

川崎製鉄技報  
KAWASAKI STEEL GIHO  
Vol.21 (1989) No.2

---

分析技術の最近の動向

Current Trends in the Technology of Chemical and Physical Analyses

---

松村 泰治(Yasuharu Matsumura)

要旨：

鉄鋼および新材料の研究開発に貢献する分析技術の動向について概説した。材料研究における高度かつ多様なニーズが元素分析、形態分析、表面分析および構造解析技術の発展をもたらした。ICP, GDS, SIMS など多くの方法が確立され、種々の材料のキャラクタリゼーションに活用された。その結果、材料および製造プロセスの開発・改善がもたらされた。要素技術の極限化、測定、解析技術の充実など今後の課題についても述べた。

---

Synopsis :

An overview is presented regarding the current trends in the technology of chemical and physical analyses at Kawasaki Steel, which are contributing to research and development of steel and new materials. Advanced and complicated needs for material research have caused progress in the techniques of elemental, phase, surface and microstructural analyses. Many methods including ICP, GDS and SIMS have been established successfully and applied in combination to the characterization of various materials, resulting in the development and improvement of our products and manufacturing processes. Future requisites for further technological progress in chemical and physical analyses are also mentioned, which include perfection of fundamental techniques, improvement of both hardware and software in analytical measurements and data processing.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

## Current Trends in the Technology of Chemical and Physical Analyses



松村 泰治  
Yasuharu Matsumura  
技術研究本部 計測・  
物性研究センター 主  
任研究員

### 1 緒 言

企業における分析部門の役割は、(1) 原材料の品質評価、(2) 生産工程の操業管理と品質保証、(3) 研究開発における材料・プロセスの評価と解析、に大別される。なかでも材料の評価・解析技術（総合的分析技術：キャラクタリゼーション）は新技術および新製品開発の鍵となる基盤技術として、最近ますますその重要さを増しており、より高度な技術レベルが要請されている。

一方、日本の鉄鋼業界は複合経営をめざして電子材料、ファインセラミックスなどの先端分野に進出しつつあり、これに対応して分析に対するニーズも多様化し、従来にも増して広範な分析技術を保有し駆使する必要に迫られている。

当社の分析部門では新技術の開発、先端機器の導入と実用化、さらには蓄積した固有技術の高度化により鉄鋼材料の研究開発を支援あるいは先導してきた。また、そこで培った高度な技術力と豊富なノウハウを基に新材料の研究開発に対処している。本稿では分析特集号の嚆矢として当社における分析技術の現状と動向および今後の課題について材料研究へのかかわりを中心に概説する。

### 2 分析方法の概要

鉄鋼分野で用いられる分析方法は、製造技術の進歩に伴って、湿式化学分析から発光分光分析および蛍光X線分析法を主体とする迅速かつ精度の良い機器分析法に移行してきた<sup>1)</sup>。また、製品の高級化、高付加価値化を反映して、二次イオン質量分析法など、いわゆるマイクロビームアナリシス<sup>2)</sup>の新しい方法が導入・実用化された。最近では、電子材料、ファインセラミックスなど、ハイテク分野への進出に対応して、さらに高度な方法が研究されている。一方、要求される分析情報から分類すると、元素分析から形態および状態分

### 要旨

鉄鋼および新材料の研究開発に貢献する分析技術の動向について概説した。材料研究における高度かつ多様なニーズが元素分析、形態分析、表面分析および構造解析技術の発展をもたらした。ICP、GDS、SIMSなど多くの方法が確立され、種々の材料のキャラクタリゼーションに活用された。その結果、材料および製造プロセスの開発・改善がもたらされた。

要素技術の極限化、測定・解析技術の充実など今後の課題についても述べた。

### Synopsis:

An overview is presented regarding the current trends in the technology of chemical and physical analyses at Kawasaki Steel, which are contributing to research and development of steel and new materials. Advanced and complicated needs for material research have caused progress in the techniques of elemental, phase, surface and microstructural analyses. Many methods including ICP, GDS and SIMS have been established successfully and applied in combination to the characterization of various materials, resulting in the development and improvement of our products and manufacturing processes. Future requisites for further technological progress in chemical and physical analyses are also mentioned, which include perfection of fundamental techniques, improvement of both hardware and software in analytical measurements and data processing.

析、表面および界面分析、構造解析と多岐にわたり、さらには極微量分析、微小領域分析へと極限化が進んでいる。現在、当社をはじめ鉄鋼各社で研究・利用されている主要な分析方法をTable 1に示す。総合素材メーカーとして多様な材料を扱っている性格上、広範な分析技術を対象としていることがわかる。これらのうち、製鉄所分析業務にかかる部分および新技術の一部は次編以降に詳述されているので参照されたい。

### 3 最近の分析技術

材料は、対象全体をいわゆるバルクとして、あるいは表面、界面など局部として分析され、その結果から総合的に評価される。このため個々の分析技術だけでは対応できない。しかし、ここでは簡明という観点から、分析技術をバルクの分析、表面および界面の分析、ミクロ組織の解析に区分して述べる。

#### 3.1 バルクの分析

##### 3.1.1 元素分析

原材料および製品の品質、特性は、基本的には、構成元素の種類

\* 平成元年4月13日原稿受付

Table 1 Outline of analysis methods

Title of method	Principle or procedure	Application
Atomic Absorption Spectrometry (AAS, ET-AAS)	Acid digestion and measurement of absorption spectrum	Elemental analysis
Electrolysis in Non-Aqueous Solvent	Separation by electrolysis and chemical analysis	Phase analysis and state analysis
Ion-Chromatography	Separation by absorbent in elution and detect	State analysis
Atomic Emission Spectrometry (AES)	Spark excitation and measurement of emission spectrum	
Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)	Acid digestion, excitation in Ar plasma and measurement of emission spectrum	Elemental analysis
Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)	Acid digestion, excitation in Ar plasma and mass analysis of ion	
X-Ray Fluorescent Spectrometry (XRF)	X-ray irradiation and measurement of fluorescent X-ray	
Electron Probe Micro Analysis (EPMA)	Electron beam irradiation, measurement of fluorescent X-ray and image analysis	Elemental analysis and state analysis
Infrared Absorption Spectroscopy (FT-IR, IR)	Infrared irradiation and measurement of rotation-vibration spectrum	Organic analysis and elemental analysis (C, O)
Liquid-Chromatography (HPLC, LC)	Separation by absorbent in liquid and detection	
Gas-Chromatography (GC)	Separation by absorbent in carrier gas and detection	Organic analysis
Gaschromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)	Separation by GC and mass analysis of molecule ion	
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	Measurement of nuclear magnetic resonance-spectrum in magnetic field	
Ion Microprobe Mass Analysis (IMMA)	Sputtering ionization (high energy) and mass analysis of secondary ion	
Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)	Sputtering ionization and mass analysis of secondary ion	Surface analysis (elemental)
Auger Electron Spectroscopy (AES)	Electron beam irradiation and energy analysis of Auger electron	Surface analysis (state)
X-Ray Photoemission Spectrometry (XPS)	X-ray irradiation and energy analysis of photo electron	
Laser-Raman Spectroscopy	Laser irradiation and measurement of Raman spectrum	Surface analysis (organic)
Glow Discharge Emission Spectroscopy (GDS)	Sputtering excitation and measurement of emission spectrum	Surface analysis (elemental)
Transmission Electron Microscopy (TEM, STEM)	Magnified image of diffraction and transmission of electron	Microstructural analysis
Scanning Electron Microscopy (SEM)	Magnified image of secondary and backscattering electron	
Analytical Electron Microscopy (AEM)	STEM with energy dispersive X-ray spectrometer and electron energy loss spectrometer	Microstructural analysis and elemental analysis
High Voltage Electron Microscopy (HVEM)	High voltage TEM	Microstructural analysis
X-Ray Diffractmetry (XRD)	X-ray diffraction by crystal lattice	Phase and state analysis
Analysis of Mössbauer Effect	$\gamma$ ray irradiation and analysis of resonance absorption spectrum	State analysis
Pole Figure Method	Crystal projection of X-ray diffraction	Microstructural analysis

および量で代替されるので、元素分析は評価・解析のベースといえる。鉄鋼分野における元素分析法は、前述したように湿式化学分析法、原子吸光法、発光分光分析法、蛍光X線分析法がその主流となっており、それぞれJIS法として規格化されている。しかし、革新的な製造技術の開発、材料研究の高度化に伴い、分析すべき元素の種類、濃度範囲が拡大され、特に微量分析のニーズが高まり、JIS法だけでは対処できなくなっている。また、Siウェハー、半導体など超高純度材料においては、鉄鋼材料より数桁も少ない極微量分析が要請されている。

Fig.1には主な分析手法について適用濃度範囲と分析領域<sup>3)</sup>を示した。微量および極微量分析は、発光分光分析法に属する誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)と二次イオン質量分析法(SIMS)を中心に研究が進んでいる。

多元素が同時に分析でき、しかも感度の高いICPでは、鉄鋼、太陽電池用シリコンあるいはファインセラミックス中の不純物分析などが検討されている。特に、マイクロインジェクション法の併用による鉄鋼中微量B、Pの分析<sup>4)</sup>、黒鉛炉を用いる直接挿入法の開発による高感度化<sup>5)</sup>など、溶媒抽出などの濃縮・分離操作を必要とせずに、ppmないしはそれ以下の濃度域が定量されるようになっている。

極微量分析法として最も活用されているのがSIMSである。分析領域は1μm程度と狭いものの、ppbレベルの高い感度を有するので、電子材料の不純物およびドーパントの分析などに威力を發揮している。最近では、Csイオン銃の装備、光学系の改良などによりグレードアップした装置<sup>6)</sup>も導入されており、その有用性がますます高められると予想される。

電子材料の不純物分析では、赤外吸収法によるC、Oの定量も研究しているが、SIMSと同様に標準試料の整備が課題となっている。

極微量分析では、上述の分析方法に加えて、非破壊、絶対定量法の荷電粒子励起X線分析法や中性子放射化分析法も利用されている。しかし、装置および管理上の制約が多く一般的でない。当面は高感度の質量分析法をベースにした方法が主流を占めると予想される。なかでも、ICP-質量分析法は、試料の制約がほとんどないので、今後応用拡大の研究を進めなければならない。

### 3.1.2 形態および状態分析

材料中に存在する元素あるいは化合物の形態および状態を定量的に把握することも、材料研究の重要な鍵となる。例えば、鋼中の炭化物、窒化物あるいは各種の金属間化合物は強度、靭性などに大きな影響を及ぼすので、その形態や量から添加元素の種類と量、熱処理条件などが決定される。化合物の同定には、一般に簡便かつ迅速なX線回折法を適用しているが、定量性の観点からアセチルアセトン系を中心に非水溶媒電解法が研究されている。りん化物の抽出、酸化カルシウムと硫化カルシウムの分離など不安定な析出物も分離定量できる技術を開発している。また、この研究からPプリント法<sup>7)</sup>が展開され、金属材料中のP偏析が簡単に検出できるようになった。さらにFe-P/Zn-Fe二層合金めっき鋼板などの形態別分析法<sup>8)</sup>の開発にもつながっている。

成分元素の結合状態を解析するには、オージェ電子分光法(AES)や比較的広い面積が測定できるX線励起電子分光法(XPS)も利用されている。しかし、nmレベルの表面を分析する場合が主体なので後述する。

メスバウアー効果を利用した解析法はFe原子の状態分析に関する研究が進められている。Fe原子近傍の原子と核外電子位置の変化からめっき層を同定したり、Fe-B-Si系非晶質合金薄帯の鉄損を解析<sup>9)</sup>するなどの応用研究が活発になっている。

また、厳密な意味での状態分析とは言えないが、画像処理機能を備えた新しいタイプのX線マイクロアナライザ(EPMA)<sup>10)</sup>による解析も研究されている。元素の分布状態から化合物あるいは相を同定するとともに定量も可能な汎用分析法として、適用対象および解析方法の拡充が進展中である。

一方、めっき液など溶液試料についても、溶解成分の形態が操業管理の重要な指標として重視され、イオンクロマトグラフィーを用いた次亜りん酸の形態分析<sup>11)</sup>などの研究を展開している。

バルクの形態および状態分析には光音響分光法なども研究されているが、上述した方法の高度化とともに今後の発展が望まれる。

### 3.1.3 有機分析

タール・ピッチを原料とする炭素繊維あるいは化成品、自動車用有機被覆鋼板、制振鋼板、射出成型用バインダーなど、多様な有機材料を対象として異性体の識別、微量不純物の同定と定量、未知混合物の組成解明などのニーズが提起されている。これには、元素分析、赤外分光法、各種のクロマトグラフィー(液体、ガス、薄層)、ガスクロ・質量分析法などの一般的な分析方法に加えて、固体試料も直接測定できる核磁気共鳴法を適用し、分析方法が確立されつつある。

しかし、有機分析において重要な技術は、いうまでもなく、分離と構造解析である。最近の分析装置は、豊富なデータベースと検索プログラムを内蔵しており、単離された物質であれば比較的容易に同定できるシステムになっている。鉄鋼分野で扱う対象は未知混合物や高分子材料が多く、前者については分離が、後者については構造解析がそれぞれ同定および定量のポイントであり、これらの研究が推進されている。

分離方法については、溶媒抽出と各種のクロマトグラフィーが主体であるが、今後は超臨界流体を利用した分離分析法の研究が重要となろう。構造解析は、前述した種々の分析方法により得られた結果を総合的に評価するためのソフトウェアを充実させなければならない。いずれにしても鉄鋼分野の分析者には、新材料の場合と異なって共通技術が少ないとえ固有技術の蓄積がない分野であり、分析技術だけでなく対象物の物性も含めたアプローチが重要である。

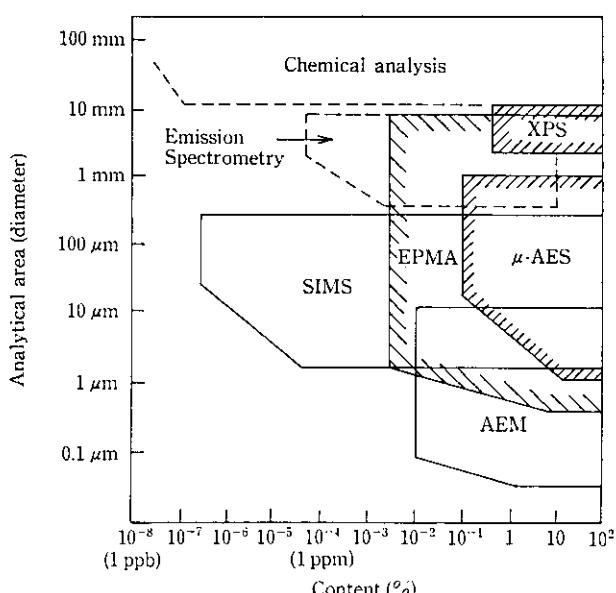


Fig. 1 Analytical range of various methods

### 3.2 表面および界面の分析

材料特性は、前述したように、基本的には構成元素の種類と濃度に支配される。しかし、製造工程における熱処理条件や雰囲気ガスなどの影響による表面性状の変化、粒界など微小部での偏析あるいは表面汚染が特性に大きな影響を与える場合がある。また、Siウェーハー絶縁膜や表面処理鋼板めっき層のように、素材表面に異種の材料・成分を賦与して新しい機能を付加する技術の開発もある。このようなことから、表面および界面の分析結果は材料やプロセスの研究に重要な情報となっている。固体表面の解析に必要とされる情報は、元素(原子)について、その種類と量、結合状態、配列と構造などであり、測定すべき領域も最表面や局部微小域に限定されず、深さ方向の分布状態分析も必要となっている。これには、一般に、マイクロビームアナリシスを中心とする各種の方法が適用されている。主な方法について測定できる領域の深さと広がり<sup>2)</sup>をFig. 2に示した。

このうち、SIMSは、ほとんどすべての元素を感度よく測定できるうえ、定量性も良いので極微量元素分析法として、半導体はじめ多様な試料を対象に研究が進んでいる。また、不純物や表面汚染物質の分析だけでなく、イオンスピッタリングを利用した深さ方向分布状態評価の機能を活用して、表面処理鋼板めっき層の分析<sup>12)</sup>をはじめイオン注入層中ドーパントの解析など広く応用を進めている。

表面および界面における元素の化合状態を把握するためには、X線励起電子分光法(XPS)およびオージェ電子分光法(AES)も有力な武器である。XPSは、数mm<sup>2</sup>の比較的広い面積が測定できるので、平均的な評価が可能である。めっき被膜中の金属および各種酸化物の形態分析<sup>13)</sup>への応用から半導体結晶のバンド構造測定まで適用拡大が図られている。最近では、約150μm<sup>2</sup>の微小領域が測定できる装置<sup>14)</sup>も導入され、実用化を進めている。一方、AESは、ビームが極細束まで絞れること、C、P、N、Sなど軽元素が感度よく測定できることなどから、鋼材の粒界偏析<sup>15)</sup>、半導体の表面酸化などサブミクロンの微小領域における形態分析法として利用されている。XPSとともにさらに、応用研究の進展が期待されている。

これに対し、高真空中を必要としない分析法として、グロー放電発光分析法(GDS)や超薄膜X線回折法も研究されている。GDSは、

めっき層付着量および組成の分析法<sup>16)</sup>として、工程管理にも活用されている。また後者の方法は、鋼板表面酸化物の同定<sup>17)</sup>などに広く利用されていて、いずれも操作が比較的簡単な表面分析法として適用拡大が進められている。

表面および界面の分析については、個々の測定法における定量性の向上とともに、材料特性や欠陥などについて、その評価および発現メカニズムの解明などキャラクタリゼーション技術の充実を急がなければならない。また、ラザフォード後方散乱法、光音響分光法など新しい方法の研究も課題となっている。

### 3.3 ミクロ組織の解析

ミクロ組織は、これまで電子顕微鏡による金属組織の観察<sup>18,19)</sup>、相の同定などを対象として、研究されてきた。しかし、材料研究の進展に伴って、微小領域の結晶構造や結晶方位関係が材料特性に大きな影響を及ぼすことが明確になるにつれ、急速に分析ニーズが高まった。これと呼応するように、装置が高性能化され、高度な研究が進められている。その代表的な装置が、走査透過型電子顕微鏡にエネルギー分散型X線分光法(EDX)および電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせた、分析型電子顕微鏡(AEM)である。AEMでは、結晶粒の方位解析などに加えて、EDXによる元素分析、EELSによるC、Oなど軽元素の分析の機能も具備しており、ミクロ組織の解析に強力な方法となっている。最近では、高加速電圧型<sup>20)</sup>のAEMも開発・導入され、イオンエッチングなど薄膜試料作製法の開発とあいまって原子レベルでの格子欠陥、粒界構造が観察できるようになり、特に、電子材料関係を中心に解析法が確立されつつある。また前述の表面分析法と組み合わせての解析研究も進んでいる。この技術は今後一層の応用範囲拡大と材料解析への寄与が期待される。しかし、一方では、さらなる高性能化と走査型トンネル顕微鏡など新技術の研究も必要となっている。またミクロ組織のダイナミック観察(高温など)も重要な課題となろう。

ミクロ組織の解析法とは言えないが、材料特性を結晶方位関係など構造解析の観点から評価するのに、X線回折法はその軸ともいえる方法である。電磁鋼板あるいは冷延鋼板を対象とした特性X線による正極点図測定など、集合組織解析によく利用されている手法に加えて、コッセル回折像を用いた方向性珪素鋼板結晶方位の解

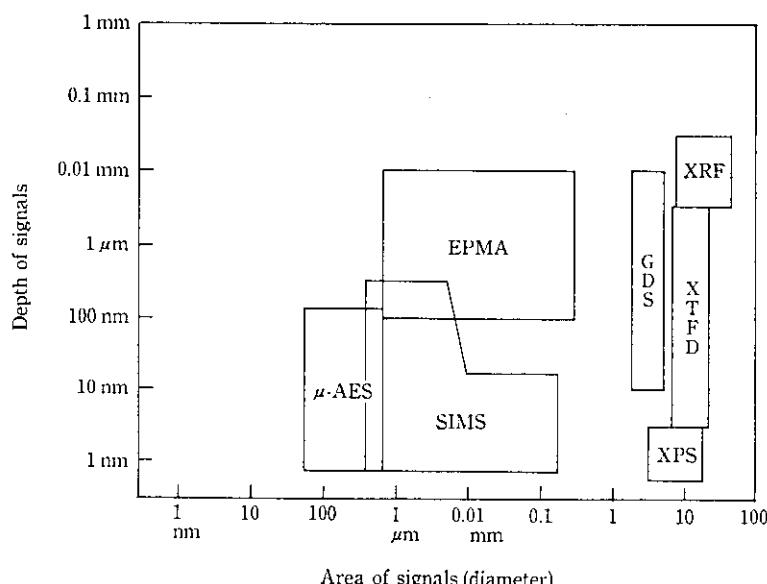


Fig. 2 Analytical region of signals by various methods

析<sup>21,22)</sup>、非晶質の動径分布解析をベースにした Fe-B-Si 系非晶質合金磁気特性の焼純温度依存性の解析<sup>23)</sup>など、従来の材料のみならず新しい素材に関する研究も進められている。最近では、細束 X 線を用いた微小部 X 線回折装置も導入され、10 μm<sup>φ</sup> 以上の微小領域についての構造解析が進展しつつあり、材料特性あるいは欠陥部のメカニズム解明に有効な方法であるとの認識が高まっている。今後は、高輝度 X 線導管の開発などにより、高感度化、細束化された電子線回折法に匹敵ないしは凌駕する技術になるであろう。

#### 4 今後の課題

画期的な材料、製品を創り出すには、要素技術および原材料の高度化と複合化がポイントとなるが、それ以上に、物理現象、化学反応など物質相互の反応を探索して物性発現のメカニズムを解明することが重要なアプローチ方法といわれている。これには分析技術が重要な地位を占めており、その役割を果たすには、分析の要素技術を極限にまで高めるとともに、総合的な技術として機能させなければならない。

要素技術の極限化という観点からは、高いエネルギーを持つ強力な励起源、各種ビームの細束化技術、効率的な光学素子、起高真空システムなどハードウエアの開発を待つところが多い。しかし、既にシンクロトロン光、荷電粒子の利用など実用化の進んでいる分野もあり、研究の進展が期待されている。さらに、従来の静的測定から過渡現象などの動的測定（真の *in situ* 測定）へと展開する技術の開発も望まれる。また、極限領域（量、面積）での定量性の向上も大きな課題である。湿式化学分析における化学量論のように、例えば、表面分析における相対感度係数ではスペッタリング効率、励起効率など基本特性からの絶対評価が必要となっている。

一方、ハードウエアの進歩に伴って、ソフトウェアの高度化も進めなければならない。その 1 つは試料調製を含めた測定技術の充実であろう。分析機器の感度、精度が高まるほど、マイクロコンタミネーションの問題が顕在化する。例えば、極微量分析では、単原子層のガス吸着が測定結果に重大な誤差をもたらすことがある。クリーンルームでの処理と測定、超純水など高純度試薬の使用、スペッタリングによる洗浄などの方法はあるが、試料の変質なども考えられ困難な課題である。測定技術そのもののレベルアップも含めて、

分析技術者が方法の本質を充分理解し対処するのが、解決策はなくとも、適切なやり方であろう。

ソフトウェアのもう 1 本の柱は解析システムの確立といえる。超電導物質の開発における各種分析技術の適用と超電導現象の解明を例示するまでもなく、要素技術を駆使して総合的に解析するキャラクタリゼーションの重要性がますます高まってゆくのは明らかである。近年、画像処理技術の発展に伴い、個別に解析機能を持つ装置が増加しているものの、その機能は統計処理の域を出ていない。もちろん、機能がレベルアップされても直ちにシステム化にはつながらず、個々の対象に応じた使い分けが必要となる。当面は解析ノウハウの蓄積、データギャザリングシステムの構築を課題とすべきである。

最後に、自動化の課題がある。自動化は研究の効率的推進のため重要な因子であり、これまでにも後続の報文で述べられるように製鉄所分析業務の各種自動化、GDS の自動化などが推進されてきた。また、測定の無人化だけでなく、全自动正極点図測定装置や EPMA など、データ処理の自動化も進められている。今後は、画像処理の高度化、人工知能の適用など、解析システムの構築につながる高度な自動化技術を検討しなければならない。

#### 5 結 言

材料およびプロセス研究の展開に重要な役割を担う分析技術について、当社の現況と動向および今後の課題を述べた。

現在、分析技術は第 3 世代に入ったといわれ、研究の主流は原子、分子レベルの分析に移りつつあるが、マクロ、セミミクロ領域の元素分析、状態分析などでも、極微量成分の定量など極限化が進んでいる。これらの技術は、それぞれが同時に、あるいは分担して進展し、いわゆるキャラクタリゼーション技術として総合的に活用されるものである。その高度化には、要素技術の深化だけでなく、周辺技術の理解と吸収、対象物の基本物性把握も重要なポイントとなる。

研究開発を支援し、さらには先導する技術として、分析技術の重要性が今後飛躍的に高まるのは明白であり、分析研究者の責務も大きくなる。鉄鋼材料の分析で培った技術力を新しい分野に対応し、さらに応用力を蓄積してきた経緯をふまえ、常に未知の分野に挑戦すべくたゆまない努力を積み重ねなければならない。

#### 参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会：「日本鉄鋼業における分析技術」，(1982)，22，[日本鉄鋼協会]
- 2) 日本学術振興会第 141 委員会：「マイクロビームアリシス」，(1985)，[朝倉書店]
- 3) 佐々木康夫：金属，7 (1988)，22
- 4) 藤本京子、岡野輝雄、松村泰治、針間矢宜一：分析化学，35 (1986) 8, 651
- 5) 藤本京子、岡野輝雄、松村泰治：分析化学会第 37 年会講演要旨集，3H17，(1988)
- 6) 鈴木敏子、藤村 亨、長沼敬一、清水真人：川崎製鉄技報，21 (1989) 2, 135
- 7) 船橋佳子：日本金属学会誌，26 (1987) 6, 517
- 8) 京馬幸子、船橋佳子、松村泰治、針間矢宜一：鉄と鋼，72 (1986) 5, S417
- 9) 北野葉子、清水真人、京野一章、森戸延行：川崎製鉄技報，21 (1989) 2, 83
- 10) 横石規子、山本 公、松村泰治：川崎製鉄技報，21 (1989) 2, 132
- 11) 安原久雄、岡野輝雄、松村泰治：分析化学会第 47 回討論会要旨集，2E14 (1986)
- 12) 鈴木敏子、大橋善治、角山浩三：鉄と鋼，72 (1986) 11, 1775
- 13) 山下孝子、大橋善治、角山浩三：鉄と鋼，70 (1984) 5, S293
- 14) 山下孝子、鈴木敏子、清水真人：川崎製鉄技報，21 (1989) 2, 138
- 15) 大橋善治、角山浩三：川崎製鉄技報，8 (1976) 2, 1
- 16) 古主泰子、大橋善治：鉄と鋼，72 (1986) 11, 1767
- 17) 片山道夫、清水真人：「第 23 回 X 線材料強度に関するシンポジウム論文集」，(1986), 47
- 18) 細引純雄、山本厚之、清水真人、小西元幸：日本金属学会昭和 59 年春期大会講演概要，(1984), 51
- 19) 細引純雄、山本厚之、清水真人、小西元幸：日本金属学会昭和 59 年春期大会講演概要，(1984), 53
- 20) 下村順一、細引純雄、清水真人：川崎製鉄技報，21 (1989) 2, 129
- 21) 前田千寿子、井口征夫、伊藤 康：日本金属学会誌，50 (1986) 10, 869
- 22) 前田千寿子、井口征夫、伊藤 康：日本金属学会誌，50 (1986) 10, 874
- 23) 前田千寿子、北野葉子、清水真人、森戸延行、小林真司：日本金属学会誌，(投稿中)