

MM-SPSプロセスで作製した

着色型蓄光粉末分散アルミニウムの特性

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

近年、アルミナ、炭化ケイ素、窒化チタンなどの硬質なセラミックスをアルミニウムやマグネシウムに複合化した軽金属基複合材料が注目されている¹⁾。軽金属基複合材料は、強化材として用いたセラミックスの種類やその分散量によって優れた機械的性質、耐摩耗性および低熱膨張率を示す¹⁾。近年、機械的特性の向上だけでなく軽金属が本来示さない新たな機能性として磁気特性が付与された材料が創製されている²⁾。本研究では、新たな機能性として、蓄光特性に着目した。Fig. 1 (a) に示した視覚障害者の目印に蓄光特性を付与させることによって、視覚障害者だけでなく健常者に対しても暗闇で発光する避難用目印としての応用が可能となる。しかしながら、その応用を実現するには蓄光テープや蓄光プラスチックを用いるしかなく、それらはFig. 1 (b)のように剥れることや割れることがあり問題となっている。そこで、蓄光特性を有しかつ、強度のあるアルミニウム基蓄光材料が創製できれば、これらの問題が解決できると考えられる。また、この材料創製によってアルミニウムの使用範囲が拡大される。現在、アルミニウムに蓄光特性を付与させるプロセスとして加圧含浸法³⁾および粉末冶金法^{4),5)}が報告されている。

著者らは、既報^{4),5)}においてメカニカルアロイング (Mechanical Alloying ; MA) 処理と放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering ; SPS) 法を組み合わせたプロセスで SrAl_2O_4 を主成分とした蓄光粉末と

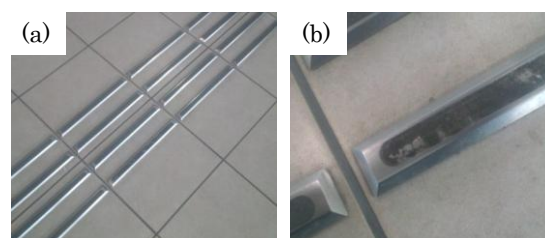


Fig. 1 Marks on roads for walkers.

純アルミニウム粉末を複合化させ、蓄光特性が付与されたアルミニウム基蓄光材料を作製した。その際、長時間のMA処理によって、蓄光粉末が微細化されてしまい、蓄光特性が失われることが明らかとなった。したがって、微細化を防ぐには、MA処理時間を短くすることが考えられるが、短時間のMA処理では複合材料の強化機構が十分に発揮されなかった。そこで、単一粉末のみにMA処理と同様の処理を施すメカニカルミリング(Mechanical Milling ; MM)処理および混合という二つのプロセスでMA処理と代替することで蓄光粉末の微細化を防止し、より優れた蓄光特性を有したアルミニウム基蓄光材料の作製に成功した。

本研究ではこれらの研究背景に基づき、MM-SPS プロセスによって着色された SrAl_2O_4 系蓄光粉末と純アルミニウムを複合化することを新たに試みた。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⁶⁾、本研究では輝度を測定することによって、蓄光特性を評価した。

Properties of Colored Phosphorescence Powder Dispersed Aluminium Fabricated by MM and SPS process

Yui WATANABE, Masahiro KUBOTA and Akira UCHIDA

2. 実験方法

Table 1に粉末を作製するための各条件および材料記号を示す。出発原料として用いた純アルミニウム粉末は純度99.9%，平均粒子径 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、蓄光粉末（以下LCR）は平均粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$ で SrAl_2O_4 を主成分とした複合酸化物である。純アルミニウム粉末のMM処理には、800 rpmで回転するモータによって、容器に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。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70個（約70 g）、秤量した10 gの純アルミニウム粉末およびステアリン酸0.25 gをアルゴンガス雰囲気中で封入した。MM処理時間は0 h、2 h、4 hおよび8 hとした。その後、作製したMM粉末とLCRを乾式で混合した。その際、総量10 gに対して各LCR添加量を10、30および50 vol.%になるよう秤量した。

作製した混合粉末をSPS装置で固化成形した。成形には黒鉛ダイスと黒鉛パンチを用いて、これに5 gの混合粉末を充填した。チャンバー内を真空（8 Pa）に保ち、焼結温度を773 K、823 Kおよび873 Kの3条件に変化させ、焼結圧力を49 MPa一定とし、保持時間15 min.で焼結した。

SPS材の硬さは、測定面をエメリー紙で研磨後、バフ研磨し、ビッカース硬度計で評価した。測定条件は荷重1 kg、保持時間20 s、7ポイントとした。SPS材の相対密度は、アルキメデス法に基づいて測定した。SPS材の構造解析はX線回折（XRD）で行い、40 kV、60 mAの $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ および回折角度 $20 \sim 80 \text{ }^\circ$ の条件で測定した。SPS材の輝度の測定は、SPS材から50 cm離れた位置に光源としてブラックライト（15 W）を設置し、輝度計はSPS材から1 mの場所に配置した。暗室でブラックライトを5 min.間照射し、光源を断った直後に輝度を測定した。

3. 実験結果および考察

MM処理時間の変化に対する873Kで焼結したSPS材の硬さをFig. 2に示す。MM処理0 hでは、LCR添加量の増加に伴い、各SPS材の硬さはそれぞれ約5

Table 1 Designation of test Materials.

Materials		Designation
matrix	compound (vol.%, mass%)	
Pure Al	LCR (10, 12.8)	Al-10LCR
	LCR (30, 36.1)	Al-30LCR
	LCR (50, 56.9)	Al-50LCR

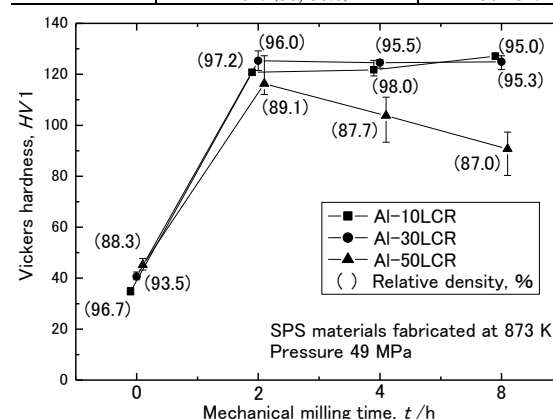


Fig. 2 Change in the Vickers hardness together with relative density for the SPS materials fabricated at 873 K from Al-X LCR powders (X = 10, 30, 50 vol.%)

HVずつ硬さの増加を示した。これは硬質なセラミックスであるLCRの分散強化によるものと考えられる。しかしながら、MM処理2 hで焼結したAl-50LCRは、LCRの添加量が少ないAl-10LCRおよびAl30-LCRより低い硬さを示した。これは、相対密度と硬さには明瞭な相関関係が表れることが知られている^{2),7)}ことから、Al-50LCRの相対密度がAl-10LCRおよびAl30-LCRより8～9 %程度低いことが起因していると考えられる。Al-10LCRおよびAl30-LCRの相対密度は、MM処理時間が4 hおよび8 hに増加しても顕著な変化は確認されなかった。一方、Al-50LCRはMM処理時間が4 hおよび8 hに増加するのに伴い、硬さも90 HVに低下した。これは、最も高い硬さを示したMM処理を8 h施したAl-10LCRの125 HVと比較して35 HVも低い値となった。これも相対密度が影響していると考えられる。しかし、SPS装置で複合粉末を固化成形する際の焼結温度、焼結圧力および焼結時間を変化させることによって得られるSPS材の相対密度をコントロールすることが可能であることから、より高い相対密度を得るための焼結条件を検討することで、Al-50LCRはより高い硬さを示す可能性がある。

Al-50LCRのMM処理時間を変化させて得られたSPS材のX線回折結果をFig. 3に示す。LCR粉末の回

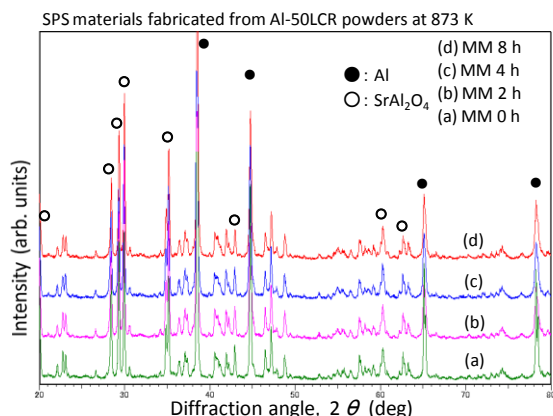


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the SPS materials fabricated from Al-50LCR powders at 873 K.

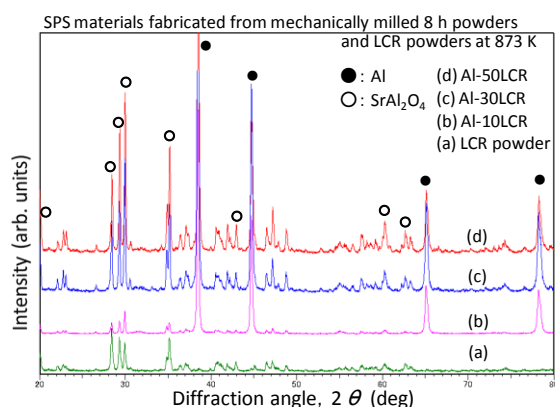


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the SPS materials fabricated from MM 8 h Al-X LCR powders (X=10, 30, 50 vol.%) at 873 K.

折ピークから母結晶である SrAl_2O_4 が確認された。MM処理を施したAl-50LCRの回折結果はMM処理時間に関わらず、アルミニウムと SrAl_2O_4 の回折ピークが確認された。この結果は、MM処理によって粉末表面が不安定になったアルミニウムを SrAl_2O_4 と併せて焼結しても、固相分解が生じないことを意味しており、添加したLCRの蓄光特性が失われていないことを示唆している。さらに、MM処理時間が強化材である SrAl_2O_4 に影響を与えないことから、MM処理時間の変化によるマトリックスの加工硬化を自由にコントロールできることを示唆している。

次に、LCR粉末およびLCR添加量を変化させたMM処理8 hの混合粉末から873 Kで焼結したSPS材のX線回折結果をFig. 4に示す。SPS材の回折ピークは、全ての添加量でアルミニウムおよび SrAl_2O_4 と同定された。このことから、添加したLCRの母結晶である SrAl_2O_4 は、固化成形の際にLCR添加量に関わ

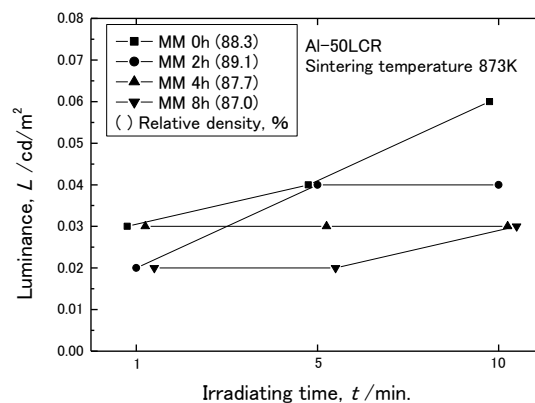


Fig. 5 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from Al-50LCR powders at 873 K.

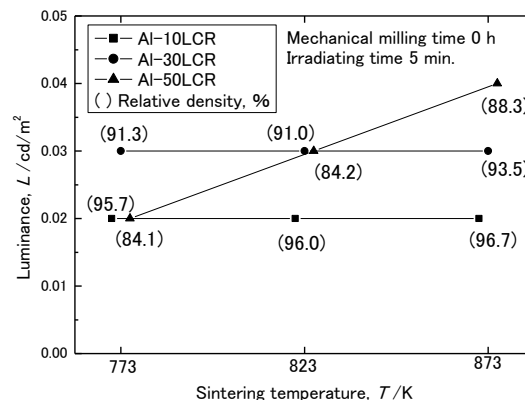


Fig. 6 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from MMed 0 h Al-X LCR powders (X=10, 30, 50 vol.%) at 873 K.

らず固相分解しないことが示され、アルミニウムと固相で複合化しても安定に存在する強化材かつ機能材であることが示唆された。

Al-50LCRを873 Kで固化成形した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. 5に示す。また、SPS材の相対密度も併せて示す。MM処理0 h, 2 hおよび8 hのSPS材はブラックライト照射時間が増加することで輝度が、それぞれ0.03 cd/m^2 , 0.02 cd/m^2 および0.01 cd/m^2 高くなった。一方、MM処理4 hのSPS材の輝度には変化がなかった。しかしながら、MM処理0 h, 2 hおよび8 hのSPS材がブラックライト照射時間の増加によって輝度が高くなることおよび既報⁵⁾にあるブラックライト照射時間の増加で輝度が高くなるという報告より本研究のAl-LCRにおいても同様と考えられる。このことから、MM処理4 hのSPS材についても、ブラックライト照射時間を10 min以上に

増加することで輝度が向上する可能性が示唆される。また、暗闇で人が光を認識するには最低でも0.012 cd/m²の輝度が必要であり、実際の避難時には0.06 cd/m²の輝度が必要であると報告されている⁸⁾。したがって、本研究で得られた最も高い輝度0.06 cd/m²は、暗闇で黙認可能な明るさを有する蓄光特性の付与に成功したことを示唆している。

MM処理0 hで作製した混合粉末の焼結温度を変化させた時のSPS材の輝度をFig. 6に示す。また、SPS材の相対密度も併せて示す。Al-10LCRおよびAl-30LCRは焼結温度に関わらず、それぞれ0.02 cd/m²および0.03 cd/m²と輝度の変化は確認されなかった。これは、LCRの添加量が少ないことで低い焼結温度においても高い相対密度が得られており、相対密度が変化していないからだと考えられる。一方、Al-50LCRは焼結温度が50 Kずつ上昇するのに伴い、0.01 cd/m²ずつ輝度が向上した。これらの結果は、SPS材の輝度は、相対密度に依存することを示唆している。したがって、最も高い輝度を得るにはSPS焼結温度をできるだけ高くした方が良いことを示している。相対密度が上昇することによって、より高い輝度が得られる要因として、相対密度が高い場合ではSPS材の表面に空洞が少なく蓄光するためのLCRが光エネルギーを有効に蓄え放出するからと考えられる。つまり、表面に存在する光を受けることのできる蓄光粉末の面積が高いため、輝度が高くなると考えられる。

4. 結言

MM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、固化成形したバルク材の硬さ、構成相および輝度を調べ以下の知見を得た。

- 1) MM処理を8 h施したAl-10LCRのSPS材で、最も高い硬さ約125 HVを示した。
- 2) MM処理時間に関わらず、アルミニウムおよびSrAl₂O₄は固相分解しなかった。
- 3) 固化成形の際、LCRの添加量に関わらず、アルミニウムおよびSrAl₂O₄は固相反応しないことが確認された。

- 4) LCRの添加量が30 vol.%以下のSPS材は773 Kでも90 %以上の相対密度が得られた。
- 5) ブラックライト照射時間が増加することで輝度は向上し、ブラックライト照射10 min.で最大0.06 cd/m²を示した。
- 6) ブラックライト照射5 min.でLCRの添加量が50 vol.%のSPS材は焼結温度の上昇に伴い、輝度が向上した。

追記

本研究は平成22年度 久保田研究室 卒業生の鈴木信孝 君、妹尾政宏 君および平成23年度久保田研究室 4年生の和田一成 君と共同で実験を行った研究成果である。

参考文献

- 1) 西田義則：金属基複合材料入門，コロナ社，（2001），4-9.
- 2) 青木翔，久保田正広，メカニカルアロイング法と放電プラズマ焼結法で作製したアルミニウム基磁性材料の特性，軽金属，59（2009），666-671.
- 3) 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.
- 4) 渡辺唯，久保田正広，粉末冶金法で複合化したアルミニウム基蓄光材料の作製，軽金属学会，第119回秋期大会講演概要(2010)，349-350.
- 5) 渡辺唯，久保田正広，アルミニウム基蓄光材料の作製とその特性，軽金属学会 第120回春期大会講演概要(2011)，143-144.
- 6) 社団法人照明学会編，大学課程 照明工学（新版），オーム社，（1997），6.
- 7) 粉体粉末冶金協会：粉体粉末冶金便覧，内田老鶴圃，（2010），186.
- 8) 林田和人，渡辺仁史，暗闇での避難時における蓄光階段の有効性に関する研究，日本建築学会技術報告集，13（2007），721-724.