

技 術 報 告

EPMA定量補正計算への電子計算機の利用*

大久保益太**・宮下芳雄**・榊井 明**・徳永寿巳**

Computer Program for Electron Probe Microanalysis

Masata OHKUBO, Yoshio MIYASHITA, Akira MASUI, and Hisami TOKUNAGA

Synopsis:

A FORTRAN computer program for calculating the chemical composition of a specimen from X-ray data measured with an electron probe microanalyzer is described. In the program, all data are corrected for dead time, background, absorption due to Philibert, atomic number due to Poole and Thomas and fluorescence due to Reed. Elements less than ten can be corrected at the same time in a specimen.

The effects of the absorption, atomic number and fluorescence correction of each element in the specimen are easily seen from the output results. The computer output is used not only to know the composition but to classify and store the X-ray data and the composition of the specimen. The program facilitates the comparison of calculating procedures as well as the evaluation of errors caused by uncertainties in the methods of correction and in the parameters used.

(Received June 26, 1969)

1. 結 言

エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー（以下EPMAと略記する）の測定値から試料組成を求めるためには、それぞれ吸収、原子番号、蛍光などの効果を考慮した補正計算をする必要がある。この計算のために現在多くの補正法が報告されているが、これらはいずれも複雑であり、しかも計算精度をあげるためには逐次近似法による必要があるため、計算量が膨大となり、そのままの形で手計算をおこなうことは、實際上非常に困難となっている。したがって手計算による場合は、一般には計算精度を犠牲にして簡略化した方法を採用しているのが現状である。このような計算に電子計算機を利用する試みは、外国では1963年にMACRES¹⁾によつて発表されて以来、多くの報告例^{2) 3)}がある。また最近BEAMAN⁴⁾は同一合金試料についての測定結果を、これら報告されている計算プログラムによつて実際に計算させるとともに、これらの内容を比較検討している。一方国内では、紀本¹⁰⁾による実験的な試みが報告されているだけで、外国にくらべこの分野におけるおくれは大きいようにみうけられる。

筆者らは、昭和40年以来われわれの所有する電子計算機(IBM-360)をEPMAの補正計算に利用して、計算精度および作業能率を高めるとともに、データの整理および保管などにも役立ててきた。そして現在では、分

析→計算→整理→保管という一連の作業を計算機におこなわせるシステムを確立している。

2. 計算プログラム

2.1 使用している補正法

筆者らが使用している補正法は、吸収、原子番号、蛍光などの効果の補正に、それぞれPhilibert¹¹⁾法、Poole and Thomas¹²⁾法、Reed¹³⁾法を使用している。

2.1.1 PHILIBERT¹¹⁾の吸収補正法

PHILIBERTは実測X線相対強度 k_A から吸収補正をした測定試料の濃度 C_A を求めるために、次のような計算式を導いている。

$$k_A = \frac{I_A^n}{I_A^{100A}} = C_A \cdot \frac{f_A^n(\chi_A^n)}{f_A^{100A}(\chi_A^{100A})} \quad \dots\dots (1)$$

$$f(\chi) = \frac{1+h}{\left(1+\frac{\chi}{\sigma}\right)\left[1+h\left(1+\frac{\chi}{\sigma}\right)\right]} \quad \dots\dots (2)$$

ただし、 I_A^n : n 個の元素からなる多元系の測定試料から測定されたA元素の特性X線強度

I_A^{100A} : 100% A元素からなる標準試料から測定されたA元素の特性X線強度

C_A : 測定試料のA元素の重量濃度

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表
昭和44年6月26日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

σ : PHILIBERT による Lenard 定数 (電子線の質量吸収係数に相当するもの)

また (2) 式の λ および h は, 次のようにあたえられている.

$$\lambda = (\mu/\rho) \operatorname{cosec} \theta \dots\dots\dots (3)$$

$$h = 1.2A/Z^2 \dots\dots\dots (4)$$

ただし, θ : X線の取り出し角度

(μ/ρ) : X線の質量吸収係数

A : 原子量

Z : 原子番号

ここで n 個の元素からなる多元系の測定試料に対する A 元素の特性 X線の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_A^n$, 原子量 A^n , 原子番号 Z^n は, 次のように求められる.

$$(\mu/\rho)_A^n = \sum_{i=1}^n C_i \cdot (\mu/\rho)_A^i \dots\dots\dots (5)$$

$$A^n = \sum_{i=1}^n C_i \cdot A_i \dots\dots\dots (6)$$

$$Z^n = \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i \dots\dots\dots (7)$$

2.1.2 POOLE & THOMAS¹²⁾ の原子番号補正法

POOLE & THOMAS は実測 X線相対強度 k_A から原子番号補正をした測定試料の濃度 C_A を求めるために, 次のような計算式を導いている.

$$k_A = \frac{I_A^n}{I_A^{100A}} = C_A \cdot \frac{S^{100A} \cdot \lambda^{100A}}{S^n \cdot \lambda^n} \dots\dots\dots (8)$$

ただし, S^{100A} : 100% A 元素からなる標準試料の stopping power¹²⁾

λ^{100A} : 100% A 元素からなる標準試料の back scatter parameter¹²⁾

S^n : n 個の元素からなる多元系の測定試料の stopping power¹²⁾

λ^n : n 個の元素からなる多元系の測定試料の back scatter parameter¹²⁾

ここで測定試料の S^n および λ^n は, POOLE & THOMAS があたえている Z に対する S および λ の関係を用いて, (7) 式によつて計算された Z の値から求められる.

2.1.3 REED¹³⁾ の蛍光補正法

REED は実測 X線相対強度 k_A から蛍光補正をした測定試料の濃度 C_A を求めるために, 次のような計算式を導いている.

$$k_A = \frac{I_A^n}{I_A^{100A}} = C_A \left[1 + \left(\frac{I_A^n}{I_A^n} \right) \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{I_A^n}{I_A^n} = \sum_{i=2}^n C_i \cdot J_A^i \cdot D_A^i \cdot \frac{(\mu/\rho)_A^i}{(\mu/\rho)_i^n} \cdot \left\{ g(x)_A^i + g(y)_i^i \right\} \dots\dots\dots (10)$$

ただし, I_A^n : A 以外の元素の特性 X線により蛍光励起された A 元素の特性 X線の 2 次 X線強度

C_i : A 元素を蛍光励起する A 以外の元素の重量

濃度

J : REED¹³⁾ があたえている蛍光励起因子

また (10) 式の D_A^i , $g(x)_A^i$ および $g(y)_i^i$ は, 次のようにあたえられている.

$$D_A^i = \left(\frac{U_i - 1}{U_A - 1} \right)^{1.67} \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (11)$$

$$g(x)_A^i = \frac{\ln(1 + x_A^i)}{x_A^i} \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (12)$$

$$g(y)_i^i = \frac{\ln(1 + y_i^i)}{y_i^i} \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (13)$$

ただし,

$$U = E_0/E_K \dots\dots\dots (14)$$

$$x_A^i = \left\{ \frac{(\mu/\rho)_A^n}{(\mu/\rho)_i^n} \right\} \operatorname{cosec} \theta \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (15)$$

$$y_i^i = \frac{\sigma}{(\mu/\rho)_i^n} \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (16)$$

ここで, E_0 : 加速電圧

E_K : 各元素の励起電圧

$(\mu/\rho)_i^n$: 多元系の測定試料に対する i 元素 (ただし A 元素を含まない) の特性 X線の質量吸収係数で, これは次のように求められる.

$$(\mu/\rho)_i^n = \sum_{j=1}^n C_j \cdot (\mu/\rho)_i^j \quad i = 2 \dots n \dots\dots\dots (17)$$

2.2 計算方法の概略

計算プログラムの内容を表わしたフロー・ダイアグラムを Fig. 1 に示す. まず初めに①で原子量, 原子番号, 吸収係数など計算に必要な物理定数データを読みこむ. 次に②で E PMA により実測したそれぞれ測定試料および標準試料に関する特性 X線強度 I_A^n , I_A^{100A} およびバック・グラウンド $I_A^n \text{ BACK}$, $I_A^{100A} \text{ BACK}$ などの実測値を分析元素ごとに読みこむ. そして③でそれぞれ測定試料および標準試料に関する特性 X線度について, 不感時間の補正計算をした値 $I_A^n \text{ DEAD}$, $I_A^{100A} \text{ DEAD}$ を次のように算出する.

$$I_A^n \text{ DEAD} = I_A^n / (1 - I_A^n \cdot \tau) \dots\dots\dots (18)$$

$$I_A^{100A} \text{ DEAD} = I_A^{100A} / (1 - I_A^{100A} \cdot \tau) \dots\dots\dots (19)$$

ただし, τ : X線測定装置の不感時間

④では, もし標準試料に純試料のかわりに化合物や合金の試料が使用された場合に, これらの試料から測定された特性 X線強度を純試料の特性 X線強度に換算する計算をする. なおこの際, 吸収, 原子番号, 蛍光などの効果を考慮した値が算出される. 次に⑤で (18), (19) 式により算出された特性 X線強度から実測のバック・グラウンドを減算して, それぞれ測定試料および標準試料に関する真の特性 X線強度 I_A^n , I_A^{100A} を算出する. そしてこれらの値から (1) 式のための X線相対強度 k_A を各元素ごとに計算する. ⑥では各元素の k_i の合計値が 1 になるように k_A の値を標準化 ($X_A = k_A / \sum_{i=1}^n k_i$) して X_A を求

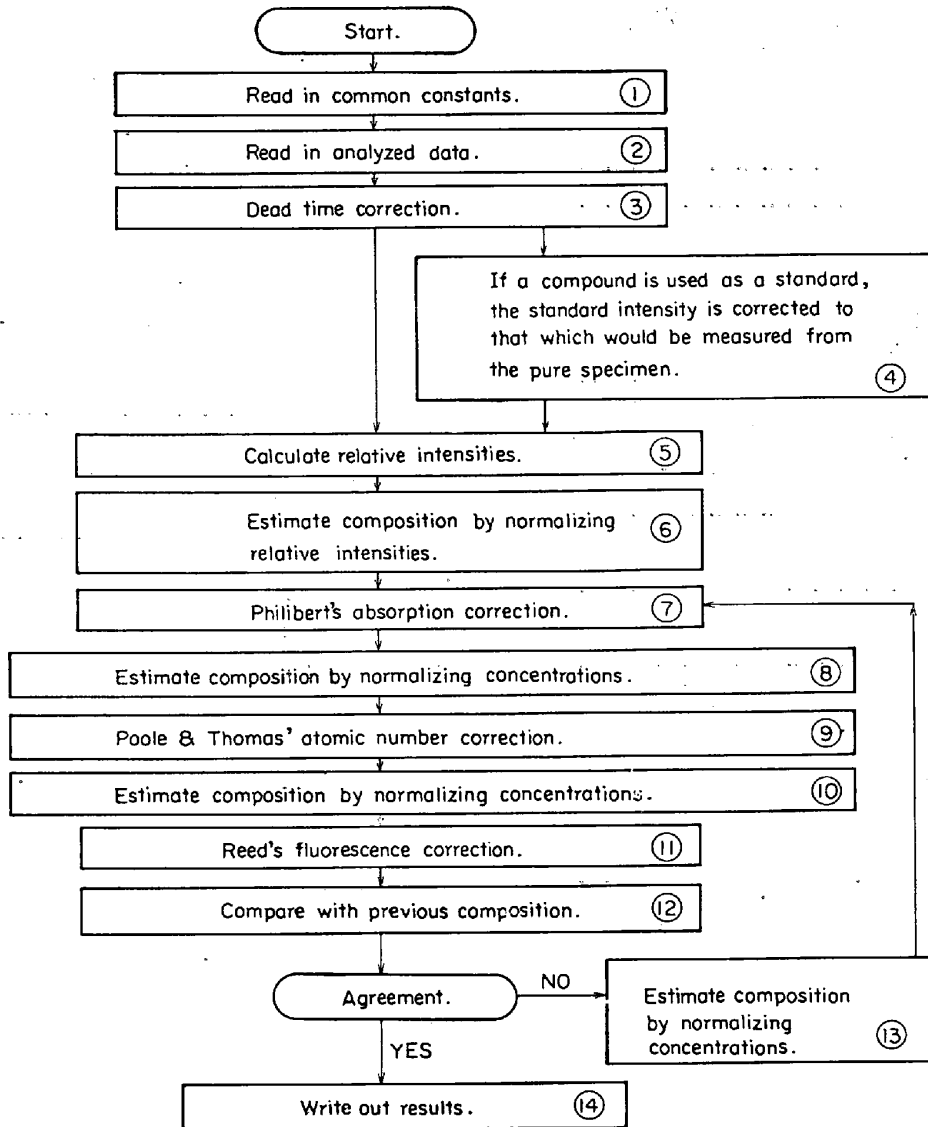


Fig. 1. Flow diagram of computer program.

める。この X_A の値を測定試料の各元素の吸収補正項 $f_A^{\lambda} (X_A^{\lambda})$ を計算するための濃度に用いて、次の (7) で吸収補正計算をおこなう。すなわち (5), (6), (7) 式の C_i にこの X_A を用いて測定試料に関する質量吸収係数、原子量および原子番号を計算し、さらにこれらの値から (3), (4) 式により λ および h を計算して (2) 式により吸収補正項 $f_A^{\lambda} (X_A^{\lambda})$ を各元素ごとに算出する。また標準試料の $f_A^{100A} (X_A^{100A})$ についても同様に各元素ごとに算出する。そして (1) 式により吸収効果を補正した測定試料の濃度 C_A を各元素ごとに算出する。さらに (8) で吸収補正計算により得られた各元素の濃度 C_A を再度標準化 ($X_A = C_A / \sum_{i=1}^n C_i$) して、あらたに X_A を求め、この値を濃度に用いて、次の (9) で原子番号補正計算をする。すなわち (7) 式の C_i にこの X_A を用いて測定試料に関する原子番号を計算し、すでに報告されている実測値⁽¹²⁾ によりこの値に対する S^{λ} および λ^{λ} を求める。また同

様に標準試料に関する S^{100A} および λ^{100A} を各元素ごとに求める。測定試料および標準試料に関する原子番号を補正するための S および λ が求められると、(1) 式により求められた C_A を (8) 式の k_A に用いることにより、(8) 式から原子番号効果を補正した濃度 C_A を各元素ごとに算出する。この C_A を (10) でさらに標準化して、またあらたに X_A を求め、この値を蛍光効果の補正項 ($I_{jA}^{\lambda} / I_A^{\lambda}$) を計算するための濃度に用いて、次の (11) で蛍光補正計算をする。すなわち (5), (17) 式の C_i , C_j に X_i の値を用いて質量吸収係数を計算し、この値を (15), (16) 式に用いてさらに (12), (13) 式により (10) 式を計算するために必要なそれぞれの値を計算する。また同じく (10) 式に必要なそのほかの値を (14), (11) 式により計算する。そして (10) 式により蛍光補正項を各元素ごとに算出し、(8) 式により求められた C_A を (9) 式の k_A に用いることにより、(9) 式から各元素ごとに蛍光補正をした濃度 C_A を算出する。こうして吸収→原子番号→蛍光

の補正計算が1回終了すると、2回目の計算をするために補正計算の1回目に得られた各元素の濃度 C_A を⑬で再度標準化して⑦へもどる。そして⑤で算出されている相対強度 k_A を(1)式によつてあらたに補正し、以後同様の方法で⑦から⑬の計算を⑨式の C_A の値が収れんするまでくりかえす。収れんのチェックについては、蛍光補正計算が終わつたところで計算の各回ごとに算出される各 C_i の値を前回の値に比較して、全部の C_i について小数点以下第4位までが等しくなつたときをもつて収れんしたと判定しており、⑭でこの確認がおこなわれる。収れんすると、その結果が Table 1 に示すように分析元素ごとに印刷される。

筆者らはC, NおよびOのような定量分析がむずかしい元素が化合物として他の金属元素といつしよに存在していることが明らかなきは、これらの元素の濃度を得るために化学量論的などりあつかいをしている。そのため、これらの元素の各金属元素に対する結合比をあらかじめあたえるようにしている。

なおこのプログラムはフォトラン語によるもので、構成元素が最大10元素までの試料組成を計算できる。

2.3 計算に必要なデータの内容

2.3.1 物理定数データの内容

本計算プログラムにおいては、鉄鋼業で問題となるすべての元素について補正計算をおこなえるようにしている。すなわちこれらの元素に番号をつけ、その番号に対応して各元素の吸収係数、原子番号、原子量などの物理定数を計算機に記憶させている。

物理定数として計算機にあたえているデータの内容は次のとおりである。

- (1) 吸収係数
- (2) 原子番号
- (3) 原子量
- (4) 各元素の励起電圧 ((14)式のために使用する)
- (5) Philibert の Lenard 定数¹¹⁾
- (6) Stopping power¹²⁾
- (7) back scatter parameter¹²⁾

(8) 蛍光励起するための限界原子番号¹³⁾

(9) 特性X線の J の値¹³⁾

2.3.2 分析データの内容

分析試料について計算機にあたえるデータの内容は次のとおりである。

(1) 測定試料および標準試料から測定された諸元素の特性X線強度およびバック・グラウンドの実測値

(2) 実験に使用した加速電圧の値

(3) 測定試料が化合物の場合には、X線が実測される金属元素と結合する相手元素の結合比

(4) データの整理、保管のための日付および試料番号などの値

2.4 補正計算の実例

2.4.1 計算機にあたえるデータの実例

計算機にあたえる入力データのうち物理定数データはあらかじめ計算機に記憶されているため、分析データさえあたえればその試料についての計算がおこなえるようになっていく。

計算機にあたえるデータの実例を Fig. 2 に示す。これはキルド鋼中にみられた酸化物系非金属介在物の Al, Si, Mn および Fe を分析して各元素の酸化物濃度を計算しようとするものである。Fig. 2 の最上段にある番号 3, 6, 7, 15 および 16 は、それぞれ O, Al, Si, Mn, Fe の元素を表わしている。またこれより1段下の数値は、Oと結びつく各金属元素に対するOの結合比（たとえば 0.88946 は Al_2O_3 の Al に対するOの重量比、すなわち $15 \cdot 9994 \times 3 / 26 \cdot 9815 \times 2$ の値）である。すなわちあらかじめ試料組成が酸化物とわかっているために、OのX線強度を実測することなく、Oを表わす番号3を最初に記入することにより、酸化物としての補正計算がおこなわれるしくみになっている。さらにこれより下段に示されている4行の数値は、測定試料と標準試料に関する各元素の特性X線強度とバック・グラウンドの実測値であり、最下段に示されている値は、日付および試料番号などのデータの整理、保管に必要な数値である。

Application _____ "DATA SHEET" _____
 Name _____ Page No _____ of _____
 Date _____ Identification _____

Col	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80				
1																				
		3	6	7	15	16									5	0	2	0	0	25
		0.88946	1.13931	0.29123	0.28649															
5		52124.	72469.	110180.	6997.															
		470.	461.	1012.	1091.															
		728532.	835629.	632176.	589620.															
		483.	466.	1080.	1103.															
10		69050101																		

Fig. 2. Analyzed data used for calculating composition by the computer.

Table 1. Computer output for the specimen shown in Fig. 2.

ANALYSIS NO 1	SAMPLE NO 1-1				OXIDE
ELEMENT NO	6	7	15	16	
IN PUT DATA					
UNKN. I.	52124	72469	110180	6997	
BACK. I.	470	461	1012	1091	
STD. I.	728532	835629	632176	589620	
BACK. I.	483	466	1080	1103	
COMP. R.	0.88946	1.13931	0.29123	0.28649	
DEAD TIME CORREC.					
UNKN. I.	52110	72893	111229	5914	
STD. I.	828734	970373	705548	652773	
CONVERGE 6					
CORRECTION					
RELAT. I.	0.06288	0.07512	0.15765	0.00906	
COMP.	0.11881	0.16070	0.20356	0.01166	0.49473
ABSORPT.	0.15991	0.20538	0.15848	0.00899	
COMP.	0.30215	0.43937	0.20464	0.01157	0.95773
ATOMNUM.	0.15963	0.20861	0.18088	0.01033	
COMP.	0.30161	0.44628	0.23356	0.01329	0.99474
FLUORES.	0.15876	0.20859	0.18088	0.01033	
COMP.	0.29996	0.44624	0.23356	0.01329	0.99305

DATE 69050101

2.4.2 計算結果のデータの実例

Fig. 2 に示すデータに対する計算結果は Table 1 に示すように印刷される。Table 1 の右上の OXIDE という文字はこの試料が酸化物として計算されていることを示している。また上方に元素を表わす番号があつて、左側に X 線強度の実測値 (UNKN. I., BACK. I., STD. I., BACK. I.), O の結合比 (COMP. R.), 不感時間の補正值 (UNKN. I., STD. I.), 計算のくりかえし数 (CONVERGE), X 線相対強度値 (RELAT. I.), および吸収 (ABSORPT), 原子番号 (ATOMNUM), 蛍光 (FLUORES) の補正值などがあり、各元素のこれらの値が容易にわかるようになっている。ここで各効果補正值の上段の値は各元素の濃度を示し、下段の値 (COMP.) は、あらかじめあたえておいた O の結合比によつて、これらの元素濃度を酸化物濃度に換算した値である。この合計値がこれらの段の最右端に示されている。このように補正值を各効果ごとに示すことにより、各補正効果の寄与する割合をも容易に知ることができる。また収れんした時点の計算のくりかえし回数を記録させることで、各測定試料の収れんするようすを推察することができる。また右下には測定の日付および試料番号 (DATE) などデータの整理および保管に必要な事項が印刷される。

3. 計算結果の収れんのようす

試料組成の計算結果が収れんしていくようすをみると

めに、キルド鋼中に存在する Al_2O_3 - SiO_2 - MnO - FeO 系の 2 種類の非金属介在物について、補正計算を 7 回くりかえしておこなつた場合の各回における結果を Table 2 および Table 3 に示す。これによると Table 2 の介在物は 3 回、また Table 3 の介在物は 5 回で、それぞれの計算結果が小数点以下第 3 位まで等しくなつていくことがわかる。筆者らの経験によれば、日常分析しているいろいろな試料について、補正計算の結果が収れんするために必要な計算のくりかえし回数は 2~9 回になっている。

4. 計算機利用システムの利点とこれに対する考察

EPMA の定量補正計算のために電子計算機を利用しはじめた当初は、吸収補正法だけを考慮していたが、その後原子番号効果および蛍光効果の補正法なども考慮するとともに種々の改善をかきねてきた。その結果現在では計算機を単なる計算の手段として利用するだけではなく、データの整理および保管なども計算機におこなわせるシステムを確立している。すなわち一日の分析が終了して EPMA 測定値を計算センターに夕刻とどけると翌朝に印刷された計算結果が得られるような制度になっている。結果を知つたあとは、その計算結果とパンチカード (EPMA 測定値など、計算に必要なデータを穿孔したカード) および分析試料の履歴や分析内容などのすべてのデータを同時に整理し保管している。このように

Table 2. Calculated compositions of a nonmetallic inclusion-1 (Al_2O_3 - SiO_2 - MnO - FeO) obtained at each step of calculation : parentheses show the compositions of oxides.

Elements	Al (Al_2O_3)	Si (SiO_2)	Mn (MnO)	Fe (FeO)	Sum	
X-ray relative intensities of metallic elements	0.007	0.046	0.484	0.034	0.571	
Number of iteration of calculation	1	0.027(0.050)	0.131(0.280)	0.504(0.651)	0.035(0.045)	0.697(1.026)
	2	0.024(0.044)	0.120(0.257)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.684(0.998)
	3	0.024(0.044)	0.121(0.259)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.685(1.000)
	4	0.024(0.044)	0.121(0.259)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.685(1.000)
	5	0.024(0.044)	0.121(0.259)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.685(1.000)
	6	0.024(0.044)	0.121(0.259)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.685(1.000)
	7	0.024(0.044)	0.121(0.259)	0.505(0.652)	0.035(0.045)	0.685(1.000)

Table 3. Calculated compositions of a nonmetallic inclusion-2 (Al_2O_3 - SiO_2 - MnO - FeO) obtained at each step of calculation : parentheses show the compositions of oxides.

Elements	Al (Al_2O_3)	Si (SiO_2)	Mn (MnO)	Fe (FeO)	Sum	
X-ray relative intensities of metallic elements	0.063	0.075	0.158	0.009	0.305	
Number of iteration of calculation	1	0.194(0.366)	0.222(0.475)	0.180(0.233)	0.010(0.013)	0.606(1.087)
	2	0.154(0.292)	0.213(0.456)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.558(0.995)
	3	0.159(0.300)	0.207(0.442)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.557(0.989)
	4	0.159(0.300)	0.210(0.447)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.560(0.994)
	5	0.159(0.300)	0.209(0.446)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.559(0.993)
	6	0.159(0.300)	0.209(0.446)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.559(0.993)
	7	0.159(0.300)	0.209(0.446)	0.181(0.234)	0.010(0.013)	0.559(0.993)

しておくことにより、後日そのデータが必要になった場合に必要なデータのみを容易に分類して取り出すことができる。

また現在使用している補正法以外の補正法を用いて計算をさせる場合は、現在使用している計算プログラムについてそれぞれの補正法のプログラムカードを入れ換えるだけで計算させることができるので、いくつかの補正法を用いた場合の計算結果を比較することは容易にできる。また補正計算に必要な各種データ（たとえば吸収係数など）の比較検討も、計算プログラムに簡単な操作をすることにより、容易におこなうことができる。

計算に必要な時間は、現在 1 試料当たり平均 2.5 sec であり、COLBY⁹⁾が報告している値と等しい。

現在採用している補正法が、日常分析される試料にとって最適であるかどうかについてははまだ十分な検討がなされていない。BEAMAN⁸⁾は同一合金試料についての測定値を補正法の異なる多くの計算プログラムで計算させることにより、計算結果の相違は主として質量吸収係数と補正法によることを示している。またある補正法を採用した場合にも、その計算の細部について異なった計算方式がとられる可能性があり、その場合には、計算結果が異なってくることもありうる。たとえば、Philibert の吸収補正で h を求めるために必要な平均原子量、

平均原子番号の計算において、Philibert の原論文¹¹⁾では原子濃度を用いているが、多くの場合重量濃度がそのまま用いられており⁸⁾⁹⁾⁷⁾、われわれもそれにしたがった。EPMA の補正法は完全な理論によつてというよりはむしろ、理論と経験の組み合わせにより導かれる場合が多く、この場合にも、原子濃度を使うことの必然性が必ずしもないと考えられるためである。

すなわち、将来、計算機プログラムの精度を高めていくためには、今後の E PMA 補正法の進歩にともなつて使用する補正法を改善するとともに、濃度既知の合金試料による計算結果のチェックをおこなうなどの努力をしていく必要がある。

5. 結 言

筆者らは計算精度および作業能率を高めるために、E PMA の定量補正計算を電子計算機によつておこない、かつデータの整理および保管などにもこれを利用して、分析→計算→整理→保管という一連の作業を計算機におこなわせるシステムを確立している。こうした一連の作業を計算機におこなわせることは、以下に示すような利点がある。

- (1) 精度の高い計算結果を早く得ることができる。
- (2) 計算まちがいを防止できる。

- (3) 各種補正法および補正計算に必要な各種データなどの比較検討が非常に容易になる。
- (4) データを整理保管するうえで非常に便利になる。

文 献

- 1) V. G. MACRES and R. G. WOLF: Department of Material Sciences Report, (1963) 63-18, Stanford University, Stanford, California
- 2) J. W. CRISS and L. S. BIRKS: The Electron Microprobe, T.D. MCKINLEY, K.F.J. HEINRICH, and D. B. WITTRY, eds., (1966), p. 217, [John Wiley and Sons]
- 3) J. D. BROWN: *Analyt. Chem.*, 38 (1966), p. 890
- 4) R. E. HANNEMAN and E. LIFSHIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 1503
- 5) C. I. HELGESSON: X-Ray Optics and Microanalysis, R. CASTAING, P. DESCHAMPS, and J. PHILIBERT, eds., (1966), p. 284, [Hermann]
- 6) M. G. HOBBY and G. W. WOOD: *Metallurgia*, 75 (1967), p. 143
- 7) S. S. SO and H. R. POTTS: *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968), p. 64
- 8) J. W. COLBY: *Advances in X-Ray Analysis* vol. 11, G. R. MALLET, M. FAY, and W. M. MUELLER, eds., (1968), p. 287, [Plenum Press]
- 9) D. R. BEAMAN and J. A. ISASI: "A Critical Examination of Computer Programs used in Quantitative Electron Microprobe Analysis" Presented to the 4th National Conference on Electron Microprobe Analysis, Pasadena, California, July 16-18, 1969
- 10) 紀本, 佐藤, 大井: 第16回春季応物関係連合講演予稿集, (1969), p. 123
- 11) J. PHILIBERT: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, H. H. PATTEE, V. E. COSSLETT and A. ENGSTRÖM, eds., (1963), p. 379,

[Academic Press]

- 12) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: *J. Inst. Metals*, 90 (1962), p. 228
- 13) S. J. B. REED: *Brit. J. Appl. Phys.*, 16(1965), p. 913

討 論

【質問】 八幡東研 佐々木稔
収れんのしやすさに被分析試料の化学組成が関係するか。

【回答】

SiO₂ と MnO の濃度を適当に人為的に決めた 10 数種類の SiO₂-MnO 系非金属介在物について、補正計算をおこなって各介在物の計算組成が小数点以下 3 桁まで収れんするために必要な計算のくりかえし回数を調べた結果を Fig. 3 に示す。これによれば SiO₂ が 60~70% のときに収れんが最もおそく (6 回)、これより SiO₂ 量が減少あるいは増加するにしたがつて収れんが早くなっていることがわかる。

なおこのように、収れんしやすさが試料組成に依存する傾向は実際の試料についても観察されている。

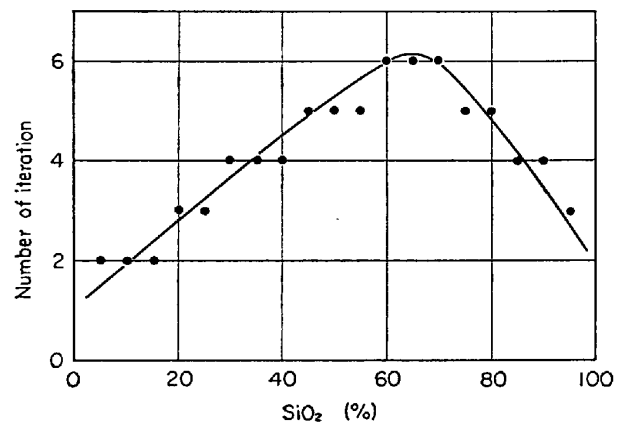


Fig. 3. Number of iteration required to obtain the convergence of calculated composition for the SiO₂-MnO inclusion.