

# 特集 熱硬化型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 Processes of Resins

伊 奈 治 石 川 智 則 杉 浦 昭 夫 成 田 量 一  
Osamu INA Tomonori ISHIKAWA Akio SUGIURA Ryouiti NARITA

An insulated sealing structure of electric parts using a heat curing resin such as EPOXY resin is used commonly and widely in the automobile industry. This technology has excellent sealing performances, high durability, and low cost. However, the behavior of heat curing resins is so complicated that we must depend on experimental method with trial and error to optimize the curing process conditions. This method requires extensive time and cost to achieve the degree of reliability required. This report shows a simulation method which predicts the internal strain of epoxy resin and parts by incorporating the behavior of the heat curing process into this simulation.

**Key words :** Curing process, FEM, EPOXY resin

### 1. 緒言

熱硬化樹脂の一つであるエポキシは優れた耐久性・低コスト等の理由により電機部品の絶縁封止に広く使われている。Fig.1の製品断面図例に示す蒼色の領域がエポキシであり、構成部品の保持固定、部品間の絶縁分離、耐環境保護の役割をする。

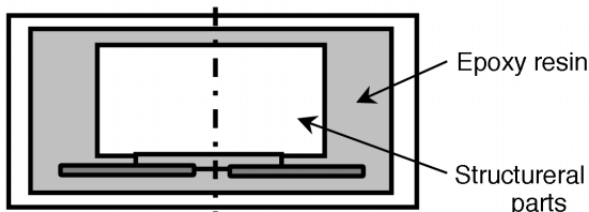


Fig.1 Example of cross section of product

ここで、エポキシ注型の特徴についてみると、第1に硬化過渡挙動が複雑であり、製品性能の硬化条件依存性が極めて高いことである。Fig.2に示すとおり、このエポキシ硬化過渡の体積変化は、加熱による

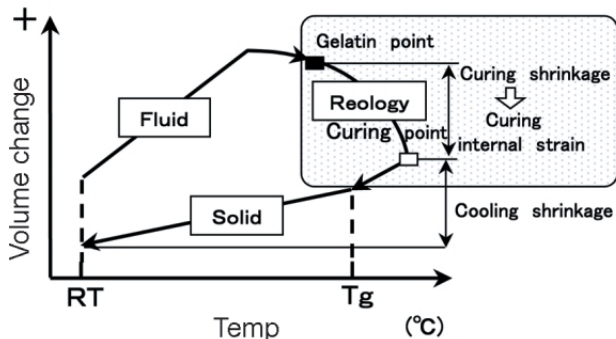


Fig.2 Volume change of Epoxy in curing

温度上昇で、液相状態で熱膨張し、次に、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ゲル化点に到達する。ここで、エポキシは固体としての挙動に移行し、ここから3次元的架橋に移り、この終点である硬化点に到達する。さらに、冷却過程を経て、室温に戻る。ゲル化点から硬化点に至る過程の体積変化が硬化内部歪となり、特徴として、この硬化内部歪は硬化工程条件により大きく異なるため、硬化工程設定には多大な工数がかかり、また、許容公差・余裕度把握も極めて困難である。

一方、製品への適用動向は、エンジン直接搭載等による使用環境の苛酷化、小型・軽量化による高電圧化・機能向上・複雑化による注型領域の微小化・薄肉化等、より一層厳しくなっている。これらの理由により内部歪評価技術の確立と適切な運用による高精度な内部歪把握が必要不可欠になっている。本研究はエポキシ樹脂の硬化過渡挙動の定量的な測定と関連する一般理論とより、硬化挙動の近似式を用いた定式化と、汎用解析コードの応用展開とによる硬化プロセスシミュレータの開発を目的とする。

### 2. 開発目標と課題

エポキシ等の熱硬化性樹脂の硬化プロセスにかかわる解析技術動向をみると、Table 1に示すとおり、硬化過渡の物性変化挙動は粘度をパラメータとして計算処理されるのが一般的であり、硬化内部歪を直接計算するものはない。近年、熱可塑樹脂の射出成形シミュレータが開発され、樹脂流れ解析と応力解析との組み合わせで、成形品の冷却後のそり変形等を出力するものが、汎用コードとして、数多く市販されている。し

\* 2002年8月6日 原稿受理

Table 1 Trend of curing process simulation

Field	Method of analysis	Trangent of curing					Cooling	Example of analysis
		Heat of reaction	Thermal property	Viscosity	Elasticity	Volume change		
Potting	This study	○	○		○	○	○	Internal strain Cooling shrinkage
	Viscoelastic	○	○		○	○		Internal strain
	Heat transfer	○						Optimization of curing condition
	Stress						○	Calicuration of stress (strain)
Injection mold	Creep						○	Optimization of mold-IC process
	Resin flow		○	○		○		Optimization of injection process
	Resin flow + Stress		○	○		○	○	Estimation of warp

列構成で表わされ、硬化反応の進展により急激な弾性率変化とクリープによる永久変形歪を生じる。

本研究では一般的な粘度式の中で硬化反応度を規定する無次元時間項（硬化度： $\tau = t / t_0(T)$ ）に着目し、これを解析変数として、エポキシの硬化過渡物性を近似定式化することとした。ここで、硬化度の考え方とその定義方法は機械学会等で発表されている手法を適用する<sup>1)</sup>。また、冷却過程における構成部材との干渉により生ずる熱応力

かし、現状のデフォルト機能は我々のニーズに適合しない。そこで、新規に硬化工程全体を解析範囲とし、硬化温度パターンを入力とし、硬化過渡および冷却終了時のエポキシと各構成部品の応力（歪）を出力する解析手法・手順を確立することとし、計算には日本マーク（株）の汎用構造解析コードのMARCを適用することとした。主たる開発課題はエポキシ硬化過渡状態の材料モデルの定式化と構造解析アルゴリズムを適用した計算手法の構築と精度検証である。

### 3. 解析システム構成

一般的にエポキシは硬化反応の進展に伴う分子量増加により非可逆的な粘度上昇を起こすが、反応状態や分子量分布等と関連付けて粘度（ $\eta$ ）を記述することは難しいので、この挙動を数値解析する方法として、

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

が提案されている。

ここで、 $T$ : 温度,  $t$ : 時間,  $c(T)$ : 補正係数であり

$t = 0$  の時,  $\eta = \eta(T)$ ,  $t = t_0(T)$  の時,  $\eta = \infty$  となる。一方、構造解析における硬化過渡のエポキシの材料モデルはバネとダッシュポットとの直並

列（歪）を計算するため構造体定義要素を適用した。ここで、Fig.3に解析システムと流れを示す。

入力は硬化炉温度時刻歴、出力は各部応力・歪時刻歴である。まず、非定常熱伝導解析により、各増分ステップの温度時刻歴を出力し、変換計算により硬化度を算出する。さらに、これらより過渡材料物性を計算し、連成応力解析の物性値定義をおこなう。ここで、熱伝導解析では反応熱計算を盛り込み、応力解析では硬化過渡の応力緩和挙動を、クリープ歪速度式を用いて計算に盛り込む。硬化後の冷却工程は通常非線形応力解析を適用する。

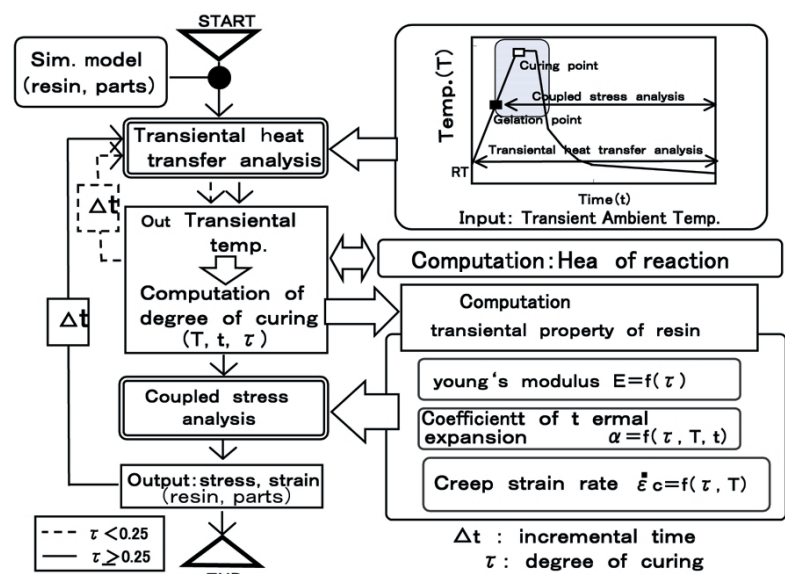


Fig.3 Scheme of analysis system

### 4. 検討結果

#### 4.1 硬化度の計算

本研究では適用材料として、主剤はビスフェノールA型、硬化剤は酸無水物とした。熱硬化樹脂の等温場における硬化時間は、アレニウスの法則に従い、

$$t_0(T) = A \cdot \exp(B/T) \quad (2)$$

A, B: 定数

ここで、硬化反応度を規定する変数として、硬化度:  $\tau = t / t_0(T)$  を定義すると、Fig.4に示すとおり硬化点では  $\tau = 1$  となり、ゲル化点は複素弾性率の実数部と虚数部との交点 ( $\tau = 0.25$ ) として定義される。 $\tau$  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 ( $\Delta t$ ) 経過時における  $\tau$  の増加量 ( $\Delta \tau$ ) は

$$\Delta \tau = \Delta t / t_0(T) + B \cdot T_{n-1}^{-2} \cdot \tau_{n-1} \cdot \Delta T \quad (3)$$

となる。各増分ステップの  $\Delta \tau$  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、および、増分温度の四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り、

$$\tau_n = \tau_{n-1} + \Delta \tau \quad (4)$$

となる。

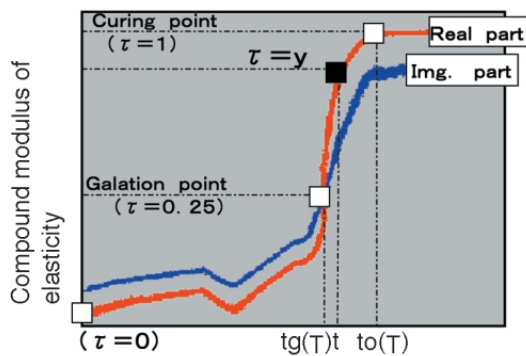


Fig.4 TTS (Time-Temperature Superposition) curve & curing point

ソルバの変数変換用副プログラムを用いてゲル化度・硬化度計算用を作成し、シミュレーションとしての精度検証を実施した。Fig.5の検証結果に示すとおり、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と硬化点は粘弾性測定装置により測定した粘弾性カーブより求めた。

#### 4.2 硬化過渡ヤング率計算

構造解析では、ヤング率・線膨張率・ポアソン比に

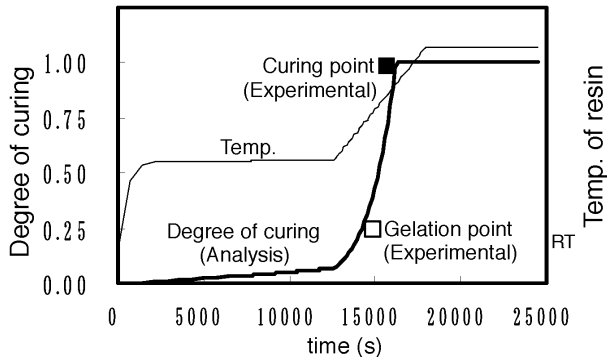


Fig.5 Transient degree of curing

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 ( $\tau$ ) を変数とする定式化、副プログラム化、および、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.6に示すとおりである。また、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) の高次近似により定式化すると

$$E_n = E_g \cdot \exp\{f(X)\} \quad (5)$$

となる。

ここで、 $X = 1/3(4 - \tau)$ 、 $f(X)$  は3次多項近似式であり、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.7の等温場ヤング率特性グラフに示す。

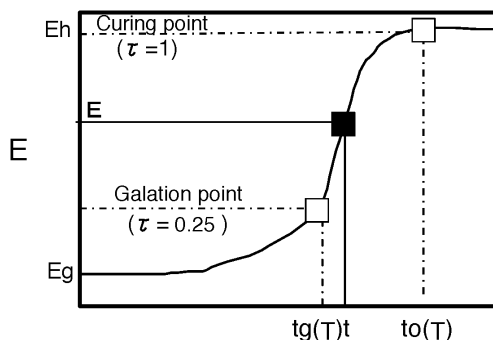


Fig.6 Elasticity change in equal temp. field

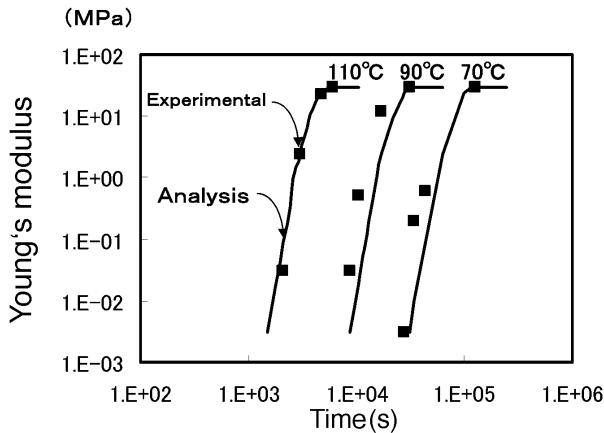


Fig.7 Change of Young's Modulus in equal temp. field

実験値と計算値とはよく一致しており、高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.8の硬化過渡ヤング率特性グラフに示すとおりである。計算値と実験値とはよく一致しており、定式の非等温場過渡挙動への適応性が確認された。

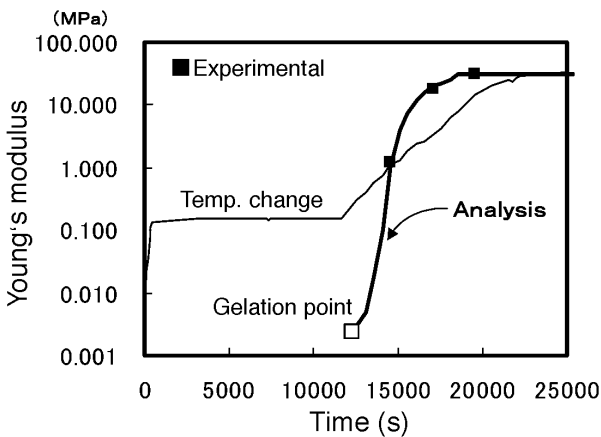


Fig.8 Transient change of elasticity in non-equal temp. field

#### 4.3 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、硬化度( )を変数とした定式化、副プログラム化、および、その成立性の検証をおこなった。Fig.9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。

みかけの体積変化量(  $V$  )は、熱膨張量(  $V_h$  )と

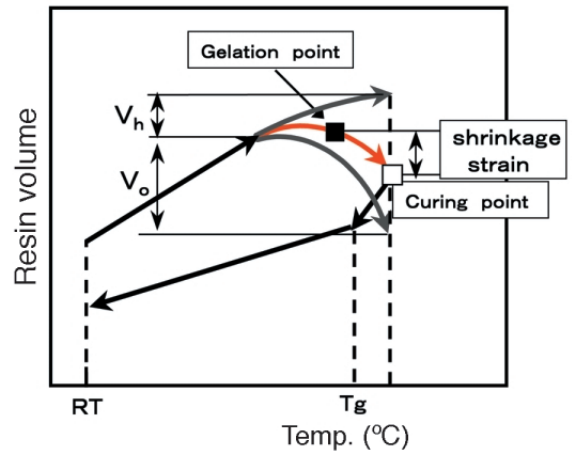


Fig.9 Volume change in curing process

硬化収縮量(  $V_o$  )との重ね合わせとなり、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

$$\text{硬化収縮量: } V_o(T) = U \cdot \exp(W/T) \quad (6)$$

$$\text{熱膨張量: } V_h = h(T, ) \quad (7)$$

ここで、 $U, W$ : 定数 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( )を用いた近似式

$$V_n = V_o(T) \cdot g( ) + h(T, ) \quad (8)$$

で近似することとした。ここで、 $g( )$ は3次多項近似式である。Fig.10に等温場の硬化収縮量の解析出力と実機測定値との対応を示す。両者はよく一致しており近似定式の妥当性が確認された。

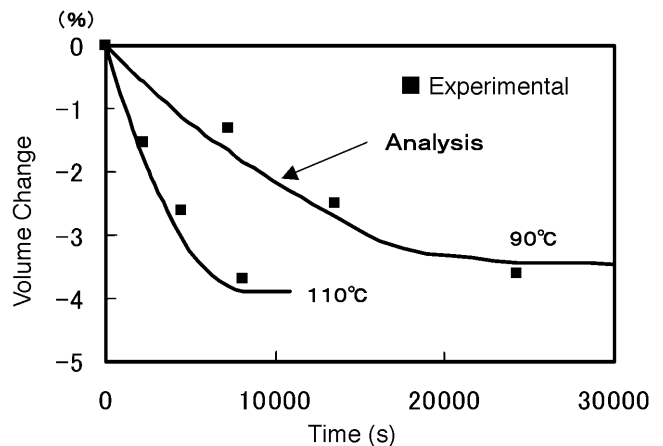


Fig.10 Curing shrinkage in equal temp. field

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.11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。

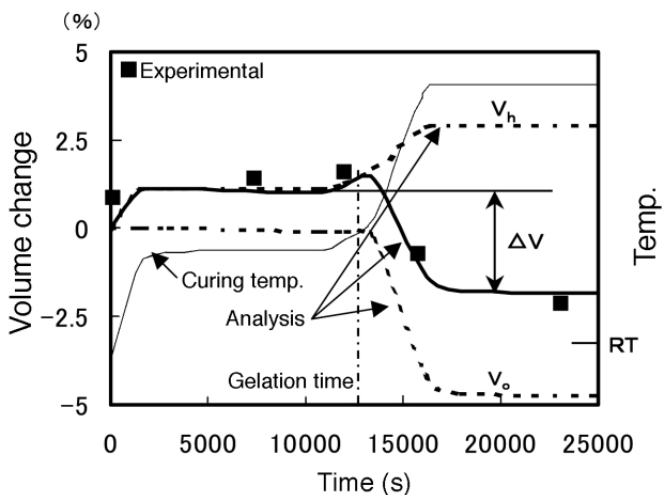


Fig.11 Volume change in non-equal temp. field

4.4 硬化過渡クリープ歪計算

硬化過渡エポキシの材料モデルは一般的にFig.12に示すようなばね要素とダッシュポットとの直並列構成で表わされ、構造部品との干渉で生ずる歪の一部がクリープにより非弾性歪化する。

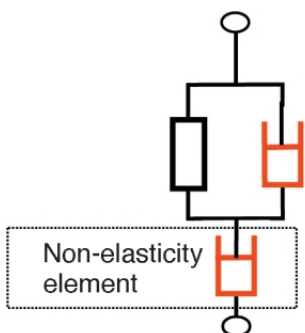


Fig.12 Analysis model of epoxy resin

ゲル化点を起点として歪が発生しその一部が非弾性歪化するが、硬化過渡の弾性率や体積変化が大きいため、通常用いられているクリープ歪測定法は適用できない。そこで、今回は間接的に算出する方法を適用した。

まず、Fig.13に示すような 3 mm程度のSiダイヤフラム型歪ゲージ表面にエポキシを定量滴下し、等温場硬化過渡の弾性歪変化を測定する。

次に、この測定サンプルを解析モデルとしたFEM同定解析を行い、硬化過渡歪を解析出力する。解析に用いる過渡物性値は前項のヤング率、線膨張率を適用する。硬化過渡クリープ歪は解析出力と実機測定歪と

の差で表わされ、Fig.14は等温場クリープ歪算出値である。

一定温度：  $T$  , 時刻：  $t_n$  の時間増分：  $t_n$  におけるクリープ歪増分：  $\epsilon_n(T)$  は

$$\epsilon_n(T) = n(T) - \epsilon_n(T) \quad (9)$$

$$= f(T, \sigma) \cdot t_n \quad (10)$$

と近似する。ここで、 $\sigma$  : 相当応力とする。ここで、非等温場における過渡クリープ歪量は線膨張率の定義法と同様な近似法を適用することとし、非等温場の温度増分：  $T_n$  , 時間増分：  $t_n$  のクリープ歪増分：

$$\epsilon_n(T_n) \text{ は}$$

$$\epsilon_n(T_n) = f(T, \sigma) \cdot h(T_n) \cdot t_n \quad (11)$$

となる。

ここで、 $h(T_n)$  : 3次多項近似式

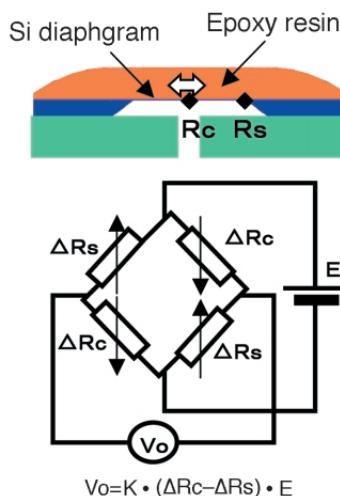


Fig.13 Principle of detector of strain

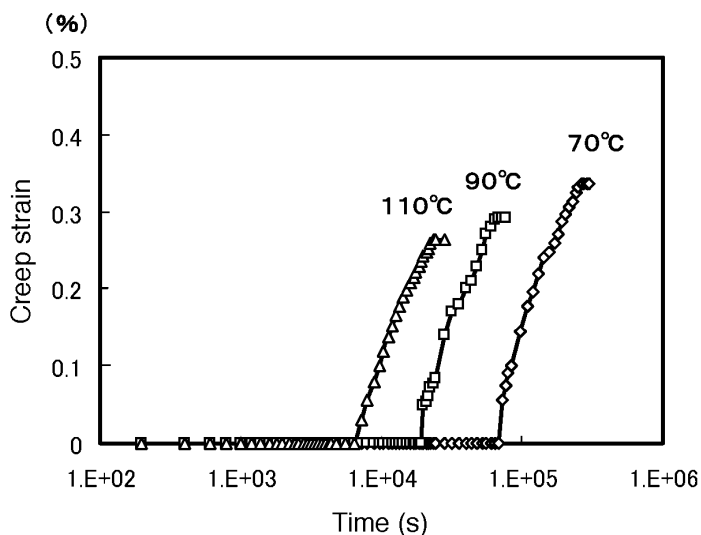


Fig.14 Creep strain in equal temp. field

Fig.15はこの近似定式を用いて計算した解析出力である。これらは硬化過渡挙動計算の補正項として適用する。

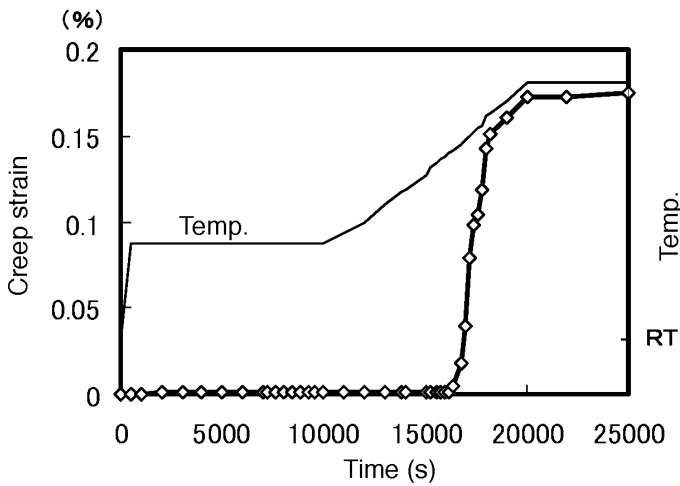


Fig.15 Creep strain in non-equal temp. field

5. 解析システム精度の検証

Fig.16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 = 0.25mm) には歪ゲージが貼付され、エポキシ硬化過渡状態のパイプ半径方向歪変化を計測できる。また、

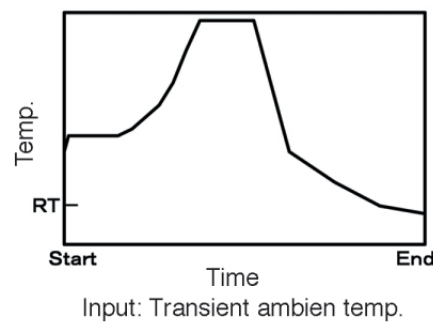
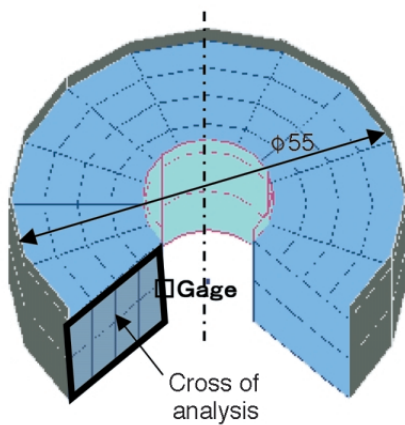


Fig.16 Verification model and input

	Curing internal strain (%)	
	0	0.1 0.2
Conventional method	Cooling shrinkage	Experimental
Developed system	Cooling shrinkage	Curing shrinkage

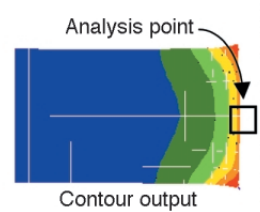


Fig.17 Analysis result of internal strain

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、出力評価位置は歪ゲージ貼付相当位置とした。

Fig.17に解析結果と実機歪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ため、実測値との乖離が大きいですが、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。

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。

<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巻517号 (1989.9)



< 著 者 >



伊奈 治  
(いな おさむ)  
材料技術部  
化学処理技術(接着, 絶縁等)関連  
の研究に従事



石川 智則  
(いしかわ ともりの)  
材料技術部  
化学処理技術(接着, 絶縁等)関連  
の研究に従事



杉浦 昭夫  
(すぎうら あきお)  
材料技術部  
化学処理技術(接着, 絶縁等)関連  
の研究に従事



成田 量一  
(なりた りょういち)  
材料技術部  
化学処理技術(接着, 絶縁等)関連  
の研究に従事