



入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために—3

電子プローブマイクロアナリシスの活用事例

Application of Electron Probe Micro Analysis in Steel Industry

田中幸基

Koki Tanaka

新日鐵住金(株) 技術開発本部
先端技術研究所 解析科学研究部
上席主幹研究員

1 はじめに

電子プローブマイクロアナリシス (Electron Probe Micro Analysis ; EPMA) を使いこなすには、基本原理を理解し装置の操作方法を習得することに加えて、多くの事例に触れることが重要である。実務経験を積むには長い時間を必要とするが、実際の分析事例について学ぶことは、その一助となる。本稿では前回のEPMAの基本原理に続いて活用事例を紹介する。

2 EPMAの分析対象

SEMおよびEPMAは、物理分析法の中でも汎用性が高く応用範囲が広い分析技術である。その主な使用目的は研究開発のほか工程管理、トラブルシューティング、工程改善、クレーム対応で、製品の異物や不良箇所の分析、材料の劣化原因調査など多岐にわたっている¹⁾。EPMAは形態や組織の観察と元素分析が同時に行え、分析領域は数 μm から数cmまで幅広く対応できるので、試料の全体像を把握しつつ微小部に絞り込んで分析ができる。また、超高真空を必要としないので、水分を多く含むものやガス放出の多いもの、電子照射によるダメージが大きいものでなければ分析が可能である。

そのため、分析対象は、植物²⁾、動物³⁾などの生物試料から、材料では、金属に限らず、ガラス⁴⁾、ゴム、プラスチックなどの高分子材料^{5,6)}、半導体材料など応用範囲が広い。多孔質物質や非導電性物質でも高精度の分析が可能である。例えば、山田らは、塩水に浸漬したコンクリート中の塩素の浸透状況をEPMAで定量的に調べており⁷⁾、EPMAはコンクリートの耐久性を検討する上で重要な知見をもたらす方法として期待されている。

EPMAは、上述したように、微小領域の分析法でありながら観察視野が数cm程度の比較的大きな領域を分析でき代表性

の良いデータが得られる。それを可能にしたのは、田口らによるEPMAに画像解析を取り入れた技術の開発であった⁸⁾。その開発初期に行われたのが連続鋳造における鋼中添加元素の偏析制御への応用である。それ以前のEPMAは、分析できる視野が0.25mm程度の微小域に限られており、例えば鋳片中心偏析とその周辺のスポット状偏析やV偏析線まで含めた広領域の分析など、高空間分解能で全体像を把握しなければならない分析は困難であった。開発された装置は、最大80mm×80mm程度の比較的大きなサイズの試料の分析が可能で、連続鋳造スラブの中心部に濃化したC、P、S、Mnの分布が観察された⁹⁾。また、鋳片中心部のMnの濃化状態やMnSやCa化合物の析出状態と連続鋳造条件の関係が詳細に調べられている¹⁰⁾。

鉄鋼分野でのEPMAの活用は、研究開発、原料、製造技術、中間製品、最終製品、腐食現象まで多岐にわたっており、以下に事例を紹介する。

3 鉄鋼分野における活用事例

3.1 原料の分析

3.1.1 石炭、鉄鉱石

新興国の鉄鋼生産の急増で高品位の原料の枯渇が懸念されており、低品位原料を有効に使う技術の開発が急務となっている。そのため原料の組織や組成の分析が重要となってきた。石炭中の鉱物と硫黄の含有量がEPMAで定量され、石炭の標準分析法であるISO法およびASTM法と良く一致する結果が得られることが確認されている¹¹⁾。また、藤野らは、EPMAによって石炭のミクロ組織を観察し、組織によるS含有量の違いを明らかにしている。微粘結炭にピッチを添加し乾留後の硫黄の分布を調べ、相溶性がある場合に石炭とピッチ界面で硫黄の濃度勾配が発生すること、また、コークス化反応に伴って硫黄が特定組織に濃化することが確認されている¹²⁾。

図1は鉄鉱石中の元素分布を測定した例である。5mm程度の粒径に破碎した鉄鉱石を並べて樹脂に埋め込み、研磨して分析に供した。脈石成分であるSi、AlやFeの存在状態ごとの分布が明確に分かり、鉄鉱石の銘柄による差異を比較することが可能である。

木村らは、鉄鉱石中に50ppmm程度含まれた微量GaのEPMA分析を行っている。測定データにバックグラウンドレベル補正と平滑化処理を施し、微少の濃度変動を強調して観察する技術を確立している。図2は鉄鉱石の電子顕微鏡像とGaが100ppm以上の濃度でマグネタイト中に分布している様子を示している¹³⁾。この例のように、鉱石中の鉱物組織と微量元素の分布の対応が確認できる。

3.1.2 焼結鉱

汪らはアルミナを含有する鉄鉱石を原料とした焼結鉱の組成をEPMAで定量している¹⁴⁾。アルミナ含有鉱石を使って試験鍋で焼成した焼結鉱がEPMAで分析された。大きさ10～20mmの鉱石を試料として、エポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙で研磨した後、1 μ mのダイヤモンドペーストで研磨し、チャージアップ防止のために金蒸着を施して分析に供している。測定条件は加速電圧15kV、プローブ径1 μ mである。Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、CaWO₄、MgOの多結晶体を標準試料として用い、焼結鉱中の典型的鉱物相に対する点分析、面分析による組成分布を行い、ZAF法により定量化をおこなっている。空隙、気孔の部分を除外して焼結鉱試料の平均組成が求められた。焼結鉱の平均組成のEPMAによる定量値と化学分

析値を比較し、両者はよく一致することが確認された。

また、細谷らは、高Al₂O₃含有鉄鉱石を原料として焼結鉱を製造した場合の融液生成に及ぼすアルミナ成分の影響を光学顕微鏡とEPMAを用いて調べ、図3に示す結果を得ている¹⁵⁾。「マグネタイト+微細カルシウムフェライト+スラグ」組織が観察され、EPMAによる定量結果から、この組織には焼結鉱全体の平均の2倍以上のAl₂O₃が封じ込まれており、Al₂O₃による成品歩留まりと焼結鉱品質への悪影響が抑制できるとしている。

3.2 溶鋼中の介在物

和光らは溶鋼中の非金属介在物の除去やサイズの微小化のための製鋼法を確立する目的で、脱酸直後の鋼中に存在するアルミナ介在物の初期サイズ分布をEPMAで調べている¹⁶⁾。タンマン炉でAr雰囲気のもとマグネシア坩堝に電解鉄を溶

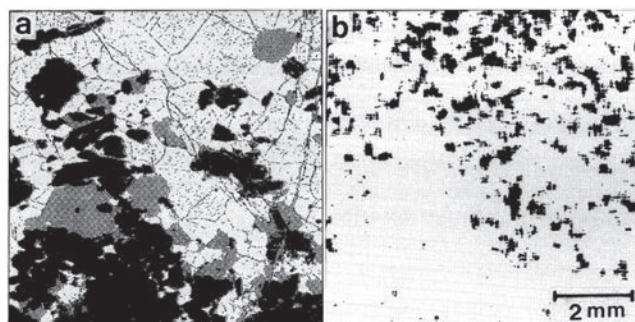


図2 EPMAによる鉄鉱石の電子顕微鏡像 (a) とGaのX線像 (b)¹³⁾

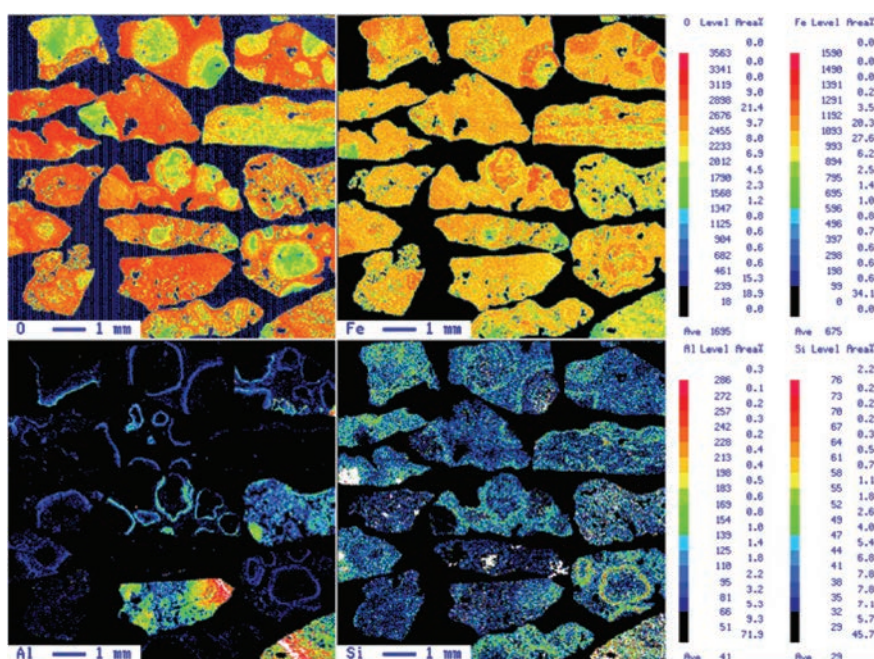
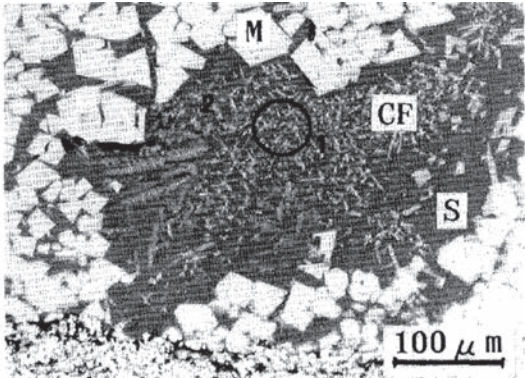


図1 EPMAによる鉄鉱石中のO、Al、Si、Feの分布

解し、炭素濃度と酸素濃度を調整後、溶鋼中にアルミニウム棒をいれ、約1秒後に石英管に溶鋼を真空吸引して試料としている。試料中のAlは100～600ppm、酸素は30～400ppmと定量された。LaB6電子銃を搭載したEPMAによって微細介在物が分析された。反射電子像を20μm×20μmの視野サイズで25視野撮影することで、100μm×100μmの範囲の反射電子像を高分解能で得ている。観察例を図4に示す。アルミ脱酸1秒後の介在物粒子の分布が捕らえられている。黒い点が介在物で、反射電子像の輝度をCu（原子番号29）とMgO（平均原子番号10.39）で較正し、介在物の平均原子番号を推定している。また、粒子からの特性X線を測定し、組成、化学種、円相当径などが求められた。検出された最小の介在物は直径23nmであった。ただし、加速電圧10kVでプローブ電流が10nAという測定条件では、信頼できる値は100nm以上であるとしている。



Composition calculated based on EPMA result (mass%)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Iron oxide	
1*	30.6	32.8	5.63	0.22	29.5	M : Magnetite CF : Calcium ferrite S : Silicate slag
2**	14.3	17.4	6.19	0.37	60.8	

* : Analysis of area 1 (Calcium ferrite and slag)
** : Analysis of region 2 (Calcium ferrite)

図3 焼結鉄の共晶組織と組成¹⁵⁾

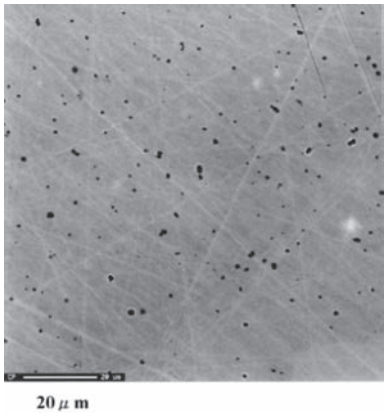


図4 アルミニウム脱酸1秒後に採取した鋼中の介在物の反射電子像¹⁶⁾

3.3 連続鋳造鋼片中の合金元素

連続鋳造法によって製造された鋼片は、中心部にC、Mn、P、S等の合金元素が濃化し、製品の機械的性質に影響を与える。連続鋳造材の中心偏析挙動やその制御方法に関する研究開発にEPMAが多く活用されている。例えば、白岩らは、高張力鋼や、9%Ni鋼、耐候性鋼連続鋳造材の中心偏析部をEPMAで線分析を行って、鋼片中心部に見られる異常組織はMn、Pの局所的な濃化によって焼き入れ性が高まった結果であることを示している¹⁷⁾。

また、村山らは連続鋳造した鋼片の中心偏析におよぼす合金元素の影響をEPMAでしらべ、P、Ni、Cr、Moなどの元素の偏析率は溶質の固液分配と固相内拡散に依存し、特にPは他の元素と比較して高い偏析率を示すことを確認している¹⁸⁾。

浜田は、連続鋳造した鋼片（C：0.08%、Si：0.32%、Mn：1.04%、P：0.005%、S：0.001%）の板厚方向の中心部から試料を採取し、10mm×20mmの範囲についてMnの分布をEPMAで分析し、鋳造条件とMnの濃化状態との関係調べている⁹⁾。分析結果の一例を図5に示す。鋳造条件によって、鋼片の中心部におけるMnの濃化の程度が異なることが示されている。白色部分はMn含有量が鋼片全体の平均含有量に対して1.3倍以上ある部分を示しており、その面積率は、濃化の程度が小さい試料（a）は0.7%、濃化の程度が大きい試料（b）で2.76%と、鋼片中心部のMn濃化の程度が定量的に示

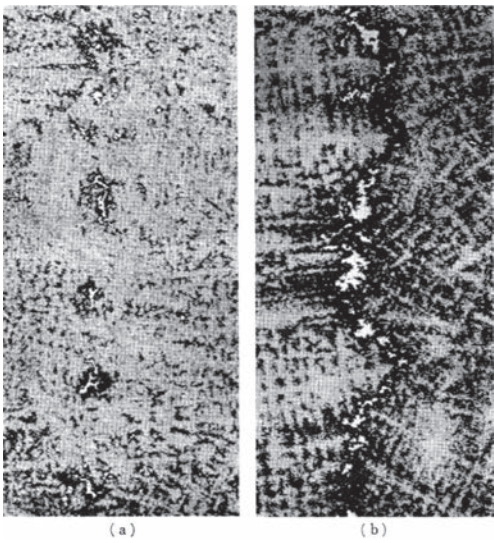


図5 連続鋳造された鋼片中心部におけるMn濃化状態のEPMAによる分析⁹⁾ 視野サイズ：10mm×20mm
白色部は、Mn濃度が鋼片全体の平均Mn濃度の1.3倍以上である箇所を示しており、観察視野内におけるその面積率は（a）0.7%、（b）2.76%

された。このような分析情報は、製造法の確立と工程管理に有効活用されている。

また、図6は炭素鋼 (C : 0.13%, Si : 0.32%, Mn : 1.52%, P : 0.016%) を一方向に凝固させ、MnとPの挙動をEPMAで調べた結果である^{19,20)}。

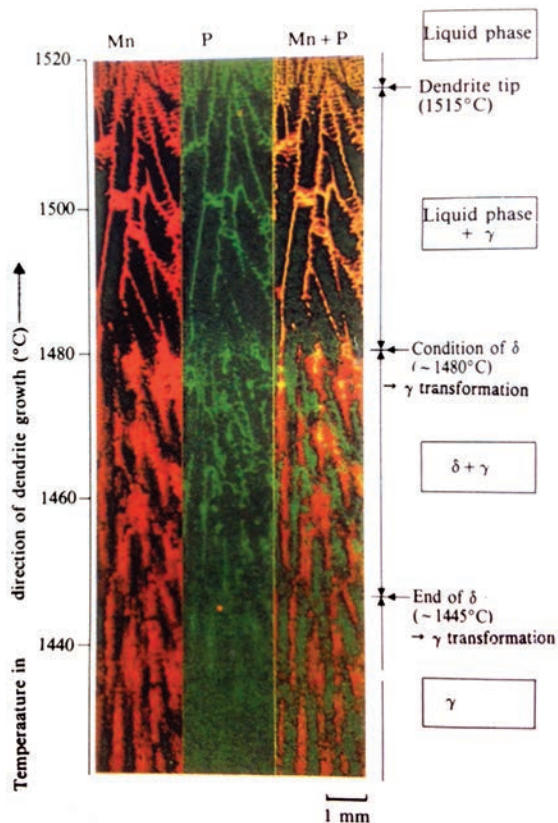


図6 一方向凝固させた鋼中のP、Mnの分布⁹⁾

表示されている画像の輝度は元素濃度に対応しており、濃度が高いほど輝度が高くなるように表示されている。また、Mnは赤、Pは緑で、MnとPが共存する部分は黄色の表示となっている。鋼片の凝固過程でMnとPなどの溶質元素は全てデンドライト樹間に濃縮すると考えられていたが、この分析結果から、冷却速度を十分下げで固相内の拡散を促進させるとPは樹間から樹芯へ、一方、Mnは樹芯から樹間へ再分配することが示された。 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態開始温度から δ 、 γ 2相領域ではMnとPの共存領域(黄色で表示されている部分)が減少し、温度の低下とともに両元素は δ 相と γ 相のそれぞれの溶解度に応じて再分配することが確認された。

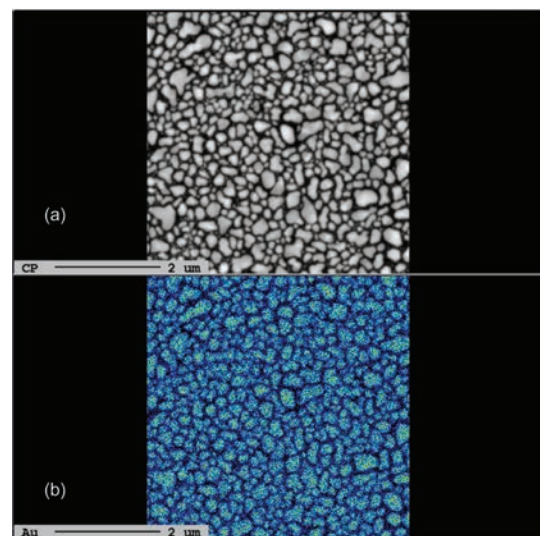


図7 グラファイト上に蒸着した金粒子のFE-EPMAによる反射電子像(a)とAuのX線像(b)

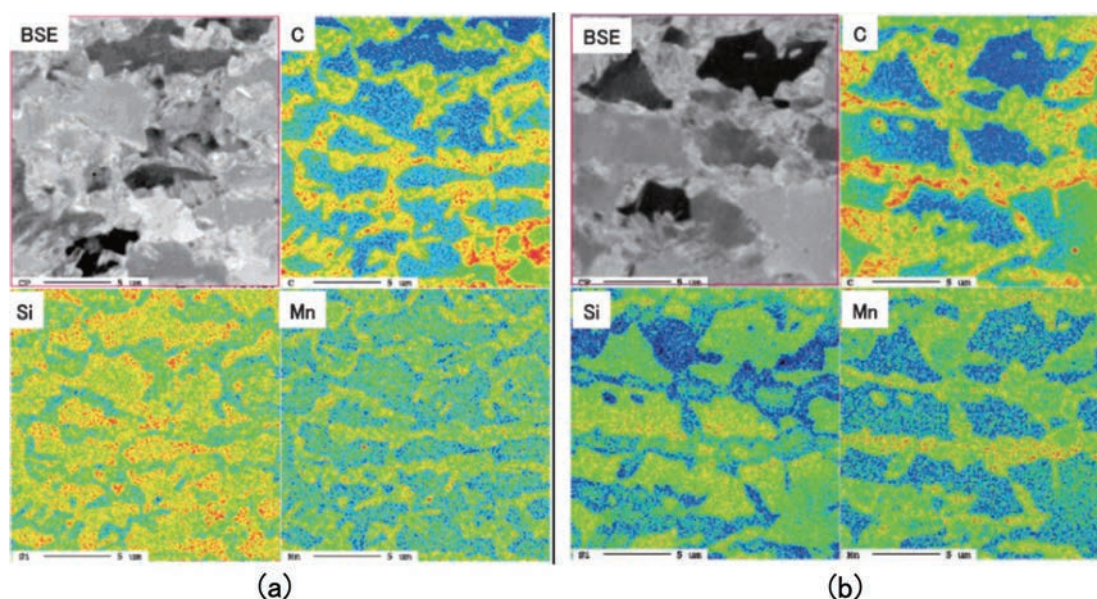


図8 焼鈍したDP鋼板のFE-EPMAによる反射電子像(BSE)とC、Si、Mnの分布²²⁾
焼鈍温度：800℃、焼鈍時間：(a) 100秒 (b) 1000秒

3.4 鋼板への応用

鋼板の強度、伸び等の機械特性やめっき鋼板の加工性はその組織に影響される場合が多く、鋼板の組織と成分の関係を調べることは、材質制御の指針を得るために重要な分析項目である。EPMAはその目的に有効な手段であるが、タングステンフィラメント電子銃を搭載したEPMAでは、電子の加速電圧と電流を元素分析用の条件、例えば10kV、50nAに設定すると、プローブ径が400nm程度になるため、冷延鋼板やめっき層内の微細組織に対応した元素分布を測定することは困難な場合があった。電界放出型の電子銃を搭載したEPMA（以下、FE-EPMAと表記する）が木村らによって開発され²¹⁾、上記条件でプローブ径は数十nm程度に絞れるため、微細組織の観察と分析が可能になった。

図7は、グライファイト上に蒸着した金粒子の分布をFE-EPMAで測定した例である。加速電圧20kV、電流10nAで、Au-L線によって、Auの分布を測定した。粒径1 μ m以下のAu粒子の分布が測定できた。これにより鋼板やめっき層の微細組織も比較的容易に観察できるようになった。

3.4.1 冷延鋼板

自動車車体などに用いられる鋼材は、強度と加工性を兼ね備えた特性が要求される場合がある。それに答える鋼材の一つが、複合組織鋼（Dual Phase Steel、DP鋼）で、鋼中にC、Si、Mnを添加し、冷延後に焼鈍処理を施してフェライト相とマルテンサイト相の2相組織にすることで、優れた機械特性を発現している。このDP鋼の製造過程で、合金元素がどのように挙動するかを把握することは、組織形成機構を明らかにし、安定な製造法を確立する上で大変重要である。DP鋼の冷延後の焼鈍過程におけるC、Si、Mnの分配挙動が山下らによって調べられた²²⁾。0.125%のC、1.4%のSi、1.98%のMnを添加した鋼試料を800℃で焼鈍した場合に、焼鈍時間の経過にともなって、フェライト相とオーステナイト相にそれぞれ含まれるC、Si、Mnがどのように変化するかをFE-EPMAによって調べ、観察倍率8000倍で測定を行っている。図8は測定結果の一例である。結晶粒径が数 μ m程度のフェライト相とマルテンサイト相に含まれるC、Si、Mnの濃度の差異が明確にわかる。Cが濃化している領域がマルテンサイト相に相当する。さらに焼鈍時間を100秒から1000秒に延長するとSi、Mnについては分配が進行している様子もはっきりとえられている。空間分解能にすぐれたFE-EPMAが、金属組織評価に大変有効であることを示す例である。

3.4.2 めっき鋼板

溶融亜鉛めっきは耐食性に優れているため建材や家電で多く使われている。特に建材など腐食環境が厳しい屋外で使用

される材料では、Mgを添加して耐食性を高めたZn-Al-Mg系の溶融めっき鋼板が使用されるようになった。Al添加量を増やすと、めっき／鋼板界面にAl-Fe系金属間化合物が厚く成長してめっき鋼板の加工性を損なうことがあるので、Al-Fe系金属間化合物の生成と成長を制御する必要がある。本田らは、Al-Fe系金属間化合物の成長機構を考察するため、EPMAやSEM、TEMを用いてめっき層を分析している²³⁾。

Zn、10mass%Al、3mass%Mgまたは、Zn、10%Al、3.5%Mg、0.2%Siの組成に成分を調整しためっき浴に鋼板を浸漬してめっきを施し、めっき層と鋼板の界面を含む断面を鏡面研磨して、SEMおよびEPMAで観察と分析を行った。図9と図10にEPMAによる反射電子像とZn、Fe、Al、MgおよびSiのX線像を示す。厚さ20～40 μ m程度のめっき相内の組織に対応した成分元素の分布が観察された。合金相の組成を定量し、めっき層と鋼板の界面にFe₂Al₅相が形成され、めっき層にはZn-Al-MgZn₂三元共晶、Al相、MgZn₂相の形成が確認された。さらに、Siを添加しためっき層には、Mg₂Si相が形成され、Fe₂Al₅相の急激な成長が抑制されていることが確認された（図9）。

また、山田らは上記めっきの凝固過程を理解するために、めっき組織の観察・分析と計算状態図手法を用いて凝固機構

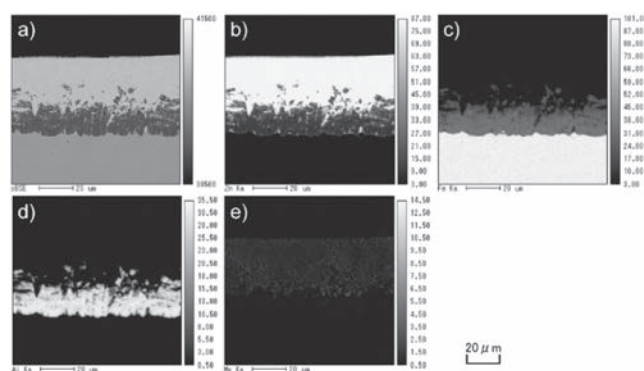


図9 Zn-10%Al-3%Mgめっき層の反射電子像a)とZn b)、Fe c)、Al d)、Mg e)のX線像²³⁾

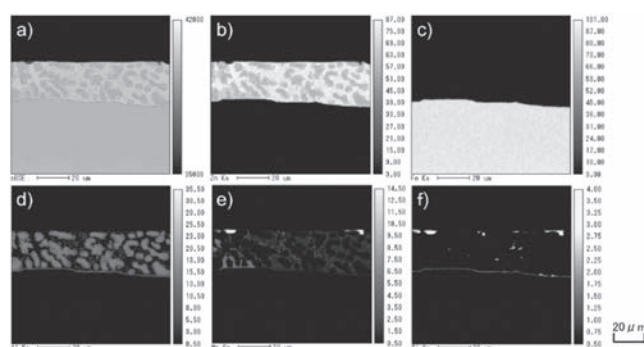


図10 Zn-10%Al-3.5%Mg-0.2%Siめっき層の反射電子像a)とZn b)、Fe c)、Al d)、Mg e)、Si f)のX線像²³⁾

を検討した^{24,25)}。

Tiを添加した場合のめっき層の断面をEPMAで分析すると図11のような結果が得られ、Al相のデンドライトの中心に TiAl_3 金属間化合物が析出し、これが接種核となって初晶Al相が微細化していることが確認された。

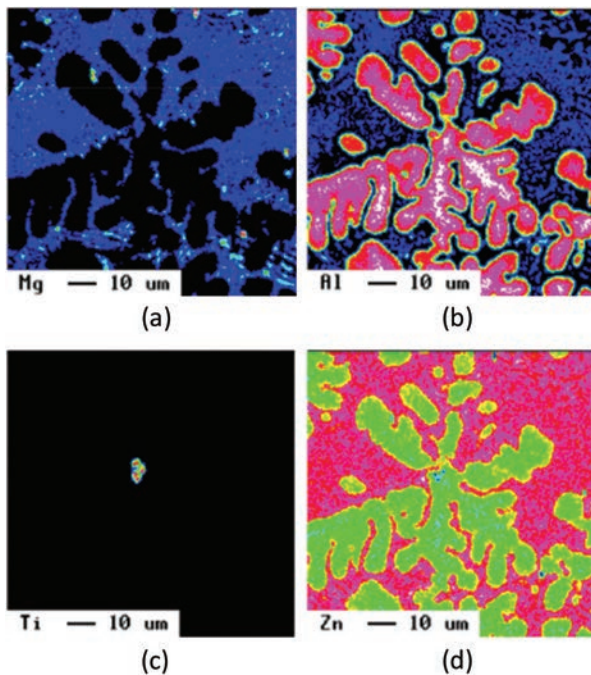


図11 Tiを添加したZn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層の断面の凝固組織のEPMAによる観察結果²⁴⁾
(a) Mg、(b) Al、(c) Ti、(d) Zn

3.5 耐候性鋼

耐候性鋼は、鋼中にCu、Pを添加することで、無塗装で使っても保護性のさびが形成されて腐食速度が低下するという特徴がある。耐候性鋼の表面に形成される保護性さびの構造を調べて防食作用の機構を明らかにする試みが行われている。木村らは、数週間から35年間の腐食試験で耐候性鋼の表面に形成したさび層をEPMA、TEM、XAFSによって調べた²⁶⁾。

腐食試験は、試料を田園地域の屋外で暴露して行い、回収した試料を樹脂に埋め込んでさび層の断面を鏡面研磨して分析に供された。EPMA分析は、電子の加速電圧15kV、電流0.25μAで組成分析と元素マッピングが行われた。図12は暴露期間が半年間と5年間の試料のEPMA分析結果である。暴露期間が半年間の試料では、Crが母材の数倍程度濃化したくぼみが地鉄に観察され、腐食に伴うアノード浸食部に相当すると考えられる。暴露期間が5年間の試料では、アノード浸食部は広がって、Crは層状に濃化し、さび層は厚くなっていることが確認された。このEPMAによる観察結果と、TEMおよびXAFSによる分析から、暴露時間経過とともにCrがさび層に濃化し、 $\text{Cr}(\text{O},\text{OH})_6$ ユニット構造が形成され、 $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ ネットワーク構造の不均一性として作用し、腐食反応の起点となってネットワーク構造を緻密化させているという機構が提案された。

3.6 状態分析

波長分散型X線検出器を使って特性X線スペクトルを比較

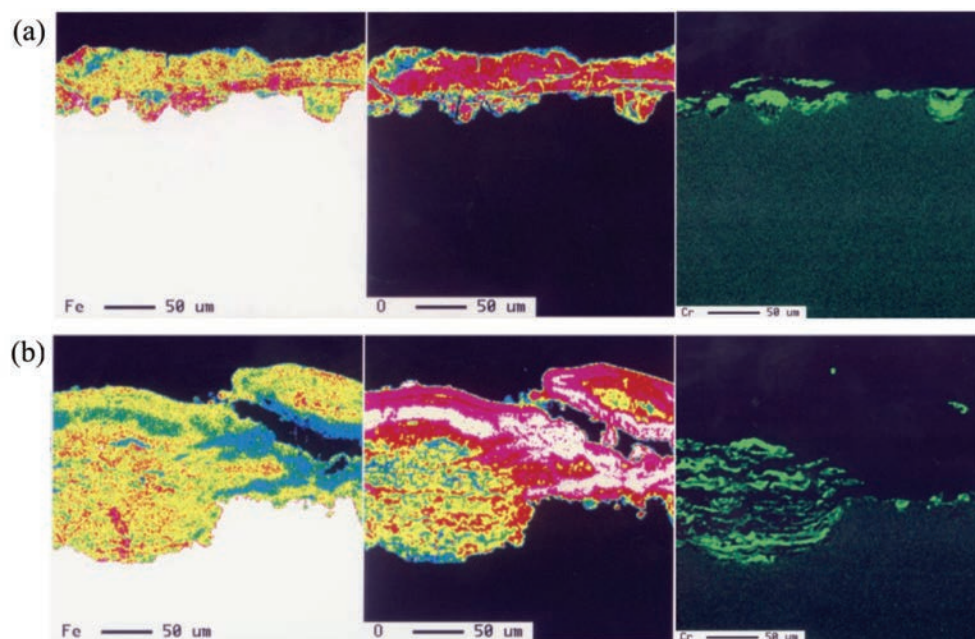


図12 耐候性鋼の大気暴露試験で形成されたさび層中のEPMAによる合金元素の分布²⁶⁾
暴露時間：(a) 半年間、(b) 5年間

の高いエネルギー分解能で測定すると、物質中の元素の原子価や配位数など化学結合状態を反映したピーク形状になる場合がある。特に外殻電子が関与するような波長が長い特性X線で化学状態を反映したX線スペクトルが観察される。

元山らは窒化ホウ素からのB-K線を測定し、そのピーク位置と形状が窒化ホウ素の結晶構造によって変化することを確認している²⁷⁾。測定された窒化ホウ素は、立方晶 (cBN)、ウルツ鉱型 (wBN)、六方晶 (hBN)、菱面体晶 (rBN)、非晶質 (aBN) のもので、比較のため金属ホウ素も測定された。B-K線は、鉛ステアレート分光結晶として用い、加速電圧15kV、電流0.07～0.15μAで測定された。

図13は測定結果の一例で、金属ホウ素、立方晶BN、六方晶BNからのB-K線スペクトルである。表1に各種BNからのB-K線の主ピークの位置、半値幅、非対象性指標、およびサテライトピークの位置、相対強度が示されている。結晶構造の違いがスペクトルの位置や形状に反映されている。

EPMAによる状態分析は、X線光電子分光法では困難な数μm程度の微小領域の化学状態分析が可能で、また化学状態

のマッピングも可能になるものと期待される。

3.7 EPMA 分析法の規格

国内外で流通している工業製品の評価は、マクロな情報だけでなくマイクロ領域の分析情報が必要とされるケースが多く、国内外で物理分析法の統一規格に対する必要性が高まっている。EPMAについても、国際規格 (ISO) や日本工業規格 (JIS) が制定されており、標準規格に沿った分析が要求される場合もあるので、それらの内容を把握しておくことは重要である。

EPMA分析については、国際標準化委員会ISO/TC202によって、国際標準規格が策定され、以下のような国際規格が制定されている^{28,29)}。

・ISO14594-2003

波長分散分光法によって特性X線分光分析を行う場合の実験パラメータを決定する指針を示している。ビーム電流、特性X線検出の不感時間、波長分解能、バックグラウンド、分析面積、分析深さおよび分析体積の決定手順が規定されている。

・ISO14595-2003

EPMAで用いる認証標準物質に関する規格であり、認証標準物質として必要な特性と標準物質を正しく使用するための方法が示されている。不均一性評価について、試料の前処理方法、EPMAの分析条件および試験手順、データの統計処理法が記載されている。また、標準物質の電子照射に対する安定性評価法、化学組成決定法、標準物質の取り扱い方法が記載されている。

・ISO17470-2004

EPMAで定性分析を行うための指針で、照射電子の加速電圧、電流、X線分光器の分光結晶と走査速度、高次回折線を分離するための波高分析器の条件設定について記載されている。また、測定されたX線スペクトルから特性X線のピークを認識する方法、検出下限について記載されている。この国際規格を翻訳した、JIS K 0190：2010が制定されている。

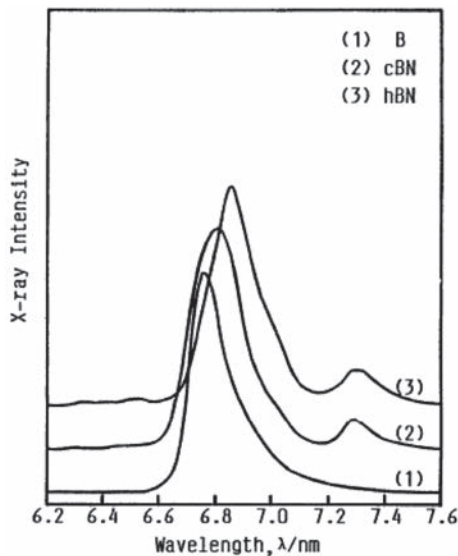


図13 金属ホウ素と窒化ホウ素からのB-K線スペクトルの比較²⁷⁾
(1) 金属ホウ素、(2) 立方晶BN、(3) 六方晶BN

表1 BおよびBNからのB-K線の比較²⁵⁾

Samples	Main peak			Satellite peak					
	Position (nm)	FWHM (nm)	Asymmetric index	Position (nm)			Relative intensity (%)		
B	6.76	0.16	1.82	—	—	—	—	—	—
cBN	6.81	0.21	0.95	6.34	6.51	7.29	0.6	1.4	14.4
wBN	6.80	0.22	1.35	6.32	6.47	7.29	0.8	5.2	15.8
hBN	6.86	0.20	1.12	6.34	6.52	7.31	1.6	2.9	16.6
rBN	6.86	0.21	0.85	6.34	6.53	7.31	0.6	4.8	17.0
aBN	6.86	0.21	1.20	6.34	6.53	7.30	1.0	7.3	11.9

・ISO22489-2006

EPMAで定量分析を正しく行うための規格で、EPMAで定量分析が可能な元素と濃度範囲、試料に対する必要条件が記載されている。正しい試料の前処理方法や装置が正常に動作しているか確認するための事項、適切な分析条件の決定方法、標準試料の選択の基準、定量分析の基本手順と注意事項が示されている。

・ISO16592-2012

EPMAで検量線によって低合金鋼中の1%未満の炭素含有量を求める方法を示している。試料の炭素汚染を低減するための試料調整法やX線検出法、炭素からの特性X線を高感度で検出するための電子加速電圧、電流および分光結晶について述べられている。測定したX線スペクトルについて、バックグラウンドを除去する方法が述べられている。さらに標準物質を用いた検量線の作成方法が述べられている。

4 まとめ

本稿では鉄鋼分野でのEPMAの活用事例を述べたが、EPMAの応用範囲は大変広く、鉄鋼分野以外の文献でも多くの活用事例を見ることができる。それらの知識を整理するには、たとえば文献30) には、実務の基礎事項がまとめられ、具体例が多く示された実用書で参考になる。しかし、試料の作成、測定条件の決定、データ処理・解析の方法の組み合わせは無限にあると言って良く³¹⁾、EPMAを有効に活用するには、過去の事例を参考にしつつ、経験を積むことが重要である。

参考文献

- 橋本哲, 永富隆清, 木村隆 : J.Surf.Anal., 12 (2005) , 405.
- たとえば 吉川年彦, 日下昭二, 直原毅, 吉田徹志 : 日本土壤学会誌, 48 (1977) , 523.
- たとえば B.M.Jessop, J.-C.Shiao, Y.Iizuka and W.-N.Tzeng : Mar.Ecol.Prog., 233 (2002) , 217.
- 酒井恒蔵, 黒田隆之介, 梶島修治, 川上幹通, 前原輝敬 : Res.Reports Asashi Glass Co.,LTD, 59 (2009) , 45.
- 仲山和海, 大武義人 : プラスチックス, 62 (2011) , 80.
- 濱田忠平, 宮原利浩, 川崎秀一 : 紙パ技協誌, 50 (1996) , 76.
- 山田一夫, 森大介 : セメント・コンクリート, 726 (2007) , 61.
- 伊藤一夫, 田口勇, 濱田広樹, 平田衡, 田形昭次郎 : 機械振興, 18 (1985) , 51.
- 浜田広樹 : 表面科学, 9 (1988) , 38.
- 田口勇 : 鉱物学雑誌, 17 (1986) , 265.
- Ahmad R Shirazi,L.Eklund and O.Lindqvist : Fuel, 73 (1994) , 193.
- 藤野允克, 猪熊康夫, 加藤幹郎 : 鉄と鋼, 64 (1978) , S508.
- 木村隆, 深町正利, 大場章 : 日本金属学会誌, 56 (1992) , 1179.
- 汪志全, 石井邦宜, 佐々木康, 堤武司, 樋口謙一, 細谷陽三 : 鉄と鋼, 84 (1998) , 1.
- 細谷陽三, 今野及光, 加太茂久, 北村光章, 阿部哲也 : 鉄と鋼, 83 (1997) , 347.
- Masamitsu Wako and Nobuo Sano : ISIJ Int., 47 (2007) , 627.
- 白岩俊男, 藤野允克, 杉谷泰夫, 石村進, 山中和夫, 原田武男 : 鉄と鋼, 64 (1978) , 47.
- 村山順一郎, 市橋弘行, 大橋泰夫, 大森靖也 : 鉄と鋼, 72 (1986) , 94.
- 上島良之, 溝口庄三, 船岡博幸, 松宮徹 : 鉄と鋼, 71 (1985) , S201.
- 上島良之, 溝口庄三, 船岡博幸, 松宮徹 : 鉄と鋼, 71 (1985) , S202.
- 木村隆, 深町政利, 西田憲二, 田沼繁夫, 本田敏和 : 日本金属学会講演概要, 130 (2002) , 371.
- 山下孝子, 田路勇樹, 野呂寿人 : 日本金属学会誌, 75 (2011) , 398.
- 本田和彦, 潮田浩作, 山田亘 : 鉄と鋼, 97 (2011) , 19.
- 山田亘, 本田和彦, 田中幸基, 畑中英利, 潮田浩作 : 新日鉄技報, 392 (2012) , 38.
- 本田和彦, 潮田浩作, 山田亘, 田中幸基, 畑中英利 : 日本金属学会誌, 72 (2008) , 43.
- 木村正雄, 鈴木環輝, 重里元一, 斉藤正敏, 鈴木茂, 紀平寛, 田辺康児, 早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌, 66 (2002) , 166.
- 上月秀徳, 元山宗之 : 日本金属学会誌, 56 (1992) , 565.
- 小林尚, 村山順一郎, 斉藤昌樹, 奥村豊彦, 丹羽直昌, 大堀謙一, 梅原博行, 田中幸基, 源内規夫, 日野谷重晴 : J.Vac.Soc.Jpn., 48 (2005) , 274.
- 村山順一郎 : J.Sur.Anal., 12 (2005) , 369.
- 日本表面科学会編, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善株式会社, (1998)
- 副島啓義 : 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社, (1987)

(2013年2月27日受付)