

.....  
 論 文  
 .....

## 少量粉末試料の組成分析における X線 マイクロアナライザーの利用\*

佐々木 稔\*\*・鈴木堅市\*\*\*・卯月淑夫\*\*\*

### Use of X-Ray Microanalyzer for Determining Compound Composition of Small Amounts of Powder Sample

Minoru SASAKI, Ken-ichi SUZUKI, and Yoshio UZUKI

#### Synopsis:

A method for composition analysis of microgram amounts of powder sample has been developed.

The sample was ground to the size less than 2 or 3 microns, homogeneously dispersed an organic solvent and filtrated under reducing pressure. In the filtrating procedure Nuclepore Filter of pore size of 0.5 micron was used. Prepared cake was analyzed by powder method of X-ray diffraction.

The diffraction pattern from the filter paper did not obstruct the identification of patterns from the examined samples.

Then, X-ray microanalysis was applied to the cake which was coated with carbon film. For quantitative analysis the amount of the cake on filter paper had to be over 10 micrograms per square millimeters of the paper. The content of each compound in the sample was estimated by combining the both analytical results.

Applicability of this method was checked in the analysis of a foreign substance of small quantity, formed on or contained in steel sheet.

(Received Jan. 21, 1971)

## 1. 緒 言

μg オーダーの少量の粉末試料は、化学的方法によるならばせいぜい 1, 2 の主要成分を定量しうるとどまり、少量成分にいたつては分析することはほとんど不可能に近い。さらに、組成分析を行なう上に不可欠の粉末粒子の同定法も、こうした少量試料では確立されていない。一方、最近の鉄鋼研究や製品試験においては、極少量の粉末の化合物組成を決めることが、非常に重要な課題になつてきている。

このような状況から、著者らは、微粉碎した試料を均一に分散させた充てん体をつくり、X線マイクロアナライザーで含有元素を定量し、同時にX線回折法により化合物を同定して、試料粉末の化合物組成を決めることを考え、この方法に関する基礎的な検討を行なつた。さらに、実際試料への適用性についても調べたので、それらの結果について以下に述べる。

## 2. 実験方法ならびに結果

### 2.1 試料の調製法ならびにケーキの分析法

#### 2.1.1 粉碎と濾過操作

本分析法の対象となる鉄鋼関連試料は、薄層状に生成した物質、肉眼的に微少な異物、さらには顕微鏡の大きさの粒子などである。これらはいずれもナイフ、ピンなどを使つて機械的に抽出されるが、抽出した粉末試料を乾式で“集める”ことは非常にむずかしい。そこで、粉末試料を有機溶媒中に分散させ、吸引濾過してフィルターケーキにする方法をとつた。

濾過操作に先立ち、抽出試料はめのう乳鉢で粉碎した。めのうの破片が混入することを避けるためには、あまり大きな力を加えないとか、内面に疵のない乳鉢を使うとかの注意が必要であつた。有機溶媒は通常エチルアルコールを用いたが、試料中に水に可溶性の物質が含まれているときには、溶媒に溶解して失われぬよう、残留水分の少ないキシレンを使用した。溶媒中の粉末の分散には、超音波振動を利用した。試料採取時に混入した

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表  
 昭和46年1月21日 受付

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所

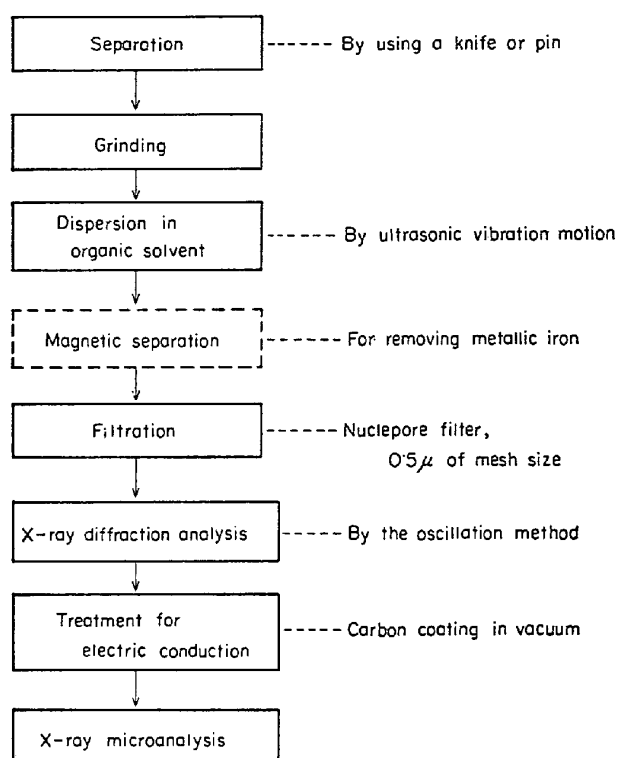
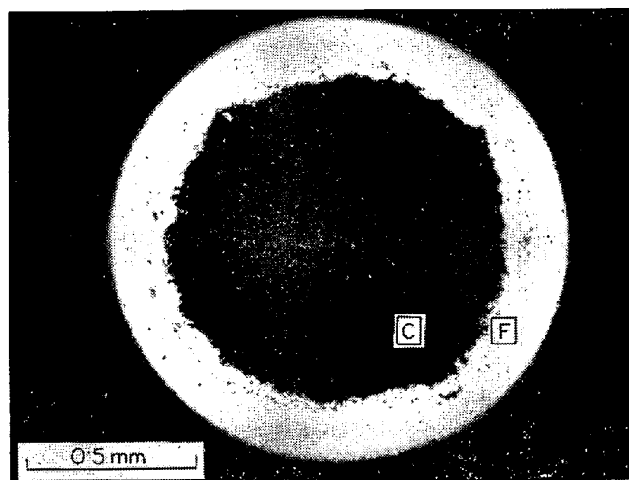


Fig. 1. Preparation of microgram order of powder sample for the analysis.



C) cake of magnetite powder, 20  $\mu\text{g}$   
F) filter paper

Photo. 1. Filter cake on Nuclepore Filter paper.

金属鉄は、溶媒中にフェライト磁石を入れて除去した。

フィルターとしては、試料粉末を通さないような細目で、しかもX線回折分析を行なう際に同定の妨害となる回折線が出ないものを選ぶ必要がある。この目的に完全に合致するフィルターは見当たらないが、鉄鋼関連の試料では、 $0.5\mu$ 径のニュークポアフィルターを用いれば、粉末粒子を液側に逃がしてしまうこともなく(液過時に粉末粒子は凝集する)、また、X線回折に際して低角側( $\text{CoK}\alpha$ で $2\theta=20^\circ$ の位置)に出る回折線も、物質

の同定を妨害することはほとんどなかった。

使用する液過器は、フィルターの単位面積あたりのケーキ重量をある値以上にする必要から、試料量に応じて適当な径のもの( $0.5\sim 3\text{mm}\phi$ )を選んだ。吸引圧力はつねに一定( $10\text{mmHg}$ )に保ち、液過は数分以内に終わるようにした。最後に、ケーキをフィルター上に保持する目的から、1%のアセチルセルローズを含んだアルコール溶液を滴下し、固着させた。ケーキの定着状態は、参考までにPhoto. 1に示した。

## 2.1.2 ケーキのX線回折分析とX線マイクロアナライシス

ケーキにした粉末試料は、フィルターについてそのままガラスの細い棒で支持し、一定範囲の角度を往復運動させて、振動法によるX線回折分析を行なった。

X線マイクロアナライザーを使った分析では、まず、ケーキの一部からごく少量の粉末をかきとつてベリリウム試料板の上に分散させ、各元素の走査X線像写真をとつて、個々の粒子の組成を調べた。この結果は、X線回折分析で検出されなかった少量の、あるいは非晶質の物質の同定に役立つ。定量分析を行なうための導電処理は、ケーキを平滑な金属製の試料ホルダー上にのせ、導電性塗料でケーキとホルダーの間のフィルターの白地の部分を塗りつぶしたあと、炭素を厚めに蒸着する方法をとつた。ケーキに含有される元素の定量は、同じように調製した組成既知の試料を基準にして行なった。

以上の前処理法の概略は、一括してFig. 1に示した。

## 2.2 分析条件の基礎的検討

### 2.2.1 X線マイクロアナライザーによる粉末ケーキの分析法

X線マイクロアナライザーを使って、フィルターケーキのような粉末粒子の凝集体を分析する試みは、これまでまったく行なわれていない。そこで、まず、フィルターケーキを分析したときの、X線強度くり返し測定の再現精度を調べた。検討試料にはスウェーデン磁鉄鉱( $99\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を $2\sim 3\mu$ 以下に粉碎したものをを用い、4個のフィルターケーキについて、 $\text{FeK}\alpha$ 線の強度を10回ずつ測定した。結果はTable 1に示す。同一ケーキにおける測定値のくり返し再現性はきわめて良好であり、また、ケーキ間の測定値のばらつきが少ないことから、ケーキの調製も一樣な条件下で行なわれたと考えられる。

つぎに、粉末の粒度の影響を調べるために、金属製細目篩りを用いていくつかの粒度に分けた磁鉄鉱粉末のフィルターケーキをつくり、加速電圧と電子線束を変えて分析した。Table 2に見られるように、粉末が $5\mu$ 以下であればほとんど同一値を示し、それ以上の粒度でも測

Table 1. Repeatability in X-ray microanalysis of filter cake sample.  
Sample : magnetite (99% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Cake No	I (cps)	II (cps)	III (cps)	IV (cps)
1	2 869	2 622	2 760	2 710
2	2 716	2 671	2 639	2 704
3	2 610	2 700	2 731	2 745
4	2 666	2 745	2 739	2 733
5	2 640	2 763	2 708	2 709
6	2 733	2 695	2 600	2 701
7	2 677	2 640	2 702	2 625
8	2 671	2 700	2 600	2 720
9	2 687	2 710	2 740	2 669
10	2 672	2 734	2 711	2 690
$\bar{x}$	2 694	2 698	2 693	2 700
$\sigma$	66.9	42.1	55.8	43.4
cv (%)	2.48	1.56	2.07	1.61

Analytical conditions : 15 kV for accelerating voltage, 0.028  $\mu$ A for sample current and 100  $\mu$  of spot size.

Table 2. Effect of particle size of powder sample on relative X-ray intensity.  
Sample : magnetite (99% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

***	15		25	
	50	100	50	100
< 2	0.684	0.654	0.645	0.669
2 ~ 5	0.680	0.653	0.663	0.664
5 ~ 10	0.668	0.630	0.627	0.635
10 ~ 20	0.667	0.625	0.646	0.626

\* Accelerating voltage, kV

\*\* Spot size,  $\mu$

\*\*\* Particle size,  $\mu$

定条件に影響されることが少ない。粉末試料のけい光X線分析では、X線強度が粒度で左右される<sup>2)~4)</sup>ため、分析試料の調製に大きな困難を伴う。分析可能な最少試料量の違いは別として、粒度の点ではX線マイクロアナライザーを使って分析することの優位性が明らかである。

ところで、電子線を試料ケーキに照射した際に、侵入した電子がX線の発生に有効に使われるためには、空隙のない緻密な物質において、物質の種類や電子線の加速電圧などに関係したある値以上の厚みが必要なのと同じように、単位面積あたり一定量を越す粉末が充てんされていなければならないはずである。その“限界充てん量”は、空隙率や化合物によって若干異なる可能性があるもので、分析の対象となる鉄鋼関連物質の中で、平均原子番号の高い側の化合物として Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、低い側のものとして SiO<sub>2</sub> を選び、充てん量と X線強度との関係を調べた。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> には上記の磁鉄鉱、SiO<sub>2</sub> にはガラス製造用原石の石英を用いた。結果は Fig. 2. である。いずれの場合

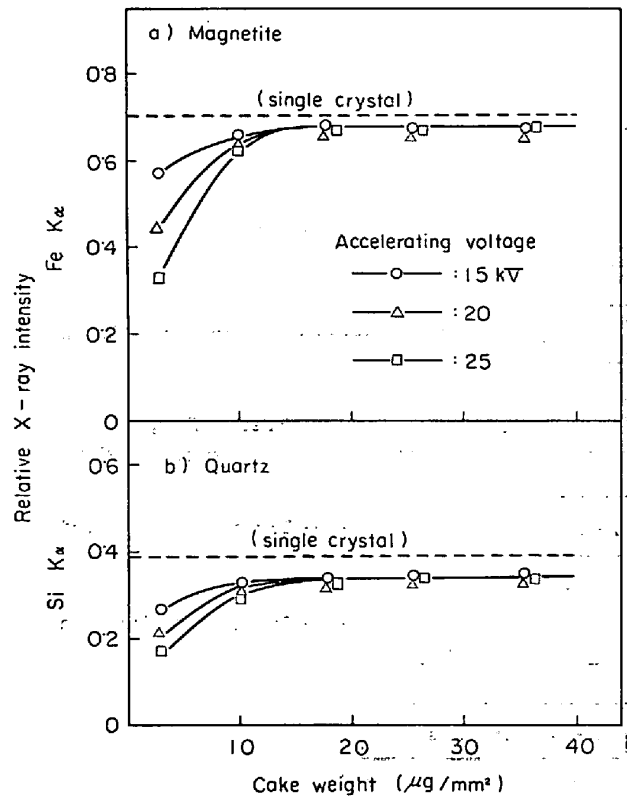


Fig. 2. Relationship between the cake weight per unit area of a filter paper and the X-ray intensity.

Table 3. Relative X-ray intensities of the cakes of several specimens to that of each single crystal.

Specimen	Relative X-ray intensity
Magnetite, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.94
Calcite, CaCO <sub>3</sub>	0.92
Quartz, SiO <sub>2</sub>	0.85
Corundum, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78

Analytical conditions : 15kV for accelerating voltage and 0.03  $\mu$ A for sample current.

も、1 mm<sup>2</sup> あたり 10  $\mu$ g 以上で X線強度は一定値を示しており、この値を“限界充てん量”と考えてよいであろう。Fig. 2 において、単結晶物質に比べ、ケーキの X線強度の最大値はかなり低いところにとどまっている。この関係を明らかにするために、さらに CaCO<sub>3</sub> (方解石) と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (焼結アルミナ) の粉末試料のケーキをつくって、単結晶との X線強度比を測定した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> の結果も、合わせて Table 3 に示した。これによれば、対単結晶 X線強度比は 100% にはならないが、化合物の平均原子番号に依存しているように思われる。市の川ら<sup>5)</sup>は 1  $\mu$ 以下の graphite, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnS の粉末を成形して空隙率の影響を調べているが、それが低

くなるにつれて対単結晶強度比が増加すること、しかし90%前後にとどまることを示している。測定した化合物の種類は異なるが、本実験で得られた対単結晶強度比はこの報告に比べてかなり高い。フィルターケーキの空隙率が加圧成形体のそれよりも大きいとは考えられないので、粉末の充てん状態とか、分析試料の導電性の違いが強度比に差を生じたのではないと思われる。

以上の結果にもとづき、種々の化合物の混合系におけ

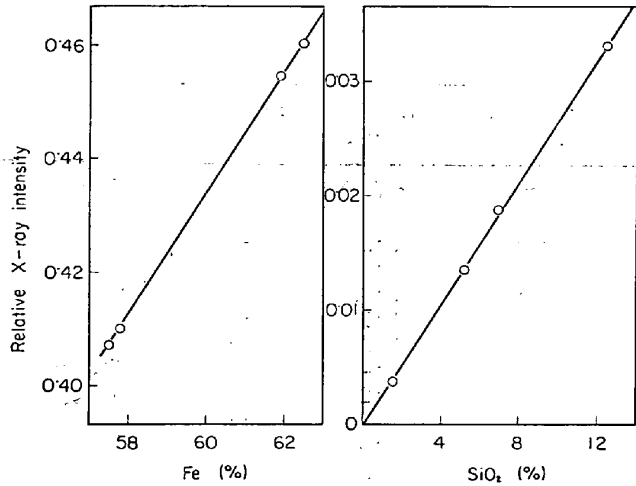


Fig. 3. An example of calibration curve of standard filter cake (iron ore).

る検量線の作成を試みた。どの場合にも、直線もしくは滑らかな曲線の検量線が得られた。鉄鉱石についての例を Fig. 3 に示した。鉄鉱石中の Fe のけい光X線分析を行なう場合は、通常の粉碎では、鉱石の銘柄によつて構成鉱物のある種のは粗粒側に、他のものは微粒側に濃縮し、分析の際に Fe のX線強度の強調や低下を招く。Fig. 3 に見られるごとく、X線マイクロアナライザーを使った分析では、そうした問題は生じていない。粒度の影響の少ないことが、このような利点をもたらすものと考えられる。

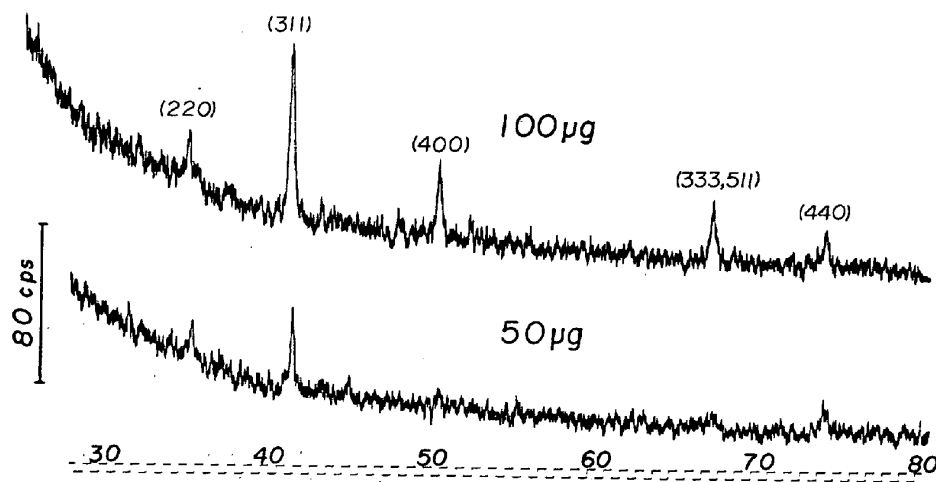
2.2.2 X線回折粉末法によるケーキの分析

前記の磁鉄鉱粉末を用い、粉末量を 50~100  $\mu\text{g}$  の間でいろいろ変えて 6 mm $\phi$  のケーキを作製して、理学電機製 D-2 型X線回折装置でディフラクトメーターを使つて分析した。Fig. 4 a) に代表例を示したように、50  $\mu\text{g}$  でもマグネタイトの主要な回折線ははつきりと検出されているし、使用したニュークルポアフィルターの回折線(図ではバックグラウンドが低角側で高くなつて見える)もそれほど妨害にはなつていない。

しかしながら、実際に本法の対象となる粉末試料は、数 10  $\mu\text{g}$  以下の量でしかも多成分の場合が多く、元素分析をX線マイクロアナライザーで行なう必要から、フィルターケーキの径は 1~2 mm にしなければならない。

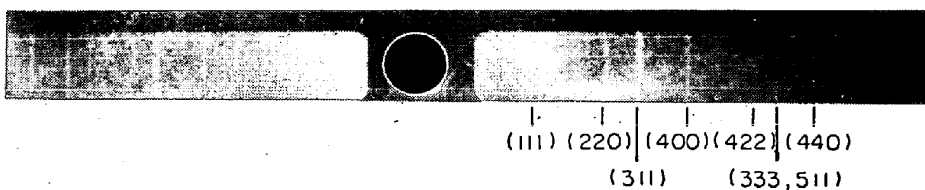
こうしたケーキの分析はディフラクトメトリーではむづかしく、写真法によらざるを得ない。Fig. 4 b) には、同様に理学電機製の RU-1 型装置を使つて、3  $\mu\text{g}$  の磁鉄鉱粉末のフィルターケーキ(ケーキ径 1 mm)を測定した結果が示されている。X線ビーム径は 0.5 mm, 試料面はビームの方向に対し 30° の角度で往復させ、1 hr 露出したものである。得られた回折線はきわめて明りょうである。

これらの結果から、X線マイクロアナライザーによる定量分析法と併用して、フィルターケーキのX線回折分析を行なうことの見通しが得られた。



a) Profiles by diffractometry (cake diameter: 6 mm)

Sample: 3  $\mu\text{g}$



b) Patterns by Debye-Sherrer method (cake diameter: 1 mm)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of magnetite powder caked on a Nuclepore Filter.

Table 4. Analytical results of the powder mixture of quartz and magnetite diluted with carbon.

Si/Fe in starting sample	Dilution ratio *Relative	3			10		
		$\frac{I_{Si}}{I_{100Si}}$	$\frac{I_{Fe}}{I_{100Fe}}$	$\frac{I_{Si}/I_{100Si}}{I_{Fe}/I_{100Fe}}$	$\frac{I_{Si}}{I_{100Si}}$	$\frac{I_{Fe}}{I_{100Fe}}$	$\frac{Si/I_{100Si}}{Fe/I_{100Fe}}$
0.16		0.012	0.066	0.18	0.0032	0.018	0.18
0.65		0.035	0.043	0.82	0.0093	0.011	0.85
2.6		0.052	0.016	3.3	0.014	0.040	3.5

\* Relative X-ray intensity

Table 5. Results of X-ray diffraction analysis of non-metallic substances taken from steel sheet.

(1)			(2)			(3)		
Sample A : foreign substance in the crack of a sheet (100 $\mu$ g)			Sample C : foreign substance in the "blow" hole of a sheet (50 $\mu$ g)			Sample D : strain on the surface of a sheet (40 $\mu$ g)		
$d$ (Å)	$I$	Ident.	$d$ (Å)	$I$	Ident.	$d$ (Å)	$I$	Ident.
2.90	s	G	3.48	m	Co	3.57	w	
2.55	w		3.14	s	F	3.34	s	L, Q
2.47	s	G	2.83	w	Sp	3.03	s	Ca
2.05	m	G	2.66	w		2.73	w	
1.67	w	G	2.59	w		2.56	m	L
1.58	m	G	2.53	m	Co	2.46	w	Q, Ca
			∴			2.27	w	L, Q, Ca
			2.07	m	Co	2.20	w	
			2.01	m	Sp	2.09	m	L, Ca
			1.92	s	F	1.97	w	
			1.73	w	Co	1.87	m	Ca
			1.64	m	F, Sp	1.81	w	Q
			∴					

Notation : G) galaxite, Co) corundum, F) fluorite, Sp) spinel, L) lepidocrocite, Ca) calcite

Table 6. Results of X-ray microanalysis of filter cakes of the samples.

Component	No	(1)	(2)	(3)	(4)
	Sample	A	B	C	D
MnO		24	25	12	—
FeO		10	6	2	(FeOOH) 67
CaO		—	1	15	(CaCO <sub>3</sub> ) 10
MgO		—	1	4	—
Na <sub>2</sub> O		—	2	10	—
K <sub>2</sub> O		—	1	2	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		57	26	35	4
SiO <sub>2</sub>		4	37	22	11
Cl		—	—	—	0.5
S		—	—	—	0.9
Sum		95	99	103	93

2.2.3 極少量粉末の分析法について

X線回折分析における同定可能な粉末試料量の下限は試料重量ではなく、粉末粒子(この場合は当然1個の)の大きさが、“処理できる”すなわち抽出して細いガラス棒の先端に固着することが可能な大きさかどうか、ということによって決まってくる。著者らの実験では、焼結鉍の厚さ10 $\mu$ の薄片から100 $\times$ 150 $\mu/\mu$ の大きさのカルシ

ウムフェライト粒子を抽出し粉末写真をとつたところ明りょうな回折線を得ることができた。この粒子の重量は、比重から計算して、およそ0.7 $\mu$ gと推定された。したがって、このような極少量試料の組成分析の問題点は、X線マイクロアナライザーで分析できるような試料処理法の開発にあると考えられる。

前述のごとく、ケーキのX線マイクロアナリシスにおける限界充てん量は、1mm<sup>2</sup>あたり10 $\mu$ gである。沝過器の径は、製作上また沝過操作上、0.5 $\mu$ くらいが限度と思われるが、この沝過器を使用すれば、分析可能な最少試料量は2.5 $\mu$ gである。そこで、これ以下の試料の分析方法として、試料を炭素粉末で希釈してケーキをつくり、これを分析する方法を考え、次のような検討実験を行なつた。まず、試薬のSiO<sub>2</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末から、組成比が1:4, 1:1, 4:1の3種の基準試料を調製しそれぞれ高純度炭素粉末によつて3倍と10倍に希釈した。これら6種の混合粉末から、1mm<sup>2</sup>あたり約10 $\mu$ g充てんされたフィルターケーキを作り、X線マイクロアナライザーによつてSiおよびFeを分析した。Table 4にその結果を示す。測定値は純金属との相対X線強度比として求めた。これから計算されるSiとFeの強度

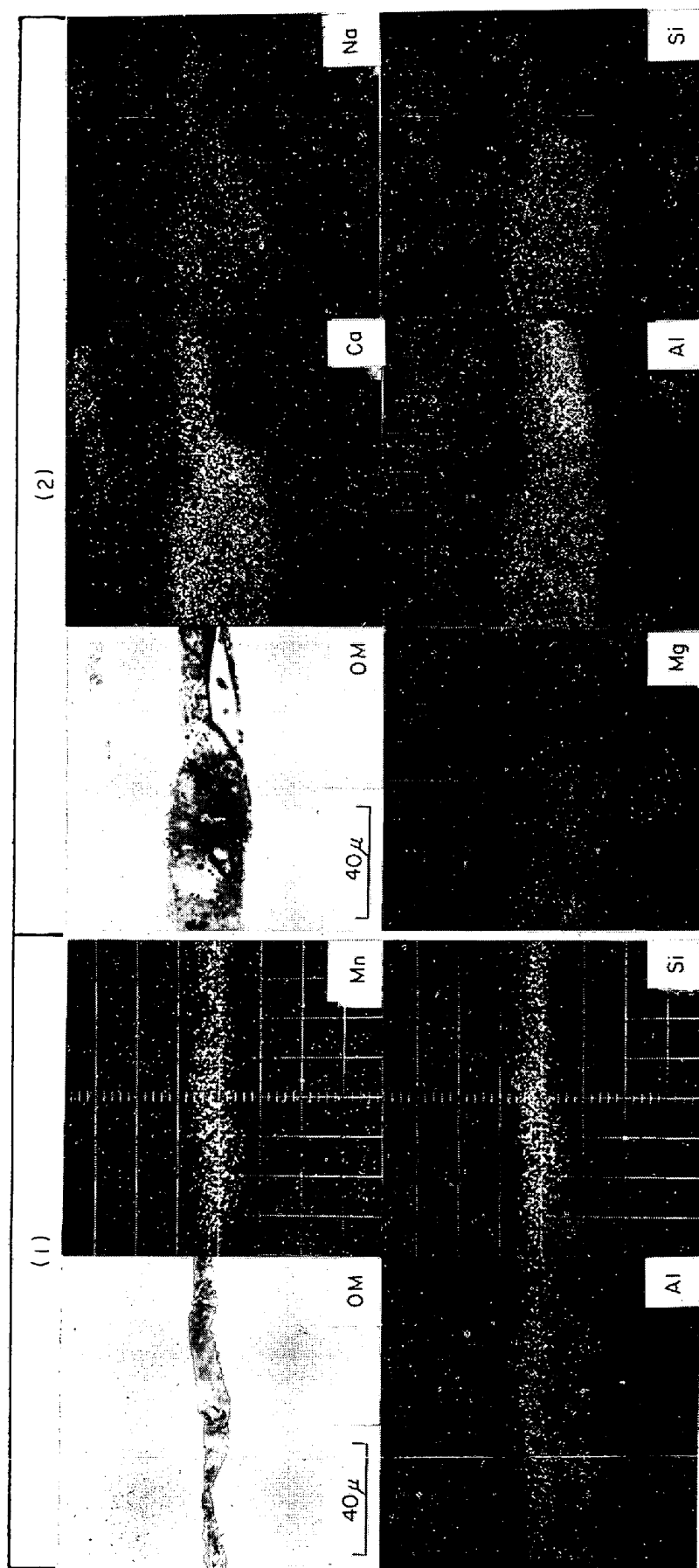


Photo. 2. Scanning images of characteristic X-ray of sample B and C.

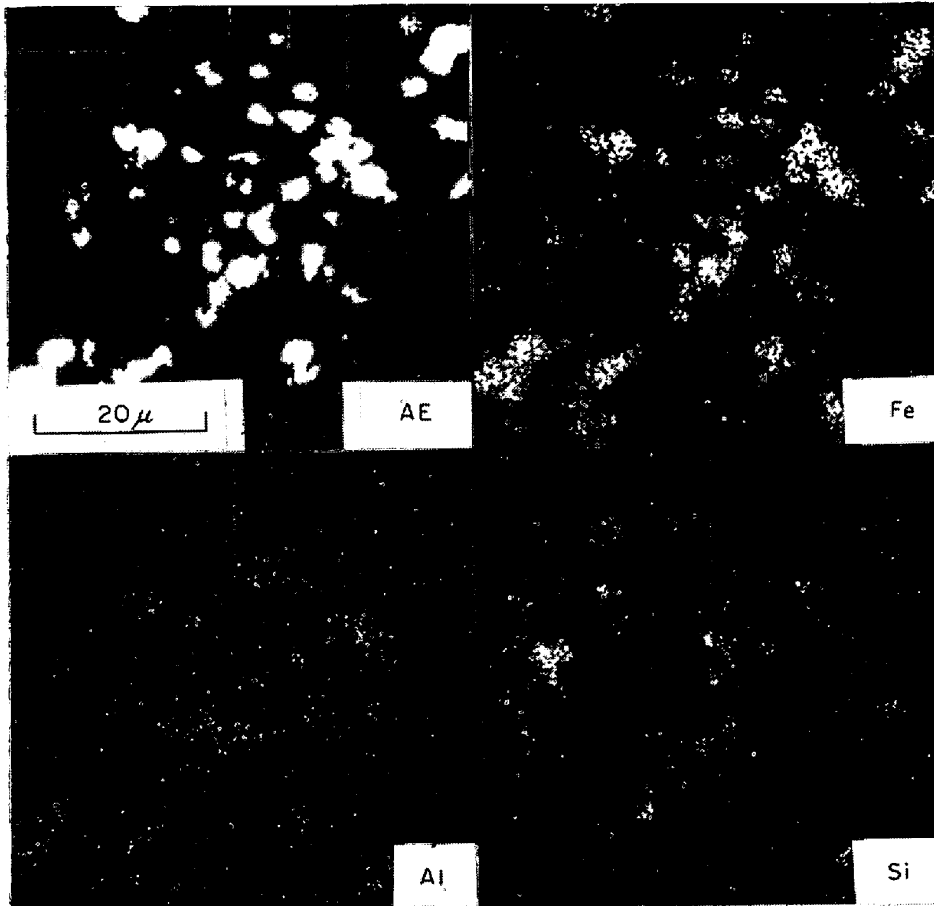
比の割合  $\frac{I_{Si}}{I_{100Si}} / \frac{I_{Fe}}{I_{100Fe}}$  は、混合試料中の重量割合 Si/Fe に比べていずれも高い。この原因は、純金属を標準にしてX線強度比が測定されているため、Siの特性X線がケーキの構成元素によつて吸収効果を受けて小さくなる度合よりも、原子番号効果によつて Fe のX線強度が低く測定される度合の方が大きいことにある。

さて、この実験結果では、Si と Fe のX線強度比の割合は希釈率によつてほとんど変わっていない。これは、試料を炭素粉末で希釈するのに、希釈剤を正確に秤り取る必要のないことを示している。したがつて、実際的には、炭素粉末で数倍から10倍程度に希釈した試料を、0.5 mmφ の篩過器を用いてケーキとすることにより、0.1 数 μg の抽出物中の主要成分が定量もしくは半定量できるであろう。

なお、2~3 μg 以下の極少量の抽出試料をめう乳鉢で粉碎して回収するのは非常にむずかしいので、たとえば、コランダム製の2枚の板の間に抽出物をはさみ、すりつぶすなどの方法がよいのではないかと思われる。

### 2.3 本法の適用性の検討

本法の適用の効果がもつともつよく期待される対象試料は、鋼板の疵や割れの原因となる非金属介在物ならびに混入異物、あるいは鋼板表面に生成する微小な錆などである。一方、実験室的には、小さな規模で行なわれる実験の過程で生成したスラグ状物質、顕微鏡下で抽出される粒状物質などがある。もちろん、機械的に抽出されるものだ



AE: absorbed electron image

Photo. 3. Scanning images of characteristic X-ray of particles dispersed on a beryllium plate (Sample D).

けでなく、化学的に得られた粉末試料でも、多成分系で量的にも少なければ、本法の適用対象となるであろう。本節では、代表的な若干の実験例について述べる。

### 2.3.1 熱延鋼板の圧延割れの原因となつた非金属介在物の分析 (試料A)

熱延鋼板の圧延割れ部分に存在する灰黄色粉末約 100  $\mu\text{g}$  をナイフでけずり取り、本法により分析した。X線回折分析結果では、Table 5(1)に示されるように、galaxite ( $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) が同定されるだけである。しかし、Table 6のX線マイクロアナライザーによるケーキの分析結果からは、galaxiteのほかに、manganosite ( $\text{MnO}$ ) と非晶質珪酸塩の存在が推定される。これらはSi-Mn合金で溶鋼の脱酸を行なつたときに、凝固後生成する主要な鉱物である。したがって、圧延割れの原因となつた介在物は、脱酸生成物であると結論される。

### 2.3.2 冷延鋼板の圧延割れの原因となつた非金属介在物の分析 (試料B)

Photo. 2-(1)に、鋼板断面の顕微鏡写真と主要元素の特性X線走査像写真を示した。この介在物は顕微鏡下では暗灰色な一相が観察されるだけであり、また、主要

元素の分布もまったく一様である。抽出した約 50  $\mu\text{g}$  の粉末をフィルターケーキにして分析した結果、X線回折では結晶質の化合物は同定されず、X線マイクロアナリシスでは、Table 6(2)に示されるように、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ のほかに少量の $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ が分析されている。この圧延割れの原因となつた介在物は、脱酸生成物に鋼塊頭部保温用の添加剤成分が少量加わつたものと考えられる。

### 2.3.3 ブローホール中の異物の分析 (試料C)

ブローホールが発生した薄板の欠陥部の、断面組織と特性X線走査像をPhoto. 2-(2)に示す。組織の分析結果からは、粒状のアルミナと、Ca、Na、Kを含むアルミノ珪酸塩が推定されるにすぎなかつた。抽出した約 50  $\mu\text{g}$  の粉末のX線回折分析結果では、fluorite ( $\text{CaF}_2$ )、

corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) が同定されている (Table 5-(2))。X線マイクロアナライザーによる定量分析結果を合わせて考えると、上記のアルミノ珪酸塩は非晶質であることがわかる。試料Bの場合と同様、鋼塊頭部保温材と浮上した脱酸生成物とが合体してできたものであろう。

### 2.3.4 鋼板表面の微小錆の分析 (試料D)

冷延鋼板表面に生成した0.数  $\text{cm}^2$  の拡がりをもつ赤錆であり、鋼板についたままの状態にX線マイクロアナリシスを行なうには検査面積が広すぎて、全体的な情報を得ることがむずかしい。そこで、かきとつて集めた約 40  $\mu\text{g}$  の粉末試料を、本法によつて分析した。X線回折では $\beta$ 型のオキシ水酸化鉄、quartz、calciteが同定された (Table 5(3))。ついで、ケーキの一部をけずりつつベリリウム板の上に分散させ、各元素の分布を調べた。Photo. 3にその結果を示す。AlとSiが同時に検出されている粒子があるが、X線回折ではアルミノ珪酸塩は同定されていない。これは混在量が少ないためと思われる。X線マイクロアナライザーによる定量分析結果、ならびにそれをもとに化合物組成を算出した結果は

Table 6(4)に示した。アルミノ珪酸塩を長石とした理由は、オキシ水酸化鉄を除く化合物組成が、同じ時期に採取された塵埃のそれによく一致していたからである。これらの結果から、微小錆の生成の原因のひとつが、埃の付着にあることがわかった。

### 3. 結 言

$\mu\text{g}$  オーダーの少量粉末試料の組成分析法として、2~3 $\mu$  以下に粉碎した試料をニュークルポアフィルター上に均一にフィルターケーキとして集め、X線回折粉末法で化合物の同定を行なったあと、X線マイクロアナライザーを使つて含有元素を定量し、化合物組成を決める方

法を確立した。鋼材欠陥部の異物、鋼板表面の微小錆の分析に本法を適用して良好なる結果が得られたが、適用の範囲はきわめて広いものと考えられる。

### 文 献

- 1) 神森, 田口, 滝本: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 669
- 2) 桃木: 「工業X線分析法」(1965), p. 133〔オーム社〕
- 3) 川村, 渡辺, 西坂, 小野寺, 植村: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 679
- 4) 佐々木, 卯月, 川瀬: 同上誌, 34(1970), p.1151
- 5) T. ICHINOKAWA, H. KOBAYASHI, and M. NAKAJIMA: Jap. J. Appl. Phys., 8 (1969), p. 1563