Alnico 永久磁石の光像とその結晶粒方位決定への応用*

白川 勇記 大原 亨 阿部 健**

Yûki Shirakawa, Toru Ôhara and Takeshi Abe : On the Light Figures of Alnico Permanent Magnet and their Application to the Grain Orientation Determination. The light figures were studied to determine the orientation of columnar grains of Alnico permanent magnet. As the results, it was found that the solution of 4 cc concentrated chloric acid plus 1 cc liquid bromine plus 44 cc methylalcohol is the best reagent for observation of figures on the three principale crystallographic planes and that the growth direction of grains of the columnar Alnico magnet on the market is near in the direction [100].

(Received December 27, 1962)

I. 緒 言

Alnico 系永久磁石の特性を向上させる一方法として、磁石合金を柱状結晶にする製造方法が行なわれている。この合金の結晶では、[100] 方向が成長しやすく、かつ [100] は磁化容易方向であるから、成長した柱状結晶の長軸方向が磁気測定方向に一致した場合は結晶異方性によりこの方向の磁性は最良となる⁽¹⁾。しかるに、現用柱状結晶磁石の個々の柱状結晶の長軸は互いに傾き、長軸方向と磁気測定方向とが必ずしも一致していない。したがって、これら個々の柱状結晶の面指数あるいは長軸の方向を正確迅速に知ることが磁性ならびに製造法の研究の一助になるものと考えられる。

結晶方位を決定する基礎的な方法は X 線回折法であるが、これは設備や手続きが煩雑で長時間を要する。もつとも容易に実施され得るのは光像法⁽²⁾であろう。光像法による結晶方位の決定のためには純金属あるいは合金について数多く実施され、好適な試薬がそれぞれ発見されている⁽²⁾。しかし Alnico 系永久磁石合金についてはまだ実施されず、適当な腐食試薬は知られていないようである。よって光像について研究を行なうことにした。光像を観察するための装置およびその手続きは詳細に報告⁽²⁾されているの

で、ここでは省略することにする。腐食に用いた試薬の一部を Table 1 に示してある。

II. 試 料

実験に用いた試料は 8% Al, 14% Ni, 24% Co, 3% Cu を含む鉄合金である。まず 500 g を秤量し、高周波炉で溶解し、その中より約 200 g を W 抵抗真空炉で再溶解した。この際の坩堝は内径 26 mm の特殊な先端を有するアルミナ管で、約 0.6 cm/min の速度で炉内を降下させた。かくして得られた合金単結晶の長さは約 4 cm であった。このままでは 1250°~1000°C を徐冷したことになる、いわゆる $\alpha\gamma$ 相が存在しているので、1250°C に 20 分間加熱後空冷した。なお、腐食する前にあらかじめエメリー紙 0 番で研摩して初期条件を一定にした。

III. 観 察 結 果

種々の試薬で腐食し、光像を観察し、各主要面についてその明瞭度を求め Table 1 に示した。表には得られた光像をも付記してある。つきにおのおの場合について詳しく詳述しよう。

(1) 100% HNO_3 : 濃硝酸で腐食するとわずか 20 秒位で表面が少し黒変するし、そしてその後変化がないので光像は認められない。なお、試薬を 100% としたのは市販の濃厚な酸そのものを、また塩の飽和水溶液を示すものである。

(2) 50% HNO_3 +50% H_2O : 2 分位で表面が赤く腐食さ

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1962 年 10 月本会広島大会に発表

(1) G. Ebeling and A. Burr: J. Metals, 4(1953), 537.

(2) 山本, 渡辺: 金属物理, 5(1959), 196.

れるが、全然光像は観察されない。時間を多くかけても変化がない。

Table 1 Experimental results on light figures of Alnico single crystal. The mark $\odot$ denotes a distinct light figure suitable for the determination of orientation, $\circ$ a distinct but not suitable and $\times$ an indistinct or no light figure.

No.	Etching reagent	Sharpness and suitability of light figure			Optimum etching time (min)	Form of light figure		
		(100)	(110)	(111)		(100)	(110)	(111)
1	HNO ₃ 100%	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
2	HNO ₃ 50% H ₂ O 50%	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
3	HCl 100%	$\circ$	$\circ$	$\circ$	90	—	—	—
4	HCl 9 cc CrO ₃ 1 g	$\odot$	$\circ$	$\odot$	20	Photo. 1 a	Photo. 1 b	Photo. 1 c
5	HCl 3 cc HNO ₃ 1 cc	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
6	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ sat. sol.	$\times$	$\times$	$\times$	—	—	—	—
7	FeCl ₃ 6 H ₂ O sat. sol.	$\odot$	$\odot$	$\odot$	25~60	Photo. 2 b	Photo. 2 c	Photo. 2 d
8	HCl 4 cc Br 1 cc CH ₃ OH 44 cc	$\odot$	$\odot$	$\odot$	5~15	Photo. 3 a	Photo. 3 c	Photo. 3 e

(3) 100% HCl: 短時間の腐食では表面が輝いて光像は現われない。約 90 分以上腐食すると(100)面では薄い十字形, (110)面では 2 回対称形, (111)面では三つ矢状の光像が得られる。いずれの面の像も不鮮明でとくに(110)面が著しい。

(4) 9 cc HCl+1 g CrO₃: 約 20 分腐食した場合の光像を Photo. 1 に示してある。写真に示すとおりいずれの面から

(7) 100% FeCl₃ 6 H₂O: Photo. 2 に観察結果の一部を示す。(100)面では 5 分程度の腐食で薄い十字形が現われ、

腐食時間を増加すると順次菱形になり、約 15 分で Photo. 2 a のごとくになり、25 分位からまた十字形に戻って 60 分になると、Photo. 2 b のごとく鮮明になる。(110)面では短時間腐食では不鮮明で 60 分でも Photo. 2 c に示す程度の光像しか得られない。(111)面の光像は約 25 分で Photo. 2 d のごとく三つ矢が現われ、長時間では少し鮮明になる。

(8) 4 cc HCl+1 cc Br+44 cc CH₃OH: 観察結果の一部を Photo. 3 に示す。(100)面の光像は 2~3 分で現われ 5 分で Photo. 3 a のごとく鮮明な 4 回対称を示す。腐食時間の増加により十字線の巾が広くなり 30 分で Photo. 3 b のごとくになる。(110)面では 2~3 分で不鮮明ながら 2 回対称の光像が現われるが、鮮明な形になるには他の面に比し、長時間を要し、15 分で初めて Photo. 3 c のとき光像が得られる。しかしこの光

像はさらに長時間の腐食では大きく変化し Photo. 3 d のごとく 60 分では線が末広になる。(111)面は 5 分ころから Photo. 3 e のごとくに 3 回対称の鮮明な光像を示す。長時間腐食では Photo. 3 f のごとく対称性は不鮮明になる。

以上のごとくこの試薬を用いれば、(100), (110), (111)各面ではそれぞれ 5, 15, 5 分の腐食で鮮明な光像が現われ、角度測定には好適である。

Photo. 1 Light figures in Alnico magnet crystal (Etching reagent: 9 cc HCl+1 g CrO₃; 20 min).

も光像が現われ、(100)面の光像が最も鮮明である。矢の幅が広くて正確な角度測定には不適当である。(110)面の光像は不鮮明ではあるが、2 回対称性を示し、(111)面には三つ矢が認められる。

(5) 3 cc HCl+1 cc HNO₃: 10 分程度の腐食で表面に皮膜が付着して光像は現われない。

(6) 100% (NH₄)₂S₂O₈: 1 時間腐食しても表面が輝くだけで光像は認められない。

IV. 応 用 例

以上の結果から主要結晶面に鮮明な光像が得られる試薬 (HCl+Br+CH₃OH) 溶液を用い、おもに(100)面の光像を用いて山本, 渡辺⁽³⁾の方法によつて 1~2 の柱状結晶 Alnico 永久磁石の結晶方位を測定した。この方法による方位決定の正確度は 1° 以内である。

(3) 山本, 渡辺: 本誌, 20(1956), 85.

Photo. 3 (Etching reagent: 4 cc HCl + 1 cc Br + 44 cc CH_3OH).

(1) 柱状結晶 Alnico 磁石 A ($\text{Br} = 13400 \text{ G}$, $\text{Hc} = 760 \text{ Oe}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 7.9 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$)

磁石の寸法は高さ 9 mm, 直径 17.5 mm で円筒状の縦断面のマクロ組織は Photo. 4 に示してある。写真には各柱状結晶を模写してそれぞれに番号をつけてある。光像を解析し各柱状結晶の法線の方角を求め Table 2 に示した。表中 α, β, γ はそれぞれ $[100], [010], [001]$ 軸と法線とのなす角を示す。なお, $[100]$ 軸は写真面に垂直に $[010]$ 軸は横軸にとつてある。したがって磁気測定の方角は $[001]$ 軸になる。表からわかるように, 柱状結晶番号 (1), (4), (6), (7), (9), (12) の表面は (100) 面にまた (3), (5),

Photo. 4 Macro structure of columnar Alnico magnet A and numbering of crystals.

Photo. 5 Macro structure of columnar Alnico magnet B.

(8), (10), (11) は (110) 面に近い. 各柱状結晶の長軸と磁気測定方向 $[001]$ とのなす角は, 試料の両端にある柱状結晶

Table 2 Crystal orientation of columnar Alnico magnet shown in Photo.4.

Crystal No.	Orientation angle (degree)		
	α [100]	β [010]	γ [001]
1	1.7	89.5	88.6
2	17.5	77.4	78.2
3	40.6	49.4	82.5
4	2.8	88.1	88.2
5	36.4	53.8	88.2
6	6.2	84.4	86.9
7	10.2	81.4	85.4
8	44.0	45.9	87.8
9	2.3	88.2	89.8
10	40.9	48.8	87.6
11	40.9	59.4	86.5
12	0.1	89.7	89.8
13	14.8	80.6	78.8
14	59.2	52.9	52.3

(2), (3), (13), (14) を除けばすべて 5° 以内にある. とくに (9), (12) はほとんど一致している. したがって優秀な特性が得られている.

(2) 柱状結晶 Alnico 磁石 B ($B_r=13800$ G, $H_c=820$ Oe, $(BH)_{\max}=8.5 \times 10^6$ G.Oe)

高さ 14.7 mm, 直径 20 mm の円筒状磁石で, その横断面と縦断面をマクロ腐食して **Photo.5** に示した. 横断面のマクロ組織はほとんど試料表面で, ここから約 10 箇の結晶粒を選び光像を観察して柱状結晶の長軸の方向を測定した. その結果をステレオ投影で示せば **Fig.1** の通りである. 図からわかるように, ほとんどの柱状結晶の長軸は磁気測定方向 $[100]$ に近く $5^\circ \sim 6^\circ$ 以内にある. しかし中には 5° も離れたものもある. 以上 A, B 両磁石の柱状結晶はさ

らに改良され磁性の向上が期待されてよからう.

Fig.1 Stereographic representation of the orientation distribution of columnar Alnico magnet shown in Photo. 5.

V. 総 括

Alnico 磁石合金の単結晶を製作し, 種々の試薬によつてこれを腐食し, 3 主要面 (100), (110), (111) 面の光像を観察した. 光像は $HCl + CrO_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $HCl + Br + CH_3OH$ の 3 試薬によつて鮮明にあらわれるが, Alnico 系磁石合金の結晶方位決定に好適なものとしては 4 cc $HCl + 1$ cc $Br + 44$ cc CH_3OH の混合液を推す. この試薬は短時間の腐食で十分鮮明な光像を与える. この試薬を用い現用柱状結晶 Alnico 磁石を腐食し, 鮮明な光像を得て, 各柱状結晶の長軸方向と磁気測定方向との関係を調べた.

終りに臨み, 測定に便宜を与えられた山本教授, 渡辺講師に深く感謝する. また研究費の一部は住友金属工業株式会社により援助された. 記して深く謝意を表する.