

SrAl₂O₄(Eu,Dy,Nd) 압광체를 이용한 균열첨단에서의 응력장 가시화 연구

김지식* · 손기선**

(2003년 3월 25일 접수)

Direct Observation of Crack Tip Stress Field Using the Mechanoluminescence of SrAl₂O₄:(Eu,Dy,Nd)

J. S. Kim and K. S. Sohn

Abstract

The present investigation aims at visualizing the crack tip stress field using a mechanoluminescence material. The well known compound SrAl₂O₄:Eu²⁺ was adopted as a mechanoluminescence material. Two more trivalent rare earth elements such as Dy and Nd were taken into consideration as codopants to provide the appropriate trap levels. Samples of a variety of compositions were prepared by varying Eu²⁺, Dy³⁺, and Nd³⁺ doping contents, for which the combinatorial chemistry method was used. In order to search for the optimum composition for the highest mechanoluminescence, the luminescence induced by a compressive device including a CCD camera. In parallel, a compact tension specimen was prepared by mixing the luminescence powders of optimum composition and epoxy resin. Crack initiation from the mechanically machined sharp notch tip and its growth during loading were found to be associated with the extent of light emission from SrAl₂O₄.

Key Words : Crack Tip Stress Field, Mechanoluminescence, Combinatorial Chemistry Method,
SrAl₂O₄:Eu²⁺

1. 서론

압광 재료(Mechanoluminescence material: ML)들은
응력장하에서 가해진 응력수준에 비례하여 가시적인 형
광특성을 나타내는 재료들로서, 그 개발 초기부터 응력

상태 표시기로서의 응용가능성에 기초하여 연구되어 왔
다.⁽¹⁾ 이러한 압광 재료 개발의 최종목표는 형광 페인트
나 박막의 형태로 제조되어, 응력을 받고있는 소재의 표
면에 적용됨으로써 실시간으로 가해지는 응력과 변형의
정도 및 그 변화를 가시적으로 표시하고자 하는 것이다.

* 상주대학교 신소재 공학과

** 순천대학교 재료금속공학과 (Corresponding Author)

그러나 현재까지 대부분의 연구들은 괴 또는 구형의 (bar or sphere) 압광 재료들을 직접 굽힘 또는 압축 시험하는 방법으로 응력장 분포를 관찰하려는 수준에 머무르고 있으며, 그 결과 시험 장치와 시료간 접촉 영역에서의 과도한 발광량으로 인해 실제 응력이 집중되는 시편 중심부에서의 휘도 분포를 정확히 관찰하는 것이 불가능하여왔다.^(1~4) 따라서 본 연구에서는 CT 시편(Compact Tension Specimen) 형태로 제작된 압광 재료 시편을 이용하여 균열첨단에서의 보다 정확한 응력분포를 가시화 해 보고자 하였다. 이렇게 함으로써 시험 장치와 시료간 접촉 영역에서의 과도한 발광으로 인한 문제를 해결하고 보다 정확한 관찰을 할 수 있었다. 한편 페인팅 또는 펄스 레이저 증착 기술 등을 이용한 형광체를 일반 기계적 성질 평가 시편 표면에 코팅하는 기술 또한 현재 동 연구자들에 의해 진행되고 있다.^(5~7)

2. 실험방법

본 연구에서는 우선 분포 관찰에 적합한 고 휘도 압광체의 조성 최적화를 위하여, 기존에 잘 알려진 형광체 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 를 기본으로 Dy^{3+} , Nd^{3+} 가 함께 첨가된 새로운 조성에 대해 조합화학 기법을 이용하여 다수의 형광 분말들을 제조하였다. 분말 제조에 요구되는 조합화학 기법 및 형광 특성에 관한 이론적 접근은 저자들에 의해 기 발표한 논문⁽⁸⁾에 잘 기술되어 있으며,⁽⁹⁾ 각기 다른 조성의 분말들에 대한 휘도 특성을 단시간에 평가하기 위하여 본 연구에서는 25 종류의 분말에 대한 압광 특성을 동시에 평가할 수 있는 투명 아크릴 레진으로 제작된 용기 및 막대형 펀치틀을 새롭게 제작하였다. 각 분말의 휘도 특성은 5kN의 압축응력 하에서 인장시험기에 장착

된 CCD 카메라를 이용하여 연속적으로 기록되었다. 최종적으로 결정된 고 휘도 조성의 압광분은 예측시 레진과 혼합된 벌크형의 CT 시편으로 제조된 후 외부에서 가해지는 응력값을 달리하며 균열 첨단에서의 응력분포를 조사하는데 이용되었다.

3. 실험결과

Fig. 1은 각 형광 분말들이 365 nm 파장에 대한 10분간의 여기와 5 분 동안의 완화과정을 거친 후 5 kN 압축 응력 하에서 나타내는 휘도 특성들을 보여주고 있다. 각각의 사진들은 Eu^{2+} 가 0.005부터 0.02mol.까지 첨가된 $SrAl_2O_4$ 를 기본으로 하여, Dy 와 Nd 의 조성이 0에서 0.02mol.까지 0.005mol. 간격으로 변화되는 5x5 배열의 25 가지 조성변화를 포함하고 있다. 압축 실험결과 가장 밝은 압광 특성을 보이는 배열군은 Eu^{2+} 를 0.01 mol. 포함하는 조성군으로서, 일반적인 형광특성 평가에서와 유사한 결과를 보였다. 주목할 점은 Dy 와 Nd 가 복합 첨가된 조성은 전반적으로 높은 휘도 특성값을 보이고 있으며, Dy 단독 첨가제의 경우도 상대적으로 Nd 단독 첨가제의 경우에 비해 압광 특성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 동 조성계에 대한 일반적인 UV 여기에 의한 정적 형광특성 결과와도 부합되며, 따라서 응력에 의해 자극되는 압광 특성이 응력 상태 표시 특성으로서 적절히 이용될 수 있음을 보여준다. 상술한 결과들을 종합하여 볼 때, CT 시편제작을 위한 최적의 압광재료 조성은 $SrAl_2O_4:Eu_{0.01}^{2+}$ 를 기본으로 $Dy_{0.01}^{3+}$, $Nd_{0.01}^{3+}$ 의 함량이 포함된 것으로 결정되었다.

결정된 조성의 분말 제조는 고상 반응을 이용하여 10g 분량을 목표로 진행되었다. 고상 반응을 위해서는 분체

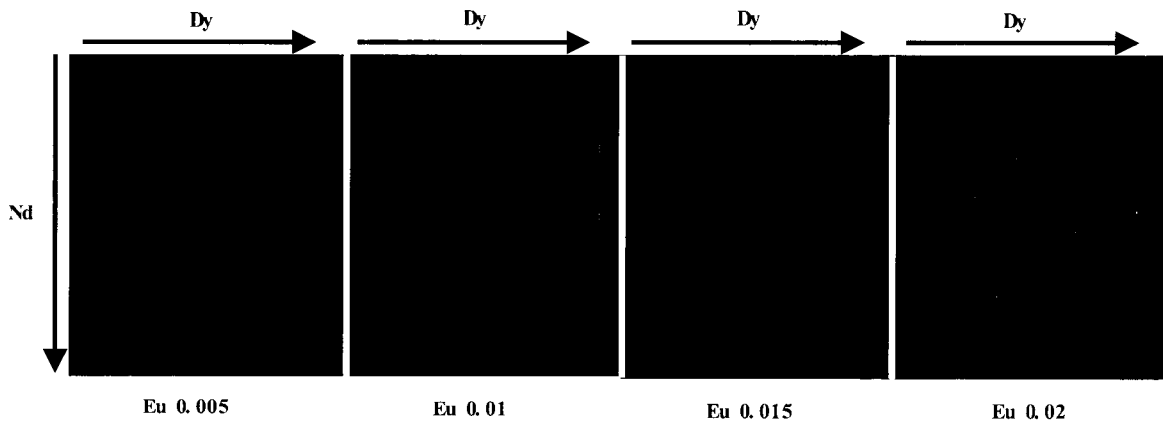


Fig. 1 ML screening results from the variation of Nd, Dy and Eu doping content under 5 kN

형 SrO, Al₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃, 및 Nd₂O₃가 사용되었으며, 적당량의 아세톤과 혼합하여 건조한 후 75% N₂ + 25% H₂ 가스 분위기에서 1300°C 로 1 시간동안 화압하였다. 반응 완료된 소재는 잔류물이 없는 SrAl₂O₄ 구조의 단상임을 확인하기 위하여 분쇄 후 X 선 분석을 수행하였다. 그 결과 전체 분말은 tridymite 구조의 단상으로 입도가 약 10 40um 인 것으로 측정되었다.

최종적인 CT 형태의 시편 제조를 위해서는 중량비 90% 의 레진과 10% 의 SrAl₂O₄:Eu_{0.01}Dy_{0.01}Nd_{0.01} 분말을 혼합 후 일반적인 조직관찰용 마운팅 기계를 이용하여 열간 압축하였다. 이 후 기계가공에 의해 완성된 CT 형태의 압광 시편은 19x20x3mm 크기로서, 중심부 파괴 균열의 곡률 및 응력 전달을 위한 핀홀의 크기는 각각 50um와 2mm로 제작되었다. 기계가공에 의해 형성된 균열 첨단부에서의 자연 균열의 생성 및 전파를 위해 사용된 하중 전달판(loading stage)은 하중 전달의 정확한 제어를 위해 특수 설계된 모터와 2 중 감속 기어를 사용하여 제작되었다.

분말형 시료의 압광 특성 평가와 동일하게 CT 시편의 경우도 365 nm 파장에 대한 10분간의 여가와 5 분 동안의 완화과정을 거친 후 목표 하중에 노출하였다. 시편의 균열 첨단부는 디지털 CCD 카메라를 이용하여 연속적으로 촬영되었으며, 응력 확대 계수(stress intensity factor)의 변화는 하중 전달판에 장착된 로드셀(load cell)로부터 시편에 가해진 하중을 측정하여, 일반적인 ASTM E399의 규정에 따라 계산되었다.⁽⁸⁾

Fig. 2(a c) 는 압광 CT 시편의 균열첨단부에 대한 응력 상태가 가시화된 결과들을 보여주고 있다. Fig. 2(a) 는 응력이 막 가해지기 시작한 초기의 시편으로 희미한 정적 형광 흔적을 보이고 있다. 계속적인 인장 응력의 증가는 점차적으로 80um/min 의 속도로 기계 가공된 노치 첨단에서의 스폴 크랙 발생 직전까지 진행되었으며, 응력 확대 계수가 1.4MPam^{1/2} 까지 증가되었다. Fig. 2(b)는 미소 균열발생 직전까지 증가된 응력하에서의 압광 특성으로서, 균열 첨단 근처에서의 국소 영역에서만

압광 특성이 관찰되고 있다. 이러한 결과는 무딘 균열 첨단에서의 기하학적 완화 효과에 의해 일반적으로 예리한 균열 첨단에서 발생하는 큰 응력장의 형성이 불가능하였기 때문으로 판단된다. 상술한 시편은 미소 균열 발생 직후 형광특성을 재 충전하기 위해 응력이 제거된 상태에서 365 nm UV 램프를 이용해서 10분간 재 조사하였다. 10 분간의 조사 후 응력확대 계수값이 1.7MPa 로 증가될 때까지 인장하였다. 이때 두 번째 하중 단계에서 추가적인 균열의 성장이 관찰되지 않았으므로, 정적 균열 첨단에서의 응력장 형성을 조사할 수 있는 조건을 만족하였다. Fig. 2(c)에 추가 하중에 따른 균열 첨단에서의 압광 특성을 보여주고 있으며, 응력 확대 계수의 증가 및 예리하게 진전된 균열 첨단에서의 응력 집중 효과에 따라 압광 영역이 넓어졌음을 알 수 있다.

4. 고찰

Fig. 2에서 관찰할 수 있듯이 압광시험 결과 원형의 응력장이 형성된 것은 명백하며, 비록 발광 영역의 경계가 매우 분명하지는 않으나 균열방향으로 대략 5.5mm 정도의 직경을 가지는 것으로 판단된다. Fig. 3에 상술한 발광 영역 및 기하학적 형상을 도시화 하였는데, 균열 첨단에서의 부과응력 수준이 선형 탄성 영역이고 시편의 두께가 평면 변형조건을 만족할 만큼 두껍다고 가정하면 압광에 필요한 임계 응력값은 아래의 간단한 수식 전개를 따르게 된다.

먼저 균열 첨단에서의 응력장은 아래 식들로 기술될 수 있으며,⁽⁹⁾

$$\sigma_x = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos(\theta/2)[1 - \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2)] \quad (1a)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos(\theta/2)[\sin(\theta/2)\cos(3\theta/2)] \quad (1b)$$

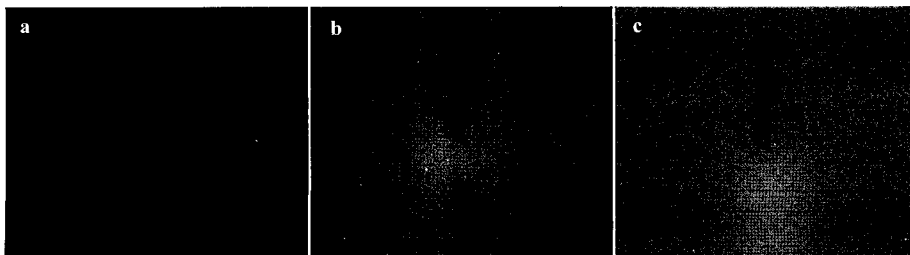


Fig. 2 Crack tip stress field in terms of ML: (a) 0, (b) 1.4, (c) 1.7 MPam^(1/2)

$$\sigma_{xy} = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos(\theta/2)[1 + \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2)] \quad (1c)$$

여기서 σ_x , σ_y , 및 σ_{xy} 는 Fig. 3의 x y 좌표축을 중심으로 x, y 방향 및 xy 면에서의 응력값들을 표시하며, K_I 은 모드 I 에서의 응력확대계수, θ 는 x 축으로부터 반시계 방향으로의 각도, r 은 균열첨단으로부터의 거리를 나타낸다.

식 1 은 다시 아래의 주 응력 형태의 식으로 변환될 수 있다.

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} [1 \pm \sin(\theta/2)] \cos(\theta/2) \quad (2a)$$

$$\sigma_3 = \frac{2\sigma K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos(\theta/2) \quad (2b)$$

여기서, 발광에 필요한 임계응력값 σ_c 는 소성 변형에 필요한 항복 조건과 유사한 식 3 의 형태로 결정될 수 있는데, 이는 전위 움직임이 압광재료의 발광에 일차적인 요인으로 작용함을 감안할 때 매우 타당한 것으로 판단된다.

$$\sigma_c^2 = 1/2 [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \quad (3)$$

따라서 최종적으로 식 3 의 소성조건에 주 응력값을 도입하면 아래의 발광 임계 응력식을 구할 수 있다.

$$\sigma_c^2 = \frac{K_I^2}{4\pi r} [(1-2\nu)^2 (1 + \cos \theta) + \frac{3}{2} \sin^2 \theta] \quad (4)$$

상술된 임계 응력식으로부터 압광 특성에 필요한 임계값은 이미 측정된 K_I 값을 알고 있으므로 단순히 기하학적 경계치 θ 및 r 값을 대입하면 간단히 계산할 수 있다. Fig. 3에서 $\theta=0$ 일 때 r 값이 대략 5.5mm이므로 시편의 포아송 비가 0.3 정도라고 가정하면 임계응력값은 13.4MPa가 얻어진다. 이러한 결과는 형광체 입자의 형태나 크기에 따라 다소간 압광 특성이 변화될 수 있음을 감안한다 해도 대체로 매우 낮은 응력 수준이며, 따라서 SrAl₂O₄ 입자내에서 발광이 일어나는 원인이 전위의 움직임에 의한 전위와 트랩들과의 상호작용임을 상기할 때 ⁵⁾ SrAl₂O₄ 부분의 전위 움직임이 상대적으로 매우 낮은 수준에서 활성화 될 수 있음을 보여주는 것으로 결론지어진다.

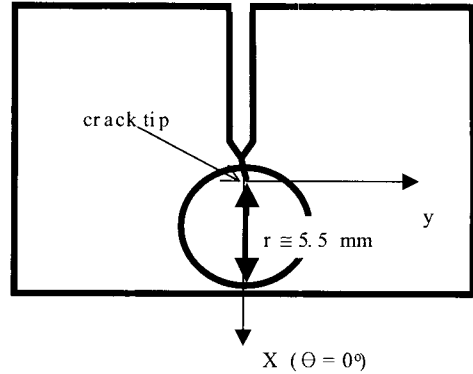


Fig. 3 Schematic reproduction of Fig. 2(c), showing the size and shape of crack tip stress field in association with some useful geometrical information

5. 결론

(1) CT 시편 형태의 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 압광 재료를 이용하여 응력에 의해 자극되는 압광체들이 응력 상태 표시기로서 이용 가능함을 보였다.

(2) 압광 재료의 인장 시험 결과 균열 첨단부에 원형의 가시적인 응력장이 형성되었으며, 응력 확대 계수의 증가에 비례하여 압광 영역이 넓어지는 결과를 나타내었다.

(3) SrAl₂O₄ 계 형광체의 경우 발광에 필요한 임계 응력값 σ_c 는 13.4MPa 수준으로, 부분의 전위 움직임이 상대적으로 매우 낮은 응력값에서 활성화됨을 알 수 있었다.

후 기

“이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음” (KRF-2001 041 E00482)

참 고 문 헌

- (1) C.-N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, and X. G. Zheng, 1999 "Direct View of Stress Distribution in Solid by Mechanoluminescence", Appl. Phys. Lett., 74, No. 17, pp. 2414~2416.
- (2) C.-N. Xu, X. G. Zheng, M. Akiyama, K. Nonaka, and T. Watanabe, 2000 "Dynamic Visualization of

- Stress Distribution by Mechanoluminescence Image ", Appl. Phys. Lett., 76, No. 2, pp. 179~181.
- (3) M. Akiyama, C. N. Xu, H. Matsui, K. Nonaka, and T. Watanabe, 2000 "Visualization of Stress Distribution Using Mechanoluminescence from Sr₃Al₂O₆ : Eu and the nature of the Luminescence Mechanism", Philos. Mag. Lett., 79, No. 9, pp. 735~740.
- (4) M. Akiyama, C. N. Xu, H. Matsui, K. Nonaka, and T. Watanabe, 1999 "Recovery Phenomenon of Mechano luminescence from Ca₂Al₂SiO₇:Ce by Irradiation with Ultraviolet Light", Appl. Phys. Lett., 75 77, No. 17, pp. 2548~2550.
- (5) K. S. Sohn, S.Y. Seo, and H.D. Park, 2003, "Combinatorial Searching for a New Tb activated Phosphor of High efficiency at VUV excitation", J. Electrochem. Soc., 150, No. 8, in Press.
- (6) K S. Sohn, S. Lee, and S. Baik, 1995 "Analytical Modeling for Bridging Stress Function Involving Grain Size Distribution in a Polycrystalline Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 78, pp. 1401~1405.
- (7) K S. Sohn, S. Lee, and S. Baik, 1997 "Effect of Bridging Stress on DCB Analysis of Polycrystalline Aluminas", Acta Mater., 45, pp. 3445~3457.
- (8) ASTM Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, ASTM E399 83.
- (9) D. Broek, 1986 "Elementary Engineering Fracture Mechanics", Martinus Nijhoff Publisher, Dordrecht pp. 79~85.