フェライト焼結体の気孔率、粒子径とかけ 特性の関係について*

西川 友三**・池田 昭雄***・三原 敏弘***

Tomozo Nishikawa, Akio Ikeda, Toshihiro Mihara: On the Relations among Porosity, Grain Size and Chipping Resistance Property of Ferrite.

Bending strength and Young's modulus of Ni and Ni-Zn ferrite were measured as a function of porosity and grain size. Chipping resistance has been estimated from microscopic observation at the sectional surface of specimen produced by diamond wheel cutting. It was found that the resistance to the chipping increased with the increasing $(1-\mu)\sigma_b/E$ value (σ_b ; bending strength, E; Young's modulus, μ ; Poisson's ratio), but it was hardly affected by porosity. Furthermore, the effect of porosity on $(1-\mu)\sigma_b/E$ was too small. Hot-press technique provided specimen having large value of $(1-\mu)\sigma_b/E$. Such specimen also had very low porosity, small grain size and high bending strength, and then actually showed very excellent chipping resistance property. (Received Nov. 4, 1965)

I 緒 言

従来からフェライトはラジオ、テレビやその他の電子機器に対する部品材料として、広い範囲に使用されているが、在来の用途においては、一般的にいて、粉末冶金的に原料粉末を混合し、成形し、焼成してできたものが、そのままの形で、すなわち、焼成後、機械加工によってある特定の形に再度成形しなおすというようなことは行なわれなかった。たとえば、各種トランス用コア、アンテナコアなど、ほとんどすべての場合がそうである。このような場合には、フェライトの機械的な性質については、輸送中に受ける振動や、組み立て時に受ける力などに抵抗する程度の強度の要求はなされてきたが、それ以上にフェライトの機械的な性質の向上に関する要求はなされなかった。ところが最近、一部でフェライトが磁気記録用のヘッド材料、とくにビデオ用のヘッド材料として注目されるようになり、フェライトの機械的な性質に対する要求が高くなってきている。確かにヘッド材料として、フェライトは、従来の合金材料に比べ、硬度も高く、磁気的な性質の周波数特性もよく、また塑性変形によるヘッドギャップ部分の形状変化のないことなど、いろいろの特徴をもっているが、反対に通常の酸化物と同様に脆くて、かけやすいという欠点をもっている。さらに、ビデオ用ヘッドにおいては、取り扱う信号の波長の関係で、ヘッドギャップの幅は 1μ 内外となり、かかるヘッドギャップをもったフェライトヘッドを作成す

るには、機械加工時におけるフェライトのかけやすさという点を、まず改良しなければならない。本研究においては、ダイヤモンドカッターでフェライト焼結体を切断した際、切断稜線にかけの生ずる難易さを、フェライト焼結体の気孔率、粒子径との関係において調べて整理した。

ダイヤモンドカッターでフェライトを切断する際、普通水冷却をしながら切断するが、切断部分について観察すると、フェライトと高速度で回転する刃との摩擦によって、切断されつつあるフェライトの部分は、局所的にかなり高い温度になると考えられる。この部分はつぎの段階として流水によって急に冷却される。このような機構にあつては、当然被切断物であるフェライトには、かなりの熱衝撃が加わるものと考えられる。フェライトの切断加工時に起こるかけは、この種の熱衝撃が1つの主な原因になるとして考えてみよう。

試料が球状の場合、試料に熱衝撃が加えられたとして、その試料が破壊に至らずに耐え得る温度差(ΔT)は¹⁾

$$\Delta T = \frac{2.5(\beta + 2)}{\beta} \cdot \frac{(1-\mu)}{\alpha} \cdot \frac{\sigma_b}{E} \quad (1)$$

ここに β ; h/k , h ; 表面熱伝達係数, k ; 熱拡散係数, μ ; ポアソン比, α ; 熱膨脹係数, σ_b ; 抗折強度, E ; ヤング率である。 $\beta < 1$ の場合、とくに β が 1 よりずっと

* 昭和39年11月 粉体粉末冶金協会秋季大会にて講演

** 仙台市桜小路 東北大学工学部化学工学科

*** 門真市門真1006 松下電器産業(株)無線研究所

Table 1 Composition and some properties of Ni-Zn ferrite used in this experiment.

Sample No.	Composition (mol%)			Firing temp. (°C)	Density (g/cc)	Porosity (%)	Young's mod. ($\times 10^{-11}$ dyne/cm ²)	Bending Strength (Kg/cm ²)
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃					
A	50	—	50	1200	4.31	19.9	10.74	580
B	50	—	50	1250	4.72	12.3	13.46	834
C	50	—	50	1350	5.01	6.9	15.88	682
H	50	—	50	1400	5.11	5.0	17.06	918
D	30	20	50	1200	3.85	28.3	6.92	329
F	30	20	50	1250	4.28	20.3	9.94	568
G	30	20	50	1400	4.93	8.2	16.28	835
K	40	10	50	1200	4.46	17.0	11.86	555
I	15	35	50	1200	4.38	18.4	11.52	—

小さい場合においては、 $(\beta+2)/\beta$ 項のは大きな値となり、熱衝撃抵抗 (ΔT) は非常によく、 $\beta > 1$ の場合、とくに β が 1 よりずっと大きくなってくると、 $(\beta+2)/\beta$ の項は、ほぼ 1 となって、 β の値によってそれほど ΔT に差を生ぜず、したがって、熱衝撃抵抗は β によらず他の要素によって支配されることになる。また、 β は h/k で、 h は表面から熱の失われる速さに相当し、急冷の条件がきびしいほど、この値は大きくなる。それゆえ、たとえば、フェライトをダイヤモンドカッターで切断する場合のように、水を吹きつけながら切断する場合においては h の値が大きく、同じ条件でのアルミナ焼結体の場合には β はほぼ 1~3 の値を示すことが知られている²⁾。したがって、アルミナと同じような酸化物焼結体であるフェライトの β の値をアルミナの場合とほぼ同じ程度のものであるとすると、フェライト焼結体の場合の熱衝撃抵抗は β を含む項には、あまり関係しないと考えて差しつかえないように思われる。また、熱膨張係数 α は物質定数で同じ組成のフェライト焼結体については、多少焼成条件が変わっても、同じ値を示すであろうから式(1)は

$$\Delta T \propto (1-\mu)\sigma_b/E \quad (2)$$

となると考えて差しつかえない。もしそうであれば、熱衝撃抵抗は主として抗折強度 σ_b 、ヤング率 E 、ポアソン比 μ などによって決まることになる。すなわち、式(2)から、 $(1-\mu)\sigma_b/E$ の大きいフェライト焼結体が得られれば、熱衝撃抵抗が大きく、換言すればダイヤモンドカッターでかなり苛酷に切断しても、かけが少ないという性質を示すものが得られるであろう。本研究では以上のような仮定に基づき、かけの難易さと $(1-\mu)\sigma_b/E$ との関係の気孔率と粒子径の違ったフェライト焼結体について調べた。

II 実験方法

1 試料の作成

実験に用いたフェライト試料は通常の方法で混合し、

仮焼し、粉碎し、成形し、焼成して得たものである。また、種々の気孔率や粒子径をもったフェライトをつくるために、1,200°C から 1,400°C までの種々の温度で本焼成した。また、用いたフェライトは Ni 系のフェライトで、組成は適当に 4 種類選んだ。これらのフェライトの組成、焼成条件を Table 1 に示す。別に気孔率、粒子径の小さい焼結体をつくる目的で、1,200°C で仮焼し、ボールミル粉碎したフェライト粉を、1,150°C から 1,250°C の温度で、150kg/cm² の圧力を加えてホットプレスし、焼結体をつくった。

2 ヤング率および抗折強度の測定

ヤング率の測定には懸垂振動型のヤング率測定装置を用いた。これは試料の外部から強制的に振動を加えて、試料に共振を起こさせ、その共振周波数からヤング率を求めるもので、別途に詳細に報告した³⁾ので、その具体的な内容はここでは省略する。また、抗折強度の測定には二点荷重方式を用いた。

3 気孔率、粒子径の測定

フェライト焼結体の気孔率は、ヤング率の測定に用いた試料について、その寸法と重さから嵩比重を算出し、これと X 線比重とから式(3)によって求めた。すなわち、

$$\text{気孔率}(\%) = (1-d/d_x) \times 100 \quad (3)$$

ここに d はフェライトの嵩比重、 d_x はフェライトの X 線比重である。粒子径はエッチングしたフェライト研摩面の顕微鏡写真より算出した。

4 かけの測定

フェライトをダイヤモンドカッターで切断することによって生じた切断稜線上のかけを定量的に表現することはきわめて困難である。すなわち、切断加工の作業ごとにどうしても切断条件が違ってくるので、たとえば、単位長さ当たりのかけの数を数えようとしても、有意な値を得ることがむずかしい。本実験においては、試料表面を平面に仕上げ加工し、その面に直角な方向にダイヤモンドカッターで切断を行ない、その切断稜線および角の部分について、かけの程度を顕微鏡で観察し、定性的な

比較を行なった。

III 実験結果および考察

1 ヤング率および抗折強度と気孔率の関係

Fig. 1 は気孔率とヤング率の関係を示したものである。気孔率とヤング率は $E = E_0 e^{-ap}$ (E : ヤング率, E_0 : 気孔率 0 でのヤング率, a : 常数, p : 気孔率) の関係にあることが, Al_2O_3 や MgO などの酸化物焼結体について確かめられているが^{4), 5), 6), 7)}, フェライトの場合も両者はこの関係にある。Fig. 1 中○は組成 NiO 50mol %, ZnO 0mol %, Fe_2O_3 50mol % のフェライトに対するものであり, △は組成 NiO 40mol %, ZnO 10mol %, Fe_2O_3 50mol % に対するもの, ●は組成 NiO 30mol %, ZnO 20mol %, Fe_2O_3 50mol % に, ▲は NiO 15mol %, ZnO 35mol %, Fe_2O_3 50mol % に対するものであるが, この実験の範囲程度のフェライトの組成変化では, ヤング率に差は生じないとみてよい。

Fig. 1 Porosity dependence of Young's modulus of Ni-Zn ferrite.

Fig. 2 は, 気孔率と抗折強度との関係を示したものである。気孔率と抗折強度との関係は, 一般に, $\sigma = \sigma_0 e^{-bp}$ (σ : 抗折強度, σ_0 : 気孔率 0 での抗折強度, b : 常数, p : 気孔率) によって示されるが^{8), 9)}, フェライトの場合にも, 気孔率が大きくなり, 密度が減少するにつれて, 抗折強度は漸次低下する。また, 気孔率, ヤング率, 抗折強度の値は Table 1 中に数字で示した。

2 $(1-\mu)\sigma_b/E$ と気孔率の関係

熱衝撃抵抗 ΔT は, 先に述べたように, $(1-\mu)\sigma_b/E$ に比例する。ヤング率および抗折強度の測定値から σ_b/E を求め, これを縦軸に, 気孔率を横軸に目盛ったのが Fig. 3 である。Fig. 3 においては, 気孔率がほぼ 20% のところで σ_b/E がわずかに極大となる。しかし, 一方, Fig. 4 以降に示したごとく, フェライトの剛性率(G)と気孔率の関係 (Fig. 4), $(1-\mu)$ と気孔率の関係 (Fig. 5),

Fig. 2 Porosity dependence of bending strength of Ni-Zn ferrite.

Fig. 3 Relation between porosity and σ_b/E .

($1-\mu)\sigma_b/E$ と気孔率の関係 (Fig. 6) というように, 式(2)に示した熱衝撃抵抗 $(1-\mu)\sigma_b/E$ の気孔率依存性を調べていくと, 熱衝撃抵抗は, フェライトの場合, あまり気孔率に影響を受けないことがわかる。

3 抗折強度と粒子径

フェライトをホットプレスする場合にも, 昇温速度, 加圧を開始する温度, 加熱温度, 温度や圧力の保持時間を適当に選ぶことによって, かなり広範囲にフェライト

Fig. 4 Porosity dependence of shear modulus of Ni-Zn ferrite.

Fig. 5 Relation between porosity and $1-\mu$.

Fig. 6 Relation between porosity and $(1-\mu)\sigma_b/E$.

焼結体の気孔率や粒子径を変えることができる。Fig. 7 はそういったホットプレスするための条件を、ホットプレス圧 150kg/cm^2 、焼成温度 $1,150^\circ\text{C}$ から $1,250^\circ\text{C}$ の間の温度で、適当に選んで得た気孔率が99.5%程度の焼結体について、その抗折強度と粒子径の関係を示したものである。一般に、フェライト焼結体の強度は、出発粉末の粒度に大きく関係する。それは、出発粉末の粒度は焼結のしやすさに関係するからである。フェライト焼結体の強度は、Fig. 2 に示したように、気孔率が小さければ、また Fig. 7 に示したように最終焼結体中の粒子径が小さければ大きくなるので、出発粉末の大きさをこまかくし、しかも粒成長が起こらないように低いめの温度で加圧しながら焼結させれば、強度の大きい焼結体が得られ、反対に出発粒子の大きいものは、もともと粒子径が大きいために、最終的にその強度は出発粒子の小さいものに

Fig. 7 Dependence of bending strength on grain size.

比べて大きくならない。Fig. 7 を見てわかるように、フェライトの強度は出発粒子の大きさより、最終の焼結体中の粒子の大きさによってほぼ決まることがわかる。いづれにせよ、Fig. 2 に示したように、普通の焼成法によったものの最高強度 900kg/cm^2 が、適当にホットプレスの条件を選ぶことによって、約2倍の値にまでその強度が向上する。Fig. 1 の○の点は Fig. 7 の粒径 5μ の試料についてのヤング率の測定値である。

4 $(1-\mu)\sigma_b/E$ 、粒子径およびかけの間の関係

photo. 1 は、種々の気孔率をもったフェライト焼結体の破断面とダイヤモンドカッターで切断した稜および角の写真を示したものである。それぞれの写真について、上半分は、破断面の電子顕微鏡写真であり、下半分の写真はダイヤモンドカッターでの切断部分を示すものである。これらの写真は実際にでき得るダイヤモンドカッターでの切断部分の代表的なものであり、これらの写真から、かけの生じた程度が観察できる。写真の左から第1列のものは気孔率が約5%程度のもので、第2列は約20%、第3列は約30%のフェライト焼結体についてのものである。これらの試料においては、気孔率を小さくするために、高い温度で、長い時間処理している結果、気孔率の小さいものほど結晶粒の大きさが大きくなっている。しかし、これらの試料について、かけ発生程度の差を比較しても、かけの生じた程度を気孔率の大小、粒径の大小だけで論ずることはできない。これは Fig. 6 の結果と対応すると考えて差しつかえないと思う。Fig. 8 は Fig. 1 と同様、ヤング率の気孔率依存性を示したものである。●点は Fig. 1 そのものであり、すなわち、通常のごとく、室温で成形してのち、焼成して得られたものに対する点であり、○点はホットプレスした試料に対して得られた点である。すなわち、ヤング率の気孔率依存性は試料がホットプレスされたか否かにはよらないで、同じ気孔率依存性を満足する。このことからつぎのことがいえる。すなわち、気孔率を変化するのみでは、Fig. 6 の結果にも見られるように、式(2)の熱衝撃抵抗 $(1-\mu)\sigma_b/E$ の値を増加することはできないけれども、もし、Fig. 6 の気孔率の小さいところで、 σ_b を大きくすることができれば、すなわち、Fig. 7 に示したように、ホットプレスによって σ_b の大きさを大きくすれば、低気孔率において熱衝撃抵抗の大きい焼結体とすることができると期待される。Photo. 2 はそれを示したものである。この試料はホットプレスによって得られたもので、気孔率はほぼ0、粒径約 2μ 、抗折強度 $1,900\text{kg/cm}^2$ であり、ダイヤモンドカッターでの切断稜線 (Photo. 2 下半分) にもかけが見られない。すなわち、フェライトの熱衝撃抵抗は式(2)によってほぼ表現できるといえる。そして、熱衝撃に強いという条件を満足するフェライト焼結体は、粒径小で、気孔がなく、強度が大であるということであ

Sample No. C
Porosity 6.9%

Sample No. A
Porosity 19.9%

Sample No. D
Porosity 28.3%

Sample No. H
Porosity 5.0%

Sample No. F
Porosity 20.3%

Photo. 1 Photomicrographs of fractured surface and cross section cutted by diamond wheel.

Fig. 8 Porosity dependence of Young's modulus of hot press and cold press ferrite specimens.

り、この条件を備えたものはホットプレスすることによって得られる。また、気孔がないということは、たとえば、ビデオ用ヘッド材料の場合のごとくに使用したとき、摩耗のきっかけが少ないということでも望ましいことで

あろう。

porosity ~0
grain size ~2 μ
bending strength 1,900kg/cm²
Young's Modulus 2.1 $\times 10^{12}$ dynes/cm²

Photo. 2 Photomicrographs of fracture surface and cross section cutted by diamond wheel of hot pressed ferrite specimen.

IV ま と め

1 種々の気孔率のフェライト焼結体についてヤング

率および抗折強度を測定した。一方、これらのフェライトをダイヤモンドカッターで切断し、切断稜線上に生じたかけについて顕微鏡観察を行ない、かけの発生状態と $(1-\mu)\sigma_b/E$ の値を比較した。その結果、 $(1-\mu)\sigma_b/E$ の値の大きい焼結体は一応かけが少ないことが、実験的に明瞭であった。換言すると、このような場合のかけは、熱衝撃によって発生すると考えてよいということであり、 $(1-\mu)\sigma_b/E$ の値によって、かけの発生の難易さを整理することができるといえよう。

2 抗折強度は気孔率に関係するが、同じ気孔率では、結晶粒径の小さい焼結体のほうが抗折強度が大きく、その結果、かけの発生度も少なくなる。

3 ホットプレスすることによって、気孔率が1%以下であり、また 1μ 以下の粒子径をもった焼結体をつくることができる。かかる焼結体においては、かけの発生が非常に少なく、かなり苛酷な機械加工に対しても、強度的に耐え得ることができる。

(付記) 本研究は昭和38年度通産省応用試験研究補助

金を得て行なわれた。また、この研究の遂行に当たっては、松下電器産業(株)無線研究所城阪所長、岡崎部長からたえず御鞭撻、御支援をいただいた。さらに同所の千葉博之、里見三男の両氏には各種実験に積極的な御協力をいただいた。あわせてここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) W.B. Crandall and J. Ging: J.Amer. Ceram. Soc., 38 (1955), 44.
- 2) W.B. Crandall: private communication.
- 3) 西川, 池田, 三原: National Technical Report, 4 (1964), 305.
- 4) F.P. Knudsen: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), 94.
- 5) R.M. Spriggs: J.Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), 628.
- 6) R.M. Spriggs and L.A. Brisette: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), 198.
- 7) R.M. Spriggs and L.A. Brisette: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), 400.
- 8) Ryshkewitch: J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953), 65.
- 9) L.T. Trostel, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), 563.

会 告

社団法人 粉体粉末冶金協会賞規定

第1条 本会は粉体粉末冶金に関する科学技術の振興のため粉体粉末冶金協会賞を設け、本規定によりこれを本協会員に授与する。

第2条 本賞は次の3種類とし、賞状および賞牌を授与して表彰を行なう。

1. 功 労 賞
2. 研 究 功 績 賞
3. 技 術 功 績 賞

第3条 功労賞は粉体・粉末冶金に関する科学技術の発達に多大の功労があった者に授与する。

第4条 研究功績賞は粉体・粉末冶金に関する優秀な研究業績を本協会誌その他に発表した者に授与する。

第5条 技術功績賞はわが国の粉体・粉末冶金の技術の進歩発達に関して顕著な業績をあげ、これを公表した者に授与する。

第6条 受賞の件数は原則として毎年これを次のとおり定める。

1. 功 労 賞 1件以内
2. 研究功績賞 3件以内

3. 技術功績賞 3件以内

第7条 受賞候補者の推薦者は本協会員とし、推薦にあたっては業績その他を記した所定の推薦書を会長に提出する。

第8条 受賞者選考のため次の委員会をおく。

1. 功労賞選考委員会
2. 研究功績賞選考委員会
3. 技術功績賞選考委員会

第9条 選考委員は理事会にはかり、毎年会長これを委嘱する。選考委員会は7名以上の委員をもって構成し、受賞者の選考にあたる。

第10条 選考委員会は選考結果を、選考理由、業績要旨および履歴などの書類とともに会長に報告しなければならない。

第11条 会長は選考委員会の報告を理事会にはかり、その承認を経て、それぞれの賞の受賞者を決定する。

第12条 会長は本会の通常総会において賞の授与を行なう。