メカニカルミリング法によるマグネシウム基蓄光材料の特性

日大生産工(学部)	○板垣	陽平	日大生産工	久保田]	E広
日大生産工	内田	暁	日大生産工(院)	渡辺	唯

1. 緒言

太陽光や電灯の光を照射した後に暗所で発 光する性質を持つ材料を蓄光性材料という¹⁾. 電源や配線配管を使用せずに太陽光等から受 けたエネルギーにより,光源が断たれても持続 的にエネルギーを光として発するため災害時 の避難口や通路案内,段差等に利用できると考 えられる.しかし、現在利用されている蓄光製 品はテープ製やプラスチック製のものであり, 長期間の使用や天候の影響等による脱落の恐 れや,強度が低いために構造材料として使用で きない等の問題もある. そこで本研究では,機 械的性質の向上と蓄光特性の付与という 2 つ の条件を同時に達成する材料の作製を目標と した. 機械的性質の向上を達成するために純マ グネシウム粉末にメカニカルミリング処理を 行った.また, 蓄光特性の付与を達成するため に純マグネシウム粉末に蓄光粉末を添加して 複合化することにより蓄光特性の付与を目指 した.

メカニカルミリング(Mechanical Milling: MM)法は一種類の粉末を単体でボールミル に封入し、ボールの衝撃によるひずみの導入、 結晶粒の微細化、酸化被膜の除去、酸化物粒子 が均一に分散することによる分散強化等によ り機械的性質の向上を図る粉末加工プロセス の一種である.

粉末を固化成形する手法として放電プラズ マ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法が ある. SPS 法は,粉末を装入した型を加圧し ながら電流,電圧をかけて発生する火花放電に より低温かつ短時間での焼結を可能とした加 工技術である.また,粉末の組織の粒成長の抑 制や粉末表面に形成する酸化被膜を放電によ り除去しながら焼結できる等の利点もある.

2. 実験方法

2.1 供試料の作製

本研究では純度 99.9%, 平均粒子径 250 µ m のマグネシウム粉末を使用した. 蓄光材料は平 均粒子径 60 µ m のSrAl₂O₄系粉末を使用した. 工具鋼製のミル容器(直径 51mm×長さ 64mm)に工具鋼製ボール 70 個(約 70g), マグ ネシウム粉末 10g, 焼き付き防止材としてステ アリン酸(CH₃(CH₂)₁₆COOH)0.75g をアルゴ ンガス雰囲気中で装入し, 800rpm で回転する モータでミル容器を上下左右に振動させるこ とが可能な振動型ボールミルを用いて MM 処 理を行った. MM 処理は 2 時間, 4 時間, 8 時 間とした.

作製した MM 粉末と蓄光粉末を大気雰囲気 中で工具鋼製ミル容器に装入して混合粉末を 作製した.混合粉末は 10g とし,蓄光粉末の 割合は体積比で 10vol%, 30vol%, 50vol%の 3条件とした.

放電プラズマ焼結装置のチャンバー内を真 空状態にし,作製した混合粉末を黒鉛型に 4g 秤量して装入し,黒鉛パンチで加圧成形した.

Properties of Magnesium-Phosphorescence Based Composites Materials Produced by Mechanical Milling Yohei ITAGAKI, Masahiro KUBOTA, Akira UTIDA and Yui WATANABE 焼結条件は焼結圧力 49MPa,保持時間 15min とし,焼結温度は 723K,773K,823K,883K の4条件とした.

2.2 材料評価

作製した試料の評価法としては、ビッカース 硬さ試験機により硬さを、アルキメデス法によ り相対密度を測定した.また蓄光特性の評価に は暗室で輝度計を用いて測定を行った.粉末の 形状、分散状態を観察するために走査型電子顕 微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM) を用いた. SPS 材の組織観察には光学電子顕 微鏡を用いた.また、結晶構造の解析のために X線回折を行った.

MM 粉末はラピッドプレスを用いて樹脂に 埋めこみ, 測定面をエメリー紙およびバフによ る研磨を行った. 研磨した材料をマイクロビッ カース硬さ試験機で, 荷重 10g, 保持時間 15s で 15 ポイント測定した. SPS 材は加圧面を 測定面とし, エメリー紙およびバフによる研磨 を行った後ビッカース硬さ試験機で, 荷重 1kg, 保持時間 20s で 7 ポイント測定した. 硬さは 最大値および最小値を除いた値から平均を求 めた.

SPS 材が緻密化されているかを調べるため に密度の測定を行った. 精密電子天秤により乾 燥質量および水中質量を測定してアルキメデ ス法より密度を算出した. なお水中質量を測定 する際は SPS 材表面にパラフィン処理を行っ た. また, 測定した材料の測定密度と理論密度 から相対密度を算出した.

粉末および SPS 材の構造解析のためにX線 回折を行った. 管電流 40mA, 管電圧 60kV の CuK α 線を用いて回折速度 1.66 × 10⁻² deg/s および回折角度 20~80°の範囲で行った.

MM 処理による粉末の形態変化を調べるために走査型電子顕微鏡による観察を行った.

SPS 材をピクリン酸で腐食させた後,光学 顕微鏡を用いて組織観察を行った.

SPS 材の輝度の測定は暗室で行い, SPS 材

から 50cm の距離にブラックライト(東芝ライ テック製 ネオボール 5 ブラックライト 15W)を光源として置き, SPS 材から 1m の位 置に輝度計(コニカミノルタ製 CS-100A)を 配置して行った. ブラックライトの照射時間は 1min, 5min, 10min で行った.

3. 実験結果及び考察

Fig. 1にマグネシウム粉末の MM 処理時間 を変化させた時の混合粉末の硬さを示す. MM 処理2時間では MM 未処理の時と比べて硬さ が低下している. これは MM 処理中にミル容 器の温度が摩擦熱により上昇してしまいマグ ネシウム粉末に回復が起きてしまった為だと 考えられる. また MM 処理時間が短いのでマ グネシウム粉末と蓄光粉末が完全に混合され ていないことによるものであると考えられる. しかし, MM 処理 4 時間, 8 時間では MM 未 処理と比較しても硬さは高い傾向にある.これ はボールの衝撃により導入された加工ひずみ が摩擦熱による回復を上回っているために硬 さが向上したものと考えられる. MM 処理 2 時間,4時間,8時間での蓄光含有量別の硬さ はいずれも 30vol%, 50vol%, 10vol%の順に 高いのがわかる. これは蓄光含有量が 10vol% 程度と少ないと高硬度の蓄光粉末の分散強化 が十分得られず、また 50vol%程度では蓄光粉 末が多過ぎるために粉末の混合が阻害されて しまい分散強化が十分に達成されなかったた めと考えられる.

Fig. 2に MM 処理 4 時間から作製した混合 粉末の SPS 材の硬さと相対密度を示す. 混合 粉末より作製した SPS 材は焼結温度 873K, 蓄光含有量 10vol%で最大の硬さ(88HV)を示 した. これは相対密度からもわかるように焼結 温度を上げたことにより SPS 材の緻密化が達 成されているからであると考えられる. 焼結温 度 723K での蓄光含有量 10vol%, 30vol%, 50vol%の硬さを比較すると硬さは10HV 程度



Fig. 1 Change in the Vickers microhardness of Mg-LG MMed powder together with pure Mg powder



Fig. 2 Change in the Vickers hardness together with relative density for the SPS materials fabricated from MMed 4 h ,Mg-Xvol% LG powder(X=10,30,50)

低下している.これは相対密度より焼結の際に SPS 材の緻密化が達成されていないためだと 考えられる.以上のことから蓄光材料の含有量 が多いほど焼結時に緻密化の妨げになること が考えられる.

Fig. 3 に焼結温度が一定で MM 処理時間を 変化させた SPS 材の硬さと相対密度を示す. 蓄光含有量が 10vol%では MM 処理 2 時間,4 時間,8時間と変化させると,硬さはそれぞれ 増し,MM 処理時間8時間で最大の91HV を 示した.これは,相対密度が100%近く出てい るので緻密化が達成され高い硬さを示したと



Fig. 3 Change in the Vickers hardness together with relative density for the SPS materials fabricated from sintered at 773K ,Mg-Xvol% LG powder(X=10,30,50)



Fig. 4 SEM micrographs of Mg-LG MMed powder (a)nonMM,(b)MM2h,(c)MM4h and (d)MM8h

考えられる. 蓄光含有量 30vol %, 50vol%で は MM 処理時間 2 時間で一度硬さが低下し, その後の経過を見ても硬さに変化はほとんど なかった. これは相対密度から蓄光含有量が多 すぎるために粉末の混合が阻害されたのだと 考えられる. また, MM 処理中に粉末に導入 されていた加工ひずみが摩擦熱により回復し たためだ考えられる.

Fig. 4 に蓄光含有量 50vol%の粉末の形態を MM 処理時間別で走査型電子顕微鏡を用いて 観察した結果を示す. MM 未処理(a)では蓄光 粉末の粒子(平均粒子径 60 µ m), とマグネシウ

<u>-61</u>



Fig. 5 Optical micrographs of the SPS materials fabricated from MMed 4 h . powders sintered at 773K,(a)pure Mg.(b)Mg-10LG.(c)Mg-30 LG and (d)Mg-50LG

ム粉末の粒子(平均粒子径 250 μ m)が観察でき る. そして(b), (c), (d)を比較すると MM 処理 2時間, 4時間, 8時間と増やしていくにつれ てマグネシウム粉末の粒子径が微細化されて いくのが確認できる.

Fig. 5 に MM 処理 4 時間から作製した混合 粉末を焼結温度 723K 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. (b), (c) の黒色の部分および(d)の灰色の部分が蓄光材 料であり, 白色の部分がマグネシウムを示す. 蓄光含有量 10vol%, 30vol%, 50vol%とも混 合により蓄光材料の均一化が達成しているこ とがわかる. しかし蓄光含有量 50vol%(d)では 灰色の蓄光材料の他に黒色の気孔が確認され ることから蓄光材料は SPS 材の緻密化の妨げ になっていると考えられる.

Fig. 6に MM 処理 4 時間から作製した混合 粉末を焼結温度 723K, 773K, 823K, 873K の 4 条件で焼結した SPS 材の輝度および相対 密度を示す. ブラックライトの照射時間は 5 分間とした. 蓄光含有量 10vol%では焼結温度 を 723K, 773K, 823K, 873K と上げると相 対密度は上昇傾向にあるものの輝度は 0.02 cd/m²と一定のままであった. 同様に 50vol%でも焼結温度 723K, 773K では相対密 度は上昇しているが 0.08cd/m²の輝度で一定 の値を示した. しかし, 蓄光含有量 30vol%で



Fig. 6 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from MMed 4h Mg-Xvol % LG powder(X=10,30,50)

は焼結温度を 723K から 773K へ上昇させると 相対密度は 6%向上し輝度も 0.01cd/m²の上昇 がみられた.以上のこと から SPS 材の輝度に はピークが存在し,相対密度の影響よりも蓄光 含有量に大きく依存すると考えられる.

4. 結言

MM 法と SPS 法を組み合わせたプロセスで 蓄光を有するマグネシウム基複合材料を作製 し,その原料となるマグネシウムと蓄光材料の 混合粉末と固化成形した SPS 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) MM 粉末の硬さは処理時間が2時間程度ま で一度低下するが、その後上昇する.
- 蓄光材料を多く含有させすぎると粉末の 混合が阻害され相対密度が低くなる.
- 3) 蓄光材料を多く含有させすぎると SPS 材 の焼結が阻害され相対密度が低くなる.
- SPS 材の焼結範囲が 723~873 では焼結温 度が高いほど輝度は高くなる.
- 5) SPS 材の焼結範囲が 723~873 では焼結温 度が高いほど輝度は高くなる.
- 6) 蓄光材料を多く含有するほど輝度は高く なる。

参考文献

 社団法人 照明学会, コンパクト版 証 明ハンドブック,オーム社, (2006), pp93