

絶縁用封止材として使われるエポキシ樹脂硬化反応の解析

第4報 エポキシ樹脂の界面の破壊モデルによる応力—ひずみ解析

福永守高^{*1}・山田敏郎^{*1}・北健太郎^{*1}
 蒲生正浩^{*2}・加納重義^{*1}

Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulators Part IV Stress-Strain Analysis with Fracture Model on Interface of Epoxy Resin

Fukunaga, Moritaka^{*1}/Yamada, Toshiro^{*1}/Kita, Kentaro^{*1}/
 Gamou, Masahiro^{*2}/Kanoh, Shigeyoshi^{*1}

Our previous report proposed a gradual adhesion model for the interface of epoxy resin used as an electric insulator. The model can deal with the flow and gelling of epoxy resin but it cannot deal with the fracture of the interface. In order to solve the fracture problem, two new fracture models are proposed for the epoxy resin interface.

1) One model proposes that partial adhesion remains after the fracture of the interface of epoxy resin occurs. The calculated strain change using this model does not give good agreement with experimental values.

2) Another model proposes that partial adhesion remains after the shrinkage strain from the curing reaction is released by the fracture of the interface. The calculated strain change from this model gives good agreement with experimental values.

These results indicate that the weak adhesion region breaks away when the fracture of the epoxy resin interface occurs. The temperature distribution of the epoxy resin during the curing reaction does not change with the fracture of the interface. The internal stress of the epoxy resin goes up with the adhesion and goes down with the fracture of the epoxy resin interface.

Key words: Epoxy resin/Adhesion/Failure/Finite element analysis

1. 緒 言

エポキシ樹脂を電機・電子部品の絶縁用封止材として用いる場合に、界面ではエポキシ樹脂と導電体である金属が接着している。この異種材料間の接着により、エポキシ樹脂硬化中にさまざまな問題が引き起こされる。エポキシ樹脂は硬化が進むにつれ収縮するが、金属部分は熱ひずみしか生じない。エポキシ樹脂ははじめ液状であるので、エポキシ樹脂が収縮しても金属面上をただ流動するだけである。次にエポキシ樹脂がゲル化するとともに、金属との界面で接着が生じる。この接着によりエポキシ樹脂の収縮とともに

に金属も収縮することになる。さらに樹脂が収縮すると、界面に主にせん断応力が強く掛かり破壊する可能性がある。

エポキシ硬化反応は反応進展と反応発熱、硬化収縮と粘弾性挙動といった現象がお互いに非常に複雑に関連している問題であり、その結果を事前に予測することは非常に難しい。この挙動を表現するために、官能基定量を用いてエポキシ樹脂の硬化反応速度式を求め¹⁾、その粘弾性構成則を動的粘弾性測定パラメータより決定した²⁾。また、界面接着の有限要素解析上でのモデル化を検討し、その結果から界面での接着メカニズムの解明を試みた³⁾。

一方で、エポキシ樹脂の硬化がさらに進むと金属との界面に非常に大きな応力が発生する。さらに場合によっては、エポキシ樹脂と金属の界面で破壊が生じることも考えられる。しかし、前報³⁾で報告した数値解析モデルでは、この界面破壊を表現することはできなかった。本研究では、エポキシ樹脂界面における破壊モデルを提案し、エポキシ硬化反応に伴う界面破壊とそれに伴うひずみ変化のメカニズム解明を試みた。

^{*1} 金沢大学 工学部
 金沢市小立野 2-40-20 (〒920-8667)
 Faculty of Engineering, Kanazawa University
 Kodatsuno 2-40-20, Kanazawa 920-8667, Japan

^{*2} TDK株
 市川市東大和田 2-15-7 (〒272-0026)
 TDK Co., Ltd.
 Higashi-ohwada 2-15-7, Ichikawa 272-0026, Japan
 2002.11.5 受理

2. 実験

2.1 硬化収縮によるひずみ測定実験

エポキシ樹脂を用いた樹脂モールドトランスを模擬するために実験を行った。第2報²⁾2.4節とこの実験は同じである。硬化反応前のエポキシ樹脂は図1に示した鉄円筒の間に満たされた。用いたエポキシ樹脂は、硬化促進剤である第三アミン DMP-30 (2,4,6-トリスフェノール, 火薬アクト(株)製造)を0.6 wt%含む酸無水物系硬化剤 HN-2200 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸, 日立化成工業(株)製造)と Epikote 828 (油化シェルエポキシ(株)製造)であった。この硬化反応は図2 (第1報¹⁾図3再掲)のように進む。これらの反応物と反応は第1, 2, 3報^{1)~3)}と同じである。

エポキシ樹脂の満たされた鉄円筒は、80℃に設定した恒温オープン中に25000sの間置かれた。エポキシ樹脂が硬化反応により収縮するために、外側鉄円筒も収縮する。外側鉄円筒の図1 (前報³⁾中図1再掲)に示した位置の円周方向ひずみをひずみゲージで測定した。ひずみゲージで測定されたひずみは鉄の熱ひずみを含むため、第2報²⁾と同じ方法で鉄の熱ひずみを引いて補正したものを測定値とした。

2.2 有限要素解析

硬化反応を含む系を解析するために、有限要素解析によるエポキシ硬化反応解析モデルを作成した。解析プログラ

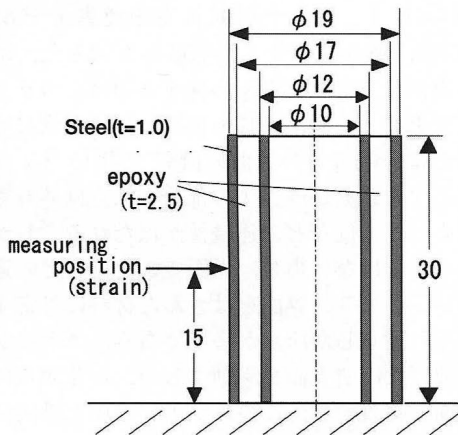


Fig. 1 Cross-Sectional View of Test Pieces in Experiments. (unit : mm)

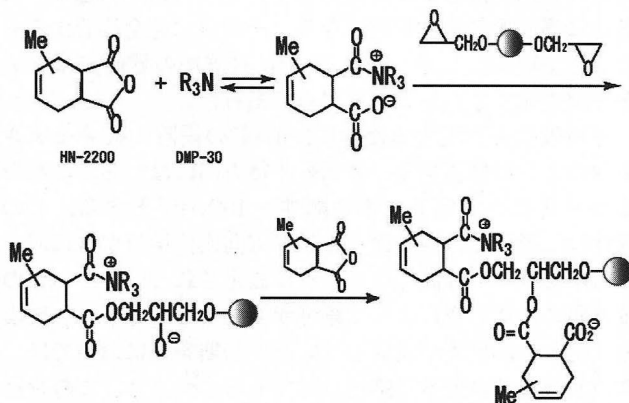


Fig. 2 Curing Reaction between Epikote 828 and HN-2200 Catalyzed by DMP-30 (Spheres Express Polymer Backbone of Epoxy Resin.)

ムとして非線形汎用有限要素解析プログラム MARC K 6.2を用い、増分解析による熱-応力連成解析を行った。

熱応力連成解析では、一つの増分ステップが1ステップの熱伝導解析と1ステップの応力解析からなっている。つまり、解析手順全体としては熱伝導解析と応力解析を交互に解くことになる。

2.2.1 熱伝導解析

熱伝導解析用の要素として4節点4辺形要素を用い、1要素あたりの数値積分点数を4として完全積分を行った。要素内の温度は一次分布を仮定している。

雰囲気への熱伝達境界条件を設定した要素辺の温度は、その辺を構成する節点の温度から補完される線形分布を持っている。そのため、熱伝達境界条件による熱流束は要素辺上のガウス積分により求められた。

また、熱伝達境界条件を設定したその要素辺の温度は時間に対しても変化する。そのため、増分ステップ開始時点の節点温度を元に計算を行うと誤差が生じる。そこで、MARCプログラムでは増分ステップ終了時の表面温度を(1)式⁴⁾で予測している。

$$T_s(t) = T_s(t - \Delta t) + \frac{t}{\Delta t} \left\{ T_s(t - \Delta t) T_s(t - 2\Delta t) \right\} \quad (1)$$

しかし、(1)式の $T_s(t)$ を用いて解かれた節点温度には、まだ誤差が生じている。そこで、本研究では(1)式で見積もった $T_s(t)$ と解である節点温度を比較し、その差が0.001 K以下であるときに解が収束したと見なした。その差が0.001 K以上であるときは、解である節点温度を新しい予測温度として、収束条件である温度差が0.001 Kになるまで、この繰り返し計算を行った。

反応発熱は(2)式により、求めることができる。

$$Q_t = \int_v Q_{reaction}(v) dv \quad (2)$$

ただし、 $Q_{reaction}$ は反応発熱量、 v は要素体積である。

(2)式に示す反応発熱を算出するためのユーザーサブルーチンを作成し、MARCプログラムにリンクした。(2)式の積分もガウスの数値積分法を用いた。(2)式で求められた発熱量は要素を構成する節点に1/4ずつ分配された。

2.2.2 応力解析

応力解析用の要素として4節点4辺形平面ひずみ要素を用い、1要素あたりの数値積分点数を4として完全積分を行った。要素内の変位は線形分布を仮定している。

全体剛性マトリクスの逆行列はコレスキー分解による直接法を用いて求めた。非線形解析であるため、求められた解には誤差が生じている。節点残差力の最大値が節点反力の最大値の10%以下である時に解が収束したと見なし、解が収束するまで繰り返し計算を行った。

また、反応収縮は反応率増分に比例する見かけの熱ひずみとして、通常の熱ひずみと合計して与えるようにユーザーサブルーチンを作成し、MARCプログラムにリンクした。反応率増分は第1報¹⁾の3.4.1項に示したように反応速度と時間増分の積として求めるためのユーザーサブルーチンを作成し、MARCプログラムにリンクした。

3. 結果と考察

3.1 ひずみ測定結果

2.1項に示した実験を行い、外側鉄円筒の円周方向ひずみの時間変化を測定した。その結果を図3に示す。

硬化反応開始から7000 s後(図3中のAで示される範囲)までは外側鉄円筒の円周方向ひずみはほぼ0である。この段階ではエポキシ樹脂の硬化収縮はあるがゲル化はしていないために、鉄円筒との接着が生じない。そのため、エポキシ樹脂の硬化収縮にかかわらず、鉄円筒のひずみは0になる。前報³⁾3.2.3項で「未接着」と呼んだ段階である。次に、硬化反応開始後7000 sから10000 sの間(図3中のBで示される範囲)ではひずみの増加率が徐々に増大している。この段階ではエポキシ樹脂のゲル化が始まり、鉄円筒との接着が生じ始める。前報³⁾3.2.3項で「部分的接着」と呼んだ段階である。その後、硬化反応開始後10000 s以降のひずみの増加はほぼ線形である(図3中のCで示される範囲)。この段階ではエポキシ樹脂のゲル化により鉄円筒とはほぼ完全に接着している。第1報¹⁾中の図10に示したようにこの反応温度(80℃)では硬化反応の進行は時間に対してほぼ正比例である。そのため、エポキシ樹脂の硬化収縮とともに外側鉄円筒のひずみも線形に増加する。これは前報³⁾3.2.3項で「完全接着」と呼んだ段階である。以上の図3中のAからCで示される範囲が前報³⁾でモデル化した範囲である。

さらにその後、硬化反応開始後13000-14000 s(図3中のDで示される範囲)においてひずみが突然小さくなる。この時点において界面で破壊が生じていると考えられる。界面の破壊直後に鉄円筒のひずみが一時的に減少し、そのひずみは後に再び増加する。この界面破壊は全面破壊に至るものではないと考えている。なぜなら、全面的に破壊が進展するものであれば、エポキシ樹脂と鉄円筒は完全に離れるために外側鉄円筒表面で観測される界面破壊後のひず

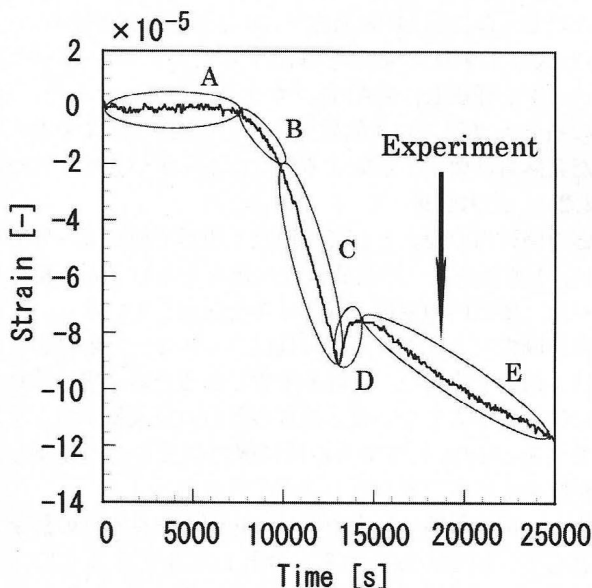


Fig. 3 Circumferential Strain in Experiment at 80°C (A:Slipping Stage, B:Partial Gelling Stage, C:Sticking Stage, D:Cracking Stage and E: Partial Sticking Stage)

みは0でなければならないからである。つまり、この実験結果は一部の弱い部分が破壊されて残りの部分はまだ破壊されていないことを示している。

破壊直後に一時的にひずみが減少する現象は、降伏点直後にもしばしば見られる現象である。この実験結果はGranato-Lucke⁵⁾の理論をもとにした芹澤⁶⁾の考察を参考に、次のように説明できると筆者らは考えている。まず、硬化反応開始後10000-13000 s(図3中のCで示される範囲)では、ゲル化後に形成される界面の接着を通してエポキシ樹脂の硬化収縮が鉄円筒に収縮ひずみを発生させている。次に、硬化反応開始後13000-14000 s(図3中のDで示される範囲)では、界面の弱く接着している部分が先に破壊されることにより、鉄円筒の収縮ひずみは急速に小さくなる。しかし、より強く接着している他の部分は破壊されないために、その収縮ひずみの減少はある程度で止まる。ただし、界面は破壊前よりも小さな面積でしか接着していないために、鉄円筒の収縮ひずみの増加は破壊前よりも図3の14000 s以降(図3中のEの範囲)に示すように小さくなる。さらに、図3に示される実験結果において時間に対する鉄円筒のひずみの増加割合が、図3中のEの範囲において時間とともに小さくなっている。これは「界面の部分的な破壊」が界面における応力が高くなるにつれてさらに進行しているためと考えている。

3.2 有限要素解析

3.2.1 界面のモデル化

前報³⁾中の図2に示した軸対称有限要素モデルを作成し、2.1節の実験を模擬する数値解析を試みた。エポキシ樹脂と鉄円筒に対応する要素の接する領域、つまり界面のモデル化が重要となる。異種材料間の界面が常に完全接着である場合は、筆者らの以前の研究⁷⁾で用いたように異種材料に対応する要素が隣接する部分の節点は共有され、この共有によって変位などの連続性が保たれる。しかし、界面が完全接着ではない場合、界面での変位などの連続性は保たれない。つまり、界面をはさんだ材料に対応する要素にはそれぞれ独立した節点が必要である。エポキシ樹脂が硬化する前は鉄円筒表面を流動するが、硬化するにつれて鉄円筒界面で接着する。このエポキシ樹脂と鉄円筒界面の接着は、前報³⁾で提案した段階的接着モデルを用いて表現した。このモデルではゲル化によってエポキシ樹脂が金属に直ちに完全接着するのではなく、完全流動の状態から段階的に部分接着する状態になり、その後に完全接着するものとしている。しかし、前報³⁾では接着後の界面破壊までをモデル化できないことが欠点であった。

界面破壊を表現するために、前報³⁾の段階的接着モデルを次のように修正する。界面の半径方向にはたらく非線形ばねを新たに設定し、その剛性を 10^9N/m^2 とする。この剛性は、界面をはさむ節点の半径方向変位増分が常に同一とするために十分高くなるように設定されている。界面の軸方向には反応率によって剛性が変化する非線形ばね要素を設定する。接着が成立していない初期条件においては、この非線形ばね要素の剛性は0である。つまり、この時点で界面上の節点は互いに軸方向にだけは自由にすべることができる。ゲル化による接着後は、この非線形ばね要素の剛性を反応率によって段階的に上げていく。このとき、非

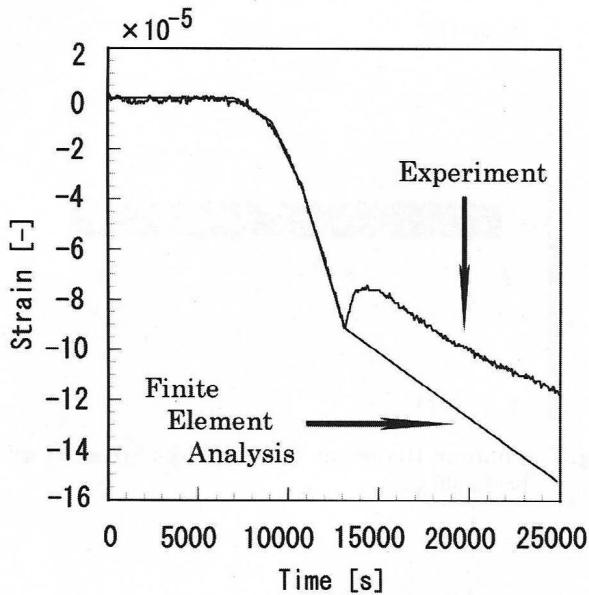


Fig.4 Comparison Between Calculated Circumferential Strain and Experimental One with Simple Failure Model at 80°C

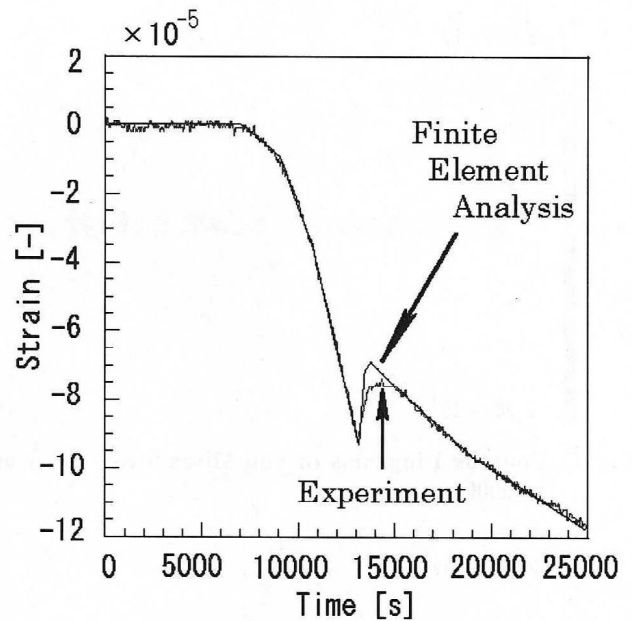


Fig.5 Comparison Between Calculated Circumferential Strain and Experimental One with Progressive Failure Model at 80°C

線形ばね要素に発生するばね力は積算される。つまり、 F_{i-1} を $i-1$ ステップ目のばね要素の荷重、 δ_A を節点 A の軸方向変位増分、 δ_B を節点 B の軸方向変位増分、 k をそのステップにおける非線形ばね要素の剛性とする、 i ステップ目のばね要素の荷重 F_i は (3) 式のように計算される。

$$F_i = F_{i-1} + (\delta_A - \delta_B) \cdot k \quad (3)$$

(3) 式のばね剛性 k は界面破壊前までは反応率のみに依存し (前報³⁾ の 3.2.3 項と表 1)、界面破壊とその後は反応率とばね力 F_i に依存する非線形性を持っている。この非線形ばね剛性 k とばね力 F_i はユーザーサブルーチンで定義し、MARC プログラムにリンクした。

この非線形ばね剛性 k は反応率の上昇とともに増加し、 k がほとんどその非線形ばね要素に新たな伸びが生じないような高い値になった時、完全接着条件を表現することができる。伊藤ら⁸⁾ は、異種材料の界面の強度は数値解析の上で界面に対して垂直な応力に対する強度と界面に平行な応力に対する強度とに分けて考えられることを示した。本研究におけるエポキシ樹脂と鉄円筒界面においても同様な破壊条件を考慮することができると考えられる。芳香族酸を用いたエポキシ樹脂の接着強度は、文献値⁹⁾ によれば引張に対して 700-1000 kgf/cm²、せん断に対して 100-250 kgf/cm² である。この値を元に筆者らは非線形ばね一つ当たりの強度を求めた。非線形ばねにはたらく力がこの強度に達した時に、界面の破壊 (クラック) が生じたとして非線形ばね要素の剛性を $1.58 \times 10^6 \text{N/m}^2$ とした。この剛性は図 3 中の B で示される範囲である部分的接着領域の剛性とほぼ同じ値である。このときの実験結果と計算結果の比較を図 4 に示す。

しかし、このモデル化ではクラック発生直後に見られる鉄円筒の収縮ひずみの一時的な減少 (図 3 中の D) を表現することはできない。そこで、界面の破壊と同時に接着に

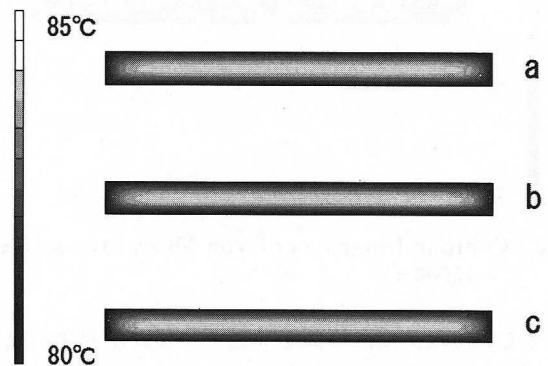


Fig.6 Contour Diagrams of Temperature (a: $t=5000$ s, b: $t=15000$ s and c: $t=20000$ s, where t is curing time)

より保持していた力の一部が解放されるという新たな仮定を立てた。具体的には、界面の破壊が生じたと判定されたと同時に、界面に設定したばね力がただちに 35% 減少するものとして、この「部分的界面破壊」を表現した。また、最初の界面破壊後は界面の破壊が非常に緩やかに進行する (図 3 中の E の範囲) と仮定して、 $1.58 \times 10^6 \text{N/m}^2$ から $9.55 \times 10^6 \text{N/m}^2$ へ界面のばね剛性を徐々に減少させた。この計算結果を図 5 に示す。この図で示されるように、急激な部分的界面破壊 (図 3 中の D の範囲) とその後の界面破壊の進行 (図 3 中の E の範囲) を考慮した計算モデルを使うと、実験結果を非常によく表現できることがわかる。

3.2.2 エポキシ樹脂の内部応力変化

図 3 の結果を算出する時に使用した計算モデルにおける 5000 s、15000 s、25000 s 後のエポキシ樹脂部分の温度分布を図 6 に示す。約 7000 s 後のゲル化開始、約 11000 s 後の完全接着のいずれの時点を経てもエポキシ樹脂内の温度分布にはほとんど変化が生じない。また図 6 の温度分布は前報³⁾ 中の図 7 の温度分布とまったく同一である。界面の接着や破壊状態にかかわらずエポキシ樹脂と鉄円筒は常に

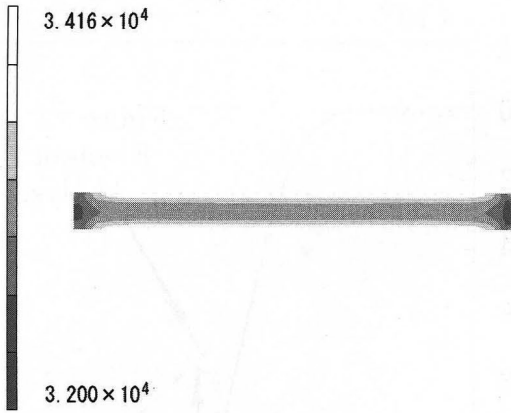


Fig. 7 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] at $t=5000$ s

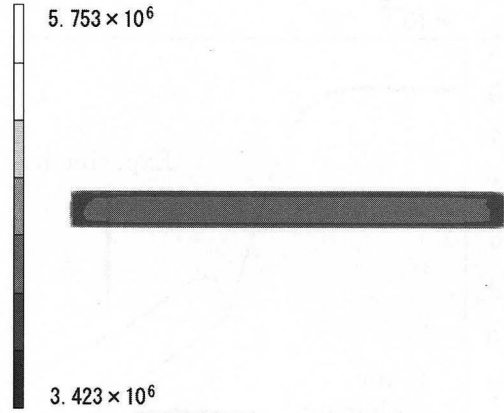


Fig. 9 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] at $t=25000$ s

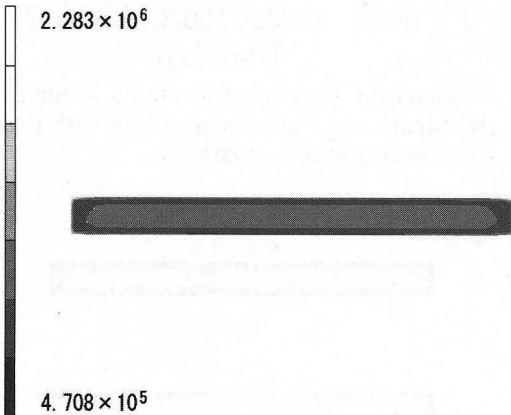


Fig. 8 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] at $t=15000$ s

接触しているために、界面を通じた熱移動に変化がないとしているためである。

次に、同じ計算モデルの 5000 s, 15000 s, 25000 s 後のエポキシ樹脂部分のミゼス応力分布をそれぞれ図 7-9 に示した。この応力分布を前報³⁾中の図 11-13 と比較してみると、界面に破壊が生じない、つまり図 3 中の A の範囲である 5000 s 後の結果 (図 7 と前報³⁾中の図 11 の比較) については両者に違いはまったくない。しかし、界面の破壊が発生した図 1 中の E で示される範囲の初期である 15000 s 後の結果 (図 8 と前報³⁾中の図 13 の比較) では、図 6 の応力の方が非常に小さい。界面の破壊によりエポキシ樹脂の収縮応力が開放されたと考えれば妥当な結果である。また、界面破壊の部分的進行はあるものの界面での接着は保持されているために、図 3 中の E の範囲でもより後になる 25000 s 後の応力 (図 9) は 15000 s の応力 (図 8) よりも高くなる。このように、ゲル化による界面の接着や硬化の進行による破壊の影響で、エポキシ樹脂が受ける応力が大きく変化することがわかる。

4. 結 言

硬化開始後 13000 s でひずみの変化が不連続となるのは界面が部分的に破壊しているためと考えられる。界面の部分的破壊を表現したモデルを適用した場合、その計算結果は実験結果とよく一致した。この結果は、ゲル化による接着が段階的に進むだけではなく、界面の破壊も部分的に進行していることを示唆している。

界面が破壊された後もエポキシ樹脂と鉄円筒は接触しているために、温度分布はほとんど変わらない。しかし、ゲル化の開始と共に形成される接着とその後の界面の破壊により、エポキシ樹脂の内部応力は大きく変化する。また、破壊後も鉄円筒のひずみ変化は漸減しており、破壊が徐々に進行していることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 福永守高, 山田敏郎, 加納重義, 蒲生正浩: 成形加工, 14 (6), 371 (2002)
- 2) 福永守高, 山田敏郎, 蒲生正浩, 加納重義: 成形加工, 14 (8), 371 (2002)
- 3) 福永守高, 山田敏郎, 北健太郎, 蒲生正浩, 加納重義: 成形加工, 15(2), 63 (2003)
- 4) MARC Analysis Research Corp.: MARC Manual vol. A, 6-5 (1997)
- 5) Granato, A. and Luche K.: *J. Appl. Polym. Phys.*, 27, 583 (1956)
- 6) 芹澤 久: 東京大学学位論文, 25 (1997)
- 7) 福永守高, 野々村千里: 成形加工, 6(12), 869(1994)
- 8) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 材料, 49 (12), 1270 (2000)
- 9) 新保正樹: エポキシハンドブック, 日刊工業新聞社, 314 (1987)