

## 9 応力発光材料の開発と実用化の調査研究

石原嗣生, 泉 宏和, 西羅正芳, 山中啓市

### 1 目 的

構造用セラミックスは強度に優れているが、靱性が低い  
ため長期使用時の信頼性に欠ける。構造材への過負荷  
を抑制し、信頼性を改善するためには、応力の負荷状態  
をセンシングすることが必要である。センシング機能を  
付与する通常の手法は、圧電センサーを用いた電気信号  
を利用するものであるが、計測物体上に電極やリード線  
をもうける必要があり、構造上複雑になると共に動的物  
体やリード線を取り付けにくいもの場合には計測が非  
常に困難になる。また、圧電センサーは鉛系化合物から  
できているため、環境保全やリサイクルの観点から使用  
が規制されつつあり、環境に優しい非鉛系化合物の開  
発が望まれている。そこで、機械的な作用により光を発  
する機能材料を開発すれば、応力分布の可視化が可能に  
なり、応力状態をコードレスに診断することができる。  
応力-電気-光という斬新な多元エネルギー変換素子の開  
発は、応力を非破壊的に計測できるセンサーをはじめ、  
高い信頼性と安全性を備えるインテリジェント材料、さ  
らには、光を直接機械的エネルギーに変換する光アクチ  
ュエーターへの応用も考えられ、幅広い領域での応用が  
期待でき、新産業の創出に繋がる。そこで、応力発光材  
料の実用化の可能性について調査研究を行うとともに、  
新規材料の開発研究を行った。

### 2 調査結果

#### 2.1 新規な応力発光材料の開発状況および応力セン シングへの検討状況

現状では、 $\alpha$ -SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が高輝度の応力発光を示すマト  
リックスとして最適である。新規な種々の応力発光材料  
が開発されているが<sup>17)</sup>、多くのは暗室等の真っ暗  
な場所においてのみ観察が可能であり、実際に、薄明か  
りの下で応力発光の様子が観察できるのは、ZnS:Mn と  
 $\alpha$ -SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu のみである。これら応力発光粒子と高分子  
とのハイブリッド材料は、簡単に色々なものにコーテ  
ィングできるため、新規な応力センシング付与技術として  
多分野への応用が期待できる。図1に応力発光微粒子を

分散させたペーストでコーティングを施したプラスチッ  
クペレットに応力を印加した時の発光画像を示す。発光  
の強度分布は、有限要素法による数値解析の結果と良く  
一致していることより、応力分布の可視化が可能である  
ことがわかる。

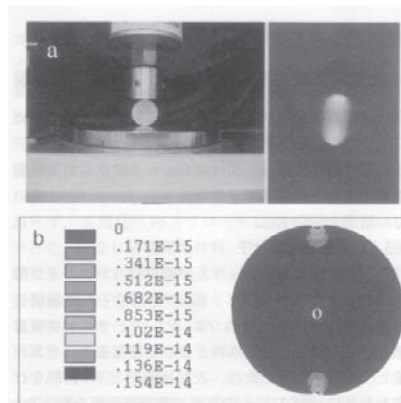


図1 応力発光微粒子が分散したペーストでコーテ  
ィングしたプラスチック円盤に応力を加えた時の発光画像  
(a)と有限要素法で解析した数値解析の結果(b)<sup>1)</sup>

応力発光を利用した新規センシング技術の主な特徴と  
して、①対象物を選ばず複雑形状の計測が可能、②動的  
対象物もリモートでリアルタイムな計測が可能、③三次  
元的な情報が得られる、などが挙げられる。具体的な応  
用として、接着層内の応力分布、あごの骨の応力解析や  
人工骨の応力分布測定など医療関連の応力測定方法とし  
て現在その活用を研究中である。

#### 2.2 特許出願状況の調査分析

平成17年4月30日現在の公開特許を「応力発光」お  
よび「メカノルミネッセンス」で検索した結果、「応力  
発光」が28件、「メカノルミネッセンス」が4件の合計32  
件であった。表1に特許出願機関および件数を示すが、  
最も出願の多いのが、独立行政法人産業技術総合研究所  
九州センターで、単独および共同で18件、ついで多い  
のがソニー(株)の10件で、太平洋セメント(株)を合わせた

3機関で出願の大部分を占めている。

表1 特許出願機関および件数

出 願 機 関	件 数
産総研九州センター	12 件
ソニー(株)	10 件
太平洋セメント(株)・産総研九州センター	5 件
キャノン(株)	1 件
セイコーエプソン(株)	1 件
オムロン(株)・産総研九州センター	1 件
双葉電子工業(株)・産総研筑波センター	1 件
鉄道総合技術研究所・埼玉大学	1 件

図2に特許公開件数の推移と出願内容を示す。応力発光およびトリポリミネセンスの研究が、注目を浴びだした1997年<sup>23)</sup>からしばらくの間は、産業技術総合研究所九州センターが主体となって、出願が行われてきた。2001年からは企業をも巻き込んで急激に出願件数が増加している。出願内容は、応力発光材料自体の開発に関するものおよびその粉末と樹脂とのハイブリッド化による種々の製品開発に関するものが多く、また最近では、センサー等の測定システムに関するものも増加してきている。

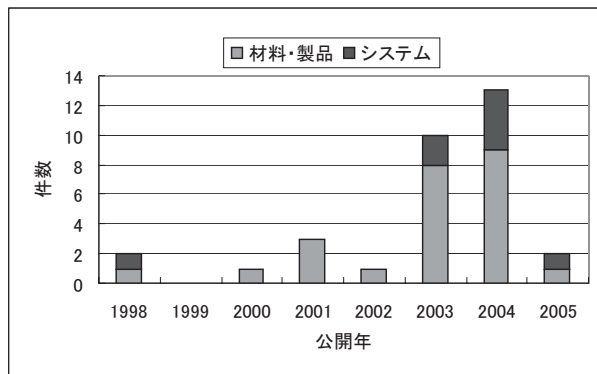


図2 特許公開件数と出願内容の推移

検討されている応力発光材料は、スピネル構造の  $ZnAl_2O_4:Mn$ 、ウルツ型の  $ZnS:Mn$ 、メリライト構造の  $Ca_2Al_2SiO_7:Ce$ 、長残光化合物の  $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $FeS_2$  構造の  $Sr_3Al_2O_6:Eu$  等の無機化合物である。中でも、製品化、測定システム用の応力発光材料としては、発光強度が大きい  $ZnS:Mn$ 、 $SrAl_2O_4:Eu$  を中心に検討されている。

### 3 新規材料の開発結果

応力発光を示す  $Zn_2SiO_4:Mn$  の  $Mn$  を  $Ti$  に置換した  $Zn_2SiO_4:Ti$  の作製と応力発光の可能性について検討を行った。蛍光体粉末は、純度 99.99% の  $ZnO$  粉末、 $SiO_2$  粉末および  $TiO_2$  粉末を、 $Zn_{1.75}SiO_4:Ti_{0.005}$  のモル比になるように秤量し、ボールミルで混合した後、 $1,300^\circ C$  で 2 時間仮焼を行い、得られた仮焼粉末を粉碎し、再度、焼成を行うことにより作製した。得られた  $Zn_{1.75}SiO_4:Ti_{0.005}$  は、紫外線励起によりピーク波長が  $404nm$  の蛍光スペクトルを示した。応力発光の有無を、粉末を冷間埋め込み法によりエポキシ樹脂で固めた成型体で評価した。その結果、破壊時に短時間であるが、紫色の高輝度発光を示したことから、応力センサーへの利用が可能であると考えられる。また、無機薄膜 EL 材料として  $Zn_2SiO_4:Mn$  が検討されていることより、 $Zn_{1.75}SiO_4:Ti_{0.005}$  も同様のピエゾ電気による発光メカニズムであると考えられる。

### 4 結 論

高輝度な応力発光微粒子  $\alpha-SrAl_2O_4:Eu$  と高分子とのハイブリッド材料は、簡単にコーティングできるため、スマートコーティングとしての応用が有望である。特に、新規なセンシング技術として多分野への応用が可能であり、なかでも医療関連分野で微小領域のリアルタイムでの応力分布測定手法として期待できる。現状では、測定時に暗室を用いるなど測定環境に配慮する必要があるため、リアルタイムでの応力変化の観察のためにも、さらに、発光寿命の長い高輝度材料の開発が望まれている。

### 参 考 文 献

- 1) 徐超男, セラミックス, 39, (2004), 130.
- 2) C.N.Xu, T.Watanabe, M.Akiyama, and X.G.Zheng, 4th Inter. Conf. Compo. Engin., (1997), 1075.
- 3) T.Ishihara, K.Tanaka, K.Fujita, K.Hirao, and N.Soga, Jpn.J.Appl.Phys., 36, (1997), L781.
- 4) M.Akiyama, C.N.Xu, K.Nonaka, and T.Watanabe, Appl.Phys.Lett., 73, (1998), 3046.
- 5) M.Akiyama, C.N.Cho, H.Mastu, K.Nonaka, and T.Watanabe, Appl.Phys.Lett., 75, (1999), 2548.
- 6) H.Mastui, C.N.Xu, and H.Tateyama, Appl.Phys.Lett., 78, (2001), 1068.
- 7) K.Fujita, K.Tanaka, T.Ishihara, and K.Hirao, Encyclopedia of Smart Materials, 2, (2002), 1054.

(文責 石原嗣生) (校閲 毛利信幸)