フェライト焼結体の摩耗と内部摩擦の温度変化

西川 友三*・池田 昭雄**

(*東北大学工学部 **松下電器(株)無線研究所)

Abrasion and Temperature Dependence of Internal Friction of Some Polycrystalline Ferrites

By

Tomozo NISHIKAWA* and Akio IKEDA**

(*Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai
(**Wireless Research Lab., Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., Osaka)

Temperature dependences of Young's modulus and internal friction of polycrystalline nickel-zinc and manganese ferrites were measured with sonic resonance technique. The effects of porosity of ferrite and small quantity of additives to ferrite on the temperature dependences were also examined. Exfoliation of grain particles from a polycrystalline ferrite was discussed with respect to the internal friction of the grain boundary. The results were as follows.

1) Young's moduli of nickel-zinc and manganese ferrites were measured in the temperature range from room temperature to about 1100°C. The temperature dependence of Young's moduli showed a discontinuous change in the vicinity of Curie temperature in both nickel-zinc and manganese ferrites.

2) In the temperature dependence curve of internal friction of nickel-zinc ferrite, large internal friction which must have resulted from anelasticity of grain boundary was observed. This large internal friction increased with increasing temperature without showing any maximum point.

3) The temperature in which internal friction resulting from anelasticity of grain boundary appears, shifted to lower with larger porosity in nickel-zinc ferrite.

4) The temperature dependence curve of internal friction of manganese ferrite showed a maximum in the vicinity of 700°C. This maximum is reasonably attributed to anelasticity of grain boundary, but not to the precipitated α -Fe₂O₃ on grain boundaries.

5) Small quantity of some additives to manganese ferrite effected on the magnitude of internal friction and the temperature in which internal friction showed its maximum. The addition of small quantity of SiO₂ to manganese ferrite decreased the internal friction and shifted the maximum temperature of internal friction to higher temperature side. And the manganese ferrite with small quantity of SiO₂ showed little exfoliation of grain particles from the mother polycrystalline ferrite when the ferrite was rubbed with γ -Fe₂O₃ magnetic tape.

[Received Feb. 10, 1970]

1. 緒 言

酸化物焼結体の機械的性質についての興味は、非常に古くから持たれてきてはいるが、まだまだ、不明のところがあまり也多すぎるように思われる。近年、一部の酸化物焼結体が電子材料用として盛んに用いられるようになって以来、一部では、従来からの焼結体の成形方法が、「成形後焼成する」という方法から、「焼成後成形する」という方法に変わりつつある。たとえば、精密部品を作るために、酸化物焼結体を、金属材料のように機械加工するといった成形方法¹⁾である。このようなことを、

実際に、われわれが酸化物焼結体について行なう場合、その機械的性質について、あまりにも何も知られていないということを痛感する。本研究は、フェライト焼結体のヤング率や内部摩擦の温度変化の測定に関係したものであるが、具体的には、焼結体の摩耗の問題について考えることを意図したものである。近年、フェライトは、その電氣的、磁氣的性質から、在来の金属磁性材料に代って、磁気記録用、とくに、ビデオのように、高い周波数の信号を磁氣的に記録する場合の、トランスジューサー・ヘッドの磁心材料として用いられるようになってきてい

る。この場合、磁心材料であるフェライト焼結体は、磁気テープによって、絶えず、苛酷な摩擦をうける状態にある。本研究では、このような場合、何がフェライト焼結体の摩耗の原因であり、そのような性質を改善するには、焼結体のどのような性質を媒介として考えていけばよいかということについて考えてみた。また、本報告では、フェライト焼結体のヤング率の温度変化をも、あわせて報告する。

2. 実験方法

実験に用いた Ni-Zn フェライトの組成、焼成条件および気孔率などは表-1 に示したとおりで、試料D以外はすべてホットプレスによって作った²⁾。すなわち、所

Table 1. Compositions, some properties and firing conditions of some Ni-Zn ferrites used in this research.

Sample number	Composition			Calcining temp. (°C)	Firing temp. (°C)	Forming press	Bulk density (g/cm ³)	Porosity (%)
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃					
A	30	20	50	1000	1150	Hot press	5.24	2.5
B	30	20	50	1000	1150	Hot press	5.24	2.5
C	30	20	50	1300	1300	Hot press	5.19	3.4
D	30	20	50	1000	1250	Cold press	5.17	3.7
E	35	15	50	1300	1300	Hot press	5.09	5.3
F	25	25	50	1300	1300	Hot press	5.06	5.8
G	25	25	50	1000	1000	Hot press	4.94	8.0
H	30	20	50	1300	1300	Hot press	4.78	11.0
I	30	20	50	1300	1300	Hot press	4.78	11.0
J	30	20	50	1300	1300	Hot press	4.15	22.7

要のモル比に原料酸化物を配合し、ボールミルで 16 時間混合し、乾燥したものを、5% ポパール水溶液を固体粉体当り重量で 7% 加えて整粒し、50 kg/cm² の圧力で軽く仮成形して、各試料につき表-1 に示した温度で 1 時間煆焼し、ふたたび、ボールミル粉碎、乾燥したものを、直径 85 mm、厚さ 30 mm に予備成形し、炭化珪素質のホットプレス用の型に装入して、表-1 に示したそれぞれの本焼成温度で、100 kg/cm² の圧力を加え、1 時間持続させたのち、炉冷した。試料Dのみは、煆焼粉碎後、整粒、成形して、常圧で焼成したものである。また、原料酸化物の純度は Fe₂O₃ : 99.2%, NiO : 98.7%, ZnO : 99.9% 程度のものである。なお、Mn 系のフェライトについては、Zn を含まない Mn フェライトのみにして試料を作成し、さらに、微量添加物による結晶粒界への影響をしらべるために、V₂O₅、SiO₂、CaO、CoO のような、Mn 系フェライトの磁気特性を向上させるのに通常用いられる添加物を添加した試料を作った。その理由は、透磁率、飽和磁化などの関係から、磁気記録用ヘッド材料としては、Mn 系フェライトの方が、Ni 系フェライトよりも目的に適した性質を持つであろうし、そのために、より実用的な組成のものについて、測定する必要があるからである。なお、Mn フェライトに添加した添加物の量は、すべて、0.5 重量 % であり、焼結体

の作成は、ホットプレスによる。

ヤング率、内部摩擦の測定には、焼結体をダイヤモンド・カッターで、3×10×60 mm の寸法に切出し、サンド・ペーパーで表面を磨きあげたものを用いた。また、一部焼結体試料は、ダイヤモンド・ペーストで鏡面にまで磨き上げたのち、20 m/sec の速度で走行する γ -Fe₂O₃ 磁気テープと接触させ（トランス・ジューサー用ヘッド材料としてのフェライト焼結体の使用条件に酷似した条件で）、それによって起る摩耗の程度を顕微鏡によって直接観察した。

Fig. 1. Block diagram of the apparatus to measure Young's modulus and internal friction with sonic resonance technique.

ヤング率および内部摩擦の測定は、試料に外部から強制的に振動を加えることによって共振を起させ、その共振周波数や共振周波数の半幅幅から、ヤング率や内部摩擦を求めた³⁾。図-1 はこの測定装置のブロック・ダイアグラムで、1. 交流定電圧電源、2. 周波数計数器、3. 低周波発信器、4. 電力増幅器、5. 励振器、6. 試料、7. 電気炉、8. 振動検出器、9. 低周波選択増幅器、10. オシロスコープ、11. 12. 真空管交流電圧計である。フェライト試料を励振するために、3 の低周波発信器からの振動周波数を連続的に変えていくと、フェライト試料の基本振動と一致した周波数において、フェライトが機械的に共振を起し、振幅がいちじるしく増大する。その共振周波数を正確に周波数計数器で読み取る。この基本共振周波数から、つぎのようにして、ヤング率が求められる^{4)~7)}。試料が長方形角柱である場合には、基本共振周波数とヤング率の間には、つぎの関係がなりたつ。

$$E = 0.9464 \frac{C m f_e^2}{B} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 E : ヤング率 (dynes/cm²)、 m : 試料の重量 (g)、 f_e : たわみ振動にたいする基本共振周波数 (c/s)、 B : 試料の幅 (cm)、 C は次式で与えられる係数である。

$$C = \left(\frac{D}{L}\right)^{-3} \left\{ 1 + 6.5850(1 + 0.0752\mu + 0.8109\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2 - \frac{100.083(1 + 0.2023\mu + 2.173\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^4}{12 + 76.06(1 + 0.14081\mu + 1.536\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2} \right\}$$

$$-0.86806\left(\frac{D}{L}\right)^4\} \dots\dots\dots(2)$$

ここに、 D : 断面での振動方向に平行な長さ (cm), L : 試料の長さ (cm), μ : ポアソン比である。

また、ヤング率の温度変化は、その温度でのたわみ振動の共振周波数を測定することにより、室温でのヤング率から計算される。

$$E_T = E_0 \left(\frac{f_T}{f_0} \right) \left(\frac{1}{1 + \alpha \Delta T} \right) \dots\dots\dots(3)$$

ここに、 E_0 : 室温でのヤング率, E_T : 温度 T でのヤング率, f_0 : 室温での基本共振周波数, f_T : 温度 T での基本共振周波数, α : 熱膨張係数, ΔT : 温度 T と室温との温度差である。

一方、内部摩擦は、試料の基本共振周波数と、その振動の半価幅とから計算される⁷⁾。

$$Q^{-1} = \frac{0.5773 \times \Delta f}{f_r} \dots\dots\dots(4)$$

ここに、 Q^{-1} : 内部摩擦, f_r : 基本共振周波数 (c/s), Δf : 基本共振振動の半価幅 (c/s) である。

試料の懸垂には、カンタル線を用いた。この懸垂線で試料を結ぶ位置は、試料の長さを L とすると、各端より $0.224 L$ の位置、すなわち、基本振動の節の位置である。充分な共振をうるためには、この懸垂線を試料にしっかりと結びつけなければならなかった。

3. 実験結果と考察

3.1 フェライト焼結体を磁気テープで擦り合わせた前後での焼結体表面

図-2 は、ある Mn フェライト焼結体の表面を、ダイヤモンド・ペーストで鏡面に磨いたあと (図-2 (a)) とこの鏡面に磨いた表面を 40 m/sec の速度 (ビデオ・テープ・レコーダの場合の使用条件) で走行する γ - Fe_2O_3 磁気テープで、2 時間擦り合わせたあと (図-2 (b)) での焼結体表面を顕微鏡写真で示したものである。この Mn フェライト焼結体の表面は、 γ - Fe_2O_3 磁気テープで擦り合わせたあと、非常にあれが生じていることが観察される。一方、この焼結体の表面を鏡面に磨いたあと、6 N 塩酸でやや強くエッチングして、その表面を顕微鏡で観察すると、図-2 (b) と同様の表面が観察される。すなわち、この焼結体は、大きい結晶粒子と小さい結晶粒子の集合からなり、一方、また、小さい結晶粒子が、強いエッチングによって焼結体表面から取り除かれたときの状態は、この焼結体を γ - Fe_2O_3 磁気テープで摩擦したあとの状態と、非常によく似ているということである。また、この焼結体を、いろいろとエッチングの段階を変えて観察すると、エッチングの弱い段階では結晶粒子の粒界を観察できるが、一方、いろいろ時間をかけて焼結体を γ - Fe_2O_3 テープで擦り、表面のあれの状態を観察していくと、エッチングで観察された小さい粒子一つ

(a) before

(b) after

Fig. 2. Microscopic photographs of the surface of polycrystalline manganese ferrite with small grain size before and after rub with γ - Fe_2O_3 magnetic recording tape.

(a) before

(b) after

Fig. 3. Microscopic photographs of the surface of polycrystalline manganese ferrite with large grain size before and after rub with γ - Fe_2O_3 magnetic recording tape.

一つに相当する大きさの穴が表面から順次生じていくことが観察される。したがって、この Mn フェライト焼結体の表面が、 γ - Fe_2O_3 磁気テープで擦り合わされたとき、焼結体表面にある比較的小さい粒子は表面から剝離され、それによって、焼結体表面のあれが進行していくものと考えて、まちがいないように思われる。もちろん、大きい結晶粒子は、その粒子自身の表面を除々に摩擦されていくであろうけれども。

図-3 は、また別の Mn フェライト焼結体の表面をダイヤモンド・ペーストで鏡面に磨いたあと（図-3 (a)）と、この鏡面に磨いた表面を、図-2 の場合と同じように γ - Fe_2O_3 磁気テープで擦り合わせたあと（図-3 (b)）での焼結体表面を顕微鏡写真で示したものである。図-3 (b) は図-2 (b) と明らかに違った変化を示している。すなわち、図-3 (b) においては、図-2 (b) におけるような結晶粒子の剝離が表面から起っていない。その代り、焼結体表面では、表面に出ているそれぞれの結晶粒子の結晶面の違いによって、各結晶粒子の γ - Fe_2O_3 による摩擦の程度が異なり、その結果として、エッチングしていない焼結体表面で、結晶粒子の大きさが観察されることになる。（図-3 (b) で見えている結晶粒子は、焼結体表面のエッチングによって、それであることが確認される）。図-2 (b) と、図-3 (b) の比較は、 γ - Fe_2O_3 テープで Mn フェライト焼結体を擦り合わせるとき、焼結体中の結晶粒子が小さいほど、摩擦にたいする抵抗が弱い。すなわち、焼結体中の結晶粒子が小さいほど、結晶粒子の剝離という現象を通して、焼結体の表面のあれが進行していくということを教える。この粒子径の差による剝離の容易さの差は、一義的には、説明しえないかも知れないが、一つは、一般的にいて、平均的に粒子径の大きいもの（図-3 の試料）は、平均的に小さいもの（図-2 の試料）にくらべてより多い熱処理をうけていて、それだけに、結晶粒界での各結晶粒子の結合の強さが結晶粒径の大きいものの方が大きくなっていることが予想されるし、また、一方、同じ熱処理をうけた焼結体内における大きい結晶粒子と小さい結晶粒子（図-2 の場合）では、たとえ、単位面積あたりの結晶粒界の強さが、大、小の結晶粒子にたいして同じであったとしても、大きい結晶粒子では、それが持っている結晶粒界の面積が、小さい結晶粒子が持っている粒界の面積にくらべて大きい。ため、結晶粒界での結合をたち切って1つの結晶粒子を剝離するために必要なエネルギーは大きい結晶粒子の方が大きいということによって、図-2 (b) に観察されるような結果が生ずるのかも知れない。いずれにしても、焼結体中の結晶粒子が小さい場合に、結晶粒子の剝離が摩擦の原因として大事なものであるならば、このような場合の結晶粒界の強さ、あるいは、より正しくは、結晶粒子の剝離にたいする抵抗というものを、何によって表

わせばよいかということを考えていくことは興味のあることである（もちろん、前述したように、結晶粒子径の大きな焼結体を作ることによって、剝離が防げるのであれば、剝離を防ぐという意味からではそれだけでもよいが、一般的にいて、たとえば、抗折強度のように、結晶粒径が小さいことがのがぞまれるように、機械的性質全般から見ると、結晶粒子が小さくしかも剝離がおり難いことがのがぞましい）。しかし少なくとも現在、結晶粒界の強さなり、結晶粒子の剝離にたいする抵抗というものを、具体的に記述できる方法はない。著者らは本論文において、これを結晶粒界の内部摩擦の問題として取扱うことを試みるものである。結晶粒界の内部摩擦の問題は、多結晶金属アルミニウムについて、T.S. Ke^{(8), (9)} によってはじめに取扱われた。その後、J.B. Wachtmann⁽¹⁰⁾, W.B. Crandall⁽⁷⁾, R. Chang⁽¹¹⁾ らは、酸化物焼結体の結晶粒界に由来する内部摩擦についての研究を Al_2O_3 について行なっているが、この種、内部摩擦に関する研究は、酸化物焼結体に関する限り、決して多くはない。多結晶体について、内部摩擦の温度変化を測定して行くと、前記のアルミニウムでは 285°C に、 Al_2O_3 については、 $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ ^{(7), (10), (11)} に内部摩擦の極大が生じる。それぞれの研究者たちは、この内部摩擦の極大は、多結晶粒界によるものであろうとのべている。固体の内部摩擦は、その固体を構成している構造なり、欠陥なりが、外部応力にたいして、時間的なおくれなしに、変形しうるかどうかにによって生ずる。たとえば、ある物質が、比較的高い温度で、レオロジー的に粘性体であるような状態においては、われわれの通常の生活において与えうような速さ（数秒とか数分とかいったタイム・スケール）の外部応力にたいして、粘性体は時間的なおくれなしにそれに追隨して変形しう。そしてその場合の内部摩擦は小さい。一方、その物質が固体であるような温度領域では、われわれが通常与えうような外部応力の大きさと速さにたいして、その物質の変形量は非常に小さく（レオロジー的に弾性体）、したがって、内部摩擦も小さい。ところが、中間的な温度においては、変形は外部応力にややおくれながら追隨する。こういった場合には、この変形には比較的大きい仕事を必要とし、それが大きい内部摩擦として表現される。感覚的にいうと、内部摩擦が大きくなる温度は、その物質が、弾性体的なものから、粘性体的なものへ移行する途中の粘弾性的な性質をもった温度である。1つの物質において、内部摩擦の温度変化を測定すると、その物質の構造や欠陥によって、数ヶ所内部摩擦の極大が観察されるが、酸化物多結晶体において、数百 $^\circ\text{C}$ で観察されるのは、前述のように、結晶粒界によるものである。したがって、結晶粒界による内部摩擦の極大が、高い温度で現われる焼結体ほど、より高い温度までその結晶粒界が固体的であっ

て、したがって、外部応力にたいして、より高い温度まで変形しにくいということに相当することになる。 r - Fe_2O_3 磁気テープによる焼結体粒子の剥離にたいする抵抗は、結晶粒界の強さそのものに関係するかも知れないし、一方、 r - Fe_2O_3 磁気テープで焼結体を擦り合わせたとき、正確には測定できないが、焼結体が摩擦熱によってかなり高い温度にまで上昇しうる可能性がある。そして、そのことによって、焼結体の結晶粒界が温度的に変形しやすい領域（内部摩擦が大きくなる領域）に入るものとする、内部摩擦の増加とともに結晶粒界の変形が生じ、剥離の原因となる。したがって、内部摩擦が極大になる温度が、より高温にある焼結体は、剥離にたいしてより大きい抵抗を持つかも知れない。そういった観点に立って、以下の実験では、フェライト焼結体の内部摩擦の温度変化を測定しながら、結晶粒子の剥離の問題を考えてみることにした。

3.2 ヤング率の温度変化

図-4 には、表-1 に示した Ni-Zn 系フェライトのヤング率の温度変化を示した。ヤング率は、ほぼ、A, B, C, D, ..., J の順に小さくなっているが、この関係はヤング率の気孔率依存性によるものである¹⁾。フェライトのヤング率の温度変化を測定した例は非常にわずかで、超音波を用いて測定した木村¹²⁾は、フェライトのキューリー温度付近で、ヤング率の異常は認められないと述べているが、本研究では、図-4 から明らかなように、300°C 付近で、ヤング率の異常が認められる。これらの異常点は、フェライトのキューリー温度に相当し、試料 A, B,

Fig. 4. Temperature dependence of Young's modulus of nickel-zinc ferrites.

C, D, H および I はいずれも同じ組成で、その異常点の約 330°C は、初透磁率の温度変化から測定したキューリー温度とよく一致している。

3.3 Ni-Zn フェライトの内部摩擦の温度変化

図-5 には、Ni-Zn フェライトの内部摩擦の温度変化を示した。内部摩擦の測定は、試料の基本共鳴振動の半

C: 3.4% porosity E: 5.3% H: 11.0%
Fig. 5 Temperature dependence of internal friction of nickel-zinc ferrites.

価幅から求める関係上、内部摩擦の非常に小さいところでは、測定できる有効数字の桁数が少なく、室温から 500°C の温度領域におけるように、内部摩擦の小さいところでは、測定できる有効数字は 1 桁ないし 2 桁であって、そのため、室温付近での内部摩擦の測定値を、各試料の間で比較することは、測定値の精度からいって妥当ではない（ヤング率の場合と同じように、キューリー温度の近傍で内部摩擦も、少し異常な変化を示しているようであるが）。しかし、温度が高くなってくると、600°~800°C 付近で急激に内部摩擦が増大してくる。前述した T. S. Ke や、その他の研究者らの研究結果^{7)~11)} から推測すると、この内部摩擦の急激な増加は、結晶粒界の擬弾性的（粘弾性的）挙動に由来するものと考えられる。しかし、これらの研究者らが報じているような結晶粒界の擬弾性的挙動に由来した内部摩擦の極大は、この Ni-Zn フェライトの場合には観察されず、内部摩擦は、温度の上昇とともに、一方的に増加していった。一般に、ある温度で測定される内部摩擦の大きさは、その構造や欠陥その他のいろいろの原因によって生ずる内部摩擦の総和である。Ni-Zn フェライトの内部摩擦が急激に立上っている温度付近では、たしかに、結晶粒界の擬弾性に由来する内部摩擦が、これらの温度での内部摩擦の主要部分を占めていることであろうけれども、700°C, 800°C

あるいはそれ以上の温度では、結晶それ自体が擬弾性的挙動を行なうようになり、それに由来する内部摩擦が、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間で極大を持つであろうところの結晶粒界による内部摩擦と重なりあった形で測定され、見掛上、Ni-Zn フェライトの結晶粒界に由来する内部摩擦に、極大が観察されなかったのではないだろうかと考えられる。したがって、結晶粒界による内部摩擦の極大が観察されるのであれば、結晶粒界における擬弾性的挙動ないしは結晶粒子の剝離にたいする抵抗などは、この内部摩擦が極大になる温度の値、あるいは、その温度の共振周波数の依存性などから議論を進めるべきであろうが、この場合には、そのことはできない。そこで本研究では、便法として、焼結体からの結晶粒子の剝離にたいする抵抗を考えるのに、つぎのような整理を行なった。図-5 にすでに示したように、内部摩擦の増大し始める温度は、気孔率と関係があり（気孔率は表-1 に示したように、試料 C, E, H の順に大きい。また図-5 では、図の煩雑さを避けるために、表-1 の試料のうち、試料 C, E, H のみの測定結果を示した）、気孔率の小さいほど、より高い温度で、内部摩擦が増大し始める。その原因は、気孔率が小さい、換言すると、焼結の状態がよく進行していて、結晶粒界の結合がより強いものとなり、そのため、より高い温度まで、結晶粒界がレオロジー的に弾性的でありえ、そのため、結晶粒界での擬弾性的（粘弾性的）挙動が起り始める温度がより高温側へずれて、その結果として、内部摩擦の極大を示す温度が高温側へ移動したのか、あるいは、焼結の程度が少々ちがっても、結晶粒界の結合は同じ程度のものであるが、しかし、気孔率が小さくなるほど、気孔の内部摩擦にたいする影響が小さくなって、そのため、内部摩擦の山が鋭くなって、内部摩擦の極大温度は同じであっても、見掛上、内部摩擦の立上り温度が高温側へずれたのか、本研究の測

Fig. 6. Relation between porosity of polycrystalline nickel-zinc ferrite and the temperature at which internal friction increases rapidly.

定結果の範囲では、その何れであるか解らない。しかし、測定結果の整理の方法の一つとして、内部摩擦の増大し始める温度を気孔率にたいして図に描くと、図-6 のようになり、この内部摩擦の増大し始める温度は気孔率とともに低くなっていく。すなわち、気孔率が大きくなるほど、結晶粒界で擬弾性的挙動が起り始める温度が低くなってきて、換言すると、気孔率が大きくなるほど、結晶粒界の変形にたいする抵抗が、より低い温度で小さくなる。

3.4 Mn フェライトのヤング率と内部摩擦の温度変化

図-7 は Mn フェライトのヤング率と内部摩擦の温度変化を示したもので、ヤング率は、Ni-Zn フェライトと同様、キュリー温度付近で異常が観察されるが、内部摩擦は Ni-Zn フェライトと異なり、 700°C 付近で、内部摩擦の極大が観測された。この温度付近は、空気中では、フェライト中から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出しやすい温度であるので、この内部摩擦の極大は、フェライト中から析出してきた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に起因するものかも知れないという疑問がもたれる。しかし、この内部摩擦の極大は、図-8 に示したように、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出が起らない窒素気流中の測定の場合でも観測されるし、実際、この温度で測定した試料について、金属顕微鏡で観察しても、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出は見られないので、この 700°C 付近での内部摩擦の極大は、結晶粒界によるものであると考えてもさしつかえないと思われる。

Fig. 7. Temperature dependence of Young's modulus and internal friction of manganese ferrite.

Fig. 8. Effect of additives on the temperature dependence of internal friction of manganese ferrite.

3.5 Mn フェライトの内部摩擦の温度変化に与える添加物の影響

図-8 に、無添加の Mn フェライトの空气中測定の場合と、窒素中測定の場合および添加物を加えた場合の代表的な例として、 V_2O_5 、 SiO_2 の場合について示した。 V_2O_5 を添加した場合には、内部摩擦が極大になる温度は、無添加物の場合より低く、しかも、内部摩擦そのものの大きさも大きくなる。反対に、 SiO_2 の場合には、内部摩擦が極大になる温度は、高温度側へ移動し、内部摩擦そのものの大きさも小さくなった。3.1 で行なった議論からすると、内部摩擦の極大温度が高温度側へ移動するという事は、この Mn フェライト焼結体の結晶粒界が弾性的なものから、比較的変形しやすい粘弾性的なものへ移行する温度が、高温度側へずれたということであり、もし、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープとの擦り合わせによる Mn フェライト焼結体からの結晶粒子の剝離が、擦り合わせによって生じた温度での結晶粒界の変形のしやすさに起因するものであるとすると、より高温度側に内部摩擦の極大をもつ SiO_2 添加の Mn フェライト焼結体は、低温度側に内部摩擦の極大をもつ無添加、または、 V_2O_5 添加の Mn フェライト焼結体よりも、結晶粒子の剝離という点から見て有利であるはずである。図-9 には、無添加の Mn フェライト焼結体（嵩比重 99.8% 以上）を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープで擦り合わせた前後における顕微鏡写真を、図-10 には、 SiO_2 を 0.5 重量 % 添加した Mn フェライト焼結体を同じ条件で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープと擦り合わせた前後における焼結体表面の顕微鏡写真を示した。無添加の Mn フェライトは、 SiO_2 添加の Mn フェ

(a) before

(b) after

Fig. 9. Microscopic photographs of the surface of polycrystalline manganese ferrite with no additive before and after rub with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic recording tape (bulk density of the ferrite is larger than 99.8%).

(a) before

(b) after

Fig. 10. Microscopic photographs of the surface of polycrystalline manganese ferrite with 0.5 % of SiO_2 before and after rub with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic recording tape (bulk density of the ferrite is higher than 99.8%).

ライトにくらべて、結晶粒子の剥離がかなりの程度に進行していることが解り、議論してきたように、 SiO_2 添加のフェライト焼結体は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープとの擦り合せに際して結晶粒子の剥離という面で有利であることが解る。なお、充分に実験が行なわれ、確認されていることではないが、Mn フェライト焼結体において、 SiO_2 は結晶粒界に析出しやすく、また、 V_2O_5 はフェライト中に固溶しやすいということがいわれている。 SiO_2 の粒界析出が、粒界の変形のしやすさを妨げ、内部摩擦の大きさを小さくすると同時に、内部摩擦の極大温度を高温度側にずらすことの原因になっていることが推測される。

4. 総 括

Ni-Zn フェライト、Mn フェライト焼結体について、そのヤング率や、内部摩擦の温度変化について測定した。とくに、焼結体の気孔率や、添加物の影響などについてしらべた。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープで擦り合わせたときの焼結体からの結晶粒子の剥離の問題を、内部摩擦の温度変化との関係で考察した。結果をまとめるとつぎのようである。

1) 室温から約 1000°C までの範囲のヤング率を測定し、ヤング率のキューリー温度での異常変化を、Ni-Zn フェライト、Mn フェライトについて観測した。

2) 同じく内部摩擦の温度変化を測定した結果、Ni-Zn フェライトについて、結晶粒界の擬弾性的効果によると思われる内部摩擦が観測されたが、結晶本体の内部摩擦と重複しているためか、この内部摩擦の極大は観測されなかった。

3) Ni-Zn 系フェライトでは、気孔率の大きい焼結体ほど、内部摩擦が増大し始める温度は低温度側へ移動した。

4) Mn フェライトの内部摩擦の温度変化は、Ni-Zn 系のものと異なり、 700°C 付近で極大が観測された。しかも、この極大は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の折出によるものではなく結晶粒界の擬弾性効果の結果と考えられた。

5) Mn フェライトの内部摩擦の温度変化に与える添加物の影響をしらべた。添加物は、 700°C 付近に生ずる内部摩擦の極大にたいして、その大きさおよび極大になる温度にたいして影響を与えた。しらべた添加物のうち、 SiO_2 は、内部摩擦の極大を高温度側へ移動させると同時に、内部摩擦の値そのものも小さくした。また、この SiO_2 を添加した Mn フェライト焼結体は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープで擦ったとき、無添加の Mn フェライト焼結体にくらべて、焼結体からの結晶粒子の剥離は少なかった。

文 献

- 1) 西川友三, 池田昭雄, 三原敏弘, 粉体および粉末冶金 **13** [2] 54 (1966).
- 2) 西川友三, 池田昭雄, 千葉博之, 電子材料 **4** [8] 19 (1965).
- 3) 西川友三, 池田昭雄, 三原敏弘, *Nat. Tech. Rept.* **10** [4] 305 (1964).
- 4) G. Pickett, *Proc. ASTM* **45**, 846 (1945).
- 5) S. Spinner and W.E. Tefft, *Proc. ASTM* **61**, 1221 (1961).
- 6) D.P.H. Hasselmann, Table for the computation of the shear modulus and Young's modulus of elasticity from the resonant frequencies of rectangular prism. Carborundum Co. (1961).
- 7) W.B. Crandall, Mechanical properties of engineering ceramics, p. 349, Interscience Publishers (1961).
- 8) T.S. Ke, *Phys. Review* **71**, 532 (1947).
- 9) *ibid.* **72**, 41 (1947).
- 10) J.B. Wachtmann, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 254 (1959).
- 11) R. Chang, *J. Nuclear Material* **2**, 174 (1959).
- 12) 木村康之, 粉体および粉末冶金 **9**, 184 (1962).

(2/10/1970 受付)