AE 周波数解析による ABS 成形板の破壊機構の解明†

鈴木 恵* 木田 外明*
宮野 靖* 中田 政之*

Fracture Mechanisms of ABS Mold Plate by Means of Acoustic Emission Frequency Analysis

by

Megumu SUZUKI*, Sotoaki KIDA*, Yasushi MIYANO*
and Masayuki NAKADA*

Fracture mechanisms for two kinds of ABS mold plates of copolymerized ABS and mechanically blended ABS are investigated on various mold temperatures and positions of the mold plate by means of acoustic emission (AE) frequency analysis. It can be found that, when the values of peak frequency represent the damage modes, the AS cracking dominates the fracture mechanisms of the copolymerized ABS, and the AS cracking and the B rubber aggregate/AS debonding dominate the fracture mechanisms of the mechanically blended ABS at final fracture.

Key words: Acoustic emission, Fracture mechanisms, Damage modes, ABS mold plate, AE frequency analysis, Power spectrum density

1 緒 言

ABS 樹脂¹⁾は射出成形における溶融樹脂のせん断流動により、ゴム粒子が変形した状態で冷却固化されるため、弾性係数と引張強さなどに異方性を生じることが知られており²⁾、また、ABS 樹脂中のブタジエンゴムが使用中に劣化して特定の位置で破壊することが使用の際に問題となっている。

そこで、本研究は ABS 樹脂が使用中に破壊する原因は、グラフト共重合による ABS 樹脂と機械的混合による ABS 樹脂のミクロ相分離が射出成形時の成形温度にあると考え、共重合した ABS 樹脂、機械的混合した ABS 樹脂の成形温度を変えて射出成形した平板の特定の位置で欠陥が生じ、破壊しやすいか調べる。そのため、平板の成形工程が力学特性の変動に及ぼす影響の研究³⁾にならって、射出成形した平板を樹脂の流動方向に対し直角に分割した試験片を準備し、試験片の欠陥を調べるため、引張試験により弾性係数、引張強さを求める。さらに、樹脂に繊維を混合した複合材料の破壊機構の解明に AE 法を⁴⁾適用した研究にならない、上述の 2 種類の ABS 樹脂で温度を変えて成形した平板の引張試験中に AE 法を適用し、どのような荷重または伸びで ABS 樹脂の構成因子が損傷し破壊するか、検出した AE 信号の周波数解析⁵⁾を行い、ある周波数で特定の損傷モードを生ずるという考えで ABS 樹脂の破壊機構を調べ、ABS 樹脂の材料設計の資料とすることを研究目的とする。

2 実 験

2・1 実験試料

実験試料は Table I に示す AS 樹脂⁶⁾が 2 種類、ABS

樹脂が 4 種類、計 6 種類で 150 × 150 × 2.1(mm) に成形した平板である。平板を流動方向に直角に 6 カ所で分け、分けた板にゲートに近い方から試験片番号 A, B, C, D, E, F とつけた。A, B, ..., F 試験片は各 20 本準備した。ここに、AS はアクリロニトリル (A) とスチレン (S) とを共重合した樹脂で、190, 240 は成形温度(°C)を示す。ABS-1 はブタジエンゴム (B) にアクリロニトリル (A) とスチレン (S) とをグラフト共重合した樹脂である。また、ABS-2 は AS と ABS-1 とを機械的混合 (ブレンド) した樹脂である。

各成形板の機械的性質は分割した試料より作成したダンベル形試験片でインストロン形試験機 (島津オートグラフ AG-10TA) を使用して室温で引張速度 0.5mm/min で求め、3 本の平均値を Table II に示す。

AE 試験には切欠き部の応力集中により、AE を多く発生させるため、Fig. 1 に示す片切欠き試験片 (ABS 試験片の切欠き長さ $a = 2.5\text{mm}$, AS 試験片の切欠き長さ $a = 2\text{mm}$) を用いた。ここに、切欠き長さの最初の 2mm はダイヤモンドカッタで残りの 0.5mm はカッタナイフで注

Table I. Notation of test specimens.

No.	Test Specimen
1	A S - 190
2	A S - 240
3	A B S - 1-190
4	A B S - 1-240
5	A B S - 2-190
6	A B S - 2-240

Note: 190 and 240 are temperature(°C)

† 原稿受理 平成 10 年 9 月 25 日 Received Sep. 25, 1998

* 正 会 員 金沢工業大学機械・物質系 〒 921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘, Kanazawa Inst. of Tech., Nonoichimachi, Ishikawa, 921-8501

意して入れた。しかし、AS 樹脂はカッタナイフで注意して入れようとしたが、全試験片で切欠き長さを等しくできなかったため、ダイヤモンドカッタによる切欠き長さのみとした。

また、平滑試験片により鉛筆芯の破壊音の伝ば速度を求め、AE 計測の参考値とした。

2.2 実験方法

2.2.1 AE 試験 AE 試験には片切欠き試験片を使用し、室温中でインストロン形試験機で引張速度 0.1mm/min で引張試験を行い、その引張試験中に同時に AE 計測装置（島津 SAE-1000A）を使用して AE 信号を検出した。AE 計測装置の概略図を Fig. 2 に示す。

AE 信号の検出には広帯域形 AE センサー（周波数域 0～1MHz）を試験片中央部から長手方向にそれぞれ 20mm の試験片表面 2 カ所にシリコングリスを介してビニールテープで圧着し、雑音除去のため空間フィルタとして 2ch で使用した。また、AE センサーで検出した AE 信号はプリアンプで 40dB まで増幅し、AE 計測装置のハイパスフィルタで 100KHz 以下、ローパスフィルタで 500KHz 以上の雑音を除去した。その後、メインアンプで 60dB まで増幅し、しきい値電圧は雑音除去のため 40mV に設定した。常用の AE パラメータ（累積 AE 事象数）は AE 計測装置に附属するコンピュータで処理し、荷重－伸び関係とともに求めた。さらに、AE 周波数解析には AE 信号を AE 計測装置の途中から引出し、高速フーリエ変換モジュールをもつ 1MHz のアナライジングレコーダ（横河電機 model 3654）に入力し、FFT 法により周波数スペクトルとしてパワースペクトル密度を求めた。

2.2.2 切欠き先端の損傷（白化）域と微視的破面の観察 切欠き先端の損傷（白化）域をみるためにモニターマイクロスコープ（Keyence VH5000）を使用した。さらに、試験終了後、切欠き先端の破面をマイクロームで切断した薄片を四酸化オスミウム染色法⁷⁾により透過形電子顕微鏡（日立 H-600AB）で観察し、海島模様の損傷状態を 25 000 倍で撮影して考察した。

3 実験結果および考察

3.1 平滑材の力学的特性と切欠き材の AE 発生挙動

引張試験により求めた引張強さの平均値とその荷重－伸び曲線の立上がりの直線部分でひずみゲージで求めた

弾性係数の平均値と成形板の位置との関係の代表例を Fig. 3 に示す。図中の I 印は標準偏差を示す。AS 材の引張強さ、弾性係数は成形板の位置によりかなりの変動がみられる。しかし、ABS-1 材、ABS-2 材の引張強さ、弾性係数は成形板の位置 A にわずかな変動がみられるが、他の位置ではみられない。また、成形温度によってもこれらの力学特性の変動がみられないので、ABS 樹脂の力学特性からは欠陥はわかりにくい。

そこで、AE 法を使用して、切欠き試験片の荷重－伸び曲線で AE 信号を発生する伸び δ または時間 t を求めた。Fig. 4 は切欠き材の荷重－伸び曲線と AE 発生挙動を示す試験片 C の例である。AE 事象数は少なく最終破断時に検出された。ただし、ABS-1 材、ABS-2 材では最大荷重前に AE を発生することがあったが、再現性に乏しく事象数が少ないため検出が難しかった。

ここに、AE 事象数が少ない理由は、AE 信号を AE 計測装置のデスクリミネータに通しコンピュータで AE 事象数を数えるとき、2 個の AE センサーが同時に AE 信号を検出するときのみ、1 個の AE 事象数とする機能によるためと考えられた。

3.2 共重合した ABS 樹脂と機械的混合した ABS 樹脂の AE 周波数解析

前節で AE 信号の発生する荷重－伸び（時間）から

Fig. 1. Shape and dimension of AE test specimens.

Table II. Mechanical properties of specimens.

Specimen		Elastic modulus	Tensile strength	Poisson's ratio	percent elongation
		E GPa	σ_B MPa	ν	ϕ %
AS	190	3.80	34.3	0.33	2.2
	240	3.96	46.1	0.34	2.8
ABS-1	190	1.05	16.9	0.26	80
	240	1.10	17.1	0.31	81
ABS-2	190	2.06	38.1	0.30	4.4
	240	2.38	39.3	0.33	5.2

Fig. 2. Block diagram of AE measuring system.

AE 発生時間がわかったので、AE 計測装置の途中から取出た AE 信号をアナライジングレコーダに通し、アナライジングレコーダに波形が現れるたびに周波数解析を行い、求めたパワースペクトル密度と周波数の関係の試験片 C のある時間の例を Fig. 5 に示す。図中の右上の数字はモニターマイクロスコープによる測定時間（秒）を示す。

次に、AS 材の成形温度 190℃ による AE 周波数解析の結果を基準にして、横軸の周波数を 100KHz から 20KHz ごとに 400KHz までとり、各周波数域に現れるパワースペクトル密度を加えたパワースペクトル密度と周波数の関係のヒストグラムを Fig. 6 (a) に示す。パワースペクトル密度の分布は 100 ~ 220KHz, 220 ~ 320KHz, 320

~ 400KHz の 3 領域に区分される。この区分は縦軸のパワースペクトル密度の代わりに、ある周波数が現れた回数をたした合計数で示すとさらに明確になることを確かめている。

そこで、100 ~ 220, 220 ~ 320, 320 ~ 400KHz の領域を I, II, III 領域と名付けると、I 領域のパワースペクトル密度は最も大きく数も多い。次に、II 領域、III 領域となるが、III 領域になるとパワースペクトル密度は小さく数も少ないことがわかる。次に、ABS-1-190 材と

Fig. 3. Tensile strength and elastic modulus of specimens.

Fig. 4. Load-elongation curve and AE event count of specimens.

ABS-1-240 材の結果を同図(b), (c) に示す. 190 材の I 領域のパワースペクトル密度は AS 材の対応する領域のパワースペクトル密度と比較すると大きい, 240 材はきわめて大きい. しかし, 図(d) に示すように, ABS-2-190 材の I 領域のパワースペクトル密度は小さい. また, ABS-1 材, ABS-2 材の II, III 領域のパワースペクトル密度は, AS 材の対応する領域のパワースペクトル密度と比較すると小さくなり, この図は $\times 10^{-4}$ 表示のため現れてない. これらの原因は, AS 材とブタジエンゴムを共重合した ABS-1 材と ABS-1 材に AS 樹脂を機械的に混合した ABS-2 材は AS とブタジエンゴムで構成されているので, ABS-1 材と ABS-2 材の成形板の全位置で AS とブタジエンゴムの界面あるいはブタジエンゴムが多く破壊したためと思われる. そこで, これについては次節以下で詳述する.

3・3 パワースペクトル密度一周波数の関係による破壊機構の推定

すでに, 松尾⁸⁾ はグラフト法とブレンド法によりプラスチック-ゴム界面の接着性の異なる 2 種類の ABS 樹脂を作って衝撃試験を行い, 前者はグラフト結合や分子鎖

の入り込みにより界面は強固に接着しているため, 破壊はゴム粒子界面あるいはゴム粒子内部から生じ, 後者は界面の接着性がないため破壊はゴム粒子界面に生じると述べている.

そこで, 1 試験片の引張試験で求めた幾つかのパワースペクトル密度一周波数の関係から, 各周波数域で発生するパワースペクトル密度を加えて, Fig. 6 を作成した. この図を作るときに, 切欠きから安定き裂が発生・進展するときより, 最終破壊を生ずるときに大きな波形を生ずることがわかった. それゆえ, 構成因子の破壊はピーク周波数で生ずると考え, 成形板の全位置の試験片のピーク周波数を Table III に示す. このピーク周波数により各材の破壊機構を考える.

まず, 構成因子の破壊が ABS 樹脂の破壊機構にどのように影響するかをみるために, まず ABS 樹脂に入っているものと同じブタジエンゴムラテックス試験片の引張

Fig. 5. Power spectrum density of resin crackings.

Fig. 6. Relationship between power spectrum density and frequency of specimens.

Table III. Peak frequencies of specimens.

Specimen	Peak frequency (KHz)	Specimen	Peak frequency (KHz)
AS-190 A	100	AS-240 A	100
B	100	B	100
C	100	C	170
D	100	D	140
E	150	E	100
F	100	F	100
ABS-1-190 A	100	ABS-1-240 A	100
B	100	B	170
C	100	C	150
D	100	D	130
E	100	E	100
F	100	F	100
ABS-2-190 A	100	ABS-2-240 A	120
B	100	B	300
C	100	C	300
D	360	D	300
E	100	E	300
F	130	F	320

試験を行い、その試験中に AE 周波数解析を行ったところ、波形を生じないで破断した。しかし、市販の天然ゴムの破壊には波形を生じたので、天然ゴムより小さな荷重で破壊することがわかった。それゆえ、ABS 樹脂の破壊時のブタジエンゴム粒子の割れを AE 法では調べられなかったから、切欠き先端の損傷（白化）域と微視的破面の観察により後述する。

つぎに、AS-190 材、AS-240 材のピーク周波数は 100 ~ 170KHz となり、先の AS 樹脂の研究⁹⁾と同じ周波数域内にあるから、ABS-1 材のピーク周波数域 100 ~ 170KHz は、AS の割れと考えられる。ここに、190 材の場合は Fig. 4 (a) の荷重-伸び曲線の形状からも理解できる。次に、ABS 樹脂の損傷モードは、ゴム粒子が凝集してサラム構造¹⁰⁾をもつゴム粒子塊に応力が集中してボイド¹¹⁾の生成、ゴム粒子塊と AS との界面の分離および AS の割れに分けられるが、ゴム粒子塊内のボイドの生成は本装置による AE 法では検出できなかったの、ゴム粒子塊内のボイドの生成、AS の割れを除くと、ゴム粒子塊と AS との界面の分離に対応する周波数域は不明である。そこで行ったブタジエンゴムと AS 樹脂との離モデル実験では 240 ~ 400KHz であったので、ABS-2 材の 300 ~ 370KHz はゴム粒子塊と AS との界面分離と思われる。

ここに、ABS-1 材で AS 樹脂の割れは、ゴム粒子塊と AS との界面の結合は良いので、損傷はゴム粒子塊内部に生じ、ゴム粒子塊の大変形により AS が耐えられなくなり割れたことが Fig. 4 (b), (c) の荷重-伸び曲線の形状からもわかる。しかし、ABS-2 材ではゴム粒子塊と AS との界面の結合が悪いので、AS の割れと界面分離が考えられ、Table III より 190 材では AS が割れ、240 材ではゴム粒子塊と AS との界面分離が多いことがわかる。

ここに、190 材の場合は Fig. 4(d) の荷重-伸び曲線

の形状からもわかる。

3・4 切欠き先端の損傷（白化）域と微視的破面の観察
引張試験で発生する AE 波を周波数解析すると同時に切欠き先端の損傷（白化）域をモニターマイクロスコー

(a) A B S - 1 - 190

(b) A B S - 1 - 240

(c) A B S - 2 - 190

(d) A B S - 2 - 240

Fig. 7. Microfractographs at notch tip of specimens.

プで連続的に観察した。ABS-1-190, 240 材とも引張開始から 780 秒 (伸び 1.3mm) までは白化域は小さく, 1170 秒 (伸び 1.95mm) になる間に急激に大きくなった。白化はボイドによるものであるから, AE で観察されなかったゴム粒子塊内のボイドの生成はこの間に多く生じたものと思われた。しかし, ABS-2-190 材の 280 ~ 420 秒 (伸び 0.47 ~ 0.7mm), ABS-2-240 材の 360 ~ 540 秒 (伸び 0.60 ~ 0.9mm) の白化域は小さいことから, ゴム粒子塊内のボイドの生成は ABS-1 材に比べ少なく, 変形が少ないことがわかった。

つぎに, 破断後の試験片の切欠き先端の微視的破面の代表例を Fig. 7 に示す。図 (a), (b) は ABS-1-190, 240 材, 図 (c), (d) は ABS-2-190, 240 材である。ここに, 図中の黒い部分がポリブタジエン B ゴム相で白い部分が AS 相である。AS 相の海の中に B の島があり, さらに B の島の中に AS の島がある海島模様を示している。図 (a), (b) より, 成形温度が高い ABS-1-240 材は 190 材より B の島が変形し, ゴムの変形が大きかったことを示している。このことは, 前節のゴムの大変形を実証している。図 (c), (d) は明瞭でなく, ABS-2-190 材と 240 材の島, 海の界面分離を説明するのは難しい。

しかし, 同じ成形温度で ABS-1 材と ABS-2 材の破面を比較すると, B の島の破壊は ABS-1 材が ABS-2 材より明確である。

4 結 言

共重合による ABS 樹脂と機械的混合による ABS 樹脂で成形温度を変えて射出成形した平板を分割した試験片で破壊機構を調べた結果, 次の結論を得た。

(1) 2 種類の ABS 樹脂の弾性係数, 引張強さなどの力学特性と成形板の位置および成形温度の関係より, それらの試料の比較は, 変動が少なく比較することは難しい。

(2) 破断までに発生する AE を周波数解析して求めたパワースペクトル密度一周波数の関係は, 周波数により 3 領域に分けられる AS 樹脂に比べ, 共重合による ABS

樹脂, 機械的混合した ABS 樹脂はポリブタジエンゴム B により, I 領域のパワースペクトル密度は大きく, II, III 領域のパワースペクトル密度はきわめて小さい。

(3) 破断時に検出した AE の周波数解析により求めたピーク周波数から, ゴム粒子塊と AS との結合が良い ABS 材は AS の割れ, 結合が悪い ABS-2 材は AS の割れおよびゴム粒子塊と AS との界面分離などの損傷モードを推定し, 荷重-伸び曲線および切欠き先端の損傷域と微視的破面の観察から実証した。

本研究は非破壊検査法の一つである AE 法を物性評価に利用したもので, 今後の発展を期待したい。また, 機会を与えてくださった旭化成工業(株)樹脂技術センターと ABS 開発技術部 室井修正氏の協力および査読委員のご教示に対し感謝します。

参 考 文 献

- 1) 長屋 勲, プラスチックス, **48-1**, 44 (1997)。
- 2) 横田 肇, 浅野秀樹, 日本機械学会論文集, **A-57**, 168 (1991)。
- 3) 船津和守監修, “高分子・複合材料の成形加工”, p.498 (1992) 信山社。
- 4) 日本材料学会編, “機械材料学”, p.191 (1991) 日本材料学会。
- 5) 鈴木 恵, 孫 峰, 井村 真, 自念栄一, 材料, **39**, 901 (1990)。
- 6) 桑田直樹, プラスチックス, **48-1**, 52 (1997)。
- 7) 鈴木 恵, 日本複合材料学会誌, **9-2**, 72 (1983)。
- 8) 松尾正人, “プラスチック-ゴム 2 成分系ポリマーの微細構造および破壊過程の研究”, p.48 (1969) 日本ゼオン(株)。
- 9) 木田外明, 鈴木 恵, 宮下寿徳, 菱川英海, 中西博, 日本機械学会論文集, **A-61**, 1485 (1995)。
- 10) 井上 隆, 市原祥次, “ポリマーアロイ”, p.42 (1988) 共立出版。
- 11) 井上 隆, 市原祥次, “ポリマーアロイ”, p.96 (1988) 共立出版。