これらは、 $\delta < 0.5$ の場合には化学量論的な白榴石が生成するために転移温度はほぼ一定値を示すが、 $\delta > 0.5$ では、 SiO_2 が固溶した白榴石 $(\text{KAl})_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$ ($x > 0$) が生成するために転移温度は降下することを示すと結論した。

蛍光X線分析によって $\text{Al K}\alpha$ 線のピークシフト値を測定した結果、生成白榴石中の Al の酸素配位数は4であることがわかった。

謝 辞 本研究を遂行するにあたり激励いただきました、赤木三郎研究主任に感謝いたします。また、蛍光X線分析測定の便宜を与えられました大阪市立環境科学研究所 山本 武研究主任に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 星川 武, 赤木三郎, 窯協, **80** [1] 36-42 (1972).
- 2) 星川 武, 赤木三郎, 昭和 47 年窯業協会年會講演要旨集 (1972) p. 21.
- 3) 星川 武, 赤木三郎, 窯協, **82** [4] 185-92 (1974).
- 4) 星川 武, 赤木三郎, 佐々木一幸, 科学と工業, **48** [8] 311-15 (1974).
- 5) 赤木三郎, 星川 武他, 日特 44-38132, 日特願 47-1127 34.
- 6) 星川 武, 赤木三郎, 窯協, **83** [11] 528-34 (1975).
- 7) R. Grossmann, *Mitt. Inst. Mineral. Petrogr. Univ. Leipzig*, N.F. Nr. 55 (1917).
- 8) N.L. Bowen, J.F. Schairer, *Am. J. Sci. Ser. 5*, **18** 301-12 (1929).
- 9) J. Wyart, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **205** 1077-79 (1937).
- 10) L.H. Berkenharmer, *Bur. Mines. Rept. Inv. No.* 3763, p. 18 (1944).
- 11) H. Kirsch, *Geologie*, Bd. 8, No. 1, 42-49 (1956).
- 12) G.T. Faust, *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **43** 165-95 (1963).
- 13) D. Taylor, C.M.B. Henderson, *Am. Mineral*, **53** 1476-89 (1968).
- 14) 功刀雅長, 曾我直弘, 平尾一之, 窯業協会京都, 大阪, 中国四国支部共催講演要旨集 (1974) p. 11-14.
- 15) J.F.C. Klein, *Ges. Wiss. Göttingen, Nachr.* No. 11, p. 421-72 (1884). S.L. Penfield, O. Mügge, *Neues Jahrb. Min.*, **11** 224 (1884).
- 16) D.L. Hamilton, C.M.B. Henderson, *Mineral. Mag.* **36** 832-38 (1968).
- 17) J.F. Schairer, N.L. Bowen, *Am. J. Sci.* **253** [12] 681-746 (1955).
- 18) D.G. Burnett, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **12** [5] 117-24 (1971).
- 19) T. Kokubo, S. Ito, M. Tashiro, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **51** [5] 315-28 (1973).
- 20) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** [8] 430-35 (1973).
- 21) J.V. Smith, O.F. Tuttle, *Am. J. Sci.*, **255** [4] 282-305 (1957).
- 22) G.W. Brindley, H.A. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** [10] 506-07 (1961).
- 23) D.E. Day, G.E. Rindon, *ibid.* **45** [12] 579-81 (1962).
- 24) 諏訪佳子, 野田稲吉, 日化, **86** [10] 1046-50 (1965).
- 25) 合志陽一, 窯協, **77** [12] 391-98 (1969).
- 26) 寺井良平, 黒田捷武, 上野 力, 大工試季報, **20** [3] 172-76 (1969).
- 27) S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **49** [5] 349-67 (1971).
- 28) 井関孝善, 田賀井秀夫, 窯協, **79** [7] 237-40 (1971).
- 29) 田草川信雄, 斎藤 肇, 窯協, **80** [10] 380-87 (1972).
- 30) J. Wyart, *Bull. Soc. Franc. Minér* **63**, 5-17 (1940).
- 31) J. Wyart, *C.R. Acad. Sci. Paris* **212**, 356-58 (1941) (12/15/1975 受付)

論文・Paper

Ni-Zn フェライト焼結体の曲げ変形中における 結晶粒界の挙動

西川 友三・西田 俊彦・平井 伸樹・岡本 泰則

(京都工芸繊維大学 工業化学教室)

High Temperature Behavior of Grain Boundary of Polycrystalline Ni-Zn Ferrite under Bending Stress

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA, Nobuki HIRAI and
Yasunori OKAMOTO

(Department of Industrial Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

Polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was deformed under the bending stress of $11\text{kg/cm}^2\cdot\text{min}$ from room temperature to 1400°C . Below 600°C , the fracture of polycrystals was completely

brittle and the fractured surface was mostly transgranular. In the temperature range between 800°C and 1300°C, the relative contribution of intergranular failure increased with increasing temperature. The temperature at which the intergranular failure coincided with that at which internal friction of grain boundary increased. The brittle-ductile transition temperature under bending stress was about 1200°C, the same as the transition temperature under compressing stress. Above 1350°C, the fracture stress decreased rapidly with increasing temperature, and the fracture stress under bending stress was the same as that under compressing stress, and the fracture was entirely intergranular.

Grain boundary slip was not large enough to be detected by the off-set of the marker line. Grain boundary was too brittle to slip at low temperatures, and was so plastic above 1350°C that it easily migrated and corrugated preventing the boundary slip. Only in the intermediate temperature range around 1300°C, slight grain boundary slip was observed by the off-set of the marker line.

[Received December 26, 1975]

1. 緒 言

ホットプレス中などにうけるであろう焼結体の塑性変形を調べるために、Ni-Zn フェライトについて、先に、圧縮変形時の結晶粒子や結晶粒界の変形について調べ報告した¹⁾。その場合、圧縮変形を採用したのは、ホットプレスなどの製造過程で焼結体を受けるであろう変形を想定したからである。しかし、圧縮変形では、実験技術上、大きな荷重や変形を試料に加えることがむづかしく、また、変形の起こっていく空間が制限されるために、粒界近傍に多くの変形がたまり、その結果として粒界の migration (粒界面に垂直方向への粒界の移動) や corrugation (粒界面に凹凸の生ずる現象) が起こり、粒界すべりのさまたげとなった。そこで、こういう欠点のさけられる可能性をもった曲げ変形によって焼結体の変形を行い、引張り応力側表面について変形の状態を観察し、焼結体の破壊、粒界すべりの問題について考えた。

2. 実験方法

酸化物原料 NiO, ZnO, Fe₂O₃ などを、それぞれ 25, 25, 50mol% の割合で配合、1000°C, 2 時間煅焼したのち、1250°C, 200 kg/cm² の条件でホットプレスした。期待される焼結体の組成は Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ である。この焼結体からダイヤモンドカッターで 2×7×60 mm の直方体を切り出し、曲げクリープに供した。なお、焼結体は変形中に粒子成長を起こし易いので、あらかじめクリープ温度よりも高い 1440°C の温度で 3 時間熱処理を行い、ほぼ粒子成長を完了せしめておいた。また、ダイヤモンドカッターで試料を切り出す際に焼結体表面に入る疵を去除するため、焼結体の各面はクロムパフで鏡面まで磨き上げた。すべりの観察は、曲げクリープ試料中の引張り応力のかかる表面で行った。そこでは変形の観察が最も容易だからである。なお、この表面にはアルミナ単結晶などを使って、あらかじめマーカー線を刻み込んでおいた。変形前の焼結体密度は理論密度の 99% 程度で、平均粒子径は約 60 μ であった。

焼結体を曲げ変形させるための装置は、図 1 に示したような天秤式のものであった。四点曲げ用のアルミナ製

1. differential transformer	6. Al ₂ O ₃ knife edge
2. balance weight	7. vessel
3. thermocouple	8. manometer
4. specimen	9. head tank
5. SiC heat element	

Fig. 1. Apparatus for bending test.

ナイフエッジ (高純度のアルミナ粉からホットプレスによって作った) には、アルミナ管の押棒を通して一定速度の荷重が加えられた。変形の測定は、フェライト焼結体を装置中にセットした後、電気炉を所定の温度まで昇温し、その温度で荷重系の熱膨脹などが安定してから、天秤の一端に取付けた容器中に一定流量速度の水を送り込み、その際の焼結体の歪の時間的変化を差動トランスで追跡した。

なお、荷重速度は、数回の予備実験ののち、この場合について最もクリープ変形の行いやすい 11 kg/cm²・min で行った。

3. 実験結果と考察

室温から 1400°C までの各温度でえられたフェライト焼結体の四点曲げ変形による応力-歪曲線を図 2 に示した。この場合、荷重速度は 11 kg/cm²・min であった。図はフェライト焼結体は 1200°C 以上の温度で塑性変形が可能であることを示す。この結果は、先に著者らが報告した同じフェライト焼結体の圧縮変形の場合¹⁾の brittle-ductile 遷移温度がやはり 1200°C 付近であったことと良く一致している。また、図 2 の応力-歪曲線を整理してえられる破壊応力の温度依存性を図 3 に示した。この図は室温から 600°C までの範囲では破壊応力はあまり変化せず、それ以上の温度になると急速に減少していくことを示している。室温から約 600°C までの温度範囲で破壊

Fig. 2. Diagram of stress-strain results of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by bending test (loading rate: $11\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$).

Fig. 3. Fracture strength of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by bending test (loading rate: $11\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$).

した焼結体の破断面の観察は、大部分が粒内脆性破壊で、粒界脆性破壊は一部でしか起こっていないことを示した。約 800°C から 1300°C の範囲では、温度の上昇とともに粒界破壊の割合が増加していくことが観察された。 600°C 以下での破面と、 800°C 以上 1300°C までの破面においてみられた粒界破壊の違いは、前者では粒界破壊の起こった結晶粒子があちこちに孤立して存在していたのに対し、後者では数個の隣り合った結晶粒子が集団をなして粒界破壊を行っていたことであった。これは、前者の温度では、なお結晶粒界の強さが大きく、何らかの理由によって粒界に応力が局在した場合でも、その局在応力がかなりの大きさになるまで粒界の破壊を導くことができず、いったん破壊が発生すると、破壊までにたくわえられた大きいエネルギーが、その粒界部分の破壊のみにとどまらず、隣接する結晶粒子内へも伝播していったことを意味する。また、後者の温度では、結晶粒界の強さはすでに低下し始め、そのため粒界の一部に応力が局在したとしても、それは隣接粒子に粒内破壊を起こさしめるほど大きいエネルギーを、破壊までに貯えることができず、破壊は、その部分の粒界の破壊と、温度と共にゆるんでき

た周辺の数個の結晶粒界の破壊のみ、導いたということの意味するであろう。ここで、粒界がゆるんできた

Fig. 4. Fracture surface of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ after deformation of 0.78% at 800°C on the tensile side of bending test (a), and view of surface perpendicular to fracture surface (b).

Fig. 5. Fracture surface of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ after deformation of 1.73% at 1200°C on the tensile side of bending test (a), and view of surface perpendicular to fracture surface (b).

いう表現は定量的な表現ではないが、西川ら²³⁻²⁴⁾のフェライト焼結体の結晶粒界の内部摩擦が 800°C 近傍で大きくなるという報告と考え合わせると、粒界の擬弾性的な挙動の出現が、破壊応力の変化ないしは、破面での破壊様式の変化へと導いたものであらうとも考えられる。図 4、図 5 には、800°~1300°C の範囲で見られる破面の代表的な例を示した。図 4 は 800°C で 0.78% 変形した後破壊した試料の破面 (図 4 (a)) と、それを真横から見た (図 4 (b)) 写真である。粒内破壊を示す劈開段や貝殻状の破面と同時に、粒界破壊を示す滑らかな表面をもった結晶粒子が観察される。しかし、図 4 (b) の写真が示すように破面は比較的平らであり、破面に垂直な方向への粒界の割れはまだあまり観察されない。図 5 は、1200°C で 1.73% 変形した後破壊した試料の破面 (図 5 (a)) と、破面に垂直な

面 (図 5 (b)) の顕微鏡写真である。図 5 (a) では、図 4 (a) と同様、粒内破壊と粒界破壊の両方が観察されるが、図 4 (a) に較べると破壊になめらかさが感じられる。図 5 (b) では、図 4 (b) よりも破面に凹凸の生じていること、破面に垂直な方向への粒界の割れが観察され始めていることなどの違いを示す。温度が 1350°~1400°C となってくるにつれて、図 2 が示すようにその変形は非常に塑性的となる。図 6 は図 3 のデータの上に、先に西川らが Ni-Zn フェライト焼結体の圧縮変形の研究からえた¹⁾ 破壊応力-温度の関係を重ねて示したものであ

る。1300°C 以下の温度では圧縮の場合の破壊応力と曲げの場合の破壊応力との間かなりの差が存在するが 1350°C 以上の温度になってくると両者の間には差がほとんどなくなってしまう。このような温度範囲では破壊は図 7 のようになる。図 7 (a) はその場合の破面であ

Fig. 7. Fracture surface of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ after deformation of 5.94% at 1370°C on the tensile side of bending test (a), and view of surface perpendicular to fracture surface (b).

り、図 7 (b) は破面に垂直な面の写真である。破壊は完全に粒界で、しかも図 7 (b) が示すように、破壊に際して破面に垂直な方向での粒子の剝離、粒界の破壊が非常に顕著になっている。

以上のように、Ni-Zn フェライト焼結体の破壊の様式は、普通の焼結体で観察されてきたのとかかなり似た破壊の様式を示した。これらの曲げ変形の経過の中で、粒界すべりがどの程度に関係しているかを次に考えたい。

600°C 以下の脆性破壊領域では粒界すべりの存在を考えることはできなかった。800°C 付近の温度で粒界の擬弾性的な挙動が観察され、したがってそれ以上の温度で粒界すべりが期待されるので、800°C 以上 1400°C までの温度範囲で、50°C おきに 5 本ずつの試料を曲げ、それらの試料について、変形前にあらかじめしるししておいたマーカー線の、変形後における off-set (マーカー線の折れ曲り) から粒界すべりの量を見出すべく観察を行った。しかし、低い温度範囲では勿論、高い温度範囲でも、off-set による粒界すべりは必ずしも容易に観察されなかった。ただ、1300°C で変形し、しかも試料の全変形量が 5% 以内の試料の中に、粒界での割れを伴うことなしに off-set による粒界すべりが観察された。その例を図 8、図 9 に示す。図 8 は 1300°C で 2.7% 変形させた試料中に観察されたものであり、図 9 は同じく 1300°C で 4.6% 変形させた試料中に見出された粒界すべりによるマーカー線の off-set である。このような粒界すべりによるマーカー線の off-set は、西川らの圧縮変形の場合には観察されていない¹⁾。このように曲げ変形で、し

Fig. 6. Fracture stress-temperature diagram obtained by compressing and bending test (●: compressing test, ○: bending test).

Fig. 8. Grain boundary slip of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deformed 2.7% at 1300°C.

Fig. 9. Grain boundary slip of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deformed 4.6% at 1300°C.

かも非常に狭い測定条件で粒界すべりは観察されたが、それでもなお、観察された粒界の off-set から、全変形量にたいする粒界すべりによる変形量の寄与の割合を算出するには充分な off-set は観察されなかった。西川らは Ni-Zn フェライト焼結体の圧縮変形の研究において、圧縮変形中に粒界の migration や corrugation の起こることを観察した¹⁾。migration は粒界の粒界面に垂直な方向への拡散型の移動であり、その移動の途中で、気孔や不純物によって粒界の一部の移動がさまたげられ、粒界の平面性が失われる。corrugation は結晶粒子内部の転位によるすべり面が粒界と衝突することによって生じた粒界の凹凸で⁶⁾、したがってこれらの粒界の migration や corrugation は粒界の平面さを失わせ、それによって粒界面内でのすべり（粒界すべり）のさまたげの原因となる。曲げ変形の場合、migration や corrugation の量は、ふつうに顕微鏡の視野の下で観察する限り、圧縮変形の場合にくらべて少なかった。しかし、migration

にしても、corrugation にしても、熱的に活性化されたイオンの移動が関係しているので、曲げと圧縮で、変形の形式が違っていても、同じ温度では、migration も corrugation も起こるはずで、ただ、変形の形式によって、migration や corrugation の生じ方の量に差があり、off-set による粒界すべりは圧縮では観察されなかったが、曲げでは何とか観察できる条件が見出せたということである。また、曲げの場合でも、1350°C から 1400°C と温度が高くなって、migration や corrugation が起こりやすくなってくると、マーカー線の off-set によって粒界すべりが観察されにくくなっていくのは圧縮変形の場合と同じで、1350°C 以上で曲げた試料中にマーカー線の off-set が観察されなかったのは、migration や corrugation の影響によると考えられる。また変形量の増加は曲げを加えている焼結体を破壊へみちびくので、焼結体内に破壊の始まらない変形量（5% 以下）でないと粒界のすべりは観察されなかった。図 10 は、1430°C で 4.7% 変形させた試料中に見られたもので、中央の粒子中に波状すべりが観察されている。この波状すべ

Fig. 10. Wavy slip lines and deformed grain boundary in a grain of polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deformed 4.7% at 1430°C.

りが衝突した粒界では、衝突によって粒界が変形して平面性を失い、その結果この粒界面内でのすべり（図で左右へのすべり）は困難となるであろう。このような事情は、程度は小さいが圧縮変形の場合¹⁾と同じであった。

以上の観察は、温度が上昇すると、一見粒界すべりは容易になると考えられるが、むしろそうではなく、温度が必要以上に高くなりすぎると、粒界自身の変形が起こり、それが粒界すべりのさまたげとなることを教える。したがって、転位の移動が活発になるより低い温度で粒界すべりの観察が可能であった。しかも、この温度範囲では、結晶粒子の変形は拡散によって律速されるので⁶⁾、変形速度も割合に遅く、結晶粒子の変形の容易さと粒界の変形の容易さがマッチしにくく、粒界の割れは発生し易かった。したがって、荷重速度一定の変形よりも、荷

重の量を少なくし、荷重一定の変形の方が、結晶粒界すべりの観察がより容易であるかも知れない。温度が上ると粒界はたしかに弱くなるが、焼結体ではそれが直接粒界すべりに結びつくものではなかった。図7(a)での粒界に見られる縞模様は何によって生じたものかは確かではないが、高い温度で粒界破壊した粒界面に常にこのような模様が観察された。あるいは、粒界すべりをさまたげているような粒界面の形の変化であるのかも知れない。

なお、本研究では圧縮変形と曲げ変形の brittle-ductile の遷移温度は約 1200°C とよく一致した。しかし多結晶 MgO については、Day ら⁶⁾は引張り試験で遷移温度は 1700°C であったと報告し、いっぽう Langdon ら⁷⁾は圧縮試験で 800°C であったと報告している。Langdon らはこの違いを試験方法の違いに帰しているが、彼らの場合では試料の粒径や気孔率、変形速度が異なったことが遷移温度に差を生ぜしめたのであろう。この研究でえられたフェライト焼結体の結果からすると、試料や変形速度が同じであれば圧縮でも、引張りでも brittle-ductile 遷移温度は同じであることを示している。

4. 結 言

Ni-Zn フェライト焼結体を室温から 1400°C で曲げ応力の下で変形した。室温から 600°C までは brittle であり、破面は大部分が粒子内での割れを示した。800°C ~ 1300°C の間では粒界破壊の割合が増加した。この粒界破壊が増加する温度は、粒界の内部摩擦が最大となる温度とよく一致した。しかし、応力-歪曲線で示された

brittle-ductile 遷移温度は約 1200°C であった。この温度は圧縮応力下での変形の brittle-ductile 遷移温度と同じであった。1350°C 以上になると破壊応力は急激に減少し、曲げによる引張り応力下でも、圧縮応力下でも破壊強度は同じであった。この温度では、破壊はすべて粒界破壊によって起こっていた。応力-歪曲線でもかなりの塑性を示す温度範囲でも、なお、マーカー線の off-set による方法で、粒界すべりは観察されにくかった。低い温度では粒界は brittle に破壊し、高い温度 (1350°C) では、migration や corrugation などによって粒界の形はより平面的でなくなり、粒界すべりのさまたげとなるので、それらの中間的な温度 (1300°C) で、わずかにマーカー線の off-set による粒界すべりが観察されたのみであった。以上のような理由で粒界すべりの量を具体的に求めていくことは、圧縮の場合でも、曲げ (引張り) の場合でもなかなか困難であった。

文 献

- 1) 西川友三, 西田俊彦, 平井伸樹, 岡本泰則, 窯協, **84** [6] 287-93 (1976).
- 2) 西川友三, 池田昭雄, 窯協, **78** [8] 256-62 (1970).
- 3) 西川友三, 阿部洋史, 梅屋 薫, 窯協, **79** [8] 297-8 (1971).
- 4) 西川友三, 大内恵美, 平井伸樹, 奥野隆士, 上井 勲, 窯協, **82** [6] 304-8 (1974).
- 5) 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).
- 6) R.B. Day, R.J. Stokes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [7] 345-54 (1966).
- 7) T.G. Langdon, J.A. Pask, *ibid.*, **54** [5] 240-46 (1971). (12/26/1975 受付)

論文・Paper

一次元および三次元冷却法によるセラミックスの 凍害現象の比較

中 村 雅 彦・奥 田 進

(京都工芸繊維大学 無機材料工学科)

Comparison of Frost Damages of Ceramics under One Dimensional- and Three Dimensional-Cooling

By

Masahiko NAKAMURA and Susumu OKUDA

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Polytechnic
Sciences, Kyoto Institute of Technology)

The resistivity against frost action in ceramics has usually been examined by freezing and thawing under three dimensional-cooling. But, it seems to be reasonable to examine under