った。

エポキシ等熱硬化樹脂の一定温度における硬化時間は、一般理論より、

$$t_0(T) = A * \exp(B/T) \quad (3)$$

ここで、 A, B : 定数

Fig. 3 に硬化時間と複素弾性率の関係を示す。硬化点 ($\tau=1$) に対し、ゲル化点 (複素弾性率の実数部と虚数部との交点) は、 $\tau=0.25$ となる。

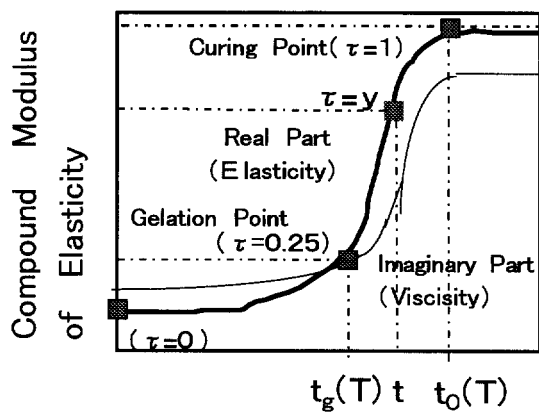


Fig. 3 TTS curve & curing point

τ は時刻 (t) と温度 (T) との関数となっており、時刻: $t_n = t_{n-1} + \Delta t$ の時、温度: $t_n = T_{n-1} + \Delta T$ とすると、微小時間 (Δt) 経過時における τ の増加量 ($\Delta \tau$) は、

$$\Delta \tau = \Delta t / t_0(T) + B * T_{n-1}^{-2} * \tau_{n-1} * \Delta T \quad (4)$$

$$\tau_n = \tau_{n-1} + \Delta \tau \quad (5)$$

各増分ステップの τ 値は、各ステップの非定常熱伝導解析出力である時刻、増分時間、温度、及び、増分温度の4つの出力の組み合わせにより規定され、これらの出力の変換計算により算出可能である。

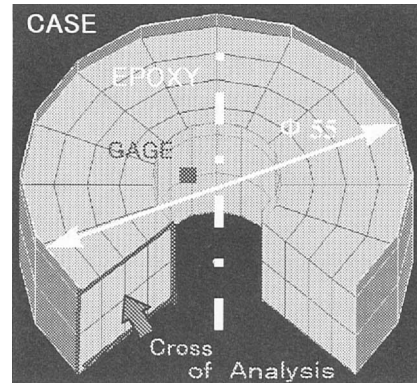


Fig. 4 Subject of analysis

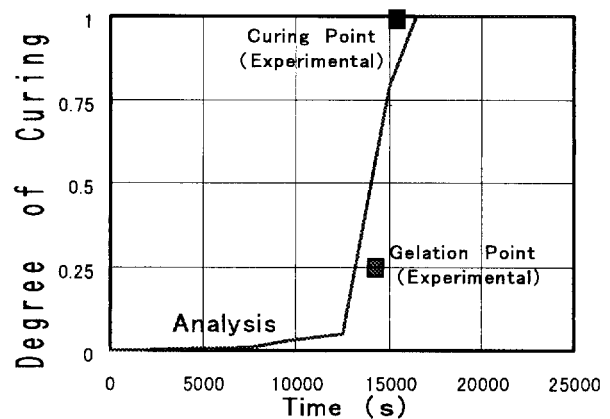


Fig. 5 Transient degree of curing

Time	13800 (s) (Gelation Point)
Temp. (°C)	
Degree Of Curing	

Fig. 6 Example of output

MARCの変数変換用副プログラムを用いて硬化度計算を作成し、テストピース（エポキシ）を対象として、シミュレーションとしての精度検証を実施した。Fig. 4, 5, 6 に示す通り、解析結果は実機測定値とよく一致している。ここで、評価対象材料のゲル化点、硬化点は粘弾性測定装置により測定した。

4.2 反応熱の計算

ここでは、エポキシ硬化反応熱による温度上昇の計算手法、非定常熱伝導解析の境界条件としての定義方法、及び、実機データによる解析手法の成立性の検証を行なった。Fig. 7 に、エポキシ等の加熱硬化における過渡温度上昇と反応熱時刻歴との関係を示す。

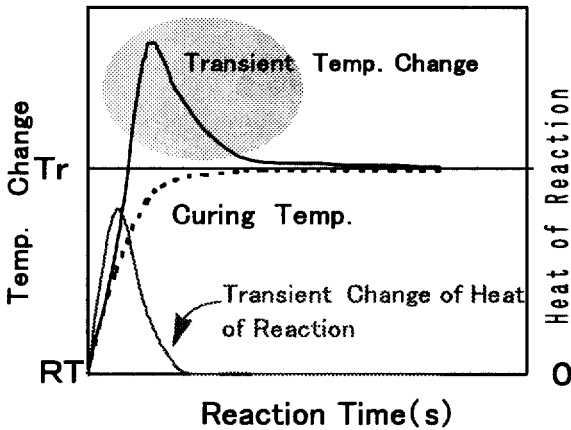


Fig. 7 Transient temp. rise by heat of reaction

加熱により急激に硬化反応が進み、その結果、硬化温度を超える温度に到達し、反応が終了すると硬化温度に収束する。通常、150°C 硬化にて 40°C 前後の過渡温度上昇がみられる。

反応速度論よりエポキシ等の反応速度 ($d\beta/dt$) と反応率 (β) との関係は、

$$d\beta/dt = k(1-\beta)^m \tag{6}$$

ここで、 $k = C \cdot \exp(-D/R \cdot T)$

m : 反応次数 C : 定数

D : 活性化エネルギー R : 気体定数

よって、等温場における反応率は

$$\beta = 1 - ((m-1)k \cdot t + 1)^{1/(1-m)} \tag{7}$$

また、単位時間の発熱量 (Q) は反応速度に比例するので

$$Q = (d\beta/dt) \cdot H_0 \tag{8}$$

$$Qn = k_{m-1} \cdot (1-\beta_{m-1}) \cdot H_0 \tag{9}$$

H_0 : 総発熱量 Qn : 時刻 tn における反応熱量

Qn は、非定常熱伝導解析の各ステップ出力 (温度・増分温度・時刻・時間増分) を変数とする反応熱計算

副プログラムにより計算できる。Fig. 8 の等温場反応熱解析結果は、150°C における反応熱量の時刻歴解析値と示差熱分析測定値との相関を示すが、両者はよく一致している。

また、Fig. 9 は、エポキシ樹脂の 150°C 加熱硬化における過渡温度変化の解析値と実測値との相関を示すが、これもよく一致しており、これらによりこの手法の妥当性が確認された。

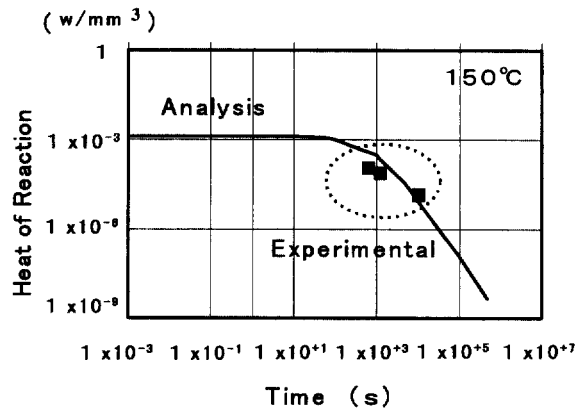


Fig. 8 Heat of reaction in equal temp. field

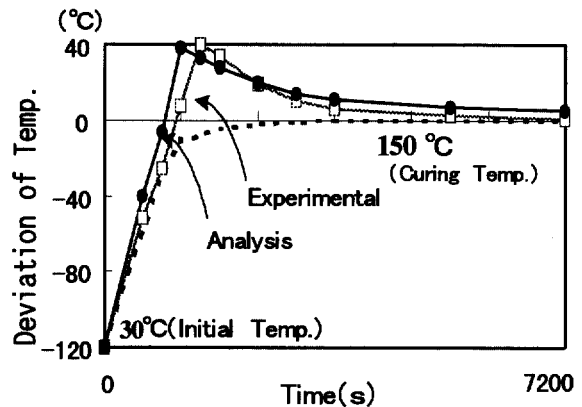


Fig. 9 Transient temp. change

4.3 硬化過渡ヤング率の計算

構造解析では、ヤング率・線膨張率・ポアソン比による材料物性定義が一般的である。そこで、粘弾性測定装置による実測値をもとに、エポキシ硬化過渡ヤング率のゲル化・硬化度 (τ) を変数とする定式化、副プログラム化、及び、その成立性を検証した。エポキシ硬化過渡ヤング率は TTS カーブの実数部として定義され、その等温場におけるヤング率時刻歴は Fig. 10 に示すとおりである。ゲル化点・硬化点におけるヤング率 (E) は、硬化パターンに依存せず一定である。

よって、非等温場における任意時刻 t_n におけるヤング率 E_n は、複素弾性率(実数部)データの3次近似により定式化すると、

$$E_n = E_g * \exp(a + b * x + c * x^2 + d * x^3) \quad (10)$$

ここで、 $x = 0.333 * (4 * \tau - 1)$ であり、硬化過渡ヤング率は硬化度の関数となる。この定式の等温場におけるTTSカーブにより検証した結果を Fig. 11 の等温場ヤング率特性グラフに示す。

実験値と計算値とはよく一致しており、3次近似の成立性が確認された。そこで、ヤング率定義用副プログラムを用いて、非等温場におけるヤング率 E_n をプログラム化した。その計算結果を同様の手法により検証した結果は、Fig. 12 の硬化過渡ヤング率特性グラフに示す通りである。計算値と実験値とはよく一致しており、この定式の非等温場過渡挙動への適応性が確認された。

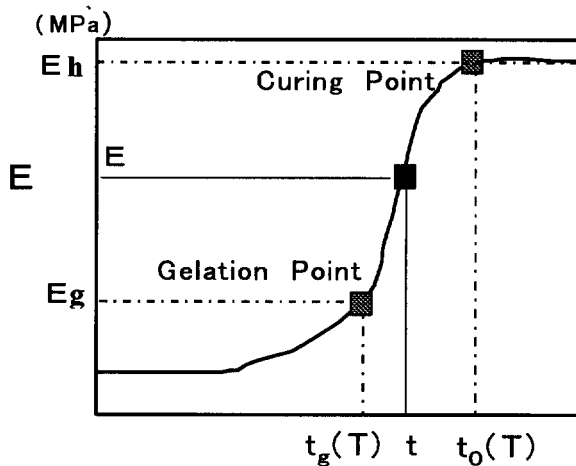


Fig. 10 Elasticity change in equal temp. field

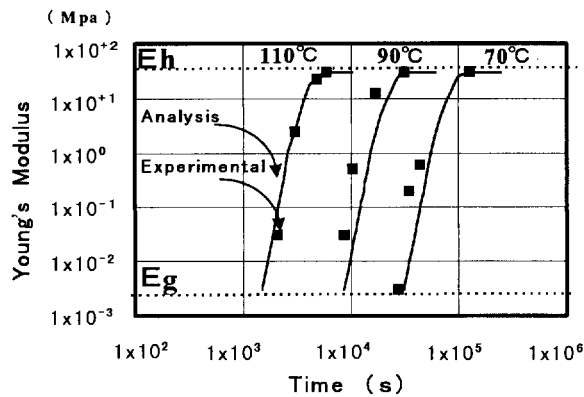


Fig. 11 Change of young's modulus in equal temp. Field

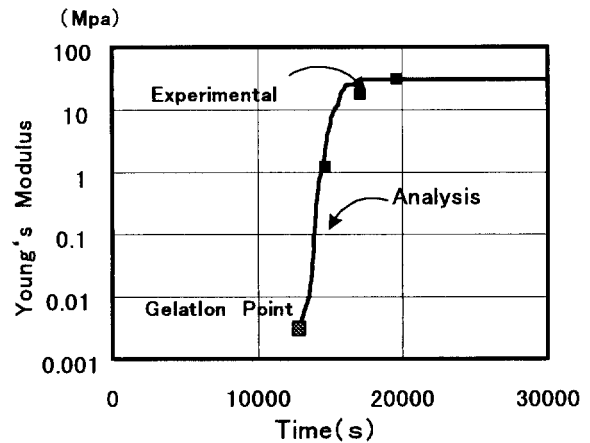


Fig. 12 Transient change of elasticity

4.4 硬化過渡線膨張率の計算

次に、エポキシの硬化過渡線膨張率を、ガラス管法を用いた過渡体積変化挙動の実測値をもとに、前項のヤング率と同様、ゲル化・硬化度 (τ) を変数とした定式化、副プログラム化、及び、その成立性の検証をおこなった。Fig. 13 にエポキシの硬化過程における体積変化挙動を密度比をパラメータとして示す。

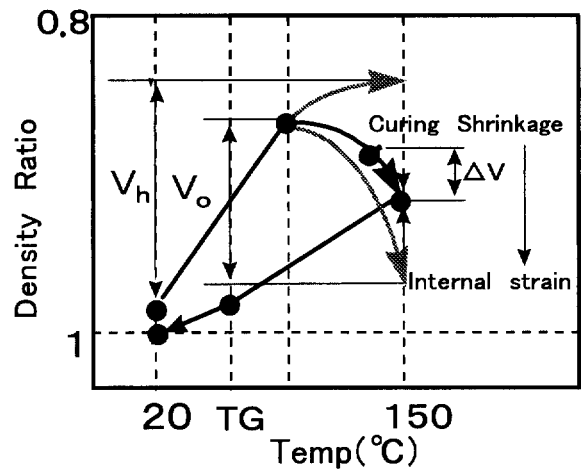


Fig. 13 Volume change in curing process

みかけの体積変化量 (ΔV) は、熱膨張量 (V_h) と硬化収縮量 (V_o) との重ね合わせとなるため、ガラス管法による測定結果より、等温場における各変化量は硬化収縮量: $V_o = U * \exp(V/T)$ U, V : 定数
熱膨張量: $V_h = f(T, \tau)$ となる。

そこで、非等温場の時刻 t_n における体積変化量 V_n を硬化度 (τ) を変数とする近似式で表わすこととした。

$$\Delta V = V_n$$

$$= V_0(T) * \{a + b * \tau + c * \tau^2\} + f(T, \tau) \quad (11)$$

Fig. 14 の等温場硬化収縮グラフに示す通り、ガラス管法による実測値と計算値とはよく一致しており定式の妥当性が確認された。

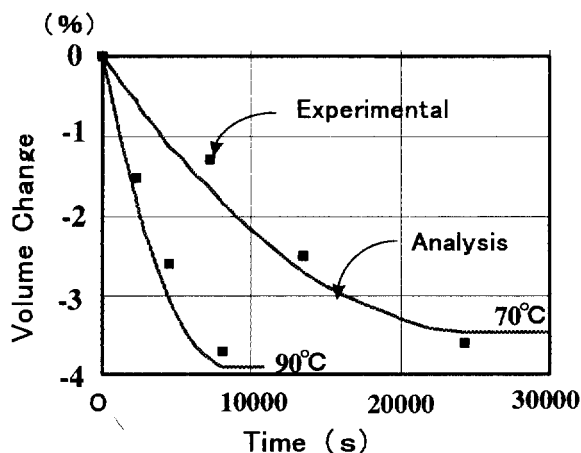


Fig. 14 Curing shrinkage in equal temp.

次に、線膨張率定義用副プログラムを用いて非等温場の時刻 t_n における体積変化量 V_n をプログラム化した。その解析結果をガラス管法実測値により検証した結果を、Fig. 15 の硬化過渡体積変化グラフに示す。計算値と実験値とはよく一致しており、この定式の非等温場過渡挙動への適用性が確認された。

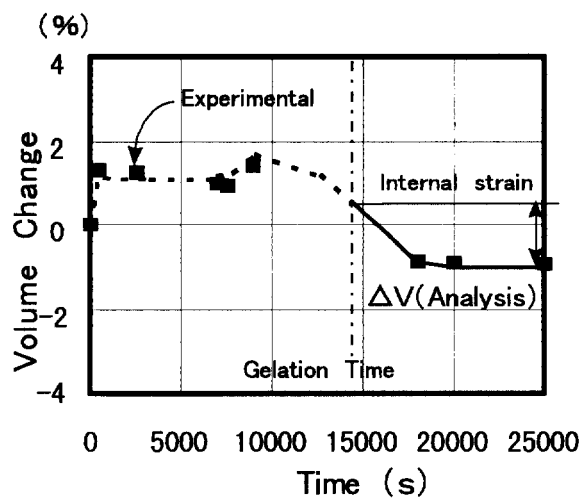


Fig. 15 Volume change in non-equal temp. field

5. 解析システム精度の検証

Fig. 4 に示すテストピースを用いて、解析システムの精度検証を行なった。中央のパイプ (sus, $t=0.25$ mm) にはひずみゲージが貼付され、エポキシ硬化過渡

状態のパイプ半径方向ひずみ変化を計測できる。又、解析モデルはこのテストピースの断面を軸対称要素を適用して擬似的に3次元モデル化し、出力評価位置はひずみゲージ貼付相当位置とした。Fig. 16, 17 に解析結果と実機ひずみゲージ測定値とを示す。従来手法では、エポキシ樹脂の硬化収縮計算を盛り込まない為、実測値との乖離が大きいが、新規解析システムでは、解析出力と実測値とはよく一致している。これよりこの新規システムは、定性解析として、有効なレベルと判断される。

	Curing Internal Strain (%)		
	0	0.1	0.2
Conventional Method	Cooling Shrinkage		Experimental ▲
Developed System	Cooling Shrinkage	Curing Shrinkage	

Fig. 16 Analysis result of internal strain

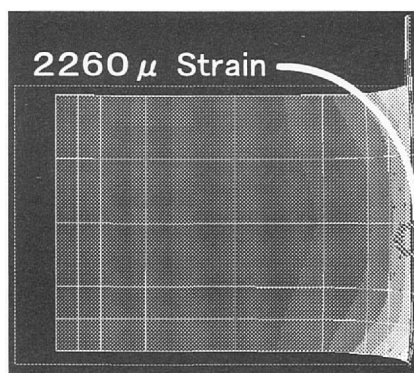


Fig. 17 Example of output

6. 結 言

- (1) エポキシの液体から固体への相変化に伴う複雑な物性変化の高精度な定式化とその副プログラム化を達成した。
- (2) MARC の熱伝導・応力連成解析により、今まで不可能であったエポキシ硬化過渡挙動と各部品に及ぼす影響との数値解析的把握を実現した。
- (3) 今後、エポキシ注型適用製品の工程・構造設計最適化支援の為の CAE システムの構築をはかる。

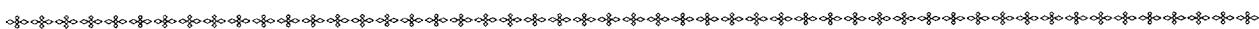
注1 MARC は日本マーク(株)の汎用構造解析コード名

＜参 考 文 献＞

1) 佐伯 他：低圧トランスファ成形用エポキシ樹脂の円管内流動解析，日本機械学会論文集，B編，55

卷 517 号 (1989-9)。

2) 青木 他：大型絶縁部品を対象としたエポキシ樹脂の硬化プロセス解析，機械学会醜 1 期講演論文集，Vol. B, 1993.



＜著 者＞



伊奈 治 (いな おさむ)
材料技術部
絶縁・シール材料に係わるシミュレーション技術開発に従事。



成田 量一 (なりたりょういち)
材料技術部
化学処理，樹脂材料開発に従事。



石川 智則 (いしかわ ともりの)
材料技術部
絶縁・シール材料の開発に従事。



竹中 修 (たけなか おさむ)
生産技術開発部
化学処理，表面技術，電子・半導体加工の生産技術開発に従事。