

表面分析法による鉄鋼材料解析の最近の動向

鈴木 茂*

Recent Characterization of Steel by Surface Analysis Methods

Shigeru SUZUKI

Synopsis : Surface analysis methods, such as Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, glow discharge optical emission spectrometry and so on, have become indispensable to characterize surface and interface of many kinds of steel. Although a number of studies on characterization of steel by these methods have been carried out, several problems still remain in quantification and depth profiling. Nevertheless, the methods have provided essential information on the concentration and chemical state of elements at the surface and interface. Recent results on characterization of oxide layers, coated films, etc. on the surface of steel are reviewed here.

Key words : surface analysis ; steel ; surface treatment ; X-ray photoelectron spectroscopy ; Auger electron spectroscopy ; secondary ion spectrometry ; glow discharge optical emission spectrometry.

1. はじめに

最近の鉄鋼材料は、様々な特性面で高機能化してきている。たとえば、表面処理による機能付加のために表面特性が向上し、鉄鋼商品は新たな展開を見せている¹⁾。それに伴い、他の高機能の材料の場合と同様、製造プロセス上の素材や製品などの表面状態を評価する上で、表面分析法が不可欠となっている。これらの表面分析法には数多くの種類があり、得られる情報にはそれぞれ特徴がある²⁾。したがって、目的の領域の組成や状態などの知見を得るには、適切な方法や条件を選ばなければならない。

鉄鋼材料の表面や界面を解析し評価する方法を、用途の面から見ると、二つの場合に分類できる。一つは評価結果を製造プロセス上で即座に知る必要がある場合であり、もう一つは表面を丹念に調べなければならない場合である。工程管理分析は前者の典型的な例であり、そこでの必要条件是迅速性である³⁾。この種の分析方法には、X線回折法、蛍光X線分析法、赤外吸収分光法などの、測定雰囲気条件が厳しくなく、測定時間が短くて済む方法が適している。一方、後者の性格を持つ方法は、新たな特性の出現機構を解明するとき、あるいはプロセス上で生じる課題などを解決するときに必要な⁴⁾。この種の解析方法は、一般に分光学的そして材料学的な観点を必要とするため手間がかかるが、そこで得られる結果は新たな材料開発やプロセス改善への糸口となる。工程管理分析の技術も、これらの技術の蓄積から発展することが多い。最近開発された機能性の

高い材料の評価においても、こうした高い技術が必要になっている。

表面科学という表面は、一般に原子オーダーの厚さの領域であり、表面分析法の多くはそれらを対象に発達してきた。一方、工業的な意味の表面は数 μm の厚さに達することがあり、表面科学的な表面とは必ずしも一致していない。このため、表面分析法を利用する際には対象に注意しなければならないが、これらの方法は工業材料の評価に対して広く応用されている。鉄鋼の分野でも、表面分析法に関しては、分析方法の基礎的視点、あるいは特定の表面や界面現象の解明の視点から、今までいくつかの解説がなされてきた⁵⁻⁸⁾。本稿では、最近の実際的な鉄鋼材料とその周辺材料について報告されてきた、表面分析における基本的な課題、および少し広い範囲の表面分析法の応用について見ていきたい。

2. 表面分析上の基本的課題

2・1 標準データ

表面分析の分野で共通の課題として、分析法の標準化がある。表面分析法を用いると表面の組成や状態に敏感な情報が得られる一方、生データは多くの因子に影響されるため、新たなデータに対し比較すべき標準データが必ずしも確立していない。これらのことを、オーグエ電子分光法(Auger electron spectroscopy: AES)とX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)を例にとって振り返

てみよう。

大気にさらされた材料表面から炭素や酸素の汚染層を取り除くためにイオンスパッターしようとする、目的の材料表面が変化することが多い。すなわち、このような方法により、基準となるバルク組成のデータが得られるとは限らない。したがって、ある組成をもつ試料の内部から標準的なスペクトルをAESなどで得るには、試料を超高真空中での破断などにより、試料内部(結晶粒内)を分析する方法が考えられる。Fig. 1は全率固溶のFe-Cr合金の清浄なへき開面から得られたオーグエ電子の相対強度と組成比の関係をプロットした例であり⁹⁾、これらの検量線から未知試料に対する定量も分析も可能になる。しかし、このような手順は試料作製や測定にかなりの時間がかかり、試料の系も限られるため、常に実現するわけではない。

一方、AESやXPSの簡便な定量方法として、装置メーカーから提供される感度係数を参照にする方法があるが、それらが手元の装置に当てはまるかどうかは確認しなければならない。この種の課題にこたえるように、日本鉄鋼協会の旧表面分析小委員会は、鉄鋼試料の表面分析の標準化を目的とし、主として鉄鋼試料を用いて、定量の問題に取り組んできた¹⁰⁻¹⁶⁾。特に、共同研究により、異なった測定法間、同一測定法の装置間、測定箇所間の分析精度などを調べてきた。

その中のAESによる定量分析のための研究では、Fe-Cr合金やFe-B-P非晶質合金などで得られるデータの比較を行い、Fe-Cr合金のへき開面の分析では装置間のばらつきが小さいこと、オーグエピークのエネルギー差が大きくなるほど装置間の強度のばらつきが大きくなることなどを示した¹⁰⁾。また、XPSによる定量や状態分析のための研究では、Fe-Cr合金や各種酸化物におけるピーク面積やエネルギー値を調べ、表面汚染炭素のエネルギー値の不安定性やイオンスパッターリングによるエネルギー値の変化を指摘してきた¹¹⁾。また、

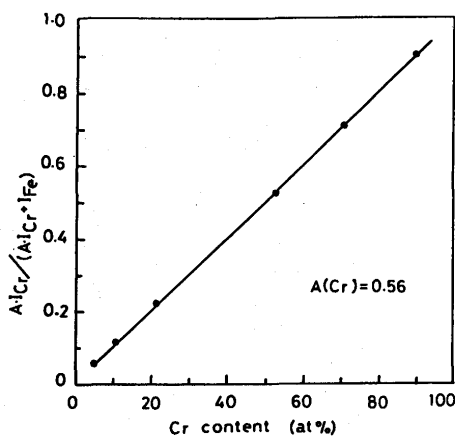


Fig. 1. Correlation between chromium content and relative intensity of Cr LMM in Fe-Cr alloys⁹⁾.

AESによる状態分析では、測定されるオーグエ電子のエネルギー値やスペクトル形状を検討しており、スペクトル形状が各装置や装置条件によってかなり異なることを示してきた¹²⁾。さらに、第二段階の共同実験として、標準酸化物および $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ のXPS分析を詳細に行い、実験で得られる相対感度係数と理論から推定されるそれとの差などを示す¹⁵⁾ことによって、これらの電子分光法における実際的な課題を明らかにしてきた。

2・2 深さ方向分析

材料表面から約10nm以上の深い方向へ分析するには、イオンスパッターリングにより表面層を剝離しなければならない。しかし、イオンスパッターリングにはいくつかの問題があり、それらの中で最も重要なのが元素間のスパッターリング速度の違いである。

Fig. 2は、鉄鋼材料と関わりの深い元素であるZnとNiのスパッターリング収率のイオンエネルギー依存性を示している¹³⁾。図中には、いくつかの測定箇所でも求めた値がプロットされており、箇所間で同様のスパッターリング収率傾向が得られている。これらの関係を求めるには、ファラデーカップによるイオン電流測定などを行い、スパッターリング条件を十分把握する必要があることが示された。イオン電流密度の測定精度が低く、スパッターリング収率を正確に求められないときには、表面層の厚さが既知の試料に対する相対的なスパッターリング速度を求める方法も提案された。

2・3 状態分析

複数元素からなる試料では、イオンスパッターリングにより表面から深さ方向に分析すると、組成変化だけでなく化学状態の変化が起こることがある。その典型的な状態変化が、XPS分析などで観察される酸化物の還元である。この

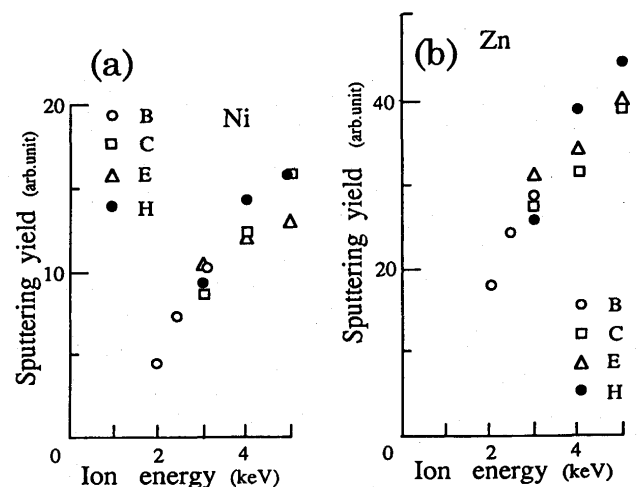


Fig. 2. Ion energy dependence of sputtering yields in (a) nickel and (b) zinc without correction of the transmittance efficiency of the Faraday cup and the angular dependence¹³⁾. The data were obtained in laboratories, B, C, E and H.

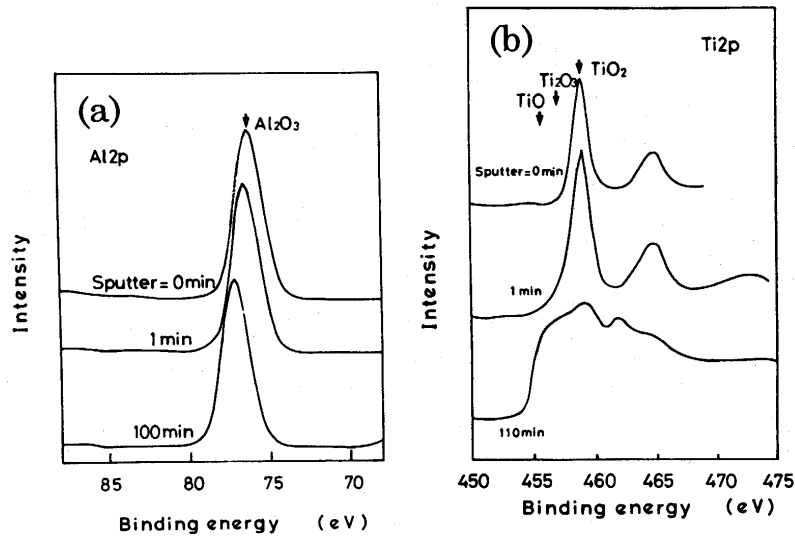


Fig. 3. Al 2p XPS spectra from Al_2O_3 and Ti 2p spectra from TiO_2 ¹⁴⁾. The specimens were sputtered by Ar ions.

還元挙動は、スパッタリングによるチャージアップとともにスペクトルを解析する上で注意しなければならない現象である。

Fig. 3は Al_2O_3 におけるAl2p, および TiO_2 におけるTi2pのXPSスペクトルのスパッタリング時間に伴う変化を示している¹⁴⁾。スパッタリングにより Al_2O_3 ではピークがシフトしているが、O1sでも同様のピークシフトが見られることから、シフトはチャージアップによるものと考えられる。一方、 TiO_2 におけるスパッタリングでは明らかなピーク形状の変化が観察され、これはスパッタリングによる酸化物の還元を示唆している。このような還元挙動は、酸化物の構成元素間のスパッタリング速度の差に密接に関係しているものと考えられている。同様の還元挙動は鋼板上の鉄の酸化膜に対しても認められており、角度分解XPS分析により極薄い層の中での深さ方向の状態の変化も調べられてきた¹⁷⁾。

以上のような共同研究によるデータ比較から、直接的な標準データが得られるわけではないが、各測定箇所装置特性が明らかになり、表面分析を行う上での共通的な認識が出てくるようになってきた。他の分野でも、ラウンドロビン試験による共同実験はデータの精度や共通性を確認するために大きな意味を持っており、鉄鋼上の不動態膜解析¹⁸⁾や多層膜の深さ方向分析¹⁹⁾などについても行われてきた。これらの結果は、各方面で表面分析を行う上での重要な指標として役だっている。

定量分析により得られる濃度は異なる装置間で一致すべきであるが、表面分析法で得られる結果ではバルク分析の場合に比べ、大きなばらつきが見られる。これは測定結果が試料処理、装置の種類、測定条件、データ処理などによって左右されるためであろう。しかし、同一の装置、測定条件、データ処理を用いることにより、系統的な実験で得

られる結果は相対的な比較が可能であり、多くの表面挙動に関する知見が得られる。また、バルク分析では定性分析と定量分析という比較的是っきりした段階があるのに対し、表面分析においてはスペクトル解析や分析領域に大きな意味があるため、分析過程がそれほど単純ではない。

3. 表面分析法の応用

各種の表面分析法には、多かれ少なかれ上記のような課題があるものの、系統的な実験により鉄鋼材料開発やプロセス評価に大きく寄与してきた。以下に、XPS, AES, そして二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectrometry: SIMS), グロー放電発光分光分析 (glow discharge optical emission spectrometry: GDOS) などによる結果を見ていく。

3・1 X線光電子分光法²⁰⁻³⁵⁾

低合金の冷延鋼板の表面には、リン酸塩化成処理や溶融垂鉛めっきが施されることがあり、その処理性には還元雰囲気焼鈍時に表面に濃化する元素が影響する。表面に顕著に濃化する元素としてはシリコン、マンガン、チタンなどがあり、これらの元素濃化状態を調べるのにXPSは有用な方法である。Fig. 4は露点 -20°C の20%水素を含む還元雰囲気いくつかの温度で焼鈍した低炭素鋼の表面からのSi2p, Mn2p, およびO1sのXPSスペクトルを示している²⁰⁾。処理温度によって、ピークの形状が微妙に変化しており、表面におけるSi/Mn比の処理に伴う変化が見いだされてきた。こうした表面組成や状態の情報は、チタンを含む鋼板の化成処理性を評価する上でも有用である²¹⁾。また、冷延鋼板の高張力化のためにシリコンが添加されることが多いが、それにより表面に濃化するシリコンにより溶融垂鉛の濡れ

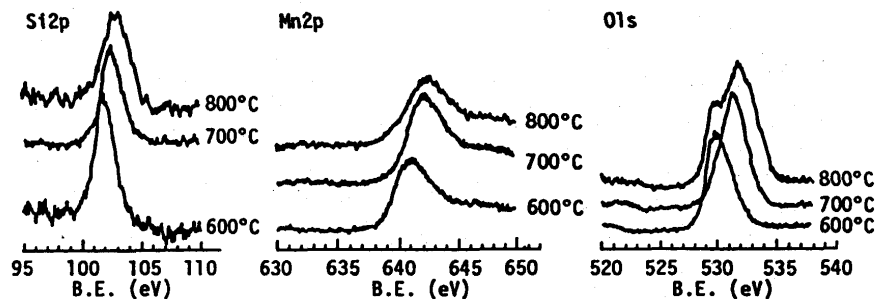


Fig. 4. XPS spectra of Si 2p, Mn 2p and O 1s from a low carbon steel heated in an atmosphere (20% H₂, D.P. -20°C)²⁰⁾.

性が阻害される。XPSにより、表面濃化するシリコンによる亜鉛濡れ性抑制の効果が明らかにされてきた²²⁾。

鉄鋼の表面処理の分野では被覆の種類が多様化しており、Zn-SiO₂複合めっきにおけるSiO₂添加によるZnの表面状態の変化²³⁾やZn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっきにおけるCoやCrの表面の酸化状態²⁴⁾、さらに塗布型クロメート鋼板におけるCrやCの状態の還元剤添加に伴う変化²⁵⁾などの解析にも、XPSは広く利用されてきている。

鉄鋼材料の表面特性において重要なものに不動態膜であり、その皮膜解析にもXPSは適している。たとえば各種の還元雰囲気中で光輝焼鈍したSUS302のステンレス鋼板の表面状態²⁶⁾、窒素イオンを注入したSUS304ステンレス鋼板上の成分元素や窒素の組成や状態²⁷⁾が、XPSによって調べられてきた。また、溶液中の腐食雰囲気中で形成される不動態膜、たとえばFe-Si合金上の不動態膜²⁸⁾、Fe-Cr-P-C非晶質上の皮膜²⁹⁾や各種Fe基合金での不動態膜^{30,31)}などの解析にもXPSが活用され、皮膜に関する重要な情報が得られている。

一方、スペクトル解析の面では、XPSスペクトルのバックグラウンドの取り方によるピーク面積に対する影響³²⁾などが調べられてきた。測定技術の面では、XPSの分析領域は徐々に小さくなっており、それを利用して表面組成と微細組織との対応の検討^{33,34)}なども行われている。さらに、最近ではXPSによる2次元元素分布のイメージングを得る試みも行われている³⁵⁾。

3・2 オージェ電子分光法³⁶⁻⁵¹⁾

AESでは、一般に細く絞った入射電子ビームにより微細組織の観察と表面分析が可能であるため、金属組織と関連づけて表面酸化、表面元素濃化、破面分析などの多くの分野で利用されている³⁶⁾。また、スパッタリング収率などを評価するためのデプスプロファイルを行うときにも、AESは比較的扱い易い方法である³⁷⁾。

表面酸化物層の深さ方向分析の研究では、スパッタリングが可能な深さ数100nm以内で用いられることが多い。Fe-Cr合金ではこのような薄い皮膜が形成し、その解析にはしばしばAESが用いられる。たとえば、30%Cr合金の800K付近での低温酸化³⁸⁾、25%Cr合金の不動態皮膜³⁹⁾、電解研磨ス

テンレス鋼の表面層⁴⁰⁾、Mo、V、Pdを添加した24%Cr合金上に形成する薄い酸化膜⁴¹⁾などのデプスプロファイル解析にAESが用いられており、それぞれに特徴的なプロファイルが求められてきた。

さらに、酸化スケールの密着性と酸化物/金属の界面の状態に関連して、マイクロビームを活かしたAES解析も行われている^{42,43)}。また、デプスプロファイルのほか、鋼板/Tiクラッドの界面近傍の断面分析⁴⁴⁾にも用いられ、AESが軽元素に対し感度がよいことを利用して、界面における炭素の挙動などが調べられている。AESは表面偏析(超高真空中での元素濃化)のその場実験や粒界偏析の研究にも適している。前者の例としては、Fe-40%Ni合金における不純物の表面偏析⁴⁵⁾などがあり、粒界破断する試料に対しては粒界偏析の結果もまとめられてきている^{46,47)}。

また、オーグեսペクトルもエネルギー分解能を上げて得られる微細な構造は、状態分析に利用されている。たとえば、粒界偏析したPやSの状態⁴⁸⁾、鉄酸化物やステンレス皮膜⁴⁹⁾などの解析にそれらの方法が用いられつつある。

最近では目的とする分析領域が益々微細になっており、ビームを絞る技術も発達している。電界放射型の電子銃を搭載したAESにより鋼中の微細析出物の観察^{4,47,50)}も行われてきた。Fig. 5のように、鋼中の1 μm以下の大きさのAlNとMnSの複合析出物のAESマッピングも可能になってきた⁴⁷⁾。このようにビームを非常に小さく絞る技術の発達の一方向で、実際的な空間分解の検討も行われている⁵¹⁾。

3・3 二次イオン質量分析法⁵²⁻⁶⁰⁾

SIMSは、ある種のイオンに対しては感度良く測定することができ、通常のダイナミックSIMSではそれらのデプスプロファイルが測定される。たとえば、SUS304鋼上の脱スケール状態⁵²⁾や不動態皮膜³⁹⁾におけるCrの濃化挙動、さらに水分を含む雰囲気での鉄の酸化⁵³⁾などの解析に、SIMSが用いられてきている。

また、SIMSでは分子イオンの測定も可能であり、鉄鋼材料中で重要な微細析出物、たとえばTi炭化物からの各種分子イオン^{54,55)}の分析への利用が検討されている。質量スペクトルにおけるピーク重なりが定量を阻害するため、それら

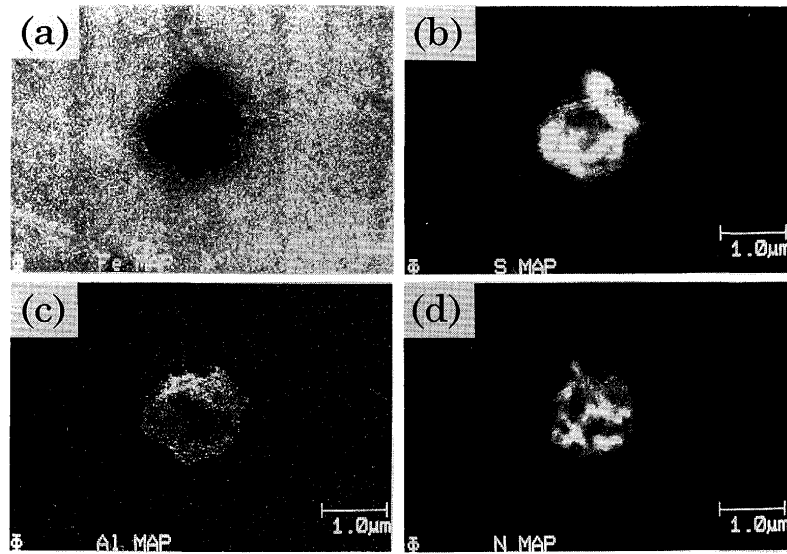


Fig. 5. AES maps for (a) Fe, (b) S, (c) Al and (d) N from a small precipitate in steel⁴⁷⁾.

の除去による検量線の精度を向上させる試みもなされてきている⁵⁶⁾。最近では、二次イオンの二次元的測定と深さ方向分析を組み合わせることにより、鋼中非金属介在物の三次元的解析や粒別解析⁵⁷⁾も行われており、介在物の生成過程の検討への応用も予想される。

さらに、SIMSの欠点である二次イオン化効率の元素による違いをなくすために、スパッター中性原子をイオン化して分析するSNMS (Sputtered Neutral Mass Spectrometry)が利用されつつある。たとえば、鉄鋼中の微量遷移金属元素の分析⁵⁸⁾、Fe-20%Cr-5%Al合金上のスケールの解析^{59,60)}などに応用されつつあり、今後の応用が望まれている。

3・4 グロー放電発光分光分析法⁶¹⁻⁸²⁾

GDOSは超高真空を必要とせず、表面分析法の中では適用性が広い方法である。鉄鋼の表面処理関係で広く用いられるようになってきており、Zn, Sn, クロメートめっきなどの定量的な深さ方向分析⁶¹⁾が可能になってきている。その他、ターンメッキ (Pb-Sn合金)⁶²⁾、りん酸塩処理鋼板⁶³⁾、Al, Ti, W等をイオン注入した鉄鋼⁶⁴⁾、鉄鋼上の各種酸化皮膜^{65,66)}の分析に対しても、GDOSの有効性が示されてきた。

また、溶融めっき前の焼鈍におけるSi, Mn濃化に関連して、それらの元素の濃化挙動^{67,68)}やプレメッキの効果⁶⁹⁾、合金化めっきに対するNiの効果⁷⁰⁾の解析などにもGDOSは簡便であり、広く活用されている。

GDOS分析上の基本的な問題も検討されており、スパッタリング特性⁷¹⁾、イオンエネルギーの効果⁷²⁾、発光特性に対する電流・電圧依存性⁷³⁾などが明らかにされてきた。また、スペクトル上の課題関連では、Ar発光線の除去⁷⁴⁾、Heマトリックスプラズマでの発光^{75,76)}などの基礎的な課題も取り組まれている。定量的な面では、マトリックス効果も含め、金

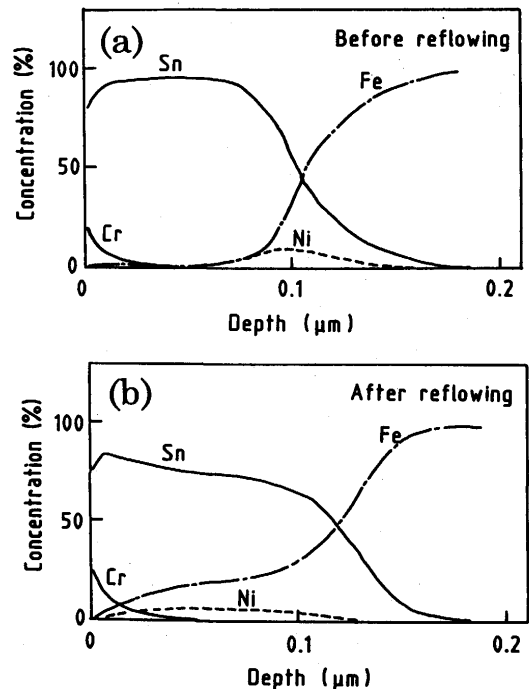


Fig. 6. GDOS profiles of tin plated steels; (a) before reflowing, and (b) after reflowing⁶¹⁾

属や酸化物の定量的な深さ方向分析⁷⁷⁻⁸⁰⁾が検討されている。一方、非伝導性の材料でもGDOS分析が可能なRF-GDOSの利用が広まっており、たとえば従来分析ができなかった有機塗膜など⁸¹⁾の結果も報告されている。さらに、多数の試料を分析し、分析の迅速性をさらに高める全自動分析法⁸²⁾も検討されている。

3・5 その他

鉄鋼上の酸化膜は種々の表面分析法により広く行われているが、構造的な情報が得られるラマン分光法も有効な方

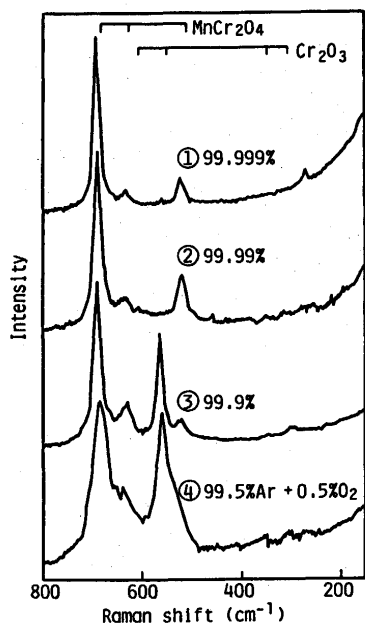


Fig. 7. Raman spectra of oxide layers formed on SUS304L in Ar gases of several purities at 1273 K⁸⁴⁾

法である。この方法は、ステンレス鋼上の酸化皮膜^{83,84)}の解析に応用されており、電子分光法では得られない複数の酸化物の構造の違いがわかる。Fig. 7はSUS304Lを各種の雰囲気中で焼鈍したときに形成する表面酸化層によるラマンスペクトルであり、雰囲気により形成する酸化物が異なることがわかる⁸⁴⁾。そこでは、入射角度を変えることによって、層構造なども明らかにされてきた。さらに最近では、試料移動によるラマン信号のマッピングで2次元解析⁸⁵⁾も行われている。

他の光学的な方法として、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)も酸化物や有機物などの解析に有用な方法であり、SUS表面酸化物⁸⁶⁾、ティンフリースティールの酸化層⁸⁷⁾の解析などに用いられてきた。FT-IRの中でも全反射赤外吸収法により表層に敏感な情報が得られ、プレコート鋼板皮膜中の成分分布⁸⁸⁾などが調べられてきている。さらに、FT-IRは有機複合皮膜鋼板の分析^{3,89)}にも適用され、めっきのX線回折法や蛍光X線分析法による評価^{3,90,91)}などとともに、オンライン分析に利用されている。

表面形態解析の分野では、珪素鋼板の微視的表面形態の走査トンネル顕微鏡法(Scanning tunneling microscopy: STM)による観察⁹²⁾やめっき表面の原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM)による観察⁹³⁾などが報告されてきており、材料における微細な形態の重要性が示されてきている。表面が平滑な材料に対しては、X線の全反射を利用した全反射蛍光X線分析(Total reflection X-ray fluorescence: TRXRF)⁹⁴⁾や視射角入射X線散乱法(Grazing incident X-ray scattering: GIXS)⁹⁵⁾が確立されてきており、

それらの応用が期待されている。

4. おわりに

表面分析法は、鉄鋼材料やプロセスの新たな開発の評価法として、浸透してきている。従来の分析法では、作業のルーチン化などが一つの目標であったが、高機能の材料開発のための解析や評価においては測定結果の内容が深化しているために、分析上の知識のみならず材料開発の観点も考慮した適切な解釈や判断も求められている。

また、材料表面を評価する方法として、表面分析法で直接分析する方法以外に、表面特性を利用した評価方法も開発されてきている。たとえば、ステンレス鋼の不動態膜の半導体的特性に注目して、光電流応答や交流インピーダンス特性から、それらの皮膜を評価する方法^{96,97)}はその例であろう。このように、最近では材料を多面的、総合的に評価していく傾向がある。

さらに、表面分析法を共通の普遍的方法として確立していくために、電子分光法の分野では正確に測定したスペクトルをデータベース化するための取り組み⁹⁸⁾、そして幅広い表面分析法の標準化に向けての国際的な活動⁹⁹⁾なども盛んに行われており、これらの今後の成果が望まれている。

最後に本稿で紹介できなかった数多くの研究が残されていることにお詫びするとともに、表面分析法が鉄鋼材料やプロセスの開発に益々貢献することを期待したい。

文 献

- 1) たとえば、浅村 峻：鉄と鋼，77 (1991)，861.
- 2) たとえば、固体表面分析 I，II，大西孝治，堀池靖浩，吉原一紘編，講談社サイエンティフィック，(1995).
- 3) 山本 公，谷本 亘，下村順一：材料とプロセス，8 (1995)，834.
- 4) 源内規夫，笹川 薫，角谷安彦，豊田 忠：材料とプロセス，8 (1995)，838.
- 5) H.J.Grabke: ISIJ Inter., 29 (1989)，529.
- 6) 広川吉之助：鉄と鋼，77 (1991)，1965.
- 7) 広川吉之助：ぶんせき，6 (1993)，443.
- 8) H.J.Grabke, V.Leroy and H.Viefhaus: ISIJ Inter., 35 (1995)，95.
- 9) K.Hirokawa, S.Suzuki, M.Oku and H.Kimura: J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 35 (1985)，315.
- 10) 大坪孝至，広川吉之助，福田安生，大橋善治，薄木智亮，源内規夫，石田英明，吉田鎮雄，関本靖裕，鈴木堅市：鉄と鋼，73 (1987)，259.
- 11) 大坪孝至，広川吉之助，福田安生，大橋善治，薄木智亮，源内規夫，石田英明，吉田鎮雄，関本靖裕，鈴木堅市：鉄と鋼，73 (1987)，437.
- 12) 広川吉之助，福田安生，鈴木堅市，橋本 哲，鈴木敏子，薄木智亮，源内規夫，吉田鎮雄，甲田 満，瀬崎博史，堀江 浩，田中彰博，大坪孝至：鉄と鋼，77 (1991)，1533.
- 13) 鈴木敏子，広川吉之助，福田安生，鈴木堅市，橋本 哲，薄木智亮，源内規夫，吉田鎮雄，甲田 満，瀬崎博史，堀江 浩，田中彰博，大坪孝至：鉄と鋼，77 (1991)，2171.
- 14) 橋本 哲，広川吉之助，福田安生，鈴木堅市，鈴木敏子，薄木智亮，源内規夫，吉田鎮雄，甲田 満，瀬崎博史，堀江 浩，田中彰博，大坪孝至：鉄と鋼，78 (1992)，149.
- 15) 薄木智亮，広川吉之助，福田安生，鈴木堅市，橋本 哲，鈴木敏子，源内規夫，吉田鎮雄，甲田 満，瀬崎博史，堀江 浩，田中彰博，大坪孝至：鉄と鋼，78 (1992)，157.

- 16) 源内規夫, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 鈴木敏子, 薄木智亮, 吉田鎮雄, 甲田 満, 瀬崎博史, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, **78** (1992), 165.
- 17) 山下孝子, 角山浩三: 鉄と鋼, **77** (1991), 2307.
- 18) P.Marcus and I.Olefjord: Surf.Interface Anal., **11** (1988), 569.
- 19) S.Hofmann, A. Zalar, E.-H.Cirlin, J.J.Vajo, H.J.Mathieu and P.Panjan: Surf.Interface Anal., **20** (1993), 621.
- 20) 薄木智亮, 高山 透, 荒井正治: 材料とプロセス, **4** (1991), 375.
- 21) 薄木智亮, 迫田章人, 若野 茂, 西原 實: 鉄と鋼, **77** (1991), 398.
- 22) 薄木智亮, 堀 雅彦: 材料とプロセス, **8** (1995), 647.
- 23) 橋本 哲, 阿部正樹, 西村俊弥: 材料とプロセス, **7** (1994), 1487.
- 24) 前田千寿子, 妻鹿哲也, 高橋伸治, 下村順一, 黒川重男: 材料とプロセス, **7** (1994), 1490.
- 25) 吉川幸宏, 薄木智亮: 材料とプロセス, **7** (1994), 1482.
- 26) J.F.Kirner, E.J.Karwacki and A.L.Cabrera: Appl.Surf.Sci., **32** (1988), 239.
- 27) P.Marcus and M.E.Bussell: Appl.Surf.Sci., **59** (1992), 7.
- 28) A.S.Lim and A.Atrens: Appl.Phys.A, **53** (1991), 273.
- 29) D.De Filippo, A.Rossi, B.Elsener and V.Virtanen: Surf.Interf. Anal., **15** (1990), 668.
- 30) K.Asami and K.Hashimoto: Langmuir, **3** (1987), 897.
- 31) 浅見勝彦: まてりあ, **35** (1996), 60.
- 32) 薄木智亮, 谷山 明: 材料とプロセス, **6** (1993), 1317.
- 33) 山下孝子, 鈴木敏子, 清水真人: 材料とプロセス, **2** (1989), 1623.
- 34) S.Suzuki and M.Oku: Appl.Surf.Sci., **44** (1990), 151.
- 35) 吉川幸宏: 材料とプロセス, **6** (1993), 356.
- 36) たとえば, H.J.Grabke: Surf.Interface Anal., **14** (1989), 686.
- 37) 北野葉子, 鈴木敏子, 角山浩三: 鉄と鋼, **77** (1991), 1973.
- 38) M.Seo, G.Hultquist, F.Baba and N.Sato: Oxidation Metals, **25** (1986), 163.
- 39) D.F.Mitchell and M.J.Graham: Surf.Interface Anal., **10** (1987), 259.
- 40) 泊里治夫, 佐藤文博: 材料とプロセス, **1** (1988), 632.
- 41) S.C.Tjong and J.B.Malherbe: Appl.Surf.Sci., **44** (1990), 179.
- 42) H.J.Grabke, D.Wiemer and H.Viefhaus: Appl.Surf.Sci., **47** (1991), 243.
- 43) H.J.Schumutzler, H.Viefhaus and H.J.Grabke: Surf.Interface Anal., **18** (1992), 581.
- 44) 藤田大介, 吉原一紘: 鉄と鋼, **79** (1993), 1088.
- 45) 橋本 哲: 鉄と鋼, **77** (1991), 1992.
- 46) P.Lejcek and S.Hofmann: Critical Reviews in Solid State Physics, **20** (1995), 1.
- 47) 鈴木 茂: 固体表面分析II, 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, 講談社サイエンスフィク, (1995), 539.
- 48) 奥 正興, 広川吉之助: 材料とプロセス, **4** (1991), 364.
- 49) 笹川 薫, 山本敦也, 蔭山直義, 角谷安彦, 源内則夫: 材料とプロセス, **7** (1994), 1499.
- 50) 田中彰博, 岩井秀夫, 諸橋智彦, 大橋善治: 材料とプロセス, **5** (1992), 1440.
- 51) R.R.Olson, L.A.LaVanier and D.H.Narum: Appl.Surf., Sci., **70/71** (1993), 266.
- 52) G.Hultquist, M.Seo, Q.Lu, G.K.Chuah and K.L.Tan: Appl.Surf.Sci., **59** (1992), 135.
- 53) 木谷 滋, 林 美男, 小島寿男, 峯浦 潔: 材料とプロセス, **5** (1989), 1588.
- 54) 笹川 薫, 豊田 忠, 中沢純郎, 源内規夫: 材料とプロセス, **4** (1991), 371.
- 55) 豊田 忠, 笹川 薫, 源内規夫: 材料とプロセス, **5** (1992), 448.
- 56) 富安文武乃進, 稲見晃宏, 阿部雅一, 二瓶好正: 鉄と鋼, **81** (1995), 35.
- 57) 笹川 薫, 源内規夫: 材料とプロセス, **2** (1989), 566.
- 58) 林 俊一, 橋口栄弘, B.J.McIntosh, 大坪孝至: 鉄と鋼, **77** (1991), 1980.
- 59) W.J.Quadackers, A.Elschner, W.Speier and H.Nickel: Appl.Surf.Sci., **52** (1991), 271.
- 60) W.J.Quadackers, A.Elschner, H.Holzbrecher, K.Schmidt, W.Speier and H.Nickel: Mikrochim.Acta, **107** (1992), 197.
- 61) 鈴木堅市, 山崎修一, 森 隆, 大坪孝至: 鉄と鋼, **73** (1987), 565.
- 62) 佐藤重臣, 吉岡 豊, 石橋耀一: 材料とプロセス, **1** (1988), 647.
- 63) 荒木 茂, 佐藤重臣, 岡野三治, 小倉正之: 材料とプロセス, **2** (1989), 1621.
- 64) 鈴木堅市, 橋口栄弘, 大坪孝至, 杉山賢司: 材料とプロセス, **2** (1989), 1622.
- 65) 古主泰子, 山本 公: 材料とプロセス, **5** (1992), 447.
- 66) S.Suzuki and K.Suzuki: Surf.Sci.Interface, **17** (1991), 551.
- 67) 長瀬孫則, 藤井史朗, 平 武敏: 材料とプロセス, **7** (1994), 1510.
- 68) 磯部 誠, 京野一章, 戸塚信夫: 材料とプロセス, **8** (1995), 649.
- 69) 海野 茂, 飛山洋一, 加藤千昭, 関根輝幸, 望月一雄: 材料とプロセス, **7** (1994), 1512.
- 70) 谷川正樹, 浦井正章: 材料とプロセス, **7** (1994), 1515.
- 71) 満尾良弘, 鈴木堅市, 大坪孝至: 材料とプロセス, **1** (1988), 648.
- 72) 鈴木堅市, 大坪孝至, 満尾良弘: 材料とプロセス, **1** (1988), 1619.
- 73) 山崎修一, 鈴木堅市, 大坪孝至: 日本金属学会誌, **59** (1995), 1266.
- 74) 広川吉之助, 我妻和明: 鉄と鋼, **77** (1991), 1823.
- 75) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: Surf.Interface Anal., **21** (1994), 631.
- 76) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: Spectrochimica Acta, **50B** (1995), 109.
- 77) A.Bengtson, A.Eklund, M.Lundholm and A.Saric: J.Anal.At. Spect., **5** (1990), 563.
- 78) J.Weiss and Z.Weiss: Mikrochim.Acta, **107** (1992), 81.
- 79) H.Nickel, W.Fischer, D.Guntur and A.Naomidis: J.Anal.At. Spect., **7** (1992), 239.
- 80) R.Payling, D.G.Jones and A.Gower: Surf.Interface Anal., **23** (1995), 1, 12.
- 81) 三宅征二郎, 松尾正一, 和泉圭二, 斎藤 実: 材料とプロセス, **7** (1994), 1494.
- 82) 妻鹿哲也, 片山道雄: 材料とプロセス, **6** (1993), 349.
- 83) 井上尚三, 内田 仁, 森井美佳, 小寺澤啓司: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1361.
- 84) 松田恭司, 日野谷重春, 山中和夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 48.
- 85) D.J.Gardiner, C.J.Littleton and M.Bowden: Appl.Spectro., **42** (1988), 15.
- 86) R.Guillamet, M.Lenglet, L.Gazin, B.Hannoyer and J.Lopitiaux: Surf. Interface Anal., **20** (1993), 15.
- 87) 山下孝子, 山本 公, 角山浩三: 鉄と鋼, **77** (1991), 2000.
- 88) 濱田 健, 小池俊一, 金井 洋, 布田雅弘: 材料とプロセス, **8** (1994), 1408.
- 89) 谷本 亘, 山本 公, 松村泰治: 材料とプロセス, **2** (1989), 1625.
- 90) 山本 公, 谷本 亘, 横石規子, 松村泰治: 材料とプロセス, **1** (1988), 1618.
- 91) 山田正人, 増子垂樹, 林 寿雄, 松浦直樹: 材料とプロセス, **3** (1990), 591.
- 92) 香月 太, 深川智機, 富田俊郎, 前原泰紘: 材料とプロセス, **7** (1994), 1470.
- 93) 高橋 彰, 松村賢一郎, 川崎宏一, Ch.Allely: 材料とプロセス, **7** (1994), 1474.
- 94) 谷口一雄, 二宮利男: 鉄と鋼, **76** (1990), 1228.
- 95) M.Saito, T.Kosaka, E.Matsubara and Y.Waseda: Mater. Trans. JIM, **36** (1995), 1.
- 96) N.Hara and K.Sugimoto: J.Electrochem. Soc., **138** (1991), 1549.
- 97) 水流徹: まてりあ, **34** (1995), 1047.
- 98) 吉原一紘: J.Surf.Anal., **1** (1995), 5.
- 99) 志水隆一: マイクロビームアナリシス第141委員会第83回研究会資料(日本学術振興会), (1995), 27.