

樹脂材料の残留応力の検出に関する研究

齋藤 譲司* 中島 明哉* 神谷 淳*

樹脂材料の残留応力は製品の变形や割れ等の不具合の原因となる。そのため、さまざまな残留応力の検出方法が提案されているが、いずれも非破壊および定量性かつ樹脂材料に適用できる方法はほとんどない。本研究ではポリカーボネート材の応力状態を非破壊、非接触で検出するため、ラマン分光法を用いた応力の検出方法に取り組んだ。その結果、ポリカーボネート材におけるラマンスペクトルのピークシフトと、印加応力の関係が明らかとなった。さらに、射出成形におけるエジェクトピンを想定した局所的な衝撃付与試料を作製し、衝撃箇所近傍についてラマンスペクトルのマッピング測定を行うことにより、非破壊での応力状態の可視化が可能となった。

キーワード: 残留応力, ラマン分光法, ポリカーボネート

Study on Detecting Residual Stress in Resin Materials

Joji SAITO, Akichika NAKASHIMA and Jun KAMITANI

Residual stress in resin materials can cause deformation, cracking, and other defects in products. Therefore, various methods for detecting residual stress have been proposed, but few are non-destructive, quantitative, and applicable to resin materials. In this study, we developed a stress detection method using Raman spectroscopy for the non-destructive and non-contact detection of stress added to polycarbonate materials. As a result, the relationship between the peak shift of Raman spectra and the applied stress in polycarbonate materials was clarified. Furthermore, by preparing a localized impact sample (assumed to be an injection molding ejector pin) and mapping the Raman spectra in the vicinity of the impact point, non-destructive visualization of the stress state was possible.

Keywords: residual stress, Raman spectroscopy, polycarbonate

1. 緒 言

樹脂材料は製造工程中で発生する残留応力により、使用中の变形や割れ等の不具合が生じることがある¹⁾。残留応力の発生要因として、成形中の樹脂の熱収縮や成形品を取り出すエジェクトピンによる打撃、異材接合による応力の発生等の様々な要因がある²⁾⁻⁴⁾。

残留応力の検出方法として、穿孔法や薬液浸漬法、光弾性法⁵⁾があるが、穿孔法はひずみゲージと穿孔ドリルを使用するため、限定的な箇所における残留応力にしかならない上に、樹脂材料では穿孔中の発熱の影響が大きい。薬液浸漬法では材質ごとにクラックを生じさせる溶剤およびその濃度が異なるため、単一の溶剤では試験が不可能なことがある。この場合、複数種の溶剤を調合し、適切な配合の探索に極めて多くの時間を要する。さらに、穿孔法と薬液浸漬法は破壊

試験であるため、試料点数が少ない場合は他の試験法との併用評価による多角的検証ができない欠点がある。光弾性法は非破壊で可能な試験ではあるが、可視光線を用いるため、測定対象は透明である必要があることと、干渉色の次数判断が難しく⁶⁾、複屈折が分子配向と応力の両方の影響を受ける⁷⁾ため、それぞれを分離することが困難である。また、X線による残留応力検出は金属やセラミック等の材料が結晶で構成されているものに限られ^{8),9)}、結晶と非晶が混在もしくは非晶のみからなる樹脂材料には適用できない。

そこで、ラマン分光法を活用した非破壊、非接触での樹脂材料の残留応力の検出を試みた。ラマン分光法は赤外分光法と同様に、測定対象の分子振動を反映したスペクトルから材料の同定等に広く活用されている¹⁰⁾が、赤外分光法と比較して試料の厚み制限が少ない点や樹脂材料の主鎖を構成する結合状態の変化に敏感という利点がある¹¹⁾。本研究では、ラマンスペクトル

*繊維生活部

において、材料に応力が付加されたとき、ピークの位置が移動するピークシフト¹²⁾を用いて、応力状態の検出を検討した。樹脂材料におけるピークシフトを活用した応力解析は曲げによる能動的な応力付加下での事例¹³⁾はあるものの、応力除荷後の残留応力状態を解析した例はない。そこで、本研究では射出成形におけるエジェクトピンの打撃を想定した試料を作製し、マッピング測定による残留応力の分布状態の可視化について検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

試料として、厚さ2 mmのポリカーボネート板(64-6382-22・アズワン(株))を用いた。試料は直交ニコルに配置した偏光板間に設置して目視し、残留応力や分子配向による複屈折がないことを確認している。応力状態検出のための荷重負荷時の測定用試験片として、長さ80 mm×幅2 mmの短冊形試験片を作製した。射出成形におけるエジェクトピンによる打撃を想定した試験片として、長さ100 mm×幅100 mmに切断した板状試験片を落錘型衝撃試験機(CEAST9350・インストロン)にて直径20 mm、重量2 kgの半球状ストライカーにより、落下高さ100 mmにより衝撃を付与し、マッピング用試料として使用した。

2. 2 ラマン分光測定

本研究で用いたラマン分光測定系の概略図を図1に示す。光源は波長639.5 nm、出力200 mW、スポット径1 mmのダイオード励起固体レーザ(RLK40200TS・(株)日本レーザー)を用いた。また、レーザの単色性向上のためレーザ射出部にレーザラインフィルタ(LL01-633-25・Semrock)を設置し、さらにレーザの直線偏光を解消するため、 $\lambda/4$ 板を設置した。試料からの散乱光の内、レイリー散乱光をカットするため、2枚の集光レンズ(S-SLB-60-70P・シグマ光機(株))間にロングパスフィルタ(64277-L・Edmund optics)を挿入した。ラマン散乱光を光ファイバーにより分光器(Spectra Pro 2300i・日本ローパー(株))に導入し、格子間隔1200本/mmのグレーティングにより分光させ、電子冷却CCD(PIXIS100・プリンストンインストルメンツ)により中心波数を1200 cm^{-1} としてラマンスペクトルを収集した。

ラマンスペクトルの解析はピーク位置を正確に読み

取るため、ガウス関数とローレンツ関数の和であるPseudo-Voigt関数を用いてフィッティングを行い、ピーク中心位置を算出した。

2. 3 荷重負荷時のラマン分光測定

試料への荷重負荷中のラマンスペクトルを得るため、ラマン分光光学系内に引張試験機を設置してラマン分光測定を行った。引張試験の概略図を図2に示す。荷重負荷は初期チャック間距離40 mm、引張速度1 mm/minで行い、ラマン分光測定は露光時間3.5 s、積算回数1回とした。

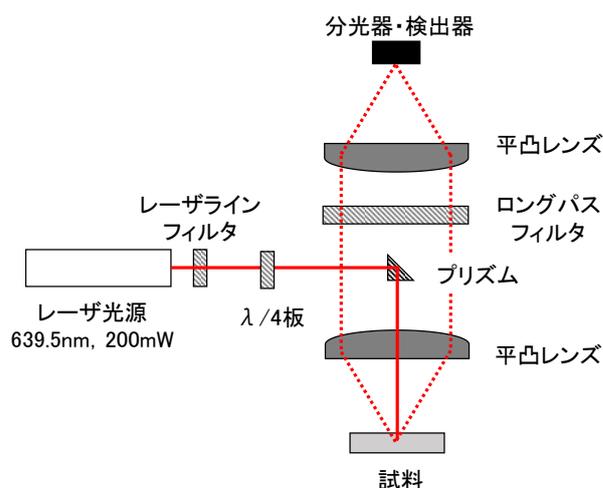


図1 ラマンスペクトル測定における光学系概略図

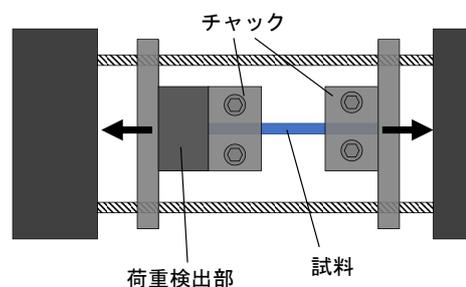


図2 引張試験概略図

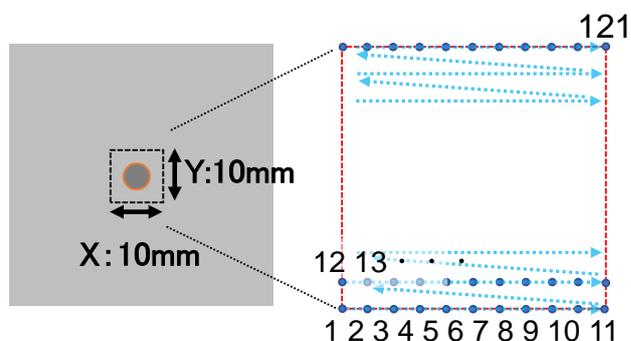


図3 ラマンスペクトルのマッピング測定

2. 4 残留応力のマッピング測定

試料の面方向でマッピングしたラマン測定を行うべく、ステージ上に試料を設置し、レーザ照射箇所をずらしながらの逐次測定を行った。図3のように、落錘型衝撃試験機でのストライカー衝突箇所を中心として、X方向およびY方向に1 mm間隔で10 mm四方をマッピングした。ラマン測定は1箇所につき露光時間1.5 s、積算回数8回とし、121箇所で行った。

3. 結果

3. 1 ポリカーボネートのラマンスペクトル

ポリカーボネートのラマンスペクトルを図4に示す。全体の形状から、 1200 cm^{-1} を極大としたブロードなベースラインとなっており、これはポリカーボネート中に添加された酸化防止剤や顔料から発生する蛍光の影響と考えられる。本研究では、散乱強度が大きく、かつ解析におけるノイズの原因となる近接ピークおよびショルダーピークがないシングルピークと見なせることから 887 cm^{-1} のバンドを解析に使用することとした。なお、このバンドはポリカーボネート主鎖を構成するベンゼン環のC-H面内変角振動に帰属される¹⁴⁾。

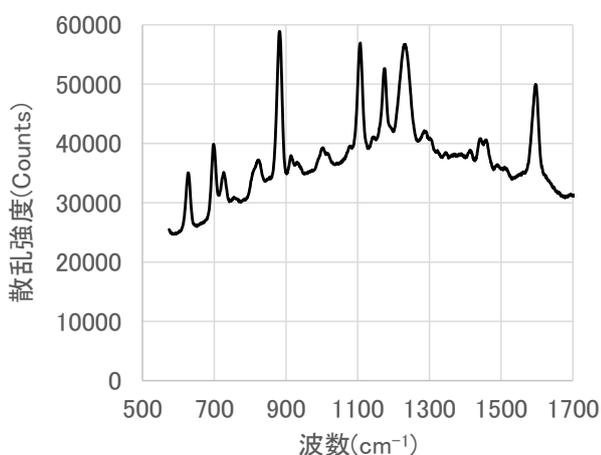


図4 ポリカーボネートのラマンスペクトル

3. 2 荷重負荷中のラマン測定結果

図5に荷重負荷中の 887 cm^{-1} のピークシフトを示す。なお、図中には同時に測定した応力ひずみ曲線も付記してあり、ピークシフトについては荷重負荷前を基準とした差分をプロットした。図5から、ひずみが増加するにつれ応力は増加し、 887 cm^{-1} のピーク位置は低波数側にシフトすることが明らかになった。しかしながら、荷重負荷の初期は応力の増大に関わらずピーク

シフトが進行していない。これは、試料の断面積ばらつきにより、レーザ照射箇所にかかる応力が想定よりも小さくなっていることに起因している可能性がある。図5におけるピークシフトが生じている領域について、ピークシフト量と応力変化量をプロットした図6から、両者は直線の関係にあることが明らかとなった。以上のことから、材料のピークシフト量を測定し、検量線を作成することで、その材料中の応力負荷を推定できることが示唆された。

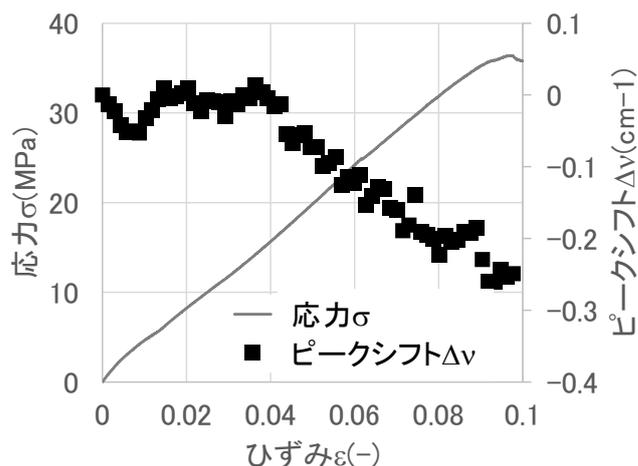


図5 応力ひずみ曲線とピークシフトのひずみ依存性

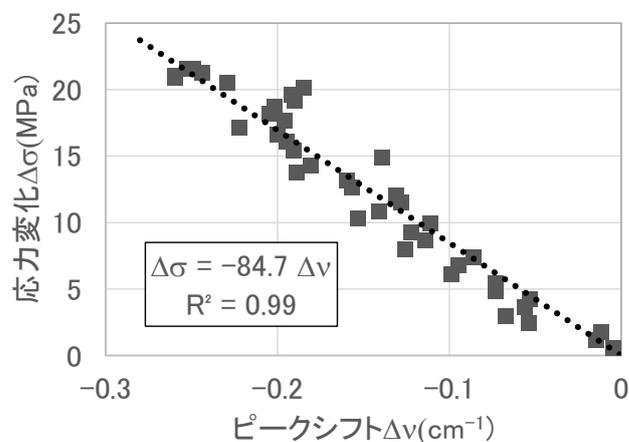


図6 ピークシフト量と応力の関係

3. 3 マッピング測定結果

局所的に衝撃を付与したポリカーボネート板の写真を図7に示す。図7から、衝撃付与箇所凹み等の変形は確認できない。図8にマッピング測定結果を示す。なお、ピークシフトについては解析によって得られた波数の中で最大値を基準として差分をプロットした。図8から、衝撃箇所近傍でピークシフト量が大きいこ

とから、衝撃による残留応力が生じていることが示された。さらに、衝撃中心よりもその周囲のほうがピークシフト量は大きい。このことは衝撃を与えた際に、打撃中心部は衝撃付与治具によって材料が拘束される一方、周辺部では拘束がないことから、中心部よりも周辺部で応力が高く見積もられたことが考えられる。

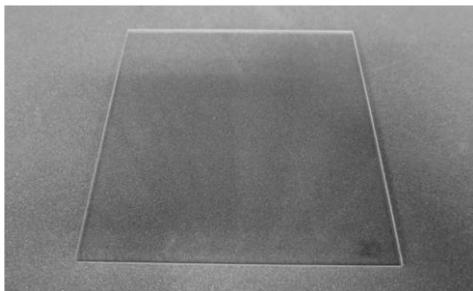


図7 局所的衝撃を付与したポリカーボネート

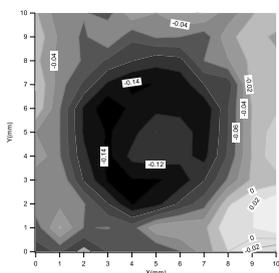


図8 ポリカーボネートのマッピング測定結果

4. 結 言

樹脂材料の残留応力を非破壊かつ非接触で検出することを目的に、ラマン分光法の応用を検討した。その結果、ラマンスペクトルにおけるピークシフトと応力との関係が明らかになった。さらに、局所的に衝撃を与えた試料についてマッピング測定を行った結果、目視からはほとんど確認できない残留応力について、応力状態の可視化が可能となった。本研究の成果により、樹脂製品を製造、もしくは部品として使用している県内企業に対し、残留応力に起因する不具合について非破壊検知の技術提案が期待できる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ラマン分光装置の貸与

ならびに終始適切なお助言を頂いた金沢大学理工研究域フロンティア工学系教授新田晃平氏、准教授比江嶋祐介氏、助教伊藤麻絵氏に感謝します。

参考文献

- 1) W. F. Zoetelief, L. F. A. Douven, A. J. Ingenhouz. Residual Thermal Stresses in Injection Molded Products. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1996, Vol. 36, No. 14, p. 1887-1896.
- 2) 古橋 洋, 荒井 毅, 石畝 学. 反り変形現象と抑止技術【対策編】. 成形加工, 2008, vol. 20, no. 10, p. 732-736.
- 3) 田口技術士事務所. “製品設計知識 射出成形品設計チェックリスト”. <https://seihin-sekkei.com/injection/>, (参照 2022-08-01).
- 4) 中村省三, 芹沢弘二. FCA実装構造体の反り変形挙動と残留応力の熱粘弾性解析. 回路実装学会誌, 1997, vol. 12, no. 3, p. 173-178.
- 5) JFEテクノロジー(株). “樹脂成型品の残留応力評価”. <https://www.jfe-tec.co.jp/download/pdf/3E2J-027-01.pdf>, (参照 2022-08-01).
- 6) 大沼隼志. 偏光高速度イメージセンサを用いた複屈折計測法. 宇都宮大学博士学位論文. 2011.
- 7) 多加谷明広. プラスチック成形加工技術者のための光学講座. 成形加工, 2015, vol. 27巻, 第9号, p. 368-372.
- 8) 平修二, 吉岡靖夫. X線による金属材料の残留応力に関する研究. 材料, 1964, vol. 13, no. 135, p. 949-956.
- 9) 鈴木賢治, 田中啓介. セラミックスの残留応力のX線の解析. 材料, 1999, vol. 48, no. 10, p. 1147-1154.
- 10) 河津博文, ポリマー研究開発におけるラマン分光分析, ネットワークポリマー, 2011, vol. 32, no. 2, p. 110-115.
- 11) 村上昌孝. ラマン分光法による高分子材料(ポリエチレンテレフタレート)の高次構造解析. 繊維と工業, 2009, vol. 65, no. 6, p. 208-211.
- 12) 三宅卓志. 顕微ラマン分光法による接合界面の応力・ひずみの測定. 日本接着学会誌, 2008, vol. 44, no. 7, p. 264-271.
- 13) (株)日産アーク. “ラマン分光法による高分子材料の歪分布解析”. <https://www.nissan-arc.co.jp/services/>, (参照 2022-10-01).
- 14) 竹島幹夫, 船越宣博. レーザーラマン分光によるポリカーボネート射出成形品の分子配向の研究. 高分子論文集, 1985, vol. 42, no. 5, p. 317-324.