焼結フェライトにおける空隙の観察*

佐々木 敬 子**・武 井 武***

Keiko Sasaki and Takeshi Takei: Observation on Pores in Sintered Ferrite.

The optical and electron micrographic examination of sintered Ni ferrite under the normal grain growth showed that pore remains at grain intersections when the cylindrical pore closes and that subsequent grain growth changes the shape and distribution of the pore. That is, boundary migration due to grain growth leads the pores to set on grain boundaries and some of them to isolate from grain boundaries.

Size, shape and population of the pores observed at these stages of sintering are subjected to statistical analysis, and a model for explaining the change of pores is proposed.

(Received May 8, 1967)

I 緒 言

粉末焼結体の諸性質が空隙の影響を受けることはよく知られている。フェライト焼結体において、空隙は磁氣的に不活性な相として働く。したがって焼結フェライトの品質管理上、空隙調整は重要な問題である。しかし空隙の挙動に影響をおよぼす因子が複雑であるため、空隙に着目した研究はなされていない。著者等は空隙そのものに着目し、種々の方法による観察を基礎としてその挙動を解明することを試みている。先の速報(本誌12巻6号)で結晶粒内に閉じ込められた空隙に対する知見を述べた。本稿では結晶粒境界に存在する空隙の挙動として、Ni フェライトの連続結晶成長に伴う空隙の大きさ、位置、形状などの変化を観察した結果を述べる。

II 実験方法

市販特級 NiO, Fe₂O₃ を出発原料とし、化学量論的組成になるよう秤量後、ボールミルを用いて20時間湿式混合した。乾燥した原料混合物に1% PVA 水溶液を粘結剤として加え、約 1.5t/cm² の圧力で直径約 1cm の円板に成形した。これを空气中で 1350°C および 1400°C に所定の時間焼成後急冷した。soaking time はおのおの約 5min. とした。

焼成した試料の断面をダイヤモンドペーストで仕上げ研磨し、HF-HNO₃ 系溶液で軽く腐食後超音波洗浄(10KC)を行ない検鏡用試料とした。研磨面の電子顕微鏡観察は二段レプリカ法によった。

III 実験結果ならびに考察

(a) 結晶成長に伴った空隙の大きさの変化

1350°C, 1400°C において空气中種々の時間で焼成した試料の平均結晶粒径、および空隙径を測定した。ここでは一定方向最大径の平均値を平均結晶粒径および空隙

径とした。Fig. 1 に平均結晶粒径および空隙径の時間変化を示す。

1350°C, 1400°C のいずれにおいても平均結晶粒径の時間変化に対して連続結晶成長の経験式(1)を適用すると、二つの直線関係から成り立っているように思われる¹⁾。

$$D = D_0 t^n \quad (1)$$

D : 時間 t における平均結晶粒径

D₀, n : 粉の性質、焼成条件に依存する定数

t : 焼成時間

そして勾配 n は Fig. 1 の a, b 両直線とも平均結晶粒径約 10μ を境に変化しているように思われる。この屈曲点に到達する時間は焼成温度が高い程短いようである。屈曲点到達後は焼成温度にかかわらず勾配がゆるやかになることが認められる。

同様に空隙径の時間変化を示したのが Fig. 1 の c である。結晶粒に対する経験式(1)がやはり適用される。すなわち空隙自体も徐々に成長していくものと考えられる。この場合空隙径は結晶粒の成長の場合のようにはっきりした屈曲点を持たずにはほぼ直線的に増加する。結晶粒の場合とくらべ直線からのずれが多いのは、空隙の大きさの変化と平行して空隙の位置の変化が生じているためと考えられる。すなわち結晶粒境界会合点に空隙が存在している場合には、空隙の成長はほぼ等方的におこるが、空隙が結晶粒境界に存在している場合には、二

* 粉体粉末冶金 昭和41年度春季大会(1966年5月)

** 慶応義塾大学工学部大学院 東京都小金井市前原町

*** 慶応義塾大学工学部 東京都小金井市前原町

¹⁾ 平均結晶粒径を焼成時間に対し方眼グラフにプロットするとある時間以降において変化率が著しく小さくなる傾向がみられるので直線 b における屈曲点の存在を妥当なものと考えた。

Fig. 1 Kinetics of continuous grain growth.

Fig. 2 Number of grains and pores in unit area vs. sintering time.

方向に作用する粒境界エネルギーの影響を受け、空隙の成長は必ずしも等方的におこらない。すなわち空隙の成長と結晶粒の成長は趣きを異にするものと思われる。

(b) 空隙の数の変化

一定面積に含まれる空隙と結晶粒の数の時間変化を

Fig. 2 に示す。これから結晶粒の数の減少につれて空隙の数も減少していくことがわかる。空隙の数の減少は結晶粒の数の減少よりゆるやかに進行するようである。

(c) 空隙の位置と形状の変化

Fig. 3 は連続結晶成長の各段階における組織の代表と

Fig. 3 Time sequence for normal grain growth in specimens fired at 1350°C for 0.8, 8 and 51 hours. $\times 1000$.

思われる光学顕微鏡写真である。a, bの組織は結晶粒が 10μ 以下のnの大きい部分に相当する。cはFig. 1の直線a, bにおいて屈曲点通過後の組織を示す。まず位置に注目してみると、a, bにおいて空隙は直線に近い結晶粒境界の会合点(intersection)に多く見られるようである。結晶粒の成長が緩慢になる段階ではcに示すように会合点だけでなく結晶粒境界および結晶粒内にも空隙が認められる。この傾向は1350°C焼成、1400°C焼成のいずれの試料にも共通している。

次に空隙の形状について述べる。屈曲点に到達する付近まで空隙はそれを囲む四つ以上の結晶粒壁によって構成されている。結晶粒壁は平面に近いものであるため、こうしてできた空隙は多面体形を呈する。この多面体を構成する面の大部分は四角形、五角形、六角形であった(Fig. 7, a)。屈曲点通過後は空隙を構成する面が曲面化する傾向にあるように思われる(Fig. 7, b)。この時の結晶粒境界にはいく分曲率を持ったり、屈折を持ったりする傾向が認められる。

以上(a), (b), (c)を総合すると、連続結晶成長の初期および中期(いずれも焼結の後期段階に属する)における空隙の変化と結晶成長との関連を次のように推測することが出来る。

連続結晶成長の初期においてFig. 1のa, b両直線の勾配は温度に依存するが、屈曲点通過後(中期)の勾配は類似している。したがって屈曲点を境に結晶成長の機構が変化していることが考えられる。さらに前期においては空隙が結晶粒境界の移動の妨げにならずに結晶粒境界に沿って位置を移し、結晶粒成長と共に新しく生じた粒境界会合点に集合することが考えられる****。その結果結晶粒成長と共に空隙の数が減少し、大きさが増加したと思われる。これらの変化は比較的速く行なわれるが、温度が高い程その傾向が著しくなるようである。そこで初期の変化を推進する駆動力の一つとして製造条件によって定まる原料粉末の歪エネルギーを考えてみるに、原料粉末が同じであれば一般にそれから作った圧粉体における歪エネルギーの絶対和は等しい。したがって、

Fig. 1のa, b両試料の持つ歪エネルギーは等しいと考えられる。そしてこの歪エネルギーは焼結に伴って起こる再結晶過程で解放される。この速度は再結晶過程におけるイオンの動きやすさに依存するであろうから、温度が高い程速度が大で空隙の変化が著しく起こることが一応説明される。また、歪エネルギーが非常に大きいと思われる粉末を使用すると、粒境界移動速度が増加して、粒境界移動に空隙が追従できなくなる場合が観察される。この場合には、空隙の集合がほとんど行なわれずに小さいまま粒境界から粒内に空隙がとり込まれるものと思われる²⁾。

さて大きな空隙を粒境界会合点に持つ粒境界はこの空隙に影響され円滑に移動を行なうことができなくなる。すなわち粒境界の一方を空隙によって止められると、粒境界の空隙に直接連結していない他端が移動することになる。そうした場合、たとえばFig. 4に示すように、空隙を囲む結晶粒の一つAが他の結晶粒BおよびCに同図②③④⑤のような順序で侵食されて消滅し、空隙が結晶粒境界に存在する結果となることも考えられる。

また一方Fig. 5に示すように空隙をはさんで存在していた結晶粒境界が転位線状に変化したと思われる例もいくつか観察された。この場合には、転位線(Fig. 5における破線)と同一点で交わる二つの粒境界が若干の角度を持って互いに交わっている(Fig. 5, a)ことが認められた。この傾向はNiフェライト-マグネサイト系固溶体においても観察された(Fig. 6)。さらに焼成時間を長くすると、転位線は次第に減少し、粒境界は直線で構成されるようになった。このような観察結果から、空隙が結晶粒内に現われる理由の一つを次のように考える。再結晶過程において粘性流動等により隣り合った結晶粒が互いの方位を近づけ、結晶粒境界に存在していた多くの空格子が粒境界を通して近くの空隙等に吸収された場

²⁾ 同一原料混合物を1000°Cで仮焼後ボールミルで20時間粉砕した試料では、この現象が見られた(未発表)。先に発表したMn-Znフェライトにおいて観察された組織もこの場合に準ずるものと思われる。

Fig. 4 Schematic representation showing migration of boundaries around a pore.

Fig. 5 Schematic representation of boundary disappearance, dotted line showing a kind of dislocation.

(Illustration of electron micrographs)

合には、粒境界は消滅し空隙が結晶粒内に存在する結果となる。不純物が多い場合には、最初転位線が現われるであろうが、熱処理によってこれも次第に消滅するものと思われる。転位線が現われない場合、あるいは転位線

の消滅が速やかに進行する場合には、その変化に結晶粒境界が追従出来ず、粒境界会合点の名残りとして Fig. 5, a に示す屈曲を一時期保持するのであろう。以上のようにして結晶粒境界会合点に存在していた空隙が結果的

Fig. 6 Micrograph of Ni ferrite-magnetite solid solution. $\times 1200$.

Courtesy H. Tsuge.

に結晶粒境界、さらに結晶粒内に位置を移すことが可能と思われる。

結晶粒境界から粒内に空隙がとり込まれる過程は次のようにも考えられる。すなわち空隙を途中で抱えた粒境界が焼結進行に伴って粒成長をする場合には、粒境界移動速度と空隙の大きさが問題となる。粒境界移動速度が大で空隙の移動が追いつかない場合は、空隙が結晶粒内にとり込まれる結果となろう。また粒境界移動速度がそれほど大きくない場合は、空隙が比較的小さければ移動に追随するであろうし、大きければ粒境界移動を妨げ、

粒境界はその位置にとどまるものと思われる。

以上述べた変化過程において、粒境界が空格子点を吸収しその結果空隙が収縮するという変化も考えられる。試料の観察では粒境界が空格子点の sink として作用しているかどうか明らかでなかったが、sink として作用するには空隙が気体を包含していない状態が望ましいと思われるから、空隙が気体を包含していると考えられる本試料においては収縮をそれほど考慮しなくてよいように思う。

これ等の一連の変化を電子顕微鏡写真で示したのが Fig. 7 である。a は初期に見られる代表的な粒境界空隙の形状を示す。b は結晶粒成長の初期から中期に移る段階および中期全般にわたってみられる曲面で構成されている粒境界空隙である。曲面上には同心円状の転位線が認められる。c, f は粒境界の移動、消滅に応じて粒境界会合点から粒境界に空隙が位置を移す過渡期の状態と思われる。d に至って空隙は粒境界に位置する。さらに粒境界が移動して結晶粒内に空隙がとり込まれる過程を示すと思われるのが e $\rightarrow$ h $\rightarrow$ i, f $\rightarrow$ g $\rightarrow$ i の一連の写真である。

IV ま と め

結晶成長を支配する因子として、焼成時間、温度以外に粉末の状態、成形体の密度、不純物の種類と濃度、化学変化、空隙内の気体 etc. が考えられる。したがって焼成時間および温度に注目した以上の観察結果から空隙の挙動全体に対する結論を得ることはできない。しかし一つの知見として以上の観察結果をまとめると次のようになる。

- (i) 連続結晶成長を初期と中期にわけることができる。
- (ii) 初期において空隙は結晶粒境界会合点に存在する。
- (iii) 中期における空隙の位置は結晶粒境界の移動速度と空隙の移動速度（大きさに多分に支配される）によって定まる。
- (iv) 結晶粒内に存在する空隙は結晶粒境界会合点に存在していた空隙が位置を変えたものであり、中期以降に観察される。

引用文献

- **** W.D. Kingery & B. François : J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), 546.

Fig. 7 Electron micrographs showing the change of pores in location and shape. $\times 3000$