ISSN 2186-5647

4-31

アミン硬化エポキシ樹脂内への硫酸水溶液の浸入挙動と超音波による評価

日大生産工(院)　○滝澤 翔大　日大生産工　酒井 哲也
日大生産工　三友 信夫

１．緒言

熱硬化性樹脂およびこれを母材としたFRPは，軽量・高強度，耐食性に優れている等の長所から，例えば化学プラントにおいては，薬液貯蔵タンクなどに利用されている。しかし，プラスチック材料も，過酷な環境下で長期に使用すれば劣化し，この結果として，内容物漏洩，亀裂発生，さらに最悪のケースとして，劣化したタンク天板の破損による作業員の死亡事故も報告されている。このような故障・事故を防ぐため，熱硬化性樹脂製の装置に対しても非破壊検査を適用し，劣化程度を把握しながらの利用が望まれる。しかしながら，プラスチック材料の劣化の非破壊評価方法に関しては，基礎的研究が行われている段階であり，現場適用が進んでいないのが現状である。そこで著者らは，非破壊検査の中でも超音波検査に着目し，この超音波を利用したプラスチック材料の劣化評価方法について検討をしてきた[1), 2)]。

本研究では，様々な環境と材料の組み合わせの内，硫酸水溶液環境におけるアミン硬化エポキシ樹脂の組み合わせを取り上げ，まず樹脂内への溶液の浸入挙動を明らかにした上で，超音波によりこの浸入程度を評価・検査する方法について検討を行った。

２．実験方法および超音波測定方法

ビスフェノールA型のエポキシ主剤に対して，20 phrの変性脂肪族ポリアミン硬化剤および0.5 phrの消泡剤を添加し，室温・大気中で厚さ2 mmの板状に注型した。一次硬化を室温で24時間，さらに，二次硬化を80°Cで3時間行った。その後，長さ60 mm×幅25 mmに切り出したものを試験片とした。

試験環境は，60°C10mass%の硫酸水溶液であり，試験片を溶液中に最高約2000時間まで単純浸漬させた。所定の時間経過後，試験片を溶液から取り出し，室温20°Cの環境下で質量を測定し，さらに同条件で超音波測定をおこなった。その後，60°Cの乾燥器内で完全に乾燥

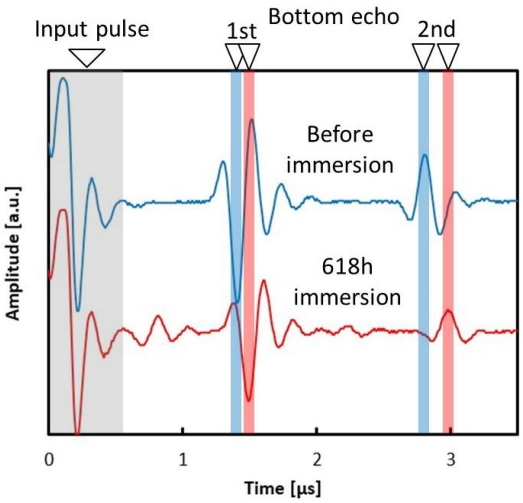


図1　エポキシ樹脂から得られた超音波波形

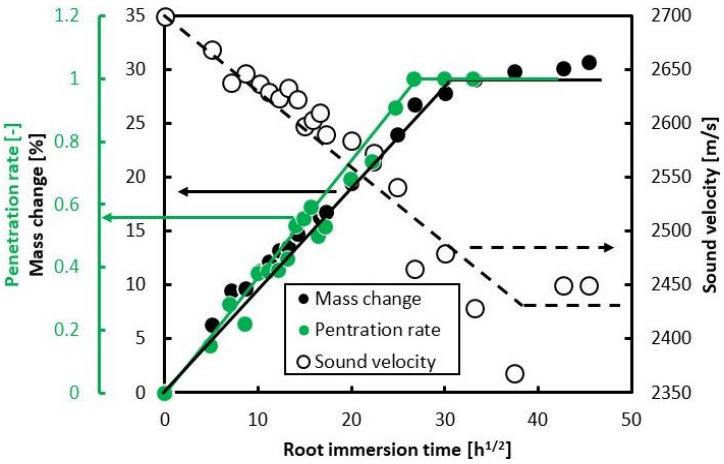


図2　浸漬時間平方根に対する質量変化率，侵入率および超音波音速

Penetration Behavior of Sulfuric Acid Solution into Amine Cured Epoxy Resin and Evaluation by Ultrasonic Testing

Shota TAKIZAWA, Tetsuya SAKAI and Nobuo MITOMO

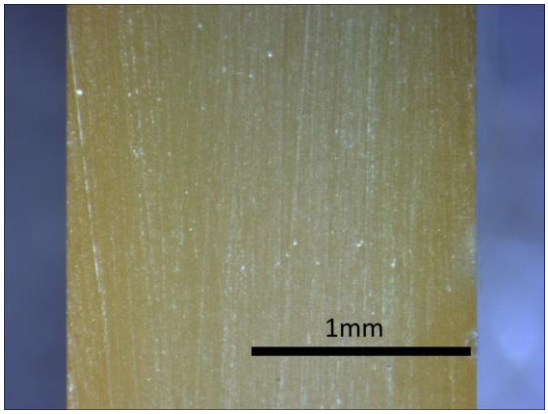
させた試験片断面について，顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析(EDS)によるS元素すなわち硫酸の侵入深さの観察・計測を行った。

超音波測定装置は，超音波送受信器，オシロスコープ，周波数5 MHzの超音波探触子で構成される。この装置により，超音波パルスエコー測定[3]を行い，樹脂の音速を測定した。例として，未浸漬エポキシ樹脂を測定して得られる超音波波形を図1に示す。

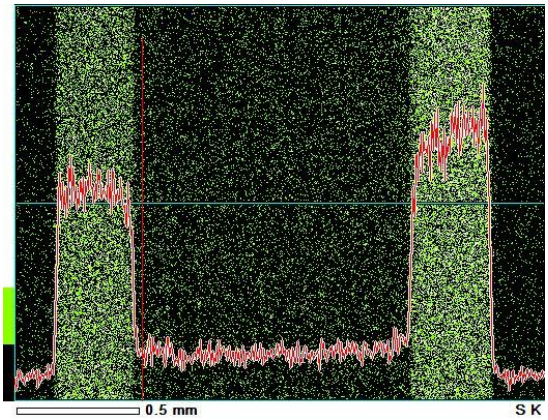
３．樹脂内への硫酸水溶液浸入挙動

浸漬時間の平方根に対する質量変化率を図2に示す。浸漬時間の平方根に対して質量は直線的に増加した。

図3は100時間浸漬後のエポキシ樹脂の断面を顕微鏡およびEDSにより分析したものである。顕微鏡写真からは明確な硫酸の侵入部を判定できないが，EDSによるS元素マッピングでは，明確な侵入部を確認することができた。また，このEDSの結果より，硫酸の侵入部においては，S元素の検出強度はほぼ均一に分布していることがわかる。次に，この侵入部の深さを計測し，全厚さに対して侵入深さが占める割合を侵入率と定義した。求めた侵入率を図２上にプロットしたところ，質量と同様に直線的に増加した。



(a)



(b)

図3　硫酸水溶液に100時間浸漬したエポキシ樹脂の断面分析結果。(a) 顕微鏡写真，(b) EDSによるS元素マッピング。

以上の結果から，樹脂内への硫酸の侵入機構は拡散が支配的であり，樹脂断面における硫酸の侵入部を確認することができた。

４．超音波による評価

硫酸水溶液に618時間浸漬したエポキシ樹脂から得られる超音波波形を図1に示す。この波形から分かる通り，溶液の浸入による底面エコー以外のエコーピークの出現は観察されなかった。これは，溶液の浸入部と未浸入部の界面が明確ではないことなどが原因と考えられる。一方，底面エコーの時間差が大きくなっていることから，樹脂の音速が低下していることが考えられる。そこで，音速を求め図2上にプロットした。樹脂の音速は，時間の経過とともに溶液が内部へ浸入すると，それに伴い直線的に低下した。そこで，超音波音速と質量変化率，超音波音速と浸入率，それぞれの相関係数を求めたところ，いずれも-0.95と強い負の相関性が得られた。

以上の結果から，樹脂の超音波音速を測定することで，樹脂内への硫酸の侵入程度を評価できる可能性があると思われる。

５．結言

硫酸は，時間とともに，アミン硬化エポキシ樹脂の表面から内部へ拡散的に侵入した。

この侵入挙動について超音波による非破壊評価を検討した結果，樹脂内を伝播する超音波の音速を測定することで，侵入程度を評価できる可能性が示された。

「参考文献」

1) 滝澤翔大，草野正大，酒井哲也，三友信夫，久保内昌敏，エタノール環境におけるプラスチックの劣化および乾燥回復挙動と超音波による評価，材料の科学と工学，Vol.54，No.6 (2017) 掲載決定.

2) M Kusano, S Takizawa, T Sakai, Y Arao, M Kubouchi, “Simultaneous sound velocity and thickness measurement by the ultrasonic pitch-catch method for corrosion-layer-forming polymeric materials”, Ultrasonics, Vol.82 (2018) p. 178-187.

3) JIS Z 2353，超音波パルス法による固体の音速の測定方法 (2003)