

# 応力発光材料の減衰特性に関する研究

## Research on Decay Characteristics of Elasticoluminescent Material

精密工学専攻 52号 山崎 歩美  
Ayumi Yamasaki

### (1) 緒言

現代社会において、我々は様々な工業製品の恩恵を受けている。このような生活環境の中で工業製品の破損を防止するためには、負荷や構造、材料強度の正確な評価の下で、設計・製作が行われることが必要とされる。その際には、材料力学特性が不確定な場合には実験的な手法によるひずみ、応力測定が欠かせない。現在、実験での応力、ひずみ測定法で広く使用されている手法の一つとして、ひずみゲージ法がある。ひずみゲージ法は様々な場合に利用でき、安価であるといった利点がある。しかし、電圧励起が必要であることや、点計測であるといった問題点がある<sup>(1)</sup>。

そのため、本研究では応力発光材料という機能性材料に注目した。応力発光材料は、様々な機械的刺激に対し発光する特徴から、暗視下における構造物の微小ひび割れ検出用モニタリングシステムなどの開発が進められている<sup>(2)</sup>。しかし、応力発光材料の発光機構や発光特性について明らかになっていない。そこで、本研究では、応力発光材料の応力測定への有用性向上を目的とし、応力発光材料の燐光特性、応力発光特性を明らかにする。燐光特性としては燐光時の時間的特性について考察している。また応力発光特性に関しては、引張試験を行うことで引張荷重とその荷重による発光との関係について考察している。

### (2) 応力発光材料

応力発光材料は、様々な機械的刺激に対し発光する無機蛍光体である。母体結晶に発光中心として遷移金属イオンや希土類イオンを添加したものであり、様々な種類のものが開発されている。その中で、代表的なものに  $\text{Eu}^{2+}$  を発光中心としてドーブしたアルミン酸ストロンチウム ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , SAOE) がある。開発されている様々な応力発光材料の中でも、人間の分光視感効果度が最大となる波長に近く (応力発光波長 520nm)、また応力発光強度が最も高いという特徴がある<sup>(3)</sup>。そのため、目視ではひずみ等が確認できない暗視下での利用が期待されている。この応力発光材料の発光には、燐光性と応力発光性があると考えられ、励起後に発光強度を徐々に減少させながら長時間発光 (燐光) し、負荷を加えると発光強度が増加するという特徴がある (Fig. 1)。また、応力発光材料は粒子一つ一つがセンサとして機能する特徴があるため、あらゆるスケールでの測定や面測定が可能となっている。現段階では、燐光機構、応力発光機構について完全な理解はなされていないが、様々なメカニズムが考えられている。燐光機構は、励起によりユウロピウムの自由電子が高エネルギー状態となった後、すぐに基底状態に戻らず格子欠陥

などのトラップにより捕獲されることにより燐光が生じると考えられている。しかし、励起により、同時に生じる正孔も発光に大きく寄与していると考えられている<sup>(4)</sup>。応力発光機構としては、励起により格子欠陥に捕獲された電子が外力により解放され、 $\text{Eu}^{2+}$  と再結合することで発光すると考えられている<sup>(5)</sup>。さらに、電場発光、格子欠陥、摩擦、破壊発光の影響もあると考えられている<sup>(6)</sup>。

### (3) 試験片および試験機

試験片は粉末状の応力発光材料とエポキシ樹脂を混合し作成する。エポキシ樹脂、硬化剤、応力発光材料の重量比を 4: 2: 0.1 とし、脱泡を行いながら攪拌する。それをシリコン型に流し込み、送風恒温乾燥機で 35°C に保ち、48 時間静置して凝固させる。その後、Fig. 2 に示すダンベル型になるよう切削加工を行い、試験片を作成する。応力発光材料は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  であり、粉末状で市販されているもの (境化学工業株式会社) を利用している。

Fig. 3 に実験で用いた試験機の概要を示す。試験片はスライドとロードセルに結合されているアタッチメントにボルトで固定する。スライドを移動させることで、試験片に引張荷重が加えられる。その引張荷重はロードセルにより計測する。応力発光体への励起には波長 375nm の紫外線ライトを用いる。紫外線ライトの電源はリブータを用いて制御する。試験片からの発光は、光ファイバを通し受光され、Counting Unit C8855-01 (浜松ホトニクス製) により発光光子をカウントする。外部光の影響を遮断するため、試験機は暗箱内に設置してある。荷重装置、フォトンカウンタ、紫外線ライトなどは PC でコントロールされている。

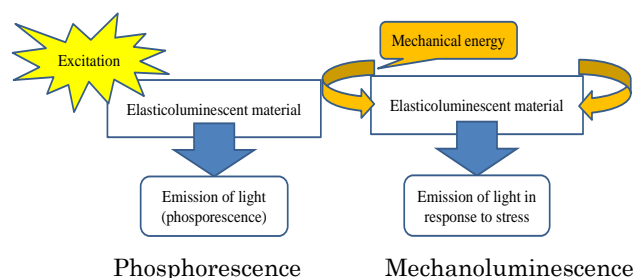


Fig. 1 Characteristics of elasticoluminescent material

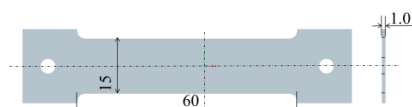


Fig. 2 Configuration of specimen

## (4) 燐光特性

### 4.1 実験

燐光特性を求めるために、試験片に紫外光ライトを 10 秒間照射し、その後 0.1 秒ごとに光子数を計測する実験を行った。この実験により、Fig. 4 に示すような燐光による光子数の時間変化が得られた。応力発光体から生じる光子数は励起により急激に増加し、励起後は Fig. 4 に示すような減衰を示す。ここで、応力発光材料の発光の基本である燐光の発光モデルを考える。

### 4.2 燐光発光モデル 1

Fig. 5(a) に示すように、単位体積あたりに励起状態の蛍光粒子が  $N$  個あるとする。また、時刻  $t$  に依然として励起状態にある分子の数を  $N(t)$  と表す。この励起粒子は、光子を放出しながら減少する。この発光過程での粒子遷移の速度定数を  $\alpha$  とする。この時、時刻  $t$  から  $t+dt$  間に発光過程を経て減少していく励起分子の数  $dN$  は、

$$dN = -\alpha N(t) dt \quad (1)$$

これより励起分子の時間変化を求めると以下の式になる。

$$N(t) = N(t=0) \cdot e^{-\alpha t} \quad (2)$$

式(2)で得られる  $N(t)$  は、単位時間に単位体積から放射される光子の数であると考えられ、基本的な蛍光の発光モデルである<sup>(7)</sup>。しかし、式(2)で示される燐光発光モデルでは、本研究の実験で得られた光子数の時間変化に対して、近似することができなかった (Fig. 4(a))。そのため、励起状態にない粒子を考慮した燐光発光モデルを作成した。

### 4.3 燐光発光モデル 2

粒子全体の蛍光粒子を  $N_0$  個とする。そのため、励起状態にない粒子は  $N_0 - N$  個となる。Fig. 5(b) に示すように、紫外光に励起されていない粒子は励起粒子の影響により励起状態となることが考えられる。また、これは粒子総数に対する励起粒子数の割合に影響されると考える。そのため、微小時間  $dt$  間に発光過程で減少する励起粒子と励起状態となる粒子の数は以下で示すことができると考えられる。

$$dN = -\alpha N(t) dt + \alpha N(t) \cdot \beta \frac{N_0 - N}{N_0} dt \quad (3)$$

ここで、励起状態にない粒子が励起される際の速度定数 (単位時間あたりに励起される粒子) を  $\beta$  とする。式(3)より、単位時間に単位体積から放射される光子数は、

$$N_b(t) = N_0 \frac{1-\beta}{1-\beta e^{-\alpha(1-\beta)t}} e^{-\alpha(1-\beta)t} \quad (4)$$

ここで、 $N_b(t)$  を燐光による光子数の時間変化とする。Fig. 4(b) に実験で得た光子数の時間変化と式 (4) から得られる曲線を示す。式 (4) で得られる曲線は、実験結果に対して決定係数  $R^2=0.998$  となり、近似することができたといえる。ここで、 $\alpha = 0.0946$ 、 $\beta=0.959$  となった。また、他実験結

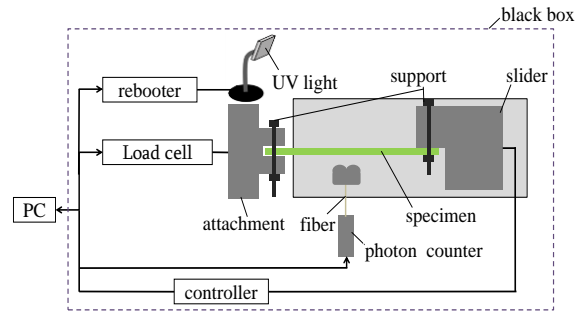
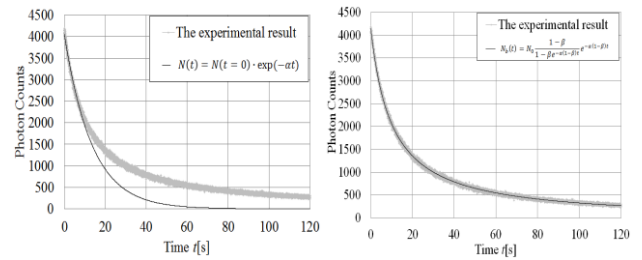


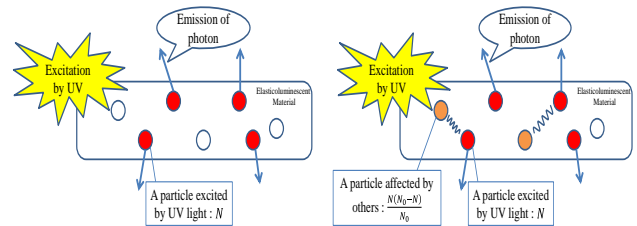
Fig. 3 Experimental device



(a) model 1

(b) model 2

Fig. 4 Time dependence of photon counts and approximate curve



(a) model 1

(b) model 2

Fig. 5 Model of emitting photons in phosphorescence

果を用いて係数を求めると、係数  $\alpha$  は  $\alpha=0.0908\sim 0.1$ 、係数  $\beta$  は  $\beta=0.95\sim 0.968$  の範囲となり、それぞれ平均は  $\alpha_a=0.962$ 、 $\beta_a=0.956$  となった。

## (5) 応力発光特性

### 5.1 実験手順

応力発光特性を求めるために、試験片に加えられる荷重  $F(t)$  を Fig. 6 で示すように変化させる実験を行った。ここで、Fig. 6(a) の荷重変動を行う実験を「実験 1」、Fig. 6(b) の荷重変動を行う実験を「実験 2」とする。実験 1 では、初期荷重  $F_0 = 0$  [N] とし、20 秒後に荷重を  $F_1\sim F_5$  [N] に変化した。また実験 2 では、初期荷重  $F_0 = F_1\sim F_5$  [N] とし、20 秒後除荷した。

以下に、実験手順を示す。

1) 初期荷重  $F_0$  を加えている状態で、試験片に紫外線ライトを用いて、10 秒間励起する。

- 2) 0.1 秒ごとに光子数の計測を始める.
- 3) 20 秒後, スライドを動かし, 試験片に加えられる引張荷重を変化させ, 10 秒間保持する.
- 4) 再度, スライドを動かし荷重を変化させ, その 10 秒後計測を終了する.

ここでスライドの加速度は  $0.098\text{mm/s}^2$ , 速度は  $0.1\text{m/s}$  とする. また, 各実験は二回行っている.

## 5.2 実験結果

Fig. 7(a) に実験 1 で得た光子数の時間変化を示す. 励起により光子数は時間と共に減少し, 負荷により増加していることが確認できるが, 燐光時に光子数が時間により減衰していることは, 応力発光特性を求めることを困難としている. そのため, 本研究では 4 章で求めた燐光時の光子数の時間変化  $N_b(t)$  を用い, 実験結果  $N_e(t)$  との比  $r(t)$  を求めた.

$$r(t) = \frac{N_e(t)}{N_b(t)} \quad (5)$$

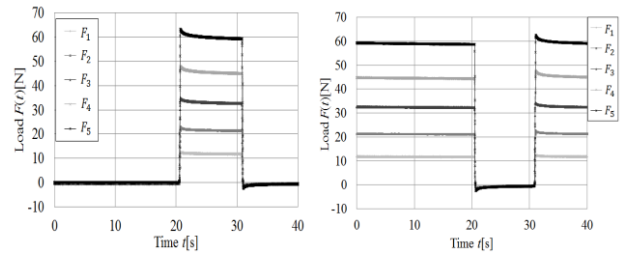
ここで用いた  $N_b(t)$  は試験片に加わる荷重が  $F_0$  の時間  $t = 0 \sim 20$  [s] の結果を用いて算出した. また, 荷重と発光の関係を求めるために, 負荷による比  $r$  の変化量  $\Delta r$  を求めた. ここで, Fig. 8(a) より, 試験片に負荷をかける前の燐光時には  $r \approx 1$  とする.

$$\Delta r = r_{\max} - 1 \quad (6)$$

Fig. 9 に,  $\Delta r$  と負荷荷重の変動量の関係を示す. ここで荷重変動量  $\Delta F$  は最大荷重  $F_{\max}$  を用い,  $\Delta F = F_{\max} - F_0$  で求める. 荷重変動量の増加に伴い,  $\Delta r$  は増加している. また, 一回目, 二回目の各実験結果はほとんど同じ値を示した. このことから, 負荷荷重と発光には関係性があり, また再現性があると考えられる.

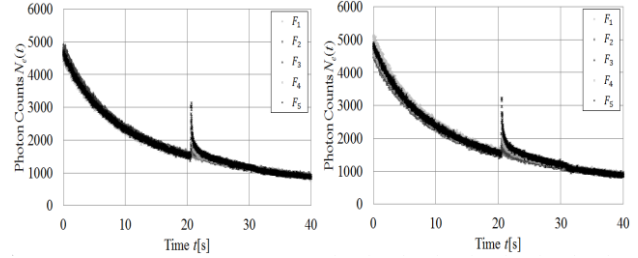
Fig. 7(b) に実験 2 の実験結果を示す. 実験 2 は試験片に対して初期の負荷状態や負荷荷重の向きが, 実験 1 とは異なるにもかかわらず, Fig. 6(a) と同じ軌跡となった. ここで, 各実験結果における  $t = 0 \sim 20$  [s] の光子数減衰の近似式を式 (4) を用いて求めた. 実験 1 では  $\alpha_1 = 0.0903 \sim 0.1$ ,  $\beta_1 = 0.95 \sim 0.977$  の範囲となり, 平均は  $\alpha_{1a} = 0.9631$ ,  $\beta_{1a} = 0.9527$  となった. 実験 2 では  $\alpha_2 = 0.0898 \sim 0.1$ ,  $\beta_2 = 0.95 \sim 0.973$  の範囲となり, 平均は  $\alpha_{2a} = 0.9752$ ,  $\beta_{2a} = 0.955$  となった. これより実験 1, 2 では係数に大きな差はなく, 減衰曲線が大きく変化しない範囲内の係数となった. このことから, 各実験での  $t = 0 \sim 20$  [s] の減衰は同じ減衰を示し, 燐光減衰であることがわかる. これより, 負荷状態に燐光減衰は影響されないと考えられる. これは, 負荷に比べ, 紫外光励起の方が, 蛍光粒子に強く影響していることが要因であると考えられる. 特に実験 2 では, 紫外光による励起で, 負荷により発光する粒子も励起され, 負荷状態に関わらず, ほとんどの粒子が紫外光による励起状態となると考えられる.

Fig. 9 に実験 2 で得た結果を用いた  $\Delta r$  と荷重変動量の関係を示す. ここで荷重変動量  $\Delta F$  は最小荷重  $F_{\min}$  を用い



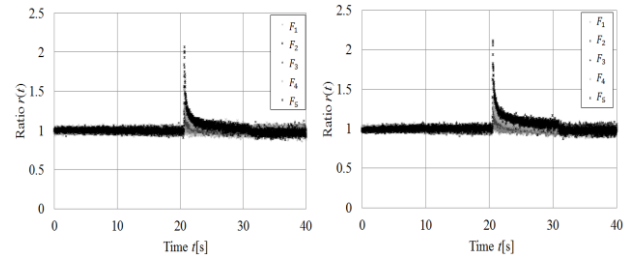
(a) Experiment 1 (b) Experiment 2

Fig. 6 Time dependence of loading



(a) Experiment 1 (b) Experiment 2

Fig. 7 Time dependence of photon counts



(a) Experiment 1 (b) Experiment 2

Fig. 8 Time dependence of ratio

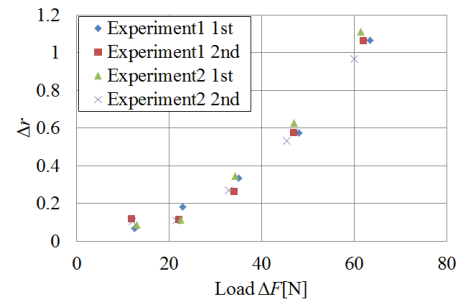


Fig. 9 Relationship between load  $\Delta F$  and  $\Delta r$

て,  $\Delta F = F_0 - F_{\min}$  で求める. 荷重の増加に伴い,  $\Delta r$  は増加している. 実験 1 と同様, 実験 2 の一回目, 二回目の結果には大きな差はない. また, 実験 1 では引張荷重を加えた時, 実験 2 では除荷 (圧縮) をした時の光子数変化から算出した  $\Delta r$  であるが, 実験 1 と実験 2 の結果も近い値となっている. 各点でばらつきが生じているのは, 各実験で試験片に加えられる荷重にばらつきがあることが原因であると考えられる. これらのことから, 燐光による光子数の減衰が生じている状態で, 試験片に荷重が加わったときに生じる応力発光による光子数変化には荷重の向きは影響しないと考えられ

る。

ここで、燐光時だけでなく応力発光を含む光子数の時間変化の近似式の作成を行った。実験 1, 2 の結果の近似式を作成した。Fig. 7 より、燐光発光により光子数は減衰、負荷により増加、除荷後は光子数は減少し燐光減衰状態に戻ることをわかる。このことから、燐光発光の上に応力発光が生じていると考え、光子数の時間変化を表す式 (7) を作成した。ここで、 $K$ ,  $\gamma$  は係数とする。

$$N(t) = N_0 \frac{1-\beta}{1-\beta e^{-\alpha(1-\beta)t}} e^{-\alpha(1-\beta)t} \cdot \left( 1 + K e^{\gamma|F(t)-F_0|} \right) \quad (7)$$

Fig. 10 に実験結果と作成した減衰曲線を示す。特に、Fig. 10(c), (d) は時間  $t = 20 \sim 21.5$  [s] 間を拡大したものであり、実験結果を点グラフ、作成した減衰曲線を線グラフで示す。これより作成した式により実験結果の減衰を近似することができるといえる。ここで、近似式の係数を実験 1 では  $K_1$ ,  $\gamma_1$ , 実験 2 では  $K_2$ ,  $\gamma_2$  とする。係数  $K_1$ ,  $K_2$  は  $K_1 = K_2 = 1 \times 10^{-22}$  となり、荷重の向き、大きさに関係なく一定となった。しかし係数  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  は、負荷荷重変動後の減衰に影響する係数であり、荷重変動量により異なる値となった。Fig. 11 に係数  $1/\gamma_1$ ,  $1/\gamma_2$  と荷重変動量  $\Delta F$  の関係を示す。ここで、各実験での荷重  $F_1$  の実験結果では応力発光による光子数変化が微小であったことから、近似式を作成できなかった。Fig. 11 より、荷重変動量と  $1/\gamma$  との関係は線形関係にあるといえる。また実験 1, 2 では同じ線形関数で表されることが考えられる。これより、係数  $1/\gamma$  は傾き  $a = 0.0192$ , 切片  $b = 0.0321$  の荷重変動量  $\Delta F$  の関数で表せた。このことから式 (8) は以下のように書き換えられる。

$$N(t) = N_0 \frac{1-\beta}{1-\beta e^{-\alpha(1-\beta)t}} e^{-\alpha(1-\beta)t} \cdot \left( 1 + K e^{\frac{|F(t)-F_0|}{a \cdot \Delta F + b}} \right) \quad (8)$$

## (6) 結言

本研究では、応力発光材料の燐光特性に注目しながら、応力発光材料がもつ応力発光特性について実験、考察を行った。燐光時の発光特性を求めするために、燐光モデルを構築した。燐光時の光子数の時間変化はここで提案した理論式を用いて表すことができた。燐光の発光モデルでは、紫外光励起されない粒子の発光も考慮する必要があった。また、紫外光励起を行った場合、負荷状態にかかわらず、燐光減衰は一般的な減衰を示すことがわかった。そして応力発光は、負荷荷重の向きには影響されず、荷重変動量が大きく影響していた。そして、応力発光が生じた場合の光子数の時間変化を求めた。その係数は荷重変動量と比例関係にあることが明らかとなった。

## 参考文献

- (1) 矢川元基編, 構造工学ハンドブック, 丸善株式会社 (2004), pp.409-423
- (2) 石井慶子, 染矢聡, 佐伯昌之, 宗像鉄雄, 応力発光体の

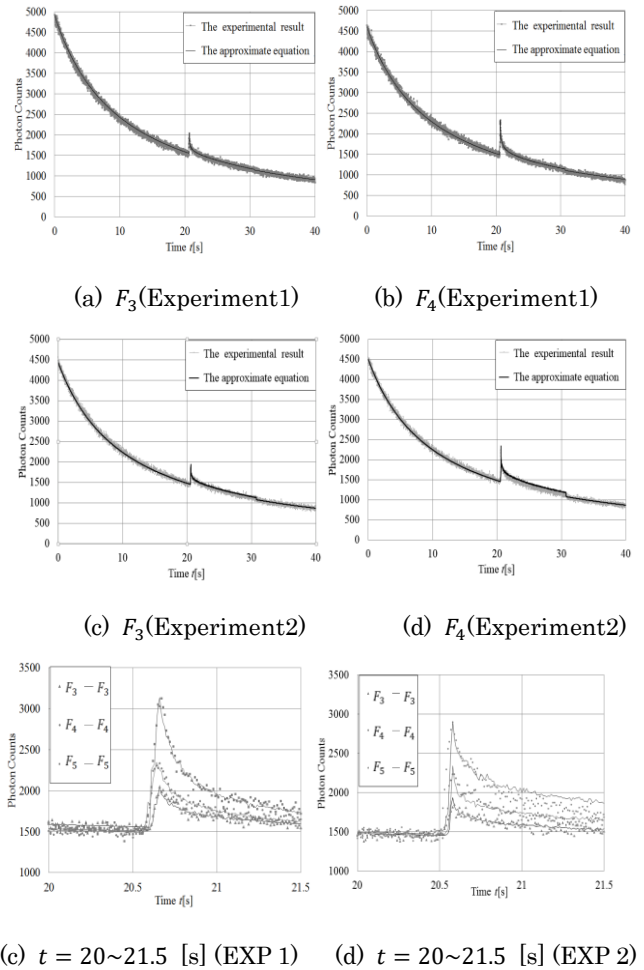


Fig. 10 Time dependence of photon counts and approximate curve

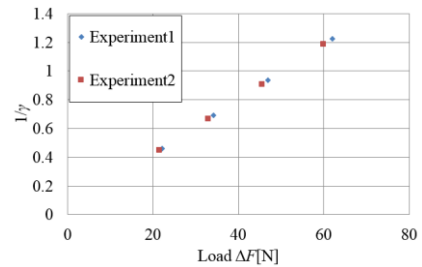


Fig. 11 Relationship between load  $\Delta F$  and  $1/\gamma$

時系列応答特性に着目した荷重評価, 日本機械学会論文集 (C 編), **79-806**(2013), pp.432-442.

- (3) 藤井侑輝, 徐超男, 応力発光体と計測応用, 日本結晶成長学会誌, **40-3**(2013), pp.34-40.
- (4) Yi Jia, Ming Yei, Weiyi Jia, "Stress-induced mechanoluminescence in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>", OPTICAL Materials, **28**(2006), pp.974-979.
- (5) 前川博一, 応力発光体の偽造防止技術への展開, 光技術コンタクト, **54-2** (2016), pp.4-8.
- (6) 徐超男, 新規な高輝度応力発光体・デバイスに関する研究開発, までりあ, **44-9**(2005), pp.742-748.
- (7) 木下和彦, 御橋廣真編, 蛍光測定-生物学への応用, 株式会社学会出版センター(2002), pp.4-5.