

新しい手法による状態分析*

広川吉之助**

New Physical Methods in State Analysis

Kichinosuke HIROKAWA

1. はじめに

いままで一般に鉄鋼分析における状態分析という場合はいわゆる secondary phase の分析法すなわち鋼中炭化物, チッ化物, 硫化物, 酸化物 (非金属介在物) それと金属間化合物の分離分析法と金属鉄, 酸化第1鉄, 酸化第2鉄の分析といった valence state による分離分析の二つに大別できる。これはとくに鉄鋼分析での状態分析について, 分析を行なう側の立場から述べたわけであるが, たとえば不定比化合物などの場合, 正確な元素分析により $X_m Y_n$ なる化合物の元素 X と元素 Y の結合比 m と n が非常に正確に求められ, それにより結合状態の差を推定するといったふうに分析値とくに元素分析値を利用する立場からの分析の応用などはこの範囲に入れない。

しかし「状態分析をある程度いわゆる元素分析を含めて原子, 電子の存在状態・結合状態を定性的ならびに定量的に決定する分析法」と, ここではせまく取扱う方が適切かつ説明しやすいのでこれに沿って最近よく使用される分析方法について述べる。そしてX線回折, 電子線回折など原子の配列に重点が置かれたものは紙面の都合もあり好著も多いので省略した。

状態分析として鉄鋼分析ではさきに述べたように非金属介在物の分離分析法と^{1)~3)}鉄鉱石中の金属鉄2価, 3価の鉄の分析^{4)~6)}方法が古くから研究され実用化されている。そしてそれらに引きつづいてある場合は組織分析~Metallkundlich Analyse⁷⁾の名のもとに炭化物, 硫化物・チッ化物・金属間化合物などの分離分析法の研究が行なわれてきている。

最近鉄鋼共同研究会分析部会非金属介在物分科会でも35回にわたる共同実験の結果多大の成果があげられているがこれらに共通している一つのパターンとして目的相を非水溶液も含む溶液を使用して電解または溶解分離を行ない構造決定ならびに化学組成の決定を行なうも

のである。これらに関しては別章でさらに広く深い説明があるのでここでは触れない。もちろんこれらの分離と併行してX線回折, 電子線回折, 電子顕微鏡なども応用され多大の成果をあげてきたわけであるがなんといつても Electron Probe Microanalyzer の出現がこの鉄鋼の状態分析の一面に大きくわり込んできたことは見逃せない。これと時を前後してそしてその後 Ion Microprobe Mass Analyzer, 走査型電顕, Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy など電子の結合エネルギーの決定などここで取扱われんとしている状態分析に応用できる手法が次々と出現してきた。換言すれば新しい手法は真空技術, エレクトロニクスの進歩によつて原理的には光電効果や Auger 効果のように古くとも新しく Physical method in analytical chemistry として登場してきた。そしてその伝える情報がたとえ表面分析~Surface analysis⁸⁾と言われても状態分析の役割をあるものはたし, あるものはたしつづつある。

これらの多くの共通点は電子・イオンなど荷電粒子ならびに光子で物質を照射し, そのために生ずる物質の状態変化とそれと同時に物質から放出される電子, 光子, イオンのもたらす情報から, もとの物質の状態を決定しようとするもので物質を原子レベルで論ずる点ではすでに筆者が述べた Å 単位の原子・分子レベルで立体的な分析を時間と雰囲気 (圧力を含む) 温度 (分子の運動) を考慮して行なう分析法⁹⁾¹⁰⁾に近づくつづつある。

本章ではこれらの分析法も含めてとくに鉄鋼分析における状態分析に応用されうる手法とその特質について述べたいと思う。もちろんここで述べる各種方法のみが状態分析の手法であるわけではなく, これらはそれらのごく一部の情報を提供してくれるにすぎなく, 今後もこの分野で新しい手法が開発されてくるものと期待している。

* 昭和49年3月5日受付 (依頼技術資料)

** 東北大学金属材料研究所 工博

2. 新しい手法の特質と応用

状態分析というなかでとくに電子、原子の結合状態に関する情報を得る方法のうち鉄鋼分析に適用できるものはかなりの数にのぼる。ここではそれらについて各手法の特質と応用性をとくに鉄鋼関係に重点を置いて各論的に概説する。

2.1 軟X線分光～発輝スペクトルと吸収スペクトル

X線スペクトルとくに軟X線スペクトルには化学結合による効果すなわち Chemical Shift が認められることは古くから知られ多くの報告もある。それらのうち鉄鋼分析に関係のある例をとりあげて紹介していきたい。

軟X線スペクトルの発生性質、X線源、分光法、検出法などについては佐川ら^{11)~14)}によるくわしい報告があるのでここでは省略するが化学結合によつて軟X線の価電子帯の放射スペクトルおよび吸収スペクトルはその形状、エネルギー位置を変化する。例えば鉄鋼に関係のある Si, SiO₂, SiC の放射帯を Fig. 1 に示す。Si の放射帯は酸化物、炭化物、単体で価電子帯構造に大きな変化を生じ、いくつかの成分にわかれたスペクトルを示す。

とくに低いエネルギー側に生ずる成分は相手元素による移動が大きい。C-発輝帯のスペクトルも例えば Fig. 2, Fig. 3¹⁵⁾ に示す。そして各種炭化物、ダイヤモンド、グラファイトにおける C バンドの peak shift の状態を

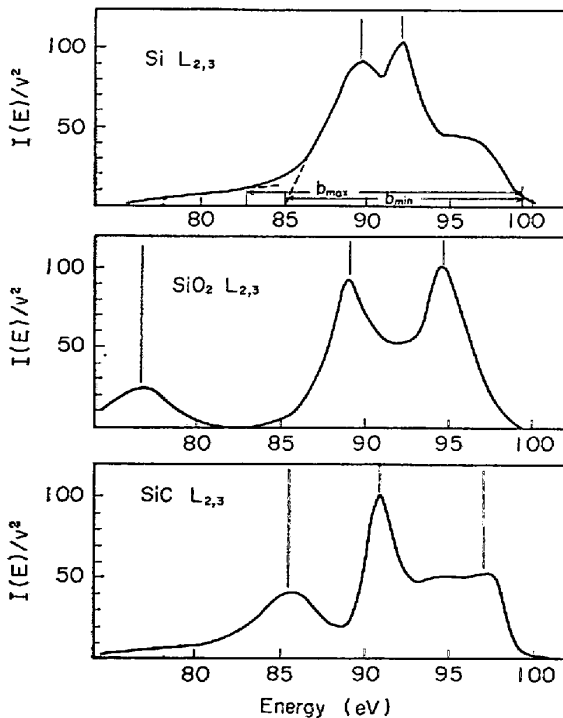


Fig. 1. Si L_{2,3} -emission bands.

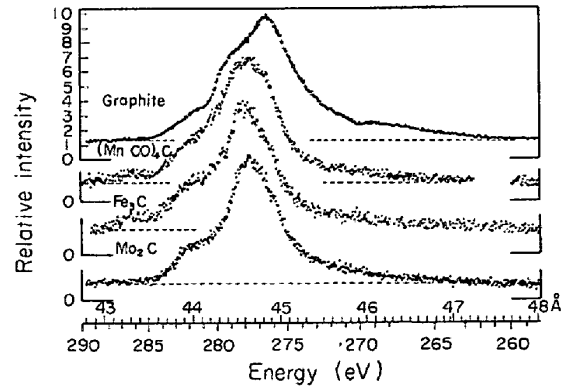


Fig. 2. Carbon K-emission bands for group-VI and higher transition-metal carbides, compared to the C K-emission band for graphite.¹⁵⁾

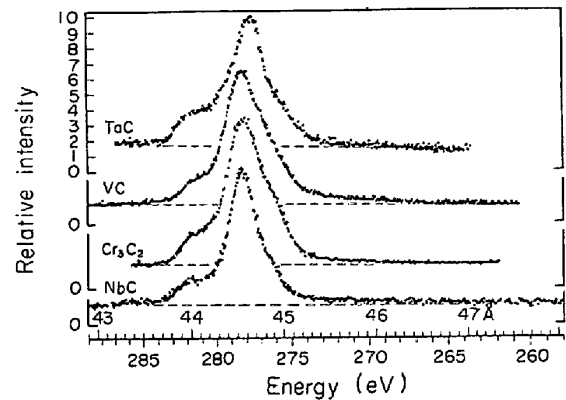


Fig. 3. Comparison of the carbon K-emission bands for the group-V transition-metal carbides TaC, VC, and NbC.¹⁵⁾

Table 1¹⁵⁾ に示す。これらから見ると TiC, Fe₃C, オーステナイトなどによりスペクトルは明らかに変化しており後で述べる X-ray Photoelectron Spectroscopy と対比してその解釈を考えることも興味のある問題である。一方 C や B¹⁹⁾ 以外の元素の価電子発輝帯ならびに一般の特性線にも試料の状態が影響を示すことがよく知られており、たとえば FISCHER^{16)~18)} による Ti, V, Cr さらに Nb²¹⁾ など遷金属元素とその酸化物炭化物の L_I, L_{II} の発輝ならびに吸収スペクトルとその結合については多くの報告が見られ、bonding molecular orbital, anti-bonding molecular orbital など分子軌道法による説明も行なわれているが Fig. 4, Fig. 5¹⁸⁾ に示すように発輝スペクトルと吸収スペクトルを比較して鉄鋼分析への応用について考えることも可能である。

Fe-Cr 合金の不動態化皮膜の X 線発輝スペクトルについても²⁰⁾ その FeL_I, L_{II}, CrL_{II} の強度変化から皮膜中酸化物層の存在状態や厚さの推定なども可能である。

Table 1. Carbon K-emission for transition-metal carbides.¹⁵⁾

Material	Peak-shift†		Peak wavelength	Halfwidth‡ $W_{1/2}$ (eV)	Asymmetry‡††	$\Delta H_{298}^{\circ}/C$ atom Enthalpy	Melting point (°C)
	Δ (eV)	$\Delta\lambda$ (Å)					
Graphite	—	—	44.85 Å	6.0	0.83		
Diamond	+2.1	-0.33	44.52 Å	8.1	1.25		
TiC	+1.95	-0.31		3.0	1.1	-43	3 200
VC	+1.8	-0.29		3.3	1.45	-28	2 850
Cr ₃ C ₂	+1.9	-0.30		3.3	1.6	-10.5	1 870
ZrC	+2.05	-0.325		2.4	0.85	-44	3 530
NbC	+1.9	-0.30		2.4	1.05	-33	3 500
HfC	+2.0	-0.32		3.0	0.80		3 800
TaC	+1.2	-0.19		3.0	0.80	-78	3 880
TaC ₅	+1.7	-0.27		2.7	1.7		3 400
(MnCo) ₄ C	+1.2	-0.19		5.2	0.9		
Fe ₃ C*	+1.8	-0.29		4.4	1.25	+5.98	1 650
80%**	+1.0	-0.105		5.0	0.7	+4.2	(1 200)
Martensite							
20%							
Austenite							
Mo ₂ C	+1.2	-0.19		4.4	1.2	+4.2	2 600
WC	+1.8	-0.29		6.7		+8.4	2 850

† Peak shift relative to graphite. ‡ Not corrected for instrumental error. * As second phase in Fe-1.83 C alloy. ** Fe-1.83 C alloy. Mostly taken from Schaffer (1964) and from Darken and Gurry (1953).

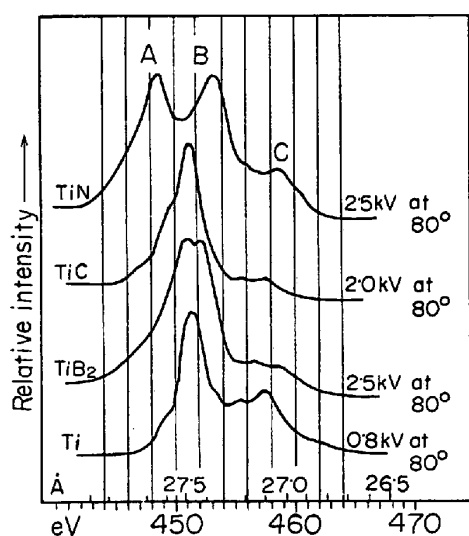


Fig. 4. Titanium $L_{II,III}$ emission spectra from pure metal, nitride, carbide, and boride obtained under negligible self-absorption conditions. Peak heights are normalized for comparison purposes.¹⁸⁾

これらのことは試料の状態の変化は価電子帯とともに内部準位の変化をもたらすもので、特性線の波長変化や半値幅の変化なども Mn, S, Cu²⁹⁾などの化合物において酸化度の進行とともに認められることが知られている。

X線の発輝スペクトルのなかで Satelliteも化学結合によつて多少変化する。たとえば Fig. 6²³⁾²⁴⁾に $AlK_{\alpha 3,4}$ の

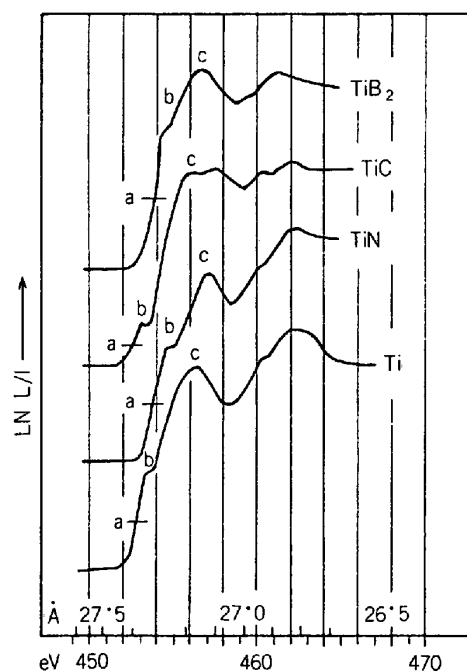


Fig. 5. Titanium $L_{II,III}$ absorption spectra from pure metal, nitride, carbide, and boride. Peak heights are normalized for comparison purposes.¹⁸⁾

Satellite の変化を示すが、そのほかの化合物でも波長、形とも変化する。このほか Al の Satellite は合金^{25)~27)}についても変化が認められている。

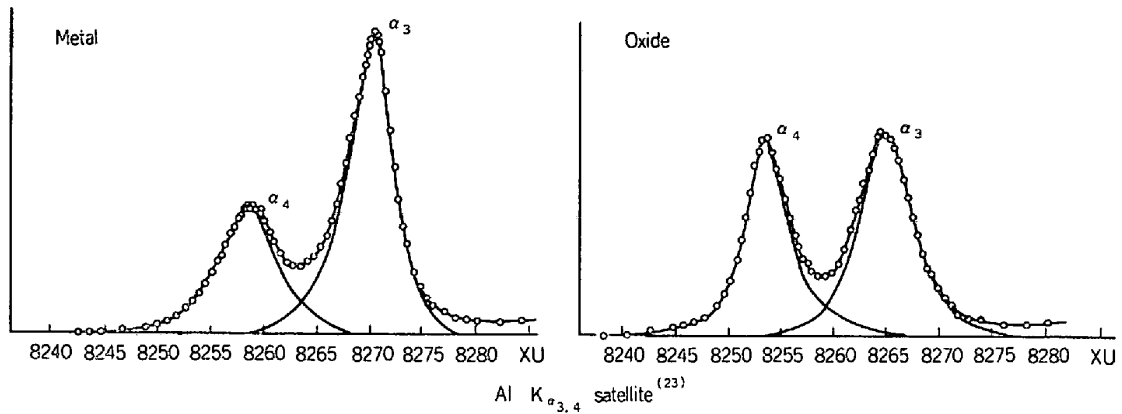


Fig. 6. $AlK_{\alpha_{3,4}}$ satellite²³⁾

一方X線吸収スペクトルも注目すべきものもあり、とくに分析法としては発揮スペクトルに比較して蛍光収率、各スペクトル線への強度配分さらに自己吸収などのmatrix effectの問題を考えればむしろ扱いやすい方法とも言う。X線の吸収スペクトルは光電吸収に起因しそのスペクトルは外部空準位の電子状態を反映しているので試料の物理化学的状態の影響を受けやすく、とくに吸収端とそれに続くスペクトルは複雑となり微細構造はもちろんその波長も試料の状態により変化する。この種の変化は原理的・装置的に高い分解能を示す傾向を持つ長波長域スペクトルでとくに顕著に見出される。すでに述べた発揮スペクトルにも増してこの吸収スペクトルでの吸収端とその附近の微細構造におよぼす化学結合の影響はまだ定性的議論すら困難とされているが、研究の多くは原子価との関連でなされておりたとえば Fig. 7には種々の酸化物における AlK_{α} -吸収微細構造を示す。

以上X線スペクトルが新しい状態分析の手法として数々の可能性を持つていることを述べたが、この結合状態

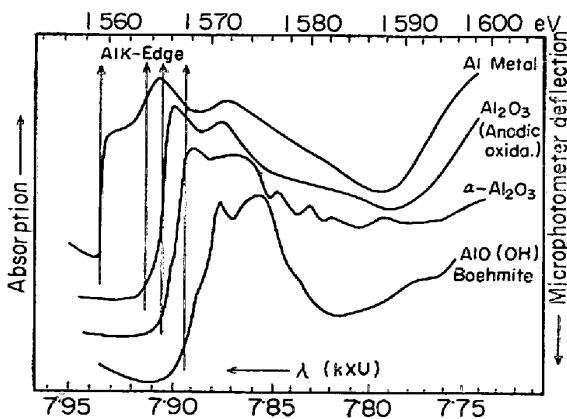


Fig. 7. AlK -edge spectra for various aluminum compounds¹¹⁾.

に関する現象を単に元素分析の手法と同様にとり扱っている報告も認められる。むしろ物質状態に敏感でないスペクトル線で比較的分解能を下げた元素分析を行ない同時に高分解能で状態分析を実施し、その両者から定量的な議論が可能となつていくものと思う。

2.2 光電子スペクトロスコピー (XPS, UPS)

光電子スペクトロスコピーが分析化学の分野で報告されたのが 1951 年³⁰⁾でその後から SIEGBAHN らによる組織的かつ活発な仕事により ESCA³¹⁾ (Electron Spectroscopy for Chemical analysis) の名のもとに報告がなされてからここ近年は非常に多くの紹介と報告³²⁾が行なわれている。

この光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy および Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy) で得られる物理的な意味での情報はおよそ次に述べるようなものである。すなわち励起過程においては電子の結合エネルギーの測定により固体内電子構造 (エネルギー帯構造, 仕事関数, 稀土類などの f 準位, 遷移金属の d 準位, 磁性体のスピン分布, 内殻準位の分裂などの情報を含む), そして分子軌道の決定, Chemical Shift の測定とその状態分析への応用, 吸着された原子・分子の電子状態など表面状態のほかにプラズモン励起, 不対電子と内殻正孔多重項結合, そのほかオージェ電子分光に利用できるオージェ遷移過程, 励起の緩和過程など多くの情報を持つているため固体表面物理に一つの新しい分野すなわち励起過程というか励起状態の物理が開かれようとしている。

この光電子分光についても 2.2 の場合と同様に原理や装置などはすでに多く出されている書物や報告³¹⁾³²⁾にゆずつて今まで鉄鋼に関係のある報告からこの特質と応用性などについて述べたいと思う。

光電子分光主として XPS の鉄鋼分析ならびにそれに
関係した分野への応用は比較的数字が少ない。その一つの
原因は軟 X 線分光の場合と同じく分析方法の確立という
観点からの研究がほとんどなされていないこと、比較的
簡単に使用できる X 線源が必ずしも要求されている分
解能を持っていないと標準試料が得られ難いことなどが
考えられる。

まず炭化物形成元素である Ti, Zr などの炭化物の
Cl_s の Chemical Shift ならびに生成熱の関係が RAMQUIST
ら^{33)~36)} により Table 2 ならびに Fig. 8 のように示さ
れている。この Cl_s の shift に対し Ti, V など金属原子
の 1s, 2p 2/3 の shift は単体金属を基準としてプラ
スに shift していることから金属原子はプラスに charge
しておりその shift は K_{α1} の X 線放出スペクトルの shift
(L_{II}~K 遷移) とよい一致を示すことを述べている。そ
して炭化物の化学結合が母体の金属や炭素に比較して安

定化したのは M^{δ+}C^{δ-} のような部分イオン性によるも
のであるとしている。炭化物中の Cl_s の shift として
Fe₃C に対する発表³⁷⁾ も見られるがその shift は汚染炭素
に対し約 4eV 前後である。一方金属原子の shift も必
らずしも大きくない場合もあり、例えばマンガンの形態
別分析³⁸⁾ に問題とされている MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃,
MnO₂ の Mn 2p 3/2³⁹⁾⁴⁰⁾ の金属 Mn のそれに対する shift
は 2eV 前後以下である。これら析出物またはそれに類
した物質の状態分析に対して現在までこの光電子分光法
がもつとも威力を発揮しつつあるのは表面とくに表面酸
化物の研究である。鉄蒸着膜の酸化⁴¹⁾ 純鉄ならびに酸化

Table 2. Shift in binding energy (eV) of the 1s level of carbon in transition metal carbides referred to carbon in the hydrocarbon layer.³³⁾

Period	Group		
	4b	5b	6b
4	TiC-3.3	VC-2.6	Cr ₃ C ₂ -2.0
5	ZrC-3.7	NbC-2.9	Mo ₂ C-2.1
6	HfC-4.0	TaC-2.9	WC-2.1

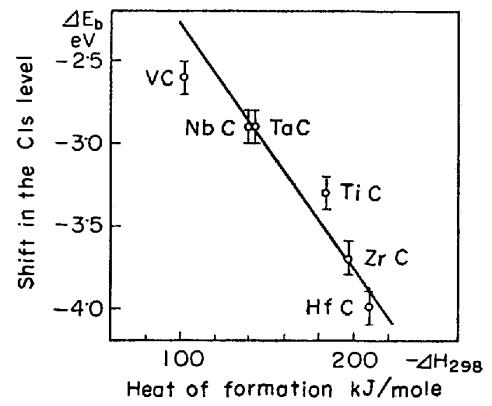


Fig. 8. Relationship between the shift of the Cls level and the heat of formation of cubic group 4b and 5b carbides. Standard deviations are indicated³³⁾.

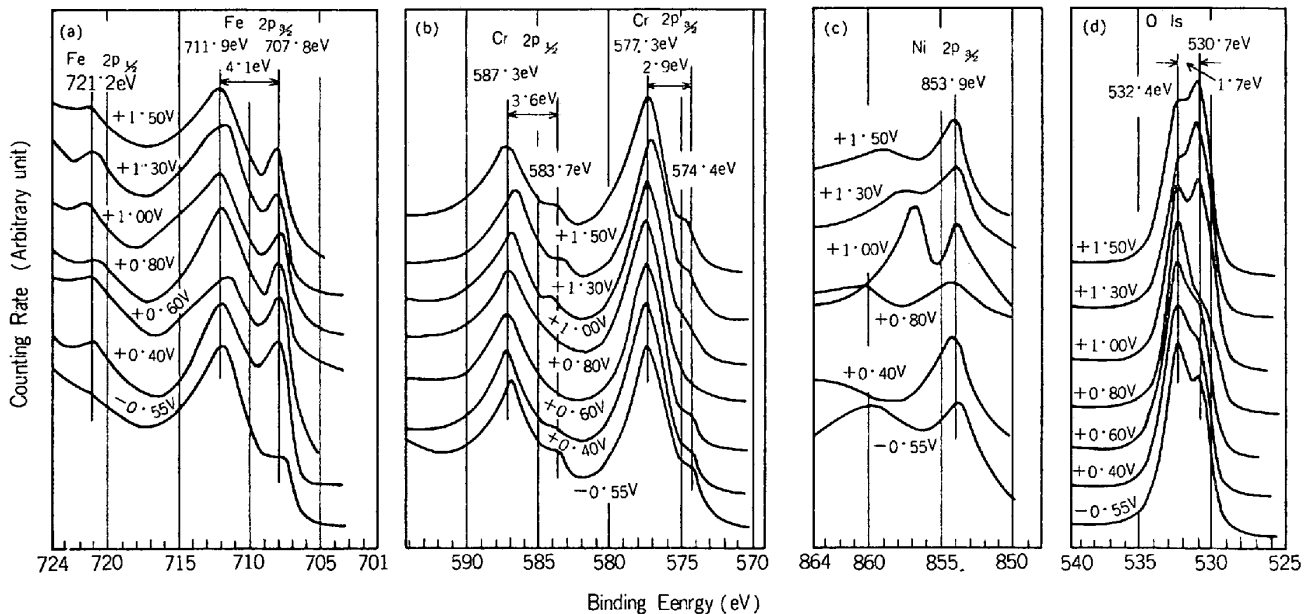


Fig. 9. Photoelectron spectra of the 2p shell for Fe, Cr and Ni and the 1s shell for O obtained for passivated 18Cr-8 Ni stainless steels. The films were formed in 1 M-Na₂SO₄ (pH=2.0) at various potentials noted in the figures for 60 min.
(a) Fe 2p_{1/2} and 2p_{3/2}, (b) Cr 2p_{1/2} and 2p_{3/2}, (c) Ni 2p_{3/2}, (d) O 1s⁴⁴⁾

および腐食した純鉄表面の光電子スペクトルのうち主として Fe2p, O1s そして Cl2p⁴²⁾ についての報告などがあるが、とくに興味を持つて眺めてよいものにクロム酸処理鋼板や⁴³⁾ 不銹鋼の不動態化皮膜⁴⁴⁾ に関する研究である。すなわち各種電解電位による Fe, Cr 2p3/2, O1s の peak shift と強度変化が Fig. 9 のように示され不動態皮膜中に Cr の酸化物, Fe の 2 種の原子種 (Fe⁰, Fe²⁺) の存在を示している。この結果に対する定性的な解釈については軟 X 線分光における HOLLIDAY²⁰⁾ らの報告ならびに後で述べる ANDERSEN らの IMA (Ion Microprobe Mass analyzer) による報告と照しあわせて考えてみるのも興味ある問題である。定量的な問題となると XPS の電子脱出層の均一性, 不均一性も考えられるが, その脱出深さは数 10Å であるためおおよそ均一と考えて PALMBERG, CHANG らによりオージェ電子分光でよく利用されている電子の運動エネルギー E_k と脱出深さの関係 Fig. 10 と M. KLASSON ら⁴⁵⁾ により発表されている $A = \alpha E_k^{+0.5}$ の関係を利用してまだ半定量的な議論に終わっている場合が多い。もちろんこの侵入深さそのものに関する報告^{46)~48)} も数多くあるが, そのほか電子線強度に対する凸凹の効果なども蛍光 X 線と同様な観点から研究も行なわれている。

しかし一方鉄鋼中の炭化物や酸化物などの析出物質を形成する原子の結合エネルギーの測定にはその析出物質の処理方法, 試料の調整方法に細心の注意を払う必要がある。たとえば鉄鋼中の TiC を塩酸溶解で溶解分離を行なった後空气中で保存した場合と真空カプセル (10⁻³ Torr) 中で保存した場合のスペクトルの差⁵⁰⁾ を Fig. 11 に示す。すなわち表面酸化を受けやすい試料か否か電解分離操作のように分離生成物の表面がわずかでも確実に酸化される場合のスペクトルなどはたして測定せんとする物質のものか否かを十分見極めめる必要がある。このような注意は X 線回折や赤外吸収ではそれほど厳密でないものの XPS やつぎに述べるオージェ分光などでは

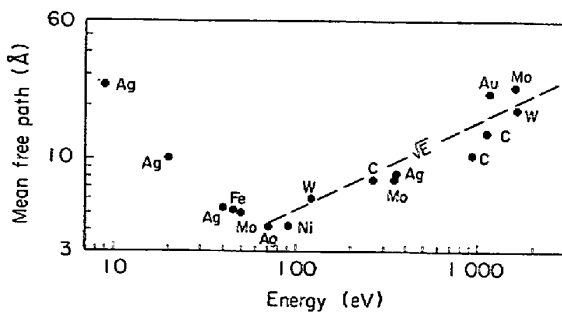


Fig. 10. The relation between the kinetic energy of electron and their mean free path (escape depth)⁶⁵⁾.

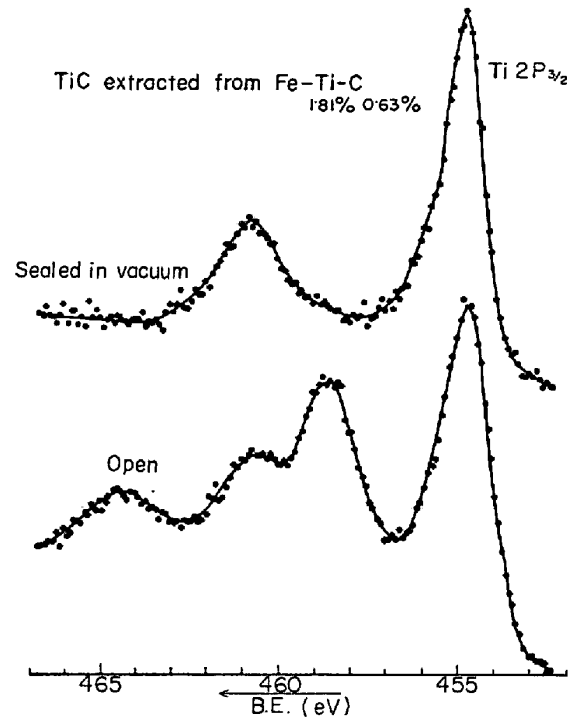


Fig. 11. XPS spectra of Ti 2p_{3/2} for TiC extracted from a steel.

最大の特質となつている。これら表面の各種影響を受けながら放出される電子のエネルギーの測定であるため前に述べた多くの情報の解釈をさらに複雑化している可能性がある。もちろん機器分析であるため標準試料としてエネルギー軸に対する標準試料は可能であつても強度軸に対しては相当困難で, ある特定物質に特定の表面処理をほどこしたものにかぎられてくる。このような点が XPS ならびにオージェなど表面分析に有効な手法の欠点でもあるが化合物を構成している原子からの結合エネルギーを測定できる点はやはり状態分析の手法として大いに注目し研究も続けられるべきと思う。

2.3 オージェ電子分光

オージェ電子の原理は XPS のそれと同様に古く⁵¹⁾ その測定も古くから行なわれているが⁵²⁾ 現在のように応用が活発化したのは電子回路的に改良が加えられ⁵³⁾⁵⁴⁾ 低速電子線回折との併用⁵⁵⁾ による元素分析の装置としてまた Cylindrical Mirror Analyzer などの出現により表面分析に大きな威力を発揮することが確められたからである。オージェ電子分光 (電子線励起をとくにことわらない場合は考える) は物質表面に存在する元素分析はもちろん可能であるが同時に Chemical Effect に関する情報も伝えるので状態分析の手法としても有効である。

ここでも今までの軟 X 線分光, XPS と同じく原理, 装置はすでに発表されている多くの解説⁵⁷⁾ にゆずつて鉄

鋼ならびにその周辺への応用について述べる。

オージェ電子分光が鉄鋼はもとより金属の表面数Å範囲に存在する元素の分析に有効であることはすでに多くの報告で述べられているが鋼の破断面に P や Sb⁵⁸⁾⁵⁹⁾の偏析が例えば Fig. 12 のように検出されたとしている。一方加熱により表面層が変化することも不動態化したニッケルクロム鋼について調べられており⁶⁰⁾そして Ni-Cr-C-P 鋼の脆性破断面に認められた P と Ni のスペクトラは 40 Å 以上アルゴンでスパッタリングすると低い濃度勾配に変化することが知られている。ここでは

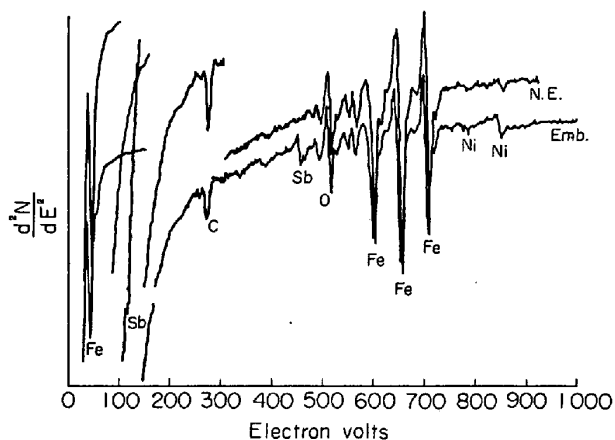


Fig. 12. Comparison spectra for non-embrittled and embrittled low-alloy steel with 620 ppm Sb addition (Head 31-100)⁵⁸⁾.

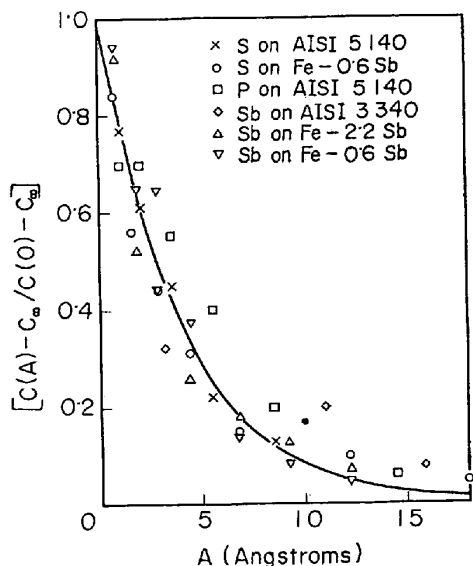


Fig. 13. Normalized intensities of Auger peaks from segregated Sb, S and P as a function of the amount of material Ar ion sputtered from fracture surface. The solid curve is the exponential curve with a characteristic length of 4.5 Å⁶¹⁾.

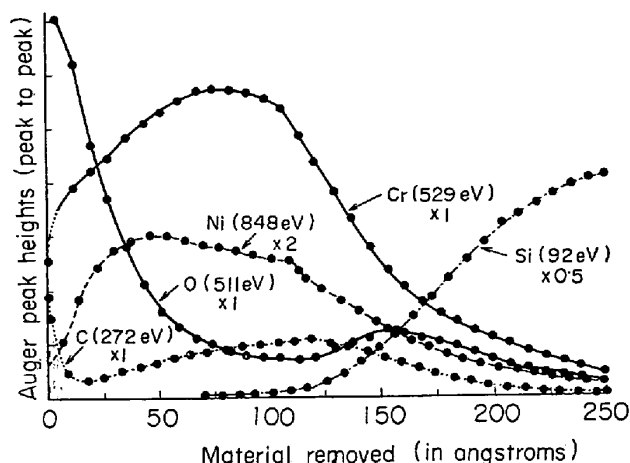


Fig. 14. Amplitudes of the various Auger peaks from a nichrome film on a silicon substrate as a function of the amount of material sputter etched from the film⁶²⁾.

S, Sb についての例を Fig. 13 に示す⁶¹⁾。このように元素の表面分析に加えて試料をアルゴン衝撃などで Sputtering していくことにより in-depth analysis も可能である。Fig. 14 には Si 基板上的 Ni-Cr 薄膜⁶²⁾を Ar イオンで etching して表面から除いていった場合の各元素の様子を示している。O₂ にとくに注目すると興味がある。

一方スペクトルの様子も酸化などにより変化することが Si や Al について報告されており⁶³⁾ Fe の表面が酸化された場合はとくに低エネルギー側のスペクトルが変化する⁶⁴⁾。Fig. 15 a~d に C の KL₁L₁ の炭化物形成による shift ならびにスペクトルの変化の様子を示す。もちろん Valence の差による shift も認められ V などにおいては Fig. 16 のように VL₂M₂₃M₂₃ が V の酸化度数によって shift していることも認められている⁶⁶⁾。このほか不動態化皮膜への応用例も発表されている⁶⁷⁾がオージェ電子分光の応用結果としてよく知られていることで電子照射により誘発された CO の吸着と S の表面移動があるがこれらは鉄鋼にかぎらず多くの報告がある⁶⁸⁾。そして元素分析に関してはかなり定量的取扱いもなされて^{65)~69)}いるがこの場合も XPS の項で述べたと同様侵入深さ⁷⁰⁾が問題とされている。しかし Chemical effect を考慮しての定量的研究は原子の価電子帯の状態変化による内殻準位の shift や価電子帯にある電子の分布などの問題を含みしかも XPS と異なつて 3 ケの電子が関与してくるため単純でなくそれに 2 次電子放出のため表面状態の影響も XPS と同じく大きいので多くの困難な問題が残されている。

この Auger 電子分光の励起源として電子を使用する

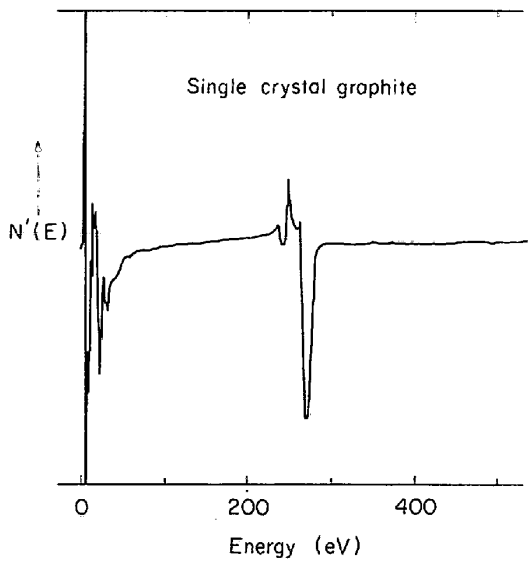


Fig. 15 a. Auger spectra for graphite⁶⁵⁾.

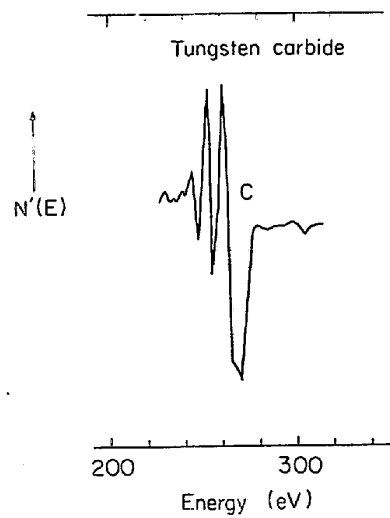


Fig. 15 c. Auger spectra for carbon in tungsten carbide⁶⁵⁾.

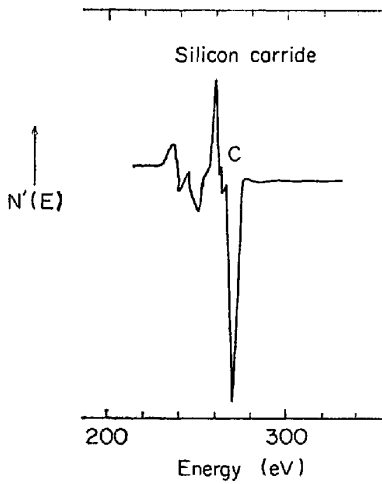


Fig. 15 b. Auger spectra for carbon in silicon carbide⁶⁵⁾.

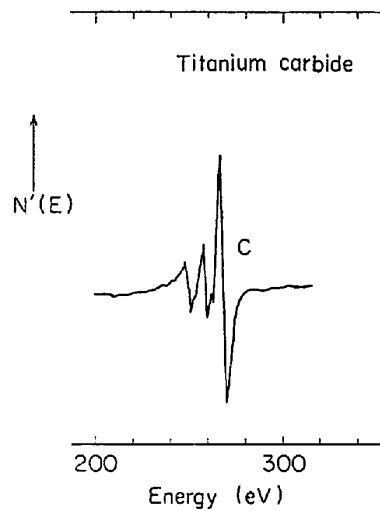


Fig. 15 d. Auger spectra for carbon in titanium carbide⁶⁵⁾.

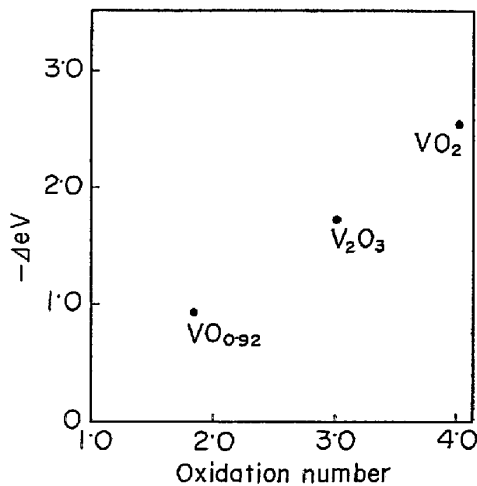


Fig. 16. The chemical shift of the vanadium $L_{2,3}M_{2,3}$ Auger transition in the vanadium oxides as a function of the vanadium oxidation number⁶⁶⁾.

この利点はすでに我国でも研究がなされ市販装置も出始めているが Auger-microanalysis と表面の薄い層のしかも微小部の元素分析^{71)~73)}ならびに状態分析にむかひ入りこの Auger 電子分光は指向していくと思う。

2.4 EPMA~XMA

EPMA の歴史、原理それを使用ししての微小部の元素分析については実に多くの研究と報告、そして解説がすでになされており成書もあるのでここでは述べない。しかも X-Ray Optics と Microanalysis に関する国際会議それに Wien を中心に開催されてきた EPMA を主題とした Metallkundliche Analyse⁷⁴⁾ と国際的交流も活発である。

この EPMA の装置はどちらかというと分解能より強度の測定に重点が置かれて組立てられているものが多いので元素の分布分析とくに微小部 (1 μmφ 以上) 分析

Table 3. EPMA による分析

利用する手段	表面観察	元素分析・結合状態の分析	結晶構造	分析体積 (発生体積)
2次電子	表面の凹凸	半導体の不純物の分布等		ビーム径 深さ ($\sim 50 \sim 100 \text{ \AA}$) $\times \sim 10 \text{ \AA}$
背面反射電流 試料電流	表面の凹凸	原子番号	疑菊池像 (チャンネルリング効果)	$\sim 1000 \text{ \AA}$
特性X線		定量, 定性元素分析 結合状態	Kossel像	$\sim 1 \mu$
Auger電子		元素分析・結合状態		ビーム径 $\times \sim 10 \text{ \AA}$
光		半導体, 鉱物等における 不純元素の分布等の測定		

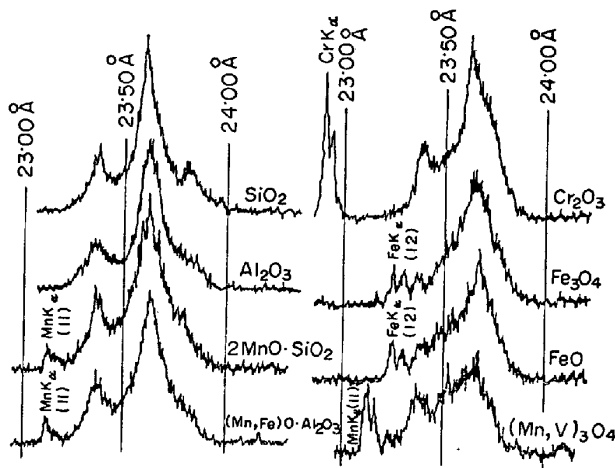


Fig. 17. OK_{α} line of various oxide. EPMA, 15kV, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{A}$, KAP $4''^{75)}$.

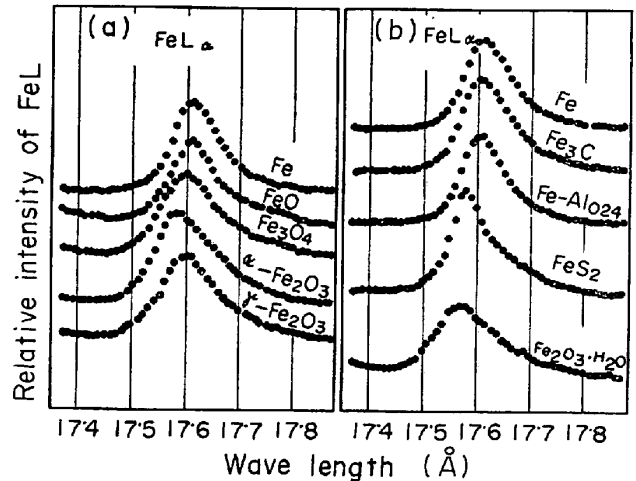


Fig. 18. (a) FeL_{α} line of iron oxide, EPMA, RAP $4''$.
(b) FeL_{α} line of various iron compounds, EPMA, RAP $4''^{75)}$.

が主流をなしている。しかし白岩⁷⁵⁾らが述べているように Table 3 に示すような多くの情報を提供してくれしかも軟X線領域ではすでに述べた軟X線分光ならびにオージェと同じ原理により化学結合に関与したスペクトルを与える。例えば OK_{α} 線, FeL_{α} 線のスペクトルについて EPMA により白岩らにより得られた結果を Fig. 17, Fig. 18 に示すが, 化合物の差による酸素スペクトルの微細構造変化, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の chemical shift の差さらに金属鉄とヘマタイトのスペクトル⁷⁶⁾, Cr のチッ化物⁷⁷⁾ についての報告もなされているが, これらは EPMA の装置を使用して測定されても本質的にはすでに述べたように軟X線分光でありオージェ電子分光である。しかし EPMA では元素分析の手法がかなり確立されておりそれを中心にして周辺の情報が応用されていくこととなろう。しかも今まで述べてきた軟X線分光や XPS など電子線, X線と物質の相互作用による状態分析は今のところ結合状態のわかっているというか, すでに組成や構造が知られている試料についてのスペクトルと

その試料中の原子, 電子の結合状態関係が説明されているが, その逆にスペクトルの様子から化合物も物質の状態を決定することはごくかぎられた場合以外現在のところ困難である。このような点が今まで結合状態に着目した定量分析が physical method in analytical chemistry のなかで発達してこなかつた一因でもあるが多量のデータの蓄積と電算機の応用によりこれらの諸点も解決されつつある。

なお, 微小部の元素分析としては SEM (Scanning Electron Microscope) とエネルギー分散型X線分析装置の組合わせ⁷⁸⁾も EPMA とならんでより微小部分分析の有力な手法であることもここで加えておきたい。

2.5 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

SIMS の代表的な装置としてすでに市販されている Ion Microprobe Mass Analyzer (IMA) の形式としては LIEBEL⁷⁹⁾, 岡野⁸⁰⁾, 田村⁸¹⁾らによる走査形と ROUBEROL,

CASTAING⁸²⁾ らによる投射形の2種があり、我国でもとくに前者の形式のものが鉄鋼関係に應用され研究が開始されている⁸³⁾⁸⁴⁾。

このSIMSによる分析は試料の表面(IMAの場合にはEMPA相当微小部)をガスイオンビームの衝撃でスパッタリングならびにイオン化を行ない、生成した2次イオ

Table 4. NBS Steels (atomic per cent).⁸⁸⁾

SRM Element	461		465		101 e		111 b		129 b	
	Low alloy A		Ingot iron E		Stainless		Ni-Mo		High sulfur	
	IMMA	NBS	IMMA	NBS	IMMA	NBS	IMMA	NBS	IMMA	NBS
Fe	96.0	96.4	99.2	99.2	69.2	68.2	94.7	95.7	98.2	98.2
Cr	0.20	0.14	0.0066	0.0043	19.34	19.04	0.16	0.075	0.031	0.017
Ni	1.52	1.65	—	—	7.31	8.89	1.72	1.73	0.0074	0.012
Mn	0.87	0.37	0.097	0.033	2.73	1.77	1.49	0.72	1.22	0.76
Cu	0.30	0.30	0.037	0.037	0.26	0.31	0.024	0.025	0.016	0.013
Si	0.16	0.093	0.058	0.058	0.80	0.84	0.55	0.60	0.042	0.042
C	—	—	—	—	—	—	0.89	0.90	0.44	0.44
Al	—	—	1.25	0.40	—	—	0.36	0.085	—	—
P	0.021	0.096	—	—	0.11	0.044	0.01	0.02	0.033	0.15
S	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32	0.38
Ti	0.011	0.012	0.23	0.23	—	—	—	—	—	—
V	0.019	0.026	0.0022	0.0022	0.023	0.047	0.001	0.033	0.0049	0.0044
Co	0.23	0.25	0.011	0.008	0.15	0.17	0.022	—	0.0039	—
Zr	0.0013	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	0.0023	0.0066	—	—	0.0016	0.0077	—	—	—	—
Mo	0.031	0.175	0.0009	0.003	0.030	0.245	0.035	0.15	—	—
Sn	0.0062	0.010	<0.001	0.0004	<0.049	0.0093	—	—	—	—
Pb	0.0037	0.0008	—	—	—	—	—	—	—	—

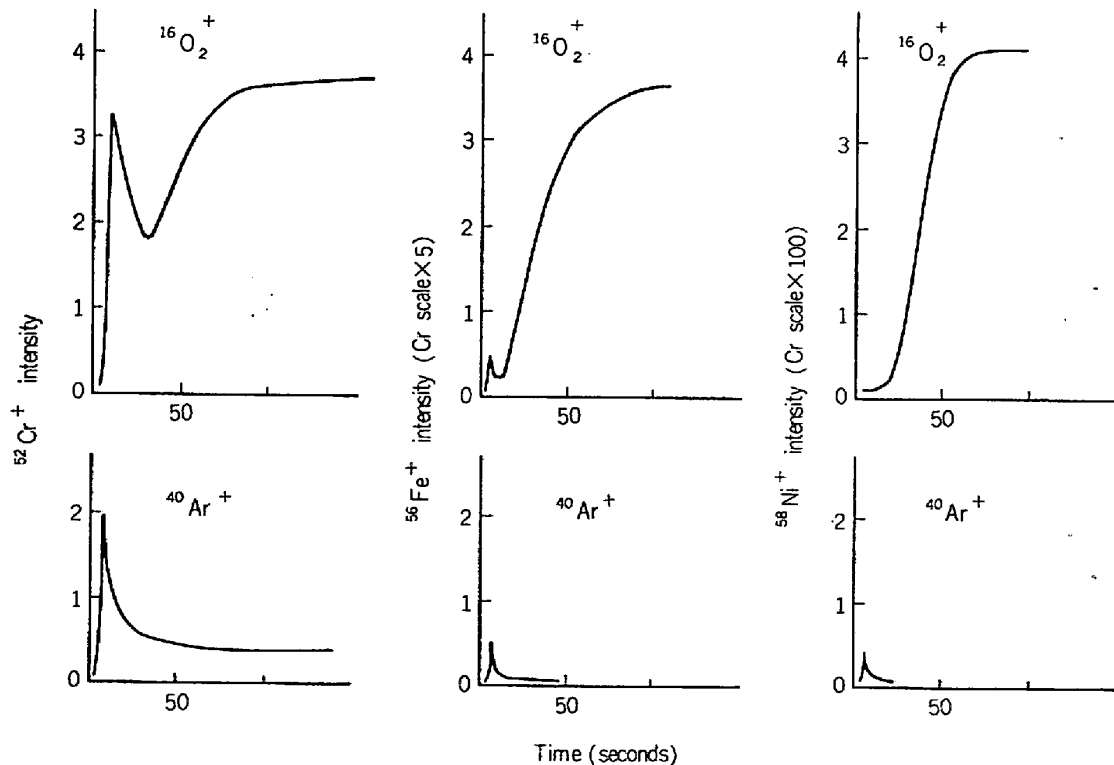


Fig. 19. The variation with time of the intensities of sputtered positive ions of Cr, Fe, and Ni from 304 stainless steel bombarded with oxygen and argon. The sample current is the primary bombarding current measured at the sample. In these experiments, the accelerating potential was 11 kV, the sample current approximately 5×10^{-9} amp, and the probe size approximately $20 \mu\text{m}$ ⁸⁹⁾.

ンをマスマスペクトロメーターにより検出定量を行なう方法である。本法についてはすでに筆者も注目すべき分析方法の一つ⁹⁾であることを述べているがそのもたらす情報は表面分析とスパッタリングによる in-depth analysis と、かなりの多様性を持つものである。すなわち試料に一次イオンビームを照射した場合スパッタリングによる試料原子の放射（一部イオン化）、二次イオン、二次電子、反射イオン、X線などが発生している。これらの情報をもとにして元素分析はもとより質量分析計の使用は

同位体測定も可能としている。IMA というより Statistic Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) では1次イオンビームの電流密度を小とし衝撃面の大きさを大とすることにより単分子層の情報⁸⁵⁾が得られ、また化合物として（フラグメントの測定）の検出が可能である。そして mass spectrometry によるため大部分の元素に対して高感度であるという特長と同時に2次電子像による表面観察表面電位分布の測定なども可能である。

本手法の原理・装置などはやはりすでに多くのすぐれ

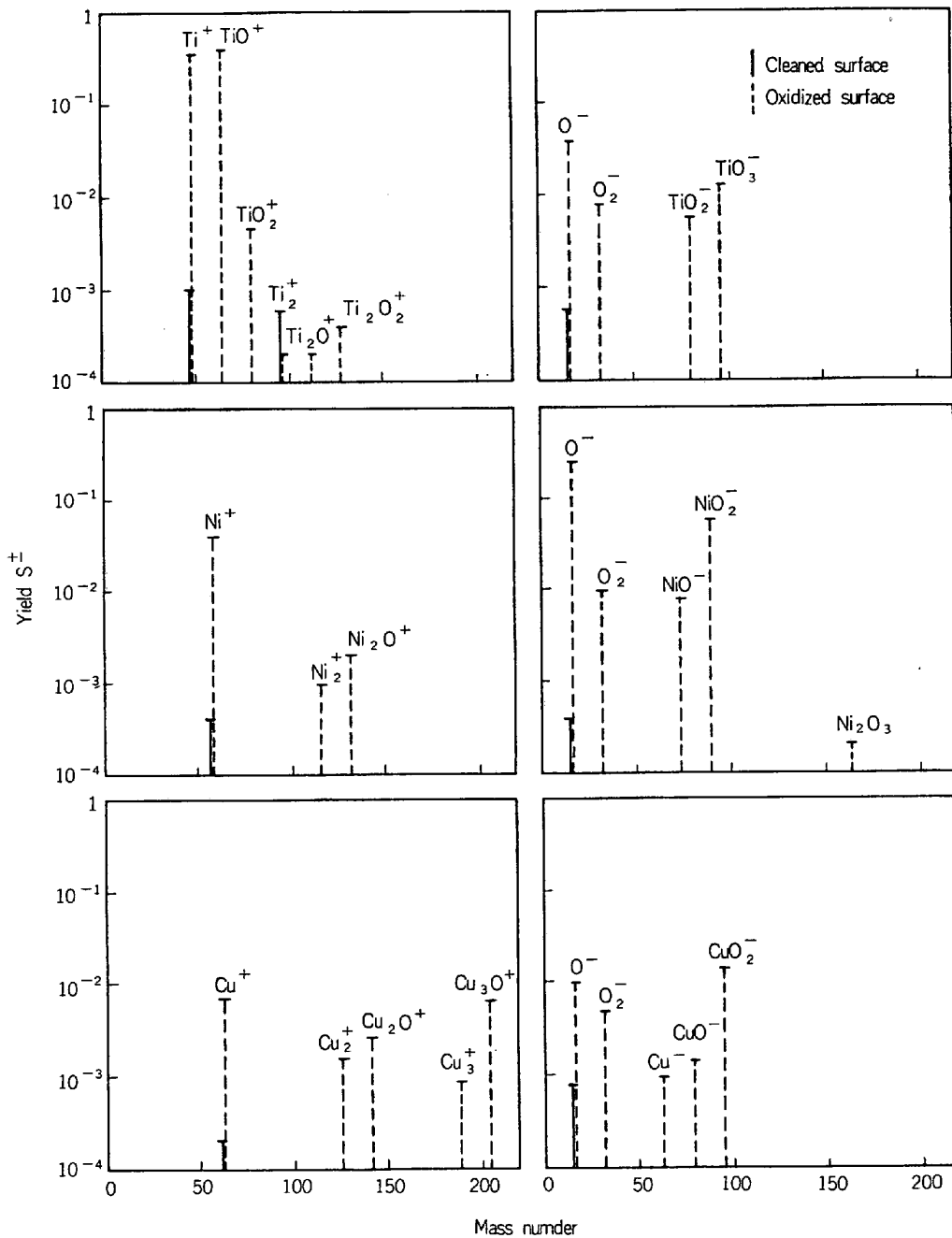


Fig. 20. Absolute yields for positive and negative secondary ions emitted from cleaned and oxidized surfaces.

た紹介がなされている⁸⁶⁾⁸⁷⁾のでここではその応用性について簡単に述べる. 半導体材料への応用に関しては数多くの研究が実施されているが鉄鋼関係では方法論としてすでにかなり確立された EPMA に比較して数は少ない. 元素分析については ANDERSEN のかなり広範囲にわたる実験と適当な 1 次イオン例えば O_2^+ の使用により試料表面からの定常的スパッタリングと生成イオンの局所プラズマ平衡の成立を予想してプラズマの電子温度を Saha の式に導入し生成した 2 次イオン量から試料中の原子の量を算出する方法が (CARISMA という名の Soft wear) よく知られている. この方法で多くの試料中の元素の分析が行なわれているがその一例を Table 4 に示しておく.

いわゆる状態分析的な応用例としては IMA による表面分析で 304 Stainless steel 中の Cr, Fe, Ni の分析例が ANDERSEN により Fig. 19 のように報告⁸⁹⁾されている. この結果と XPS や軟 X 線分光などによる不銹鋼の不動態化皮膜の測定結果を照合することも興味がある. また IMA というより SSIMS の方であるが金属酸化や酸化皮膜の研究に表面から生ずる 2 次イオンの分子種の差 (Fig. 20 参照) から酸化過程の考察はもちろん電算機などと結びつけて表面生成物の化合状態の決定はさらにフラグメントの差による吸着物質^{85), 90)~92)}の決定を単分子層程度の表面深さで分析ができるわけである. 一方より状態分析的な試みとしてスパッターされた荷電粒子のエネルギー分布測定⁹³⁾ (Ion-Electron Spectroscopy) などがあげられるが鉄鋼への応用はやや問題とするべき点があるので省略する.

2.6 メスバウアー効果

メスバウアー分光法はその豊富な情報量の中から電子レベルの情報得られるため状態分析の手法としては注目すべきものの一つである. しかし現在までメスバウアー効果を示す元素の数が 40 前後であるため, ほかの手法に比較して一般性が少ない点は否定できない. メスバウアー分光に関しては多くの成書や紹介があるので原理

方法などはそれら⁹⁴⁾にゆづつてここでは主として鉄鋼関係への応用について触れたい.

メスバウアー効果のパラメーター (情報源) としてはアイソマーシフト, 2 次のドップラーシフト, メスバウアーフラクシオン (デバイ・ウオラー係数), 電気的 4 重極相互作用, 磁気双極子相互作用などがあるがそれらより得られる情報は主として化学の立場から見ると分子内での電子密度, 不対電子数, 酸化状態, 配位数, 分子の配向, 磁氣的緩和などの情報を得ることに通ずる. 鉄鋼関係への応用としては ^{57}Fe を応用した, セメントイト, ならびに 珪化物の研究⁹⁵⁾ さらに 鉄炭素マルテンサイトおよびその焼戻過程の研究⁹⁶⁾ がありマルテンサイトの電子状態・結合状態やマルテンサイトの焼戻過程における析出相などについてメスバウアー効果を用いた結果が報告されている. その結果の一例を示すと Table 5 のようになり, マルテンサイトの炭素原子と第 I 隣接鉄原子の結合は共有結合的な性質を持っていると考えられること, 炭素原子の効果が著しく局在的であることからマルテンサイト中の炭素原子の電子状態, 結合状態と α 固溶体中のそれとは本質的に違わないと結論している. そのほか Fe-Ni-Mo 合金などの中の析出物のメスバウアースペクトルによる研究⁹⁷⁾ 同じく腐食生成物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の定量的研究⁹⁸⁾ 水素を吸蔵したステンレス鋼のメスバウアー効果⁹⁹⁾ や Fe-Co-Cr 合金の 2 相分離におけるふるまいなど Fe を含む合金への応用は数が多くなつてきている¹⁰¹⁾¹⁰²⁾. これはちょうど Fe については適当な γ 線吸収体としての ^{57}Fe と γ 線源としての ^{57}Co が存在するからであるが, そのために Fe 化合物のメスバウアー分光に関しては更に多量の報告が認められ, Fe の酸化状態の推定, 鉄配位子の共有結合性などで鉄化合物中の電子配置の研究に大きな役割を演じている. 例えばアイソマーシフトと結合のイオン性の相関については WALKER¹⁰³⁾らの結果である Fig. 21 からアイソマーシフトの大きさは S 電子の原子核の位置での密度できまるものなので S 電子密度に対する 3d 電子の影響を Hartree-Fock

Table 5. The Mössbauer data for the iron-carbon martensite and iron carbides.⁹⁶⁾

	H_1 (KOe)	δ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)
Martensite 1st nn Fe	265 \pm 2	-0.03 \pm 0.05	0.13 \pm 0.05
2nd nn Fe	342 \pm 2	0.02 \pm 0.05	-0.02 \pm 0.05
3, 4th nn Fe	334 \pm 2	0.01 \pm 0.05	0.01 \pm 0.05
Austenite (γ)	—	-0.10 \pm 0.05	—
ϵ -carbide	Around 265°	—	—
χ -carbide (220°C)	194 \pm 5	0.07 \pm 0.2	0.05 \pm 0.2
Cementite (520°C)	208 \pm 2	0.18 \pm 0.05	0.01 \pm 0.05
Pure iron (reference)	330	0	0

H_1 : internal magnetic field, δ : isomer shift, ϵ : quadrupole effect.

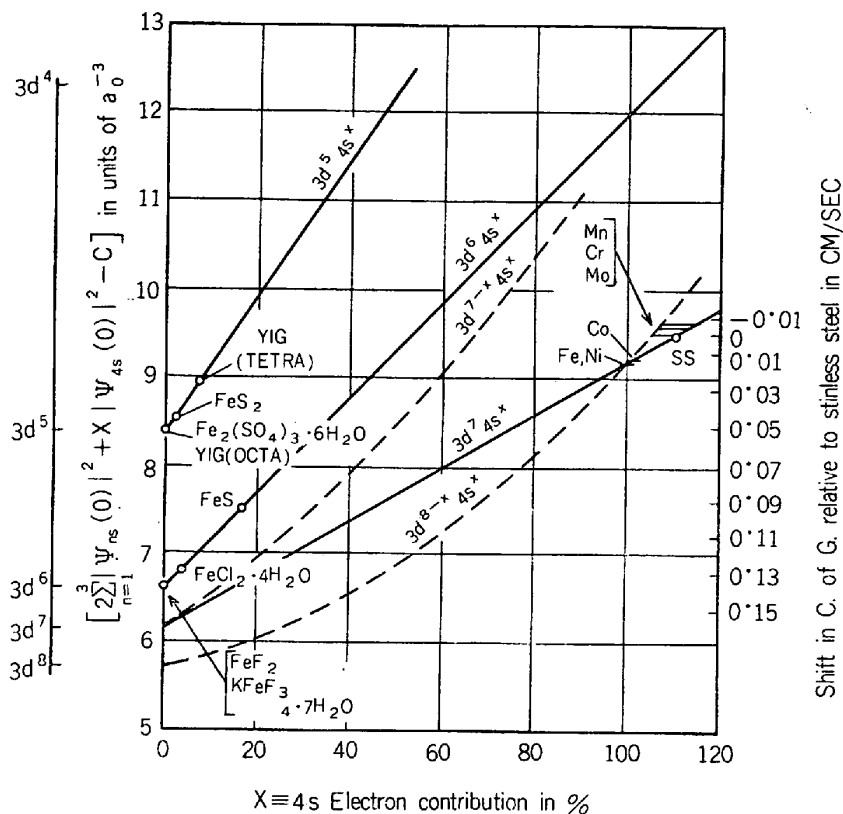


Fig. 21. A possible interpretation of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in various solids¹⁰³⁾.

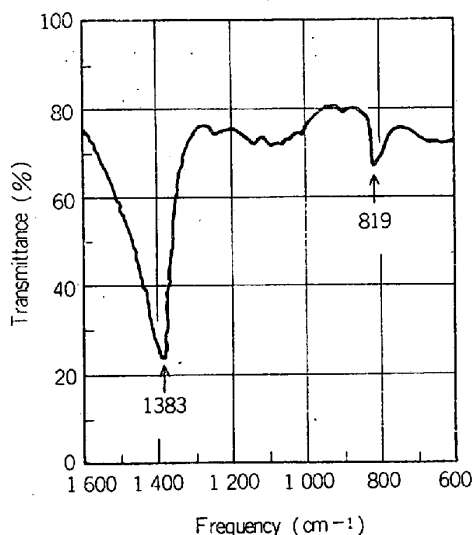


Fig. 22. Infrared absorption spectrum of BN extracted from 2 g of steel sample¹⁰⁶⁾.

の計算で求め、4S 電子の混在を考慮してアイソマーシフトを予測した。それが図の実線と破線であるが、これより 4S 電子の結合への寄与を推測でき、XPS などによる結果とあわせ検討することも価値のある問題である。

このようにメスbauer効果の応用も状態分析の一つ

の手法として今まで述べた方法よりあるいは一般性に乏しくとも目的によっては基礎的な鉄鋼状態分析の一手法により入れられる可能性を十分持っている。

2.7 赤外線分光

赤外線分光が状態分析の一手法として大きな役割を持っていることは物質が結晶質、非晶質を問わずその構造に起因する分子特有の振動スペクトルを持っていることである。

しかも別の章で述べられる分離を伴う状態分析と、この赤外分光とくに赤外吸収は密接な関係を持つて登場^{104)~107)}してきた。その代表的な例が Fig. 22 に見られる鋼中の BN の分離と定量の研究である。しかしそれ以前から Fig. 23 に示すよう腐食生成物の研究^{108)~110)}、表面皮膜¹¹¹⁾、鉱石¹¹²⁾、スラック¹¹³⁾などそして試料の前処理における mechano chemical 効果¹¹²⁾など実に多くの応用面が手軽に実施できる点赤外分光は応用性の多い手法である。そして ATR 法¹¹⁴⁾ (Attenuated Total Reflection)、や偏光反射法¹¹⁵⁾ などに加えて赤外顕微法による研究も行なわれていくものと思う。この赤外分光の特長は XPS やオージェのようにとくにごく表面からの情報が強調されることなくむしろ X 線回折や電子線回折的な性格である点と現在は多数の装置が出現していること、最近は多くの無機化合物についてもデータの蓄積がなされてい

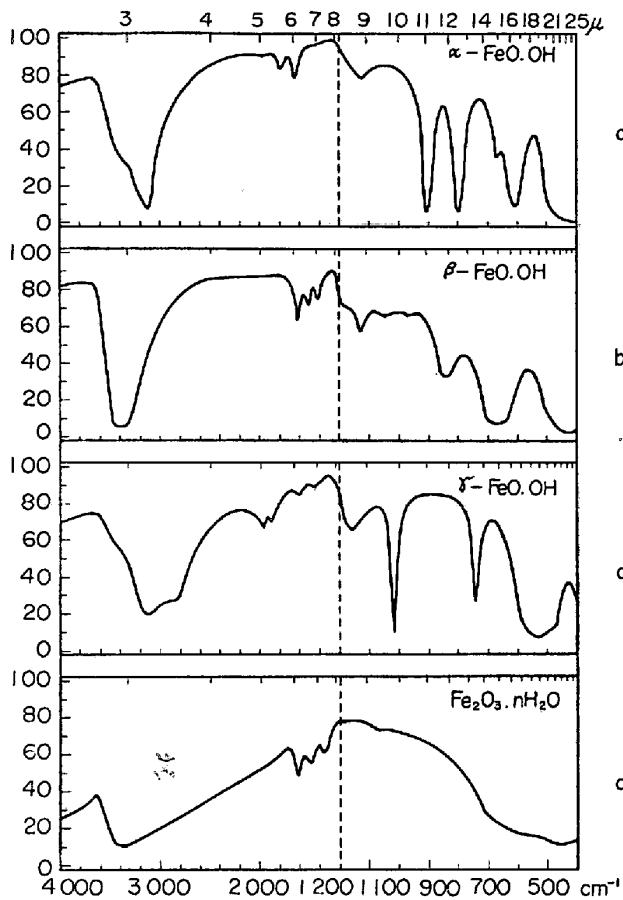


Fig. 23. The infrared spectra of α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH and of the iron (III)-oxide hydrate.

ることでX線回折とともに手軽に応用すべき手法であることをもう一度強調しておきたい。

3. あとがき

以上新しい状態分析の手法として、状態分析を主として原子～原子間の結合すなわち電子の結合エネルギーに力点を置いたものについて応用面を主として述べた。しかし、まだ鉄鋼関係への応用が少ないラマン分光, Soft X-Ray Appearance Potential Spectroscopy, そして原子の配列に関する FIM¹¹⁶⁾～とくに Atom Probe, Low Energy Backscattered Ion¹¹⁷⁾ (Rutherford 散乱) などに触れないと完全なものにならないと思われる。しかし結合状態を観察する方法として現在いかなるものが興味を持たれ応用されているかがわかつていただけたらと思う。これらの方法の多くはすでにしばしば述べたように構造そのほか既知の物質についてどちらかという定性的なデータの蓄積段階のものが多く未知のものからその物質の結合状態を定量的に決定する段階にはいま一歩という手法がほとんどである。

なお、ここで新しい手法といつても原理的には古いものが多いわけであるが、さらに原理的に新しい手法はもちろん、たとえば元素分析に現在繁用されている発光分光分析などのデーターなどのうち今まで見捨てていたものをもう一度見直して状態分析への応用面を拡張していくことも考えられる。

おわりに本稿をまとめるに当たり筆者の勉強不足と対象を極力鉄鋼に限ったことから重要な文献を脱落していることもあると思われるがおゆるしをいただきたい。

文 献

- 1) 俵国一監修: 鉄鋼化学分析全書下巻 p. 408
- 2) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 p. 447 [丸善]
- 3) 日本学術振興会第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書新版, 8巻 p. 136 [日刊工業新聞社]
- 4) 俵国一監修: 鉄鋼化学分析全書下巻 p. 2, p. 526 など
- 5) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 p. 273, [丸善]
- 6) 日本学術振興会第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書新版・9巻 p. 6
- 7) W. KOCH: Metallkundliche Analyse (1965) Verlag Stahleisen
- 8) P. MARK and J. D. LEVINE: Modern Methods of Surface Analysis (1971) [North-Holl and Publishing Comp.]
- 9) 広川吉之助: 鉄と鋼 57 (1971), p. 430
- 10) 広川吉之助: 日金属学会会報 11 (1972), p. 771
- 11) 佐川敬: X線工業分析, 第2巻, p. 14 (1965), [南江堂]
- 12) 会田修, 佐川敬: 日本金属学会会報 11 (1972), p. 781
- 13) 塘賢二郎, 富田彰宏, 中井俊一, 中森広雄: 分光研究 21 (1972), 221
- 14) J. E. HOLLIDAY: Rev. Sci. Inst. 31 (1960), p. 891
- 15) J. E. HOLLIDAY: J. Appl. Phys. 38 (1967), p. 4720
- 16) D. W. FISCHER: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), p. 2455
- 17) D. W. FISCHER: J. Appl. Phys. 40 (1969), p. 4151
- 18) D. W. FISCHER: J. Appl. Phys. 39 (1968), p. 4757
- 19) A. A. ZHDANOV: Soviet Physics-Solid State. 12 (1970), p. 123
- 20) J. E. HOLLIDAY and R. P. FRANBENTHAL: J. Electrochem. Soc. 119 (1972), p. 1190
- 21) V. G. BHADE and M. K. BAHL: J. Phys. Chem. Solids 33 (1972), p. 285
- 22) T. ÅBERG: Phys. Rev. 156 (1967), p. 35
- 23) K. LÄUGER: J. Phys. Chem. Solids 33 (1972), p. 1343

- 24) Y. COUCHOIS et al.: *Compt. Rend. Paris* 257 (1963), p. 1051
- 25) E. KÄLLNE: *Phys. Stat. Sol. (b)* 60. (1973), p. 281
- 26) D. W. FISCHER and W. L. BAUN: *J. Appl. Phys.* 38 (1967), p. 229
- 27) D. W. FISCHER and W. L. BAUN: *Phys. Rev.* 145 (1966), p. 555
- 28) D. J. FABIAU (Ed): *Soft X-Ray Band Spectra and the Electronic Structure of Metals and Materials* (1968) [Academic Press]
- 29) Y. GOHSHI: *Proceeding of the 6th Int. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis* (Tokyo) p. 559
- 30) R. G. STEINHARDT and E. J. SERFASS: *Anal. Chem.* 23 (1951) p. 1585
- 31) K. SIEGBAHN et. al.: *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*: Uppsala (1967) [Almqvist & Wiksells]
- 32) 例えば前田浩五郎: *化学の領域* 24 (1970), p. 195
石井武比古: *日本物理学会誌* 27 (1972), p. 982
A. TRAUTWEIN and W. KEUNE: *Metallwiss. u. Tech.* 26 (1972), p. 435
- 33) L. RAMQUIST: *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969), p. 1835
- 34) L. RAMQUIST: *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970), p. 2669
- 35) L. RAMQUIST, B. EKSTIG, E. KÄLLNE, E. NORELAND, R. MANNE: *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971), p. 149
- 36) L. RAMQUIST: *J. Appl. Phys.* 42 (1971), p. 2113
- 37) 白岩俊男, 山中和夫, 西原実, 佐藤幸弘: *日本金属学会 1973 年秋期大会 (福岡) 報告*
- 38) 例えば渡辺四朗: *日本金属学会誌* 24 (1960), p. 217
- 39) 奥正興, 広川吉之助, 池田重良: *日本分析化学会 1972 年大会 (仙台) 報告*
- 40) A. FUKUHARA, K. USAMI, A. YANAGISAWA, M. KURODA, Y. GOTO, A. SHIBATA, H. MATSUSHITA and Y. TAKEHANA: *Proc. 6th Int. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis* (University of Tokyo Press) p. 385
- 41) K. KISHI and S. IKEDA: *Bull. Chem. Soc. Japan* 46 (1973), p. 341
- 42) 浜口隆信, 江口晴一, 佐藤幸弘: *金属表面技術* 24 (1973), p. 285
- 43) 佐藤公隆, 船木秀一: *分光研究* 22 (1973), p. 143
- 44) 杉本克久, 岸興作, 沢田可信, 池田重良: *日本金属学会誌* 38 (1974), p. 54, 岡本剛, 橘孝二, 柴田俊夫, 星野清: *日本金属学会誌* 38 (1974), p. 117
- 45) M. KLASSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, R. NILSSEN, C. NORDLING, and P. MELUIK: *Phys. Script.* 5 (1972), p. 93
- 46) V. BAER, P. F. HEDEU, J. HEDMAN, M. KLASSEN, C. NORDLING, *Solid State Comm.* 8 (1970), p. 1479
- 47) R. G. STEINHARDT, J. HUDIS and M. L. PERLMAN: *Phys. Rev. B5* (1972), p. 1016
- 48) T. A. CARLSON and G. E. MCGUIRE, *J. Electron Spectroscopy* 1 (1972/73), p. 161 その他
- 49) H. EBEL, M. F. EBEL and E. HILLBRAND: *J. Electron Spect* 2 (1973), p. 277
- 50) 本多, 広川: *日本金属学会 1972 年秋期大会 (名古屋) 報告*
- 51) M. P. AUGER: *J. Phys. Radium* 6 (1925) p. 205
- 52) A. L. HUGHES and V. ROJANSKY: *Phys. Rev.* 34 (1929), p. 284
- 53) R. E. WEBER and W. J. PENA: *J. Appl. Phys.* 38 (1967), p. 4355
- 54) L. A. HARRIS: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), p. 1419
- 55) 井野正三: *日本金属学会会報* 11 (1972), p. 771
- 56) J. J. LANDER: *Phys. Rev.* 91 (1953) p. 1382
- 57) 例えば小野雅敏, 中山勝矢: *応用物理* 38 (1969) p. 951
C. C. CHANG: *Surface Science* 25 (1971), p. 53
- 58) D. F. STEIN, A. JOSHI, and R. P. LAFORCE: *Trans. ASM* 62 (1969), p. 776
- 59) H. L. MARCUS and P. W. PALMBERG: *Trans. Met. Soc. AIME* 245 (1969), p. 1664
- 60) J. LANGEHEINE and M. SEIDL: *Arch. Eisenhüttenw.* 42 (1971), p. 891
- 61) P. W. PALMBERG and H. L. MARCUS: *Trans. ASM* 62 (1969), p. 1016
- 62) R. E. WEBER: *J. Cryst. Growth* 17 (1972), p. 342
- 63) E. BAUER: *Z. Metallk.* 63 (1972), p. 437
- 64) M. SULEMAN and E. B. PATTINSON: *Surface Science* 35 (1973), p. 75
- 65) C. C. CHANG: *Private communication*
- 66) F. J. SZALKOWSKI and G. A. SOWORIJAI: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), 6097 その他
- 67) 小俣裕保, 小川洋之, 岡田秀弥: *日本金属学会 1973年秋期大会 (福岡) 報告*
- 68) 例えば T. W. HAAS, J. T. GRANT, and G. J. DOOLEY: *J. Vac. Sci. Technol.* 7 (1970), p. 43
多賀康訓, 磯谷彰男, 中島耕一: *日本金属学会誌* 37 (1973), p. 1300
三浦忠男, 辻泰, 浅尾薫: *生産研究* 23 (1971), p. 230 他
- 69) P. W. PALMBERG: *Anal. Chem.* 45 (1973) p. 549A
- 70) M. L. TARNG and G. K. WEKNER: *J. Appl. Phys.* 44 (1973), p. 1534

- 71) *N. C. MACDONALD*: Appl. Phys. Letters 16 (1970), p. 76
- 72) *N. C. MACDONALD* and *J. R. WALDROP*: Appl. Phys. Letters 19 (1971), p. 315
- 73) 岩田誠一, 早川和延, 川瀬進, 本間喜夫: 日本金属学会 1973 年秋期大会 (福岡) 報告
- 74) *Mikrochimica Acta* [Springer-Verlag-Wien] の Supplement に報告が出版されている
- 75) 白岩俊男: 日本金属学会々報 11 (1972), p. 805
- 76) *D. G. W. SMITH* and *R. K. ONIOUS*: J. Phys D: Appl. Phys. 4 (1971), p. 147
- 77) *M. ROMAND* and *W. L. BAUM*: J. Phys. Chem. Solids 34 (1973), p. 1765
- 78) 例えば渡部忠雄, 永谷隆: 化学と工業 27 (1974) p. 9
- 79) *H. LIEBEL*: J. Appl. Phys. 33 (1967), p. 5277
- 80) *H. NISHIMURA* and *J. OKANO*: Japanese J. Appl. Phys 8 (1969), p. 1335
- 81) *H. TAMURA* et. al.: Proc. Innt. Conf. Mass Spectroscopy, Kyoto (1969), p. 205
- 82) *R. CASTAING* and *G. SLODZIAN*: Compt. Rend. Akad. Sci. (Paris) 255 (1962), p. 1893 その他
- 83) 鶴岡一夫, 大橋善治, 鈴木敏子: 鉄と鋼 59 (1973), 1973-S617
- 84) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 鉄と鋼 59 (1973), 1973-S618
- 85) *A. BENNING*: Surface Science 35 (1973), p. 427
A. BENNING and *S. STORP*: Z. angew. Physik 31 (1971), p. 31
- 86) 田村一二三: 日本金属学会会報 11 (1972), p. 813
- 87) 大村一郎: 分光研究 19 (1970), p. 251
- 88) *C. A. ANDERSEN* and *J. R. HIUTHORNE*: Anal. Chem. 45 (1973), p. 1421
- 89) *C. A. ANDERSEN*: Int. J. Mass Spect and Ion Physics 2 (1969), p. 61
- 90) *K. HUBER* and *E. LÖBACK*: Vacuum 22 (1972) p. 605
- 91) *G. A. DORSEY* Jr.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972), p. 1227
- 92) *V. I. SHVACHKO*, *B. T. NADYPTO*, *Y. M. FOGEL*, *B. M. VASYNTINSKII* and *C. N. KATMAZOV*: Soviet Physics-Solid State 7 (1960), p. 1572
- 93) 例えば *U. FANO* and *W. LICHTEN*: Phys. Rev. Letters 14 (1965), p. 627
C. SNOCK, *R. GABALLE*, *W. F. VUN DER WEG*: Physica 31 (1965), p. 1553
- 94) 例えば佐野博敏: メスバウアー分光学その化学への応用 (1972) <講談社> そのほか
R. L. MÖSSBAUER: Z. Phys. 151 (1958), p. 124
- R. L. MÖSSBAUER*: Naturwissenschaften 45 (1958), p. 538
- 95) *T. SHINJO*, *F. ITOH* and *H. TANAKA*: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964), p. 1252
- 96) 井野博満, 守屋健, 藤田英一: 鉄と鋼 54 (1968) p. 34
H. ITOH, *T. MORIYA*, *F. H. FUJITA* and *Y. MAEDA*: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967), p. 346
- 97) *J. M. GENIN*, *G. LECAER*: Script. Met. 8 (1974), p. 15
- 98) *D. D. JOYE* and *R. C. AXTMANN*: Anal. Chem. 40 (1968), p. 876
- 99) 莊村泰治, 藤田英一: 日本金属学会 1973 年秋期大会 (福岡) 報告
- 100) 田原良一, 中村陽二, 稲垣松美, 岩間義郎: 同上
- 101) 井野博満, 齋藤誠: 同上
- 102) 例えば成瀬明輔, 石田洋一, 加藤正夫: 同上そのほか
- 103) *L. R. WALKER*, *G. K. WERTHEIM* and *V. JACCARINO*: Phys. Rev. Letters 6 (1961), p. 98
- 104) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆: 分析化学 17 (1968), p. 301
- 105) 佐藤公隆, 山口直治, 神森大彦: 日本金属学会誌 32 (1968), p. 634
- 106) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆, 黒沢文夫: 日本金属学会誌 32 (1968), p. 779
- 107) 本多文洋, 広川吉之助, 武山主郎, 後藤秀弘: 日本金属学会誌 34 (1970), p. 963
- 108) 青山芳夫: 分析化学 18 (1969), p. 291
- 109) 青山芳夫: 防蝕技術 14 (1965), p. 337
- 110) 末高治: 金属学会誌 28 (1964), p. 615
- 111) 佐藤公隆, 鈴木良一: 分析化学 22 (1973), p. 1309
内田弘, 門智, 山田光二, 小笠原正: 日本金属学会誌 33 (1969), p. 1295 その他
- 112) 例えば佐藤公隆: 分析化学 22 (1973), p. 824
- 113) 例えば柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌 33 (1969), p. 443
- 114) 例えば *N. J. HARRICK*: J. Phys. Chem. 64 (1960), p. 1110
J. FAHRENFORT: Spectrochim Acta 17 (1961), p. 696
- 115) 例えば *W. SUËTAKA*: Bull. Chem. Soc. Japan 40 (1967), p. 2077
- 116) 例えば *E. W. MÜLLER* and *T. T. TSONG*: Field Ion Microscopy New York 1969 [American Elsevier Publishing]
- 117) 例えば *D. S. SMITH*: Surface Science 25 (1971), p. 171