

技 術 資 料

X線マイクロアナライザーと鉄鋼材料の研究への応用

内 山 郁*

X-ray Microanalyser and Its Application for Study on Ferrous Materials.

Iku UCHIYAMA

I. 緒 言

1949年に、フランスの R. CASTAING がエレクトロンプローブX線マイクロアナライザー (Electron Probe X-ray Microanalyser) に関して発表して以来、急速に各国においてこの装置の研究開発が進められ、その装置を使つて得たデータが広い分野にわたつて報告されつつある。特に、金属や合金の不均一組織や析出物などの研究において非常な成果をあげており、ある人は金相学に革命をもたらすものと述べているほどである。

この装置は、電子顕微鏡、光学顕微鏡およびX線回折装置のおおのこの技術を総合して作った微小部分の元素分析装置である。電子線を物質表面に投射して、そこに含まれている各元素から放射される特性X線を検出することにより、その物質の定性あるいは定量分析を行なうという試みは、すでに1913年頃に H. G. MOSELEY¹⁾ がその原理にふれていたのであるが、電子光学系における諸問題、X線検出法の未熟その他のためにそのままにされていたのである。その後、電子顕微鏡技術が進み、電子レンズを用いて電子線を微小スポットに絞ることができるようになり、また、諸計器の発達に伴い、A. GUNIER の指導下にあつた R. CASTAING²⁾ がこれらの諸問題の解決に力を注ぎ、実用装置として完成させたのである。

現在では、この装置を研究または製作している所は外国では (ABC順)

Applied Research Lab. Inc. (U.S.A.)
 Associated Electrical Industries Ltd. (U.S.A.)
 Cambridge Instruments Co. Ltd. (England)
 Cameca Co. (France)
 Elion Instruments Inc. (U.S.A.)
 Materials Analysis Co. (U.S.A.)
 Metropolitan Vickers (England)

Philips Electronic Instruments Co. (U.S.A.)
 など数多くあげられ、わが国においても、電子顕微鏡技術の優れている (以下順不同)

株式会社日立製作所

日本電子株式会社

株式会社明石製作所

株式会社島津製作所 (Applied Research Lab. Inc. と技術提携)

およびその他において諸外国のものに比肩し得る装置が漸次開発され、市販されつつある。

なお、このエレクトロンプローブX線マイクロアナライザーは、その頭文字をとつて E. P. M. A と略称されるが、単にX線マイクロアナライザー (略称 X. M. A.) と呼ばれることも多い。一方、英国のケンブリッジ大学の V. E. COSSLET や P. DUNCUMB³⁾らは電子線を試料面上を自動的に走査させ、得た特性X線の強度を同期させたブラウン管の輝度に変調して、含まれる元素濃度の相違によるいわゆるテレビ像を作ることにより主として試料面上の各元素の分布状態を知る方法を開発した。その特性X線を検出するまでの原理は R. CASTAING のものと同様であるが、この方式のものは走査型X線マイクロアナライザー (Scanning X-ray Microanalyser) と呼ばれている。

さて、この装置および装置を使用して行なつた研究結果については数多く発表されているので、いまさらここで詳しく述べる必要もないと思うが、本装置において残されている問題点を主体にして装置につき簡単に記し、さらに応用面について記してみることにする。

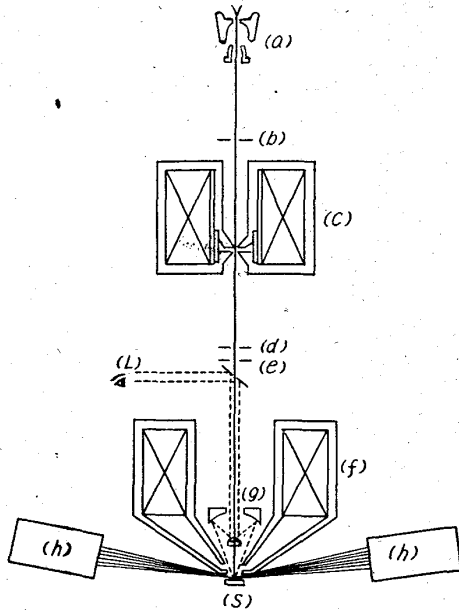
昭和38年9月18日受付

* 金属材料技術研究所鉄鋼材料研究部、工博

II. 装 置

1. 動作原理

X線マイクロアナライザーには上記のように2つの型式があり、また、製作会社によつてその装置の構造に若干の相違があるが、フランスのカメカ社の装置の概要図(第1図)により簡単にその動作原理を述べてみる。(走査型については別に記す)



第1図 X線マイクロアナライザーの機構の概要 (Cameca社の装置)

電子銃(a)で加速され発生された電子線は、(b)などの絞り(aperture)を通つて(c)および(f)の電磁レンズで集束され、約 $1\mu\phi$ 程度のプローブとして試料(s)に投射される。(d)および(e)はともに絞りである。一方、電磁対物レンズ(f)には共軸に光学的観測系が組み込まれており、(L)の光源からの照明と反射対物鏡(g)および平面鏡によつて観察しながら試料面上の希望する微小部に電子プローブを投射することができる。投射された微小部からは、そこに含まれている元素の特性X線が発生するので、この特性X線を分光結晶を通してその波長と強度を適当な計数管(h)で計測すれば、その微小部に含まれている元素とその濃度(強度から換算)を知ることができるのである。すなわち、希望する微小部を顕微鏡的に観察しながら、試料を破損することなく元素分析できるのが本装置および本方法の特長であり、物理的な分析ともいえるものである。写真1にカメカ社製のX線マイクロアナライザーの外観を示した。

2. 装置の主要部とその諸問題

X線マイクロアナライザーの主な構成要素について、

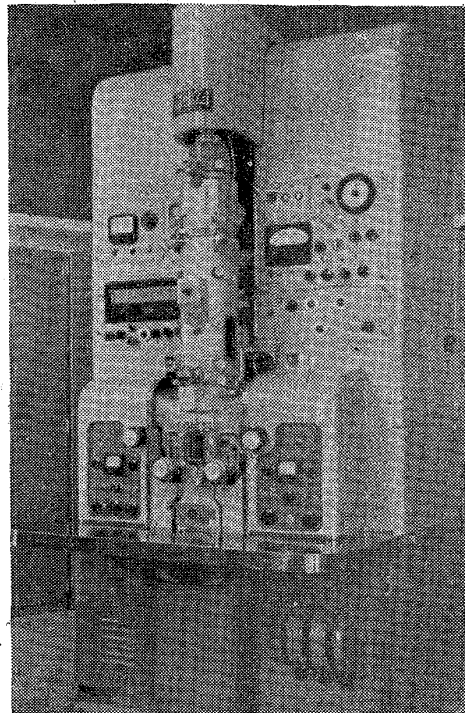


写真1 X線マイクロアナライザー (Cameca社)

使用者の立場からその問題点を若干述べてみる。

(1) 電子線発生部および集束系

電子線を試料上へ投射し、しかも明るい電子スポットを得るために、電子顕微鏡と同様な方式すなわち通常2段の磁界型集束レンズが用いられている。この場合、本装置の目的から考えて

(i) 電子プローブの大きさを十分に小さくし得ること (1~2 μ 程度またはそれ以下)

(ii) 試料から発生される特性X線の強度が十分強くあらわれるように試料面上におけるプローブの電子電流密度ができるだけ大きいこと。

(iii) 電子プローブが安定に投射され、その軸調整が簡単かつ十分に行ない得ること。

(iv) 電子線投射によつて試料が損傷されないこと。などが要求される。一方、試料上に投射された電子プローブの直径 d と試料面上での電子電流密度 j との間には(1)式の関係が与えられている²⁾。

$$j \leq \frac{9}{16} \frac{eV}{kT} j_0 \frac{d^{2/3}}{(2C_s)^{2/3}} \dots\dots\dots(1)$$

ここで e : 電子の電荷, T : 陰極の絶対温度, k : ボルツマンの常数, j_0 : 陰極の表面の飽和電子電流密度を示す。

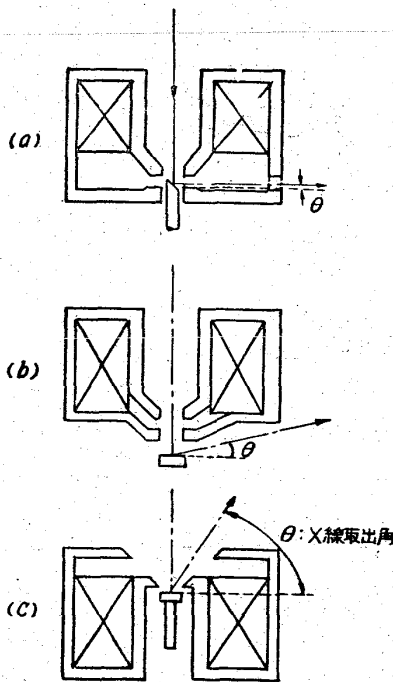
これから考えると、電子電流密度 j を大きくするためには C_s すなわち第2集束レンズの球面収差係数を小さく

くし、 d および加速電圧 V を大きくすることが必要である。このことは前記の電子電流密度を大きくすることと電子プローブの径を小さくすることが相反することになるばかりでなく、実際面では次のような種々の問題に遭遇する。

i) 第2集束レンズの球面収差の問題

X線マイクロアナライザーの対物レンズすなわち第2集束レンズには、分析操作中に試料を観察できるように光学的観察系すなわち光学レンズが組込まれている。この点は、電子顕微鏡の対物レンズと非常に異なつたところで、本装置の1つのポイントであり、各社が最も苦労しているところである。その上、分析する試料としては強磁性体のものが多いので、それによつて電子プローブの集束および安定性が影響されないようにすること。また、X線の取り出し角をできるだけ大きくしたいこと(後述)などから、球面収差を小さくすることが望まれるにもかかわらず未だ完全に解決されず、残された問題になつている。現在種々の型式の第二集束レンズが用いられているが、主なものを示すと第2図のようになる⁶⁾。その(a)は、収差が小さいが試料が強磁場内におかれかつその大きさが制限される。(b)は最も一般的であるがX線の取り出し角があまり大きくとれない。(c)は逆にX線取り出し角が大きくとれるが試料室の設計そのほかに制限が加えられる。かくのごとくそれぞれ長所が考えられる。

ii) 加速電圧の問題



第2図 各種の第2集束レンズ

加速電圧を高くすると、次式(2)の関係⁴⁾から試料中への電子の侵入の深さが大きくなる。すなわち、ある1つの元素のk線スペクトルを測定するとして、電子の加速電圧を V_0 (kV) その元素のk励起電圧を V_k (kV) とした場合その電子が試料中で V_0 から V_k まで速度が弱まる間に侵入する深さ $Z_m(\mu)$ は次式で示される。

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_k^{1.7})A/\rho Z \dots \dots \dots (2)$$

ここで A : 原子量, ρ : 密度 (g/cm^3), Z : 原子番号である。1例として、Fe について加速電圧 15 kV で Z_m を求めてみると $V_k = 7.1$ kV, $A = 55.85$, $Z = 26$ であるから $Z_m = 0.65 \mu$ となる。実際の Fe の分析の場合には、15~25kV で行なわれることが多いので、電子の入射方向に対しては $0.5 \sim 1 \mu$ の深さまでがその分析範囲に入っていると考えるべきであろう。また、入射方向と直角方向に対しては、その電子プローブの直径を d とした場合には、およそその考えとして直径 $(d + Z_m)$ の範囲がその対象になつていてよいであろう。これは、電子が原子と衝突して直角方向へ散乱することを考慮するためである。しかし、あくまでもこれは一応の目安に過ぎない。参考として、おもな元素に関する励起電圧その他の数値を第1表に記しておく。

上述のように、電子の侵入の深さを少なくしようとすると、 V_0 の値を V_k よりあまり大きくすることは好ましくない。しかし、一方、試料から発生される特性X線の強さを大きくするためには、(3)式から分かるように逆に V_0 を大きくする必要を生ずる。この場合にも(3)式と(4)式からみられるように電子プローブの電子電流密度が関係してくる。

$$I = C(V_0 - V_k)^{1.6} V_0 i \dots \dots \dots (3)$$

$$i = j(\pi/4) d^2 \dots \dots \dots (4)$$

ここで I : 特性X線の強度, j : 電子電流密度, i : プローブ電流, C : 装置によつて決まる定数を示す。

すなわち、特性X線のバックグラウンド(連続X線)に対する強度比を大きくし、かつ誤差を少なくするためにはできるだけ V_0 を高くすることが要求される。これらを考慮した場合、 $V_0/V_k = 1.6 \sim 1.9$ の範囲に入るような V_0 を選ぶことが推奨されている⁵⁾。

上記のおもな問題のほかに、電子プローブの電子電流密度(ファーラデーシリンダーを備えて検出し得ようになつているものが多い)の安定性および電子プローブ投射位置の安定なことも要求される。特に定量分析を行なう場合に必須の条件となる。普通の電子線投射系では電子電流の安定度は $1 \sim 5 \times 10^{-3}/hr$ 程度に過ぎない。そこで種々の工夫がこらされているのであるが、電子銃と試料の間に電流安定装置を入れているものもある²⁾。

第1表 主な元素に関する諸数値

原子番号	元素名	原子量	密度 (g/cm ³)	K α_1 線			L α_1 線		
				波長 λ (Å)	励起電圧 kV	吸収端 λ (Å)	波長 λ (Å)	励起電圧 kV	吸収端 λ (Å)
13	Al	26.98	2.71	8.320	1.559	7.951	—	0.087	142.48
14	Si	28.086	2.42	7.111	1.838	6.745	—	0.118	105.05
15	P	30.974	2.34	6.142	2.142	5.787	—	0.153	81.02
16	S	32.064	2.0	5.361	2.470	5.018	—	0.193	64.23
20	Ca	40.08	1.54	3.352	4.038	3.070	—	0.399	31.07
22	Ti	47.90	4.6	2.743	4.966	2.497	—	0.530	23.39
23	V	50.94	6.10	2.498	5.467	2.269	24.3	0.604	20.52
24	Cr	51.99	7.18~7.20	2.285	5.988	2.070	21.52	0.679	18.25
25	Mn	54.93	7.74	2.098	6.542	1.896	19.39	0.762	16.27
26	Fe	55.85	7.874	1.932	7.113	1.743	17.58	0.849	14.60
27	Co	58.93	8.90	1.785	7.713	1.608	15.94	0.929	13.34
28	Ni	58.71	8.90	1.655	8.337	1.488	14.53	1.02	12.22
29	Cu	63.54	8.94	1.537	8.982	1.380	13.31	1.10	11.27
30	Zn	65.37	6.92	1.432	9.662	1.283	12.23	1.20	10.33
33	As	74.92	5.73	1.173	11.87	1.045	9.65	1.53	8.11
40	Zr	91.22	6.50	0.784	17.99	0.689	6.05	2.53	4.86
41	Nb	92.91	8.57	0.745	18.98	0.653	5.71	2.70	4.58
42	Mo	95.94	10.22	0.708	20.00	0.620	5.39	2.86	4.29
50	Sn	118.69	7.29	0.490	29.18	0.425	3.59	4.44	2.77
51	Sb	121.75	6.69	0.470	30.49	0.407	3.43	4.70	2.63
74	W	183.85	19.3	0.209	69.51	0.178	1.47	12.09	1.02
82	Pb	207.19	11.34	0.165	87.95	0.141	1.17	15.86	0.78
92	U	238.03	19.1	0.126	115.0	0.108	0.90	21.75	0.56

〔註〕 原子量と密度はアグネ社「最新元素周期表」による。その他は主としてカメカ社および Applied Research Lab. Inc で夫々出している表によつた。

また、電子スポットの位置が試料上で変動する場合は、電子線発生部に原因するのか、電子線投射の軸調整の不完全なのか試料が強磁性体で磁気を帯びたりあるいは逆に半導体、不導体のためにチャージを生じたためかを検討せねばならない。

(2) 光学的観察系

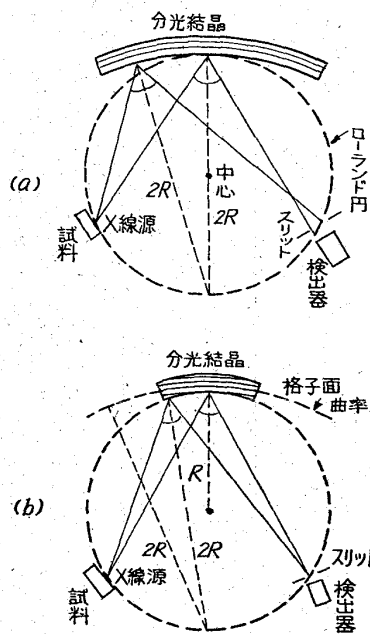
試料上の分析すべき位置の確認のために普通第2集束レンズ(対物レンズ)に光学顕微鏡が組込まれている。したがつて、この第2集束レンズの設計がポイントであり、苦心がはらわれている。電子プローブの大きさは $1\mu\phi$ 程度が用いられるため、光学顕微鏡としてはその程度の分解能を必要とする。さらに、観察しながら分析を行ない得るように、電子線と光学系の軸を一致できるようにすること、(中には共軸でなく、光学系の軸を電子線の軸に対して傾けた装置もある)汚染されぬようにすること(たとえば、作動距離の長いこと)など種々の条件があげられるが、これらはいずれも、試料室の設計、X線の取出角などとも関連してくる。現在300~500倍の倍率が得られるように、反射対物レンズあるいは有孔屈折対物レンズが用いられている。また、試料の広い視野を把握できるように、低倍率(100倍程度)観察も接眼または対物レンズの交換によつて可能な装置もあるが、実際測定上便利であると考えられる。

(3) 試料室

試料室は試料の取出、挿入の便宜のためにエアロック方式を採用しているものが多いが、それよりも試料保持台およびそれに附随した機構が重要視される。試料の挿入個数、試料の形状、寸法、標準試料の個数と寸法、試料移動範囲など装置によつてまちまちであるが(第2表参照)、XY方向の試料の粗微動、Z方向の微動の可能であることは必須条件である。Z軸を中心としたXY平面内での回転のできる場合もある。試料をX(またはY)方向に自動駆動ができると試料上の元素分布を調べる場合に便利であり、好ましいことである。いずれにせよ、試料移動の微動機構は、直線性ならびに再現性において 1μ 以下であることが望ましい。

(4) X線分光系および検出器

試料から発生したX線の中、試料に対してある角度(第2図参照:これをX線取出角と呼ぶ)のものが分光および検出の対象とされる。このX線取出角は、装置の機構上特に第2集束レンズと試料室の形式にも関係するが、 $10^\circ\sim 57^\circ$ が現在採用されている。このX線取出角は、分析精度特に試料の表面に凹凸のある場合の分析に大きな影響があり、構造上の問題を別とすれば、取出角は大きいほど良い。ただしこの場合に二次蛍光X線の問題を念頭に置く必要がある。

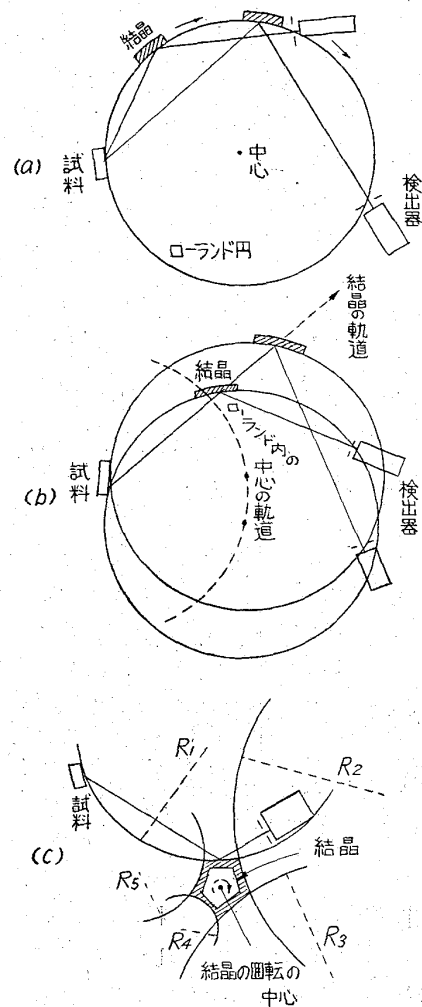


第 3 図 彎曲結晶による X 線集中方式
(a) Johann 型
(b) Johansson 型

のように結晶表面と反射格子面を同一曲率 $2R$ (R : ローランド円の半径)にした場合 (JOHANN 型)と第 3 図 (b)のように結晶表面の曲率は R として反射格子面は曲率 $2R$ にした場合 (JOHANSSON 型)で、前者は X 線源から発生した X 線は近似的に集中し、後者は原理的には完全な集中が行なわれる。したがって、後者すなわち JOHANSSON 型が好ましいが、彎曲結晶としてこれに合うものが作りにくい場合には前者に頼るほかはない。機構的にみると、第 4 図に示すように⁶¹⁾、ローランド円の中心を固定した回転方式 (a) ローランド円の中心を X 線源を中心として回転させ、結晶を直線運動させる方式 (b) 曲率の異なる結晶を何個か用いる方式 (c) などがあげられる。いずれも長所短所があり、(a) は機構的には簡単であるが、X 線の取出方向が波長によつて異なり、(b) は X 線取出方向が一定で検出器を多数備える場合 (multi-channel 型) に便利であるが、設計が複雑である。(c) は機構的に簡便で小型にできるが、波長によつては分解能や強度が悪くなる欠点が考えられる。いずれの場合にも、普通これらの機構は真空 (または不活性ガス) 雰囲気のできる容器におさめられている。

さて、上記分光方式に置いて彎曲結晶を用いているが結晶としては適当な面間隔を有しているほかに、彎曲し得ること、真空中で使用し得ることが必要である。今結晶の面間隔を d とすると、入射した X 線 (波長: λ) は BRAGG の法則

X 線マイクロアナライザーの場合には X 線源が非常に小さな一点であり、得られる X 線強度はきわめて弱い。そこで彎曲結晶を用いた集中分光方式が採用されている。すなわち、第 3 図⁶¹⁾に示すように、X 線源、結晶、検出器のスリットを円周上 (この円をローランド円と称する) に置くことによつて X 線を集束せしめる。この場合、2 つの形式がある。すなわち、第 3 図 (a)



第 4 図 集中型分光系の機構

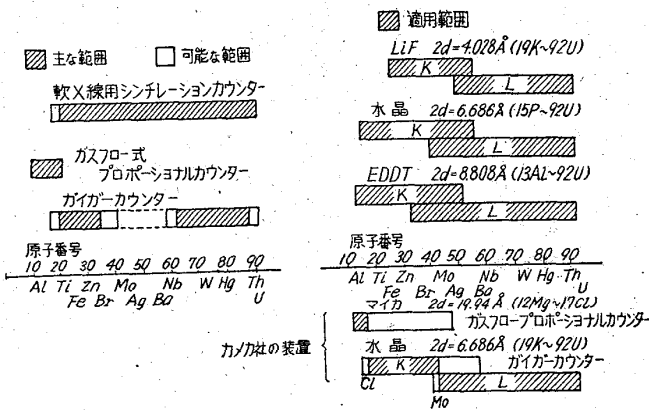
$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (5)$$

(n : 反射次数, 1, 2, 3.....)

にしたがつて反射されるので、回折角 θ を求めれば逆に λ が求められるのである。一方、波長の分解能は

$$d\theta/d\lambda = n/2d \cos \theta \dots\dots\dots (6)$$

で与えられるので、分解を良くするには d の小さい結晶を用いた方が有利である。普通 LiF , CaCO_3 , CaF_2 , 水晶 (SiO_2), 雲母 (mica), ADP (ammonium dihydrogen phosphate), EDDT (ethylene diamine D-tartrate), $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) などが用いられている。装置によつては、装置内で結晶を交換できるようになっているものもある。いずれにせよ、この結晶の分解能は測定上重要な役割をもっており、これと組合さつて使用される各種計数管の選択およびその検出精度とともに留意すべきである。検出には、ガイガー計数管、シンチレーション計数管、ガスフロー式比例計数管 (ガスとしては一般にアルゴン 90%, メタン 10% のいわゆる PR ガスが使われる) などが用いられる。第 5 図に、



第5図 分光結晶および計数管の適用範囲

結晶および計数管の適用範囲の例を示した。図中の右下にカメカ社製の装置の場合の組合せを示した。通常、1または2個の計数管を備えているが、3〜5個の計数管を備えて同時に多元素の検出を可能にしたいいわゆる multi-channel 型もある。この型は、後で少しふれるが、実際面で便利かつ有効な点があり、漸次この型がふえる傾向にある。

現在一般の装置では、検出可能元素範囲は Na ~ U (原子番号11~92) であるが、最近極く薄いマイラー^①やポリカーボネイト^②を窓にしたガスフロー比例計数管による Na より軽い元素の検出が試みられており、部分的に成功している例がある。この軽元素特に C, N, H, O, などの検出ができることは鉄鋼材料の研究には大いに望まれる所である。この問題については別項で若干ふれることにする。

(5) 走査系

試料上におけるある一つの元素の濃度分布状態を調べるとき、電子プローブを試料上に定置させ、試料を X または Y) 方向に自動的に移動させ、その移動と同期させたチャート上にその濃度変動を記録させることがある。線分析法ともいえるもので、簡単な定性分析法として有効であり、この場合にも走査という言葉を用いることがある。本項では、この直線的な一方向についての分析に対して、試料面全体についての各元素の分布を調べる方法 (いわば全面分析) について記す。

試料面に電子プローブを投射し、発生した特性 X 線の強度をブラウン管の輝度に変調して、その濃度差より各元素の分布状態を知るのが基本であるが、試料面からの特性 X 線を得る手段として2つの形式がある。すなわち、

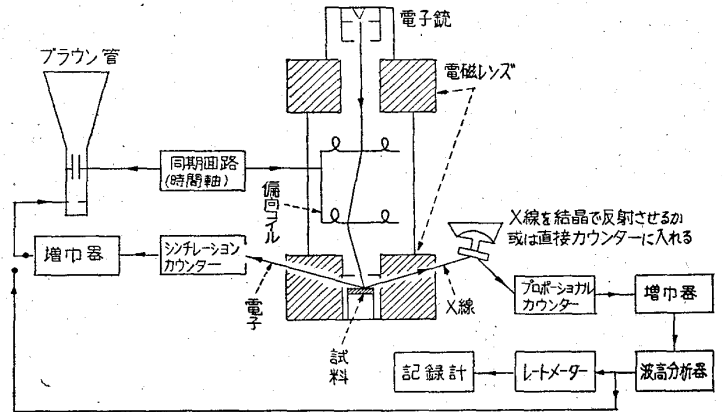
- 1) 電子線を偏向させて試料面上を走査させる (電気的走査法)
- 2) 電子線は1点に位置させて、試料を自動的に移動

し、試料全面に電子線が投射するようにする (機械的方法)

である。前者は、緒言で少し述べたように、イギリスで主として開発され、走査型 X 線マイクロアナライザーとして知られ、後者はフランスで実施されている。

(i) 電気的走査法

電子線を対物レンズ (第2集束レンズ) の上に備えた垂直および水平偏向コイルによつて走査させるのであるがその代表的な機構の概要を第6図に示す。本法によるとブラウン管上で各元素ごとの濃度分布図が1眼で分かる外、種々の設計によつて、たとえば反射電子線像を同時に得て試料の幾何学的形状を知り、吸収電子線像、透過電子線像、などから種々の情報を得て特性 X 線像と対照



第6図 走査型 X 線マイクロアナライザーの概要図 (P. DUNCUMB)

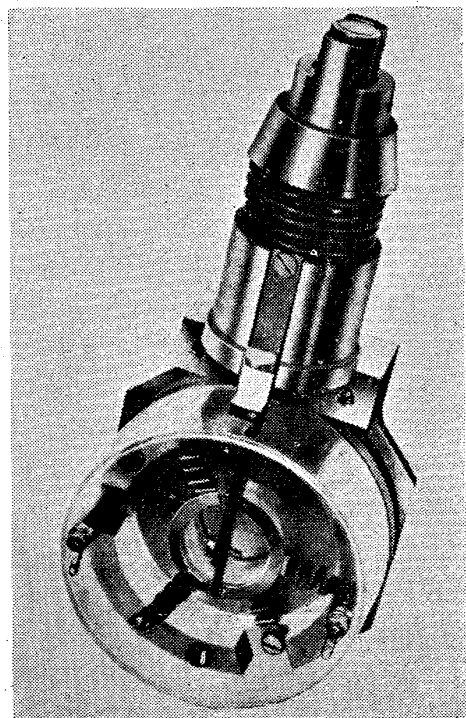


写真2 走査用に用いる試料ホルダー (Cameca 社製)

させることもできる。普通、この型の装置では、光学顕微鏡像のかわりに電子線像を利用することが多い。

(ロ) 機械的走査法

試料台として特別に設計したものをを用い、電磁氣的に試料を自動的に移動させる方法で、写真2にフランスのカメカ社の試料台の外観を示した。

以上2つの方法にはそれぞれ長短所があげられるが、おもな点は

i) 電子線走査の場合には、比較的設計および操作が簡単であるが、時には分光系の所で述べたようなローランド円周上におけるX線源—結晶—検出器の位置関係を

はづれる恐れがある。

ii) 機械的走査の場合には、電子線投射位置が一定なために上記の点では満足し得るが、試料台の設計特に自動的なX-Y面内の移動の精度などむづかしい点が考えられ、走査速度も限定されてくる。

iii) 電子線走査の場合には、各種の像の倍率の増減がある程度可能であり、像のコントラスト、電子線走査速度の調節など観察しながら可能であるのに対し、試料移動方式では走査速度に限られるため条件を決めてカメラで像を撮影した後でないとい像の良否がつかめないことが多い。

第2表 各社の装置

会社 [型]	(国名)	電子光学系			試料
		加速電圧	電子プローブの 大きさ	走査系	試料形状と個数
Applied Research Lab. Inc. [EMX型]	(アメリカ)	3~50kV 500V 間隔	0.3~300 $\mu\phi$	ビームスキヤニング 走査面積 360 $\mu \times 360 \mu$ (at 30kV)	25.4mm $\phi \times 4.7$ mm 8個
Philips Electronic Instruments Co. [Norelco]	(アメリカ)	1~50kV 5kV 間隔	0.1~100 $\mu\phi$	ビームスキヤニング. 走査面積 75 $\mu \times 75 \mu$	25.4mm $\phi \times 12.7$ mm 1個
Elion Instruments Inc. [DEM 301型]	(アメリカ)	2~50kV 5~50kVの間 5kV 間隔	1~30 $\mu\phi$	ビームスキヤニング. 2mm \times 2mm	25.4mm $\phi \times 19$ mm 3個
Materials Analysis Co. [400型]	(アメリカ)	10~50 kV	0.5 μ (最小)	ビームスキヤニング	25.4mm $\phi \times 19$ mm 4個
Associated Electrical Industries Ltd.	(アメリカ)	10~50kV	0.4 $\mu\phi$ (最小)	ビームスキヤニング 10 \times 10 $\mu \sim 100 \times 100 \mu$	12.7mm 立方形 6個
Cambridge Instruments Co. Ltd.	(イギリス)	4~50kV	0.2~10 $\mu\phi$	ビームスキヤニング 1/2mm \times 1/2mm 範囲 (at 20kV)	6.4mm $\phi \times 3.2$ mm 1個
Metropolitan Vickers Co. (イギリス)		10~50kV	1 $\mu\phi$ 以上	ビームスキヤニング 1/2mm \times 1/2mm	12.7mm 立方形
Cameca Co. (フランス)		8~50kV 10~50kV は 5kV 間隔	1 $\mu\phi \sim 200 \mu\phi$	試料移動によるスキヤ ニング 300 $\mu \times 300 \mu$	6~8mm $\phi \times 6$ mm 1個
K.K. 日立製作所 (日本)	XMA-4型	10~50kV 5kV 間隔	1 $\mu\phi \sim 300 \mu\phi$	ビームスキヤニング	10mm ϕ 4個
	XMA-M1型	同上	同上		同上
日本電子 K.K. [JXA-3型]	(日本)	10~50kV 5kV 間隔	最小 1 $\mu\phi$ 以下	ビームスキヤニング 0.33mm \times 0.33mm	12mm $\phi \times 8$ mm 2個
K.K. 明石製作所 [TRA型]	(日本)	5~50kV 5kV 間隔	0.1 $\mu \sim 100 \mu\phi$	ビームスキヤニング 1.5mm \times 1.5mm (at 50kV)	15mm $\phi \times 5$ mm 2個

いずれにしても、本走査法は、試料の調査の第一段階としての試料上の元素分布を定性的に知るのに非常に簡単かつ有効であり、ブラウン管上の像の解像力の向上、像の適切な解釈などとともに適切な応用が望まれる。

(6) その他

電子線発生および集束に係る諸調整装置、試料台に対する諸改良、その他付属装置としての試料の凹凸を監視するモニター、電子回折装置、コッセル像撮影装置などいろいろあるが、ここでは省略する。最後に、発表されている各社のX線マイクロアナライザーに関する仕様を参考として第2表に掲げた。部分的には古い仕様

の主な仕様

も含まれているが容赦されたい。

III. 応用に際しての諸問題

本装置を使つての分析の根本は次式(7)であらわされる。すなわち、試料中に含まれるA元素の質量濃度を C_A としその試料に電子線を投射して得たA元素の特性X線の強度を I_A とすると

$$I_A/I_{(A)} = C_A \dots\dots\dots (7)$$

ここで $I_{(A)}$ は100% A元素からなる標準試料について得たA元素の特性X線の強度である。通常この式を第一近似式と呼んでいる。しかし、この場合には発生した特

保 持 部			X線分光および検出部		
標準試料形状と数	試料移動	備 考	検出範囲	X線取出角	分光結晶
左の中の何個かをそれぞれあてる	直角2方向に夫々10・1mm. 上下動360°回転可能	位置の再現性±1μ. 自動スキャニングスピード8μ/minと96μ/min	0・36~18・70Å (Na~U)	52・5°	LiF, SiO ₂ , NaCl, EDDT, ADP, マイカ
4・8mm φ 8個	直角3方向 上下可能	自動スキャニングスピード1~50μ/min	0・5~10Å (Mg~U)	32~47° 可変	LiF その他
左の中の何個かを使用	直角2方向	自動スキャニングスピード1~50μ/min	Mg~U	37・5±4・5°	4個
同 上	63・5mm φの面積可能. 上下可能. 360°回転可能.	薄膜などのための試料台附属. 自動スキャニング10μ/min	0・5~10Å (Mg~U)	35°	SiO ₂ , LiF, ADP
同 上			Cl~U	30°	LiF, SiO ₂ (マイカ, CaSO ₄) も可能
13個	直角2方向に±3・2mm 回転可能		Mg~U	20°	LiF (K-U) CaSO ₄ ・nH ₂ O (Mg~K)
			Ti~U		LiF, SiO ₂ 交換可能
1mm φ 40個	X方向±12mm Y方向±7mm Z方向±0・6mm	自動スキャニングスキャニング用ホルダーあり.	Mg~U (0・7~10Å)	17°	SiO ₂ , マイカ
1mm φ 16個		自動スキャニング0・3, 0・6, 1・0μ/sec	Mg~U	10° 試料傾斜により25°まで可能	LiF, マイカ
同 上			0・85~16・5Å (Mg~U)	56°, 30°, 22・5° 48・5°, 57°	LiF, マイカ
2mm φ 18個	直角2方向25mm 上下方向2mm	自動スキャニング1μと2μ/min 50μと100μ/mm	0・77~12・7Å (Mg~U)	15°	LiF, SiO ₂ , マイカ (交換可能)
10mm φ × 5mm 20個	直角2方向へ10mm 360°回転可能		CおよびMg~U	10°	LiF, ADP (SiO ₂ , CaSO ₄) (交換可能)

性X線の試料中での吸収効果および2次蛍光X線発生の効果は無視されており、当該元素以外の含まれている元素の影響を考慮せねばならない。この補正法については後述するが、その前提条件として、試料と標準試料の測定は同一条件で実施することが必要であり、また、試料の調製、測定中の変化、測定条件の安定性などが問題となる。以下に順次それらについて記することにする。

1. 測定試料

試料の調製は光学顕微鏡観察の場合と同様に行なう。研磨は通常エメリー紙とバフ研磨を用いるが、研磨剤の

残存と埋蔵には十分注意せねばならぬ。それは、その存在にもとづく特性X線の発生が誤りの原因になり得るからである。したがって、研磨剤の選定と研磨後の試料面の洗滌に注意し、できればダイヤモンドペーストの使用が望ましい。研磨した試料はそのまま観察に供されるが全相学的組織との対応を要する場合には、そのための腐食液でできるだけ軽い腐食を行なう。これは次に述べるように試料表面はできるだけ平らな方が良いためである。(以上の研磨、腐食、そして以下の諸問題は標準試料についてもいい得る。)

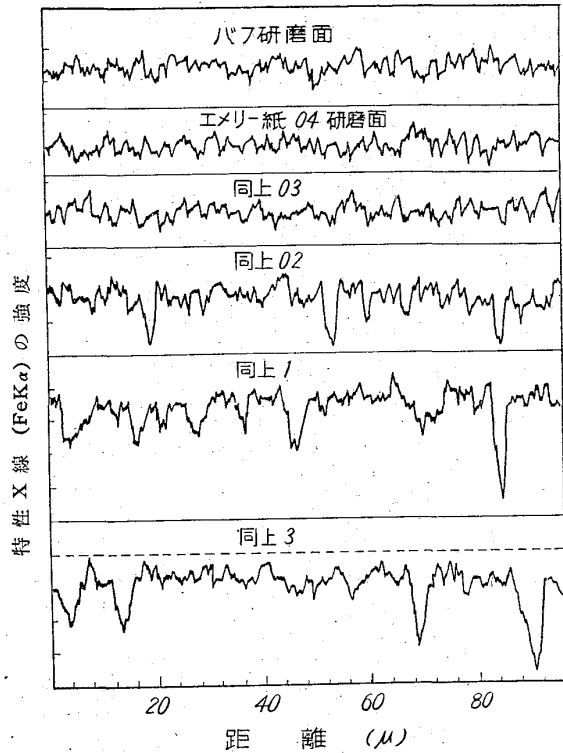
第2表 各社の装置の主な仕様(つづき)

検 出 器	観 察 系			備 考
	光学的観察倍率	走査像倍率	備 考	
ARL 式比例計数管 ARL 式非比例式密閉検出器。(ガイガー計数管)	280 倍	ブラウン管上の表示面積を 8×8cm に一定にしている	光学的分解能 1 μ 以下。反射対物レンズ視野 500 μ	分光式 X 線像 3, 非分光式 X 線像 3, 後方散乱電子 1, 試料電流 1 を同時検出可能
比例計数管 (非密封型) シンチレーション計数管	350 倍		光学観測系 2 台 1 つは試料, 1 つは測定中の観察用	試料電流モニター附属
比例計数管 シンチレーション計数管 ガイガー計数管		ブラウン管上 50~2000倍		主として空気中。3パスによる。コッセル像可能
ガイガー計数管 比例計数管	800 倍		対物レンズ(反射型)系は電子光学系に対して 30° 傾斜	コッセル像可能。 分光結晶直線移動式。
同 上	100倍~400倍			35mm フィルム撮影可能
比例計数管 2 台 (1) アルゴン-CO ₂ ガス用 (2) クセノン用	88倍と 360 倍	250~3000倍 (10kV~50kV)	分解能 電子像 1 μ 以下 X 線像 1 μ 以下	
ガイガー計数管	100倍~400倍		回折型対物レンズ。 使用時は電子像による。	
比例計数管 シンチレーション計数管	450 倍		反射対物レンズ 使用。	コッセル像可能
シンチレーション計数管 比例計数管	400 倍		有孔対物レンズ	結晶直進式
ユニバーサル計数管 (シンチレーションと比例 計数管の同心直列型)	41.5倍~730倍 (標準83と365倍)		同 上	結晶直進式 最高 5 元素同時検出可能
シンチレーション計数管 比例計数管	400 倍	300 倍 600 倍 1200倍	偏光観察可能	反射電子線モニター 吸収電子像可能
シンチレーション計数管 比例計数管	200 倍	100~10000倍		C 検出用特殊装置あり 反射電子像可能 X 線顕微回折可能

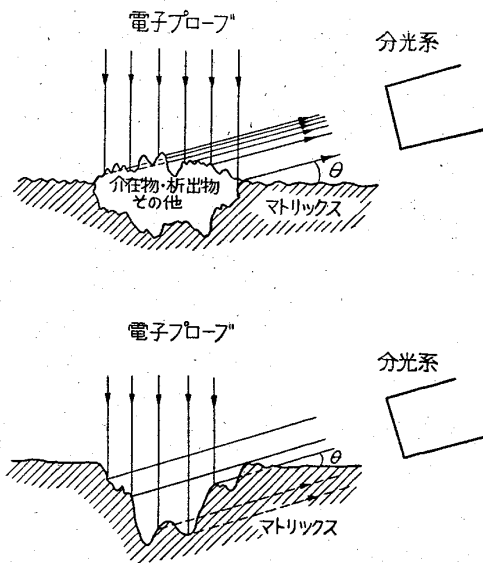
[註] 各仕様は主として各社のカタログによる。記載順不同

(1) 表面の凹凸の影響

第7図は、発生した特性X線の強度に対する表面の凹凸の影響を調べた1実験結果である⁸⁾。すなわち、純鉄試料をバフ研磨後、種々の粗さのエメリー紙で1方向のキズを故意につけた後、その方向と直角方向に電子線を走査させて得た鉄の特性X線 $FeK\alpha$ の強度の変動を示したものである。キズが大きくなるにしたがって強度変動が大となる。これは第8図で分かるように、X線はある



第7図 特性X線の強度と試料表面の凹凸の関係



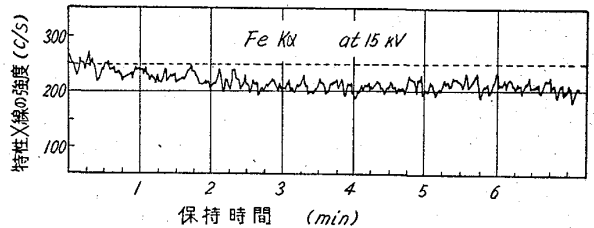
第8図 凹凸のある試料におけるX線の径路 (説明用)

角度で取出されているため、キズの部分ではある場合にはその1部が試料中に吸収されたものが得られるためと考えられる。したがって、試料面はできるだけ平らなことが望ましく、鉄鋼中の析出物、介在物(特に地キズ)や鉍石の測定に際して十分注意せねばならぬ。この対策としては、

- (i) 適当なものでキズを埋めること。
- (ii) 凹凸の有無を常に監視すること。
- (iii) X線の取出角を大きくすること。

などがあげられる。(i)ではダイヤモンドペーストなどで研磨すれば凹みは埋められるが、根本的な解決にはならず、(ii)については最近測定中に凹凸の有無を検出するモニターが研究され、実用されている。これもまた便利であるが、凹凸の影響を知るだけでX線強度に対する根本的な解決は望めない。(iii)は装置設計上の問題であり、さらに、この場合には電子線の焦点深度、2次蛍光X線の発生など考慮すべきである。この凹凸の問題は重要ではあるがまだ残された問題である。

(2) 電子線による汚染



第9図 電子線によるコンタミネーションの影響

第9図は、純鉄試料の表面の1点に電子線を投射し、ある時間保持した場合の特性X線 $FeK\alpha$ の強度の変化を示す⁹⁾。すなわち、時間が経つにつれて強度が低下する。これは電子線投射により、表面にコンタミネーション(汚れ)がついたためである。この汚れは、一方において電子線投射位置の確認に便利な点があるが、実際測定ではかなりの時間を要する(2~30分)ことが多いので測定に不利となる。この解決策としては満足なものは見当たらないが、前に少し述べたように multi-channel 型を採用して同時に多元素の検出を行ない測定時間を短縮することも一方法である。しかし、これも定性分析のみで定量の場合には未解決と考えられる。

(3) 試料の温度上昇

試料に投射された電子線のエネルギーは、普通の使用条件において、ほとんど試料面で熱エネルギーに変換され、X線に変換されるエネルギーは0.5%以下といわれる。したがって、熱の良導体である試料では問題ない

が (Cu の場合, $V_0=30\text{kV}$, $i=0.47\mu\text{A}$, プローブの大きさ $1\mu\phi$ とすると温度上昇は約 18° と計算されている²⁾) 薄い試料, 熱変形を受けやすい試料, 熱の不導体の試料などでは注意を要する. しかし, 一般にはそう大きな問題にはならぬと考える.

(4) 試料の電導性

試料が不導体または半導体である場合には, 上記の熱の発生が大きくなるばかりでなく, チャージを起しやすいので, その表面に金属または炭素のようなものを薄く蒸着して導電性を与える必要がある. 硫化物などの介在物においては, この蒸着によつてその S など蒸発しやすい元素の発散をも防ぐこともできよう. この電導性のない場合には, 電子プローブの投射位置の変動の原因にもなり得る.

(5) 試料の取付け方

(1) に述べた試料の凹凸の場合と同様, 試料の電子線投射方向に対する取付け角度 (通常は直角) は常に一定に保ち, 標準試料の取付け条件と揃えねばならない. 同時に試料へ投射する電子プローブの電流強度そのほかの諸条件を標準試料測定の場合のそれと同一にすることはいうまでもない.

2. 標準試料

(7) 式で第一近似値を求めることが多いため, 標準試料としては通常測定すべき元素からなる純粋試料たとえば Fe の場合には純鉄, Ni の場合には純 Ni を用いる. しかし, ある場合たとえば原子番号が隣り合った元素同志の合金のごとくお互の影響が少ない場合とか含有量の少ない場合¹⁰⁾などを除いてはその値に何らかの補正を必要とする. R. CASTAING²⁾ は, そこで第 2 次近似として次式を与えた.

$$I_A/I_{(A)} = \alpha_A C_A / \sum \alpha_i C_i \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで C_i は合金中の i 元素の質料濃度, α_A と α_i は各元素に関する定数である. この α の値を理論的に求めるのは非常に複雑であるので R. CASTAING は標準試料として成分とその重量比の分つた試料を用い, α を実測することを提案している. この場合, 測定すべき未知試料に近そうな組成のものを選ぶことができれば, 計算値は吸収効果や 2 次蛍光 X 線効果を考慮したものになるので効果的であり, 分析精度も良くなるはずである. 一方, このような標準試料の調製は実際面ではむづかしく, たとえ 2 元素のような簡単な試料でも本方法で対象になる μ order の範囲で各部分を均一な組成にすることは容易ではない. しかし, 少しでも実際に近づけることは好ましいことである. 鉄鋼中の非金属介在物の分析において, 合成した介在物を標準としてその値の検討をした

り¹¹⁾ 低合金鋼の分光分析用試料を標準として低合金鋼の組成の実測値の検討なども行なわれている¹⁰⁾.

3. 補正の問題

近似式によつて計算された値に対する補正については R. CASTAING²⁾ が詳細に述べ, J. PHILIBERT¹²⁾, D. M. POOLE¹³⁾ からも検討している. これらはいずれも正しく用いれば非常に良い結果を得ることができると極めて複雑である. 一方, L. S. BIRKS は簡単な実用的な補正法を發表している. そこで R. CASTAING の補正式と L. S. BIRKS の方法について簡単に記したい.

(1) CASTAING の補正式²⁾

電子線が試料に投射されると特性 X 線が発生するが, この特性 X 線は試料中に吸収されるため, その補正を必要とし, さらにこの特性 X 線あるいは他の連続 X 線が他の元素の特性 X 線を励起して 2 次蛍光 X 線が発生させることもあるのでその補正もせねばならぬ. 以下に 2 つに分けて記する.

i) 吸収補正

今, 試料に電子線が垂直に投射されたと考えると, 得られる特性 X 線はその深さ方向に強度分布をもつ. ここで深さの変数として ρZ (ρ : 密度, Z : 深さ) をとり, 表面から ρZ のところに $d(\rho Z)$ の層を考える. この層から発生する特性 X 線たとえば A 元素の K_α 線の強度を dI とすると

$$dI = \phi_A(\rho Z) d(\rho Z) \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる. ここで $\phi_A(\rho Z)$ は X 線の発生函数と呼ばれる. この mass thickness (ρZ を指す) をもとにした考え方は, R. CASTAING が実験的なデータにより, 少なくとも第一近似では間違いのないことを述べている²⁾. さらに $\phi_A(\rho Z)$ は理論的にもある程度考察できるが実験的に求められている²⁾.

もし, 試料中での吸収を無視すれば, 検出される K_α 線の強度は

$$I_0 = \int_0^\infty \phi_A(\rho Z) d(\rho Z) \quad \dots\dots\dots (10)$$

で与えられるはずである. しかし, 実際には K_α 線に対し試料の質量吸収係数 $[\mu/\rho]^A$ があるので, X 線の取出角を θ とすると

$$I = \int_0^\infty \phi_A(\rho Z) \exp(-[\mu/\rho]^A \cdot \rho Z \cdot \text{cosec } \theta) d(\rho Z) \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる. したがつてこの I/I_0 だけ補正を行なえばよいことになる. 実際の A 元素の質量濃度を C_A とすると

$$C_A = K_A F_A(\lambda_A) / F_{AB}(\lambda_{AB}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる. ここで K_A は第一近似式 (7) で計算される値

で、未知試料および標準試料からそれぞれ得たA元素の特性X線の強度の比である。そして、 $F(\chi)$ は次式で定義される。

$$F(\chi) = \int \phi_A(u) \exp(-x u) d u \dots\dots(13)$$

χ_A および χ_{AB} のAとABはそれぞれ標準試料、未知試料を示した記号である。この $F(\chi)$ は、R. CASTAING が示したように、曲線として与えられ、それが使えれば非常に満足な補正が得られるのであるが、かなり複雑である。これに対して、M. TONG あるいは J. PHILIBERT¹²⁾が $F(\chi)$ の理論的な誘導を行ない、簡単化して次の式を得ている。

$$1/F(\chi) = (1 + \chi/\sigma) [1 + h(1 + \chi/\sigma)] \dots\dots(14)$$

ここで

$$\chi = [\mu/\rho] \text{cosec } \theta \dots(15), \quad \sigma = \text{const} \cdot V^{-n} \dots(16)$$

$$h = \text{const} \cdot A/Z^2 \dots\dots(17)$$

すなわち σ は電子に関するレナード係数で、 V は加速電圧(kV)、 A は原子量、 Z は原子番号、 θ はX線取出角、 $[\mu/\rho]$ は質量吸収係数である*。この式を用いると便利であるが、加速電圧を十分に低く選ぶなどによりあまり補正が大きくならぬようにせねばならない。

一般に、この吸収効果は、原子番号の小さい元素すなわち軽元素の分析の時に大きく、また加速電圧が高いほどそしてX線取出角 θ の小さいほど大きくなる。

ii) 2次蛍光X線の補正

試料中のある元素の特性X線は、その試料に含まれる他の元素の特性X線によつて励起されることがある。この場合には、第一近似式で計算した値が実際より多く出てくることになる。また、一方の元素が重い元素になると、特性X線の連続X線による励起効果も無視できなくなる。したがつてこれらの補正を必要とする。この補正については、R. CASTAING²⁾が詳細に述べているが、非常に複雑であり、また紙面の関係上ここでは省略するので、それらの文献を参考とされたい。

(2) BIRKS の補正式^{14)~16)}

L. S. BIRKS は、R. CASTAING の X 線発生函数 $\phi(\rho Z)$ をもとにして吸収効果と2次蛍光X線効果の補正を簡単に行なう方法を提唱している。CASTAING の方法に比して実用的である点大いに利用し得る。

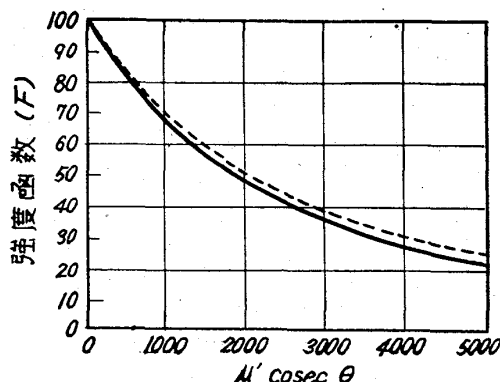
いま、X線取出角 θ の方向に検出されるA元素を含む合金からのA元素の特性X線の全強度を I_A とすると

$$I_A = W_A \sum \phi(\rho Z) d(\rho Z) \exp(-\mu'_A \cdot \rho Z \cdot \text{cosec } \theta) \dots\dots(18)$$

ここで $W_A + W_B + W_C \dots = 1$ で各項はそれぞれA元素、B元素……の重量比であり、 μ'_A は元素Aの特性X線の全質量吸収係数で、次式で表わされるものである。

$$\mu'_A = \mu_{AA} W_A + \mu_{BA} W_B + \mu_{CA} W_C + \dots\dots(19)$$

ここで $\mu_{AA}, \mu_{BA}, \dots$ は、A元素の特性X線に対する各元素の質量吸収係数である。ここで I_A/W_A の代りに F なる函数を導入し、 $\mu'_A \text{ cosec } \theta = 0$ において $F=100$ になるようにすると、 $\phi(\rho Z)$ は電子線エネルギーには依存するが元素によつてはほとんど変わらない函数なので $\mu'_A \text{ cosec } \theta$ の函数としてグラフが画ける。その例を第10図¹⁴⁾¹⁵⁾に示す。



第10図 X線強度函数 F と $\mu' \text{cosec } \theta$ の関係 $V=25\sim 30\text{kV}$.
実線は電子線入射角 90° 、点線は 60° の場合 (L. S. BIRKS)

いま、A元素をそれぞれ W_A, W_2 の重量比で含む2つの試料から検出されるA元素の特性X線の強度をそれぞれ I_A, I_2 とすると次のようにあらわし得る。

$$I_A/I_2 = F_A W_A / F_2 W_2 \dots\dots(20)$$

さらに、 $W_2=1$ すなわち標準試料として純粋なA元素試料を用い、その時に得られる強度を $I_{(A)}$ とすると

$$I_A/I_{(A)} = F_A W_A / F_{(A)} \dots\dots(21)$$

になる。また、測定されたA元素の強度を I_{mean} 、補正した強度を I_{cal} とすると、はじめに仮定(第一近似による)した重量比 W_A との間には

$$W/I_{\text{mean}} = W_A/I_{\text{cal}} \dots\dots(22)$$

の関係があるので、これを繰返し計算すれば求められることになる。

次に、AとBの2元素からなる合金で、A元素の特性X線に対するB元素の特性X線の励起効果の補正を必要とする場合を考えると、半理論的な考察の結果、次式のようなになる。

* われわれの使っているカメカ社の装置では $\theta = 17^\circ$ で、次の式を用いている。
 $\sigma = 1750 \cdot [30/V]^2, h = 3.5 A/Z^2$

$$I_A/I_{(A)} = F_A W_A (1 + K_f/F_{(A)}) \dots\dots\dots (23)$$

ここで K_f は蛍光励起に関する項目で、かなり複雑な式であらわされるが、ここでは省略する。

いずれにせよ、本法は CASTAING の方法ほど正確ではないが、実用的であり、(21)式と(22)式を繰返し計算することによりかなり良い結果が得られる。一方、適用をあやまると、繰返し方法によるため、結果がかえつてまとまらなくなる恐れがある。もちろん、 F 函数についての曲線を各電圧について求めておかねばならぬことは当然である。

以上、補正についてかいつまんで記したが、この方法を用いねばならぬ所に本方法の分析精度がどの程度になるのか分からぬ点がある。種々の研究報告によると、かなりの精度が得られているが、鉄鋼材料の研究において欠くことのできないガス成分の元素たとえば H, O, N などそして C がまだ検出し得ないこと、および上記補正法で使用される各元素の質量吸収係数の値が確定されていないことなどにより、計算値そのほかに種々の相異を生じ、今後この方面の検討が切に望まれると考える。

4. 分析精度

一般に定量分析において問題とされるが、定性分析もまた定量にもとづくものと考えべきである。分析精度は装置上の問題、試料上の問題および操作上の問題などすべてに左右される。これらの諸条件を最良にした場合を考えると、J. PHILIBERT が鋼中の 500 ppm の As の濃度変化を追跡し得たと述べている¹⁷⁾ように、かなりの精度が期待できる。また、彼は 200 ppm を超えない濃度の元素を検出し得たが、この場合の相対精度は 20% よりも良くなく、5% 以上の濃度に対しては相対精度は 1% であると述べている。われわれの実験結果から考えても、試料の組成、性質、表面の凹凸、補正などの問題、連続 X 線にもとづくバックグラウンドの問題、標準試料の問題などにより、必ずしも精度は良いものではない。相対精度については、9~13 kV で SiO_2 や Al_2O_3 を分析した場合にその正規の組成に対して誤差は 2% 以下であったとか¹²⁾、介在物の分析精度は 5~7% 程度であるとか¹⁸⁾、また、低合金鋼の場合にはその Cr, Ni などの分析値はほぼ第一近似式で計算した値でさしつかえない¹⁰⁾などの報告もある。

各種の装置の仕様書によれば、検出精度は $0.05 \sim 0.1\%$ 、相対精度として 5~10% とされているが、それ以外に、本方法によつて得られる $1 \mu^3$ の容積中の 0.1% の元素の検出が 10^{-14} gr 程度の質量の検出に相当することを考えれば微量元素分析可能という別の考え方も納得できよう。

IV. 鉄鋼材料その他の研究への応用

X 線マイクロアナライザーを用いた金属ならびに鉱石などの研究結果については、すでに数多く発表され、年々増える傾向にある。その応用面を大別すると。

(1) ミクロ成分の分析と同定

特に鋼中の非金属介在物や炭化物などの析出物の分析と同定およびミクロ相の分析など。

(2) ミクロ偏析

樹枝状偏析、相の転移と析出による偏析など。

(3) 化学的な拡散

多相系における拡散、状態図確立への応用など。

(4) 酸化機構の解明

酸化にもとづく元素の濃縮の検出など。

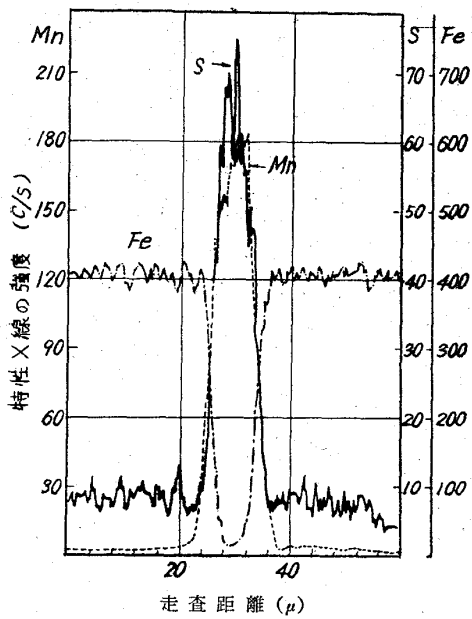
(5) 鉱物のミクロ成分の分析

になるが、以下に鉄鋼の研究に関する例について記したい。

1. 鋼中の非金属介在物の分析と同定

従来、鋼中の非金属介在物の分析は、酸溶解法、電解抽出法あるいは電子顕微鏡を使った方法その他化学的な方法によつて行なわれてきた。しかし、いずれも一長一短で必ずしも非金属介在物の同定がそれらによつて解決されたとはいえず、特に顕微鏡で観察した個々のものの同定に到つては特殊な方法以外では不可能であった。この点において、X 線マイクロアナライザーは介在物を抽出することなく顕微鏡で観察しながら分析できる利点がある。一方、本装置による分析は、そのものの構造解析でなく元素分析であるという点に留意せねばならない。(注: 最近、顕微鏡回折によつて、構造解析ができる装置も考えられている。)

第11図は、写真3に示した硫黄快削鋼中の硫化物を分析した場合の Fe, Mn, S の特性 X 線の強度を示したものである⁹⁾。通常、介在物あるいは析出物などの分析には次の各手段が順次とられる。まず、介在物にそれからはみ出さない程度の大きさの電子プローブを投射して固定し、検出器を移動させて波長分析すなわちどういう元素がここに含まれているかを定性的に調べる。次に、含まれている元素の分布状態を調べるために、その元素の波長の位置に検出器を固定させ、電子プローブの位置は固定させたまま試料を直線的に移動させてその際の特性 X 線の強度の変化をチャートに記録させる。これはいわば前に述べたように線分析法ともいえるもので便利であり、第11図もその1例である。横軸は試料上の距離、縦軸は各特性 X 線の強度をとつてある。これから、Fe 元素はマトリックス部では約 400 c/sec 程度あつたの



第11図 硫黄快削鋼中の硫化物の分析

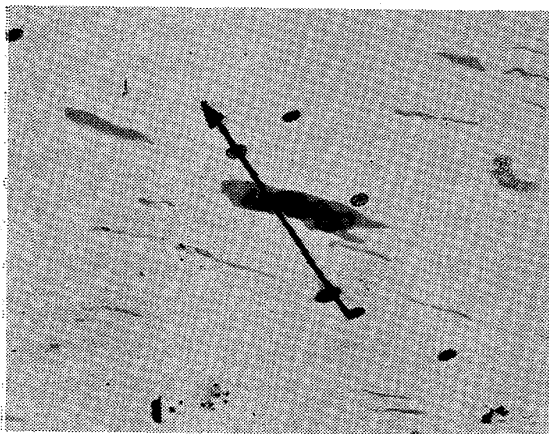


写真3 硫黄快削鋼中の硫化物 ×400
黒点は電子プローブ投射によつてあらわれた
コンタミネーション、矢印は走査方向を示す

が硫化物になると急激に減少し、Mn および S は逆に上昇して、このものがほとんど Mn と S とよりなることが確かめられる。ただし、この強度曲線は、3回の操作すなわち、Fe 元素についてまず分布を調べ、さらに同一直線上について Mn および S について同様な方法で行ない、これらを同一チャート上に重ねて画いたものである。したがって、この場合には試料移動の精度と再現性が重要視されよう。この方法によれば、原理的には、マトリックスと介在物の境界近傍における元素の濃度変化も知り得るはずであるが、分析精度、特性X線源の大きさ(通常電子プローブの大きさで代用される)、試料移動速度、境界附近の凹凸の問題などが関与するために、相当広い巾にわたる濃度勾配でなければ実際には検出し得ないのが現状であろう。これは結晶粒の境界近傍の元

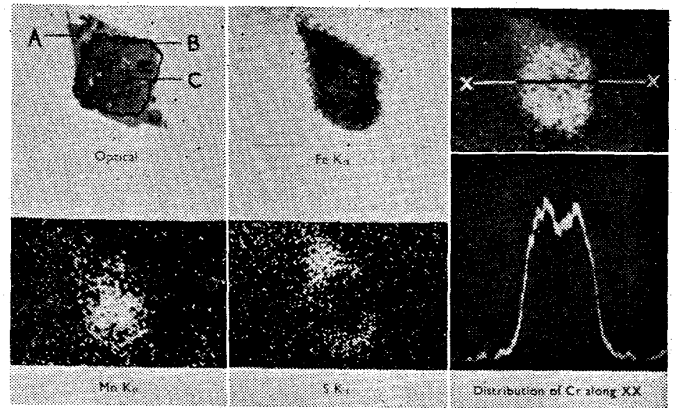


写真4 低合金鋼中の複合型非金属介在物の走査型X線マイクロアナライザーによる分析
(D. A. MELFORD)

素分布の問題についてもいい得ることである。

さて、この線分析法と同じことでさらに広い範囲について各元素の分布状態を調べるには、走査型の装置が簡単かつ有効である。この介在物については、J. PHILIBERT¹²⁾、R. KIESSLING¹⁹⁾、D. A. MELFORD²⁰⁾²¹⁾、その他が走査像を用いた結果について報告している。写真4は、クローム鋼中に含まれていた介在物の例で²⁰⁾、光学顕微鏡像、FeK_α、CrK_α、MnK_α および SK_α の各X線像を示している。すなわちこのX線像で白く輝いている部分にその元素が存在し、その輝度の強さに応じて濃度が高い。したがってこのX線像から、写真中のA部は主としてCrとS、それにFeとMnが少量、B部はCrとFeが多くMnが少量、C部はCrが主でそれにFeとMnが存在するということが分かる。また、たとえばCrK_αについて写真中の××軸に沿った強度分布もとることが可能である。

次に、介在物中の希望する所に電子プローブを投射しそこから得たFeK_α、MnK_αなどの強度を定カウント法あるいは定時間法によつて測定し、それらの元素濃度の定量を行なう。前者の方法は、一定カウント数に達する時間をはかり、その元素の標準試料について得た同様な時間とを比較する方法であり、後者は一定時間に計数されたカウント数を比較する方法である。いずれにしても、第一近似式による計算ならびに補正を行なつて、定量値が得られる。第3表は写真3および第11図で示した硫化物介在物についての結果である。いずれも補正した値で、Feは約2%含有され、Mnの値はかなり変動があることを示している。

FeとMnの残りは一応Sと考えると(定性分析の結果、他の成分はSのみであり、Sの定量は標準試料の関係で行なわなかつた)、Fe+Mnが64~68%の(Fe・

第 3 表 硫黄快削鋼中の硫化物介在物の分析

	Fe%	Mn%	Fe+Mn %	Bal. %
1	2.0	62.6	64.6	35.4
2	2.0	63.7	65.7	34.3
3	1.9	66.7	68.6	31.4
4	2.6	48.1	50.7	49.3
5	2.0	64.3	66.3	33.7
6	2.7	52.5	55.2	44.8

Mn) S の型と考得る。ここで Fe および Mn の変動の原因として、介在物の組成が個々によつて異なることが考えられるが、そのほかに測定中蒸発しやすい S の損失による組成変化、介在物の表面下の厚みが少ない際には下方のマトリックスの影響を受け易いことなどが考えられる。いずれにせよ、C, H, N, O などの元素が本法で検出し得ない以上、残りの量については推定のほかなく、したがつて介在物の化学式は簡単な場合を除き知り得ないといつてよいであろう。また、地キズの場合には、その組成がさらに複雑であり、かつ地キズ自身凹凸が多いところから測定結果の解釈には慎重でなければならない。

しかし、この介在物の同定は本法の出現により一段の進歩をとげ、多くの成果をあげつつある^{22)~25)}。特に、R. KIESSLING²⁶⁾ が述べているように個々の介在物の分析に有効である。すなわち、比色分析法による場合と本法を比較すると、比色分析に要する試料は 0.5~1mg といわれ、介在物の密度を 3.5 と仮定するとその容積は $1.5 \sim 3 \times 10^6 \mu^3$ となるのに対し、本法における容積は分析容積を約 $2 \mu^3$ の半球と考えると約 $2 \mu^3$ となる。したがつて比色分析法のほうが本法よりも 10^8 倍もの試料を要することになり、比色分析それに限らず他の分析法(若干の物理的方法^{27)~29)}を除く)では母材中の何個かの介在物の平均組成を求めていることが明らかで、本法はこの点で貴重なデータを提供する一手段といえる。

2. 鉄鋼および耐熱合金の析出物とマイクロ相の分析

鉄鋼材料における炭化物の役割は非常に大きく、それとともにその炭化物の組成、構造を知ろうとする方法が数多くとられて来た。特に、光学顕微鏡で観察されたものそれ自身すなわち組織と対照させた場合の知識が要求せられ、電子顕微鏡的な手段²⁷⁾などが行なわれてきたが本法はこの点についても有力な武器となる。炭化物の同定に対する応用は、すでに数々の報告がなされているが³⁰⁾³¹⁾、Ni-Cr 鋼中の析出物³²⁾³³⁾、耐熱合金中の諸相の分析³⁴⁾など大きな成果をあげている。また、炭化物の変態機構たとえば 25Cr-20Ni あるいは 46Ni-27Cr-5W 合金における M_7C_3 炭化物と Cr_3C_2 炭化物の変態関係

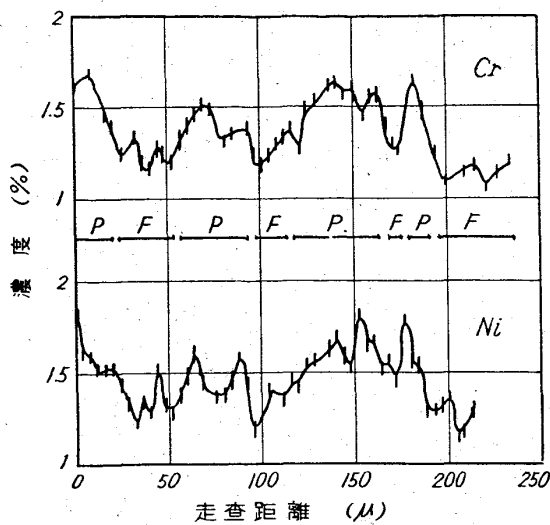
の研究³⁵⁾も行なわれている。しかし、炭化物あるいは窒化物のような析出物の中には、細かいかあるいは針状の形をしたものがよくあらわれる。これらは定性的には可能であつても定量的対象になり得ぬ場合もかなり多い。また、たとえ定量が可能であつても、きわめて測定条件が良好で精度が高い場合を除くと、たとえば TiN (Ti 77.3%) と TiC (Ti 79.9%) の区別などもむづかしくなる。なぜならば、Ti の濃度は大差なく、かつもう 1 つの元素である C と N とは検出し得ないからである。

小さな炭化物などの場合には、すでに発表されよく用いられているエキストラクションレプリカ法の技術を利用する³⁶⁾ことも一手段である。この場合には、そのレプリカ膜の保持法に一考を要するが、マトリックスの影響を考えなくてよい点が有利であり、R. M. FISHER によれば 0.1μ 角程度の大きさのものの分析が可能といわれる³⁷⁾。この方法により、G. HENRY¹²⁾³⁶⁾ らは Ni-Cr 合金および 18-8 鋼の炭化物中の Cr 濃度と Fe 濃度におよぼす焼入れ焼戻しの影響を調べて報告している。

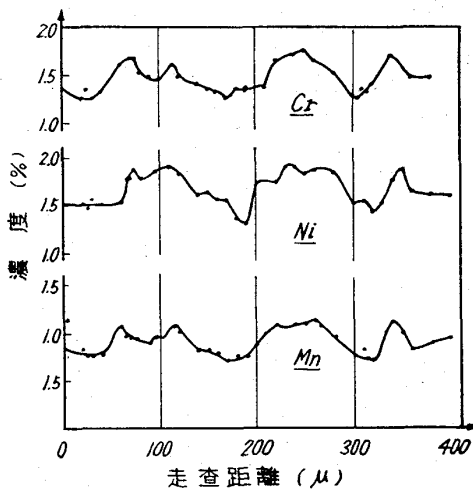
ステンレス鋼や耐熱合金では、その強度および耐食性の向上に炭化物が関係する他、マトリックスもまた関与している。これと関連して、 α 相、 γ 相、 σ 相あるいはその他の相の確認あるいは各相に対する諸合金元素の分配比などが重要となる。L. S. BIRKS³⁸⁾ らは、ステンレス鋼中の χ 相および σ 相についておのおの Cr, Mo, Ni, Fe の濃度をしらべ Cr と Mo の濃度比の相違について報告し、Z 黒³⁹⁾は、Cr-Ni ステンレス鋼における δ フェライトとオーステナイト両相に対する各種添加元素の分配比とオーステナイト生成能あるいはフェライト生成能との関係を調べている。

3. 鉄鋼中のマイクロ偏析

J. PHILIBERT は、Ni-Cr-Mo 鋼に現われた帯状組織 (banded structure) について Ni, Cr, Mo および Mn の濃度分布を調べ、その不規則性について報告した¹²⁾¹⁷⁾⁴⁰⁾。すなわちこの鋼を 850°C から徐冷すると帯状部はパーライトとフェライトが交互に存在する組織になり、第12図で分かるように Cr と Ni はパーライト部の方が高くなっている。また、このパーライト部の中のフェライトの Cr と Ni の濃度が純フェライト部のフェライト中のそれよりも高くなっているという注目すべき結果を得た。さらにこの鋼をベイナイト変態させた場合、第12図のように、Cr, Ni および Mn の偏析曲線が得られ、ベイナイト部に濃縮されることを示した。また、この際に、最大濃度 C_{\max} と最低濃度 C_{\min} の比すなわち偏析比を求め、Mo(2.5), Cr(1.6), Mn(1.6), Ni(1.5), Cu(1.4)の順になることを確かめている。

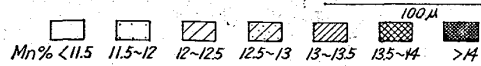
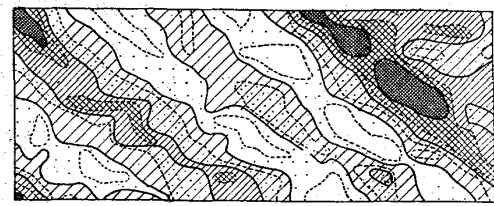


第12図 Ni-Cr-Mo 鋼を徐冷した場合の带状組織における Cr と Ni の偏析
F: フェライト部 P: パーライト部
(J. PHILIBERT)



第13図 バイナイト変態させた Ni-Cr-Mo 鋼中の Cr, Ni および Mn の偏析
(J. CHILIBERT)

なお J. PHILIBERT は Fe-X-C 系 (Xとして As, P, Si, Mn, Ni, Cr, Mo など) 合金について、その凝固の際に生ずる樹枝状部における各元素の偏析状態および偏析比などを報告している¹⁷⁾⁴¹⁾⁴²⁾。これらミクロ的な偏析については、今までには知り得なかつた大きな成果があげられ、本X線マイクロアナライザーの功績の一つとして評価されよう。また、炭化物あるいは介在物近傍の濃度変化なども今後の研究に待たれることの一つである。第14図は、ハッドフィールド鋼 (1.28% C, 12.5% Mn その他) 中の Mn の分布を 0.5% 毎の等含有量曲線で示したものである⁴²⁾⁴³⁾。このような結果は、この鋼の性質あるいはその後の処理に有効な示唆を与える例



第14図 ハッドフィールド鋼の带状偏析 0.5% 毎の Mn の等含有量曲線図
(G. COLLETTE)

の一つであろう。電子線走査による X線像によつても同様な結果は迅速に得られると考える。以上に示した各例は、いずれもかなりの含有量下におけるものであつたが実際の鋼や合金、金属においては 0.0? あるいは 0.00?% という order あるいはそれ以下の含有量の元素の偏析が問題にされることも少なくなく、偏析部には濃縮などによりある程度元素濃度は高くなるとはいへ、測定にはかなりの検出精度が要求される。したがつて実用鋼 (たとえば P 0.03%) における P の偏析などは現状ではむづかしいといえよう。なお、鉄鋼材料の溶接部における各元素の分布状態などを調べる場合も本方法は便利であるが、上記と同じことがいえる。

4. 化学的な元素拡散

Ni あるいは Cr メッキなどでは、そのメッキ相と母材との緊密性が重要であり、その際の合金層が問題とされる。本分析法を応用すれば、メッキ相から母材までの各元素濃度分布を知ることができる。アルミナイズド鋼あるいはシリコナイズド鋼などについても同様である。ただ、これらの場合の多くは、きわめて薄い表面層が対象であるので、その試料の作製たとえば断面研磨の際の縁部のダレなどに十分注意をはらわねばならない。このような拡散に関する基礎的な研究は、R. E. SEEBOLD³¹⁾ら、L. S. BIRKS⁴⁴⁾ら、Y. ADDA⁴⁵⁾らによつて報告され種々の知識が提供されている。これと同様な問題として V. D. SCOTT⁴⁶⁾が報告した Fe-Pu 系の拡散の研究のように、その状態図の検討、確定などにも利用できる。

5. 表面酸化あるいは腐食現象の追求

鉄鋼の高温酸化あるいは表面腐食の問題は、近年原子力用材料に対する厳密な要求を待つまでもなく、重要視されてきた。特にステンレス鋼などについての研究が盛んであり、本分析法が応用されている⁴⁷⁾。これら表面酸化層の研究に対しては、特に走査型の装置による X線像から、各元素の濃縮状態を広範囲にわたつて知る方法が有効であり、それと濃縮部におけるその元素濃度の測定

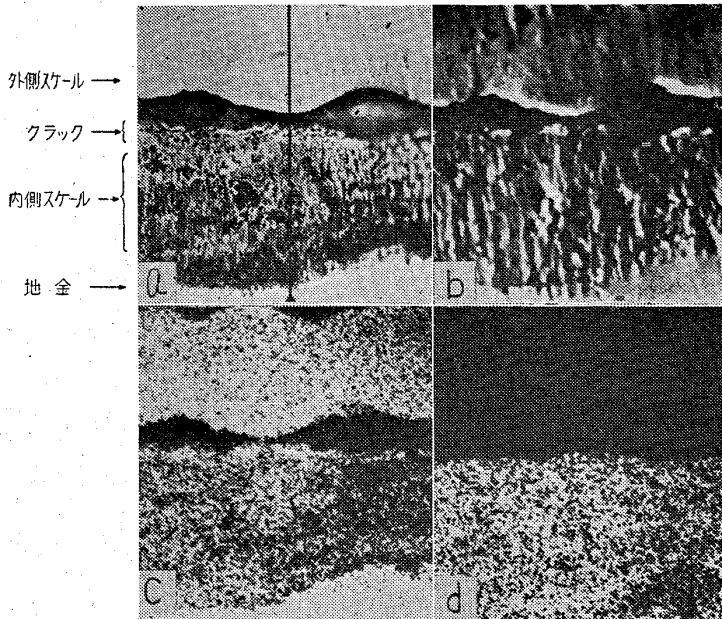


写真5 酸化されたクロム鋼の断面の走査X線像
 a) 光学顕微鏡写真 b) 電子線像
 c) FeK α 線像 d) CrK α 線像
 (G. C. WOOD)

や酸化層の組織観察などから、その酸化機構の解明に大きな役割を演じている。写真5は、クロム鋼 (0.23% C, 13.36% Cr, 0.41% Ni その他) を 950~1000°C で 30 min 水蒸気中で加熱し、その断面を研磨して、電子線像、FeK α および CrK α の X線像をとり、対照させたものである⁴⁹⁾。この結果から、2つのスケール層が見られ、その2層の間にクラックがあり、外側のスケール層には Cr が少量かまたはほとんどなく、内側のスケール層の Fe はかなり減少していることが分かる。その他、酸化については種々の報告がなされているが、いずれの場合でも酸化物の同定については非金属介在物の同定の項で述べたごとく多分に問題があり、特に Fe の氧化物 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ の判別にはかなりの困難があると考えられる。腐食に対する応用は酸化の場合と同様と思われる。

6. 鉱物その他に対する応用

鉱物中の微小成分の分析、稀土類元素のような分析困難な元素を含む鉱物の相の分析などにこの X線マイクロアナライザーは適用される。たとえば岩石中の縞状スピネル中の鉄およびチタン分の分布の測定⁴⁹⁾、隕石中の kamacite や taenite のニッケルの分布測定⁵⁰⁾、硫化鉱中の黄鉄鋼に含まれていた銀の検出⁵¹⁾など⁵¹⁾発表されたものはまだ数少ないが、成果をあげている。

鉱物に対する応用においては、特に測定に供する試料の研磨、試料の電導性および磁性、試料の形状などが問題になる。すなわち、鉱物は一般に各種の成分からなり、硬いものと軟かいものが混合して存在したり、脆いものがあるなどその表面を平らに研磨することは容易ではな

い。したがって研磨法、研磨剤をよく選び、さらに測定結果に対しては表面凹凸による影響などを十分に注意して解釈を下す必要がある。また鉱物構成成分の中には電導性の低いものあるいはないものもあり、鉱物が粉末の場合には合成樹脂のような包埋剤を用いることもあるので、通常その試料表面にはカーボンあるいは Al などの薄い膜を蒸着して行なう。なお、定量分析を行なう際の標準試料については、前に述べた種々の考慮のほかにも多くの問題があると思われる。

その他の応用例として、金属中の稀有ガス析出の研究⁵²⁾、薄膜に対する応用⁵³⁾などもあり、また放射性元素への応用、試料の加熱冷却への応用など漸次発展されつつある。

V. X線マイクロアナライザーに関する現状

X線マイクロアナライザーおよびその応用について概略を述べてきたが、わが国においても装置の研究開発、応用結果の発表がますます盛んになりつつある。わが国でこの方面に以前から着目しているのは独自の研究を進めてきた方が若干あるけれども、東大の故芥川教授が1957~1958年に各方面の研究者に呼びかけて文部省科学研究費による X線マイクロアナライザーに関する試験研究班を組織して活動をはじめたのが全国への普及のはじまりであろう。芥川教授急逝後、その代表者は五弓教授(東大)、榊教授(名大)、そして現在は篠田教授(阪大)と引継がれその組織に参加している大学は約10(研究分担者約25名)、研究所および会社(製作会社を含む)は約20の多きに達している。この研究班は平均年2回の研究発表会を各地で開き、その発表数は50以上になっている。また1960年には創始者 R. CASTAING およびその協力者で応用面の開発に力を注いでいる J. PHILIBERT が来日してますますこの方面の関心が高まった。その後各所で X線マイクロアナライザーに関する講演会あるいは応用物理連合会主催のシンポジウムなどが開かれた。装置の設置も年々増加し、1961年の初めに金属材料技術研究所に Cameca 社(フランス)のものが入ったのに引続き八幡製鉄東京研究所と原子燃料公社に Applied Research Laboratory 製(アメリカ)のものが輸入され、国産製品は東大工学部、東北大金研、東北大選鉱研、阪大工学部、北大工学部、八幡製鉄技研などにすでに設置されて成果をあげている。なお、設置決定発注済あるいは計画中のものもかなり耳にしているのが現状である。

諸外国では、すでに数多くの装置が研究に使用されて

おり、その発表論文も非常に多い。そして本年8月にはアメリカにおいてX線マイクロアナリシスの国際シンポジウムが開かれた。一方、フランスでは1961年にAssociation Nationale de la Recherche Techniqueに小委員会を設け、国の内外を問わずCameca社の装置をもつ機関に呼びかけてこの装置に関する一切の問題を検討しつつある。この委員会は年に2回開かれている。イギリスでもこのような小委員会があり、本年6月には相当盛大なシンポジウムを催しており、フランス側委員会の代表者も出席して討論を行なっている。

いずれにせよ、現在では、主として定量分析法の確立という点に力が注がれており、標準試料作製および補正法も問題になつている。この補正法に関連して、フランスの小委員会は、すべての元素についての吸収係数および蛍光収率を実測により求め、これらの値を集めるべく各方面が分担または協力している。

以上のほかに大きな問題として現在検出可能なNa元素よりも原子番号の少ないたとえばC, O, Nなどの元素の検出がある。これに関しては若干の報告^{65,66)}があり、実験的にはわが国においてもCを検出した報告がある⁷⁾。これらの軽い元素の分析においては、発生する特性X線の波長が長いために、X線の吸収係数がきわめて大きくなり、したがって検出器の窓や試料による特性X線の減衰が大きくなること、その検出をむづかしくしている。また、波長が長くなるためにその能率(分解能を含む)のよい分光結晶も必要とされるが、現状ではかなりむづかしい。検出器の窓の材料としては、C, NおよびOなどの検出にBeが適しているのであるが、残念ながらその薄い膜を作ることが困難である。1方DOLBY⁶⁾は6 μ のマイラーを、市ノ川⁷⁾は5000Åのポリカーボネイトを用いてCの検出を行なつており、榊⁵⁵⁾は6 μ の厚さのマイラーのメッシュに5000Åのコロジオン膜をはつて長波長元素の検出を行なっている。また、分光結晶のかわりに回折格子を用いる方法で実験をしたり、あるいはエネルギーの分解能が悪くなるが計数率を高めるために非分光形の検出器と波高分析器(パルスハイプアナライザー)の組合せによる検出も試みられている。現在の所、上記のような種々の研究が行なわれその成果が期待されるものの、鉄鋼材料についての実用的な面に対する応用という点ではまだまだ不十分といえよう。

VI. 総 括

X線マイクロアナライザーならびにその応用についてその主な点を述べた。この装置の出現は鉄鋼材料の研究に非常に大きな成果をもたらしているが、反面、いまだ

に数多くの問題が残されており、いわゆるオールマイティの装置あるいは手段ではないということに留意すべきであろう。もちろん、他の分析法、X線回折法などの結果とこれによる結果を総合して判定を中すことが最良といえよう。

紙面の関係で記述の足りない点が多々あるが、すでに出されている数多くの文献などを参考にされることを希望する。なお、装置ならびに応用に関する文献は、前記のX線マイクロアナライザー研究会(代表 篠田教授)でリストを作製しており、またK.F.J. HEINRICH (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., U.S.A.)が“Bibliography on Electron Probe Microanalysis and Related Subjects”として出しているもので、ここではそれらの紹介は略する。また、日本語で書かれた解説または紹介記事として参考文献(56)~(64)および(9)があるので参考にされると便利である。

最後に本投稿に便宜をはかられた鉄鋼材料研究部長河田和美博士、種々の助言を与えられた金属物理研究部長岡田忠美博士および金属化学研究部研究員高石博子氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. MOSELEY: Phil. Mag., 26 (1913), p. 1024; 27 (1914), p. 703
- 2) R. CASTAING: Thesis (University of Paris, 1951); Technical Report No. 3, California Institute of Technology (1955), translated by P. DUWEZ and D. B. WITTRY.
- 3) V. E. COSSLETT, P. DUNCUMB: Nature, 177 (1956), p. 1172; British J. Appl. Phys., 10 (1959), p. 420
- 4) R. M. DOLBY, V. E. COSSLETT: 2nd International Symposium on X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis, Stockholm (1960)
- 5) T. MULVEY: J. Sci. Instr., 36 (1959), p. 350
- 6) R. M. DOLBY: British J. Appl. Phys., 11 (1960), p. 64
- 7) 市ノ川武男: 応用物理, 31 (1962), p. 51
- 8) 内山 郁: 学振製鋼19委資料 6590 (介在66) (1962)
- 9) 紀本静雄: 金属物理, 8 (1962) 2, p. 86
8 (1962) 3, p. 127
- 10) D. B. CLAYTON, T. B. SMITH, J. R. BROWN: J. Inst. Metals, 90 (1961~62), p. 224
- 11) 水野直彦, 他: 学振製鋼19委資料 No. 6915 (介在80) (1962)
大滝 浩, 水野直彦, 他: 日本鉄鋼協会第65回講演大会発表, 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 418
- 12) J. PHILIBERT: J. Inst. Metals, 90 (1961~62) p. 241
- 13) D. M. POOLE, D. M. THOMAS: J. Inst.

- Metals, 90 (1961), p. 228
- 14) L. S. BIRKS: J. Appl. Phys., 31 (1960), p. 1297
 - 15) L. S. BIRKS: J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 387
 - 16) L. S. BIRKS: Spectrochimica Acta, 17 (1961), p. 148
 - 17) J. PHILIBERT: 非破壊検査に関する第3回国際会議(東京)講演(1960); 学振19委資料 No. 6275 (介在50) “同上講演内容”(翻訳)日本鋼管提出
 - 18) J. PHILIBERT: Private communication
 - 19) R. KISSLING, S. BERGH, N. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201(1963), p. 509
 - 20) D. A. MELFORD, P. DUNCUMB: Metallurgia, 61 (1960), p. 205
 - 21) D. A. MELFORD: J. Inst. Metals, 90 (1961~62), p. 217
 - 22) 八幡製鉄提出: 学振19委資料 No. 6592(介在61) (1962)
 - 23) 八幡製鉄提出: 学振19委資料 No. 6739(介在68) (1962); 日本鉄鋼協会第64回講演大会発表, “鉄と鋼” 48 (1962) 11, p. 1295
 - 24) 八幡製鉄提出: 学振19委資料 No. 6907(介在72) (1962)
 - 25) 瀬川 清, 他: 日本鉄鋼協会第65回講演大会発表 “鉄と鋼” 49 (1963) 3, p. 433
 - 26) R. KISSLING, S. BERGH, N. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962), p. 914
 - 27) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 1223
 - 28) 成田 貴一, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 757
 - 29) 内山 郁, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 519; 金属材料技術研究所報告, 5, 5 (1962) 1
 - 30) G. POMEY: Thesis, (1955) IRSID Publication A 117; J. PHILIBERT, C. CRUSSARD: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 183 (1956), p. 42; その他
 - 31) R. E. SEEBOLD, L. S. BIRKS: Analytical Chemistry, 34 (1962), p. 112
 - 32) C. C. CLARK, J. S. IWANSKI: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 215 (1959), p. 648
 - 33) C. W. WEAVER: J. Inst. Metals, 90 (1961~62), p. 404
 - 34) M. J. FLEETWOOD: J. Inst. Metals, 90 (1961~62), p. 429
 - 35) G. POMEY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 218 (1960) 4, p. 310; Memiores Scientifiques Rev. Mét., 56 (1959), p. 471
 - 36) J. PHILIBERT, et al: Compt. rend., 252 (1961), p. 1320
 - 37) R. M. FISHER: J. Appl. Phys. 28 (1957) p. 1379
 - 38) L. S. BIRKS, et al: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 218 (1960) p. 806
 - 39) 乙黒靖男, 他: 鉄と鋼, 49 (1963)
 - 40) P. G. BASTIEN: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 187 (1957), p. 281
 - 41) J. PHILIBERT: Rev. Mét., 56 (1959), p. 395
 - 42) J. PHILIBERT, et al: Rev. Mét., 56 (1959), p. 187
 - 43) G. COLLETTE, et al: Rev. Mét., 54 (1957) 6, p. 433
 - 44) L. S. BIRKS, et al: J. Nuclear Materials, 3 (1961) 3, p. 249
 - 45) Y. ADDA, et al: Rev. Mét., 57 (1960), p. 423
その他
 - 46) V. D. SCOTT: J. Nucl. Mat. 3 (1961), p. 284
 - 47) 鈴木博子, 他: 日本金属学会第49回講演大会発表 (昭和36年10月); 応用物理関係 連合講演会発表 (昭37年4月); 日仏工業技術 (日仏工業技術会) 8 (1962) 5, p. 23
 - 48) G. C. WOOD, et al: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 198 (1961), p. 142
 - 49) S. O. AGRELL, et al: Proceedings of 2nd International Symposium on X-ray microscopy and X-ray Microanalysis, Stockholm (1960), p. 391
 - 50) 中村忠晴: X線マイクロアナライザーの応用講習会テキスト (X線工業分析法研究懇談会主催) 昭和38年4月
 - 51) 藤原鎮男: 物性, 5 (1961), p. 333
 - 52) V. LEVY, et al: Comp. rend., 252 (1961), p. 876
 - 53) W. E. SWEENEY, et al: J. Appl. Phys., 31 (1960), p. 1061
 - 54) 林 威: X線マイクロアナライザー研究会第3回講演
 - 55) 榊米一郎, 他: 応用物理学会X線マイクロアナライザーに関するシンポジウム (昭和37年4月)
 - 56) 榊米一郎, 永谷 隆: 化学の領域, 15 (1961) 10, p. 8
 - 57) 江口 勇, 永谷 隆: 日本金属学会会報, 1, (1962) 9, p. 563
 - 58) 渡辺 宏: 計測, 11 (1961) 1, p. 1
 - 59) 渡辺 宏: 金属物理, 6 (1960) 5, p. 211
 - 60) 内山 郁: 金属材料, 3 (1963) 3, p. 70
 - 61) X線工業分析法研究懇談会「X線マイクロアナライザーの応用講習会テキスト」(限定本)
 - 62) 榊米一郎, 永谷 隆: 電子顕微鏡学会誌, 10 (1961) 2, p. 65
 - 63) 日本鋼管提出: 学振19委資料 No. 6276(介在49)
 - 64) 山田幸男: 分析化学, 11 (1962) 4, p. 473