



## 力学的刺激により発光する材料の測定条件依存性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): Mechanoluminescence, Dynamic stimulation, Measuring condition, Stress, SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 作成者: 木津, 駿斗, 境, 健太郎, 蛭原, 正裕, 横山, 宏有, 前田, 幸治, Kizu, Hayato, Kai, Akane, Ebihara, Masahiro メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/5876">http://hdl.handle.net/10458/5876</a>

# 力学的刺激により発光する材料の測定条件依存性

木津 駿斗<sup>a)</sup>・甲斐 朱音<sup>b)</sup>・蛭原 正裕<sup>a)</sup>・横山 宏有<sup>c)</sup>・前田 幸治<sup>d)</sup>

## Study for Measurement Conditions in Mechanoluminescent Materials with Dynamic Stress

Hayato KIZU, Akane KAI, Masahiro EBIHARA, Hirosumi YOKOYAMA, Koji MAEDA

### Abstract

Measurement conditions of mechanoluminescence (ML) intensity were studied. Highly-reproducible ML intensities could be obtained the accumulation of the all emission intensity from the first stress emission with the stimulation of stress to disappearing the emission. In addition, there are the important conditions that the excited light irradiating time and the time from the stop light irradiation until the application of the stress.

**Keywords:** Mechanoluminescence, Dynamic stimulation, Measuring condition, Stress, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 1. はじめに

破壊発光や摩擦に伴って発光する現象は、古くから知られており機械発光 (Mechanoluminescence) や摩擦発光 (Triboluminescence) と呼ばれてきた。この現象は、氷砂糖や鉱物など有機・無機を問わず多くの物質で確認されてきた。それに対し、応力発光はこれらの現象と異なり、弾性変形に対して繰り返し発光を起こす現象である。

応力発光 (Elasticoluminescence) は機械発光 (ML) の一種で「弾性応力に対して可逆的に発光する」という特徴を持つ。この性質を利用することで、構造物の外面に発生する亀裂の発見や歪みの可視化、非破壊検査、放射線量測定、応力発光イメージセンサーなど様々な用途への応用が期待されている<sup>6)</sup>。

応力発光のメカニズムは、まず光励起によって電子・正孔対の一部がそれぞれキャリア捕獲準位にトラップされエネルギーが蓄積される。これらの欠陥準位に捕獲された電子・正孔対が外部から力学刺激を受けることにより、トラップ準位から解放される。その後、伝導帯・価電子帯を通して発光中心で再結合することによって応力発光をする。

応力発光材料を評価する方法としては、エポキシ樹脂と応力発光材料粉末を混合し、固めたものをプレス機にかけ圧力を印加することによって測定する方法<sup>2)</sup>や、欠陥を作った金属板表面に応力発光材料を塗布したものを引張試

験機にかけ応力発光画像として撮影し応力の分布を見る方法<sup>3)</sup>などが報告されている。これらの測定にはいずれもとても大掛かりな実験装置を必要とする。

また応力発光は、応力と歪み速度の積や歪みエネルギーの時間変化率に比例することなどが知られている。しかし、これが応力発光の測定において再現性や定量化という面での問題になってくる。その他にも、応力発光強度に影響を与える要因として試料の粘度や応力を印加する場所の弾性率の違い、光励起を行う時間などが挙げられ、定量的な測定を困難にさせる一因となっている。再現性のある測定を行う上で注意しなければならないパラメータが多く存在している。そのため現在、応力発光強度の標準的な測定方法は確立されておらず、応力発光材料の開発には測定条件の確立が必要とされている。

本研究の目的は、まず再現性の良い応力発光測定のためさまざまなパラメータを考え、その応力発光強度に対する依存性を測定によって明らかにする。その上で、再現性を向上させるためにそのパラメータに対する適切な条件を得ることである。また、それらの依存性の理由について考察を行う。本研究では、11種類の条件について検討したがここではその中から3項目について詳しく述べる。

### 2. 実験

#### 2.1 試料作製

試料として応力発光が強いことで知られている SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu を作製した。原料として、純度がそれぞれ 99.9% の炭酸ストロンチウム (SrCO<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ユーロピウム (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いた。化学量論組成に従い秤量し、Eu は 3 mol% と固定し、計 4 g を仕込み

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工科学部生 (筆頭著者)

c) 電子物理工学科助教

d) 電子物理工学科教授

量とした。フラックスとしてホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を使用した。秤量した原料は乳鉢で混合粉砕し石英ガラス管に詰めた。その後、還元雰囲気ガス (95% Ar + 5%  $\text{H}_2$ ) を流しながら、1150 °C で4時間本焼きを行った。応力発光用サンプルは粉砕し粉末状にした。粉末とエポキシ接着剤の重量を1:1になるように計測し、十分に混合した。その混合物を、ガラス板に厚さ0.2 mmになるように塗布し、真空引きを行うことで厚膜サンプルを作製した。接着剤にはエポクリヤー (コニシ株式会社) と Hysol (Hankel Corp.) を用いた。

## 2.2 評価方法

応力発光測定の測定手順はまず、厚膜にブラックライトを一定時間照射し、その後一定の時間がたった後応力を印加した。応力の印加にはピエゾアクチュエータを用い、周波数3 Hz、ストローク100  $\mu\text{m}$  (荷重850 N) の条件で応力発光が消光するまで繰り返し力を加えた。発光強度の測定にはデジタルカメラを用い、応力発光が消光するまで時間積分して撮影し、その後画像処理により応力発光強度を求めた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 同一場所への断続的な応力印加回数の影響

同一場所へ繰り返し応力が印加された場合の応力発光強度変化を図1に示す。プロットされた点は1回の応力印加に対する発光強度を示している。各組における全応力発光強度の合計を1とすると、応力発光強度は両組ともに1回目がとても強く、2回目は急激に低下した。1組目も2組目も1回目の発光で全体の5-6割が発光した。この時、1回目と2回目の強度のばらつきは大きかった。その後は徐々に強度は減少していった。どちらも10回目以降に応力発光が確認されることは無かった。

発光が2回目以降も確認されたのは、1回のみでの応力印加では電子捕獲準位に捕えられたキャリアをすべて解放するための十分なエネルギーを与えることができなかったためであると考えられる。したがって、3 Hz の応力の場合、応力印加回数が10回以上となるカメラの露光時間4秒を標準とた。このように測定することで全発光強度を積分でき再現性が向上した。

### 3.2 励起光照射時間の影響

試料にブラックライトを照射する時間 ( $t_1$ ) を変化させた場合の応力発光強度を図2に示す。ML強度は  $t_1$  とともに増加し、60秒付近から飽和する傾向が見られた。その後、90秒以後強度が減少した。これは60秒程度の励起で電子トラップが飽和し、捕獲された電子が一定になり応力発光強度が飽和したためと思われる。90秒以降の減少は現在のところよくわかっていない。照射による試料温度の上昇なども考えられる。そのため、再現性のある測定を行うには、飽和する時間程度での励起が望ましい。そこで

60秒を標準として他の測定を行った。

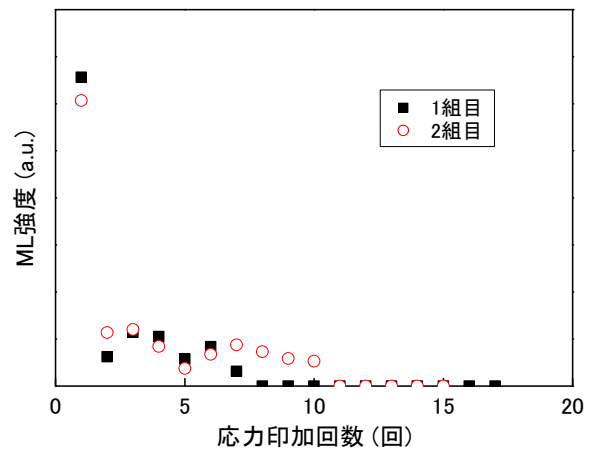


図1. 同一場所における断続的な応力印加回数に対する応力発光強度の変化

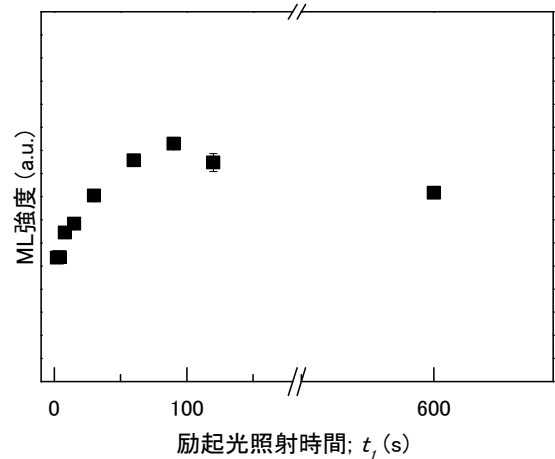


図2. 応力発光強度の励起光照射時間依存性

### 3.3 励起光遮断後から応力印加までの時間の影響

試料を60秒間励起し、ブラックライト遮断後から応力を印加するまでの時間 ( $t_2$ ) を変化させた場合の応力発光強度を図3に示す。ML強度は  $t_2$  を長くすると一定ではなく、減少する傾向が見られた。この理由として、室温による熱的な緩和と残光による影響の2つが考えられる。第1の熱的緩和は、電子捕獲準位に捕えられていた電子が、室温のエネルギーによって伝導帯に励起され、その後緩和することで電子捕獲準位のキャリア数が減少し、応力発光強度が減少したと考えられる。

第2の残光による影響を説明するためこの試料の残光強度の変化を図3に示す。残光は  $t_2$  が短いと強いが指数関数的に減少した。そのため残光の原因となるキャリアによって、励起光遮断後も伝導帯にキャリアが存在し、それによって電子捕獲準位へ励起が続いたためML強度が  $t_2$  の小さい領域で増加したと考えることができる。しかし、ど

らが主な原因かは現在の実験からは明らかではない。今後、測定温度や残光強度の異なる条件で測定することにより明らかにしたい。それまでは、ML 強度がほぼ一定になり、残光強度の弱くなる 60 秒を標準として他の測定を行う必要がある。

Vol.29, pp.979-980, 2013.

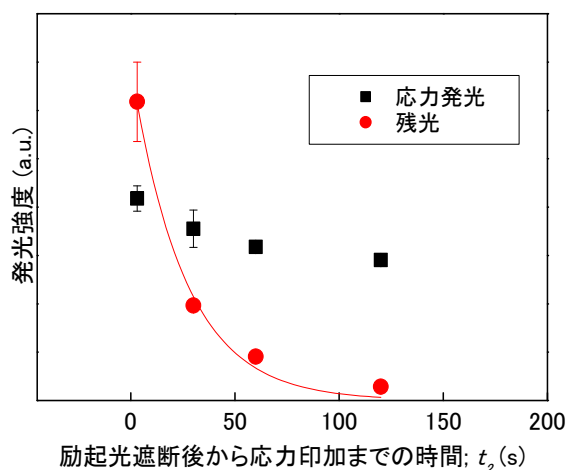


図 3. 応力発光強度の励起光遮断後から応力印加までの時間による依存性

#### 4. 結論

再現性の良い応力発光測定のための最適な測定条件を調べた。その結果、応力発光は現在の応力印加条件では2回以上発光し10回までには消光することを確認した。そこで、全発光強度を積分することで測定の再現性がよくなった。また、励起光照射時間を長くするとML強度は増加し、励起光遮断後から応力を印加するまでの時間を長くするとML強度が減少することを見出した。これらのことから、応力発光強度を再現性をよく測定するためにはこれらが飽和する時間後に測定することが重要であるとわかった。

#### 参考文献

- 1) 徐 超男: 応力発光による構造診断技術, エヌ・ティイー・エス, pp.15-16, 2012.
- 2) 今井 祐介: 応力発光を用いた応力分布の可視化, 第2回学際領域における分子イメージングフォーラム講演要旨集, p54, 2006.
- 3) 徐 超男: 構造物の応力分布に起因した応力発光のパターン検出, 計測自動制御学会論文集, Vol.48, p.68, 2012.
- 4) 徐 超男: 応力発光体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  球状微粒子の精密構造解析, spring8 利用報告 User Experiment Report No.11, p44, 2003.
- 5) C. N. Xu, T. Watanabe, and M. Akiyama, X. G. Zheng, Appl. Phys. Lett., pp. 1236-1238, 1999.
- 6) P. Jhaa and B. P. Chandraa, Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013, J.Lumin.,