立方晶フェライト焼結体の高温加圧変形

西川友三・西田俊彦・石川 誠・上柿利勝・上井 勲

(京都工芸繊維大学 工業化学教室)

Hot Forging of Cubic Polycrystalline Ferrite

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA, Makoto ISHIKAWA, Toshikatsu
UEGAKI and Isao UEI

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

Cubic polycrystalline Ni-Zn ferrite was hot-worked at 1300° to 1470°C and at stresses of 160 to 480 kg/cm² using a press forging technique. The ferrite deformed easily at higher temperatures than 1400°C. However, as expected, grain elongation and orientation of cubic polycrystalline ferrite during hot forging were much harder than hexagonal polycrystalline ferrite. On the other hand, nonuniform microstructures in a forged sample were usually obtained, because of a severe shear strain gradient during deformation. The microscopic observation of outer surface of the forged sample showed that dislocation movement within the grains had much contribution to plastic deformation of the cubic polycrystalline ferrite. And this provided a possibility for controlling the microstructure of cubic polycrystalline ferrite by hot forging.

[Received September 17, 1973]

1. 緒 言

近年, いろいろな種類のセラミックスが, ホットプレスで作られるようになった。また, ホットプレスの際の緻密化の機構についても, 数多くの研究がなされてきた。たしかに, 適当な条件を選んで, ホットプレスを行なうと, その緻密化の機構は, C. Herring¹⁾のような, 加圧によって促進された拡散機構によって説明されるが, それでもなお, 出来上ったホットプレス焼結体の顕微鏡組織の観察は, ホットプレス中に結晶粒子の成長が起ったこと, 個々の結晶粒子が, ある特定の結晶軸方向へ配向したということを示す。一方, クリープのような多結晶体の高温変形に関する研究から^{2), 3)}は, ホットプレス中の緻密化には, 単に加圧によって促進された拡散だけでなく, 粒界のすべりや, とくに, 転位の移動などの寄与も大きく関係していることが分っている。そのうえ, これらの結晶粒子成長や結晶粒子の配向, 結晶粒子内での転位の移動というものは, ホットプレス中に, それぞれ独立して起るものではなくて, 相互に関係しあっているものであろうということも推察がついてきた。また, これらの起る程度が, ホットプレス焼結体中に残る歪の量, したがって, ホットプレス焼結体の機械的性質にも影響を与えるであろうし, また, 結晶粒子成長や結晶粒子の特定の結晶軸方向への配向の問題は, 焼結体に

単結晶に近い性質を与えうる可能性(焼結体内の各結晶粒子の特定の結晶軸方向への配向は, 多結晶体でありながら, 全体としての結晶軸が揃うことになるので)を持つので, 機械的性質のほかに, ここで対象としているフェライト焼結体のような場合には, その磁気的性質の改良にも, 大きい影響を与えることになる。著者らは, さきに, 六方晶フェライト焼結体の高温変形時における結晶粒子の配向の問題について報告した⁴⁾。六方晶フェライト焼結体の結晶粒子は, ふつうの焼成に際しても, *c*面が発達しやすく, 平板状の結晶粒子になりやすい傾向を持つので, 圧力下での高温変形ではさらにその傾向が顕著となり, 結晶粒子成長や配向の観察は比較的容易であった。この論文では, 加圧下で立方晶フェライト焼結体を高温変形させたときに, 顕微鏡組織的にどのような変化が起るかということについて調べた結果について報告する。もちろん, 六方晶フェライト焼結体で観察されたような各結晶粒子の伸長や加圧方向に垂直な方向への(00*l*)面の配向のようなことは, 立方晶フェライト焼結体では起りにくいことが予測されるが, MgOのhot extrusionやpress forgeにおいて, 多結晶体中の結晶粒子の伸長が観察されているので⁵⁾, 立方晶フェライト焼結体においても, その可能性はないことはないと考えた。

2. 実験方法

立方晶フェライト焼結体としては、最も一般的なフェライトとして、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の Ni-Zn フェライト焼結体を選んだ。フェライト焼結体は、 NiO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 を、モル比で 1:1:2 の割合で湿式混合した原料を、 1000°C で 2 時間煅焼したのち、空气中で 1250°C 、2 時間、焼成して作った。焼結体の気孔率は、ほぼ 95% から 97% の間であった。焼結体試料は、ダイヤモンドカッターで、断面積 $10 \times 10 \text{ mm}$ に切り出し、変形が表面の瑕の影響を受けないように、表面は鏡面にまでダイヤモンドペーストで研磨しておいた。

高温加圧変形用の装置の概略を図-1 に示す。加圧は静的に一定荷重を加えた。変形用試料の上下には、スペーサーとして、ホットプレスアルミナを挿入し、その上下から炭化珪素の焼結体の棒で加圧した。炉の発熱体は内径 $50 \text{ mm}\phi$ の炭化珪素管で、発熱体と試料や荷重棒との間には、発熱体と変形試料の接触を防ぐために、アルミナ管を挿入した。また、変形量は、差動トランスを用いて測定した。

3. 実験結果と考察

変形の際のいろいろな実際の条件は、表-1 に示す通りであるが、測定温度範囲は $1300^\circ \sim 1470^\circ\text{C}$ 、加圧力範

Fig. 1. Apparatus for hot forging.

Fig. 2. Time dependence of overall reduction in hot forging of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

囲は $160 \sim 480 \text{ kg/cm}^2$ 、加圧時間は 10~120 分の範囲であった。図-2 は、加圧変形中の高さの減少率（表-1 の説明の部分参照）—時間曲線を、加圧力 220 kg/cm^2 と 320 kg/cm^2 の場合について、差動トランスを通して測定した結果を示したものである。図からも分るように、 1400°C 以上になると、 1350°C 前後の温度にくらべて、変形が急に容易になる。図-3 は、Ni-Zn フェライト焼結体を、高さの減少率 45% 位まで変形させた時の、変形前後における形を示したものである。図-3 の左上は、変形前の試料を上から見たところ、右上は変形後の同じ試料を上から見たところであり、左下は変形前の試料を真横から、右下は変形後の試料をやはり真横から見たものである。立方晶フェライト焼結体は、六方晶フェライト焼結体にくらべて変形しにくいとは、一般に考えられ勝ちであるが、それでも、高さの減少率が 50% くらいまでは、あまり大きい割れを発生することなく変形した。

これらの焼結体の加圧下での高温変形には、ホットプレスの場合も同様であるように、結晶粒子の成長や配向がともなう。したがって、これらの高温変形を、ただ外

Table 1. Conditions for forging of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite.

Forging temp. [$^\circ\text{C}$]	Max. press. [kg/cm^2]	Forging time [min]	Starting ht. [mm]	Ht. after forging [mm]	Overall reduction [%]	Max. negative true strain	Ave. strain rate [s/min]
1300	160	10	3.90	3.89	0.3	0.004	0.0004
1350	160	10	3.53	3.51	0.6	0.006	0.0006
1350	320	10	4.0	3.8	5.0	0.049	0.0049
1400	320	10	4.0	3.8	5.0	0.049	0.0049
1400	320	60	4.0	2.7	32.5	0.39	0.0065
1400	320	120	3.9	2.8	28.2	0.32	0.0027
1400	480	70	4.1	2.7	34.1	0.41	0.0056
1300	220	120	7.5	7.1	5.3	0.005	0.00004
1350	220	120	7.4	6.2	16.2	0.17	0.0014
1400	220	60	6.8	3.8	44.1	0.56	0.0093
1420	220	50	7.2	4.5	37.5	0.48	0.0096
1400	320	50	8.6	5.0	41.9	0.55	0.011
1450	320	40	8.5	5.0	41.2	0.53	0.013
1470	320	40	8.6	4.7	45.3	0.60	0.015

$$\text{Overall reduction} = \frac{\text{Initial ht.} - \text{Ht. after forging}}{\text{Initial ht.}}$$

$$\text{Max. negative true strain} = \ln \frac{\text{Ht. after forging}}{\text{Initial ht.}}$$

Fig. 3. Polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ before and after hot forging of overall reduction of 45%.

形の変化だけでとらえるのではなく、変形量とともに焼結体の顕微鏡的組織が、どのように変わるかを調べることは興味あることである。

図-4 は、高さの減少率が45%になるまで、変形させたときの、Ni-Zn フェライト焼結体の加圧方向に平行な面と、垂直な面の顕微鏡写真である。六方晶の Ba-フェライト焼結体では、この程度の大きさの変形量で、結晶粒子が伸長することが観察されたが⁴⁾、この立方晶の Ni-Zn フェライト焼結体では、そのようなことは観察されない。しかし、図-5 に示した写真のように、高温変形中に試料が破壊し、焼結体内にマクロな空間が生じたような場合には、緻密な焼結体内部とちがって、各々の結晶粒子について、自由に變形しうる空間が存在することになるので、その空間を利用しての結晶粒子の伸長が観察される。したがって、立方晶フェライト焼結体についても、結晶粒子の伸長は、必ずしも不可能ではない。

(a) perpendicular to forging direction

(b) parallel to forging direction

Fig. 4. Microstructure of hot forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fig. 5. Grain elongation of polycrystalline Ni-Zn ferrite along small cracks.

また、六方晶 Ba-フェライト焼結体の高温変形についての報告⁴⁾で、高温変形後において、加圧方向に垂直な焼結体表面からの X 線反射は、(00 l) 面からの反射強度が増加し、(hkl) 面からの反射強度が減少することを述べたが、立方晶の Ni-Zn フェライト焼結体では、そのようなことも起き難いようであった。図-6 はその事情を示す。図-6 の (a) はふつうの焼結体の表面からの X 線回折線図、(b) は高さの減少率 45% まで変形させたのちの加圧方向に垂直な面からの、(c) は同じ試料の平行な面からの X 線回折線図であるが、それらの間には、ほとんど差がなく、結晶粒子の配向が起らなかったことを示している。

図-7 は、やはり高さの減少率 45% まで変形させた時の、焼結体断面の顕微鏡写真である。(a) は焼結体の中心部、(c) は焼結体の外周辺部にちかいところ、(b) はその中間的位置における焼結体の顕微鏡組織である。焼結体の中心部における結晶粒子の大きさは、変形前の大きさに等しいものであるが、試料の外周辺部に向うにつれて、中間的な位置では結晶粒子の成長が、さらに外側では、結晶粒子の微細化が観察された。これは変形装置の関係で、焼結体試料の中央部では変形量が小さく、外周辺部になるほど、大きい変形をうけることに由来するも

(a) non-oriented, (b) after forging (perpendicular to forging direction), (c) after forging (parallel to forging direction)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of non-oriented and forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fig. 7. Microstructure of polycrystalline $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ of overall reduction of 45%.

のであろう。すなわち、焼結体の中央部と外周辺部との中間部分においては、適当な量の変形によって、粒界近傍に至がたまり、それを緩和するように結晶粒子成長が起る。外周辺部では、中間部分におけるより、さらに大きい量の変形をうけるので、粒子成長して大きくなった結晶粒子内での、転位の移動の量が増大し、粒界や転位の移動をさまたげる場所に転位がたまる結果となり、それらがさらにポリゴン化を起して、結晶粒子の微細化に導くということが起ったのであろう。この現象と同様のことは、アルミナ焼結体の hot working の研究において、A.H. Heuer ら⁶⁾によって観察されている。

つぎに、変形した焼結体試料の1番外側の表面の顕微鏡観察結果について述べる。それは、1番外側の表面では、すべり帯の観察が容易であるからである。すなわち、焼結体内部では、たとえ、転位が移動してすべりが起ったとしても、そのすべりが結晶粒界にさまたげられて、大きいすべりに発達しにくく、したがって、顕微鏡的には観察されにくい。焼結体の1番外側の表面では、結晶粒界のように、すべりをさまたげるものはないので、すべり帯が、外側の自由表面で大きいものに発達しやすく、そのため、顕微鏡観察の対象になりやすいからである。図-8には、Ni-Zn フェライト焼結体の自由表面に現われた典型的な結晶粒内のすべり帯を示す。結晶粒内にすべりが起る、換言すると、結晶粒子内で転位が動く、あるいは、転位の移動によって塑性変形が起るということは、立方晶フェライト焼結体の場合でも充分起りうることである。図-9は高さの減少率が5%程度の変形焼結体の外表面の顕微鏡写真である。先に、図-8で示したようなすべり帯というものは、5%程度の減少率のところでは、まだほとんど観察されない。ただ、同じ5%程度の減少率の場合でも、焼結体中に、もし大きい結晶粒子が存在すると、図-10のように、こまかいすべり帯が観察される。図-11は減少率が大きくなって、

Fig. 8. Typical slip bands in polycrystalline grains of Ni-Zn ferrite.

25% くらいになった場合の焼結体の外表面の顕微鏡写真である。すべり帯の観察される粒子の数が、増加してきていることが分る。このようなすべり帯を電子顕微鏡で見ると、こまかい沢山のすべりのあとが、図-12のように見られる。また、変形前に焼結体表面を鏡面にまで研磨するとき、表面上に、研磨砥粒による瑕あとがのこったとすると、変形後、図-13のように、その部分ではすべりが起らない(すべり帯の生じていない部分、すな

Fig. 9. Microstructure of outer surface of hot forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

わち、すべり帯の間にあるぶつぶつの観察される部分が、研磨の瑕あとである)。すなわち、この部分では、すべりの行なわれることが困難になって、加工硬化に相当する現象が起ったことを示す。この研磨の瑕あとであるすべりの起りにくい部分は、もっと高温になっても、やはりすべりが起りにくく、高温での変形では、図-14 のようになる。図-15 は、高さの減少率がさらに大きく、約 35% の場合の焼結体の外表面の顕微鏡写真である。この場合は、減少率が小さい場合とちがって、図-15 では、やや観察しにくい、図-15 の一部を電子顕微鏡にとって拡大した図-16 で見られるように、転位のポリゴン化による再配列によって、結晶粒子が微細化しつつある事情が分る。すなわち、図-7 で、焼結体の外周辺部に近いところで、結晶粒子が微細化したことは、この図-16 から示されることになる。また、このポリゴン化による結晶粒子の微細化は、R.B. Day ら⁷⁾の報告にあるように、転位の移動による塑性変形によって、粒界にたまった転位が、ポリゴン化によって亜結晶粒子を作るという、マグネシアについての観察と同じ現象が起ったことを教える。

overall reduction ratio; 5%

Fig. 10. Fine slip band observed in the large grains of outer surface of hot forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

overall reduction ratio; 25%

Fig. 11. Microstructure of outer surface of hot forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fig. 12. Electron micrograph of slip bands in a grain of Fig. 11.

Fig. 13. Slip bands on a surface with scratch (the part of scratch had not slip band).

Fig. 14. Slip bands on a surface with scratch (the deformation temperature was higher than Fig. 13).

以上の観察から、立方晶の Ni-Zn フェライト焼結体で、転位の移動による塑性変形が、充分起りうるということが、証拠づけられたと思う。しかし、ふつうの顕微鏡観察で転位による塑性変形を看過し勝ちなのは、たとえ、

overall reduction ratio; 35%

Fig. 15. Microstructure of outer surface of hot forged polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fig. 16. Enlarged photograph of Fig. 15.

転位による塑性変形があったとしても、それが焼結体内部では、結晶粒界のところで止められ勝ちで、焼結体の外表面のように大きなすべり量、あるいは、変形量にならないためであると考えられる。図-17は、焼結体内部の気孔に近い部分の高温変形後の顕微鏡写真であるが、この場合、気孔は焼結体の外表面のように、結晶粒子が自由に變形できる空間を与える。そこでは、明らかに焼結体の外表面と同じように、大きいすべりや劈開が可能で、それらが起ったことが図-17に示されている。そしてまた、これらは焼結体内部での割れの原因にもなる。

4. 結 言

本研究は、先の六方晶 Ba-フェライト焼結体の高温変形に関する研究⁹⁾につづいて、六方晶フェライトの場合に見られたような、結晶粒子の伸長や配向が、立方晶フェライトの高温変形の場合にも観察されるのかどうか（六方晶フェライトの容易さにくらべて、立方晶フェライトの困難さが予想されるので）、また、立方晶フェライトの高温変形の機構について、何らかの示唆がえられないだろうか、ということを目的にして行なわれた。結果をまとめると、

Fig. 17. Slip and crack in an area adjacent to a large pore.

1) 立方晶 Ni-Zn フェライト焼結体の圧力下での高温変形に関する実験を、温度 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $160\sim 480\text{ kg/cm}^2$ 、時間 $10\sim 120$ 分の範囲で行なったが、温度の影響がもっとも大きく、 1400°C 以上の温度で変形は容易であり、 $40\sim 50$ 分以内に高さの減少率にして、50% 程度にまで容易に変形した。

2) 予想されたように、立方晶 Ni-Zn フェライト焼結体は、六方晶 Ba-フェライト焼結体のように、容易に結晶粒子伸長したり、配向したりすることはなかった。しかし、たとえば焼結体内の割れの近傍のように、変形のための自由な空間が存在する場所では、立方晶フェライトの場合でも粒子伸長の起りうるものが観察された。

3) 立方晶 Ni-Zn フェライト焼結体の高温変形では、C. Herring の圧力によって促進される拡散のような拡散機構のみによって変形が進行するのではなく、転位の移動による塑性変形の影響も、温度や加圧の条件によって、かなり著しくなってくるが示された。したがって、これらの条件の制御は、微細構造の制御、あるいは、焼結体内部にたまる歪や割れの制御に関係し、その焼結体の機械的な性質だけでなく、フェライトの場合には、その磁気的性質とも大きい関係をもってくるので、これらの性質の改良のために非常に大事な手段となる。

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 76 [6] 209-16 (1971).
- 3) 西川友三, 西田俊彦, 岩本憲三, 庄門博志, 上井 勲, 窯協 81 [5] 203-10 (1973).
- 4) 西川友三, 西田俊彦, 井上 清, 井上英重, 上井 勲, 窯協 82 [5] 241-47 (1974).
- 5) R.W. Rice, J.G. Hunt, G.I. Friedman, J.L. Sliney, Identifying optimum parameters of hot extrusion, Final Report for National Aeronautics and Space Administration, Contract NAS 7-276, Aug. (1968).
- 6) A.H. Heuer, D.L. Sellers, W.H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [9] 468-94 (1969).
- 7) R.B. Day, R.J. Stokes, *ibid.* 49 [7] 345-54 (1966).
(9/17/1973 受付)