論文・Paper

Ni-Zn フェライト焼結体の結晶粒界 すべりの粒径依存性

西川友三・岡本泰則・内田陽造・榎本茂樹

(京都工芸繊維大学 工学部 工業化学科)

密度 99%, 平均粒径 $15\sim 50\ \mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 焼結体に対して, 一定温度 ($1200^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$), 一定応力 ($160\sim 500\ \text{kg}/\text{cm}^2$) で圧縮変形を行い, 全ひずみ (ϵ_t) に対する粒界すべりによるひずみ (ϵ_{gbs}) の割合 ($r=\epsilon_{\text{gbs}}/\epsilon_t$) をマーカー線法によって求めた。

1250°C , $170\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の変形条件下で, 粒径 $21\ \mu\text{m}$ の試料の ϵ_t , ϵ_{gbs} は時間とともに増加したが, r の値は時間, すなわち ϵ_t に対してほぼ一定であった。

同一粒径の試料で, 粒界の三重点に少しの気孔を持つ試料は, よりち密なものに比べてやや大きな r の値を示した。また, 同一粒径・温度の場合, 予想に反してより小さな応力, すなわちより遅い変形速度で変形させた方が r の値が小さくなる傾向が見られた。

用いたすべての実験条件下で, $15\sim 30\ \mu\text{m}$ の粒径範囲においては, r の値は粒径の増加とともに減少する傾向を示した。粒径が大きくなり $50\ \mu\text{m}$ 程度になると, 変形に高温度, 高応力を要することから平行して生じるさまざまな現象 (転位の動き, 粒界の migration や corrugation など) のために, 粒界すべりによるひずみ (ϵ_{gbs}) を測定することが困難であった。

(1978 年 9 月 30 日受付)

Grain Size Dependence of Grain Boundary Sliding in Polycrystalline Ni-Zn Ferrite

Tomozo NISHIKAWA, Yasunori OKAMOTO, Yozo UCHIDA and Shigeki ENOMOTO

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Kyoto-shi 606)

Polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with average grain size of 15 to $50\ \mu\text{m}$ and density of 99% were deformed under a constant compressive load (160 to $500\ \text{kg}/\text{cm}^2$) and at a constant temperature (1200° to 1400°C). The value of r , which is the ratio of the strain contributed by grain boundary sliding (ϵ_{gbs}) to the total strain (ϵ_t) of the polycrystalline Ni-Zn ferrite, was determined by the marker line method.

Under the deformation condition of 1250°C and $170\ \text{kg}/\text{cm}^2$, the value of ϵ_t and ϵ_{gbs} of polycrystalline Ni-Zn ferrite with the grain size of $21\ \mu\text{m}$ increased with time, but the ratio $\epsilon_{\text{gbs}}/\epsilon_t=r$ did not change with time. This result shows that the value of r is constant with time, namely with ϵ_t , under a constant load and temperature. The value of r decreased with increasing grain size for all experimental conditions used. The specimens having small pores at the triple points of the grain contact showed a little higher value of r than the denser specimens, probably because of easiness of grain boundary sliding by the existence of the pores. At the same grain size and the same temperature, smaller compressive load resulted in smaller value of r than larger compressive load, although smaller compressive load, namely slower deformation, has been expected to result in larger value of r . This result may have come from the fact that the grain boundary corrugated and the flatness of the boundary surface was lost during the slower deformation. In the specimens with the grain size larger than $50\ \mu\text{m}$, much higher temperature and much larger load were necessary to deformation. The larger load increased the possibility of the crack at the grain boundary, and higher temperature increased the dislocation movement in the interior of the grain, the migration and the corrugation of the grain boundary. Because of

these effects, the measurement of the value of r of the material with grain size larger than $50\text{ }\mu\text{m}$ was very difficult.

[Received September 30, 1978]

Key-words : Polycrystalline Ni-Zn ferrite, Grain size, Grain boundary sliding, Marker line method, Compressive load, Grain boundary corrugation

1. 緒 言

酸化物多結晶体の高温変形が滑らかに進行するような実験条件下では、その変形を律速するのはほとんどの場合イオンの拡散であることが、近年の多くの研究の結果明らかにされてきた¹⁾。しかしながら、このような条件下でも多結晶体が拡散のみによって変形するのではなく、転位の運動や結晶粒界すべりなどが同時に生じており、それらが互いに補助しあって全体として滑らかな変形が可能となるのであって、これらのうち最も物質移動の速度が遅いであろう拡散によって変形が見掛け上律速されると考えられる。事実、Ni-Zn フェライト焼結体について、拡散律速で変形した後の試料に明りょうなすべり帯が見られたり²⁾、同様な試料の研磨の際につけられたきずが粒界で折れ曲がったり食い違ったりしているという粒界すべりのこん跡が見いだされたりしている³⁾。特に Ni-Zn フェライト焼結体の粒界すべりについては、著者らによって、試料変形後の顕微鏡組織観察による研究^{3), 4)}を経て、粒界すべりの全変形量に対する寄与の割合を定量化する試みがなされた⁵⁾。そこでは、Ni-Zn フェライト焼結体の粒界すべりの全ひずみに対する寄与率(r)がマーカー線法によって測定され、その値が 1200°C での約 20% から 1400°C での 2~3% と温度の上昇に伴って減少していくことが明らかにされた。本研究はその結果をふまえて、主に粒径の変化が r にどのようにに影響するかを同じ方法によって調べることをその目的とした。

2. 実験方法

用いた試料、実験方法は先に著者らが報告した⁵⁾のとはほぼ同じである。原料粉末 NiO, ZnO, Fe_2O_3 をそれぞれ 25, 25, 50 mol% で配合、 1000°C で 2 時間仮焼後、ボールミル粉碎、仮成形を経て 1250°C 、 200 kg/cm^2 で 30 分ホットプレスして焼結体を得た。したがって、得られた焼結体の化学組成は $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ である。本研究では特に試料の粒径と粒界すべりの寄与率との関係を調べるのが主な目的であるので、上記のボールミル粉碎時間 (4~8 時間) や、ホットプレス後に行う熱処理の温度 (1300°C ~ 1450°C)、時間 (0.5~9 時間) を適当に選んで、さまざまな粒径の試料を得る必要があった。こうして得られた焼結体の密度は理論値の 99% 程度であった。この焼結体より一辺 8~9 mm の立方体を切り出し、側面の 2~3 面を鏡面にまで研磨し、その面上に

研磨用アラシダ粉末を用いて各辺に平行に格子状のマーカー線を刻み込んだ⁵⁾。

変形様式は一定荷重の圧縮変形である。試料は鏡面が加圧軸に平行となるように置かれ、 1200°C ~ 1400°C の一定温度で変形させた後、その鏡面の顕微鏡観察から加圧軸に平行に刻まれたマーカー線の粒界での off-set の量, u , を読み取った。マーカー線の全長を l とすると、粒界すべりによるひずみ ϵ_{gbs} は $\sum u/l$ で表され、この ϵ_{gbs} と試料全体のひずみ $\epsilon_t (= (h_0 - h)/h_0 : h_0$ は変形前の試料の高さ, h は変形後の試料の高さ) との比, すなわち $r(\%) = 100(\epsilon_{\text{gbs}}/\epsilon_t)$ によって粒界すべりの全ひずみに対する寄与率が与えられる。実験装置とともにこれらの詳細は先に報告した⁵⁾のでここでは省略する。

3. 結果及び考察

著者らの先の報告⁵⁾において粒界すべりの全ひずみに対する寄与率 r の温度依存性を調べた際、各温度での寄与率 r を求めたときのそれぞれの全ひずみ ϵ_t は実験の難しさの都合上一定ではなく、 $0.74(1200^{\circ}\text{C})$ から $4.00(1400^{\circ}\text{C})$ までの広がりを持っていた。この事実に関連して、Ni-Zn フェライトの r の値が ϵ_t に依存するか

Fig. 1. Time dependence of ϵ_t and ϵ_{gbs} for polycrystalline Ni-Zn ferrite deformed at 170 kg/cm^2 and 1250°C .

を調べた結果を図1及び図2に示す。図1は粒径 $21\text{ }\mu\text{m}$ の試料を 1250°C , 170 kg/cm^2 の一定温度、一定応力で時間を変化させて変形させた際の ϵ_t 及び ϵ_{gbs} の値の変化を示したものである。 ϵ_t は時間の増加とともに増大するが、その変化は直線的でなく時間の増加とともに ϵ_t の増加の割合は減少している。また ϵ_{gbs} についても ϵ_t とほぼ同様の傾向を示している。図2は図1の ϵ_t 及び ϵ_{gbs} の値から各時間での r を求め、それを時間に対してプロットしたものである。30分での r の値がやや大きくでているが、変形量の小さい場合、 ϵ_{gbs} の測定誤差がやや大きくなるであろうことを考慮すると、この程度の全変形量の範囲内では、 r の値は変形時間すなわち ϵ_t にはほとんど依存しないと考えられる。ゆえに、 r の粒径依存性を調べる場合にも、 ϵ_t は種々の粒径において実験の都合上必ずしも一定にはできなかったが（ただし、 ϵ_t の値は5%を超えることはなかった⁹⁾）、上述の結果より、温度依存性の場合と同様に粒径のみの効果として論じることができると考えられる。

図3は種々の粒径の試料を 1300°C , 330 kg/cm^2 の一

Fig. 2. Time dependence of r for polycrystalline Ni-Zn ferrite deformed at 170 kg/cm^2 and 1250°C .

Fig. 3. Grain size dependence of r for polycrystalline Ni-Zn ferrite deformed at 330 kg/cm^2 and 1300°C .

定条件で変形させた場合の r を粒径に対してプロットしたものである。密度の異なる2種の試料(○は密度99.8%, ●は密度98.4%)についての結果が示されているが、ともに粒径の増加につれて r の値が減少する傾向をみせている。なお、図中密度の低い方の試料の r の値が密度の高い方の試料に比べてやや高くでている。このことが一般的傾向であるかどうかは、データが少なく、決定することはできないが、試料組成の顕微鏡観察の結果、低密度の試料では気孔が粒界の三重点にやや多く集まっているのを見いだされているので、その影響によるのかもしれない。 r の粒径依存性については、MgO について T.G. Langdon⁶⁾ の、 Al_2O_3 について W.R. Cannon ら⁷⁾ の報告がある。前者は粒径 $33\text{ }\mu\text{m}$ の MgO 焼結体で $r=20\%$ であったのに対し、 $55\text{ }\mu\text{m}$ になると同一温度、同一応力下で $r=11\%$ と減少することを報告している。後者によると、 $20\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒径の Al_2O_3 焼結体で平均 $r=58\%$ であったのが $65\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒径になると $r=44\%$ となっている。測定方法上に差異はあるが（前者は interferometry 法⁹⁾、後者は surface-step 法⁷⁾）、どちらの場合も、マーカー線法による本研究と同様の傾向を示している。

図4は99.7%の密度の試料に対して、図3とは異なった温度・圧力下での r の粒径依存性を表しており、 1300°C , 1330°C , 1360°C の各温度、 160 kg/cm^2 , 270 kg/cm^2 の各応力で加圧変形させた場合の結果が示されている。 1330°C の同一温度で比較すると、やはり粒径の増加とともに r が減少する傾向がみられる。なお、粒径 $19\text{ }\mu\text{m}$ での r の値は、測定温度が 1300° , 1330° , 1360°C と上昇するにつれて減少しており、文献5)での結果はここでも再現されていることが分る。 1330°C においては、 270 kg/cm^2 , 160 kg/cm^2 の二つの応力条件下での結果が示されているが、この場合変形速度のみの影響を明確にするため、 ϵ_t を2~3%にそろえて測定を行った。より低い応力（したがってより遅い変形速度）の

Fig. 4. Grain size dependence of r for polycrystalline Ni-Zn ferrite.

場合の方が r は少し小さくなっている。直観的には、変形速度の小さな場合の方が粒界すべりの寄与が大きくなるように考えられ、事実、Langdon の MgO についての 1200°C での結果⁹⁾は応力の小さい方が r が大きくなっている。しかし、この研究での 1330°C という実験温度は Ni-Zn フェライトの融点に比してかなり高い温度であり、変形に際して粒界が平面性を失う corrugation の現象が、Ni-Zn フェライトの場合この程度の温度から徐々に観察され始めるので、小さい応力、すなわちゆっくりした変形の場合の方が、変形によって粒界の平面性が失われる可能性が大きく、そのために r が小さく測定されたと考えればこれらの結果に矛盾はない。粒界の corrugation の一例を 図 5 に示す。これは試料を、1350°C、284 kg/cm² で、全ひずみにして 2.1% まで変形させたときの粒界の corrugation を示したもので、このような corrugation がゆっくりした変形の間に進行し粒界の平面性を失わせるので、結果として遅い変形の場合には速い変形の場合より r がより小さく検出される可能性が高いのであろう。

更に粒径を大きくして 50 μm 以上の試料について粒界すべりの量を調べようとした場合、30 μm 以下の試料と同程度の塑性変形（すなわち ϵ_{gbs} の測定が可能な程度の塑性変形）を生ぜしめるためには、温度あるいは応力を増す必要がある。ところが、応力のみ増加は粒界クラックをひき起こす。温度の上昇については、Ni-Zn フェライトでは 1400°C 付近になると、粒内での転位の運動が活発化することが既に報告されている³⁾。もち論イオンの拡散も活発となり、加えて粒界の migration, corrugation など生じやすくなるため、マーカー線の粒界での off-set の測定は困難となってくる。図 6 は粒径 50 μm の試料を 1390°C、470 kg/cm² で全ひずみ 2.8% まで変形させた試料表面の状態を示したもの

Fig. 5. Grain boundary corrugation of polycrystalline Ni-Zn ferrite deformed 2.1% at 1350°C, 284 kg/cm² and 30 min.

Fig. 6. Deformation of marker line in a grain of polycrystalline Ni-Zn ferrite deformed 2.8% at 1390°C, 470 kg/cm² and 30 min. A: Original marker line.

である（加圧方向は図の上下方向）。図の上部に水平に（加圧方向と垂直に）引かれたマーカー線（Aで示す）が粒内のすべり変形の結果であるすべり帯によって直線性を失い波状に変形しているのがみられる。更に上述の程度の温度になると粒界近傍での物質移動がさかんになるため、マーカー線が粒界の近くで不鮮明となったり、変形してしまったりする。図 3、図 4 から想像されるように、粒径の増加とともに r が減少すると考えられるのであるが、上に記したようなさまざまな現象が現れるため 50 μm 以上の大きな粒径の試料では ϵ_{gbs} を測定するまでに至らなかった。しかし、off-set が見いだされにくく、また粒界すべり以外の種々の要因による変形の跡が観察されたことは、この程度の大きな粒径の試料のやや高温での変形では、粒界すべりの全ひずみに対する寄与の割合が減少していることを示唆しているとみなすことができる。

4. 総 括

理論密度の 99% 程度の密度を持った $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 焼結体の粒径 15~50 μm の試料に対して、1200°~1400°C、160~500 kg/cm² の一定温度、一定荷重下で圧縮変形を行い、マーカー線法によって全ひずみに対する粒界すべりによるひずみの寄与の割合 r を求めた。すべての測定を通じて r は最大約 20% 程度であり、著者らが既に報告した結果⁵⁾とよく一致していた。同一の温度・応力下で r の時間的変化を調べた結果は、 r が時間に、すなわち、全ひずみにほとんど依存しないことを示した。

同一粒径の試料では、ち密な試料に比べて、粒界の三重点に少量の気孔を持つ試料の方がやや大きな r の値を示すようであった。また同一の粒径・温度の場合には、予想とは異なり、より小さな応力、すなわちより遅い変形

速度で変形させた方が r の値が小さくなる傾向がみられた。

種々の粒径の試料に対しての一定温度・応力下での測定によると、15~30 μm の間では粒径が増すにしたがって r の値が徐々に減少する傾向がみられた。非金属多結晶材料の比較すべき報告例は少ないが、 $\text{MgO}^{6)}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3^{7)}$ の場合について本研究と同様の傾向が報告されている。50 μm 程度のやや大きな粒径になると、かなり高温下での実験であるため、平行して生じるさまざまな現象が活発化し、マーカ線が乱され、 ϵ_{gbs} を測定して r の値を得ることは困難であった。しかしながら、これらの現象そのものが、比較的大きな粒径の試料における粒界すべりの全ひずみに対する寄与の割合を低くしている要因であると考えられ、このような試料では粒界すべりは全体の変形にあまり寄与していないとみなすことができる。

文 献

- 1) 例えば、最もよく研究されている多結晶 Al_2O_3 について、過去の測定結果を“拡散クリープ”として整理した文献に次のものがある。
R.M. Cannon and R.L. Coble, “Review of Diffusional Creep of Al_2O_3 ”, in *Deformation of Ceramic Materials*, ed. R.C. Bradt. and R.E. Tressler, Plenum Press, New York (1975) p. 61-100.
- 2) 西川友三, 西田俊彦, 岩本憲三, 庄門博志, 上井 勲, 窯協, **81**, 203-10 (1973).
- 3) 西川友三, 西田俊彦, 平井伸樹, 岡本泰則, 窯協, **84**, 287-93 (1976).
- 4) 西川友三, 西田俊彦, 平井伸樹, 岡本泰則, 窯協, **84**, 320-25 (1976).
- 5) 西川友三, 平井伸樹, 内田陽造, 窯協, **85**, 14-17 (1977).
- 6) T.G. Langdon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 92-93 (1975).
- 7) W.R. Cannon and O.D. Sherby, *ibid.*, **60**, 44-47 (1977).