

## メカニカルアロイング法によるアルミニウム基蓄光材料の特性

日大生産工（院）    ○渡辺 唯    日大生産工    久保田 正広  
日大生産工    内田 暁

### 1. 緒言

分子は通常、エネルギーの最も低い基底状態にあるが、光や電子線などからエネルギーを与えられると、高いエネルギーをもった励起状態になる。励起状態の分子は不安定であり、エネルギーを放出して、再び基底状態に戻る<sup>1)</sup>。この状態変化の時、エネルギーを光として放出する過程を発光と呼ぶ。この発光は光エネルギーの供給が断たれた励起停止後も持続的に光エネルギーを放出する現象があり、この状態を蓄光と呼ぶ。蓄光材料は光の吸収から発光、そして再び光の吸収といった可逆的な特性を持っている。また、エネルギーの供給源を太陽光などの光エネルギーからエネルギーを得ることができるため、自然エネルギーの有効利用が可能となり環境に優しい材料としても注目されている。現在、機能性として蓄光特性をアルミニウムに付与させた報告例<sup>2)</sup>は非常に少ない。

金属とセラミックスを固相の状態で溶解させずに複合化する方法として、メカニカルアロイング (Mechanical Alloying: MA) 法がある。MA法は金属とセラミックスだけでなく、異種金属同士を固相状態のまま合金化することができる。その際、ボールからの衝撃による加工硬化、粉末の破碎による結晶粒微細化、溶質原子の固溶による固溶強化、添加するセラミックス粒子の分散による分散強化などの高付加価値を粉末に付与することができる。また、平衡状態図に依存しない合金設計が可能のため、自

由度の高いプロセスとして知られている。

本研究では純アルミニウム粉末に対して蓄光粉末をMA法によって複合化し、アルミニウムに対して蓄光としての機能性を付与させたアルミニウム基複合材料の作製とその特性を評価した。MA法により作製した複合粉末の固化成形には放電プラズマ焼結（以下SPS）法を用いた。これらの方法により高強度かつ蓄光特性を兼備したアルミニウム基複合材料の創製を目的とした。作製したアルミニウム基蓄光材料の硬さ、構成相の変化および組織を評価した。また、光の明るさの指標には輝度と照度があり、特に輝度は光源などの輝いている程度を表すのに多く用いられており<sup>3)</sup>、本研究では輝度を測定し、蓄光特性を評価した。

### 2. 実験方法

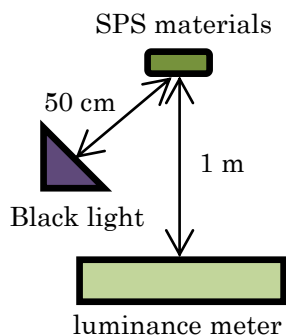
出発原料として使用した純アルミニウム粉末は純度99.9%，平均粒子径25  $\mu\text{m}$ ，添加した蓄光粉末は（株）テールナビ製G201-60（以下LG粉末）を用いた。LG粉末は $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ を主成分とした複合酸化物である。純アルミニウムに対してLG粉末を10, 30, 50 (vol.%) 添加した。直径51 mm × 長さ64 mmの工具鋼製ミル容器に、直径6 mmの工具鋼製ボールを70個（約70 g）各配合組成の混合粉末（10 g）になるように秤量し、焼き付き防止としてステアリン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ）0.25 gを装入した。MA処理には、800 rpmで回転するモータによって、

---

Properties of Aluminum-Phosphorescence Based Composites Materials

Produced by Mechanical Alloying

Yui WATANABE, Masahiro KUBOTA and Akira UCHIDA



**Fig. 1 Layout of luminance measurement.**

ミル容器を上下左右に複雑な振動を与えることができる振動型ボールミルを用いた。粉末の装入と取り出しはAr雰囲気中で行なった。MA処理時間は、各配合組成に対して5 min., 30 min., 60 min.とした。

作製したMA粉末をSPS装置で固化成形した。成形には黒鉛ダイス（外径：50 mm，内径：20.1 mm，高さ：40 mm）と黒鉛パンチを用いて、これに5 gのMA粉末を充填した。チャンバー内を真空に保ち、焼結圧力を49 MPa一定とし、焼結温度を623 K，723 K，823 Kの3条件に変化させ、保持時間15 min.で焼結した。

MA粉末とSPS材の硬さは、測定面をエメリー紙で研磨後、研磨用アルミナ粒子でバフ研磨し、それぞれマイクロビッカース硬度計およびビッカース硬度計で評価した。SPS材の相対密度は、アルキメデス法に基づいて測定した。水中での質量は、SPS材の表面をパラフィン処理して測定した。SPS材の構造解析はX線回折（XRD）で行い、40 kV，60 mAのCuK $\alpha$ 線を用いて回折速度 $1.66 \times 10^{-2}$  °/sおよび回折角度20~80 °の条件で測定した。SPS材の組織観察はケラー氏液で腐食後、光学顕微鏡で観察した。SPS材の輝度の測定は、測定範囲0.01~49900 cd/m<sup>2</sup>のコニカミノルタ製（CS-100A）を用いた。また、蓄光の光源にはブラックライト（東芝ライテック製 ネオボール5ブラックライト 15 W）を用いた。Fig. 1にSPS材と光源、輝度計の配置図を示す。光源はSPS材から50 cm離

し、輝度計はSPS材から1 mの距離に配置し測定した。また、測定は暗室で行った。光源を断ってから1 min.以内に輝度を測定した。また、光の照射時間は1 min., 5 min., 10 min.で行った。

### 3. 実験結果および考察

MA処理時間に対するMA粉末の硬さをFig. 2に示す。各MA粉末の硬さは同じ時間メカニカルリング（以下MM）処理した純アルミニウムの硬さより高い値を示した。特に、Al-50LGのMA処理60 min.の硬さと純アルミニウムのMM処理60 min.の硬さを比較すると70 HV高い値を示した。MA処理時間が5 min.ではLG添加量が増加しても各MA粉末の硬さに大きな差は認められず、約50 HVを示した。MA処理時間が30 min.では、Al-30LGとAl-50LGの硬さはMA処理時間5 min.よりわずかに上昇した。一方、MA処理時間が60 min.になると全てのMA粉末の硬さは急激に上昇し、100 HVを越えた。これはMA処理によって添加したLG粉末がマトリックス中に微細に分散したり、マトリックスの加工硬化が複合的に寄与したためと考えられる。また、MA処理時間が60 min.ではLG添加量の増加に伴ってMA粉末の硬さも上昇した。

Fig. 3にMA5 min.の粉末から作製したSPS材の硬さと相対密度を示す。焼結温度673 Kおよび773 Kでは、各SPS材の硬さは20~30 HVを示し、原料として用いたMA粉末や純アルミニウム粉末の硬さより低い値を示した。この理由は相対密度が低いことが主な原因と考えられる。一方、873 Kで焼結したSPS材の硬さは673 Kや773 Kで焼結したSPS材より高い値を示した。また、相対密度も増加していることから焼結温度を高くしたことで緻密化が向上し、それに伴い硬さが高くなったと考えられる。MA処理60 min.で得られたMA粉末を焼結温度873 Kで作製したSPS材のX線回折結果を

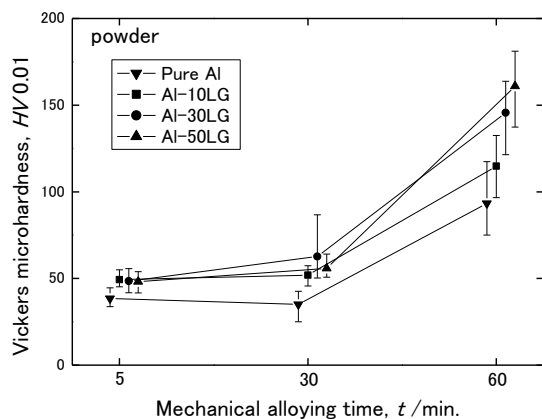


Fig. 2 Change in the Vickers microhardness of Al-LG MAed powder together with pure Al powder.

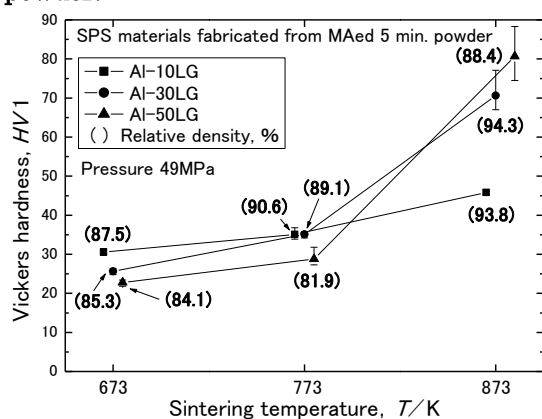


Fig. 3 Change in the Vickers hardness together with relative density for the SPS materials fabricated from MAed 5 min. Al-X vol % LG powders (X = 10, 30, 50).

Fig. 4に示す。比較のためにLG粉末の回折結果を併せて示す。LGの回折ピークは $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ と同一と定された。各SPS材はアルミニウムと $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ からの回折ピークで構成されており、MA処理中やSPS焼結中に固相反応による化合物の生成は認められなかった。このことから、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ は熱力学的に安定な酸化物のためアルミニウムに分散させる物質として適していると考えられる。

Fig. 5にMA処理時間5 min.から作製したMA粉末を焼結温度873 Kで作製したSPS材の組織を光学顕微鏡で観察した結果を示す。灰色の部分が添加したLG粒子に対応しており、白い部分がマトリックスである。Al-10LG(a)では分散しているLG粒子の量が少なく、

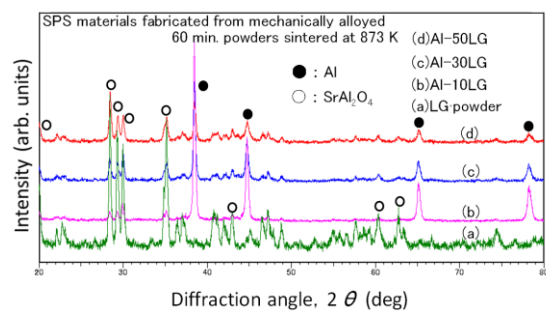


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the SPS materials fabricated from MAed 60 min. powders.

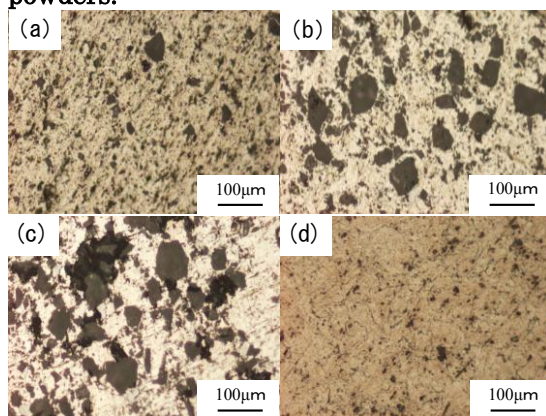
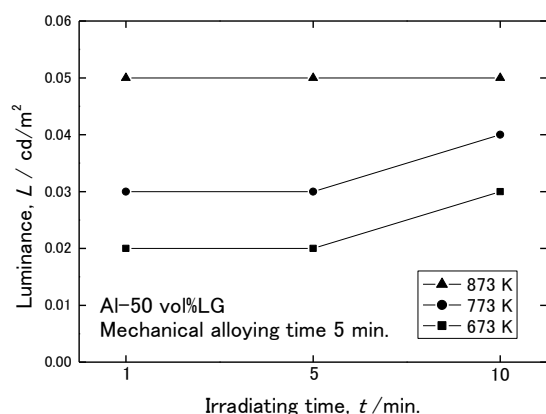


Fig. 5 Optical micrographs of the SPS materials fabricated from MAed 5 min. powders sintered at 873 K, (a) Al-10LG, (b) Al-30LG, (c) Al-50LG and (d) Pure Al.

Al-30LG(b)およびAl-50LG(c)ではAl-10LGより粗大な粒子が多く観察された。これは、MA処理時間が短かく、かつLG添加量が多いことで微細化が抑制されたためと考えられる。各SPS材では、LG粒子が均一に分散した組織を呈したが、Al-50LGでは気孔に対応する黒い部分が多く観察されており、これらの気孔はLGの添加量が増加するにつれて多く確認された。一方、これらの気孔はLG粉末を含まないPure Al(d)では認められなかった。このことからLG粒子はSPS材の緻密化の妨げになっていると推察される。

次に、作製したAl-50LGのSPS材にブラックライトを照射し、その照射時間を変化させた時のSPS材の輝度をFig. 6に示す。673 Kおよび773 Kで焼結を行ったSPS材はブラックライトの照射時間が1 min.または5 min.では輝度の値



**Fig. 6 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from MAed 5 min. Al-50 vol % LG powders.**

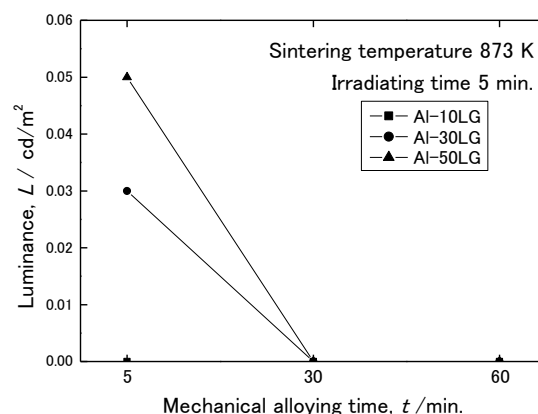
に変化認められなかった。しかし、照射時間を 10 min.にすると 673 K および、773 K で焼結した SPS 材の輝度は  $0.01 \text{ cd/m}^2$  増加した。これに対し、873 K で焼結を行った SPS 材は照射時間に関わらず  $0.05 \text{ cd/m}^2$  を示し、Al-50LG の中で最も高い輝度を示した。よって、SPS 法で固化成形する場合に最も高い輝度を得るには、873 K で焼結することが最適である。

Fig. 7 に各配合組成の各 MA 粉末から作製した SPS 材の輝度を示す。MA 処理 5 min. から作製した SPS 材の輝度は、Al-50LG で  $0.05 \text{ cd/m}^2$  および Al-30LG で  $0.03 \text{ cd/m}^2$  であった。MA 処理時間が 30 min. から 60 min. と長くなると輝度は得られなかった。蓄光粉末が安定した輝度を発するためには最適の粒子サイズが存在すると考えられる。MA 処理によって LG 粒子が微細化し、蓄光の機能を失ったと考えられる。

#### 4. 結言

MA 法と SPS 法を組み合わせたプロセスで蓄光を有する純アルミニウム基複合材料を作製し、その原料となる MA 粉末と固化成形したバルク材の硬さ、構成相、組織および輝度を調べ以下の知見を得た。

- 1) MA 粉末の硬さは MA 処理 60 min. から顕著に増加した。
- 2) 焼結温度 673 K および 773 K で作製した



**Fig. 7 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from Al-X vol % LG MAed powders (X =10, 30, 50).**

SPS 材は相対密度が低く、高い硬さは得られなかった。

- 3) 添加した LG は焼結温度 873 K でも固相分解しなかった。
- 4) 873 K で焼結した SPS 材は最も高い輝度を有していた。
- 5) MA 処理によって蓄光粒子が微細化し、その MA 粉末から作製した SPS 材では輝度が失われた。

#### 追記

輝度の測定に御協力頂いた、本学電気電子工学科内田研究室の大学院 2 年生久保田元君に深く御礼致します。

また、本研究は久保田研究室 4 年生、鈴木信孝君と妹尾政宏君と共同で実験を行った研究成果である。

#### 参考文献

- 1) 牧島象二, 他, けい光現象, 共立出版, (1975), pp.41
- 2) 池野進, 松田健二, 発光顔料 / アルミニウム基複合材料及びその製造方法, 日本国特許庁, 特開 2006-225754.
- 3) 社団法人 照明学会, 大学課程 照明工学 (新版), オーム社, (1997), pp.6