ニッケル・亜鉛フェライト焼結体の粒界拡散律 速機構によるクリープ変形について

西川友三・西田俊彦・岩本憲三・庄門博志・上井 勲

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学教室)

Grain Boundary Diffusion Controlled Creep of Polycrystalline Ni-Zn Ferrite

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA, Kenzo IWAMOTO

Hiroshi SHOMON and Isao UEI

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

Creep behavior of polycrystalline Ni-Zn ferrite with grain size of 1 to 20 μ was measured at the temperature range of 1000° to 1350°C. With increasing grain size of the ferrite, the mechanism of the creep changed from lattice diffusion controlled to grain boundary diffusion controlled. The critical grain size of the ferrite at which the mechanism changed was about 9 to 10 μ . With raising the temperature, the same mechanism change as in the case of increased grain size was also observed. On the other hand, the stress index in the relation between strain rate and stress was a little higher than 1. The grains of the polycrystalline ferrite deformed at higher temperatures than 1300°C showed many clear slip bands resulting from the movement of the dislocations. The effect of the slip of grain boundary on the stress index was also discussed.

[Received August 14, 1972]

1. 緒 言

機械的に強いフェライト焼結体、機械加工精度のよいフェライト焼結体、あるいは、透磁率の高いフェライト焼結体を作る目的で、ホットプレス法を適用することは、もはや一般的となった。確かに、理論密度の近くまで緻密化したフェライト焼結体を容易に作ることができるし、また、磁氣的性質や機械的性質に影響を持つと考えられている結晶粒径や粒度分布も、かなりのところまで制御が可能となった。また、原料の純度をあげて、それをホットプレスと組み合わせれば、透磁率の非常に高い焼結体がえられるし、また、純度をあげる ことによつて、結晶粒界での内部摩擦を小さくすることができ、それによつて、結晶粒界の性質を改善できるということも分ってきた。しかし、たとえば、多結晶体の機械的性質の意味について言及しようとするとき、フェライト焼結体が理論密度のものであるということだけで、その強さは、それで十分なものののだろうかという疑問が起る。すなわち、ホットプレスの過程を通して、結晶粒界に残っている歪が、理論密度の焼結体を弱くする原因の1つになっているかも知れない。ホットプレスでは、ある有

限度速度で、焼結中のフェライトを加圧していくので、加圧速度がフェライト粒子の変形速度より速いと、結晶粒界に小さい割れを生じたり、残留歪の原因となる可能性を作る。実験の条件として、加圧の速度は、ある程度、自由に設定することができるが、フェライト粒子の変形速度、あるいは、フェライト焼結体の変形速度について、我々は、現在、必ずしも充分なデータを持ち合わせているとはいえない。クリープ速度の測定は、ホットプレス中のフェライト粒子、あるいは焼結体全体としての変形速度についての知見を与えてくれるものであるが、焼結体のクリープ変形は、必ずしも単一の変形機構に支配されるものではなく、また測定条件、たとえば、温度がちがえば、あるいは焼結体の微構造、たとえば、粒径がちがえば、変形の機構が変わってくることが予想される。たしかに、フェライト焼結体以外のかかなり多くの酸化物焼結体について、高温でのクリープ変形が測定され、その機構について数多くの議論がなされてきた。それらの多くは、酸化物焼結体の高温変形は、おもに C. Herring¹⁾ の格子拡散律速機構によつて支配されるとのべ、そのほか、一部で転位の運動、あるいは多結晶粒

界における滑りや割れの寄与が附加的に言及されてきた^{2), 12)}。しかし、後者の 2) に関する議論は主として定性的なものにすぎない。著者の 1 人は、結晶粒径 5.5μ 以下のフェライト焼結体について同様にクリープの測定を、 $900^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、 $30\sim 500 \text{ kg/cm}^2$ の圧力範囲で行ない、やはりフェライト焼結体のクリープ変形のおもな機構も、C. Herring の格子拡散律速機構によるものであると結論した。しかし、一般的にいって、クリープの測定を行なう場合、測定されるべき焼結体自体の種々の性質や、また、測定装置関係の部品、材料の入手のしやすさなどの周囲の事情によって、クリープが割合に測定しやすいという温度・圧力の範囲がある。いろいろと実験を行なっている中から、これらの測定しやすい温度・圧力範囲でクリープを測定すると、酸化物焼結体の場合、大抵は C. Herring の格子拡散律速機構にしたがうという結論に導かれることが分った。しかし、少し温度が高いとか、少し粒径が大きいかになってくると、経験的に、必ずしも測定が容易ではなくなり、変形機構に何らかの変化が起りつつあるのではないかということが感じられる。著者の 1 人が、先に報告したニッケル・亜鉛フェライトのクリープの論文²⁾では、クリープ測定範囲は、粒径 5.5μ 以下、温度 $900^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $30\sim 500 \text{ kg/cm}^2$ であった。本論文では、これらの測定条件範囲を、測定の困難さを生ずる 1350°C まであげ、また、測定した焼結体の結晶粒径範囲も $1\sim 20 \mu$ と広げた。結果は、明らかに C. Herring の格子拡散律速機構からずれていくことを示した。すなわち、粒径の増加とともに、格子拡散律速機構が、粒界拡散律速機構へと移行し、また、高温になるとともに、フェライト焼結体のクリープ変形に、転位の運動が関係してくるということも、実験的に確かめられた。以下、実験の結果にもとづいて、以上のことがらについて説明する。

2. 実験方法

実験の方法は、文献 2) の方法とおおよそ同じである。実験に供したフェライトは、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化鉄（純度は、それぞれ、99.5, 99.995, 99.9%）の粉末を用い、組成が $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ になるように秤量して配合し、ボールミルで粉砕混合、成形後、 1000°C で 2 時間空气中で煅焼、再びボールミル粉砕後、室温で 250 kg/cm^2 で成形、 $1250^{\circ}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で通常の焼結法、または、 $1200^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 、 200 kg/cm^2 の温度、圧力でホットプレスして作成した。

このニッケル・亜鉛フェライト焼結体から、約 $2.5 \times 6.5 \times 65 \text{ mm}$ の試片を、ダイヤモンドカッターで切り出し、その表面を鏡面にまで仕上げて、クリープ測定に供した。クリープ測定は、ホットプレスした緻密なアルミナ焼結体で作ったナイフエッジを使って、4 点曲げ法で

行ない、歪の時間的変化を追跡することによってクリープ曲線を求めた。クリープの測定装置は、文献 2) で著者の 1 人が用いた装置と同じものなので、ここで再びその説明をすることを省略する。試料にかかる歪量、応力も文献 2) の実験方法で述べたと同じ方法で求めた。クリープの測定中におこり、しかも測定結果を混乱に導くかも知れないナイフエッジや、アルミナ荷重棒などの変形については、文献 3) の討論に対して著者の 1 人が議論したが、これらのアルミナ焼結体は、 1350°C でのクリープの測定にも、充分使用可能であることが実験的に確かめられた。測定温度範囲は文献 2) よりも広く、 $1000^{\circ}\sim 1350^{\circ}\text{C}$ であり、また、応力範囲は $15\sim 500 \text{ kg/cm}^2$ であった。また、測定したニッケル・亜鉛フェライト焼結体の粒径も $1\sim 20 \mu$ と広げた。

一方、R.M. Spriggs¹⁾らは、クリープ速度と気孔率との間の関係を調べ、実際に焼結体に加わる応力は、外部応力をその気孔率で補正することによって、都合よく説明できると述べ、

$$\sigma_e = \sigma(1 + 2P) \dots\dots\dots (1)$$

の関係を提出した（ここに、 σ_e ：有効応力、 σ ：実際にかけた応力、 P ：気孔率）。また、J.D. McClelland⁵⁾が、Mackenzie-Schuttleworth⁶⁾の焼結のモデルをもとにして、有効圧力への気孔率補正の式を提出している。

$$\sigma_e = \sigma \left(\frac{1}{1 - P^{2/3}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

この関係は、大きい気孔を多量に含んだアルミナ焼結体についての R.L. Coble⁷⁾のデータをうまく説明することができ、クリープ速度や、ホットプレス緻密化速度の算出にあたっては、気孔率補正の必要なことを物語っている。本研究では、クリープの測定値から拡散係数を求め、その拡散係数について議論することはしなかったが、後述の (5)、(6) 式から拡散係数を求める場合の応力値は、(2) 式による気孔率補正をした方が、(1) 式での補正よりばらつきの少ないデータが本研究の場合えられたので、本研究では、実際に加えた応力の気孔率補正は (2) 式にしたがって行なった。

3. 実験結果

図-1 に代表的なクリープ曲線を示す。本実験で得られた一連のクリープ曲線は、ほとんどの場合、直線性を示したが、低温、低応力下の比較的歪速度の小さいところでは、遷移クリープと思われるものが観察された。

一般に、多結晶体のクリープの歪速度は、

$$\dot{\epsilon} = f(s) \sigma^n e^{-\Delta H/RT} \dots\dots\dots (3)$$

で表わされる（ここに、 $\dot{\epsilon}$ ：歪速度、 $f(s)$ ：多結晶体の構造に関する関数、 σ ：応力、 n ：応力指数、 ΔH ：クリープの活性化エネルギー、 R ：気体定数、 T ：絶対温度）。(3) 式の関係は、もう少し具体的には、おおよそ次の 3

Fig. 1. Creep curves of a ferrite (composition : $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, density : 99.0%, temperature : 1200°C , stress : 20, 30, 50 and 100 kg/cm^2).

つの関係で表現される。その1つは、転位の運動が、クリープ変形のおもな原因となる場合で^{8)~10)},

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^{2.5 \sim 5} \quad \dots\dots\dots (4)$$

のように表わされ、また、イオンの拡散がクリープ変形に大きく寄与する場合には、C. Herring¹⁾の格子拡散律速機構や、R.L. Coble¹¹⁾の結晶粒界拡散律速機構によって説明がなされている。それらは、それぞれ、

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma D_L \varrho}{10 d^2 k T} \quad (\text{格子拡散律速}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{150 \sigma D_b W \varrho}{d^3 k T} \quad (\text{粒界拡散律速}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

の関係で表現される (ここに、 D_L : 格子拡散の拡散係数、 ϱ : 空格子容積、 D_b : 粒界拡散係数、 W : 粒界の幅、 d : 結晶粒径、 k : ボルツマン常数)。そのほかに、こういった式の関係では表現しにくい、もっとマクロな意味での粒界の割れやすべりが、クリープの変形速度に寄与する。

そこで、これらの関係にもとづいて、フェライトの変

Fig. 2. Stress-strain rate relationship of a ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (density : 92.1%, grain size : 1.1μ) measured at 1000° , 1050° , 1100° and 1150°C .

Fig. 3. Stress-strain rate relationship of a ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (density : 93.7%, grain size : 1.4μ) measured at 1000° , 1050° , 1100° , 1150° and 1200°C .

Fig. 4. Stress-strain rate relationship of a ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (density : 94.2%, grain size : 9.2μ) measured at 1050° , 1130° , 1200° and 1310°C .

形の機構を考察していくために、図-1と同様の時間—歪関係のクリープ曲線の勾配から求めた歪速度と応力との関係を、種々の粒径の $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ のフェライト焼結体について求め、それらを図-2~6に示した。それぞれは、結晶粒径 $1.1, 1.4, 9.2, 15.0 \mu$ および 19.2μ の焼結体試料にたいするものである。なお、粒径、 $4.2, 7.6, 15.7 \mu$ の焼結体にたいしても同様の関係を得たが、煩雑さを避けるためにこれらの図は省略した。図-2~6の直線の勾配から、(3)式のクリープの一般式からも明らかに、応力指数 n が求まる。本研究で測定を

Fig. 5. Stress-strain rate relationship of a ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (density: 96.2%, grain size: 15.0μ) measured at 1200°, 1240°, 1300° and 1350°C.

Fig. 6. Stress-strain rate relationship of a ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (density: 96.9%, grain size: 19.2μ) measured at 1150°, 1200°, 1250° and 1300°C.

行なった温度範囲 (1000°~1350°C), および粒径範囲 (1~20 μ) でも, やはり文献 2) の場合 (測定温度 1200°C 以下, 粒径 5.5 μ 以下) と同様, 応力指数は図-2~6 で分るように, ほぼ 1 であった. 表-1 に, 代表的な試料についての応力指数 n を示すが, すべて 1 よりやや大きい値を示した. とくに図-2 の試料のように, 大きい気孔率を持つものでは, 高い応力指数を与えた. 焼結体の気孔率ないしは焼結体の密度がクリープ測定結果に与える影響については, 文献 3) で意見を述べてあるので, ここでは省略する.

Table 1. Stress index and activation energy of creep of polycrystalline ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sample	Density (%)	Grain size (μ)	Stress index (n)	Activation energy (kcal/mol)
HP-1	92.1	1.1	1.10~1.27	108
HP-3	99.0	7.6	1.07~1.20	109
NS-2	94.2	9.2	1.02~1.16	90
NS-3	96.2	15.0	1.01~1.19	92
HP-5	96.9	19.2	1.05~1.10	94

歪速度の対数を温度の逆数にたいしてプロットすると, (3) 式から分るように, その勾配からクリープの活性化エネルギーが求められる. 図-7 は, 結晶粒径 1.1, 9.2, 15.0 μ および 19.2 μ の場合の結果である. 結晶粒径 1.4, 4.2, 7.6, 15.7 μ の場合の結果については, ほぼ同様の結果であったので, 煩雑さを避けるため, この場合も図で示すことは省略した. これらのうち, 結晶粒径が, 1.1, 1.4, 4.2 μ および 7.2 μ のように, 結晶粒径の小さい場合には, すべての場合について, 図-7 の結晶粒径 1.1 μ の場合のように, 高温側での測定点は, 直線関係から低い方へずれた. このことは, あとで考察する. 図-7 から求まるクリープの活性化エネルギーを, 表-1 に示した. この表から分るように, 活性化エネルギーの値については, 2つのグループにわけることができる. すなわち, 粒径が 7.6 μ 以下のように小さい場合には, 約 110 kcal/mol の値となり, 9.2 μ 以上の試料のように粒径が大きい場合には, 約 90 kcal/mol の値となる.

(5), (6) 式からも分るように, もしフェライト焼結体のクリープ変形が, イオンの拡散によるものならば, クリープの歪速度にたいして, 粒径が関係を持つはずである. そこで図-8 には, いろいろの温度で, 応力 100 kg/cm² の下で, クリープを行なった時の歪速度を, 焼結体試料の結晶粒径の大きさに対してプロットした. 結晶粒

Fig. 7. Relations between $1/T$ and strain rate for $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with grain size of 1.1, 9.2, 15.0 and 19.2 μ .

Fig. 8. Grain size-strain rate relationship for $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at a stress of 100 kg/cm^2 and temperatures of 1100° , 1150° , 1200°C and 1250°C .

径の小さい試料は、高温側では、歪速度が大きすぎて測定が難しく、また、反対に結晶粒径の大きい試料は、低温側では、歪速度がおそくて測定が行ないにくい。そのため、どの測定温度においても、いろいろの結晶粒径を持った試料をうまく測定できるとは限らない。しかし、図-8 から分るように、歪速度の結晶粒径依存性は、粒径が大きい側と小さい側で異なる。

4. 結果の考察

文献 2) の場合のように、測定した焼結体の結晶粒径が 5.5μ 以下と比較的小さく、また、測定温度も $900^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$ といった比較的低い範囲では、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープは、次のような関係で表現された。

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma^{1 \sim 1.25}}{d^2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

本研究の場合では、結晶粒径の範囲を 20μ まで、また測定温度も 1350°C までと広げたが、図-2~6 および表-1 に示したように、応力指数 n の値は $1 \sim 1.3$ と結晶粒径が小さく、また、測定温度が 1200°C 以下と比較的低かった場合と、ほぼ同じような大きさであった。したがって、このように、粒径の範囲や測定の温度範囲を広げても、その変形の機構は、なお (5) 式あるいは (6) 式によって表わされるように、イオンの拡散によって律速されるものであろう (これらの場合は、歪速度は応力の 1 乗に比例する) と考えられる。一方、図-8 および表-1 の結果は、低い測定温度および小さい結晶粒径をもった焼結体のクリープ変形は、

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma^{1.07 \sim 1.27}}{d^3} \quad \dots\dots\dots (8)$$

の關係に、また、高い測定温度で大きい結晶粒径をもった焼結体のクリープ変形は、

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma^{1.01 \sim 1.19}}{d^3} \quad \dots\dots\dots (9)$$

の關係にしたがうことを示している。すなわち、図-8 において、低い測定温度、小さい結晶粒径の場合においては、歪速度は粒径の 2 乗に逆比例し、高い測定温度、大きい結晶粒径の場合においては、歪速度は粒径の 3 乗に逆比例することが示されているからである。(8) 式の結果は、結晶粒径が小さく、測定温度が低いときには、(5) 式で表現される C. Herring の格子拡散機構が、クリープ変形を律速するということを教えている。この結論は、文献 2) の場合と同じである (クリープ変形が格子拡散律速機構で進行する場合の問題についての詳細は、文献 2) で議論したので、ここでは省略する)。一方、本研究の新しい結果は、比較的高温で、大きい結晶粒径をもった焼結体のクリープ変形は、実験的に (9) 式で表現されるということであり、この関係は、(6) 式の粒界拡散律速機構とおおよそ一致するものである。結晶粒径が大きくなるにしたがって、拡散の機構が、格子拡散律速から粒界拡散律速へと変わっていくということについては、A.E. Paladino ら¹²⁾ が、アルミナ焼結体の場合について議論している。すなわち、一般的に言って、アルミナ単結晶中の酸素イオンの拡散係数は、アルミニウムイオンの拡散係数にくらべて、数桁小さいものであるが、多結晶中では、結晶粒界が存在するために、結晶粒界に沿う酸素イオンの拡散が容易となり、そのため多結晶アルミナ中の焼結やクリープという現象は、酸素の格子拡散律速から期待される速度より、もっと速い速度でおこり、そのため、その過程は、酸素イオン律速でなく、格子中を拡散するアルミニウムイオンによって、律速されるようになる (格子拡散律速) と考えられている。多結晶においても、結晶粒径が大きくなってくると、酸素イオンの拡散を容易にする結晶粒界の影響が少なくなってくるので、単結晶で観察されるように、アルミニウムイオンの拡散の方が、粒界での酸素イオンの拡散よりずっと容易になり、やがては結晶粒界を通しての酸素イオンの拡散が、律速となるべきである (粒界拡散律速) と述べている。実験結果である (8), (9) 式の関係は結晶粒径に関して、上記した A.E. Paladino ら¹²⁾ の議論や推論が、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体の場合についても、あてはまることを示している。すなわち、結晶粒径の小さい間は、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープ変形は、カチオンの格子拡散によって律速され、また結晶粒径が大きくなってくると、そのクリープは、結晶粒界を拡散する酸素イオンによって律速されるものであると考えることができるであろう。格子拡散が律速するであろう範囲の結晶粒径の場合において

は、クリープの活性化エネルギーは、表-1 に示したように、約 110 kcal/mol であった。この値は S. Ogawa^{(13), (14)} が、 Fe_2O_3 48 mol%, NiO 31 mol%, ZnO 21 mol% の配合組成からえたフェライト中の、鉄イオンの拡散にたいして求めた 115 kcal/mol という活性化エネルギーの値や、また、D.R. Decrist^{(15), (16)} らが、 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$ のニッケル・亜鉛フェライト中のニッケルイオンと亜鉛イオンの体積相互拡散について求めた活性化エネルギー 107 kcal/mol とよい一致を示す。ニッケル・亜鉛フェライト中のどのカチオンの拡散が、律速にたいして主要な原因となっているかは、上記の値の比較だけでは明確でないが、歪速度の応力依存性の応力指数がほぼ 1 であることと、歪速度が結晶粒径の 2 乗に逆比例するということから考えて、結晶粒径の小さいニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープ変形は、ほぼ C. Herring⁽¹⁾ によって示されたカチオンの格子拡散が、変形を律速しているものであると考えてさしつかえないように思われる。一方、結晶粒径が大きい場合については、クリープ変形の活性化エネルギーは表-1 に示したように、90~95 kcal/mol とえられた。ニッケル・亜鉛フェライト焼結体の、酸素イオンの粒界拡散の活性化エネルギーについての報告がみあたらないので、クリープからえられたこれらの活性化エネルギーの値を、直接の測定値と比較することができない。しかし、少なくともカチオンの格子拡散律速と考えられる場合の活性化エネルギーより、15~20 kcal/mol 低いということや、T. Vasilos らが、 Al_2O_3 中のアルミニウムイオンや酸素イオンの拡散係数について整理した図⁽¹⁷⁾から推測されるように、少くとも

多結晶中の酸素イオンの拡散の活性化エネルギーは、アルミニウムイオンの拡散の活性化エネルギーよりも小さいということから、表-1 において、活性化エネルギーの大きさに関して、2つのグループが存在するということは、1つは、カチオンの格子拡散律速による、今1つは、酸素イオンの粒界拡散律速によることを、活性化エネルギーの上からも示していることになると考えられる。また、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体において、格子拡散律速から粒界拡散律速へ変わる粒径の大きさは、図-8 が示すように、9~10 μ のところであった。格子拡散律速から、粒界拡散律速へのクリープ変形機構の変化にたいする温度の影響については、次のように考えられるかも知れない。すなわち、温度が高くなるにつれて、カチオンの格子内拡散の速度がはやくなり、その速くなりかたが、粒界における酸素イオンの拡散より大きく、したがって、温度の上昇とともに、クリープ変形の機構は、格子拡散律速から、粒界拡散律速へと変化していくのかも知れない。また、図-7 の絶対温度の逆数—歪速度図において、結晶粒径 1.1 μ の試料の高温部での歪速度の増加の割合が、低温側での場合よりも小さくなっていていことは、この格子拡散律速から、粒界拡散律速への変化を表わしていることの今1つの証拠であるかも知れない。

このように、高温部での歪速度の増加の割合が、低温部の場合より小さくなることは、結晶粒径 1.4, 7.6 μ の試料の場合にも、明らかに示された。このような温度による格子拡散律速から粒界拡散律速への変化の問題について、A. Mocellin ら⁽¹⁸⁾ が、アルミナ焼結体のクリー

Fig. 9. Grains of a polycrystalline ferrite specimen before and after creep. Slip bands in the grains are clearly shown.

プの場合について、一部言及している。

次に、(3) 式の歪速度にたいする応力指数 n が 1 よりも、やや大きくなるということについて触れなければならない。ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープを、温度 1200°C 以下で扱った文献²⁾では、焼結体のクリープ前後における焼結体表面のエッチピットの観察から、実験の範囲内では、転位がクリープ変形に寄与したという証拠がえられなかったと述べられた。そして応力指数 n の 1 からのずれは、ニッケル・亜鉛フェライトの場合、転位の動きによる影響というよりは、クリープ中に発生する焼結体中の小さい割れに帰されると結論された。しかし、同じニッケル・亜鉛フェライト焼結体について、クリープの測定温度を高くしていくと、この事情は異なってくる、やはり転位の移動が、何らかの割合で関係してくることが明らかとなる。

図-9(a)は、結晶粒径約 20 μ のニッケル・亜鉛フェライト焼結体の研磨・エッチング面である。図-9(b)は、表面を鏡面にまで研磨した後（エッチングはしていない）、1200°C でクリープを行なった試料の、張力をうけた側の表面の顕微鏡写真である。サーマル・エッチングによって粒界が現われているが、結晶粒内には、とくに変化らしいものは見あたらない。図-9(c)は、1250°C でクリープさせた後の、図-9(b)と同じ表面の顕微鏡写真である。結晶粒内での変化は、ゼロとはいえないが、その変化はまだ明瞭ではない。図-9(d)は、1300°C でクリープさせた後の、表面の顕微鏡写真である。明らかに、各結晶粒内に、転位の移動があったことを示すすべり帯が観察される。たしかに 1200°C までのクリープ変形では、顕微鏡写真からは、転位の移動は観察されなかった。しかし、1300°C では、もはやそれは明瞭である。したがって、転位の移動は、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体において、応力指数 n が 1 より大きくなることにたいして、何らかの影響を持っているはずである。ただ図-4~6 の応力・歪速度図において、1300°C 以上での測定値は、必ずしもそれ以下の温度での測定のものにくらべて、応力指数 n が、それほど大きくなっているようには見えないので、応力指数 n に与える転位の移動の直接の影響は、この場合、これらの実験結果からすると、さほど大きいものでないのかも知れない。さらに今 1 つ、応力指数 n に影響を与える可能性のあるものとして、粒界のすべりの問題が考えられる。この影響も、転位の移動と同じように、ここで測定された範囲の条件では、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープ変形にたいして、イオンの拡散機構にくらべて、それほどおもしろな原因となるとは考えられないが、それでもなお、粒界すべりの寄与は、必ずしも無視しようとはいえない。図-10 は、クリープ後のフェライト焼結体表面の顕微鏡写真であるが、クリープ前、フェライト表面につけられた

Fig. 10. Grain boundary sliding of ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

(a) fractured surface of polycrystalline ferrite shows transgranular cleavage before creep
(b) intergranular failure after creep.

Fig. 11. Grain boundary sliding of ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

直線状の疵が、クリープ後に、結晶粒界のところで折れ曲っていることから、クリープ中に、粒界でのすべりのあったことが証拠づけられる。また、図-11(a)は、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープ前の破断面であり、図-11(b)は、1250°C でクリープを行なった後の、同じ焼結体の破断面である。クリープ前の破断面では、劈開面が見られ、結晶粒内で破壊の起ったことを示しているが、クリープ後の試料の破面では、1つ1つの粒子の形が認められることから、結晶粒界で割れたことを物語っている。このことは、クリープ中に粒子間の結合を弱めるような粒界でのすべりが生じたのだと考えてもよい証拠を与える。これらのことは、やはり応力指数 n が、1 よりも大きくなったということにたいする 1

Table 2. Grain size of ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ before and after creep.

Density (%)	Grain size (μ)		
	Before creep	After creep	
		1200°C	1300°C
92.1	1.1	1.1	1.1
99.0	7.6	7.7	7.7
94.2	9.2	9.0	9.3
96.2	15.0	15.5	15.7
96.9	19.2	19.3	19.9

つの原因になるであろう。その他、焼結体のクリープ中に発生するような小さい割れの応力指数に与える影響については、文献 2) で議論した。

なお、Tagai^{(19), (20)} らは、格子拡散が律速である条件での MgO のクリープの解析にあたって、クリープ中における粒成長の影響について考察を行なっている。確かにクリープ中に粒成長が起ると、クリープの解析は難しくなる。表-2 は、クリープ前後の粒径を示した。1300°C でクリープを行なっても、フェライトの粒成長は実験誤差範囲内であり、クリープの解析にあたって、クリープ中の粒成長の問題を考慮する必要はなかった。

また、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 以外の配合組成のニッケル・亜鉛フェライト ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ において、 $x=0, 0.2, 0.3, 0.4$) についても同様の傾向を示す結果がえられたが、説明が重複するので省略した。

5. 総 括

ニッケル・亜鉛フェライト焼結体のクリープを、温度 1000°~1350°C、結晶粒径 1~20 μ の範囲で測定した。一般に焼結体のクリープを、測定しやすい温度や、粒径範囲 (ニッケル・亜鉛フェライト焼結体では、温度 1200°C 以下、粒径 10 μ 以下) では、カチオンの格子拡散律速機構によって、クリープ変形が進行すると結論されるが、焼結体の粒径が大きくなり、また、測定温度が高くなっていくと、クリープの変形機構は、格子拡散律速機構から、粒界拡散律速機構へ変わっていくことが分った。そしてこの機構の変化する粒子径は、ニッケル・亜鉛フェライト焼結体の場合には、9~10 μ であった。測

定温度の上昇とともに、とくに 1300°C くらいの温度から、フェライト焼結体表面の個々の粒子内に、転位の移動が起ったことを示すすべり帯が観察された。その他、クリープ変形における結晶粒界でのすべりの影響などについても考えた。

この研究の一部は、第 10 回窯業基礎討論会 (1972 年)、名古屋で発表した。また、クリープの測定に使用したアルミナ製ナيفエッチの作成については、高周波炉の問題に関して、富士電波 (株) の援助をえた。また、この研究の遂行にあたっては、旭硝子工業技術奨励会の研究助成金をえた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21** [5] 437-45 (1950).
- 2) 西川友三, 中島久彰, 石田 徹, 梅屋 薫, 窯協 **79** [6] 209-16 (1971).
- 3) 加藤治夫, 窯協 **79** [9] 348-50 (1971).
- 4) T. Vasilos, R.M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [10] 493-96 (1963).
- 5) J.D. McClelland, *ibid.* **44** [10] 526 (1961).
- 6) J.K. Mackenzie, R. Schuttlesworth, *Proc. Phys. Soc. (London)* **62** [360 B] 833-52 (1949).
- 7) R.L. Coble, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** [11] 377-85 (1956).
- 8) J. Weertmann, *J. Appl. Phys.* **26** [10] 1213-17 (1955).
- 9) J. Weertmann, *ibid.* **28** [3] 362-64 (1957).
- 10) J. Weertmann, *ibid.* **28** [10] 1185-89 (1957).
- 11) R.L. Coble, *ibid.* **34** [6] 1679-82 (1963).
- 12) A.E. Paladino, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [3] 133-36 (1963).
- 13) S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan* **23** [2] 179-84 (1967).
- 14) S. Ogawa, *Japan. J. Appl. Phys.* **6** [12] 1427-33 (1967).
- 15) D.R. Decrist, H.L. Turk, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** [12] 683-86 (1970).
- 16) D.R. Decrist, H.L. Turk, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **47** [4] 363 (1968).
- 17) T. Vasilos, R.M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [10] 493-96 (1963).
- 18) A. Mocellin, W.D. Kingery, *ibid.* **54** [7] 339-41 (1971).
- 19) H. Tagai, T. Zisner, *ibid.* **51** [6] 303-09 (1968).
- 20) T. Zisner, H. Tagai, *ibid.* **51** [6] 310-14 (1968).

(8/14/1972 受付)