

反発硬度計を用いた熱硬化性樹脂の劣化評価

日大生産工(院) ○前山和弘 日大生産工 酒井哲也 日大生産工 齋藤敏雄

1. はじめに

プラスチック材料は軽量かつ耐食性に優れ、金属の代替材料として様々な工業設備に用いられる。設備において材料の内部、機器内部、構造物の内側などの外部からは確認できない損傷や腐食が生じた場合、これらを放置すると事故や劣化につながる危険性がある。運用などを考えると、これらの設備を止めて大掛かりな探傷試験を行うのではなく、外側から非破壊検査によって欠陥や腐食を検出する必要がある。しかしながら、適切な保全を行う必要があるが簡易的かつ信頼性の高い検査技術は少ない。

非破壊検査には様々な種類がありさまざまな材料で効果をあげているが、有機材料を用いた装置については、あまり実施されていない。これは材料の性質に起因する問題のほかに、超音波などの非破壊検査装置は高価であり、かつ測定範囲も限られているためである。非破壊検査の中で衝撃試験はフィルム、紙の巻圧測定には用いられるが、有機材料への応用例はほとんどないのが現状である。そこで、本研究では比較的安価で手軽に行える反発硬度計を用い、常温で硬化可能なアミン硬化エポキシ樹脂 (EP) の劣化について特性および劣化評価を目的とした非破壊検査の有効性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験材料

試験片は、アミン硬化エポキシ樹脂 (TRANSLUX D-150 Axon 社製) を使用し、約 25℃ の室温で、厚さ約 2mm に注型し、試験片寸法は JIS K 7017 に準じて長さ 60mm、幅 25mm に切断し使用した。さらに試験片は室温で硬化したもの（一次硬化）および 100℃ の空気恒温槽中で 3 時間の二次硬化を行ったものも実験に用いた。

2.2 硬度計

反発硬度計はポータブル反発硬度計（形式：HH-441/株式会社ミットヨ製）のリーフ硬さを使用した。これは円筒形のハンマーの先端に球

状のダイヤモンド圧子を取り付けたハンマーを落下させ、試料表面に衝突した後の反発速度から硬さを求めるものである（図 1 参照）。また、比較のために、押し込み深さ型ゴム・プラスチック硬度計（KR-14A/株式会社古里製作所製）を用いた。これはスプリングの力で材料の表面に押し付けて変形を与え、押し込み深さをもとに硬さを求める方法である。

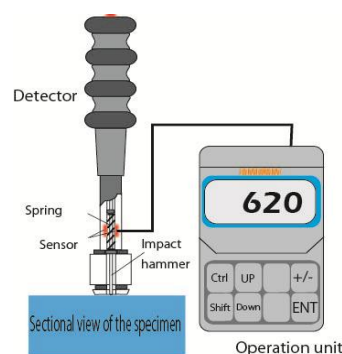


図 1. 反発硬度計

2.3 試験方法

試験環境として、アミン硬化エポキシ樹脂を 30℃ の恒温水槽中に 99mass% のエタノールを入れたビーカー内にこの試験片を浸漬させ、試験片の質量変化とリーフ硬さおよび押し込み型硬度計の関係性について検討をおこなった。また三点曲げ試験を行い曲げ強度の実測を行った。

3. 結果および考察

3.1 アミン硬化エポキシ樹脂の特性

表 1 に未浸漬のアミン硬化エポキシ樹脂の曲げ強度、曲げ弾性率、ゴム・プラスチック押し込み型硬度計、およびリーフ硬さの値を示す。二次硬化により曲げ強度、特に弾性率は 0.5GPa 程度上昇する。硬度計の値は押し込み型が二次硬化によって 0.1 程度の上昇にとどまるのに対し、リーフ硬さ値は 10 程度上昇する。

（図 1）したがって、アミン系エポキシを硬さ試験で測定した場合、押し込み型硬度計以上に弾性率（剛性）を評価することが可能である。

Degradation evaluation of thermosetting resin using a rebounding hardness scale

Kazuhiro Maeyama, Tetsuya SAKAI and Toshio SAITO

表 1. アミン系エポキシ樹脂の特性

	一次硬化	二次硬化
曲げ強度	71.9MPa	78.6MPa
曲げ弾性	1.84GPa	2.32GPa
押し込み型	8.68	8.69
リーブ硬さ	791	808

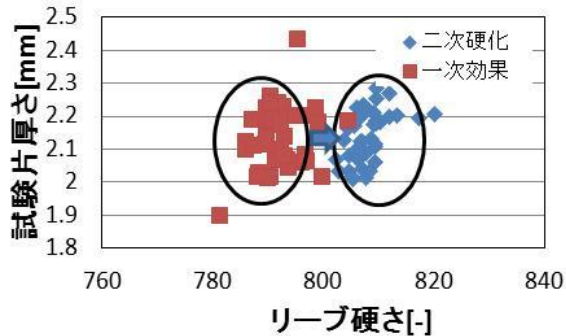


図 2. 一次および二次硬化アミン硬化エポキシ樹脂のリーブ硬さ

3.2 エタノール環境におけるアミン硬化エポキシ樹脂の劣化評価

3.2.1 質量変化

図 3 に 30℃99mass%のエタノール中に一次硬化および二次硬化を行った、試験片について浸漬試験を行い、所定の時間経過後の質量を測定した結果を示す。質量は時間の経過とともに増加しているため、エポキシ樹脂内にエタノールが浸入しており効果の程度はあまり影響していないことがわかる。

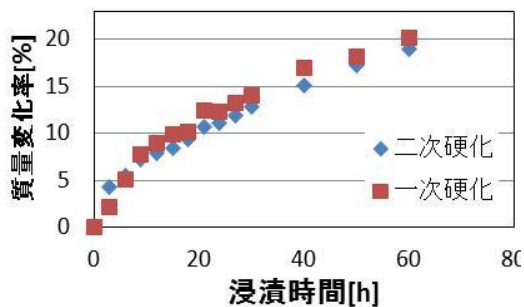


図 3. 30℃99mass%エタノール環境におけるアミン硬化の質量変化

3.2.2 浸漬時間におけるリーブ硬さ値の変化

図 4 はエタノール環境中におけるアミン系硬化エポキシ樹脂のリーブ硬さの経時変化を示したものである。リーブ硬さは浸漬とともに急激に 300 程度低下し、3 時間以降で一定（約 400）となる。

3.2.3 リーブおよび硬度計押し込み型と質量変化率の関係

図 5 は二次硬化アミン硬化エポキシ樹脂のリーブ硬度計および押し込み型硬度計の値と

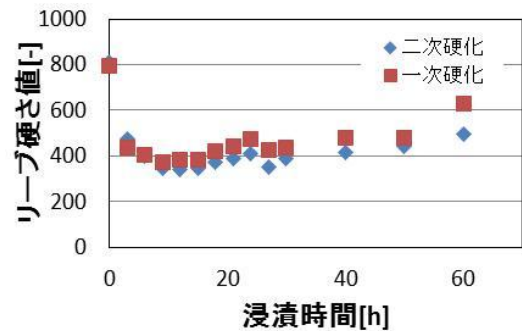


図 4. 30℃99mass%エタノール環境中におけるアミン硬化のリーブ硬さ値の変化

質量変化率の関係を示したものである。図 4 より質量の増加に伴い押し込み型硬度計値は質量の増加とともに低下する。リーブ硬さ値も低下する傾向はあるが、5%以上増加した場合に一定となる。したがって、この条件下では 5%以上の質量変化は特定できなく、押し込み型硬度計の方が優位性があった。

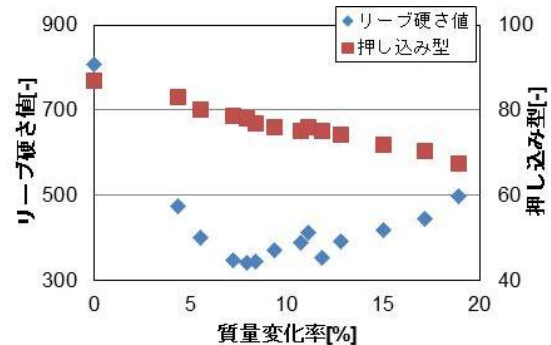


図 5. 30℃99mass%エタノール環境における質量変化率とリーブ硬さ値および押し込み型硬度計値の関係

4. おわりに

反発硬度計によって、簡易的な非破壊検査として利用可能性を検討した結果、次の傾向が確認された。二次硬化を行ったエポキシ樹脂は反発硬度計によって測定した結果、一次硬化時よりも数値的に上昇し剛性を評価する際に有効である。また、エタノール環境におけるエポキシ樹脂はエタノールの浸入によって質量は増加し、この傾向は反発硬度計の数値に反映されるものの一定以上は評価できない結果となった。

以上の結果から、反発硬度計によりエポキシ樹脂単体の特性および劣化を測定できる可能性が見出されたが、詳細な機構は今後検討する必要がある。

<参考文献>

- 1) 酒井哲也;エタノール環境におけるポリアミド 6 の劣化と超音波による評価材料の科学と工学, Vol47, No.5 pp.40-47(2010)