

蓄光を示すチタン基複合材料の作製

日大生産工（学部） ○池谷 洵 日大生産工 久保田 正広

日大生産工 内田 暁

1. 緒言

安定な基底状態の分子は、光エネルギーを受けると励起する。励起状態は不安定なため、分子は基底状態に移る。この時に放出される余分なエネルギーが電磁波、つまり光であり、この現象を発光という。一方、蓄光とは励起停止後に持続的に発光する状態を言い、発光する時間が短い時は蛍光と呼ばれる¹⁾。

蓄光材料は主に太陽光などの自然エネルギーからエネルギーを得るため、環境に優しい材料として注目されている。蓄光材料の主な用途として、非常時の案内や夜間の道路標識、そして道路鋸などに使用されている。しかし、それらは主にプラスチックを母材として使用しているため耐久性に欠ける。これまでに機能性として蓄光特性を付与させた軽金属は、過去にアルミニウム系で研究が行われている²⁾。しかし、軽量で耐食性に優れるチタンと蓄光材料を複合化した研究は行われていない。

金属とセラミックスである蓄光材料を固相状態で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法は固相状態のまま粉末同士を機械的エネルギーにより粉碎混合し、合金化するプロセスである。MA 処理法として最も広く用いられている手法にボールミルがある。ボールミルは粉末と硬質ボールを容器に充填し、ボールを高速で運動させることにより、ボールからの衝撃による加工硬化、ボールによる粉末の粉碎に伴う結晶粒の微細化、溶質原子の固溶による固溶体強化、

複合化するセラミックスによる分散強化などが達成できる。固相状態で複合化するため、平衡状態図に依存しない合金化が可能である。

本研究では純チタン粉末に対して、蓄光材料を MA 法によって複合化することを試みた。MA 法により作製した複合粉末は放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering : SPS)装置によって固化成形した。蓄光特性は輝度³⁾を測定することによって評価した。本研究では MA-SPS 法により高強度かつ蓄光特性を兼ね備えたチタン基複合材料の創成およびその特性の評価を目的とした。

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チタン粉末は、純度 99.5 %および平均粒子径 43 μm 、そして添加した蓄光粉末は(株)テールナビ製粉末(LG)で平均粒子径は 60 μm を用いた。なお LG 粉末は SrAl_2O_4 を主成分とするセラミックスである。純チタン粉末に対して複合化する LG 粉末の添加量は、総量を 10 g とし体積分率で 10, 30 および 50 %とした。

内径 51 mm×高さ 64 mm の工具鋼製容器に、直径 6 mm の工具鋼製ボールを 70 個(約 70 g)と焼付き防止剤としてステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)を 0.25 g を装入した。またアルゴンガスで容器内を満たしてから封入と取り出しを行った。MA 処理はボールミルの容器を上下左右に振動させることができる振動型ボ

Fabrication and Properties of Titanium Based Phosphorescence Composite Material
Makoto IKENOYA, Masahiro KUBOTA and Akira UCHIDA

Table 1 Designation of test materials.

Materials		Designation
matrix	compound(vol%. mass%)	
Pure Ti	LG(10, 8.1)	Ti-10LG
	LG(30, 25.3)	Ti-30LG
	LG(50, 44.1)	Ti-50LG

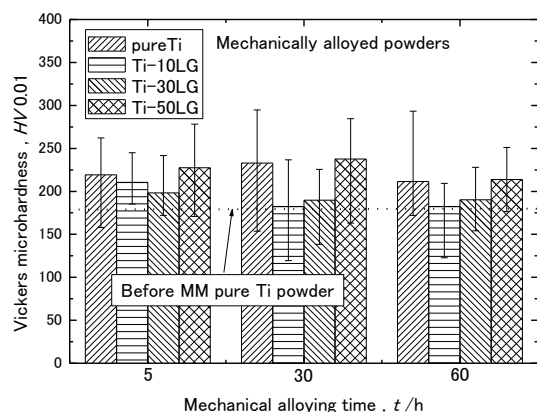


Fig. 1 Change in the Vickers microhardness of Ti-LG mechanically alloyed powder together with pure Ti powder.

ールミルを用いた。MA 処理時間は 5min, 30min および 60 min とした。

MA 粉末を SPS 装置で固化成形した。成形には黒鉛ダイ(内径 20 mm, 高さ 40 mm)と黒鉛パンチを用いた。MA 粉末は 7 g 程度を黒鉛ダイに充填した。真空状態に保ちながら 15.4 kN (49 MPa)の圧力をかけ、焼結温度を 1073 K 一定とし保持時間を 30 分として SPS 材を作製した。

MA 粉末と SPS 材の硬さは表面をエメリー紙で研磨後、研磨用アルミナを用いバフ研磨し、それぞれマイクロビッカース硬さとビッカース硬さ試験で評価した。SPS 材の密度はアルキメデス法で測定し、水中の質量は表面をパラフィン処理し測定に供した。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 材の構造解析は X 線回折(XRD)で行い、40 kV, 60 mA の CuK α 線を用いて回折速度 1.66×10^2 deg/s, 回折角度 20~80° の条件で測定した。SPS 材の輝度は、光源から SPS 材を 50 cm 離し、輝度計を SPS 材から 1 m 離して測定した。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)を使用し、輝

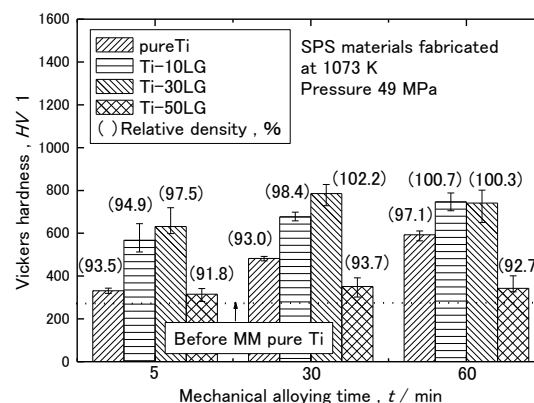


Fig. 2 Change in the Vickers hardness for the SPS materials fabricated at 1073 K from Ti-X LG powders (X=10, 30, 50 vol%) together with relative density.

度計は測定範囲 0.01~49900 cd/m² のコニカミノルタ製(CS-100A)を用いた。測定は暗室で行い SPS 材の輝度が輝度計で 0.00 を示した後ブラックライトを 10 分間照射し、照射終了直後ただちに計測した。

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. 1 に示す。MA5min では、純チタンの硬さが 219 HV を示し、LG の添加量が増えると硬さが低下した。しかし、Ti-50LG では 228 HV と硬さは増加した。一方 MA30min では MA5min に比べて、純チタンの硬さが 10 HV 上昇した。これは加工によって導入されたひずみによる加工硬化に起因していると考えられる。しかしながら、Ti-30LG と Ti-10LG では硬さが低下した。MA60min では、純チタンの硬さが MA5min に比べ 10 HV 低下した。これは加工によるひずみの導入と MA 処理中に粉末とボールの間で発生する摩擦熱による回復が同時に発生したため、ひずみの導入が抑制された事が主な要因と考えられる。Ti-30LG と Ti-10LG の硬さは、MA30min とほぼ同じ値を示したが、Ti-50LG では MA5min より低い 214 HV を示した。

MA 処理時間の変化による SPS 材の硬さと相対密度を Fig. 2 に示す。MA5min では純チタンの硬さが 332 HV を示し、LG の添加量が増えると硬さが増加した。しかし、Ti-50LG では硬さは

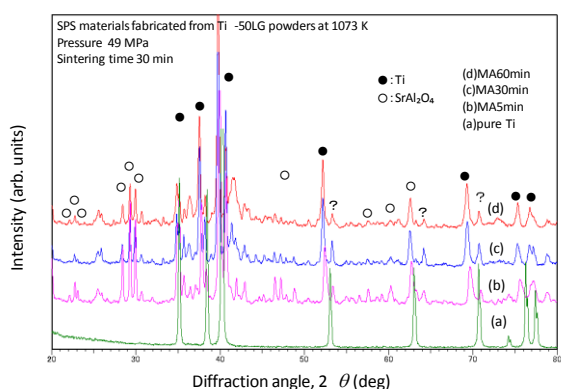


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the SPS materials fabricated from Ti-50LG mechanically alloyed powder at 1073 K.

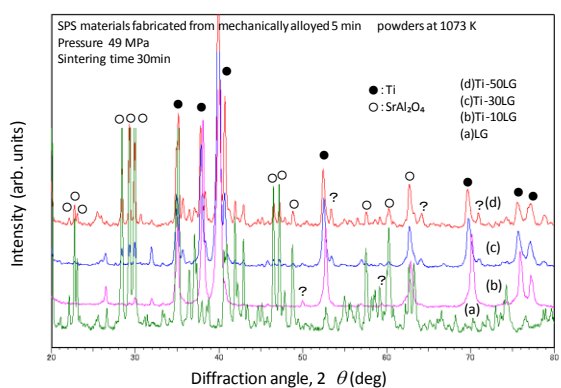


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the SPS materials fabricated from mechanically alloyed 5 min powders.

低下した。MA30min では MA5min に比べ、純チタンの硬さは 150 HV 上昇した。これは加工によってひずみが導入された加工硬化に起因していると考えられる。LG を添加した SPS 材でも硬さが増したが、Ti-50LG は変化を示さなかった。MA60min での純チタンの硬さは 593 HV を示し、MA 処理をしていない純チタンの倍以上の硬さとなった。Ti-10LG は MA30min に比べ硬さが上昇したが、Ti-30LG は硬さが 40 HV 低下した。これはひずみの導入と焼結による回復が交互に発生したため、加工硬化の導入が抑制されたと考えられる。Ti-50LG の硬さ、は MA 時間に依存せず同じ値を示した。MA30min から作製した Ti-30LG が最も高い硬さ 786 HV を示し、MA30min の純チタンのよりも 150 HV 高い値であった。これは LG による分散強化による効果だ

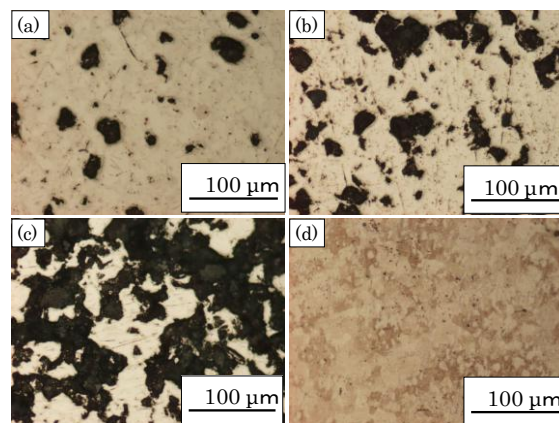


Fig. 5 Optical micrographs of the SPS materials fabricated from mechanically alloyed 5 min powder at 1073 K, (a)Ti-10LG, (b)Ti-30LG, (c)Ti-50LG and (d)Pure Ti.

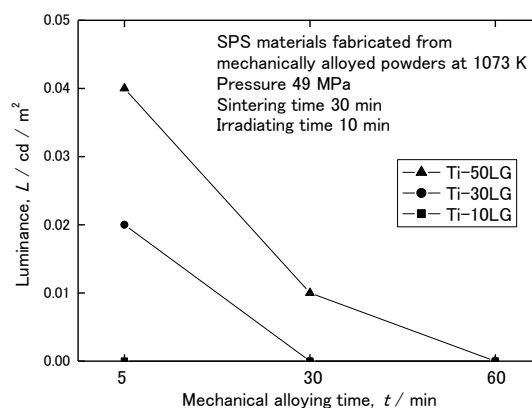


Fig. 6 Change in the luminance for the SPS materials fabricated from Ti-X LG mechanically alloyed powders (X=10, 30, 50 vol.%).

と考えられる。MA60min から作製した Ti-10LG は、同じ MA 時間の Ti-30LG より硬くなった。一方、Ti-50LG は MA 時間が増加しても硬さの増加は少なかった。全ての SPS 材の相対密度は 90%を超えていることから、設定した焼結条件が適切であったと考えられる。

MA 処理時間を変化させて作製した Ti-50LG の SPS 材の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。回折ピークは LG 粉末の主成分である SrAl_2O_4 として同定できた。純チタンの SPS 材では MA 処理によって回折ピークは低角度側にシフトした。これはミリング助剤に使用したステアリン酸を構成する侵入型元素の炭素、水素、酸素がチタン中に固溶した結果であると考えられる⁴⁾。LG からの回折ピークの強度は、MA 時間が長くなるに伴い低くなっているのが確認できる。この現象は、LG

の存在量が少なくなっている事が考えられることから、蓄光特性が抑制されている可能性がある。

MA5min で得られた MA 粉末から作製した SPS 材の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。LG 粉末の主成分である SrAl_2O_4 と純チタンの回折ピークが同定できた。しかし、Ti-10LG では $2\theta=50^\circ$ 付近と $2\theta=59^\circ$ 付近に同定できない回折ピークが認められ、また Ti-30LG と Ti-50LG には $2\theta=53.5^\circ$ 付近、 $2\theta=64^\circ$ 付近、 $2\theta=71^\circ$ 付近に同定できないピークが確認できた。これらの同定できない回折ピークは、LG の組成によって異なっており詳細な検討が必要である。

Fig. 5 に MA5min の粉末から作製した SPS 材の組織を光学顕微鏡で観察した結果を示す。濃い灰色の部分が添加した LG に対応しており、白い部分がマトリックスに対応している。Fig. 5(a)では分散している LG の量が少なく、Fig. 5(b)および Fig. 5(c)では Ti-10LG より粗大な粒子が多く観察された。これは MA 処理時間が短いため、微細化が抑制されたと考えられる。各 SPS 材は LG が均一に分散した組織を呈したが、特に Ti-50LG では気孔に相当する黒い箇所が多く確認された。この気孔は LG 添加量が増すほど多く確認された。そして、これらの気孔に相当する黒い部分は LG を含まない純チタン Fig. 5(d)では認められなかった。

次に各 MA 粉末から作製した SPS 材にブラックライトを 10 分間照射後、輝度を測定した結果を Fig. 6 に示す。MA5min から作製した SPS 材の輝度は、Ti-30LG および Ti-50LG で 0.02 cd/m^2 および 0.04 cd/m^2 であった。一方、MA30min では Ti-50LG のみが 0.01 cd/m^2 を示し、MA60min では各 SPS 材で輝度を示さなかった。すなわち、MA 処理時間が長いほど輝度の値は小さくなる傾向を示した。これは MA 処理することで LG が微細化してしまうため、LG の表面積が減少することで、蓄光の機能が損失したと考えられる。ブラックライトを 5 分間照射した場合、MA5min では Ti-30LG および Ti-50LG の輝度はそれぞれ

0.01 cd/m^2 および 0.03 cd/m^2 となり、照射時間 10 分の時と比較して輝度が低下した。特に、MA30min から作製した SPS 材では輝度は確認できなかった。したがって、SPS 材に対して最低でも 10 分以上の照射が必要である。

4. 結言

蓄光を有する純チタン基複合材料を MA 法と SPS 法を組み合わせたプロセスで作製し、その原料となる MA 粉末および固化成形した SPS 材の構成相、組織および輝度を調べ以下の知見を得た。

- 1) MA30min を施した Ti-30LG が、SPS 材で最も高い硬さ 786 HV を示した。
- 2) MA 処理時間に応じて純チタンに対して侵入型元素が固溶する。
- 3) MA 処理によって蓄光粒子が微細化するため、SPS 材の輝度は低下した。
- 4) MA5min を施した Ti-50LG の SPS 材が、ブラックライト照射 10 分間で最高輝度 0.04 cd/m^2 を示した。

追記

本研究は久保田研究室 4 年生、原島涼太君と共同で行った結果である。

「参考文献」

- 1) 大澤善次郎, ケミルミネッセンス, 丸善株式会社(2004), p.22.
- 2) 渡辺唯, 久保田正広, 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, 日本大学生産工学部 43 回学術講演会概要(2010), p.121-124.
- 3) 社団法人照明学会編, 大学課程 照明工学(新版), オーム社, (1997), p.6
- 4) 大野卓哉, 久保田正広, ステアリン酸を添加しメカニカルミリングした純チタンの放電プラズマ焼結, 粉体および粉末冶金, 57, (2010), p.327-332.