

© 1986 ISIJ

# グロー放電発光分光分析法による Zn-Fe めつき層の定量

論文

古主 泰子\*・大橋 善治\*

## Quantitative Analysis of Zn-Fe Alloy Electroplated Layer on Steel Sheets by Glow Discharge Spectrometry

Yasuko FURUNUSHI and Yoshiharu OHASHI

### Synopsis:

Grimm-type glow discharge spectrometry (GDS) was used for in-depth quantitative analysis of Zn-Fe alloy electroplated layer on steel sheets.

In order to improve the in-depth resolution of GDS data, Zn-Fe alloy mono-layer electrodeposits on Cu were measured under various discharge conditions and by changing the dimensions of the discharge lamp, such as the thickness of anode pipe and the distances between anode pipe and the sample.

According to this experiment, the most suitable conditions for getting the good in-depth resolution were determined as follows:

- ・ Thickness of anode pipe: 3.5 mm
- ・ Distance between anode pipe and sample: 0.1 mm
- ・ Discharge condition: 3 Torr-40 mA

Calibration curve method was adopted for determining both Fe concentration and the sputter rate for the determined Fe concentration.

By the improvement of in-depth resolution and the establishment of the quantitative analysis method of GDS for the measurement of Zn-Fe alloy electroplated layer, GDS will be widely used as the surface analysis technique for various plated metals.

### 1. はじめに

近年種々の表面処理鋼板、たとえば溶融めつき鋼板、合金化処理鋼板、電気めつき鋼板、溶接可能な塗装鋼板などが開発され、また、改良が図られてきている。特に自動車用表面処理鋼板に対する耐食性・塗装性等の特性向上の要求は強くなる一方であり、そのため近年では合金めつき、多層めつき等、複雑なめつきの開発が盛んに進められているが、これらの開発研究を推進するためには、めつき層組成の正確な分析が必要である。しかも、その分析は単にめつき層全体の平均濃度だけでなく、試料表面から地鉄に至るまでの、深さ方向の元素の濃度分布の定量が不可欠である。

現在、表面分析機器としてこのような目的に有効に利用されている装置としては、主として二次イオン質量分析法 (SIMS)、オージェ電子分光法 (AES) および光電子分光法 (XPS) があり、これらの表面分析データを用いて、めつき層の品質改善に関する知見を得た例が数多く報告されている<sup>1)~4)</sup>。しかし、これらの表面分析装置

は超高真空中に試料を置くことが必要のために一試料の測定および試料交換に長時間を要し、分析結果を得るまでの時間が長く、多くの試料を迅速に分析することが要求される工程材の分析には対応できない。また、微小領域の測定であるため、場所によるばらつきの大い試料の場合、必ずしも鋼板全体の情報を代表しているとはいえない。

一方、スパッタ速度が速い ( $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ ~数  $\mu\text{m}/\text{min}$ )、広い面積 (数  $\text{mm}\phi$ ~10  $\text{mm}\phi$ ) の平均的データが得られるという特徴を持つグロー放電分光分析法 (Glow Discharge Spectrometry, 以下 GDS と略記する) は、試料からの原子のサンプリングにスパッタリングを用いていることから、原理的には SIMS と同様に深さ方向の濃度分布の測定が可能である。実際、Co 合金やステンレス鋼の熱処理による表面濃化の測定<sup>5)</sup>、合金化亜鉛めつき鋼板および溶融亜鉛めつき鋼板のめつき層の深さ方向の分析<sup>6)</sup> に応用し、比較的厚い表面層の分析に対しては GDS が有効に活用され得ることが示されており、現場材の分析に最適と考えられる。

昭和 60 年 11 月 7 日受付 (Received Nov. 7, 1985)

\* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

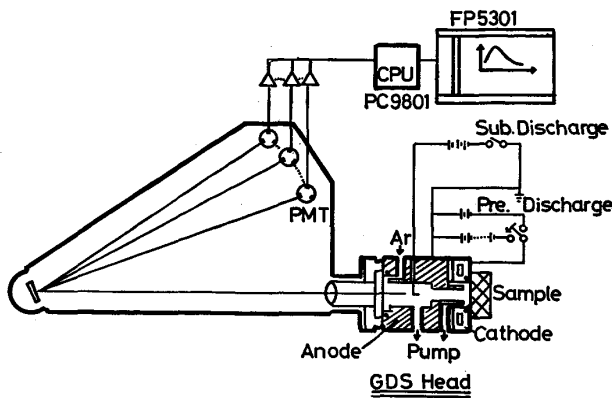
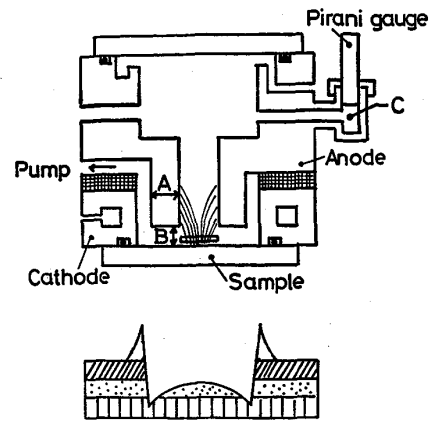


Fig. 1. Schematic diagram of modified glow discharge spectrometry.



A : Thickness of anode pipe  
B : Distance between anode pipe and sample

Fig. 2. Schematic diagram of GRIMM-type lamp and the typical shape of sputtered crater (below).

本報は、GDS によるめつき層の深さ方向の濃度分布の定量化を目的としたもので、Zn-Fe 合金めつきを例として、めつき層の分析に適したランプの構造および放電条件を検討し、深さ方向の分解能を向上させ、さらに定量分析法の確立を図った。GDS で得られた結果を SIMS による定量結果、および、原子吸光法による目分量の分析結果と比較検討したところ GDS による二元合金めつき鋼板の深さ方向の定量分析法の有用性が確認されたので、以下に報告する。

## 2. 実験装置

実験に用いた GDS 装置は、放電開始時の異常放電を改善するため前処理放電方式を採用した改良型グリムランプ<sup>9)</sup>を島津製カントバック GV-100 型の固定チャンネル真空分光器 (逆線分散 : 0.47 nm/mm) に取り付け、接続部をアルゴンガスでパージしたものである。その構成を Fig. 1 に示す。詳細については既に報告しているので参照されたい<sup>7)</sup>。分析はすべて定電流制御で行い放電電圧はそれぞれ試料の組成および放電電流値により 400 V ~ 1 000 V の範囲で変化する。分析に使用したスペクトル線は Fe II (271.4 nm), Zn II (334.5 nm) である。

GDS による深さ方向の定量結果との比較のために、SIMS 分析を行なった。用いた装置は ARL 社製の IMMA である。加速電圧は 20 keV で、一次イオン種としては、鋼板分析において最も平滑なスパッタ面の得られる、酸素を用いた。一次イオンビームは数  $\mu\text{m}\phi$  に絞り、 $80 \times 60 \mu\text{m}$  の面積で走査させ、試料に垂直に照射した。二次イオン信号は深さ方向分解能を向上させる目的で、エレクトリックアパーチャーを用いて、走査面積の中央約 1/4 の領域のみから収集した。

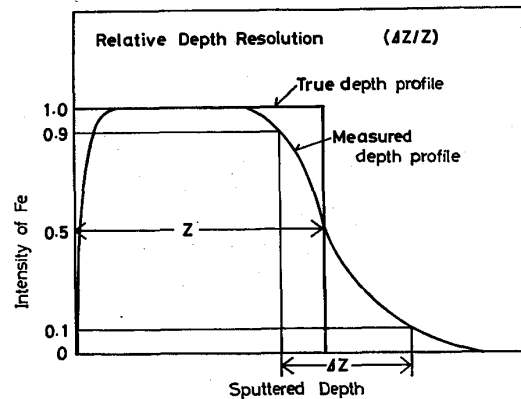


Fig. 3. The method for determination of in-depth resolution parameter ( $\Delta Z$ ).

## 3. 深さ方向の分解能の向上

現在広く利用されているグロー放電管は GRIMM<sup>9)10)</sup> によつて開発された中空陽極型グロー放電管である。Fig. 2 にグリムランプの構造と放電後の断面プロファイルの模式図を示す。グリムランプでは通常、中央部が凸となる断面プロファイルを示すことから、この装置で得られたデータの深さ方向の分解能は一般に同じスパッタリングを用いている SIMS に比べ劣っている。そこで深さ方向の分解能を悪化させる要因を具体的に把握するために Cu 板上に Fe をめつきした試料 (Fe 付着量 :  $1.18 \text{ g/m}^2$  · 換算膜厚 : 155 nm) を作製し GDS で深さ方向の分析を行なった。得られた結果を Fig. 3 に示す方式で整理し、界面での Fe の立ち下がり測定厚みで規格化した値  $\Delta Z/Z$  を深さ方向の分解能のひとつの指標として比較を行なった。

一般にアノードパイプの内径を小さくすれば、放電面

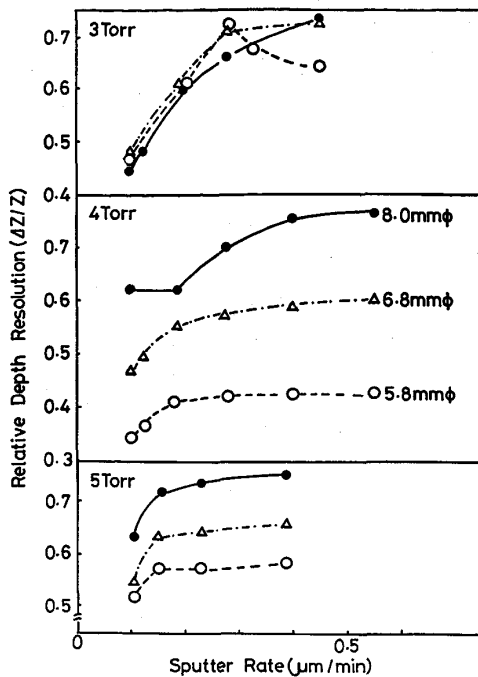


Fig. 4. Relation between relative depth resolution ( $\Delta Z/Z$ ) and sputter rate. In the figure, the influence of the anode pipe diameter is also shown.

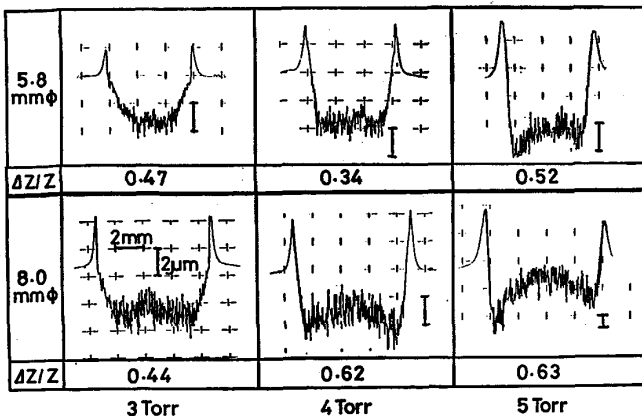
の中央部と周辺部のスパッタ速度の差が減少し、深さ方向の分解能が向上するといわれている<sup>11)</sup>。そこでアノードパイプの内径を、本装置で通常用いている 8.0 mmφ から減少させていった時の相対分解能の変化を調べてみた。測定はアノードパイプの内径を変えると同時に、ガス圧、放電電流を変化させ定電流制御にて測定した。それぞれの内径における電流密度は 8.0 mmφ の場合と一致させた。ここで示すガス圧は、Fig. 2 の C の位置で測定した値であり、本装置において変化可能なガス圧 3, 4, 5 Torr において実験を行った。その結果を Fig.

4 に示す。

図より

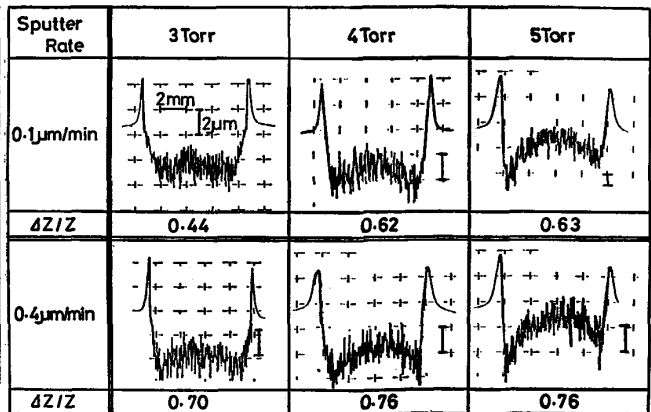
- (1) 8.0 mmφ においてはガス圧の低い真空度のよい 3 Torr が最も相対分解能が優れている
  - (2) 4 Torr, 5 Torr においてはアノードパイプの内径を 5.8 mmφ と小さくするほど相対分解能は向上するが 3 Torr においては内径変化の効果が認められない
  - (3) スパッタ速度を 0.1 μm/min と可能な限り遅くすると相対分解能は向上する
- の 3 点が明らかである。

これらの現象の理由を明らかにするために、それぞれのガス圧においてスパッタ速度を最も遅く (0.1 μm/min) した時のアノードパイプの内径: 8.0 mmφ および 5.8 mmφ における放電面の断面プロファイルと、アノードパイプの内径は従来のまま (8.0 mmφ) で、スパッタ速度を変化させていった時の放電面の断面プロファイルがどのように変化していくかを粗さ計で測定し比較してみた。用いた粗さ計は、TAYLOR-HOBSON 社製のタリサーフ 5 である。その結果を Fig. 5 および、Fig. 6 に示す。Fig. 5 より、内径を 8.0 mmφ とした場合は、ガス圧が 3, 4, 5 Torr と高くなるにつれて、断面プロファイルの中央部が凸となり中央部と周辺部のスパッタ速度の差が大きくなっていることが認められる。すなわち真空度の高いガス圧の低い 3 Torr ではこの差が最も小さいため、相対分解能が他に比べ良くなっていると考えられる。一方、Fig. 4 の 4 Torr, 5 Torr に見られる、アノードパイプの内径を小さくすることによって分解能が向上する現象も、Fig. 5 に見られるとおり、内径を小さくすることによって、スパッタ面の中央部と周辺部のスパッタ速度の差が減少することによるものであること



Diameter of anode pipe : 5.8 mmφ (upper), 8.0 mmφ (lower)  
Sputter rate : 0.1 μm/min

Fig. 5. Effect of diameters of anode pipe for the shape of sputtered crater.



Diameter of anode pipe : 8.0 mmφ

Fig. 6. Effect of sputter rate on the shape of sputtered crater.

がわかる。3 Torr の場合は、中央部は平面状にスパッタされているが周辺部は逆にスパッタ速度が極端に遅くなり、クレーターの壁面が内側に湾曲し、深さ方向に放電面積が減少する形状を示している。内径を小さくしてもこの形状は変化しておらず、これが内径を小さくしても顕著な分解能の向上は認められなかつた理由と思われる。

また、スパッタ速度を速くするほど分解能が悪化したのも、Fig. 6 からスパッタ速度が速くなるとスパッタ面の中央部と周辺部のスパッタ速度の差が大きくなり、面の凸凹が激しくなつたためであることがわかる。

一般に GDS におけるスパッタ速度は、放電管内の真空度に大きく依存している。通常、真空度を良くするとスパッタ速度は速くなるが、あまり高真空になると逆にスパッタ速度は減少する。従つて、放電面積全体にわたつて均一にスパッタするためには、放電面全域で一定の真空度に保つ必要がある。しかし、グリムタイプの放電管ではその構造上、放電面積の中央部と周辺部で真空度が異なつていることは十分ありうることである。Fig. 5 に見られる上に凸の放電跡は、中央部よりも周辺部が良い真空度となつており、そのために周辺部の方が速くスパッタされたことが原因であろうと思われる。全体の真空度を良くしていくと、中央部と周辺部のスパッタ速度の差は小さくなつていくが、本装置では 3 Torr まで良くすると逆に周辺部のスパッタ速度が小さくなる。これが、Fig. 5 のガス圧 3 Torr の状態であると思われる。

以上の検討から、分解能をさらに向上させるためにはアノードパイプ内径方向に生ずる真空度の分布をできる限り小さくすることが必要であることが明らかである。そこで、ランプの構造（アノードパイプの肉厚・試料との間隔）を変化させて実験を行つた。これは、放電面積内の中央部と周辺部での真空度の差が主として差動排気ガス流抵抗で生ずるため、この抵抗値を変えて、それによつて生ずる真空度分布の差がクレータ形状に与える影響を調べようとするものである。

Fig. 7 にアノードパイプの内径 8.0 mmφ、スパッタ速度を最も遅く (0.1 μm/min) とした時の、ガス圧 3, 4, 5 Torr における相対分解能とランプの構造との関係を示す。アノードパイプと試料との間隔 (B) を 0.1 mm, 0.2 mm と変化させ、それぞれの間隔においてアノードパイプの肉厚 (A) を 1.5 mm から 0.5 mm おきに 3.5 mm まで変化させ相対分解能を比較した。従来の構造は、肉厚 : 1.5 mm · 試料との間隔 : 0.2 mm である。

図より、

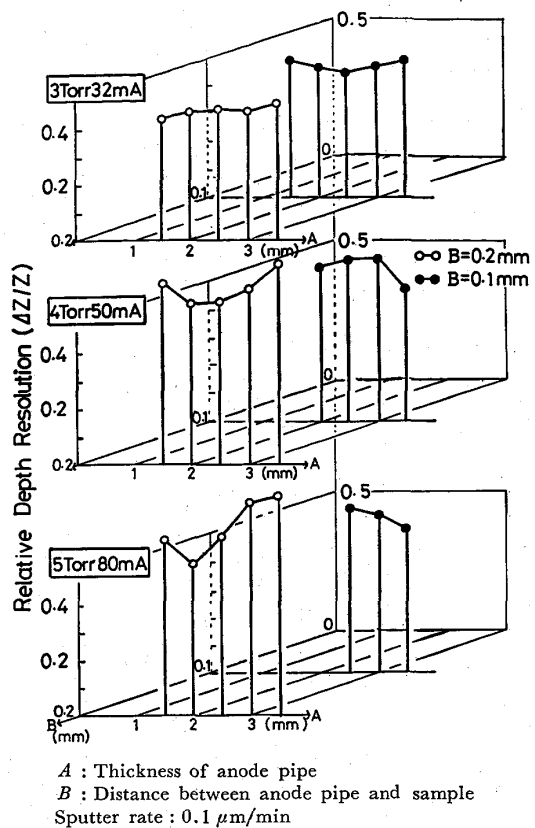


Fig. 7. Relation between relative depth resolution ( $\Delta Z/Z$ ) and the dimensions of glow discharge lamp.

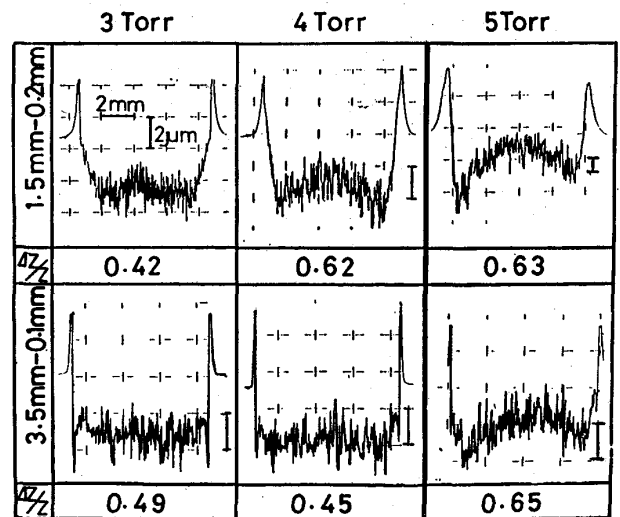
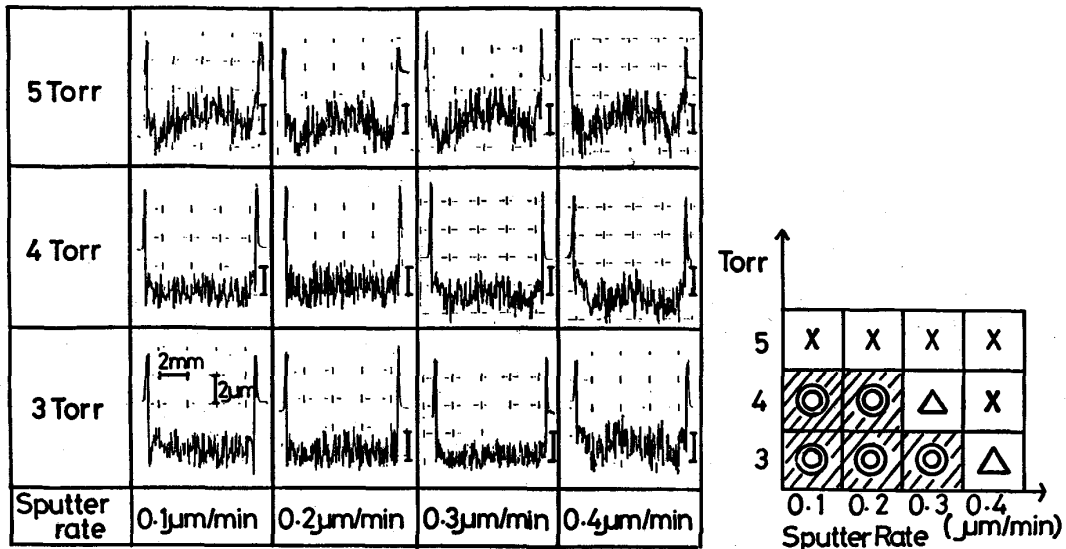


Fig. 8. Effect of dimensions of glow discharge lamp on the shape of sputtered crater.

- (1) ガス圧 4.5 Torr においては試料との間隔を 0.1 mm とし、アノードパイプの肉厚を 3.5 mm と厚くすることによつて相対分解能は向上する
- (2) ガス圧の低い真空度の良いほうが相対分解能は向上する
- (3) 3 Torr においてはランプの構造の変化の効果小さい。



Thickness of anode pipe : 3.5 mm Distance between anode pipe and sample : 0.1 mm  
Diameter of anode pipe : 8.0 mmφ

Fig. 9. Effect of sputter rate on the shape of sputtered crater.

という結果が得られた。これらの現象の理由を明らかにするために、ガス圧 3, 4, 5 Torr においてスパッタ速度を一定 (0.1 μm/min) にして、従来の構造 (肉厚 1.5 mm, 試料との間隔 0.2 mm) と分解能の改善が認められる構造 (肉厚 3.5 mm, 試料との間隔 0.1 mm) による放電面の断面プロファイルを比較してみた。その結果を Fig. 8 に示す。これらの結果から、差動排気の抵抗を大きくして、Ar ガスを微量導入、微量排気した方がスパッタ面内での真空度の差が小さくなり、スパッタ面の形状が格段に良くなると同時に、クレータ内壁の切れおちも良くなっていることが認められる。この効果はアノードパイプの内径によらず、それぞれの内径で、差動排気の抵抗を大きくすることにより、同様の結果が得られている。

そこで次にこの形状がスパッタ速度を変えることにより、どのように変化するかを調べてみた。その結果を Fig. 9 に示す。図中に深さ方向の形状の評価をあわせて示した。この評価は、スパッタ面の粗度を考えない単なる形状のみを評価したものである。形状がもつとも良いものを◎印で示してあるが、この条件内で測定を行うことが望ましい。以上の検討結果から、適当なランプの形状と放電条件を選べば深さ方向にアノードパイプと同一径で均一にスパッタされるようになったので、次に放電条件によつて、スパッタ面の粗度がどのように変化するかを調べてみた。その結果を Fig. 10 に示す。分析条件を 3 Torr・40 mA, スパッタ速度を 0.3 μm/min とすることによつて形状も良く、しかもスパッタ面の粗度を小さくできることがわかった。

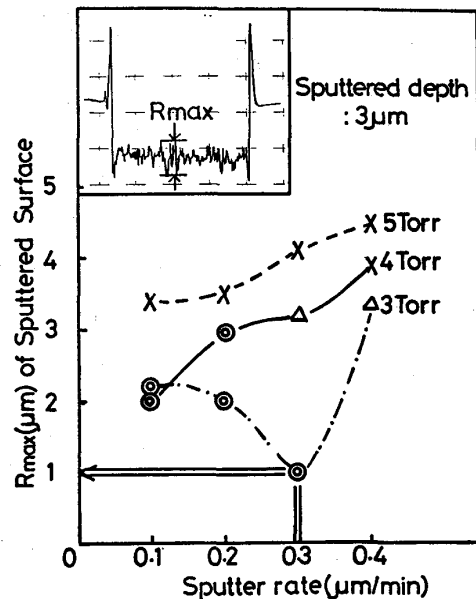


Fig. 10. Relation between maximum roughness ( $R_{max}$ ) of sputtered area and the sputter rate.

以上の検討より、通常の鉄系試料の測定条件を

- (1) アノードパイプの内径 8.0 mmφ, 肉厚 : 3.5 mm, 試料との間隔 : 0.1 mm
- (2) 分析条件 : 3 Torr・40 mA (スパッタ速度 0.3 μm/min) とすることとした。

#### 4. めつき鋼板の定量分析

深さ方向の分解能が向上し、深さ方向の強度変化が真の濃度変化を反映するように改善された結果、この強度変化を濃度変化に換算することが可能となれば、真の深

Table 1. Compositions of samples used for calibration curve.

Sample	Zn (g/m <sup>2</sup> )	Fe (g/m <sup>2</sup> )	Zn-Fe (g/m <sup>2</sup> )	Fe (wt%)
Fe	0.0	1.2	—	100
1-0	6.2	13.1	19.3	68.0
1-1	7.0	9.6	16.6	57.8
1-4	10.3	3.2	13.5	23.5
2-4	17.6	1.7	19.3	8.9
3-4	21.6	0.56	22.2	2.5
Zn	10.0	0.0	—	0

さ方向の濃度分布の測定が可能となる。そこで、検量線法による定量化の検討を行うこととした。

#### 4.1 検量線用試料

検量線用試料としては、20 cm×10 cm の Cu 板上に均一に Zn-Fe 合金めつきをした試料を 5 cm 角に切り出し、原子吸光法により Fe% および全目付量を分析したものをを用いた。

原子吸光法による分析は

- (1) HNO<sub>3</sub>(1+3) 40 ml に銅の光沢がでるまで浸漬しポリス棒で表面をこすりおとす
- (2) 試料を取り出す (残液を液 A とする)
- (3) 試料を H<sub>2</sub>O で洗浄する (残液を液 B とする)
- (4) 液 A に液 B を加え黒色物が分解するまで加熱する
- (5) 冷却後、3~10 ppm に希釈して分析するという手順で行った。

めつき条件は塩化物浴 (FeCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> 浴) で pH 3, 50°C, 150 A/dm<sup>2</sup> とした。

Table 1 に検量線用試料の組成を示す。検量線用試料としては、深さ方向の濃度分布が均一で、場所による目付量の変化のないことが必要である。

#### 4.2 二元合金めつきの深さ方向濃度分布の定量

スパッタリングによつて深さ方向の分析を行う場合測定される物質の種類、あるいは、合金の濃度によつてスパッタ速度が変化することを考慮する必要がある<sup>12)~15)</sup>。Zn のスパッタ速度は Fe に比べて非常に速く 5~6 倍であるため、深さ方向に濃度の変化する試料をスパッタした場合、その濃度に応じてスパッタ速度は変化する。このことから、Zn-Fe めつき鋼板を放電して得られたスペクトル線強度-時間曲線の時間軸は、直接スパッタした深さに対応せず、真の深さ方向のプロファイルではないことがわかる。したがつて、めつき鋼板の深さ方向の濃度分布を定量化する場合、横軸をスパッタ深さ、あるいは目付量に換算しなければならない。めつき鋼板の

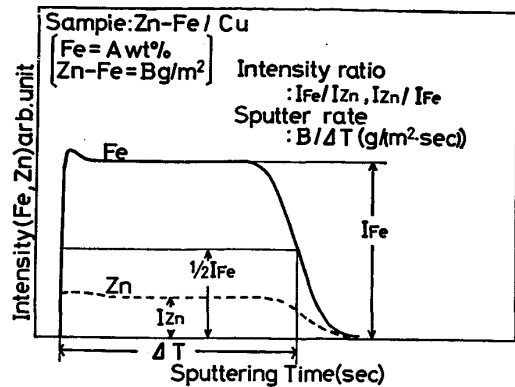


Fig. 11. Definition of parameters used for calibration curve.

場合、通常、目付量でめつき厚みを示すことが多いので、今回は横軸は目付量に換算することとした。したがつて、検量線としては合金濃度定量用検量線に加えて、目付量換算用検量線の作成が必要である。

##### 4.2.1 検量線の作成

Fig. 11 に検量線作成に用いたパラメーターを示す。Table 1 に示した Fe 濃度:  $A$  (wt%) と全目付量:  $B$  (g/m<sup>2</sup>) が既知な検量線用試料のデプスプロファイルより、Fe 強度 ( $I_{Fe}$ ) と Zn 強度 ( $I_{Zn}$ ) を読みとり、強度比と濃度比の関係を示す合金濃度定量用検量線を作成する。また、強度が 1/2 になるまでの時間  $\Delta T$  をスパッタ時間とすれば、Fe 濃度:  $A$  (wt%) におけるスパッタ速度:  $S$  (g/m<sup>2</sup>·s) は、

$$S = B / \Delta T \quad \dots \dots \dots (1)$$

で与えられ、これをもとに濃度とスパッタ速度の関係を示す目付量換算用検量線を作成する。それぞれの検量線を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。合金濃度定量用検量線 (Fig. 12) は濃度 0~100% まで変化するので、Fe 濃度 50% を境として 2 本の検量線を作成し、全濃度域にわたつて精度よく定量できるようにした。どちらも良い直線性を示している。また、目付量換算用検量線 (Fig. 13) は以下の 3 次式で近似した。

$$SF = a + bA + cA^2 + dA^3 \quad \dots \dots \dots (2)$$

##### 4.2.2 定量法

測定結果のデータ処理はパーソナルコンピュータ PC9801F2 とグラフテック社製のプロッタ FP5301 を用いて行つた。実際の測定においては、J サイクル目の強度 [ $I_{Fe}(J)$ ,  $I_{Zn}(J)$ ] を Fig. 12 の定量用検量線を用いて、合金濃度に換算する。さらに、その Fe 濃度 [ $R(J)$ ] におけるスパッタ速度 [ $SP(J)$ ] を近似式 (2) を用いて求める。サンプリング間隔 [ $T$ (s)] 中にはスパッタ速度は一定であると仮定すれば、J サイクル目までの目

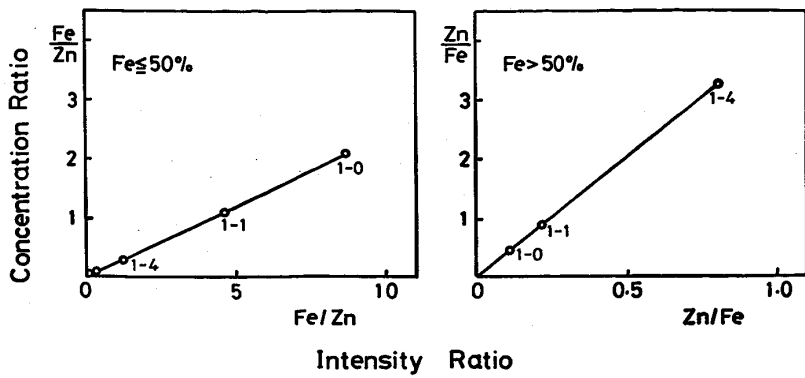


Fig. 12. Calibration curves for the quantification of Zn/Fe concentration ratio.

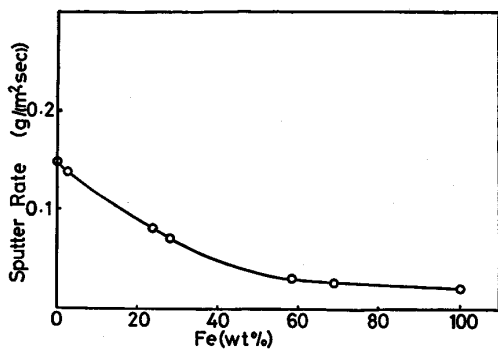


Fig. 13. Relation between the sputter rate and the Fe concentration in Zn-Fe alloys.

付量  $[X(J)]$  は以下の式で求められる。

$$X(J) = \sum_{N=1}^J SP(N) \cdot T \dots \dots \dots (3)$$

ここで、横軸に  $X(J)$ 、縦軸に  $R(J)$  をプロットしていくことにより、濃度と目付量の関係で、定量結果が表示される。全目付量は表面から界面 JB までのスパッタ量を積算することにより求められる。

Fig. 14 に Zn-Fe 合金電気めつきを GDS で定量した結果を SIMS の結果と比較して示す<sup>16)</sup>。また、Fig. 15 はそれぞれの横軸をスパッタ時間で示して、分析時間を比較したものである。試料は深さ方向の定量結果を比較しやすくするために、深さ方向に濃度を変化させたもの

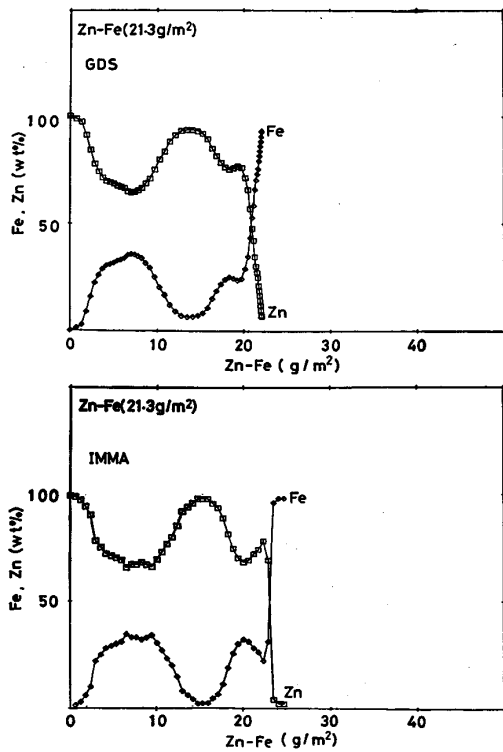


Fig. 14. In-depth quantitative analysis of Zn-Fe alloy electrodeposited layer on Fe by GDS and SIMS. Horizontal axis is indicated with the amount of Zn-Fe ( $g/m^2$ ).

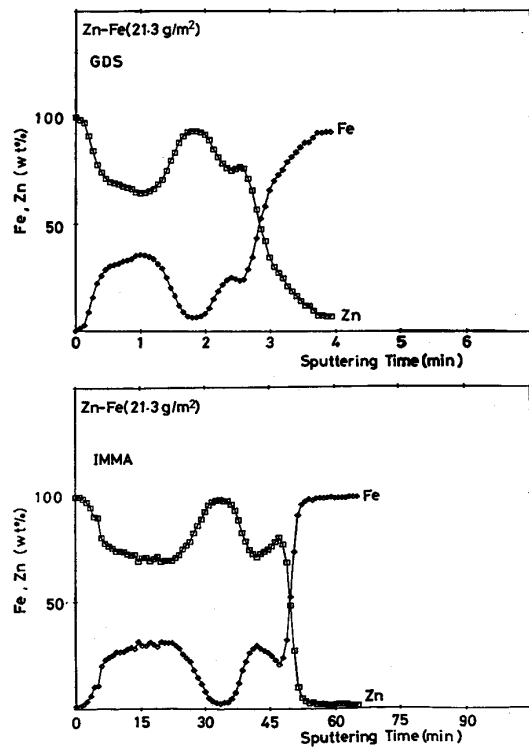


Fig. 15. In-depth quantitative analysis of Zn-Fe alloy electrodeposited layer on Fe by GDS and SIMS. Horizontal axis is indicated with the sputtering time.

を実験室で作成したもので、ばらつきは小さいものであることを SIMS で確認している。これらの図より、GDS は測定時間が SIMS の約 1/15 であるにもかかわらず、深さ方向の定量精度はほぼ同等であることがわかる。

厚いめつきを分析する場合、SIMS ではスパッタ速度を速くするため通常測定面積をより微小領域に絞る。ところが実際試料は表面粗度が大きく、また、試料の場所によるばらつきも大きいので、現場試料のチェック分析には SIMS は不向きである。それに対して GDS は分析時間が短く、しかも超高真空を必要とせず、試料交換が迅速に行えるために、SIMS で 1 サンプルの微小領域を分析するのに要する時間内に、鋼板の板幅方向の分析は完了する能力を持ち、品質管理に多大な威力を発揮するものと考えられる。

## 5. 結 言

グロー放電分光分析法 (GDS) により、めつき層の深さ方向の濃度分布の定量化を検討した。GDS で得られるデータの深さ方向の分解能を向上するために、種々の放電条件のもとで、深さ方向の分解能を定量的に比較した。その結果、スパッタ面のクレータの形状の悪さが、分解能を悪化させる要因の一つであることが確認された。そこで、今回はクレータの形状に注目し、ランプの構造および放電条件を変化させることにより、スパッタ面のクレータの形状の改善を試みた。その結果得られた、深さ方向にアノードパイプと同一径でスパッタでき、しかもスパッタ面の粗度の増加が最も少ない条件は以下のとおりであった。

(1) アノードパイプの肉厚 : 3.5 mm, 試料との間隔 : 0.1 mm, 内径 8.0 mm $\phi$

(2) 分析条件 : 3 Torr 40 mA (スパッタ速度 0.3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 検量線法による、深さ方向の濃度分布の定量法を確立し、以下の手順により、深さ方向の濃度変化と目付量を同時に求めることを可能にした。

(1) Cu 板上の Zn-Fe を深さ方向の均一にめつき

した試料を原子吸光法で分析し、検量線用試料とする

(2) 検量線用試料を用いて、合金濃度定量用検量線および目付量換算用検量線を作成する

(3) 強度を濃度に換算し、その濃度をもとに、分析結果の時間軸を目付量に変換する

測定面積が比較的広い (8 mm $\phi$ )、簡便・迅速を特徴とする GDS において、深さ方向の分解能を向上させ、二元合金めつきの深さ方向の濃度分布の定量手法を確立したことにより、真の深さ方向の濃度分布の迅速測定が可能となつた。今後、種々の表面処理鋼板の分析に本手法を応用させていくことにより定量分析が可能となり、さらに広く利用されていくものと考えている。

## 文 献

- 1) F. M. KILBANE, H. F. GRAFF and P. S. HABIG: Conference of Tech. Impact of Surfaces (1981)
- 2) 福田安生: 表面科学, 4 (1981), p. 212
- 3) 岡田秀弥, 小川洋之, 小俣裕保: 表面, 12 (1973), p. 148
- 4) J. P. SERVAIS, J. LEMPEREU, L. RENARD and V. OLEROT: Br. Corrs. J., 14 (1979), p. 126
- 5) C. J. BELLE and J. D. JOHNSON: Appl. Spectrosc., 27 (1973), p. 118
- 6) M. E. WAITLEVERTCH and J. K. HURWITZ: Apple. Spectrosc., 30 (1976), p. 510
- 7) Y. OHASHI, Y. YAMAMOTO, K. TUNOYAMA and H. KISHIDAKA: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 53
- 8) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1344
- 9) W. GRIMM: Naturwissenschaften, 54 (1967), p. 586
- 10) W. GRIMM: Spectrochim. Acta, 23B (1968), p. 443
- 11) 長沼勝義, 久保田正明, 鹿島次郎: 分析化学, 26 (1977), p. 25
- 12) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1052
- 13) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 295
- 14) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 296
- 15) 秋吉孝則, 岩田英夫, 原 富啓, 中岡一秀, 稲垣淳一, 本間俊之: 鉄と鋼, 70 (1984), S 297
- 16) 鈴木敏子, 古主泰子: 鉄と鋼, 71 (1985), A 105