

## &lt; 論文 &gt;

(受理:平成12年7月10日)

## エポキシ系接着剤硬化過程における残留応力発生挙動

春名 一志\*・寺本 和良\*・原賀 康介\*・月館 隆二\*\*

## 要 旨

エポキシ系接着剤を用いた接合体を、室温硬化後、後硬化を行なった場合、室温硬化過程、昇温・冷却過程をへることになるが、その間の残留応力発生挙動は明確化されていない。さらにその後、機器が受けるであろう熱サイクル中の残留応力の変化についても明らかではない。

本研究では、上記過程での残留応力発生挙動をバイメタル法により測定し、以下のことを明らかにした。樹脂は、カタログ上、室温硬化可能な2液エポキシ系接着剤を用いた。(1)後硬化時の昇温過程では、樹脂の熱膨張により室温硬化時の残留応力が減少し始めるが、未硬化分の反応開始にともない、再び増大し始める。(2)後硬化過程昇温時の樹脂の線膨張係数は、冷却時のそれよりも大きく、残留応力と樹脂温度の関係において、昇温時と冷却時に可逆性がない。(3)熱サイクル過程においては、樹脂の線膨張係数がほぼ一定となり、残留応力と樹脂温度の関係において、可逆性が見られる。

## 1. 緒 言

エポキシ樹脂は、接着性や耐候性に優れているため、様々な工業分野で用いられているが、硬化過程や熱サイクル過程での膨張・収縮により、残留応力が発生する。この残留応力は、接着接合体の接着強度に悪影響を及ぼし、真の接着強度よりも実際の接着強度は低下するといわれている<sup>1,2)</sup>。したがって、接着接合体や樹脂注型品など、エポキシ樹脂を用いた機器の信頼性を確保する上で、残留応力の評価が重要である。残留応力は主に、熱歪の差による熱応力問題と、樹脂自体の硬化収縮によるもの<sup>3~5)</sup>に分類できる。エポキシ樹脂を室温硬化後、後硬化を行なった場合、硬化収縮過程、加熱・冷却過程をへることになるが、その間の残留応力発生挙動は

明らかにはされていない。さらにその後、機器が受けるであろう熱サイクル中の残留応力発生挙動に関しても明らかにはなっていない。本研究では、塗膜の残留応力測定法であるバイメタル法<sup>6~8)</sup>を用い、上記過程での残留応力発生挙動をモニタリングした。

## 2. 試験片および実験方法

Table 1 に、用いた接着剤のカタログデータを示す。カタログ上、室温硬化型である2液エポキシ系接着剤を

Table 1 Material properties entered in the catalogue

Chemical Name	Epoxy Resin and Aliphatic Amine Curing Agent
Mix ratio	100 parts by weight A 50 parts by weight B
Specific gravity (H <sub>2</sub> O=1)	1.75
Open time	90 minutes
Curing conditions	ex. 2 days @25°C
Overlap Shear Strength (JIS K-6850)	ex. 14MPa @20°C (SPCC-SD 1.6mmt)

用い、室温(20°C)での硬化を行なった後、50°Cの後硬化を行なった。Fig. 1, 2 に試験片形状および測定システムを示す。塗膜の残留応力測定法であるバイメタル法<sup>6~8)</sup>を用い、樹脂の硬化過程における残留応力発生挙動をモニタリングした。被着体には、弾性限界が高いこ

\* 三菱電機 ㈱ 先端技術総合研究所  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 〒661-8661

\*\* 三菱電機 ㈱ 鎌倉製作所  
神奈川県鎌倉市上町屋 325番地 〒247-8520  
(原稿受付日:平成12年6月19日)

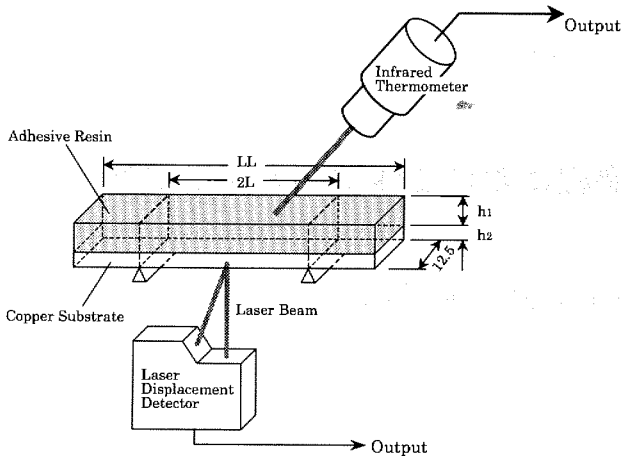


Fig. 1 Schematic diagram of specimen and measurement system.

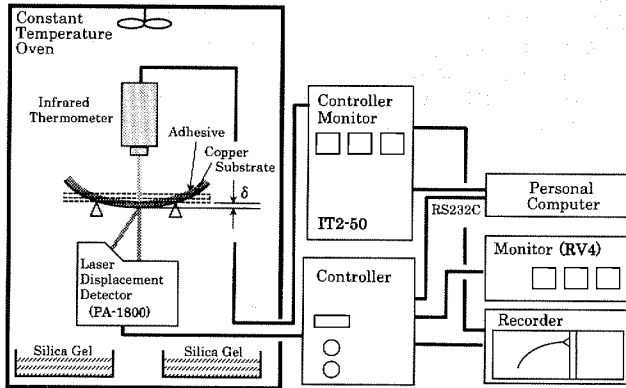


Fig. 2 Block diagram of measurement system.

とより、バネ用磷青銅 (厚さ: 100  $\mu\text{m}$ ) を用いた。樹脂は、2液を混合後、被着体に所定の厚みで均一に塗布した。樹脂の収縮、膨張に伴って試験片が湾曲する。塗布直後から、試験片の湾曲にともなう変位  $\delta$  を、光学式変位センサ (PA-1800 株 キーエンス) を用いてモニタリングした。樹脂表面の温度は、赤外線非接触温度計 (PA-1800 株 キーエンス) を用いてモニタリングした。測定は、恒温槽 (インキュベータ 三洋電機 株) 中で行なった。恒温槽中は、シリカゲルにより、相対湿度約 20% にした。レーザー変位計からのデータは、RS232C を介してパソコンに取り込み処理した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 一定温度過程

Fig. 3 に、室温硬化後、後硬化を行なった場合の変位  $\delta$  測定結果を示す。Fig. 4 には、室温硬化過程近傍の変位ならびに樹脂の体積収縮率の変化を示す。体積収縮率は、ディラトメータを用いて測定した<sup>9)</sup>。樹脂の収縮は、混合直後から増加しているが、試験片の変形は、約 5 時間経過後、発生、増加している。室温硬化過程におけるせん断弾性率の変化を粘弾性スペクトロメータ (レオメトリックス RDS-II) を用いた円錐・円板法により測定した結果を Fig. 5 に示す。tan  $\delta$  のピークをゲル化点とする<sup>10)</sup> と、本接着剤の場合、混合後約 3 時間経過時点がゲル化点であると考えられる。したがって、接着剤が液体から固体へ変化する過程において弾性率が発現したのち、内部応力が発生し始めることがわかる。また、弾性率は、収縮率 (Fig. 4) が、飽和した後も増加傾向にあるため、試験片の変位は、収縮率が飽和した後も増加傾向にあると考えられる。

#### 3.2 後硬化過程

Fig. 6 に、室温硬化後、50°C の後硬化を行なった付近の測定結果を示す。昇温速度は、平均約 10°C/時間とした。被着体に比べ樹脂硬化物の線膨張係数が大きいことにより、昇温時には室温硬化過程で生じた変位を減少させる方向へ変形しているが、約 38°C あたりから、再度、変位が増加し始めており、樹脂表面温度が、50°C に達した後も増加が持続している。以上の結果より、カタログ上室温硬化型であっても、室温での養生のみでは未硬化分が残り、加熱時に再度硬化収縮が生じると考えられる。室温硬化後は、樹脂の弾性率も高くなっており、

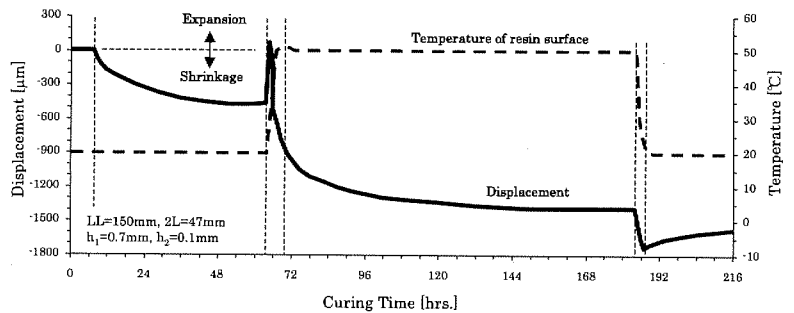


Fig. 3 Displacement of bimetal specimen as a function of time during curing process.

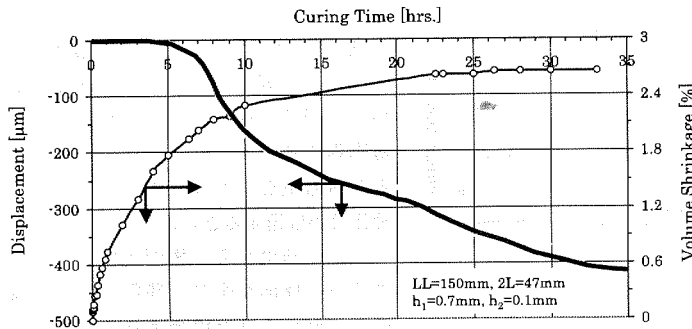


Fig. 4 Displacement and chemical volume shrinkage as a function of time during room temperature curing process.

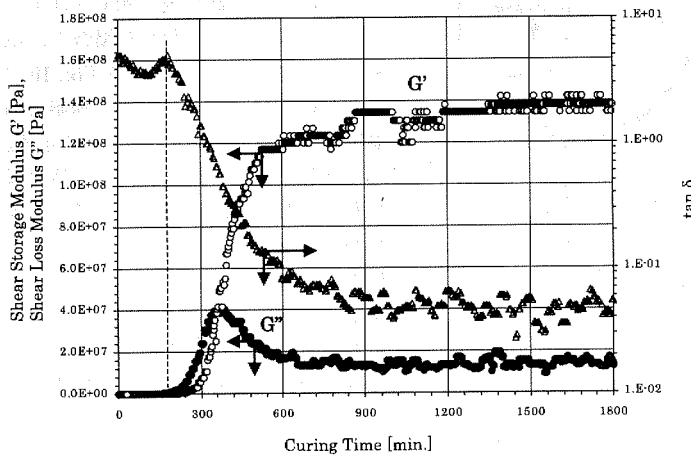


Fig. 5 Shear storage modulus and shear loss modulus during curing process.

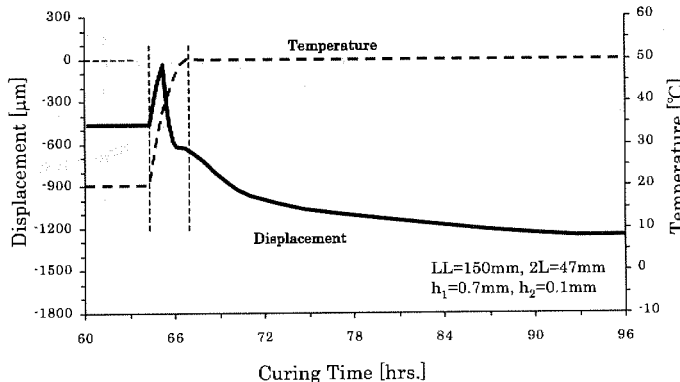


Fig. 6 Displacement as a function of time during heating process.

硬化収縮応力による変形は、室温硬化過程よりも増大する。

Fig. 7 に冷却過程付近の測定結果を示す。冷却時には線膨張係数に伴う樹脂の収縮が起こり、変形はさらに増すことがわかる。冷却完了後、変形が緩和しているが、

これは樹脂のクリープ変形により、残留応力が緩和されたものと考えられる。

以上までの結果を、樹脂表面温度に対する残留応力として整理した (Fig. 8)。樹脂の残留応力  $\sigma_{int}$  は、測定結果であるバイメタル試験片の反り量  $\delta$  から、井上・小島の (1) 式<sup>7)</sup> を用いて換算した。

$$\sigma_{int} = \frac{E_2 h_2^3}{6\rho H h_1} \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{h_2}{H} \right)^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 $\rho$  は、曲率半径を示し、

$$\rho = \frac{L^3}{2\delta} + \frac{\delta}{2} \quad (2)$$

である。L は支点間距離 /2、 $h_1$ 、 $h_2$  は、被着体、樹脂の厚さ、 $E_1$ 、 $E_2$  は被着体、樹脂の弾性率である。H は、 $h_1 + h_2$  である。

室温下での反応による硬化収縮領域 (a~b)、昇温による硬化物の膨張領域 (b~c)、再収縮領域 (c~d~e)、冷却による収縮領域 (e~f)、応力緩和領域 (f~g) に分類できる。(b~c) 領域と (e~f) 領域は、熱応力による変形過程であると考えられる。Timoshenko の式を用い、測定結果より樹脂の見かけの線膨張係数を求めた。バイメタルの熱応力問題については、Timoshenko が熱変形後の曲率半径と部材の物性値および形状の関係について、二次元弾性論的に (3) 式を導いている<sup>11)</sup>。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6(\alpha_1 - \alpha_2)(T_1 - T_0)(1+m)^2}{h[3(1+m)^2 + (1+mn)\{m^2 + (mn)^{-1}\}]} \quad (3)$$

$\rho$ : 曲率半径

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ : 樹脂および被着体の熱膨張係数

$T_1 - T_0$ : 温度差

$m = h_2/h_1$  ( $h_1$ ,  $h_2$ : 樹脂および被着体の板厚)

$n = E_2/E_1$  ( $E_1$ ,  $E_2$ : 樹脂および被着体の弾性率)

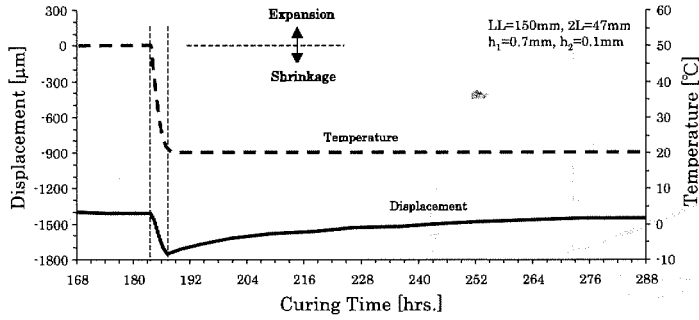


Fig. 7 Displacement as a function of time during cooling process.

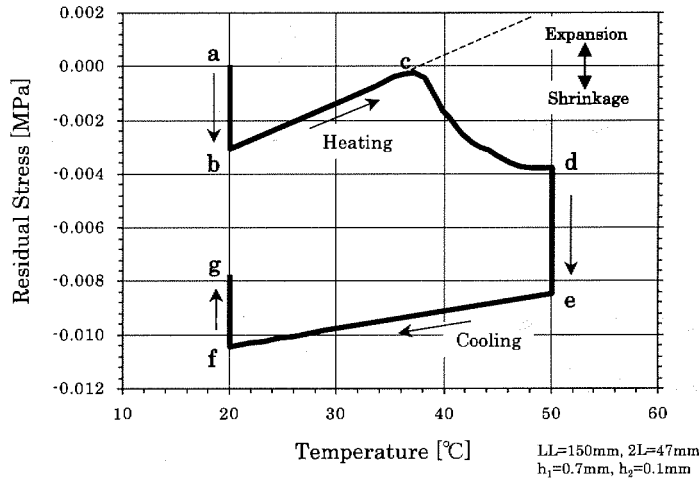


Fig. 8 Residual stress of resin variation with temperature in situ during curing process.

Table 2 Mechanical properties of specimen

	Elastic Modulus [MPa]	Coefficient of Thermal Expansion [ppm/°C]
Substrate	135000	16.8
Resin (b-c)	4360	68
Resin (e-f)	4500	40

(3) 式より、樹脂の線膨張係数は、

$$\alpha_1 = \alpha_2 + \frac{h[3(1+m)^2 + (1+mn)\{m^2 + (mm)^{-1}\}]}{6\rho(T_1 - T_0)(1+m)^2} \quad (4)$$

となる。測定された  $\rho$  より (4) 式を用い、見かけの樹脂の線膨張係数を求めた結果を Table 2 に示す。(b~c) 領域、(e~f) 領域の樹脂の弾性率は、引張粘弾性試験 (レオバイブロン DDV-25FP (株) オリエンテック) より得られた貯蔵弾性率の各区間の平均値を用いた (Fig. 9)。(e~f) 区間は、後硬化を施した接着剤の測定結果を用

いた。

(b~c) 領域のほうが、線膨張係数が大きく、昇温、冷却による可逆性がない。一般的に樹脂の硬化率が低いほど線膨張係数が大きくなるため、このことから室温における養生のみでは未硬化分が残留するといえる。

以上の結果から、後硬化によって未硬化分の反応が生じ、残留応力は室温のみで硬化させた場合よりも増大することがわかった。

### 3.3 熱サイクル過程

室温硬化、後硬化後、20°C~50°Cの熱サイクルを2回負荷した場合の、試験片の変位を測定した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 11 に、残留応力を樹脂表面温度に対してプロットした結果を示す。応力緩和により、昇温後、冷却後の緩和がみられるが、後硬化後、線膨張係数がほぼ一定となり、昇温、冷却時の傾きはほぼ一定となっている。本結果から、残留応力は、後硬化終了時 (f 点) において最大となることがわかり、硬化過程の挙動を考慮した残留応力の評価が重要であることがわかる。

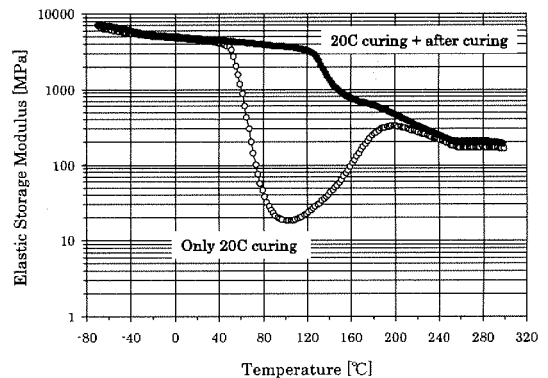


Fig. 9 Elastic storage modulus as a function of temperature for resin at 11Hz.

## 4. 結 言

本研究では、エポキシ系接着剤を用いた接合体の室温硬化過程、昇温・冷却過程、ならびに熱サイクル過程で

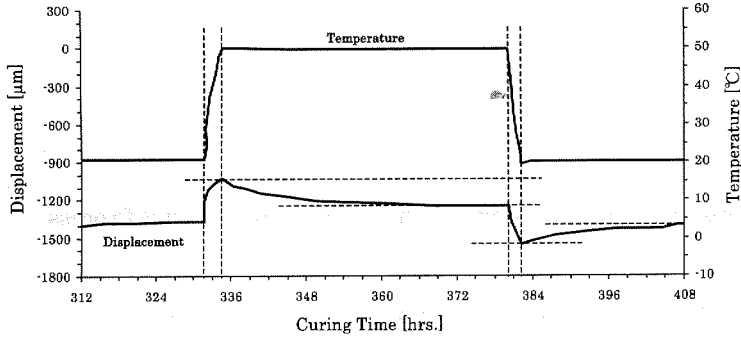


Fig. 10 Displacement of bimetal specimen as a function of time during heat-cycle process.

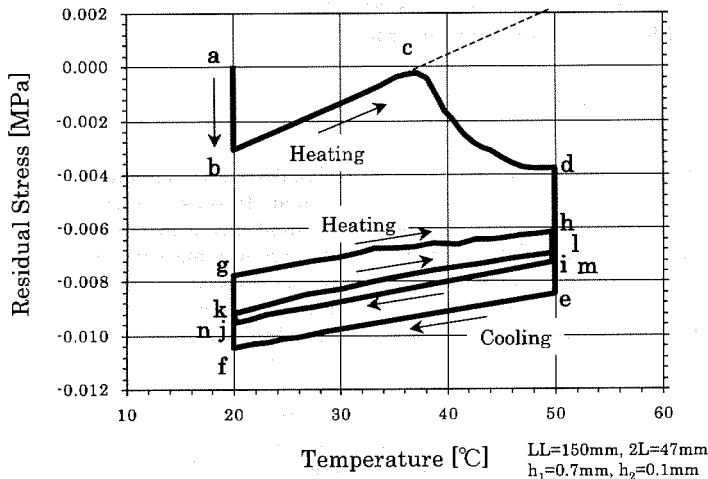


Fig. 11 Displacement and elastic modulus of resin variation with temperature in situ during heat-cycle process.

の残留応力発生挙動をバイメタル法により測定し、以下のことを明らかにした。樹脂は、カタログ上、室温硬化型2液エポキシ系接着剤を用いた。

- (1) 後硬化時の昇温過程では、樹脂の熱膨張により室温硬化時の残留応力が減少し始めるが、未硬化分の反応開始にともない、再び増大し始める。
- (2) 後硬化過程昇温時の樹脂の線膨張係数は、冷却時のそれよりも大きく、残留応力と樹脂温度の関係において、昇温時と冷却時に可逆性がない。
- (3) 熱サイクル過程においては、樹脂の線膨張係数がほぼ一定となり、残留応力と樹脂温度の関係において、可逆性が見られる。
- (4) 残留応力は、後硬化終了時に最大となる。

参考文献

- 1) F. W. Reinhart, Soc. Chem. Ind., 9, 125 (1954).
- 2) M. Shimbo, M. Ochi and Y. Shigeta, J. Appl. Polym. Sci., 26, 2265 (1981).
- 3) A. Hijikata, K. Sato and K. Kataoka, Mecha. Behav. Mat. proc. sympo., 2, 379 (1974).
- 4) A. K. Sriristara and J. R. White, J. Appl. Polym. Sci, 29, 2155 (1984).
- 5) 越智光一, 山下喜市, 新保正樹, 高分子論文集, 45, 817 (1988).
- 6) 今井丈夫, 塗装工学, 24, 106 (1989).
- 7) 井上幸彦, 小島陽乃助, 工業化学雑誌, 9, 54 (1958).
- 8) 越智光一, 大西一彰, 山下喜市, 新保正樹, 高分子論文集, 47, 559 (1990).
- 9) 春名一志, 原賀康介, 日本機械学会論文集 A, 60, 579, 2589 (1994).
- 10) 日本レオロジー学会編, 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 185 (1992).
- 11) 須藤 一著, 残留応力とゆがみ, 内田老鶴圃, 166 (1988).