研究

高温におけるフェライト表面の挙動*

岡本 明**, 田村 秀夫**, 吉田 哲郎**

Akira Okamoto, Hideo Tamura, and Tetsuro Yoshida: Surface Behavior of Copper Ferrous Ferrites at Elevated Temperatures

Morphological study on the surface of sintered $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$, which was annealed for a long time in the condition without accompanying any crystal growth, were carried out to clarify the relation between the surface configuration and its orientation, and to determine the anisotropy value of surface free energy.

The annealing of ferrite sealed in an evacuated quartz tube resulted in the surface formed by (111) plane and continuous surface which was variously oriented near to (001). The observed surfaces were classified into three types according to the constituent plane; (1) surface formed by only continuous surfaces, (2) surface containing steps consisted of continuous surfaces and (111) planes, and (3) surface containing the steps consisted of continuous surfaces and (111) and $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ planes.

A relation between the surface orientation and surface pattern was derived and plotted in a stereographic projection triangle.

Applying the Herring equation to the diagrams which show the relation between surface configuration and its orientation, the ratios of surface free energy of continuous surface to that of (111) plane were determined as 1.37, 1.25 and 1.11 at 1050°, 1100° and 1150°C respectively.

(Received December 24, 1973)

I 緒 言

高温におけるフェライト表面の状態を知ることは、高温における反応性あるいは焼結現象等を解明する時に非常に有効である。しかしその動的な挙動には多くの因子が関与して解明を複雑にするため、今回は静的な挙動についてのみ報告する。

高温において結晶表面にステップが現れる現象は、“thermal etching”として古くから知られていたにもかかわらず、系統的な研究^{1), 2)}が行われたのは近年になってからのことである。それも金、銀あるいは銅などの金属についてであり、酸化物については現在にいたるまでほとんど報告が無い。このステップは、外界との物質の出入りがある時には、結晶成長に起因したものであり、また外界との出入りが無い時には、表面エネルギー最小となるように形状変化したために生じたものである³⁾。結晶の場合は、方位により表面エネルギーが異なるため、一般的には、エネルギー最小の表面は、表面エネルギーに関し等方的な水のように平らにはならない。そこで、外界との物質の出入りが無いような系で熱処理した時得

られるステップの形状から、逆に、そのステップを構成している面の表面エネルギーの相対値、すなわち表面エネルギーの異方性の値を知ることができる。

本研究では、広い温度範囲にわたってスピネル単相が得られ、また一回の熱処理により、同時に多くの方位の表面についての情報が得られる $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体を実験に用いた。この焼結体をできるだけ物質の出入りの無いような条件下で熱処理し、その時各結晶粒表面で観察された表面形状と表面方位との関係を明らかにした。すなわち単結晶の任意の断面を、物質の出入りが無い条件下で熱処理をした時に、どのような表面形状になるかわかるような図表を作成した。さらに Herring の式を用いて、表面形状と表面方位との関係を示す図より、直接、ステップを形成する各面の表面エネルギーの相対値を求めた。

* 昭和48年5月 本協会春季大会にて発表，昭和48年12月24日受理

** 慶応義塾大学工学部応用化学科，横浜市港北区日吉町832 (〒223)

II 実験方法

実験には $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体を用いた。市販特級試薬の CuO および利根産業社製高純度 Fe_2O_3 を出発物質とし、これを 850°C で仮焼した。次にこれを $11\text{ mm}\phi \times 3\text{ mm}$ の円板に加圧成形した。粒界との相互作用を小さくし、また方位決定を容易にするため、 1200°C で焼成し不連続粒成長により粒径が約数百ミクロンの焼結体を得た。この焼結体内部の組成の均一化および酸素含量の制御のため、空気中の $1050\sim 1150^\circ\text{C}$ の種々の温度で長時間熱処理した。このようにして得られた試料の片面をエメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、超音波洗浄後、石英管に真空封入し、 $1050\sim 1150^\circ\text{C}$ の温度範囲で最高 200 時間の熱処理を行った。熱処理後の試料は光学顕微鏡および電子顕微鏡により観察し、各結晶粒の表面の形状を分類し、記録した。観察の終わった試料は方位決定のため、再び 1100°C に加熱した後空气中で 600°C まで $100^\circ\text{C}/\text{h}$ の冷却速度で徐冷し、酸化によりヘマタイト相を析出させた。この試料を軽くバフ研磨し、板状に析出したヘマタイト相が研磨面においてなす角度を測定し、これから各結晶粒の表面の方位を前報⁴⁾に述べた方法により決定した。

III 結果および検討

Photo. 1 に石英封管中で 1100°C で 200 時間熱処理したままの $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体の表面の顕微鏡写真を示した。熱処理前は、鏡面に研磨しておいた表面に、熱処理によって、各結晶粒ごとに異なったステップがあらわれているのが観察された。Photo. 2 および Photo. 3 は、各結晶粒表面の、二段レプリカ法による、電子顕微鏡写真である。ひとたび不連続粒成長により、巨大化した結晶粒は、熱処理による粒界移動がほとんど認められなかった。そこで、同一結晶粒について、長時間熱処理後の表面形状の観察、ならびに、酸化処理による面方位の決定を行うことが可能であった。

III-1 空気中および封管中での熱処理

Photo. 2-(a) は空気中で 1050°C 、50 時間熱処理後に空气中で急冷した試料、(b) は内容積が約 4 cc の透明石

Photo. 1 The surface of sintered $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ which was annealed at 1100°C for 200 hr in a evacuated quartz tube.

Photo. 2 Effect of atmosphere during annealing on surface configuration of $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$.
(a) annealed at 1050°C for 50 hr in air.
(b) annealed at 1050°C for 50 hr in a evacuated quartz tube.

英管に真空封入後、同じ条件で熱処理した試料の表面に現れた種々の表面形状のうちの代表的なものである。空气中で熱処理すると個々のステップは鋭い稜を持たず、細かい凹凸が多く、各結晶粒ごとにその表面形状は多様な変化を示した。これに対して石英封管中で熱処理したものはステップが規則正しくなっており、表面形状も単純なものが多く、次節で行うような表面形状の分類が可能であった。

空气中で熱処理すると、主としてフェライト表面での酸素の出入りにより、表面形状は複雑なものになると考えられる。とくに降温時における酸素の吸収が表面形状に大きな影響を与えているようである。これに対して外界との物質の出入りが無い、封管中で長時間熱処理した試料の表面に観察されたステップは、表面エネルギーを最小にするように、形状変化したため得られたものと考えられる。

III-2 表面形状の分類

石英封管中で熱処理した場合は、Photo. 2 (b) に示されるように、表面が、なめらかな面と荒れた面との 2 種類の面からなることが観察された。なめらかな面は、この面が、冷却し酸化した時に、(111) 面に沿って析出するヘマタイト相と同一方向であることより、(111) 面および $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面であることが確認された。また荒れた面は、はっきりと決った方位を持たずに、ある範囲内の連続的な方位で、同様な表面形状であることが観察された。そこで、この面を continuous 面と名付けた。このように、2 種類の面があることを考慮しながら、石英封管中で熱処理をほどこした試料の、各結晶粒の表面を観察すると、種々の表面形状は、(111) および $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面と continuous

Photo. 3 Classification of surface configurations for $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ annealed in evacuated quartz tubes.

- (a) pattern A: surface formed by only continuous surface.
 (b) pattern B: surface containing steps formed by continuous surfaces and (111) planes.
 (c) pattern C: surface containing steps formed by continuous surfaces, (111) and $(\bar{1}\bar{1}1)$ planes.

面との組み合わせであり, これらはすべて Photo. 3 の (a), (b) および (c) に示されるように, 3つの型, A, B および C に分けられることがわかった.

A: continuous 面のみにより構成されている場合.

B: (111) 面および continuous 面よりなる単純なステップで構成されている場合.

C: (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$ および continuous 面よりなる複雑なステップで構成されている場合.

III-3 方位—表面形状図

研摩後熱処理した面での各結晶粒の表面形状を A, B および C に分類, 記録した後, 各結晶粒表面の方位決定を行った. 決定された方位と, 分類された表面形状との関係をステレオ投影単位三角形内にプロットした. Fig. 1 に 1050°C で 200 時間熱処理した試料について, 各結晶粒の断面の方位とその表面に現われた表面形状との関係を示した.

長時間熱処理後観察された表面形状は, 前述のように表面エネルギー最小という条件を満たした形状に近いと

考えられる. そこでこの図はある方位の表面が, 基本となるステップの構成面 (この場合は (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$ および continuous 面) の組み合わせにより全遊離エネルギーが最小となるためには, どのような組み合わせで, またどのような面積比になるかを示していると考えられる. これはいくつかの成分を混ぜた時に, 遊離エネルギーの合計が最小となるには, どのような相関係が安定であるかを示す金相学的な表現の方法と類似している. ただここで異なるのは図中の座標であり, 金相学の状態図では一般的にモル分率あるいは重量分率を等間隔で目盛っているのに対し, 方位—表面形状図では座標が角度で目盛られている. 状態図で用いられている用語をそのまま引用すれば, A 領域は固溶域に相当し, この領域では (001) 面の配向に近い任意の配向の面, すなわち continuous 面のみが存在する. B 領域は (111) 面および continuous 面の 2 種の面により構成される. B 領域の continuous 面はもとの面の方位 (たとえば Fig. 1 における P の方位) と (111) pole を通る大円 (図中の点線) と, A 領域と B 領域との境界との交点の方位 (Fig. 1 における C_1 の方位) をもつ. また C 領域は (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面および continuous 面で構成される. この continuous 面は A 領域と B 領域との境界線と (001) , (101) pole を通る大円との交点の方位 (Fig. 1 における C_2 の方位) をもつ.

III-4 表面エネルギー的考察

ある方位の表面が, Fig. 2 に示すように $\gamma_{(111)}$ および γ_c の表面エネルギーを持つ (111) 面および continuous 面により構成されたとする. そして, これらの面のなす角度が θ_{eq} の時, 全体のエネルギーが最小になるとすると, Herring の式⁵⁾が成り立つ.

$$\gamma_{(111)} = \gamma_c \cos \theta_{eq} - \partial \gamma_c / \partial \theta \sin \theta_{eq} \quad (1)$$

前報で, $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体中の粒内空隙の (001) 面に近い方位の面が球面に近い曲率を示し, この方位の

Fig. 1 Stereographic projection showing the relation between surface orientations and their configurations.

Fig. 2 Schematic illustration of surface configuration of B-pattern. The original surface inclined at angle θ to the (111) plane.

面については $\partial\gamma_c/\partial\theta \approx 0$ と考えられることを報告した⁶⁾。この事実から、今回の結果についても、(1) 式中の continuous 面の表面エネルギーの角度依存性、 $\partial\gamma_c/\partial\theta$ は 0 と考えられる。そこで(1)式は、

$$\gamma_{(111)} = \gamma_c \cos \theta_{eq}. \quad (2)$$

のように近似できる。ここで θ_{eq} はステップを形成している(111)面と continuous 面とのなす角度である。そこで、干渉顕微鏡などにより、この角度を直接測定することができれば、(2)式より、 $\gamma_{(111)}$ と γ_c との比を求めることができる。本実験においても、干渉顕微鏡により、この角度の測定を試みたが、ステップが微細すぎて（高さが 1μ 前後）、測定できなかった。そこで、本実験では、前節の、方位一表面形状図から θ_{eq} を求めることにした。Fig. 2 の (111) 面と熱処理前の結晶粒の断面とのなす角度を θ とすると、 $\theta < \theta_{eq}$ の時はステップを形成するが (B 領域)、 $\theta = \theta_{eq}$ のときは、ステップを形成せずに平らになる。すなわち、結晶粒の断面の方位が、(111)面と θ_{eq} の角度をなしている時には、ステップを形成せず、continuous 面のみとなる。そこで Fig. 1 における、A B 境界と(111) pole とのなす角度を測定すれば θ_{eq} が求まる。

Fig. 3 における、この境界線は、(111) pole と同一角をなす曲線とはほぼ一致することがわかった。そこで(111) および(001) pole を通る大円上での、A 領域と B 領域と

Fig. 3 Domain variation of surface pattern at elevated temperature. Each sample annealed at 1050°C, 1100°C and 1150°C for 200 hr in a evacuated quartz tube.

Fig. 4 Time dependence of θ .

の境界、すなわち Fig. 1 における C_0 と(111) pole とのなす角度を、ウルフネットを使用して求め、 θ_{eq} の値とした。

III-5 温度依存性

Fig. 3 に 1050°C, 1100°C および 1150°C で 200 時間熱処理した試料の方位一表面形状図を示す。この図から温度が高くなるに従って A 領域が増大し、それに伴って C 領域が減少し、1150°C では消失していることがわかる。

測定された θ から $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値を求めるためには、観察されたステップが平衡状態になくはならない。そこで平衡に達しているかどうかを確かめるために熱処理時間による θ の変化を調べた結果を Fig. 4 に示した。このグラフより、50 時間以上ではほとんど θ の値に変化が無いことがわかる。そこで 200 時間熱処理した試料の θ の値を測定し、1050°C, 1100°C および 1150°C 各温度においてそれぞれ 43°, 37° および 26° を得た。この値を(2)式に入れ $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値を計算した。その結果を Table 1 および Fig. 5 に示した。このグラフより $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値

Table 1. Values of θ and $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ at 1050°C, 1100°C and 1150°C.

Temperature (°C)	θ_{eq} (degree)	$\gamma_c/\gamma_{(111)}$
1050	43	1.37
1100	37	1.25
1150	26	1.11

Fig. 5 Effect of annealing temperature on $\gamma_c/\gamma_{(111)}$.

は温度が高くなるに従い減少することが見出された。すなわち温度が高くなるほど表面エネルギーの異方性は減少した。これまでも銀や金などの金属について、微結晶の形状⁷⁾から、あるいは結晶粒界の grooving⁸⁾ から表面エネルギーの異方性の温度依存性が研究されており、いずれも温度が高くなるほど異方性の値は小さくなるという結果が得られている。

空隙の形状から表面エネルギーの異方性に関する情報を得ようとする場合、温度が高くなると空隙の成長や収縮が激しくなり、平衡状態が実現できず表面エネルギー的な検討が困難であった。これに対し結晶表面の場合にはこのような現象が起こらないので、比較的高い温度までの異方性の値が得られた。またこの実験で 1100°C で得られた $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値 1.25 は、同一温度で $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体中の粒内空隙の形状から求めた $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値 1.29⁴⁾ と比較的良好一致を示した。

IV 結 論

不連続結晶粒成長により結晶粒を巨大化させた $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 焼結体の研磨面を 1050~1150°C の温度範囲で熱処理後、観察し、次の結果を得た。

空气中で熱処理した試料では酸素の出入りにより複雑なステップが観察された。また石英管に真空封入後熱処理した試料の表面は、(111)および $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面と continuous 面との組み合わせにより構成されていた。そしてこれらの面の組み合わせにより表面形状を次の 3 種に分類する

ことができた。

A: continuous 面のみにより構成されている場合。

B: (111) 面および continuous 面よりなる単純なステップで構成されている場合。

C: (111), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ および continuous 面よりなる複雑なステップで構成されている場合。

これらの表面形状を示す結晶粒表面の方位を調べ、表面方位と表面形状との関係をステレオ投影単位三角形内にプロットして方位—表面形状図を作成した。

この方位—表面形状図において、A 領域と B 領域との境界と (111) pole とのなす角度と Herring の式より、continuous 面と (111) 面との表面エネルギー比 $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ を計算したところ、 $\gamma_c/\gamma_{(111)}$ の値は 1050°C, 1100°C および 1150°C でそれぞれ 1.37, 1.25 および 1.11 となり、温度が高くなるほど表面エネルギーの異方性は減少した。

文 献

- 1) A. J. W. Moore: Acta Met., **6** (1958) 293
- 2) G. E. Rhead and H. Mykura: Acta Met., **10** (1962) 843
- 3) C. Herring: *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Edited by Smith and Gomer, Univ. of Chicago press, Chicago (1953) 5
- 4) 岡本, 田村, 吉田: 粉体および粉末冶金, **20** (1973) 194
- 5) H. Mykura: *Molecular Process on Solid Surfaces*, Edited by Drauglis, McGraw Hill Book Co., (1969) 129
- 6) 岡本, 吉田: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 16
- 7) B. E. Sandquist: Acta Met., **12** (1964) 585
- 8) M. McLean: Met., **19** (1971) 381

会 告

キーファー教授講演会開催のお知らせ

超硬合金、タンモリ、焼結鉄などで有名な R. Kieffer 教授がメルボルン（オーストラリア）の学会に出席の帰途来日されます。つきましてはこの機会に教授にお願いして下記のごとく講演会を開催いたすことになりました。

日 時: 昭和49年8月28日(水) 午後2時より

場 所: 経団連会館会議室9階

(東京都千代田区大手町1丁目5-7)

電話03-279-1411)

共 催: 超硬工具協会

粉体粉末冶金協会

講 師: Professor Dr. Richard Kieffer

Vorstand des Institutes für Chemische

Technologie Unorganischer Stoffe an der

Technischen Hochschule, Wien.

題 目: New Development of Sintered Cutting Tools

(内容) 超硬合金, 炭化物, 窒化物, 粉末高速度鋼, 焼結ダイヤモンド等

(時間) 講演50~60分, 討論20分

参加費: 4,000円

定 員: 50名(定員になり次第締切ります)

申込方法: 便箋に横書きで(1)参加者氏名(2)勤務先(名称, 所在地, 郵便番号, 電話)を明記の上, 下記あてにお申し込み下さい。参加費は超硬工具協会より参加受付の返信がありましたら現金書留にてご送付下さい。

申込先: 〒101 東京都千代田区鍛冶町1-10-4丸石ビル
超硬工具協会

電話03-251-4847

申込締切日: 昭和49年8月10日(土)