Mn-Zn フェライト単結晶の破壊靱性

西川 友三・岡本 泰則・稲垣 茂樹

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科)

Mn-Zn フェライト単結晶の主な低指数面 (100), (110) 及び (111) に沿っての破壊靱性を CSF 法, IF 法によって測定した. CSF 法では, ビッカース型ダイヤモンド圧子による破壊開始傷の導入が圧痕近傍のミクロな塑性変形を生じさせることがスリップ・トレースより認められ, この変形部分の研磨による除去が残留応力の除去と対応することが確かめられた. IF 法については, 靱性評価のための関係式や試料表面処理の影響についても検討し, 得られた靱性値を CSF 法での結果と比較した.

破壊靱性の最も低いのは (110) 破壊であり, その値は CSF 法で 1.14 ± 0.06 , IF 法で $1.09 \pm 0.09 \text{ MN/m}^{3/2}$ (表面機械研磨) であった. 化学研磨による表面処理は IF 法での値をやや低くした.

(100) 破壊については, 両法ともに所定面のみの破壊を生じさせることができず靱性値は得られなかったが, 破壊の生じ難い面であることが認められた. 低荷重 ($\leq 50 \text{ gf}$) の IF 法でのみ Palmqvist 型き裂が得られた.

(111) 破壊については, 本質的に破壊し難い方位であり IF 法では破面の所定面よりの“それ”が必ず生じた. CSF 法で近似的に得た靱性値は $1.40 \pm 0.21 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった.

(1982 年 7 月 26 日受付)

Fracture Toughness of Mn-Zn Ferrite Single Crystal

Tomozo NISHIKAWA, Yasunori OKAMOTO and Shigeki INAGAKI

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

Mn-Zn ferrite crystals were fractured along the main low-index planes, (100), (110) and (111) to obtain fracture toughness (K_{Ic}) for each plane. Controlled surface flaw (CSF) technique and indentation fracture (IF) technique were used. In the CSF technique, microplastic zones around Vickers impressions were identified by slip traces. Removal of the zones by surface grinding resulted in elimination of residual stress. In the IF technique, the proposed expressions for K_{Ic} evaluation and effects of surface treatment were discussed. The plane of lowest toughness was (110) with K_{Ic} of $1.14 \pm 0.06 \text{ MN/m}^{3/2}$ in CSF technique. For IF technique, there was a difference in K_{Ic} between chemically and mechanically polished surfaces: $K_{Ic} = 0.73 \pm 0.02 \text{ MN/m}^{3/2}$ for the former, $K_{Ic} = 1.09 \pm 0.09 \text{ MN/m}^{3/2}$ for the latter (indentation load: 100 gf to 300 gf, crack to impression ratio: 3 to 4). Etching after indentation resulted in underestimation of K_{Ic} because of crack growth. It was difficult to fracture the crystal along a (100) plane without causing fractures along the other planes (mainly (110)) both in the CSF and IF techniques. Only small loads ($\leq 50 \text{ gf}$) could yield Palmqvist-type cracks along (100). For a (111) plane, fractures were necessarily deviated from the intended planes in the IF technique. K_{Ic} for near (111) was obtained by CSF technique to be $1.40 \pm 0.21 \text{ MN/m}^{3/2}$. The lowest toughness plane of the spinel ferrite was (110), which was inconsistent with the prediction from the single crystal elastic anisotropy. Furthermore, this plane was a slip plane at higher temperatures ($> 1000^\circ\text{C}$). These results were different from those reported on MgAl_2O_4 .

[Received July 26, 1982]

Key-words: Mn-Zn ferrite, Single crystal, Fracture toughness, Vickers indentation, Crack, Etching, Surface flaw

1. 緒 言

充分の大きさを持った Mn-Zn フェライトの単結晶は、その製法の確立以来 20 年近くを経た現在では VTR 用磁気ヘッドとして実用化（量産化）されるまでになっている^{1)~3)}。したがって、フェライト単結晶のようなぜい性材料を小さな磁気ヘッドの形状にまで精密加工する技術も確立しているといえる。しかし、実用上の関心のほかに、この単結晶の破壊に関する研究は、スピネル構造という特徴ある材料の破壊挙動についての基礎的な情報を提供し、更にそれに基づいて多結晶体の破壊、特にその粒内での破壊と粒界の影響を考察するうえで重要な手掛かりを与えると考えられる。スピネルそのもの (MgAl_2O_4) については、単結晶⁴⁾、多結晶⁵⁾ともに Stewart らがいわゆる Controlled Surface Flaw 法⁶⁾を用いて破壊靱性を結晶面や温度の関数として測定している。またその結果はヤング率との関連において説明されており^{4), 5), 7)}、スピネルフェライトの破壊を調べるうえで参考になる。

本報は、Mn-Zn フェライト単結晶の物性上重要な低指数面、すなわち (100), (110), (111) 各面に沿っての室温破壊靱性を求めることを主な目的とする。破壊靱性の評価法としては、上述と同じ Controlled Surface Flaw (CSF) 法と、簡便な評価法として近年注目されているビッカース圧痕の対角線延長上に伸びたき裂の長さを基に評価する方法^{8)~10)}（ここでは、以下 Indentation Fracture (IF) 法と称する）との両法を利用し、この両者の比較を試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

単結晶は Bridgman 法により製造されたもので（宮崎松下電器製）、組成はおおよそ $(\text{MnO})_{0.25}(\text{ZnO})_{0.15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.64}$ といくぶん鉄過剰であった ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MO} \approx 1.17$ 。ここで M は Mn 及び Zn)。

光像法によって結晶方位を同定し、ダイヤモンドカッターを用いて試片を切り出した。更に、切り出し後の方位の確認を X 線回折にて行った。所定寸法にまで加工した試片の表面は濃リン酸での化学研磨 ($\sim 130^\circ\text{C}$, 10~15 分) によってほぼ鏡面状態に仕上げた。また、機械研磨によっても鏡面仕上げを行い、IF 法における表面処理の効果をも調べた。調製試片に対して 10% H_2SO_4 と亜鉛粉末によるエッチング¹¹⁾を行い、エッチピットの分布を観察した。試料の大部分は図 1 (A) に示すように、わずかに転位の存在を示すエッチピットが見られるような状態であるが、一部に図 1 (B) のように小傾角粒界とみられる亜粒界が観察されることもあった。

なお、同じ試料の高温塑性変形挙動については、圧縮¹²⁾、曲げ¹³⁾それぞれの様式下での結果を既に報告して

Fig. 1. Etch pits on (110) surfaces of as-received Mn-Zn ferrite crystals, showing (A) area of low dislocation density, and (B) sub-grain boundary dislocations. Etched by 10% H_2SO_4 with Zn powder after chemical polishing by H_3PO_4 .

ある。

2.2 破壊靱性の測定

2.2.1 Control- led Surface Flaw (CSF) 法⁶⁾

試片の寸法は $3.0 \times 3.5 \times 25 \text{ mm}^3$ 程度とした。曲げ破壊試験の際に引っ張り応力のかかる面 ($3.5 \times 25 \text{ mm}^2$) の中央にビッカース又は Knoop 型のダイヤモンド圧子によって表面傷を導入した。ビッカース

Fig. 2. Geometries of specimens for three-point bend test (CSF technique). Flaws were introduced in the center of lower surface (tensile side) in each specimen.

圧子による圧痕の一つの対角線、Knoop 圧子による圧痕の長軸の方向が試片長手方向と直交するよう留意した。破面が (100), (110) 及び (111) となるように 3 種の方位を持った試片を準備した (図 2)。いずれの場合も圧子の押し込みは (110) 表面に対して行われる。き裂導入荷重は主に 500 gf (4.9 N) とし、除荷後圧痕近傍に残留するとされる応力を除くために、き裂導入面を研磨してその表面層を除去した。

曲げ破壊試験は、インストロン型材料試験機を用いて3点曲げにて行った。焼結アルミナ製ナイフエッジ（スパン 20 mm）を支持治具とし、クロスヘッド降下速度は 0.55 mm/min とした。破壊靱性（臨界応力拡大係数）は破壊応力 σ_f と破壊源（表面導入傷）の寸法とから次式で求めることができる⁹⁾。

$$K_{Ic} = 1.03 \sigma_f \left(\frac{\pi b}{Q} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$Q = \Phi^2 - 0.212 (\sigma_f / \sigma_{ys})^2 \quad (2)$$

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} \{ \cos^2 \theta + (b/c)^2 \sin^2 \theta \}^{1/2} d\theta \quad (3)$$

ここで b は傷の深さ、 c は試料表面での傷の長さの 1/2、 σ_{ys} は引っ張り降伏応力、 Φ は第 2 種完全楕円積分である ($b \leq c$)。一般に金属以外の化合物では降伏応力は大きく $Q \approx \Phi^2$ とされる。傷の寸法 (b, c) は、破壊後の破面の光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により測定した。

2.2.2 Indentation Fracture (IF) 法^{9), 14)}

試料の外形については CSF 法のような制限がなく、試料の微小部分にて試験は可能であるが、ダイヤモンド圧子押し込む試料表面は負荷軸に対してできるだけ垂直であることが望ましく、したがって試片上下面の平行度には留意する必要がある。試験は (100) と (110) 表面に対して、ビッカース微小硬度計（明石製作所製；MVK-E）にて負荷荷重 10~1000 gf (0.1~9.8 N) の範囲で行った。前項同様に三つの主な面に沿っての破壊靱性値を得るために所定面上ビッカース圧痕の対角線が特定方向に一致するよう次の四つの系を試みた。すなわち、(001) [100] [010], (001) [110] [110], (110) [001] [110], (110) [111] [112] である。各系の最初に記された面指数は圧子押し込み面を示し、その面上互いに直交する 2 方位にビッカース圧痕の二つの対角線を一致させる。したがってこの 2 方向にき裂が伸展し、そのき裂が押し込み面に垂直に入っていれば、直交する 2 方向の内の 1 方向が、もう一方の方向に沿った破面の法線ベクトル、すなわち破面のミラー指数を表すことになる。

圧痕及びき裂の寸法は押し込み直後に硬度計付属の計測顕微鏡あるいは金属顕微鏡による写真撮影を通して測定した。しかし、き裂先端の精確な決定が困難な場合もあり、き裂を導入した試料表面をエッチングした後寸法測定することを行った。条件は 10% H_2SO_4 に Zn を加えて 90 秒とし、過度の腐食を抑えた。

IF 法による靱性値評価には 2 法があり、かなり異なった結果を与えることが既に指摘されている^{14), 15)}。ここではその両法を試み、得られた値を CSF 法での値を基に比較する。

一つは Evans と Charles による初期の解析⁹⁾であり、き裂がビッカース圧痕に対して十分に伸びていれば次のように表現できることが示された。

$$\frac{K_{Ic} \phi}{H \sqrt{a}} \left(\frac{H}{\phi E} \right)^{0.4} = 0.15 k \left(\frac{c}{a} \right)^{-5/2} \quad (4)$$

ここで、 H はビッカース硬度、 E はヤング率、 a は圧痕の対角線長さの 1/2、 c は圧痕中心からのき裂の長さ、 ϕ は降伏応力 σ_{ys} と硬度の比 (H/σ_{ys}) であり、この値は材料間でほぼ普遍的として約 3 とされる。 k は定数である。実際には文献 8) 中の図 2 から直接に値を読みとることによって、かなりの研究者が破壊靱性値を見積もってきたが、最近になって Bhat の指摘¹⁵⁾を受けて、(4) 式中の定数値について文献 8) での誤まりが認められ、その訂正が Marshall と Evans¹⁴⁾ によってなされた。それによると、靱性評価のために便利な形にして (SI 単位)、

$$K_{Ic} = 0.036 E^{0.4} P^{0.6} a^{-0.7} (c/a)^{-1.5} \quad (5)$$

となる*。ここで、 P は押し込み荷重である。

他の一つは Lawn ら⁹⁾による、より理論的背景に留意して導出された表現である。すなわち

$$\frac{K_{Ic}}{H \sqrt{a}} \left(\frac{H}{E} \right)^{1/2} = 0.028 \left(\frac{c}{a} \right)^{-8/2} \quad (6)$$

これを (5) 式と同様の形にすると

$$K_{Ic} = 0.02 E^{0.5} P^{0.5} a^{-0.5} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5} \quad (7)$$

となる。

一方、このような方法を単結晶に対して適用する場合、ヤング率の異方性が問題となるが、ここでは破面に垂直な方向のヤング率を用い上述の式より靱性値を求めた。各方位に対するヤング率は単結晶の弾性定数 ($c_{11} = 234$, $c_{12} = 142$, $c_{44} = 88.5$ GPa)¹⁶⁾ から算出した。すなわち $E_{<100>} = 127$, $E_{<110>} = 189$, $E_{<111>} = 227$ GPa である。

3. 結 果

Fig. 3. Effect of surface grinding on K_{Ic} value at room temperature (CSF technique), showing the removal of residual stress. Flaws were introduced by 500 gf Vickers hardness indentations and thereafter the indented surfaces were hand-ground.

* (4) 式によると、従来の文献 8) より得た K_{Ic} 値の約 0.86 倍が正しい値ということになる。

3.1 CSF 法

ダイヤモンド圧子を用いての破壊源となる傷の導入に際して、その荷重として 500 gf を選んだことについては既に述べたが、ビッカース型圧子によってほぼ理想的に表面傷が入ったのは (110) 破壊に対するもののみであった。(100) 破壊については、破壊開始源となるに十分な傷が得られず (互いに直交する破面で割れの異方性が大きく、(100) に比べて (110) に沿って、すなわち試片長手方向に過度にき裂が成長する)、したがって破壊試験後の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察からも導入傷が明確に認められなかった。(111) 破壊においては、所定面からの“それ”が大きい (これらの事実は IF 法でも同様に認められる)。よって、(100)、(111) 破壊に対しては、破面の選択性を高めるため Knoop 型圧子を用いて同じ荷重でき裂導入を行った。しかしながら、(100) 破壊については破壊後の観察によって明りように確認できる破壊源を導入することはほとんど不可能であった。

図 3 は (110) 破壊に対して残留応力除去のために行った表面研磨の効果を示したものである。30 μm 程度の表面研磨によって見掛けの靱性値はほぼ一定となっている。図 4 において、(A)～(D) に表面研磨の深さに対応する破面の様相を示し、(E) に表面研磨をしていないものの圧痕近傍を拡大したものを示した。研磨を行っていないものの破面には、圧痕近傍にスリップ・トレースが認められ、塑性変形の痕跡を示しているが、30 μm ほどの研磨は、表面層とともにこの変形域の除去を意味し、残留応力の消失に対応するものと考えられる。この研磨深さは圧痕深さの約 4 倍である。 Si_3N_4 に対してもほぼ同

様の結果が報告されているが¹⁷⁾、表面研磨による見掛けの靱性値の増加の割合 (残留応力の大きさに対応) はフェライト単結晶の方が大きく、靱性値は 2 倍にまで増加している。残留応力の大きさが物質によって異なることは、Petrovic ら¹⁷⁾によって硬度の差から説明されている。このようにして、き裂導入表面を研磨して (30～35 μm) 得た破壊靱性値を表 1 に示す。

Table 1. Fracture toughness for Mn-Zn ferrite crystals obtained with CSF technique.

Fracture surface	$K_{IC} / (\text{MNm}^{-3/2})^*$
(100)	
(110)	1.14 ± 0.06
(111)	1.40 ± 0.21

* Scatters are represented by standard deviations.

Fig. 4. Flaws on (110) fracture surfaces introduced with 500 gf Vickers indentations. Plastic deformation zones (identified by slip traces around Vickers impressions) are removed by surface grinding. (A) As-indented, (B), (C) and (D) surface removed with the depth of grinding 10 μm , 14 μm and 34 μm , respectively. (E) Enlarged view of slip traces (arrows) around Vickers impression observed in as-indented sample.

3.2 IF 法

測定を試みた四つの系についてそれぞれに最適荷重条件を決める必要があった。過小なる荷重ではき裂が十分に伸展せず、IF 法の条件を満たさない。また、過大なる荷重は、所期の、圧痕対角線に沿ったもの以外のき裂の発生をきたす。最適荷重の範囲は (001) [110] $[\bar{1}\bar{1}0]$ の系で 100 ~ 300 gf, 他の系では 100 gf 以下 (主に 25 ~ 50 gf) であった。図 5 に各系における圧痕とき裂の発生の状況を示す。

(A) (001) [100] $[010]$ 系及び (B) (001) [110] $[\bar{1}\bar{1}0]$ 系で観察面に直線状き裂が対称性よく伸びている様子が見られる。(C) $(\bar{1}\bar{1}0)$ [001] $[\bar{1}10]$ 系の場合には、き裂の伸展に異方性が認められる。

また、(D) $(\bar{1}\bar{1}0)$ $[\bar{1}11]$ $[\bar{1}1\bar{2}]$ 系ではき裂は圧痕の対角線に沿った所期の方位 $[\bar{1}11]$ 及び $[\bar{1}1\bar{2}]$ からそれぞれ伸びている。硫酸でのエッチングはき裂先端の確認を容易にするが、押し込み直後には見られなかった派生き裂やチッピング (圧痕近傍ではく離) が生じることが多く、エッチング処理中にき裂が幾分成長していることが示唆された。(D) については上述のように破面の“それ”がみられ、また後述するように (A) については表面下のき裂の状態が半楕円形を示していない、などの問題があるが、他の系では表面に対してほぼ垂直なき裂

Fig. 5. Impression/crack systems in IF technique. Four systems (A to D) were selected. Indentation load: (A) 50 gf, (B) 200 gf, (C) 50 gf and (D) 100 gf.

Table 2. Fracture toughness for Mn-Zn ferrite crystals obtained with IF technique.

System ^{*1}	Fracture surface	Surface treatment before indentation ^{*2}	$K_{IC} / (\text{MNm}^{-3/2})^{*3}$				
			Calculated by Eq.(5)		Calculated by Eq.(7)		Calculated by Eq.(8) ^{*5}
			As-indent	Etched ^{*4}	As-indent	Etched	
A	(100)	c	—	0.59±0.02	—	0.43±0.01	0.70±0.01 ^{*6}
A	(100)	m	—	0.65±0.04	—	0.49±0.02	0.75±0.02 ^{*6}
B	(110)	c	0.73±0.02	0.62±0.04	0.52±0.02	0.44±0.03	—
B	(110)	m	1.09±0.09	0.84±0.06	0.77±0.06	0.60±0.04	—
C	(100)	c	—	—	—	1.01±0.13	1.06±0.09 ^{*7}
C	(110)	c	0.59±0.02	0.48±0.02	0.43±0.03	0.34±0.01	—
D	≈ (111)	c	0.76±0.03	0.65±0.03	0.60±0.04	0.48±0.03	—

^{*1} A; (001){100}{010}, B; (001){110}{110}, C; (110){001}{110}, D; (110){111}{112}.

Indentation load; 100 to 300 gf for the system B, 25 to 50 gf for the other systems.

^{*2} c; chemical polishing, m; mechanical polishing. ^{*3} Scatters are represented by standard deviation.

^{*4} After indentation, etched by 10 % H₂SO₄ with Zn powder. ^{*5} For (100) fractures. Etched.

^{*6} Palmqvist-type crack. ^{*7} c/a < 2.

が導入されていることが認められた。したがって (B) については (110) 破壊、(C) では (110) 及び (100) 破壊に対する靱性値を求めることができる。便宜上、(A)、(D) 系についても破面が表面に垂直で、IF 法の条件を満たしていると仮定して靱性値を算出した。結果を表 2 に示した。算出に当たっては、2.2.2 項に述べた 2 式 ((5) 式及び (7) 式) を用いて比較した。また、き裂の圧痕に対する寸法比は、(110) 破壊で $c/a=3.0 \sim 4.0$ 、他の破壊では $c/a=2.5 \sim 3.0$ 程度であった。破面が (100) の場合 ((A) 及び (C) の系) は、き裂長さが短く先端の確認も困難であるため、エッチング処理が必須であった。圧子押し込み面は化学研磨によるより機械研磨による場合の方が靱性値がやや高くする傾向が (A) 及び (B) の系で認められる。

4. 考 察

Mn-Zn フェライト単結晶においては、明りようなへき開は見られないが、破壊靱性の最も低いのは (110) に沿っての破壊であることが分った。(100) 破壊については、CSF 法、IF 法ともに他の面に破壊を生じることなく (100) に沿ってのみ傷を導入することは困難であった。また、CSF 法における (110) 破壊の場合、図 4 にみられるように (110) 破面に直交する (100) (紙面及び試片表面に垂直) に沿っての傷は非常に小さいか (次に述べる IF 法の場合を参照)、あるいはむしろ試片表面に垂直な方向からそれた方向 (したがって (100) に沿っていない) にき裂が生じている (もっとも、このようなき裂は、曲げ破断時の避け難いせん断応力成分や衝撃の影響を受けていると推定される。その影響のため、図 4 (C)、(D) にみられるように、(110) に沿ってのビッカース導入傷の大きさ以上にそのき裂が成長する場合もある)。IF 法では、(110) [001] [110] 系 (図 5 (C)) において (110) 破壊に対する (100) 破壊の生じ難さがはっきりと

観察できる。ただし、この系の場合、直交する異なる破面の内で、より破壊しやすい (110) の破壊の進行が一方の (100) の破壊の推進力を減じるためにその差が過大に現れる可能性がある。したがって、靱性値の算出は互いに共役な面の直交する系に対して行う必要があり、図 5 (A)、(B) の系を選んで靱性値を比較しなければならない。ところが、これらの系で得た値を同一条件で比較すると (表 2)、(110) 破壊の靱性値の方が (100) 破壊の場合より高くなっており、(C) の系で得た結果とは逆の傾向を示す。これは、(A) 系の (100) 破壊に対しては他の面の破壊を防ぐため低荷重 (25 gf, 50 gf) を選んだためであると考えられ、事実、その試片を圧痕部から破壊した破面を観察すると、IF 法の条件である半楕円き裂でなくいわゆる Palmqvist 型のき裂^{(8),(10)}が認められた (図 6) (この場合も図 4 (C)、(D) 同様、この (100) 破面に交わるき裂が圧痕の下部に認められるが、曲げ破

Fig. 6. Palmqvist-type crack (indicated by arrows) along (100) observed on fracture surface of the specimen fractured at indented site for the system (A) in IF technique.

断に際して成長したものである)。このような形のき裂に対しては、(4) 式の左辺は $(c/a)^{-1.5}$ ではなく $(l/a)^{-0.5}$ に従って変化するとする Niihara らの報告¹⁹⁾がある (ここで $l=c-a$)。すなわち

$$\frac{K_{Ic}\phi}{H\sqrt{a}}\left(\frac{H}{\phi E}\right)^{0.4}=0.035\left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \quad (8)$$

これに基づいて (100) 破壊の靱性値を求めると表 2 に示すように値の増加が見られ、(110) 破壊の場合よりやや高くなっている。しかしながら、選んだ荷重が小さく、また (8) 式を用いても靱性値の荷重依存性 (すなわち、 c/a に対する値の依存性) が認められたことなどから、CSF 法のみならず IF 法でも (100) 破壊に対する信頼できる靱性値は得られなかったとすべきである。

(111) 破壊については、CSF 法によって近似的にその靱性値を求めたが (表 1)、IF 法によって (111) 破壊が本来生じにくいものであることが明らかである (図 5 (D))。 (111) はスピネルの酸素最密面であり、アルミナにおける c 面同様その面内での電荷補償の点から原理的に破壊を想定し難い面であることを考慮すると、当然の結果といえる。

なお、IF 法において、(5) 式によって靱性評価を行った場合と (6) 式又は (7) 式を用いた場合とで値が大きく異なることが表 2 から分る。このことは既に Bhat¹⁶⁾によって指摘されている。Marshall ら¹⁴⁾は、後者の表現は物質間で一致がない (したがって普遍性を欠く) として、靱性評価には前者の表現 ((5) 式) がより適切であることを示唆している。CSF 法との比較において、本研究の場合も同じことが言える。更に、表面処理法として化学研磨によるより機械研磨による方が CSF 法での結果に近い値を得ている ((110) 破壊の K_{Ic} 値を比較)。この表面処理による値の差の原因は今のところ判明していない。ちなみに、低荷重 (25 gf) でのビッカース硬度にも表面処理による差が認められ、化学研磨では図 5 の (A) 系で 6.63 GPa、(B) 系で 6.32 GPa であるのに対し、機械研磨では (A) 系が 6.27 GPa、(B) 系が 6.02 GPa と、化学研磨の場合で値がやや高い。靱性値は機械研磨の方が高い値を得ているのだから、化学研磨は表面層を“ぜい性化”しているように見える*。あるいは、機械研磨の場合は、研磨傷による表面き裂の伸長の抑止効果があるのかもしれない。従来の文献においては、ガラスなどを除いてほとんど機械研磨による表面処理に従っており、表面処理による差異を論じたものはあまり見当たらない。

測定数はやや少ないが、多結晶体 (ホットプレス体) についても両法の比較を行い、IF 法としては (5) 式に基づく場合が CSF 法の結果に近い値に導くことを見出している²¹⁾。すなわち、ホットプレス Mn-Zn フェライ

トの靱性値は CSF 法で 1.1~1.2 MN/m^{3/2} であり、IF 法で (5) 式より算出するとかなり近い値となる。多結晶の他の報告例として、Notched beam 法で $K_{Ic}=1.5$ MN/m^{3/2}²²⁾、Double torsion 法で $K_{Ic}=1.0\sim1.4$ MN/m^{3/2} (焼成雰囲気による変化あり)²³⁾などの値がある。

また、IF 法を単結晶に適用するに際して破面に垂直な方向のヤング率を用いたが、このことの妥当性については議論の余地があるかもしれない。IF 法を利用する場合は、他にも種々の点で充分の注意を要することが上述の結果からも明らかである。き裂先端の正確な読みとり、試料の表面処理、圧子押し込み後のき裂成長、表面下のき裂の形状等の測定技術上の問題だけでなく、靱性評価の基礎である関係式 ((4) 式~(8) 式) の普遍性についての問題があり (研究者間で必ずしも統一が見られない)、更に吟味を要すると考えられる。

以上のように両法ともに靱性値が得られたのは (110) 破壊に関してのみと言わざるを得ないが、この面が最低の靱性値を示すことは認められた。この事実は、Stewart ら⁷⁾や岩佐ら²⁰⁾が結晶面の破壊靱性がその面に垂直な方位のヤング率に対応する、とする解釈と相入れない。MgAl₂O₄ の場合、Stewart ら⁷⁾によって $E_{<100>} < E_{<110>} < E_{<111>}$ と $K_{Ic(100)} < K_{Ic(110)} < K_{Ic(111)}$ との対応が示されている。しかし、このフェライトの場合、MgAl₂O₄ 同様のヤング率の大小関係があるにもかかわらず、 K_{Ic} は (100) で最低とはならないからである。更に本研究で用いたのと同じフェライト単結晶の高温 (> 1000°C) でのすべり面が (110) であることは既に報告した¹²⁾ (化学量論組成の MgAl₂O₄ ではすべり面は (111) である)。このことは、室温でのへき開面 (ここでは最低靱性値の面を言う) と高温でのすべり面とが一致していることを意味し、イオン結晶ではむしろ特異である。高温下のスピネル相安定域と室温下とで陽イオンの電荷や格子位置が異なることが考えられる。スピネルフェライトは室温下ではマクロな塑性を示さないが、圧痕周辺のスリプトレース (図 4 や図 5 に見られる) から、ビッカース押し込みによってミクロな塑性が生じることが分る。しかし、このスリプトレースからはすべり面として (110)、(111)、(100) すべての可能性があり、室温での容易すべり面の確定はできなかった。

一方、広田ら⁸⁾によって、同じフェライト単結晶について、磁気ヘッドとしての応用の観点から摩擦異方性 (摺動面、摺動方向) が調べられている。(111) が最も摩擦しやすいうというその実験結果は、既に示したように (111) がこの面に沿っては割れ難く (したがって高い靱性値を示し)、不安定な面とみなせるという側面から一応の理解ができる。しかしながら、摺動による摩擦の問題は、その方向依存性に見られるように塑性変形やモード I 以外の破壊様式等が関与する複雑な過程であるた

* H/K_{Ic} をもって定性的にぜい性の尺度とみることができる。

め²⁴⁾、本研究の結果からは説明しきれない。

5. 総 括

Mn-Zn フェライト単結晶の室温破壊靱性を CSF 法及び IF 法によって求めた結果を以下にまとめる。

(1) 破壊靱性値の最も低いのは (110) に沿っての破壊であって、その値は CSF 法で $1.14 \pm 0.06 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、IF 法では表面処理によって値はかなり異なり、化学研磨によった場合 $0.73 \pm 0.02 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、機械研磨では $1.09 \pm 0.09 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。もっともこの面に沿っての明りょうなへき開はみられなかった。またこの面は高温 ($>1000^\circ\text{C}$) でのすべり面と一致しているが、酸化物としては異例である。

(2) (100) 破壊については、他の面で破壊を生じることなく所定面のみの破壊が生じ難く、両法ともに正しい靱性値が得られなかった。低荷重での IF 法によって Palmqvist 型のき裂を得たが、き裂寸法が小さくエッチングによる以外に測定が困難で、得られた靱性値は過少評価を免れなかったと考えられる。この面は (110) より破壊が生じにくいということが言える。

(3) (111) 破壊は所期の面に沿って破壊が進まず、必ず“それ”が生じた。CSF 法にて近似的に得た靱性値は $1.40 \pm 0.21 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。結晶構造上もヤング率の異方性からも最も高い靱性を示すことが予想されたが、IF 法ではこの面に沿っての破壊は不可能であった。

以上のように、各面の破壊靱性値とヤング率の異方性との間の相関は認められず、 MgAl_2O_4 や他の単結晶の場合とは異なる結果であった。

なお、材料の靱性評価の最も簡便な方法として利用されることの多くなった IF 法については、その評価法に従来必ずしも統一がなかったこと、更にその技術的な側面でも適用に充分の注意を要することなどが指摘できた。

謝 辞 試料の提供について 宮崎松下電器株式会社の好意を受けたことを記し感謝の意を表します。

文 献

1) M. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 557-58 (1966).

- 2) 杉本光男, 日本応用磁気学会誌, **5**, 255-60 (1981).
- 3) 広田栄一, 釘宮公一, 西尾武之, 粉体および粉末冶金, **26**, 123-30 (1979).
- 4) R.L. Stewart and R.C. Bradt, *J. Mater. Sci.*, **15**, 67-72 (1980).
- 5) Idem., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 619-23 (1980).
- 6) J.J. Petrovic, L.A. Jacobson, P.K. Talty and A.K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 113-16 (1975).
- 7) R.L. Stewart, M. Iwasa and R.C. Bradt, *ibid.*, **64**, C-22 (1981).
- 8) A.G. Evans and E.A. Charles, *ibid.*, **59**, 371-72 (1976).
- 9) B.R. Lawn, A.G. Evans and D.B. Marshall, *ibid.*, **63**, 574-81 (1980).
- 10) G.R. Antis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *ibid.*, **64**, 533-38 (1981).
- 11) M. Mizushima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 893-98 (1968).
- 12) 西川友三, 岡本泰則, 岡田伸義, 材料, **30**, 1012-18 (1981).
- 13) 西川友三, 岡本泰則, 岡田伸義, 中野弘幸, 日化, 1624-29 (1981).
- 14) D.B. Marshall and A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-182-83 (1981).
- 15) D.G. Bhat, *ibid.*, **64**, C-165-66 (1981).
- 16) G. De With and J.P.M. Damen, *J. Mater. Sci.*, **16**, 838-39 (1981).
- 17) J.J. Petrovic, R.A. Dirks, L.A. Jacobson and M.G. Mendiratta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 177-78 (1976).
- 18) 石川博幸, 新開紀彦, 材料, **30**, 1025-31 (1981).
- 19) K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Letters*, **1**, 13-16 (1982).
- 20) 岩佐美喜男, 上野 力, R.C. Bradt, 材料, **30**, 1001-05 (1981).
- 21) 稲垣茂樹, 京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科修士論文 (1982).
Ni-Zn フェライト, Ba フェライト焼結体について同様の比較検討は次の論文に示される。
西川友三, 岡本泰則, 稲垣茂樹, 桑畑研二, 田崎 学, 窯協, **91**, 240-50 (1983).
- 22) G. De With and N. Hattu, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1702-04 (1981).
- 23) S.G. Kosinski, S. Vaidya, D.W. Johnson, Jr. and R.E. Tressler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 616 (1979).
- 24) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, 技報堂 (1979) p. 75.