MM-SPS プロセスで作製したチタン基蓄光積層材の特性

日大生産工(院) 〇池谷 洵 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

近年,硬質なアルミナや炭化ケイ素などのセ ラミックスをアルミニウムなどと複合化し,機 械的特性を向上させた軽金属基複合材料が注目 されている¹⁾.また,機械的特性だけでなく機 能性を兼備した軽金属基複合材料が創製されて いる.特に,光をエネルギーとして吸収し,暗 闇で自発的に発光する蓄光材料²が添加された 軽金属基蓄光材料が加圧含浸法³および粉末冶 金法⁴⁷で創製されている.

当研究室では、これまでに純チタンに蓄光特 性を付与させたチタン基蓄光クラッド材に関す る研究を報告してきた [¬]. クラッド材とは、2 種類の組成の異なる材料を様々な方法で接合さ せ、機械的特性や機能性を改善した材料である.

本研究では、3 種類以上の組成の異なる材料 を積層させる積層材に注目した.積層材によれ ば、機械的特性や機能性を段階的に向上させる ことができる.特に、粉末冶金法で積層材を作 製する場合、各層の厚さを自由にコントロール でき、かつ蓄光特性の強弱を自由に変化させら れると考えられる.

粉末冶金法では、出発原料として粉末を使用 する.その粉末を粉砕混合するプロセスとして、 メカニカルミリング(MM)処理がある.このプ ロセスは、単一元素の粉末に大きなエネルギー を導入できるため、非晶質、準結晶、過飽和固 溶体、準安定相などの非平衡状態が形成される. さらにナノレベルの組織形成が可能である. MM 処理によって得られた粉末を固化する 手法に放電プラズマ焼結 (SPS) 法がある. SPS は、粉末間に放電現象を発生させて、粉末表面 の酸化膜などの破壊とジュール熱によって粒子 間結合をおこなう方法である. 従来のホットプ レス(HP)法と比べて、短時間で固化成形ができ るため、MM 粉末の結晶粒組織や微細な分散粒 子を粗大化させることなく、バルク材に成形す ることができる.

日大生産工 内田

暁

本研究では、MM 処理を純チタン粉末に適用 し、粉末を硬化させた.得られた粉末と蓄光粉 末を混合して、蓄光特性を付与させた混合粉末 を作製した.作製した混合粉末を黒鉛型に充填 させることによって積層させ、放電プラズマ焼 結装置で固化成形し、積層材を作製した.得ら れた積層材の硬さおよび輝度を評価した.

2. 実験方法

出発原料として純度 99.5 %および平均粒子 径 43 µm の純チタン粉末,平均粒子径 60 µm の蓄光粉末(LG)を用いた.混合粉末を作製する 工程を Fig.1に示す.純チタン粉末 10 g, MM 処理中の焼付き防止剤としてステアリン酸 0.25 g および工具鋼製ボール 70 gを工具鋼製 容器内にアルゴン雰囲気中で装入し,振動型ボ ールミルを用いて MM 処理を4h行い MM 粉 末を作製した.作製した MM 粉末とLG を工具 鋼製容器に工具鋼製ボールを入れずに装入し, 再度,振動型ボールミルを用いて0.5h混合し,

Properties of titanium-phosphorescence functionally graded materials by MM-SPS process Makoto IKENOYA, Masahiro KUBOTA and Akira UCHIDA



Fig. 1 Flow chart for producing MMed Ti+X LG powders (X = 25, 50, 75 vol.%).

混合粉末を作製した. MM 粉末に対して添加する LG の添加量は、体積分率で 25 %、50 %および 75 % とした.

作製したそれぞれの組成の混合粉末を黒鉛型 に充填する際, Fig. 2 (1)に示す黒鉛型に(1) 層から順に各層が5mmの厚さになるよう充填 し,各層毎に5kNの圧力をかけ,積層させた. SPS チャンバー内を真空状態に保持し,この黒 鉛型に加圧力49MPa,焼結温度1073K,1173 Kおよび1273K,保持時間3minとしてバル ク化し、 φ20×15の積層材を作製した.

積層材の硬さは, Fig. 2(2)に示す測定箇所を マイクロビッカース硬度計で測定した. 積層材 の(I)層の底面を基準とし、(III)層に向かう方向 を正とした. (I)層から 0.25 mm 間隔で(Ⅱ)層 へ境界を含めた9箇所を測定し、さらに左右に 0.25 mm づつ移動させ、同様の測定を5回行っ た. また同様に(Ⅱ)層から(Ⅲ)層の境界も測定し た.積層材の輝度 8,9は,暗室で波長の異なる 光源(ブラックライトまたは D₆₅)を 10 min 照射 後, 輝度計(0.01 ~ 49900 cd/m²)で測定した. 光源がブラックライトの場合、光源を積層材か ら0.5mの位置に配置し、輝度計を積層材から 1mの位置に配置した.一方,太陽光に近い波 長を有する D65を光源に用いた場合, 積層材の 受ける照度が 200 lx となるように光源を配置 し、輝度計を積層材から1m離した.測定は、 各層で3箇所およびそれぞれの境界の2箇所の 合計5箇所とした.光源にD65を用いて,20min 照射終了直後から 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45 および 60 min 後の輝度を測定し、輝度の減衰 能を評価した. 減衰能の測定は、各層で3箇所



Fig. 2 Schematic illustration of (1) graphite die and (2) measurement points for vickers hardness.

行った.積層材の組織を光学顕微鏡で観察した.

3. 実験結果および考察

各焼結温度で作製した積層材の(I)層から (III)層のそれぞれの境界付近の組織を光学顕微 鏡で観察した結果を Fig. 3に示す.破線が境界 である.白い領域が母材である純チタン,灰色 の領域が添加した LG および黒い領域がボイド に対応している.積層材の(I)層,(II)層および (III)層にはLGが均一に分散した組織を呈した. また,LG 添加量が増加するほどボイドは多く 認められた.特にLG 添加量の多い(III)層では, 境界付近で大きなボイドが多数認められた.こ れは,研磨の際にLG が抜け落ちたために生成 されたと考えられる.

焼結温度 1273 K で作製した積層材の(I)層 から(II)層および(II)層から(III)層の境界付近の 硬さを Fig. 4 に示す.(I)層および(II)層で硬さ の値が 700 HV を超え,(I)層と(II)層の値に最 大 150 HV の差が生じた.これは,LG の硬さ が約 1200 HV のため,添加量を増加させたこ とに対応している.また,(II)層および(III)層で 硬さの値が 750 HV を超え,(II)層と(III)層の硬 さの差は最大で 110 HV だった.(I)層から(II) 層および(II)層から(III)層の硬さは,段階的に変 化しており,特性の傾斜機能化が達成できてい る.しかしながら,硬さの差は(I)層から(II) 層より(II)層から(III)層の方が小さい値を示し た.その理由は不明である.

積層材にブラックライトを照射し,輝度を測



Fig. 3 Optical micrographs of the functionally graded materials fabricated from (III) Ti+75LG / (II) Ti+50LG / (I) Ti+25LG at 1073 K, 1173 K and 1273 K.



Fig. 4 Change in the Vickers microhardness for the functionally graded materials fabricated from MMed 4 h Ti+X LG powders (X = 25, 50, 75 vol.%).

定した結果を Fig. 5 に示す. 各層の輝度は, LG 添加量が増加するにつれて高くなることが認められた. また, 焼結温度が高くなると各層の輝度は低下した. 焼結温度 1073 Kの(III)層が最も高い輝度 0.24 cd/m²を示した. この値は, 焼結 温度 1073 Kの 100 %LG のバルク材の実験値 4.06 cd/m²の 75 %の換算値に対して約 8 %で ある. 境界の輝度は, 上下の層のほぼ平均の値 を示した.

D₆₅照射後の積層材の輝度を Fig. 6 に示す. 輝度は、ブラックライト照射と同様の傾向を示 し、焼結温度が最も低い 1073 K の(III)層が最も 高い輝度 0.11 cd/m²を示した. 焼結温度 1073 K の 100 %LG のバルク材の実験値 4.30 cd/m²の 75 %の換算値に対して約 3 %である.

輝度の減衰能を評価するために積層材の(Ⅲ) 層に D₆₅を照射後の結果を Fig. 7 に示す.輝度



Fig. 5 Change in the luminance (black light) for the functionally graded materials fabricated from MMed 4 h Ti+X LG powders (X = 25, 50, 75 vol.%).



Fig. 6 Change in the luminance (D_{65}) for the functionally graded materials fabricated from MMed 4 h Ti+X LG powders (X = 25, 50, 75 vol.%).

の値は負の指数関数に近い挙動を示した. 焼結 温度 1073 K, 1173 K および 1273 K の輝度は 照射直後 0.10 cd/m², 0.08 cd/m² および 0.05 cd/m² を示し, 30 min, 20 min および 10 min 後にそれぞれの輝度が失われた. 減衰能特性の 指標は, JIS (Z 9107)に規定 ¹⁰⁾されており, 照 度が 200 lx に設定した際, D₆₅ を 20 min 照射 し, 2, 10 および 20 min 後における輝度が 0.108 cd/m², 0.023 cd/m² および 0.011 cd/m² と示さ れている. これらの値を本研究で作製した(III) 層に含まれる 75 %LG 換算すると, それぞれ 0.081 cd/m², 0.017 cd/m² および 0.008 cd/m² となる. 2, 10 および 20 min 経過後, 輝度は



Fig. 7 Change in the luminance (D_{65}) for the functionally graded materials fabricated from MMed 4 h Ti+X LG powders (X = 25, 50, 75 vol.%).

焼結温度 1073 K の(III)層で 0.03 cd/m², 0.01 cd/m²および 0.01 cd/m²を示し, 20 min 経過後 の輝度は JIS の値を満足した.また,暗闇で人 が光を認識するためには最低でも 0.012 cd/m² が必要であり,実際の避難時には 0.06 cd/m²が 必要とされている ¹¹⁾.したがって,焼結温度 1073 K および 1173 K で作製した積層材の(III) 層において,暗闇で視認可能な輝度を示す積層 材が創製できた.

4. 結言

- 1) 積層材の硬さは、(I)層で 783 HV、(Ⅱ) 層で 912 HV、(Ⅲ)層で 932 HV を示し、 傾斜機能化された、特に(I)層と(Ⅱ)層で最 大 150 HV の差が生じた。
- 2) 積層材の輝度は、焼結温度が高くなると低下した.
- 3) 積層材の輝度は、焼結温度 1073 Kの(III) 層において、ブラックライトおよび D₆₅照 射後において 0.24 cd/m²および 0.11 cd/m² 示し、暗闇で視認可能な輝度を示した。
- 4) 積層材の(Ⅲ)層の減衰能は、焼結温度が高 くなると早く減衰する.焼結温度 1073 K の時、D₆₅照射後から 30 min まで輝度を 示した.

本研究は,久保田研究室卒研生,小田一輝君と 共同で行った成果である.

参考文献

- 西田義則,金属基複合材料入門,コロナ社, (2004), p.4-9.
- 2) 照明学会編,照明ハンドブック コンパクト 版,オーム社,(2006), p.93.
- 池野進,松田健二,発光顔料/アルミニウム 基複合材料およびその製造方法,日本国特許 庁,特開 2006-225754.
- (渡辺唯,久保田正広,内田暁,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.
- 渡辺唯,久保田正広,内田暁,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,日本大学生産工学部44回 学術講演会概要(2011), p.53-56.
- (6) 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), p.349-350.
- 池谷洵,久保田正広,内田暁,MM-SPSプ ロセスで作製したチタン基蓄光クラッド材 の特性,軽金属学会第126回春期大会講演 概要,(2014), p.161-162.
- 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.
- 大澤善次郎,ケミルミネッセンス,丸善株式 会社(2004), p.22.
- JISZ 9107:2008,安全標識・性能の分類, 性能基準及び試験方法.
- 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),p721-724.