
イオンマイクロプローブマスアナライザーによる鉄鋼材料の分析

Application of Ion Microprobe Mass Analyzer to Analysis of Iron and Steel

角山 浩三(Kozo Tsunoyama) 大橋 善治(Yoshiharu Ohashi) 鈴木 敏子(Toshiko Suzuki)

要旨：

イオンマイクロプローブマスアナライザーにより鉄鋼材料の分析をおこなった。深さ方向の分析をおこなう手法および試料研磨法を検討した。これらの手法により合金元素の表面濃化などを測定することができた。また軽元素の2次元分布、合金元素の粒界偏析などを観察した。合金元素の定量分析は検量線法と局所熱平衡プラズマモデルにもとづく定量分析法(CARISMA)によっておこなった。低合金鋼の場合には検量線法で精度のよい分析をおこなえることが判明した。

Synopsis：

Application of secondary ion analysis to iron and steel was studied by using the ion microprobe mass analyzer. The technique for in-depth analysis and the method of sample preparation were established, and they were successfully applied to analysis of surface segregation of alloy elements in steels. The instrument was sensitive to analysis of light elements and measurement of grain boundary segregation. Quantitative analysis of alloy elements in steels was conducted by means of calibration curves and the theoretical correction method called CARISMA. In low alloy steels, it was possible to perform quantitative analysis with good accuracy by means of calibration curves.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

イオンマイクロプローブマスアナライザー による鉄鋼材料の分析

Application of Ion Microprobe Mass Analyzer to
Analysis of Iron and Steel

角 山 浩 三*

Kozo Tsunoyama

大 橋 善 治**

Yoshiharu Ohashi

鈴 木 敏 子**

Toshiko Suzuki

Synopsis:

Application of secondary ion analysis to iron and steel was studied by using the ion microprobe mass analyzer. The technique for in-depth analysis and the method of sample preparation were established, and they were successfully applied to analysis of surface segregation of alloy elements in steels. The instrument was sensitive to analysis of light elements and measurement of grain boundary segregation. Quantitative analysis of alloy elements in steels was conducted by means of calibration curves and the theoretical correction method called CARISMA. In low alloy steels, it was possible to perform quantitative analysis with good accuracy by means of calibration curves.

1. 緒 言

鉄鋼材料の微小領域の分析は従来EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)によっておこなわれ、多くの有益な測定結果が得られている。EPMAは電子ビームを試料に照射し、その時放出される特性X線を測定する装置である。通常100ppm程度の合金元素を検出することができるが、軽元素はほとんど検出できない。また特性X線の発生する領域は直径数 μ におよぶため、試料のごく表面層の分析には適さない。一方鉄鋼中の

ごく微量元素の分析にはスパーク型質量分析計が広く使われている。これは試料間に高周波の電圧をかけ、スパークによって放出されるイオンを質量分析するもので、ppbオーダーの定量分析をおこなうことができるが、表面層の分析をおこなうことはできない。

このようなEPMA、スパーク型質量分析計の短所を補うものとして最近開発されたものがIMMA(Ion Microprobe Mass Analyzer)である。IMMAは試料表面にイオンビームを照射し、試料から放出される試料原子による2次イオンを質量分析するもので、IMA(Ion Microprobe

* 技術研究所物理研究室主任研究員

** 技術研究所物理研究室

Analyzer), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) などと呼ばれることもある。

IMMA は機能的には EPMA に類似しており、電子ビームをイオンビームに、また X 線検出系を質量分析計に置きかえた装置と考えることができる。そのおもな特徴は、

- 1) 微小領域の分析がおこなえる
- 2) 検出感度が高く、軽元素 (H, B など) でも高感度で検出できる
- 3) ごく薄い表面層 (～数 Å) の測定が可能である
- 4) 同位体比が測定できる

などである。EPMA と比較したときの IMMA の欠点は、イオン源が X 線源より不安定であること、またミクロ的に見れば破壊分析であることなどがあげられる。しかし前者についてはイオン源の改良により、ほぼ満足しうる値が得られており、後者についてはむしろこれを積極的に利用すれば深さ方向の元素分析がおこなえるという特徴につながる。

このようなすぐれた特徴をもつ IMMA を鉄鋼材料に利用したという報告は、著者の知るかぎりではあまり多くない。Okano ら¹⁾ は、NBS 標準試料を 5keV の Ar⁺ イオンで照射し、Mn, Ni, Cr, V, Co, Ti などの元素の Fe に対する相対感度を求め、その結果をもとに鉄鋼中の Cr の検出限界は 1ppm であると報告している。また、Andersen ら²⁾ はあとで述べるような定量法を開発し、鉄鋼試料への応用を試みている。また、Leroy ら³⁾ は 2 元系の鉄合金をもちいて検量線を求め、これを 3 元系の鉄合金の定量分析に応用し、化学分析値に非常に近い値が得られることを示している。彼らはまた、鉄鋼表面の酸化被膜中の元素分析もおこなっている。

当研究所では IMMA の鉄鋼分析への利用範囲はかなり広いと考え、数年前から検討を続けた結果、昭和 48 年 3 月、米国 ARL 社製の IMMA を物理研究室に設置した。その後 IMMA が鉄鋼材料の研究にどのように応用できるかという点を中心に実験を続けているが、ここではそのおもな結果を報告する。

2. IMMA の原理と装置

2.1 原 理

固体試料表面に数 10eV～数 10keV の運動エネルギーをもったイオンを照射すると、試料中の原子は入射イオンの運動エネルギーの一部をもらい、その受け取った運動エネルギーが一定の値以上のときには、格子点からはじき出される。はじき出された原子は近くの原子とさらに衝突を重ね、いくつかの衝突鎖ができる。このような衝突の結果、試料表面の原子の運動エネルギーが周囲の原子との結合エネルギー以上であれば、その原子は試料から放出される。このような現象をスパッタリングという。放出された粒子の大部分は中性原子であるが、一部はイオン (2 次イオン) として存在する。IMMA ではこの 2 次イオンを試料表面に電場勾配をかけて取り出し、質量分析する。

IMMA において重要な物理量はスパッタリング効率 (Sputtered atom yield) および 2 次イオン放出能 (Sputtered ion yield) である。スパッタリング効率は 1 個の 1 次イオンが入射したときにスパッタされた原子の数であり、1 次イオンの種類、試料などによって異なる。2 次イオン放出能は 1 個の 1 次イオンの入射によって放出される 2 次イオンの数である。2 次イオンの生成の機構に関しては不明な点が多いが、一般には表面の原子が衝突によってイオン化に必要なエネルギーと格子から脱出するのに十分なエネルギーを獲得したとき、正のイオンとして表面から離脱すると考えられている。ところで実際の 2 次イオン放出能は試料表面の仕事関数が増加するほど多くなる⁴⁾。このことは正イオンが試料表面を去るとき、電子によって中性化されることがあることを意味している。一般にハロゲン、O₂ などの electro-negative な原子が金属表面に吸着されると仕事関数が増加するといわれている。この意味で入射イオンとして O₂⁺ イオンを使用し試料表面に意識的に O の富化した層をつくり、2 次イオン放出能を増加するという方法が考案されている。この報

告書においても、おもに O_2^+ イオンを使用して測定をおこなっている。このほか表面の凹凸によっても 2 次イオン放出能が変化する。

2.2 装置の概要と特性

ARL 社製 IMMA の外観を **Photo. 1** にまた装置の概略を **Fig. 1** に示す。1 次イオンは、ホローカソードタイプのデュオプラズマトロンイオン源で作られる。このイオン源によって O_2^+ , O^+ , N_2^+ , Ar^+ イオンなどが作られる。これらのイオ

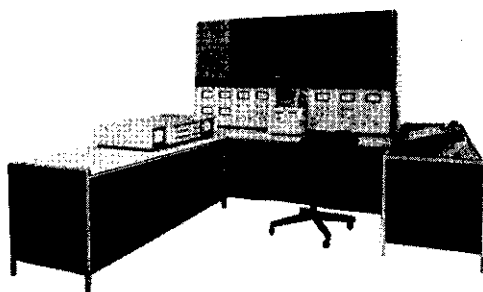


Photo. 1 The ion microprobe mass analyzer made by ARL

ンは 20kV の電圧で加速され、1 次の質量分析器を通る。通常イオン源に導入するガスは、十分高純度のものを使用するが、イオン源の壁などに吸着されていた原子による異種イオンがイオンビーム中に混在する。1 次マグネットによってこれらの異種イオンを分離し、試料照射用の特定イオンを選択し純化することができる。この高純度イオンビームは 2 組のアインツェルレンズで絞られ、試料表面に照射される。ビーム径は 2~500 μ の間で連続的に変化させることができる。試料表面および 1 次イオンビームの入射している位置は光学顕微鏡によつて観察することができる。

1 次イオンの照射によって試料表面からスパッタされた 2 次イオンは 1.5kV の電圧で加速され、立体二重収束型質量分析器で分析される。これは通常の二重収束型質量分析器の磁場部分をくさび形にかえ、磁場と平行な方向にもビームを収束させるようになっている。

質量分析器で分離された 2 次イオンは、ターゲット、シンチレーター、光電子増倍管を組み合わせた検出系で測定される。検出されたイオン信号はスケーラーによって計数されるか、またはレコ

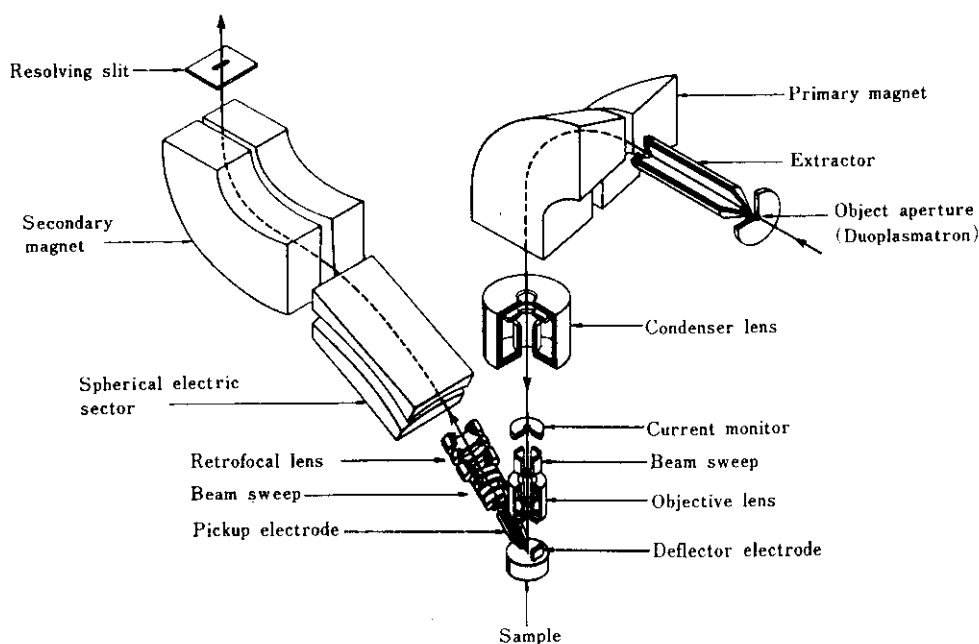


Fig. 1 Schematic diagram of the ion microprobe mass analyzer made by ARL

ーダーに直接電流値として記録される。

このほか、1次レンズ系のコラム中に掃引プレートが組み込まれており、これを利用することによって試料表面の一定領域を走査することができる。このときの2次イオン信号をCRT (Cathode Ray Tube) の映像信号とすることによって、試料表面の元素の2次元分布を観察することができる。

3. 深さ方向の分析

2・1 で述べたように2次イオン放出能は、表面の凹凸や吸着物ないし酸化膜の存在などによって変化する。したがって鉄鋼中の合金元素の2次元分布の測定、定量分析および深さ方向の分析などをおこなう場合、試料表面の状態によって測定結果が大きく変わってくる。したがってこれらの測定をおこなう前に、できるだけ平滑でコンタミネーションの少ない表面を再現性良く作り出す方法を開発しておく必要がある。また深さ方向の分解能をあげるためには、試料をできるだけ均一にスパッタしなければならない。一般にイオンで照射された表面は平滑ではないといわれている。たとえば Shimizu ら⁵⁾によれば、Cu, Au を Ar^+ で照射すると円錐状の突起物が形成される。ここでは均一にスパッタする方法として、1次イオンビームを細束化して試料表面を走査する方法(ラストリング)を採用し、機械的研磨法および化学研磨法により研磨した試料表面のコンタミネーションの度合、研磨面の平滑さなどを調べた。またスパッタされた試料表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3・1 機械的研磨方法

まず比較的平滑な表面を得やすい機械的研磨方法により試料を研磨した。研磨剤として、 Al_2O_3 , Cr_2O_3 およびダイヤモンドペーストの3種類を使用した。 Al_2O_3 は粉末を水に浮かべることによって比較的大きさのそろった微粒子を選び出して使用した。 Cr_2O_3 は光学顕微鏡試料の研磨に使用するものをそのまま使用した。またダイヤモンドペーストは粒子サイズ約 $3\mu\phi$ のものを使用した。実

験条件をそろえるために、エメリー研磨の手順を一定とし、バフ研磨は自動研磨機によっておこなった。試料は Johnson Matthey 社製の直径 $6mm\phi$ の純鉄棒を帯域精製し、それからマイクロカッターで切り出した。研磨、洗浄方法は次のとおりである。

#320~#1200
までのエメリー
ー研磨

Al_2O_3 によるバフ研磨 Cr_2O_3 によるバフ研磨 ダイヤモンドペースト による研磨

→エーテル, アルコールの順に超音波洗浄
 →ホットブラスト→真空乾燥 ($\sim 10^{-2}$ Torr)
 →測定

3・2 測定方法

O_2^+ イオンビームの直径を約 30μ とし、試料表面の一定領域 ($130 \times 100\mu$) を走査し、スパッタリング中に一定時間間隔で特定元素の2次イオンの計数をおこなった。なおこの方法で正確な深さ方向の濃度プロファイルを得るためには、スパッタされた領域のエッジの影響を除去する必要があるため、2次イオンの計数をおこなう際に1次イオンをラストさせる範囲を $65 \times 45\mu$ に縮小させて測定し、その影響を除去した。深さ方向の絶対値はあとで述べるスパッタリング効率の測定結果から推定した。

3・3 機械的研磨方法の影響

研磨面上の主な不純物元素は、Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr であることが2次イオンのマススペクトルからわかった。このうち、Na, Mg, K および Ca は、たとえば Fig. 2 にみられるように常にごく表面層でのみ計数値が高く、研磨方法による差はみられなかった。これらの元素は研磨時に使用した水の中の不純物の付着によるものと考えられる。

一方、Al, Si, Cr の深さ方向の分布は、研磨方法によって大きく変化した。Fig. 3 にそれぞれの方法で研磨した試料の分析結果を示す。いずれの場合にもみられるごく表面 ($\sim 20\text{\AA}$) のイオン強度のピークは、表面に吸着物ないし酸化膜などが存在することによってイオン化効率が高くなっているためであると考えられる。したがってこの領

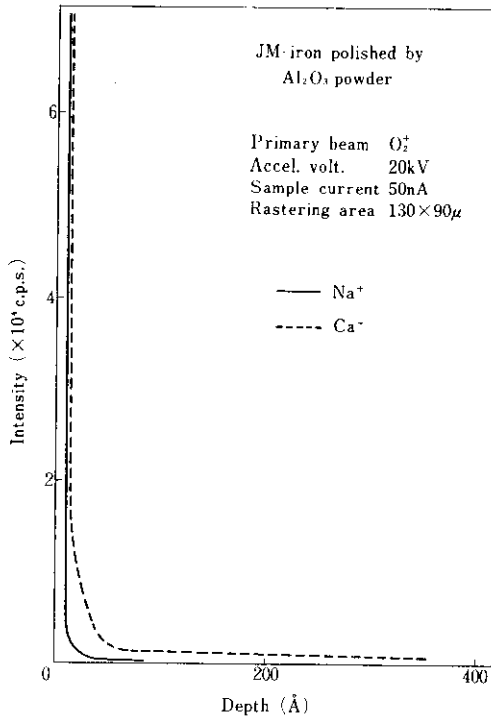


Fig. 2 In-depth profiles of Na^+ and Ca^+ in the pure iron polished with Al_2O_3 powder

域では正しい濃度比較がおこなえないので、この部分を除いて考える。まず Fig. 3(a) から、 Al_2O_3 パフ研磨および Cr_2O_3 パフ研磨による試料では Al のイオン強度が低い、ダイヤモンドペーストによる研磨では Al がかなり高いことがわかる。Fig. 3(b) からは、 Al_2O_3 パフ研磨およびダイヤモンドペーストによる研磨の場合には Cr のイオン強度が低い、 Cr_2O_3 パフ研磨では相当スパッタしても、Cr イオン強度が高いことがわかる。また Fig. 3(c) からは、 Al_2O_3 パフ研磨および Cr_2O_3 パフ研磨の場合には Si イオン強度が低い、ダイヤモンドペースト研磨では Si のイオン強度がかなりスパッタしても高くなっていることがわかる。これらの結果から、 Al_2O_3 パフ研磨、 Cr_2O_3 パフ研磨およびダイヤモンドペースト研磨の中では Al_2O_3 を使用したパフ研磨が、深さ方向の濃度分布を測定するのに最も好ましい方法であることがわかった。

3.4 化学研磨の影響

次に化学研磨と機械的な研磨とを比較した。ここでは通常良く使用される HF (3%) + H_2O_2 混合

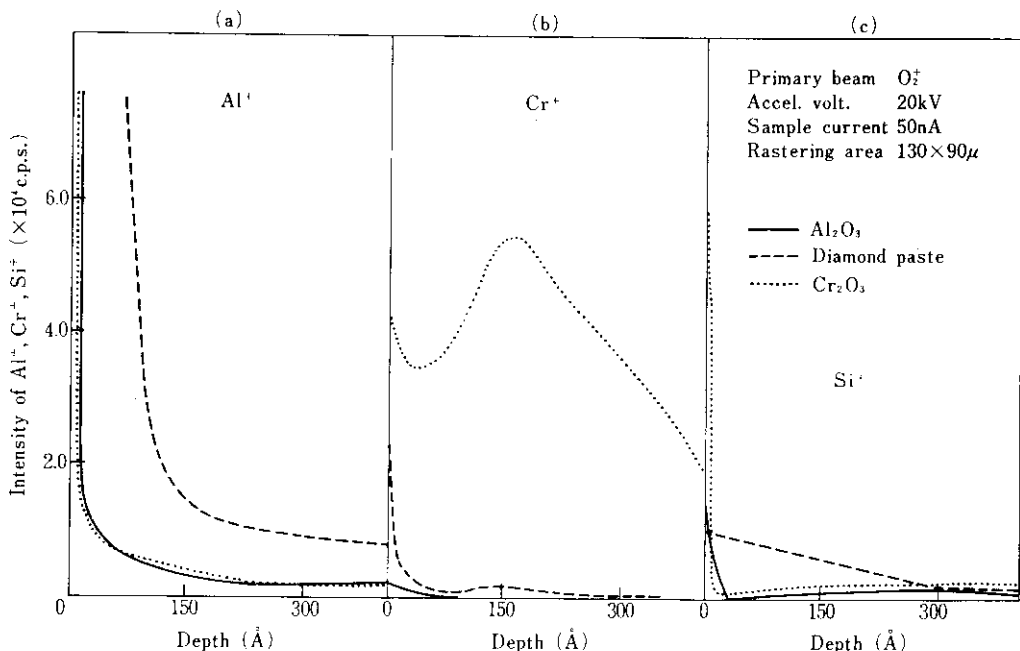
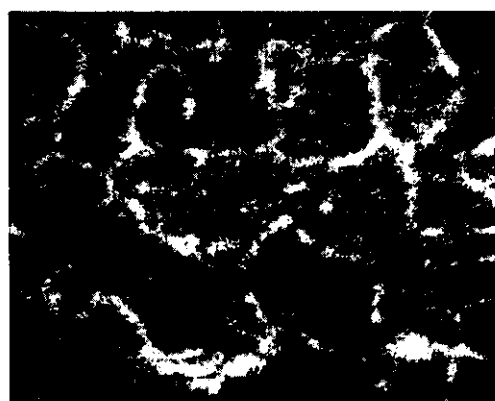
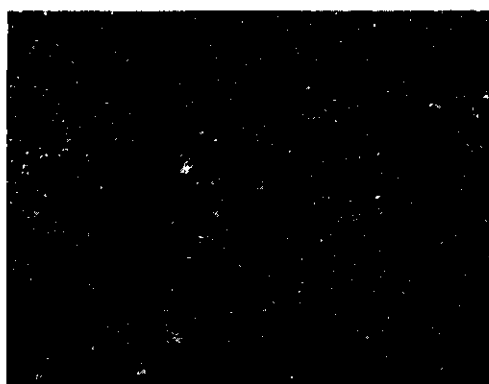


Fig. 3 In-depth profiles of (a) Al^+ , (b) Cr^+ and (c) Si^+ in the pure iron polished with Al_2O_3 , Cr_2O_3 and diamond paste

液による方法を採用した。機械的研磨法は Al_2O_3 パフ研磨とし、試料は $\text{Fe}-0.1\%\text{Al}$ 合金を使用した。研磨、洗浄方法は上記と同じ手順によつておこなった。Photo. 2 (a)および(b)は、それぞれ化学研磨および Al_2O_3 パフ研磨した試料のごく表面の Al^+ の2次イオン像である。 Al_2O_3 研磨では Al が比較的均一に分布しているのに対し、化学研磨による試料では粒界にそつて Al の2次イオン強度がみかけ上高くなっている。表面粗度の測定から、化学研磨の場合には粒界が選択的に腐食されていることがわかった。したがって、Photo. 2(a) は、フラットな面よりも凹凸のある



(a) Chemically polished



(b) Mechanically polished

Primary beam O_2^+
Accel. volt. 20kV
Beam dia. $2\mu\phi$

Photo. 2 Ion image of Al on the surface of $\text{Fe}-0.1\%\text{Al}$ alloys polished chemically with $\text{HF}(3\%)+\text{H}_2\text{O}_2$ solution and mechanically with Al_2O_3 powder

部分の方が2次イオン放出能が大きいという現象(エッジ効果),あるいは粒界における選択的な酸化によるものであると考えられる。Fig. 4 は、 Al の深さ方向の分布を示したものである。 Al_2O_3 パフ研磨では Al がほぼ均一であるのに対し、化学研磨では1次イオンの照射によって粒界の凹凸がきえるまで($\sim 3000\text{\AA}$) Al の濃度がみかけ上高くなっている。このように化学研磨法は粒界の凹凸があるために試料の研磨方法としては不適当である

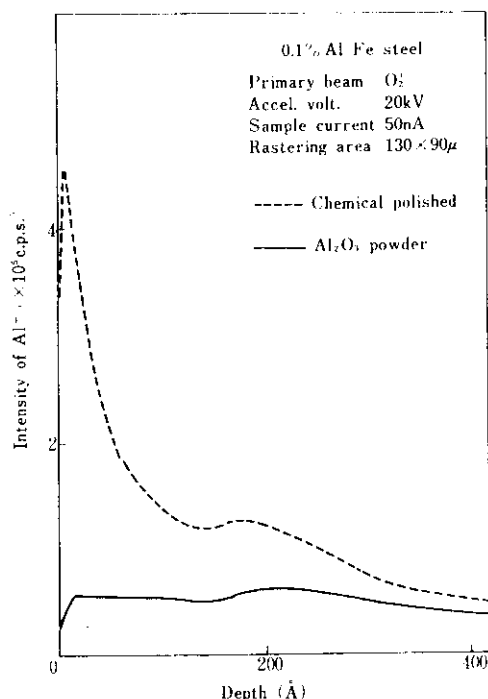


Fig. 4 In depth profiles of Al^+ in $\text{Fe}-0.1\%\text{Al}$ alloys polished chemically with $\text{HF}(3\%)+\text{H}_2\text{O}_2$ solution and mechanically with Al_2O_3 powder

3.5 スパッタされた試料表面の観察

以上の結果から Al_2O_3 微粉末でパフ研磨するのが最も良い試料研磨方法であると考えられる。そこでその表面を Ar^+ イオンおよび O_2^+ イオンで照射し、スパッタされた表面の形状を調べた。

Photo. 3 は Ar^+ イオンで $6.1 \times 10^{17} \text{ions/cm}^2$, O_2^+ イオンで $8.7 \times 10^{17} \text{ions/cm}^2$ 照射したときの

走査型電子顕微鏡像および干渉顕微鏡像である。 Ar^+ イオンでスパッタされた領域の表面は凹凸がはげしく、中央を通過している結晶粒界が選択的にエッチングされている。干渉顕微鏡像からスパッタされた深さが結晶粒によって大きく異なることがわかる。このことはスパッタリング効率が結晶方位によって変化することを意味している。これに対し O_2^+ イオンでスパッタされた領域の表面は照射前と同様に平滑であり、またスパッタリング効率が結晶粒によってほとんど変わらない。

Primary beam Ar^+ and O_2^+
Accel. volt. 20kV

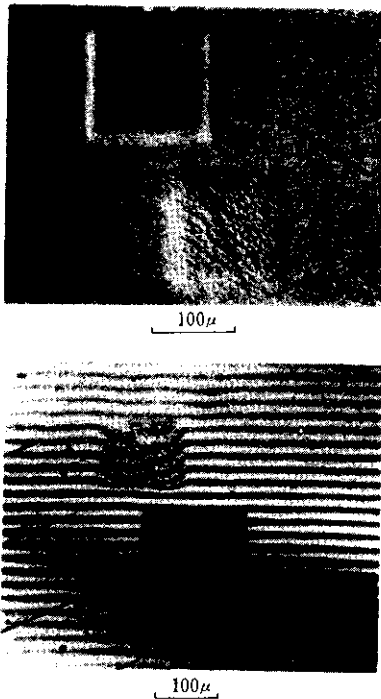


Photo. 3 Scanning electron micrograph and interferograph of craters produced by rastering the bombarding ion beam. The upper crater was produced by Ar^+ (dose 6.1×10^{17} ions/cm²) and the lower crater by O_2^+ (dose 8.7×10^{18} ions/cm²)

照射量を 1.1×10^{19} ions/cm² に増加すると、 Ar^+ イオンでスパッタされた領域に円錐状の突起物が形成されるようになる (**Photo. 4** 参照)。1

次イオンビームをラスティングさせたためか、突起物の先端がいろいろな方向を向いている。一方 O_2^+ イオンの場合には 1.8×10^{19} ions/cm² 照射してもスパッタされた表面は比較的平滑であった。以上の実験から O_2^+ ビームを細束化しラスティングすることによって、均一にスパッタできることがわかったが、なぜ O_2^+ イオンで照射された表面が平滑になるか現在のところ明らかでない。また Ar^+ で照射したときに生ずる突起物の形成機構についてはいろいろな考え方が提出されているが定説はない。



Photo. 4 Scanning electron micrograph of the center of crater produced by rastering Ar^+ ion beam bombardment (dose 1.1×10^{19} ions/cm²)

3.6 スパッタリング効率

O_2^+ イオンビームを走査することによって比較的均一にスパッタすることができることから、干渉顕微鏡によりスパッタされた深さを測定することができる。この深さとラスター面積からスパッタされた Fe 原子の数を計算し、また入射イオンの数をファラデーカップをもちいて測定することによって Fe を O_2^+ イオンで照射したときのスパッタリング効率は約 0.6 atoms/ion であることが

わかった。この値は結晶粒の面方位によってほとんど変化しない。たとえば (100) 面のスパッタリング効率は 0.62 atoms/ion, (111) 面では 0.54 atoms/ion, (110) 面では 0.68 atoms/ion である (Fig. 5 参照)。

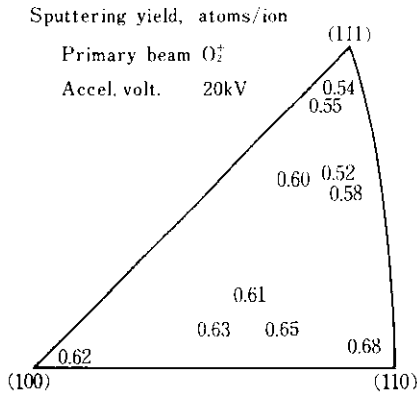


Fig. 5 Variation of sputtered atom yield with orientation of crystals of pure iron

3.7 測定例

以上の結果をもとにして鉄鋼中の合金元素の深さ方向の分析をおこなった。一般に合金元素は焼鈍によって試料表面に濃化する傾向がある。このような現象を3.4にもちいた Fe-0.1% Al 合金によって調べた (Fig. 6 参照)。試料表面を Al_2O_3 微粉末で研磨し Al の深さ方向の分布を測定した。ついで純水素雰囲気中で $700^\circ C \times 10hr$ 焼鈍して、再び Al の深さ方向の分布を測定した。Fig. 6 から焼鈍によって試料表面に Al が濃化したことがわかる。深さ 100~1200Å のところで Al の濃度が焼鈍前に比べて低くなっているが、これは denuded zone ができていることを意味しているものと思われる。

このような表面濃化現象は現場の熱処理工程においてもおこっている。Fig. 7 は低炭素鋼板を酸化性雰囲気中で焼鈍したときの Mn の深さ方向の分布である。また B を含んだ鋼板を焼鈍すると雰囲気ガス中に B が遊離し、焼鈍炉内の B を含まない他の鋼板 (共積材) に付着することがある。このことは IMMA の測定から明らかとなった。Fig. 8 に共積材表面における B の深さ方向の分

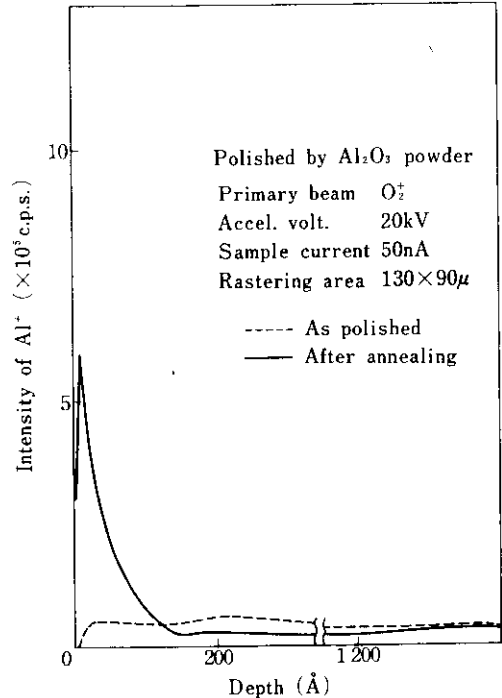


Fig. 6 In-depth profile of Al^+ in Fe-0.1%Al alloy

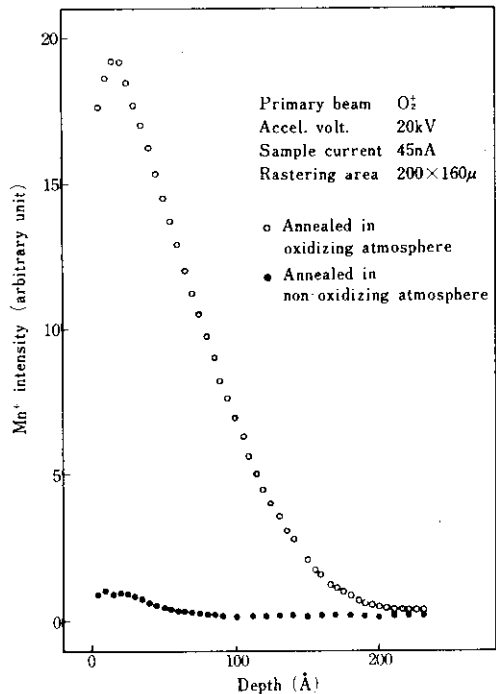
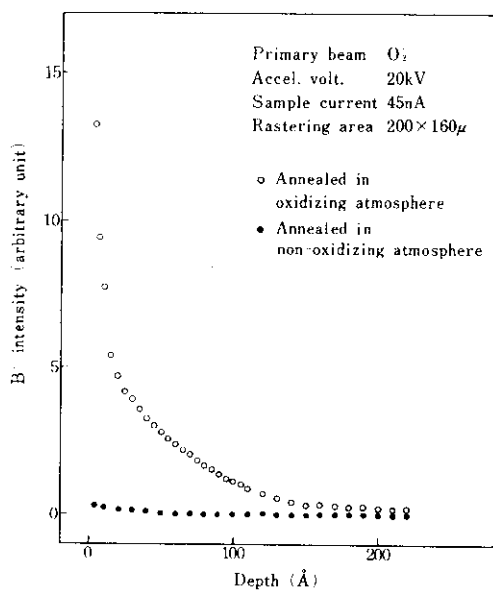


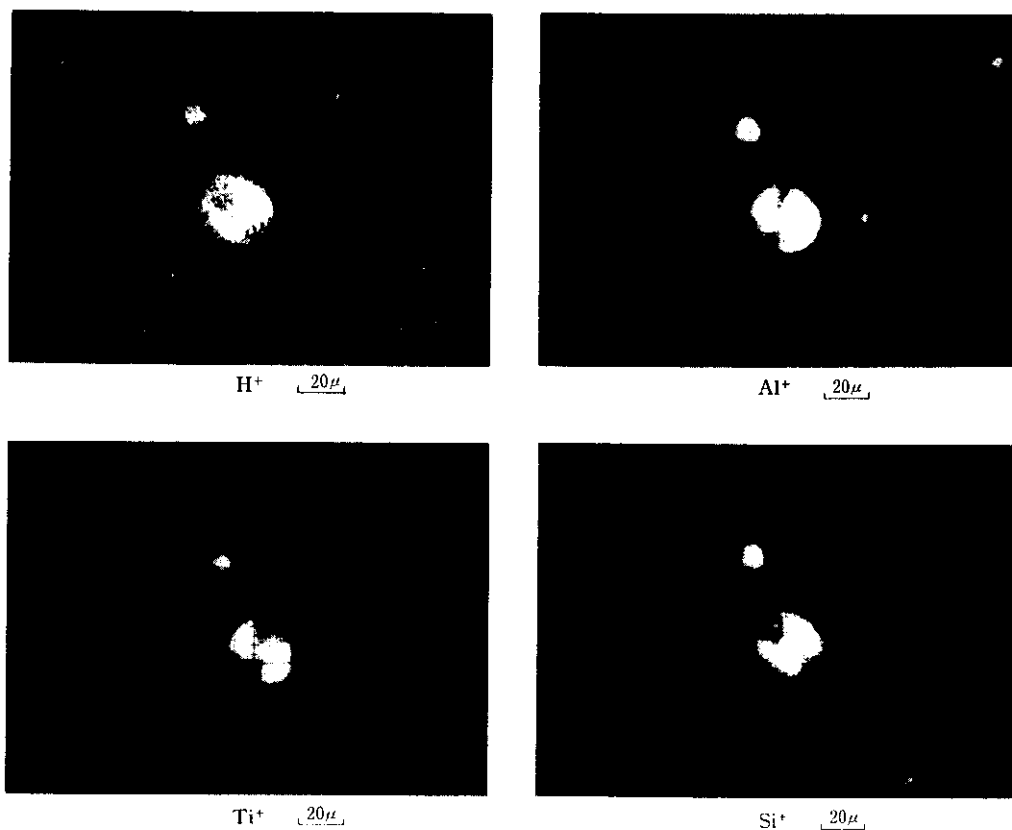
Fig. 7 In-depth profile of Mn^+ in low carbon steel

Fig. 8 In-depth profile of B⁺ in boron steel

布を示す。雰囲気酸化するときにBの付着がおこっている。

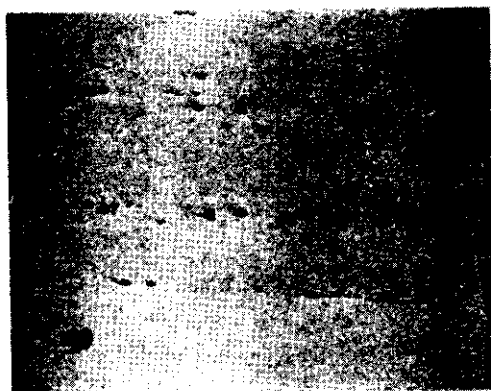
4. 2次イオン像

IMMA は感度が非常に高く、とくに軽元素の検出感度が良い。したがって鉄鋼材料の性質に影響をおよぼす重要な元素であるH, B等の局所的な分布を容易に測定することができる。Photo. 5はステンレス鋼中の介在物におけるH, Ti, Si, Alの2次イオン像である。この介在物は主としてTiO₂, SiO₂およびAl₂O₃から成っており、しかもTiO₂とSiO₂, Al₂O₃がはっきり異なった領域をしめている。この複合介在物の中でHはアルミナシリケートの領域でのみ検出され、TiO₂の領域からは検出されなかった。このことから、H



Primary beam O_2^+ , accel. volt. 20kV, beam dia. 2μ

Photo. 5 Ion image of H, Ti, Si, Al in an inclusion in stainless steel



S.E. figure by EPMA

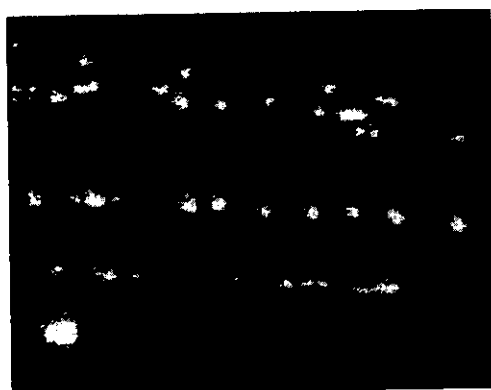
E.B.S. image of B K α Ion image of B⁺ 50 μ

Photo. 6 Electron beam scanning image and secondary ion image of B in Fe-0.01% B alloy

がシリケート中にトラップされているものと解釈される。

Fe-0.01% B合金を熱間圧延すると **Photo. 6** に示すように圧延方向に平行に析出物が認められる。2次イオン像の IMMA 測定からこの析出物はホウ化物であることが判明した。なお同一ヶ所を EPMA で観察した結果もあわせて示したが、Bを検出することができなかった。

鋼の表面硬化法の一つとして、表面をボロナイズする方法がある。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中で鋼をボロナイズすると表面から数10 μ の深さまでボロナイズされる。この層が FeB および Fe_2B からなっていることを X線回析によって確認したあと、試料を切断し断面の B の2次元分布を測定した (**Photo. 7** 参照)。IMMA によれば FeB, Fe_2B が2層になって存在していることが容易に観察できる。

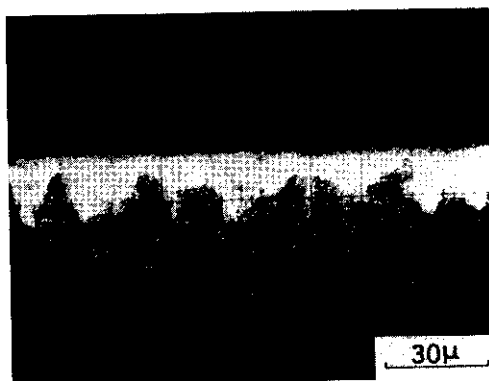


Photo. 7 Surface structure of iron boronized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Photo. 8はタイト焼鈍したアルミニウムキルド鋼の表面から吸着物層および表面酸化層をスパッタリングによって取り除いた地鉄における Mn, Si の2次イオン像である。Mn および Si が粒界に偏析している。このように IMMA ではスパッタリングと2次元分布の測定を組み合わせることによって試料表面の各層での2次元分布を測定することが可能である。

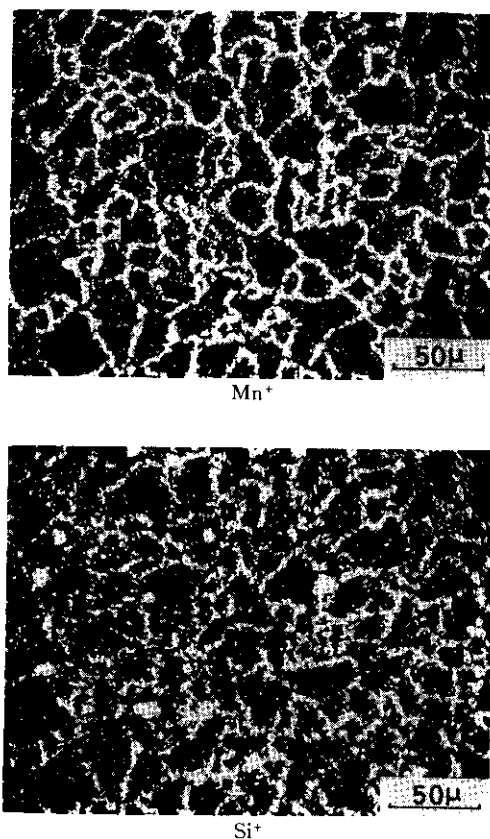


Photo. 8 Grain boundary segregation of Mn and Si in Al killed steel

5. 定量分析

5.1 定量分析の方法

1次イオンビームを照射した試料表面からは、2.1で述べたように中性原子、2次イオン、電子などが放出されるが、そのうちスペクトラされた正の2次イオンの一部は、まわりの電子と結合して電氣的に中性化される。この中性化される割合は主として試料から電子が放出される割合、すなわち仕事関数で決まる。この仕事関数はマトリックスや表面状態によって変化する。いま単位時間に試料に入射する1次イオン数を n_p とすると、ターゲットに単位時間に流れ込む元素Xの同位体イオン i の数 $n_{i,x}^+$ は、従来の考えによれば次式で与えられる。

$$n_{i,x}^+ = n_p \eta_x^+ S_x^+ a_{i,x} C_x e^{-w/kT} \quad (1)$$

したがってその元素のイオン強度 N_x^+ は

$$N_x^+ = \frac{\xi_x^+ n_{i,x}^+}{a_{i,x}} \quad (2)$$

となる。ここで C_x は元素Xの濃度(at%)、 $a_{i,x}$ は同位体比、 η_x^+ は2次イオン検出系に流入するイオンの全発生イオン(X^+)に対する割合であって、2次イオンの引き出し方法、引き出し電圧などによって変わってくる。 ξ_x^+ はターゲットに入射した2次イオンの数からスケーラーで計測されるパルスの数への変換効率である。 η_x^+ 、 ξ_x^+ はともに装置によって値が異なる。 S_x^+ は元素Xのイオン化効率で元素に固有のものであり、 $e^{-w/kT}$ は上に述べた仕事関数の影響を考慮に入れた項である。実際に鉄鋼中の元素分析をおこなう場合、次の2つの方法が考えられる。第1の方法は、合金元素Xのイオン強度 N_x^+ を標準物質(たとえばXの純物質)から求めたXのイオン強度と比較する方法であり、第2の方法は、同一の照射条件のもとでXと別の元素Yのイオン強度を測定して比較する方法である。第1の方法はX線マイクロアナライザーなどで良く使用されているが、IMMAではマトリックスおよび表面状態などの違いによってイオン化効率が大きく変わることなどの理由から使用することはできない。第2の方法ではYとして主成分のFeをもちいることが多い。このときイオン強度の比は(1)および(2)式から次のようになる。

$$\frac{N_x^+}{N_{Fe}^+} = \frac{\xi_x^+ \eta_x^+}{\xi_{Fe}^+ \eta_{Fe}^+} \cdot \frac{S_x^+}{S_{Fe}^+} \cdot \frac{C_x}{C_{Fe}} \cdot \frac{e^{-w/kT}}{e^{-w/kT}} \quad (3)$$

ここで、元素XとFeを同一条件で測定すれば $\eta_x^+ = \eta_{Fe}^+$ となり、また測定中にマトリックスや表面状態が変化しなければ $e^{-w/kT}$ はその間は一一定である。さらに ξ_x^+ は元素の種類によらないと考えられる。したがって(3)式は次のように書くことができる。

$$\frac{N_x^+}{N_{Fe}^+} = K_x \cdot \frac{C_x}{C_{Fe}} \quad (4)$$

つまりXとFeのイオン強度比は濃度比に比例する。ここで $K_x = S_x^+/S_{Fe}^+$ で、Feに対するXの

相対イオン化効率を示すものである。この方法を使用すると適当な標準試料をもちいてあらかじめ K_x の値を求めることによって、 N_x^+/N_{Fe}^+ の値から C_x/C_{Fe} を計算することができる。

次に標準試料を必要としない定量法を述べる。この方法は、1 次イオンを試料に照射した場合、試料表面上に熱的に平衡なプラズマが局所的に生成しているという考えにもとづくものである。この考え方は Andersen ら²⁾ によって提唱されたものであるが、その後ローカルプラズマの存在が Shimizu ら⁶⁾ によって確認されている。

いまプラズマ中のある元素 M の濃度は試料中の M の濃度に比例していると考えられる。プラズマ中に含まれる元素 M の全個数は、中性原子、イオン、分子などのすべての和としてあらわされるが、分子状のものとしてはあとで述べるような理由から MO 、 MO_2 のみを考えればよいものとする。この場合元素 M の単位体積当りの全原子数 n_M は 1 次近似的に次の式であらわされる。

$$n_M = n_M^+ + n_M^- + n_M^0 + n_{MO} + n_{MO_2} \quad \cdots (5)$$

ここで、 n_M^+ 、 n_M^- 、 n_M^0 、 n_{MO} 、 n_{MO_2} はそれぞれ M の陽イオン、陰イオン、中性原子、一酸化物、二酸化物の単位体積当りの個数である。これらの値は以下のように計算される。

(1) 陽イオン

熱平衡のもとでは、イオン化プロセスは解離反応として書くことができる。



この反応の解離定数は

$$K_n^+ = \frac{n_M^+ \cdot n_{e^-}}{n_M^0} \quad \cdots (7)$$

で与えられる。ここで n_{e^-} は電子の単位体積当りの個数である。平衡状態における各粒子の存在する割合は、熱力学的に記述することができる。反応(6)の場合には解離定数 K_n^+ は以下の式であらわされる。

$$K_n^+ = \left(\frac{2\pi}{h^3} \cdot \frac{m_M^+ \cdot m_{e^-}}{m_M^0} \cdot kT \right)^{3/2} \cdot \frac{B_M^+ \cdot B_{e^-}}{B_M^0} e^{-E/kT} \quad \cdots (8)$$

この式を Saha-Eggert のイオン化式^{7,8)} という。ここで h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 m は質量、 B は内部分配関数、 E は解離エネルギーである。(7)式と(8)式をもちいて書き直すと次のようになる。

$$\log \frac{n_M^+}{n_M^0} = 15.38 + \log \frac{2B_M^+}{B_M^0} + 1.5 \log T - \frac{5.040(I_p - \Delta E)}{T} - \log n_{e^-} \quad \cdots (9)$$

ここで右辺第 2 項の 2 は自由電子の分配関数、 I_p は M^0 のイオン化ポテンシャル、 ΔE は荷電粒子の相互作用によるイオン化ポテンシャルの補正項である。この式から、分配関数とイオン化ポテンシャルがわかっていれば、 T と n_{e^-} を与えることによって、元素 M の中性原子に対する 1 価陽イオンの比が決定されることがわかる。なお ΔE は Debye-Hückel モデル⁹⁾ で計算される。

(2) 陰イオン

陰イオンの場合も陽イオンと同じように Saha-Eggert の式を使うと以下のような関係が成立する。

$$\log \frac{n_M^-}{n_M^0} = -15.38 + \log \frac{g_M^-}{2g_M^0} - 1.5 \log T + \frac{5.040E_a}{T} + \log n_{e^-} \quad \cdots (10)$$

ここで g は原子の基底状態における分配関数、 E_a は電子親和力である。この場合も陽イオンの場合と同じく、 T と n_{e^-} がわかれば n_M^-/n_M^0 を計算で求めることができる。

(3) 分子イオン

プラズマ中に存在する各種分子の数を予知することは原理的には不可能であるが、入射イオンに O_2^+ イオンを使用すると、大部分の分子は一酸化物(MO)であることが実験的にわかっている²⁾。これはプラズマ中の酸素原子の数が全原子数の 50% 以上になること、および酸化物分子が一般に安定であることによるものであると考えられる。酸素原子の数が非常に多い場合には、酸素はあたかもケミカルバッファのように作用し、プラズマ中

での分子の形成を緩和し、酸素原子以外の元素どうしによる結合を減少させているのであろう²⁾。

さて一酸化物の分子は、熱平衡条件の下では以下の解離反応にしたがう。



この解離反応の解離定数は

$$K_{n1} = \frac{n_{\text{M}} n_{\text{O}}}{n_{\text{MO}}} \quad \text{.....(12)}$$

n は単位体積当りの濃度である。解離定数は Guldberg-Wagge の式で与えられる。

$$K_{n1} = \left(\frac{2\pi}{h^2} \cdot \frac{m_{\text{M}} m_{\text{O}}}{m_{\text{MO}}} kT \right)^{3/2} \cdot \frac{B_{\text{M}} B_{\text{O}}}{B_{\text{MO}}} e^{-E/kT} \quad \text{.....(13)}$$

ここで E は 2 原子分子の解離エネルギー、 B_{MO} は分子の分配関数で振動、回転および電子の各項を含んでいる。分子の分配関数は Herzberg¹⁰⁾ の近似解によって与えられる。

また二酸化物 (MO_2) の解離反応は次のようになる。



その解離定数は、一酸化物の解離定数 (K_{n1}) をもちいると

$$K_{n2} = \frac{n_{\text{MO}} \cdot n_{\text{O}}}{n_{\text{MO}_2}} - \frac{n_{\text{M}} \cdot (n_{\text{O}})^2}{K_{n1} n_{\text{MO}_2}} \quad \text{.....(15)}$$

となる。これらの式から、酸素原子の濃度がわかれば、解離定数 K_{n1} および K_{n2} から $n_{\text{MO}}/n_{\text{M}}$ および $n_{\text{MO}_2}/n_{\text{M}}$ の比を決定することができる。酸素原子の濃度は、 MO^+ と M^+ のイオン強度と MO の解離定数 K_{n1} とから実験的に求められる。

以上の(9), (10), (12), (13), (15)式から n_{M} の値を求めることができる。このとき T と n_{e^-} を与えてやる必要がある。それには 2 種類以上の元素を内部標準として求めた値が、別の方法から求めた分析値と一致するように、 T と n_{e^-} を決めればよい。

以上の考え方をもとにして、測定された M^+ からその濃度を計算するための計算機プログラムが、Andersen らによって考案されており、CARISMA (Corrections to Applied Research Laboratories Ion Sputtering Mass Analyzer) と呼ばれている。

5.2 検量線法による定量分析

日本鉄鋼協会で作成したけい光 X 線分析用標準試料をもちいて検量線を作成した。この試料はいろいろな合金元素についてはほぼ Fe-X 2 元系と考えられる組成をもっており、また C, N といった成分が比較的 low 約 0.002% 程度におさえられている。X としては Al, Mn, Ni, Si, P, Cr, V, Ti, W, Nb, Mo, S の各元素を選んだ。それらの化学分析値を Table 1 に示す。試料は 3 章に述べた方法で研磨、洗浄し試料室に装入した。測定

Table 1 Chemical composition of Fe-X binary alloys

X	X contents (wt%)			
Si	0.21 ₀	0.63 ₅	1.06	4.02 ₂
Mn	0.23 ₃	0.96 ₈	2.00 ₀	
P	0.014	0.037	0.056	
S	0.018	0.033	0.050	
Ni	0.51 ₈	1.05 ₇	3.24 ₈	6.00 ₀
Cr	0.50	0.98	(2.99)	
Mo	0.20 ₀	0.49 ₈	1.00 ₂	
Al	0.17 ₅	0.45 ₇	0.83 ₂	
Nb	0.20 ₈	0.55 ₀	0.89 ₀	6.04
W	0.51	0.97	2.87	
V	0.21	0.49	1.00	

X contents in Fe-X systems

に際しては表面の影響を取り除くため、 O_2^+ イオンビーム径を $500\mu\phi$ 程度にして約 10min スパッタし、その後ビームを $100\mu\phi$ 、試料電流 300nA にしぼり、あらかじめスパッタした領域の中央にビームを照射し、各元素イオンを計数した。以下に述べる実験はすべてこの試料調整方法および測定方法でおこなった。

Fig. 9 と Fig. 10 に測定結果を示す。縦軸は Fe イオン強度に対する合金元素のイオン強度の比 ($N_{\text{X}^+}/N_{\text{Fe}^+}$) であり、横軸は化学分析値をもちいて計算した試料中の原子数の比 ($N_{\text{X}}/N_{\text{Fe}}$) である。図に示すような低濃度領域では、各元素ともかなり良い直線性を示している。直線の傾き K_{X} は Fe に対する各元素のイオン化効率をあらわし、したがってこの値が大きいほど検出限界が高

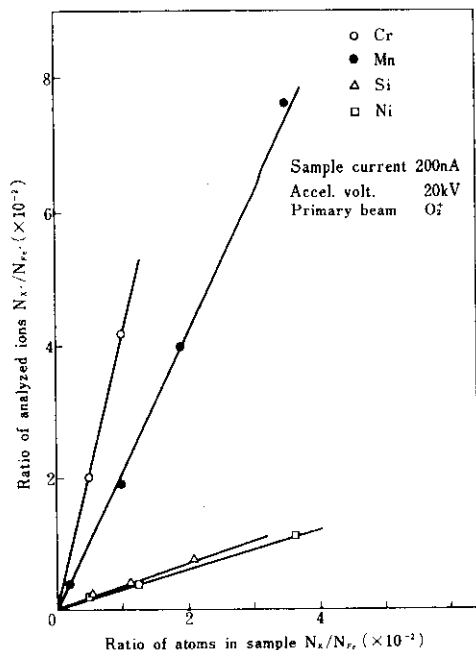


Fig. 9 Calibration curves for alloy elements in Fe-X binary alloys (X: Cr, Mn, Si and Ni)

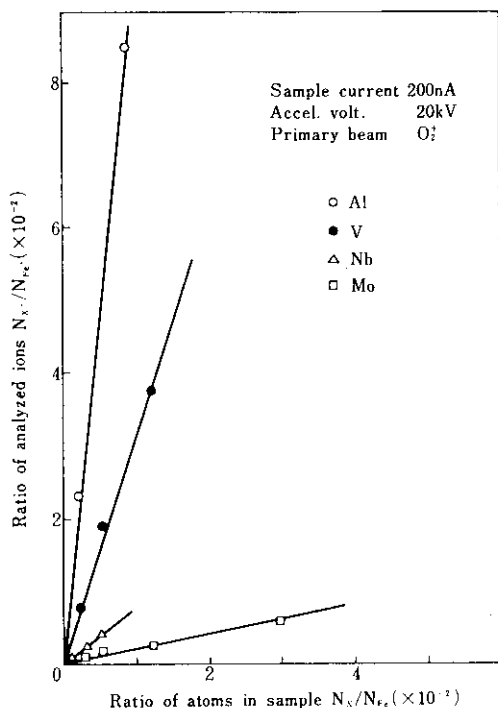


Fig. 10 Calibration curves for alloy elements in Fe-X binary alloys (X: Al, V, Nb and Mo)

Table 2 Relative ionization yield ($K_X = S_X^+/S_{Fe}^+$) of alloy elements in steels

Elements	$\tan \theta$	Elements	$\tan \theta$
Al	9.6	Ni	3.3×10^{-1}
Cr	4.4	Mo	2.1×10^{-1}
V	3.2	P	3.3×10^{-2}
Mn	2.1	S	2.4×10^{-2}
Nb	8.3×10^{-1}	W	4.4×10^{-3}
Si	3.4×10^{-1}		

いことになる。Table 2 に各元素の傾き K_X を示す。これから Al, Cr, V, Mn などは Fe に対してイオン化しやすく, P, S, W などはイオン化しにくいことがわかる。

この検量線から未知試料の定量分析をおこなうには, 存在するすべての元素のイオン強度を測定し, 同位体補正をし, 図から Fe に対する原子数の比を求めて, これを重量比 (C_i) に直せば, 次式から鉄鋼中の元素の重量濃度 C_{io} が求まる。

$$C_{io} = C_i / (\sum C_i + 1) \quad \text{.....(16)}$$

このようにして作成した検量線をもちいて, 数種の NBS 標準試料の分析をおこなった。その結果を Table 3 に示す。ほとんどの元素についてかなり精度よく定量することができる。特に Mn, Cr, Ni, V, Al などはすべての試料において標準値と測定値の誤差がほぼ数%から10%程度と良い一致を示している。検量線法においては, P, Si, Mo, Nb などが比較的あいにくい元素であるが, Si に関しては測定値のバラツキが大きかった。また Mo に関しては, その理由は現在のところあきらかではないが, あとで述べるような析出相の影響も多分に受けているのではないかと考えられる。

次にこの NBS 標準試料をもちいて Fig. 9, Fig. 10 と同様の関係を調べた。このような測定をおこなったのは, 標準試料をかえることによって検量線の傾き (K_X) がどのように変わるかを調べるためである。NBS 標準試料は他の試料に比べて均質であり, 化学分析値の信頼性が高いといわれている。しかしながら, 炭素量が0.30~2.45 at%と比較的高いという欠点ももっている。さ

Table 3 Quantitative analysis of NBS standards 461, 466 and 467 using calibration curves

(at%)

Element	466		467		461	
	Standard value	Analytical value _i	Standard value	Analytical value	Standard value	Analytical value
C	0.301	—	0.510	—	0.694	—
Mn	0.111	0.091	0.278	0.264	0.365	0.357
P	0.022	—	0.060	0.043	0.095	0.060
Si	0.050	0.072	0.515	0.595	0.093	0.030
Ni	0.049	—	0.083	0.107	1.639	1.64
Cr	0.012	0.010	0.039	0.035	0.139	0.14
V	0.008	0.009	0.045	0.052	0.026	0.029
Mo	0.006	0.019	0.012	0.038	0.174	0.257
Nb	0.003	0.005	0.174	0.330	0.006	0.010
Al	0.030	0.014	0.330	0.289	0.010	0.01

て、これらの試料から求めた Fe に対する各元素のイオン強度比と原子数の比を両対数表示にしたのが Fig. 11 である。各元素とも非常によい直線性を示している。これらの検量線は、けい光 X 線分析用標準試料から求めた検量線と比較的良く一致したが、P, Si, Mo, Nb などにはやはりその傾きにかなりの差が認められた。

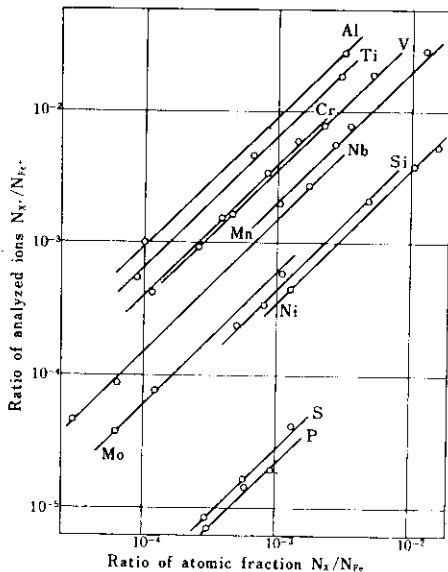


Fig. 11 Calibration curves for alloy elements in the NBS steels (Sample current 300nA, accelerating voltage 20kV, primary beam O_2^+)

5.3 イオン強度比におよぼす析出相の影響

Table 4 は、NBS 標準試料 464 を検量線法で定量分析をおこなった結果である。検量線は、けい光 X 線分析用標準試料から求めたものである。この試料では、検量線法による分析値と標準値が異なるものが多い。たとえば V は他の NBS 試料では誤差がほぼ 10% 程度であるのに対し、NBS 試料 464 では、標準値のほぼ倍の値を示しているし、Si, Mo, Nb などには 1~2 桁も異なる値を示している。これは試料 464 中の C 量が 2.45at% と他の試料の 0.30~0.69 at% に比べて著しく高

Table 4 Quantitative analysis of NBS standard 464 using calibration curves (at%)

Element	464	
	Standard value	Analytical value
C	2.452	—
Mn	1.310	1.26
P	0.030	0.207
Si	0.932	11.96
Ni	0.126	0.133
Cr	0.082	0.075
V	0.316	0.586
Mo	0.017	0.889
Nb	0.021	1.49
Al	0.010	0.134

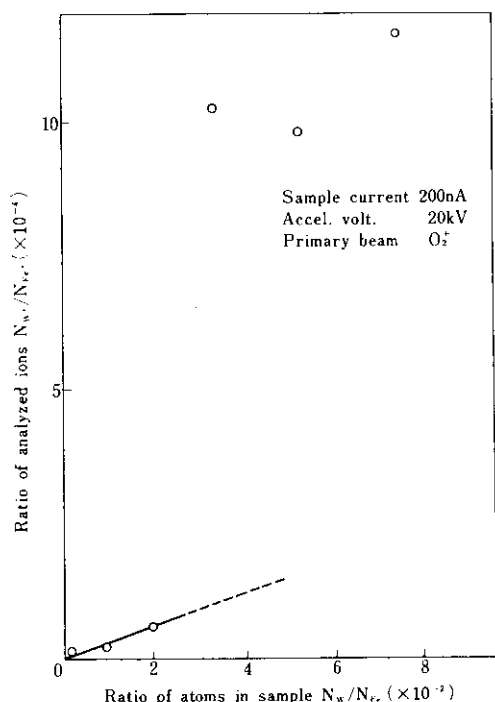


Fig. 12 The relation between the ion intensity ratio (N_{W^+}/N_{Fe^+}) and the atomic fraction of W (N_W/N_{Fe}) in Fe-W binary alloys

いたために試料中に析出相が存在し、それによって合金元素のイオン化効率が変化したことが原因であると推定される。

同様の現象が、先に述べたけい光X線分析用標準試料の Fe-W 合金についても観察された。Fig. 12 にこのときのWとFeの原子数の比とイオン強度比の関係を示す。合金量が少ない場合には、イオン強度比はWの重量の増加とともに直線的に増加するが、5 wt% 以上になるとイオン強度比が急激に大きな値になっている。これらの試料では、C量が0.002%以下と低い、Wが5wt%以

上になるとε相があらわれる。イオン化効率の著しい増加はちょうどε相の析出に対応している。

このような Fe イオンに対する目的元素イオンの強度の比が析出相によって変化するという事実をさらにくわしく検討するために、目的元素濃度を一定にしてC量を変化させたときの Fe に対する目的元素のイオン強度比を測定し、炭化物の析出との関連性を調べた。もちいた試料は、電解鉄を素材として真空溶解により作成した Fe-0.22% Ni, Fe-0.20%Mn, Fe-0.18%V, Fe-0.36%Nb の4合金である。Table 5 にそれらの化学組成を示す。これらを脱炭ないし浸炭処理することによってC量を0.001~0.7 wt% の範囲で変えたあと、710°C で真空焼鈍し水冷してある油中に焼き入れた。Fig. 13 に各合金における測定結果を示す。C量によりイオン強度比が変化するように元素によって異なっている。C量の増加とともにイオン強度比が Fe-Nb 合金の場合は 2.45×10^{-3} から 6.11×10^{-3} まで、また Fe-V 合金の場合

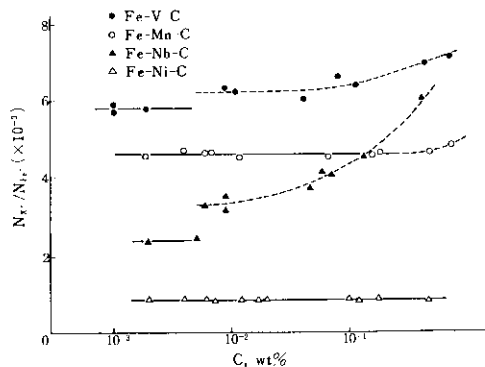


Fig. 13 The relation between the ion intensity ratios (N_{X^+}/N_{Fe^+}) and the concentration of C in Fe-Nb, Fe V, Fe-Mn and Fe-Ni alloys

Table 5 Chemical composition of Fe-X binary alloy (X: Ni, Mn, V, Nb)

(wt%)

	C	Mn	Ni	V	Nb	Si	P	S	O	N
Fe-Ni-C	0.020	<0.001	0.22	—	—	0.004	0.002	0.003	0.0056	0.0001
Fe-Mn-C	0.019	0.20	—	—	—	0.008	0.003	0.003	0.0036	0.0011
Fe-V-C	0.012	<0.001	—	0.18	—	0.008	0.003	0.002	0.0033	0.0001
Fe-Nb-C	0.010	0.008	—	—	0.36	0.014	0.002	0.003	0.0033	0.0001

は、 5.75×10^{-3} から 7.05×10^{-3} までと大きく変化している。これに対して Fe-Mn 合金と Fe-Ni 合金の場合には、それぞれ 4.70×10^{-3} および 8.30×10^{-4} とほぼ一定値を示している。710°C で焼鈍したとき、Fe-V 合金ではこの間に V_4C_3 および $(Fe, V)_3C$ が析出しており¹¹⁾、また Fe-Nb 合金ではさらに複雑な析出相がある¹²⁾ことから考えて、このようなイオン強度比の変化は、フェライト素地および析出相中に存在する合金元素の量、Fe や C との結合状態、結晶構造などの影響によるものと思われる。また Ni, Mn においてはセメンタイトが析出しているにもかかわらず一定の値を保っているが、なぜ Ni, Mn の場合にはセメンタイトがイオン強度比に影響をおよぼさないかは現在のところ明らかではない。

5.4 局所熱平衡プラズマモデルによる定量分析

先に述べたように CARISMA で定量分析をおこなう場合、プラズマ温度 T と電子密度 n_e を決めるために内部標準元素が2種類以上必要であ

る。C, Co および V を内部標準として NBS 標準試料を分析した結果を Fig. 14~17 に示す。図の縦軸は他の分析方法によって求めた標準値であり、横軸は CARISMA による分析値である。このモデルの提案者である Andersen らのデータもあわせて示してある。Si, Cr, Cu, Ni, Mn などは標準値にかなり近い値が得られているが、Sn, Al などはあまりよく一致しない。また、Mo, P は CARISMA によって求めた値が標準値とくらべて小さい値になっているが、その誤差は Fig. 17 に示すようにほぼ一定になっている。Andersen によれば、このような誤差は Zr, Nb などでも観察されることになっているが、筆者らの計算ではそのような傾向は認められなかった。

5.5 考 察

Fig. 13 に示したように、鉄鋼中の合金元素量が増え析出相があらわれてくると、鉄に対する合金元素のイオン強度比が変化する元素があるということは検量線法によって定量分析をおこなおうとする場合、非常に大きな問題となる。この現

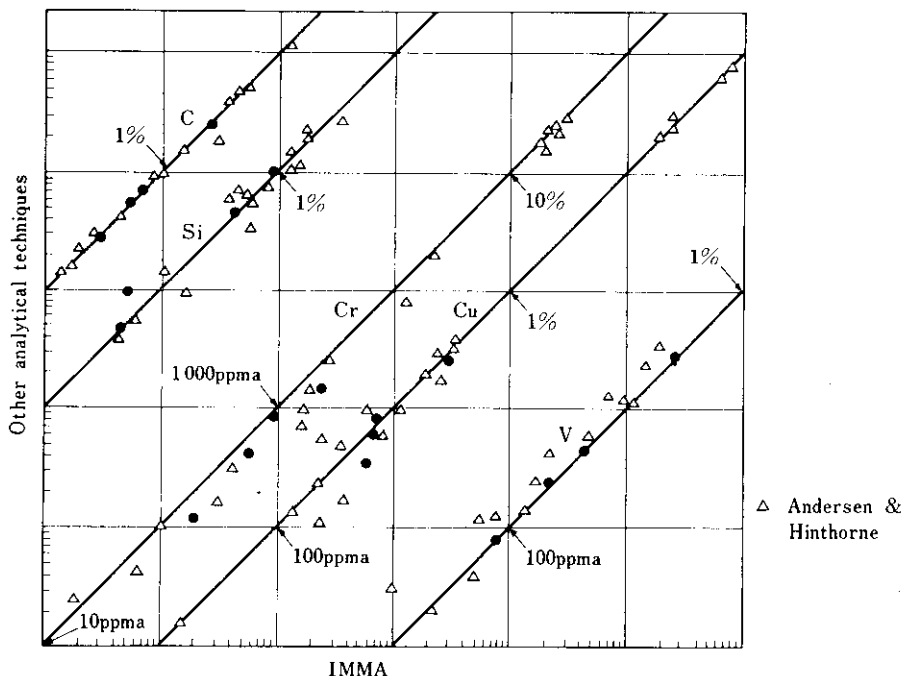


Fig. 14 Comparison of the analysis of IMMA with those of other analytical techniques for C, Si, Cr, Cu and V

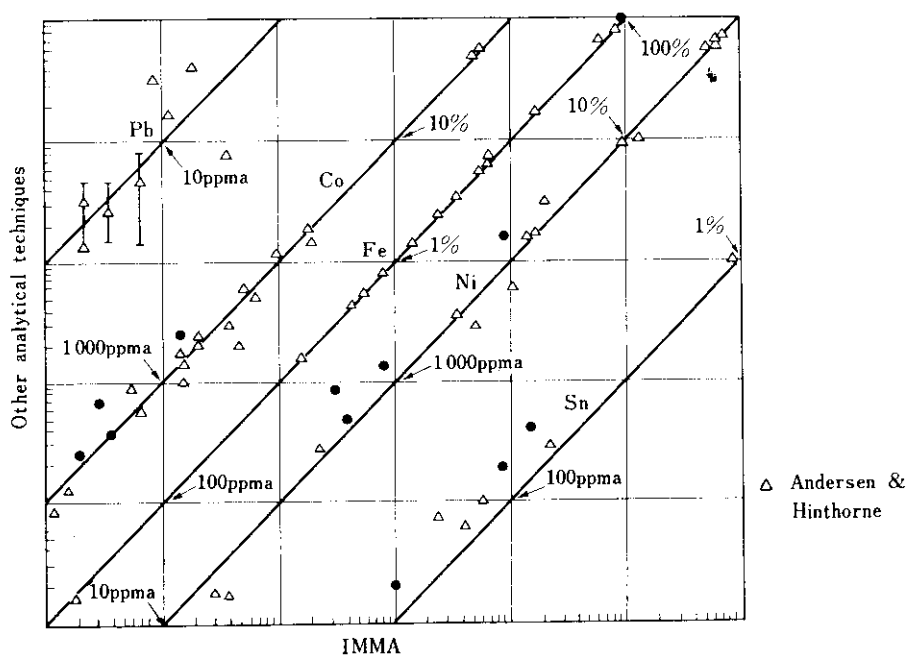


Fig. 15 Comparison of the analysis of IMMA with those of other analytical techniques for Pb, Co, Fe, Ni and Sn

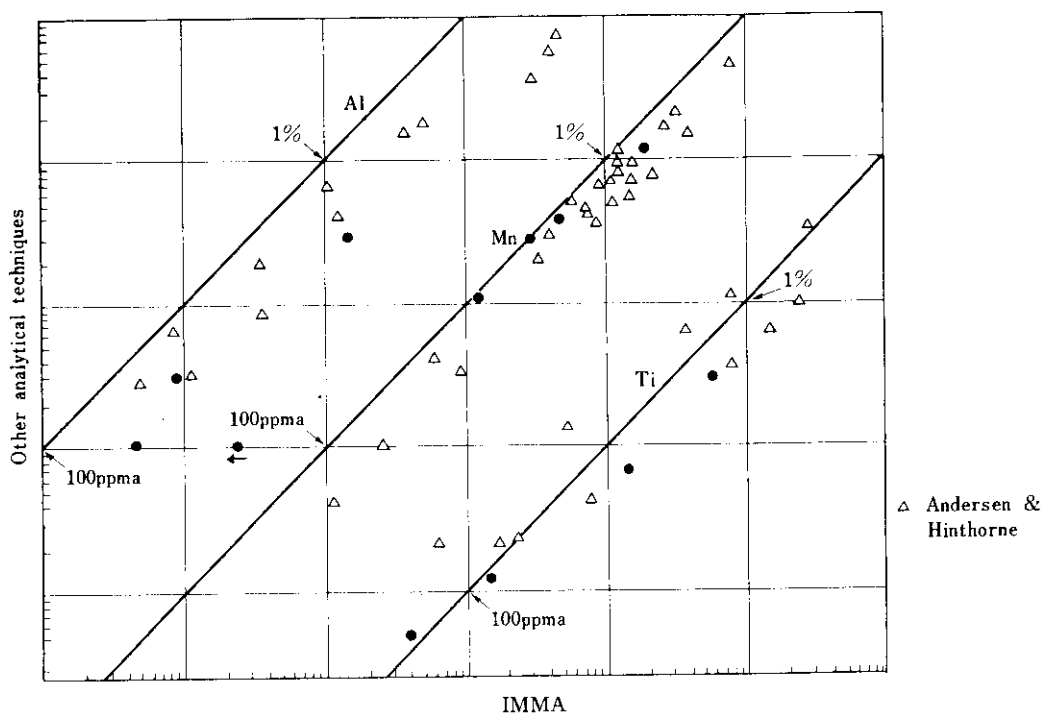


Fig. 16 Comparison of the analysis of IMMA with those of other analytical techniques for Al, Mn and Ti

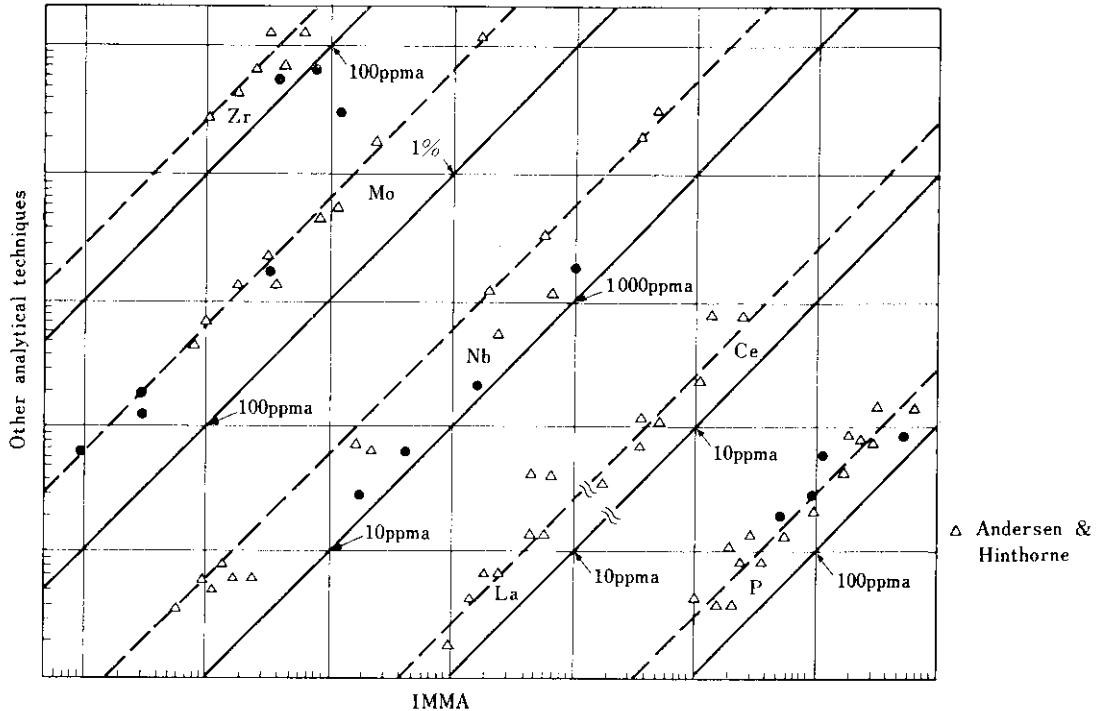


Fig. 17 Comparison of the analysis of IMMA with those of other analytical techniques for Zr, Mo, Nb, Ce, La and P

象は5・1の(1)および(2)式では無視されており、その意味ではこれらの式は正確に N_{X^+} をあらわすものではない。また相変化は仕事関数にも影響をおよぼすが、仕事関数の項は測定されるすべての元素に共通のものであるから比をとると消えるので、この現象をあらわす項ではないといえる。したがって厳密に言えば、(1)式は次のように書きあらわされるべきである。

$$n_{i,X^+} = n_P P_{X^+} \eta_{X^+} S_{X^+} a_{i,X} C_X e^{-w/4T} \dots (17)$$

ここでは P_{X^+} は、相変化によってイオン化効率が変化するのを補正するために導入された項で、一般に合金元素量の関数となる。(17)式と(2)式をもちいると前述の(4)式は次のようになる。

$$\frac{N_{X^+}}{N_{Fe^+}} = K_X \frac{P_{X^+}}{P_{Fe^+}} \cdot \frac{C_X}{C_{Fe}} \dots (18)$$

したがって検量線法によって定量分析をおこなおうとする場合は、 P_{X^+}/P_{Fe^+} がほぼ一定となるような合金元素濃度の範囲でしか適用できないということになる。検量線法の適用範囲をひろげるためには、 P_{X^+}/P_{Fe^+} の値を求めなければならない。

最近の研究から、低合金鋼中炭化物形成元素については、C量のみによって P_{X^+}/P_{Fe^+} が決まることがあきらかとなった。この点について今後さらに研究をすすめる予定である。

一方、CARISMAにおいてはこのような問題は生じない。Fig. 14~17にはNBS標準試料464の分析値も含まれており、その精度は他のNBS標準試料の分析値とほとんど変わらない。このことはCARISMAにおいては、析出相による影響をすでにその定量式の中で補正していることを意味している。おそらく T と n_e の変化としてとらえられているのであろう。

なおCARISMAについては物理的な意味、とくに局所熱平衡プラズマの存在については疑問視する研究者が多い。しかしながら比較的単純なモデルによって合金元素量の値を知ることができることは、実用上大きな長所である。現在の取り扱いでは合金元素量の桁数を知る程度であるが、今後さらに検討を続け、より正確な定量法を確立するように努力していく必要がある。

6. 結 論

IMMA の鉄鋼分析への応用を試み、種々の実験をおこなった結果、次のような結果を得た。

(1) ごく薄い表面層の深さ方向の分析をおこなう場合、試料を Al_2O_3 粉末でバフ研磨することにより、平滑でコンタミネーションの少ない表面を再現性よく作り出すことができた。

(2) O_2^+ イオンビームを細束化し、試料表面の一定領域を走査する方法により試料を比較的均一

にスパッタできることが判明した。

(3) これらの手法により Fe-0.1%Al 合金中の Al の表面濃化などを測定することができた。

(4) H, B などの軽元素の 2 次元分布を容易に測定することができた。

(5) 合金元素濃度が低い場合には、検量線法によって比較的精度よく定量分析がおこなえた。

(6) 合金元素濃度が高い場合には、局所熱平衡プラズマモデルにもとづく定量分析法 (CARISMA) により、合金元素の濃度をある程度まで推定できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) H. Nishimura and J. Okano : Japan. J. Appl. Phys., **8** (1969) 11, 1335
- 2) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne : Anal. Chem., **45** (1973), 1421
- 3) V. Leroy, J. P. Servaes, and L. Habraken : C. R. M. (1973) 35, 69
- 4) C. A. Andersen : Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys., **2** (1967) 61
- 5) R. Shimizu : Japan J. Appl. Phys., **13** (1974), 228
- 6) R. Shimizu, T. Ishitani and Y. Uemura : Japan J. Appl. Phys., **13** (1974), 250
- 7) J. Eggert : Z. Phys., **20** (1919), 570
- 8) M. N. Saha : Proc. Roy. Soc., **A99** (1921), 135
- 9) H. W. Drawin : Reactions Under Plasma Conditions (M. Venugopalan ed.), (1971), 94, [Wiley, N. Y.]
- 10) G. Herzberg : Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, (1950), 123, 125, 467, [D. van Nostrand]
- 11) F. Wever, A. Rose and H. Eggers : Mitt Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., **18** (1936), 239
- 12) H. Eggers and W. Peter : ibid., **20** (1938), 205