

Recent Technical Progress in Analysis and Material Evaluation in Kawasaki Steel



吉岡 啓一
Keiichi Yoshioka

技術研究所 分析・物
性研究部門長・工博



志村 眞
Makoto Shimura

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(課長)・理博



山本 公
Akira Yamamoto

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(課長)

要旨

川崎製鉄における化学分析、操業管理分析、表面分析、結晶構造解析などについて最近の技術動向を概説した。また、開発した分析技術として、鋼やシリコン材料中の不純物元素の極微量分析技術およびスパーク放電を用いた高精度発光分光分析技術を、新しい材料評価技術として FE-AES や SIMS を用いた表面分析応用例、FE-TEM の材料評価への応用例、X 線回折法およびラマン分光法を用いた高温でのその場分析装置とその応用例を紹介した。

Synopsis:

This article reviews the recent technical progress in chemical analysis, analysis for process control, surface analysis and microscopic characterization in Kawasaki Steel. The analytical methods, such as the highly accurate ultratrace analysis for steels and silicon materials and the spark discharge optical emission spectroscopy for gaseous constituents and inclusions in steels, have been developed in order to meet the requirements from the material developments and manufacturing process. It is demonstrated that FE-AES and FE-TEM have become novel powerful tools for surface and structure characterization. The application of X-ray diffraction and Raman spectroscopy to *in-situ* analysis at high temperatures are also described.

1 はじめに

川崎製鉄における分析技術および材料評価技術は、製品開発およびプロセス開発にともなう分析要求に応えながら進歩発展を遂げてきた。

たとえば、IF 鋼のように高純度化により種々の特性を向上させた鋼種が近年多数開発され、さらには一層の高純度鋼の開発を視野に入れた研究も検討されている。これにともない、元素によってはサブ ppm レベルの分析定量下限が要求されるようになっている。また、操業管理分析においても、生産性向上の点から一層の迅速かつ正確な分析技術が求められてきている。当社では、これらの要求に応え極微量分析技術や迅速操業管理分析技術などを開発してきた。

また、材料評価技術については、材料の品質の安定化の点からはもちろんのこと、製品開発の指針を得るために、より高度なキャラクターゼーション技術が要求されている。これに応えるために最新鋭の分析装置や結晶構造解析装置を用いた材料キャラクターゼーション技術の高度化を図ってきた。さらに、市販の分析評価装置のみでは近年の要求に応えるうえで限界があり、独自に装置を製作し、

新しい材料評価も実施している。

ここでは、当社の化学分析、工程分析などの分析技術と材料評価技術における最近の技術動向を概説し、いくつかの開発された分析技術と、近年導入あるいは開発した装置とそれを用いた材料評価の応用例を紹介する。

2 最近の技術潮流・新しい分析技術

2.1 微量分析

2.1.1 鋼中微量元素分析手法の開発

微量分析技術におけるこの 10 年の大きな進歩の一つとして、誘導結合プラズマをイオン源とする質量分析法 (ICP-MS) の装置性能が向上し、微量元素分析の分野で実用化されたことがあげられる。ICP-MS は多元素を同時に定量でき、さらに多くの元素で誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) よりさらに高い検出感度が得られるため、鉄鋼中の微量元素の分析には大変有効な手法である。

当社では早くから ICP-AES および ICP-MS の鉄鋼材料分析への応用について検討をはじめた。ICP-MS を用いて素材中の極微量成分を高感度・高精度に定量するには、目的成分を汚染の少ない状態で溶液化し、マトリックスから分離・濃縮することが重要である。さらに前処理操作の簡便化と空試験値の低減という観点から、でき

* 平成 11 年 5 月 31 日原稿受付

Table 1 Determination limits of trace elements in iron and steel

Element	Determination limit (ppm)	Method	Element	Determination limit (ppm)	Method
Be	0.05	1	Zr	0.01	2
B	0.05	4	Nb	0.01	2
Mg	0.3	1	Mo	0.01	2
Al	0.3	1	Cd	0.01	2
Si	0.05	3	Sn	0.1	2
P	0.5	3	Sb	0.05	2
Ca	0.3	1	Ba	0.01	1
Ti	0.1	1 or 2	La	0.01	1
V	0.1	1	Ce	0.01	1
Cr	0.3	1	Ta	0.01	2
Mn	0.01	1	Te	0.01	2
Co	0.01	1	Hf	0.01	2
Ni	0.1	1	W	0.01	2
Cu	0.02	1	Pb	0.01	1
Zn	0.07	1	Bi	0.01	1

Method 1: 4-Methyl-2-pentanone extraction/ICP-MS

Method 2: Anion-exchange chromatography/ICP-MS

Method 3: Gel adsorption/ICP-MS

Method 4: Borate specific ion exchange chromatography/ICP-MS

るだけ多くの元素に適用できる前処理法の開発が重要になる。以下に目的とする分析元素に応じて当社で開発した前処理法を記す。

Al, Cr, Ni などの金属不純物分析では試料を少量の塩酸、硝酸で分解後、4-メチル-2-ペンタノンを用いた溶媒抽出法によりマトリックス (Fe) を分離した²⁾。Cr含有率の高い試料ではCrを塩化クロミル ($\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}_9$) として揮散除去した³⁾。この方法では Be, Al (酸可溶性分のみ)、Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, Bi および希土類元素 (La, Ce など) の定量が可能である。

上記の抽出法で Fe との分離が困難な Mo, Sn, および塩酸-硝酸の混酸では溶解困難な W, Zr などの定量には試料の分解にふッ化水素酸を用い、目的元素をふッ化物錯体あるいはオキソ酸イオンとして強塩基性陰イオン交換樹脂に捕集してマトリックスと分離した³⁾。この方法では As, Zr, Nb, Mo, Sn, Te, Hf, Ta, W が同時定量できる。

Si, P はモリブデン酸錯体を形成させ、Sephadex G-25 のようなデキストランゲルに選択的に吸着させて鉄と分離後、溶液中の Mo を測定して間接定量した^{4, 5)}。

B は試料中の BN を硫酸-りん酸白煙処理により完全分解した後、多価アルコール基を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-743) を用いて鉄と分離した⁶⁾。

以上の方法による高純度鉄中金属不純物元素の定量下限 (空試験値の 10σ) を Table 1 に示す。B, Si, P 以外の約 30 元素がわずか 2 種類の前処理法によってサブ ppm レベルまで定量可能となった。

一方、ICP-AES, ICP-MS は C, N, O などの軽元素に対しては感度が低い。これらの元素の分析には燃焼法、融解法が広く用いられているが、シングル ppm レベルの定量になると表面汚染の影響が無視できなくなり、また、標準化にも問題が生じてくる^{7, 9)}。この分野では解決すべき技術的課題も多く、さらに今後検討していく必要がある。

2.1.2 高純度シリコン材料中の微量元素分析手法の開発

当社のシリコン材料関連事業への展開にともないシリコン材料中微量不純物元素分析法を開発すべく検討した。LSI や太陽電池などに用いられる高純度シリコン材料中の ppb レベル以下の極微量不純物評価のためには、できる限り汚染の少ない試料調製法と高感度

な検出法を組み合わせることが必要である。そこで加圧分解容器に分解酸を入れ、その中に試料を入れたミニカップを入れて加圧酸蒸気で分解する前処理法¹⁰⁾を開発した。この方法では試料を酸に浸漬しないので酸中の不純物の影響が最小限に抑制される。マトリックスである Si は SiF_4 として揮発し、外側の分解酸中に捕集されるので、ミニカップ内には試料中の不純物のみが濃縮されて残存する。目的元素の揮散抑制には極少量の硫酸あるいはりん酸の添加が有効であった。ミニカップ内に残った不純物を少量の水で希釈して ICP-MS で定量する。なお、ICP-MS では十分な感度の得られない P の分析には、P をモリブドリン酸とした後、陽イオン界面活性剤とイオン対を生成させてフィルターで捕集し、溶解後、溶液中の Mo を測定して間接定量した¹¹⁾。

これらの方法によりシリコン材料中 ppb~10 ppb レベルの Al, Cu, Fe, P, B などが通常の実験室環境で簡便に定量できるようになった。

2.2 介在物・析出物分析、めっき層の分析

鉄鋼材料の特性向上のために介在物・析出物の形態把握、形態制御は重要であり、鋼種に応じたこれらの形態分析および定量分析方法を検討してきた¹²⁻¹⁴⁾。鋼中酸化物の定量についても微量分析の必要性が大きくなり、シングル ppm レベルの微量酸化物を定量する方法を確立した¹⁵⁾。また、抽出した鋼中酸化物の粒度分布をレーザ回折散乱法で測定する手法を確立¹⁶⁾、材料特性を新たな視点から評価できるようにした。

めっき層の分析についても新たなめっき系の開発に併行してめっき層分析法の検討をおこない、おもに亜鉛めっきの合金組成、めっき付着量を求めるため各種めっき層の化学的、電気化学的溶解挙動の解明、また、亜鉛めっき浴中ドロスの抽出分離定量法を確立した^{17, 18)}。

2.3 製鋼操業管理分析

最近の製鋼技術の進歩にともない、高加工性を目的とした極低炭素鋼板の製造比率の増大や二次精錬の高度化などが進み、製造コスト低減と製品の歩止り向上の点から、微量 C, N の高精度迅速分析が重要になっている。一方、製鋼工程の操業管理分析法としては鉄鋼の主成分元素を同時にかつ短時間で分析でき、また操作も簡便である発光分光分析法が広く用いられている。しかし、微量 C, N については従来の発光分光分析装置では分析精度、定量下限とも劣るため、それぞれ燃焼赤外線吸収法、不活性ガス融解電気伝導度法により分析されている。そこで当社では操業管理に必要な全元素の同時分析を目的として、微量 C, N の定量分析ができる多元素同時定量型発光分光分析装置を開発した¹⁹⁾。開発装置の特長を以下に示す。

極微量 C および N を高精度で定量するためには、それぞれの発光強度に含まれるバックグラウンド強度の低減が重要になる。このバックグラウンド光の発生源は、放電により加熱された試料からの放射光、Ar プラズマの白色光および試料蒸気による散乱光などが考えられる。従来の傾斜型発光スタンドでは、分光器に取り込む光量を大きくするために試料直上で発生するこれらのバックグラウンド光も取り込んで分析をしていた。そこでこのバックグラウンド光を分光器視野から除外することを目的として水平型発光スタンドを開発した。水平型発光スタンドでは発光スタンドと試料との間にスパーサーを設置することにより、バックグラウンド光を大幅に低減できるとともに、最適な測定位置を選定することができた。

さらに、回折格子の中心を C, N の測定波長近傍 (150 nm 周辺) に設定した極紫外線専用分光器を新たに設置することにより、極紫

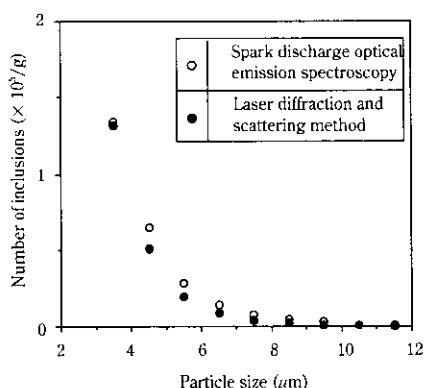


Fig. 1 Particle size distribution of Al_2O_3 inclusions in a low carbon steel

外線領域のスペクトル分解能を向上させた。この極紫外線専用分光器では 170 nm 以下のスペクトル線を、従来装置のように反射させてから検出器に導くのではなく、直接検出器で受光できる構造とすることにより大幅な測定強度の増大も達成できた。

開発装置における C および N の繰り返し精度 (σ) は、それぞれ 0.5, 0.8 ppm であり、従来装置にくらべて大きく向上した。また C, N の定量下限 (10σ) はそれぞれ 5 ppm, 8 ppm であり、従来の燃焼法、融解法で行っていた微量 C および N を発光分光分析法で分析することが可能になり、現在一部を工程化している。

一方、鉄鋼の加工性、溶接性、耐疲労性や表面性状などの品質特性に大きな影響を与える鋼中の O 濃度や介在物組成、粒径分布の分析に関しては、O については不活性ガス融解赤外線吸収法で、介在物の粒径分布あるいは組成は、化学溶解抽出分離法、光学顕微鏡観察法、電子ビーム溶解分離法およびレーザー回折法などで行われている。しかし、これらの方法は測定結果が判明するまでに長時間を要しており、より迅速な分析法の開発が要求されていた。これを受けて、発光分光分析による O および介在物の組成、粒径分布の迅速高精度分析技術を開発した。開発法の概略を以下に述べる。発光分光分析法では、Al や Ti などの酸化物系介在物に放電がおけると、介在物形成元素および O の非常に強い発光（異常発光）が生じることが知られている。そこで、1 回の測定（2000 回放電）を行った後、これら介在物形成元素および O の異常発光が認められる放電を酸化物系介在物への放電として分離抽出し、介在物に起因する O 発光強度を求める。一方、異常発光がない放電は酸化物系介在物がない地鉄への放電であり、この時の O の平均発光強度を O のバックグラウンド強度とする。この両者の発光強度の差を用いて分析することによりバックグラウンド強度を大幅に低減することができ、迅速かつ高精度な O 分析が可能になった²⁰⁾。開発法の分析正確さ (σ_d) は 4 ppm であり、現在その工程化を検討している。

さらに、この異常発光強度は介在物の粒径と良い相関があることを見出し、発光分光分析法による迅速な介在物粒径分布分析法²¹⁾を開発した。開発法は、異常放電が生じたときの蒸発 Al 量を Al_2O_3 量に換算し、球相当径を算出することにより介在物粒径を求めるものである。Fig. 1 に低炭素鋼の介在物粒径分布を開発法とレーザー回折散乱法で測定した結果を比較して示す。両者の粒径分布はよい一致を示した。さらに開発法では、測定を多数回行い、それぞれの測定における最大粒径に対して極値統計法を適用することにより、所定試料量における最大介在物粒径を推定することができる。低炭素鋼について開発法およびレーザー回折散乱法で得られた最大粒径

（試料 1 g 相当）を比較したところ、両法の結果はよく一致した。

Ca, Mg などの介在物形成元素についても介在物形成元素および酸素が異常発光を示す放電を抽出することにより精度よく定量することができ複合介在物を含む介在物の組成も分析できる。この放電分離抽出法の開発により、これまで化学分析で長時間を要していた介在物の粒径分布、組成の分析の発光分光分析による迅速化を図ることができた。

鋼中のガス成分の分析法開発以外では、従来、蛍光 X 線分析法で分析されていたステンレス鋼中の Ni, Cr の発光分光分析法を確立し、分析時間の短縮を図ることができた。

操業管理分析の迅速化という点では、発光分光分析法以外に、製鋼スラグの直接蛍光 X 線分析装置を開発し、大幅な分析時間短縮を実現した。製鋼スラグの組成は操業管理上重要な指標であり、従来ガラスビード蛍光 X 線分析法または粉末ブリケット・蛍光 X 線分析法により分析されていた。しかし、同法はガラスビードの作製に長時間を要するため、分析結果を操業にフィードバックできない。開発装置は採取したスラグ片をガラスビードにすることなく、そのまま直接蛍光 X 線分析でき、従来約 50 min を要していたスラグ分析を 1 min に短縮した²²⁾。

2.4 表面・界面分析

鋼板表面の被膜やスケールの組成、形態の分析、あるいは被膜／鋼板界面における微量不純物の分析は、製品、プロセス開発の指針を得るうえで近年ますます重要になってきている。そのため当社においても電子、イオン、X 線、光などをプローブとする種々の表面・界面分析法が活用されている。また近年の製品・プロセス開発の高度化にともなって、これらの方法から得られる情報を総合的に解析することが重要になってきている。

これら表面分析法は 1970 年代より主に表面処理鋼板の分析に用いられてきたが、1990 年代に入って空間分解能、感度が大幅に向上し、分析対象も広がっている。

オージェ電子分光法 (AES) では電界放射型 (FE) 電子銃の搭載により電子線径 15 nm での分析が可能になり、析出物中の軽元素分析²³⁾、高張力鋼板焼鈍材表面に析出する酸化物の分析²⁴⁾などに広く利用されている。

二次イオン質量分析法 (SIMS) では、電界放射型 Cs⁺ イオン銃を用いることにより 0.1 μm のビーム径での分析が可能になっているほか、低加速電圧イオンビームを利用することにより、高い深さ方向分解能での分析ができる。さらに試料にイオンと同時に電子線を照射し帯電を中和することにより、従来は困難であった厚い絶縁皮膜中の微量元素の定量分析を行っている²⁵⁾。

光電子分光法 (XPS) においても分析領域の微小化が進み、元素形態マッピングにおいては 10 μm の分解能が得られ、鋼板表面被膜の分布解析や異物の分析などに広く用いられている。

グロー放電発光分光分析法 (GDS) は、迅速に元素濃度の深さ方向分析ができるため、めっき鋼板の分析などに広く用いられてきた。しかし、従来の装置は放電源に直流電源を用いていたため、厚い酸化皮膜や有機被膜では放電が持続せず分析ができなかった。これに対して、放電源を高周波を用い、試料表面に自己バイアス電圧を発生させることにより、絶縁被膜に対してもグロー放電が持続し、スケールや電磁鋼板絶縁被膜中の深さ方向元素濃度分布の分析が可能になった。

これら表面・界面分析の鉄鋼材料への適用については本特集号の別論文²⁶⁾で詳述する。

2.5 ミクロ組織・結晶構造解析

材料研究の高度化にともなう、結晶粒界や微小析出物など極微小領域での結晶構造、結晶方位および化学組成が材料特性に及ぼす影響の評価が重要になっている。約0.2 nmの分解能をもつ透過電子顕微鏡 (TEM) は、このような極微小領域の形態観察が可能な装置として鉄鋼材料の研究・開発において大きな役割を果たしている。

装置の性能も近年大幅に向上し、特に高輝度電子線源である電界放射型電子銃を搭載した TEM (FE-TEM) が開発、実用化され、原子レベルでの構造解析、欠陥評価が可能になっている。FE-TEM は従来の熱電子放出型電子銃 (LaB₆) に比べ約 100 倍の輝度が得られるようになったうえ、微小プローブが得られることから1 nm 以下の極微小領域の分析が可能になった。

当社でも FE-TEM を導入し、鋼材中の極微小領域の構造解析や組成分析に活用している。当社の FE-TEM はエネルギー分散型X線分析装置 (EDX)、および電子エネルギー損失分光器 (EELS) を付属させ、分析電子顕微鏡としての機能を有している。また走査透過像観察装置 (STEM) を付属させた装置も稼働しており、EDX 装置との併用により、組成像を得ることができる。さらに、ポストカラムには電子エネルギー損失を利用したエネルギーフィルタを装備し、B, N といった EDX 分析では非常に困難な軽元素の分析や組成像を得ることができる。

また、集束イオンビーム加工装置 (FIB) が TEM 観察用薄膜試料の作製装置として汎用的に用いられている。

FIB は従来薄膜試料の作製が困難であった試料も薄膜にすることができ、当社においても TEM の適用対象を大きく拡大し、亜鉛めっき鋼板²⁷⁾、すずめっき鋼板²⁸⁾、ステンレス鋼スケール^{29, 30)} といった積層材の断面観察などに適用している。

FE-TEM の鉄鋼材料への応用例として、高純度 18%Cr 鋼を用いた粒界近傍の組織解析³¹⁾ では、C, N 添加量および鋭敏化処理にともなう粒界析出挙動の違いを詳細に解析し、粒界近傍に形成されるナノメータオーダーの Cr 欠乏層の存在を明らかにした。また Fe-20Cr-5Al 合金の酸化被膜の解析では²⁹⁾ FIB 法との組み合わせにより、La, Zr 添加による皮膜の構造変化および皮膜中での添加元素の偏析状態を明らかにし、耐酸化性向上機構を解明した。これらの鉄鋼材料への応用や FIB 装置の概要については、本特集号の論文³²⁾ で詳細に紹介する。

走査電子顕微鏡 (SEM) においては反射電子を四分割検出器で検出することにより、試料表面の凹凸や元素組成を三次元で高空間分解能測定できる SEM を導入し、各種鋼板の表面性状の測定に用いている。

2.6 その場 (in-situ) 分析技術

Zn めっき鋼板の合金化過程や鋼板スケールの生成挙動など鉄鋼材料の高温における反応過程を、高時間分解能で *in-situ* 分析することを目的として高温 X 線回折装置を開発した³³⁾。

開発装置の検出系には Seemann-Bohlin カメラおよび二次元検出器であるイメージングプレート (IP) を用い、高感度および短時間測定を可能にしている。試料加熱は直接通電方式であり、露点制御された不活性ガス、水素ガスなどのガス雰囲気および低真空雰囲気での測定が可能である。開発装置では合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動や、ステンレス鋼を始め、種々の鋼板の高温での酸化挙動あるいは還元挙動などの研究が進められている。

また、生成初期の酸化皮膜形態およびその形態変化の動的解析を目的として、薄膜に対する感度があり、また非晶質の分析も可能であるレーザーラマン分光法を用いた *in-situ* 分析装置を開発した。

開発装置は、高感度かつ短時間でのスペクトル測定を可能にするため、レイリー光除去にノッチフィルターを用いたシングル分光器とし、検出器には高感度測定ができる液体窒素冷却型の CCD 検出器を用いた。試料は赤外線照射により加熱する方式で、約 60 s で 1000°C までの昇温が可能である。また試料室は真空排気が可能で、露点制御された雰囲気ガスを導入し測定することができる。

開発装置は、ステンレス鋼の鋼種や表面仕上げの違いによる初期生成酸化皮膜形態および酸化皮膜生成温度の違いの解析³⁴⁾ などに適用されている。

3 おわりに

当社の分析・材料評価技術の潮流を概説した。分析技術においては材料・プロセス開発の高度化にともない、微量元素分析の定量下限の拡大に大きな進歩があったと考えられる。また製鋼操業管理分析に代表されるように、操業管理分析の迅速化も大きな課題であり、発光分光分析法やスラグ迅速分析装置の開発などに大きな進歩がみられた。

一方、材料評価技術に関しては、FE-AES および FE-TEM などの利用による微小領域でのキャラクタリゼーション技術が発展し、広く製品開発に適用されている。また新たに *in-situ* 分析装置を開発し、高温における現象変化の動的把握技術も発展した。

これらの技術課題は今後も引き続き重要であると考えられるが、21世紀の研究開発は一層の質の向上とスピードが要求される。したがって、分析・材料評価における要素技術の強化に努めることはもちろんのこと、種々の分野における研究開発の動向をいち早く把握し、将来を見据えた研究を迅速に展開していきたいと考える。

参考文献

- 1) 島村 匡：ぶんせき (1997), 644
- 2) 岡野輝雄、松村泰治：鉄と鋼, **77** (1991), 1951
- 3) 花田一利、藤本京子、志村 眞：材料とプロセス, **10** (1997), 685
- 4) 花田一利、藤本京子、志村 眞、吉岡啓一：分析化学, **46** (1997), 749
- 5) K. Hanada, K. Fujimoto, M. Shimura, and K. Yoshioka: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **167** (1998), 383
- 6) 藤本京子、志村 眞：鉄と鋼, **85** (1999), 掲載予定
- 7) 安原久雄、船橋佳子、妻鹿哲也、山本 公：材料とプロセス, **7** (1994), 382
- 8) H. Yasuhara, M. Shimura, and K. Yoshioka: *Phys. Stat. Sol. (A)*, **160** (1997), 575
- 9) 安原久雄、志村 眞、吉岡啓一：鉄と鋼, **85** (1999), 掲載予定
- 10) 藤本京子、岡野輝雄：分析化学, **42** (1993), T135
- 11) 藤本京子、伊東征夫、志村 眞、吉岡啓一：分析化学, **47** (1998), 187
- 12) 船橋佳子、松村泰治：材料とプロセス, **4** (1991), 383
- 13) 船橋佳子、谷本幸子、吉田直志、松村泰治、佐々木晃史：鉄と鋼, **78** (1992), 1472
- 14) 安原久雄、志村 眞、吉岡啓一：材料とプロセス, **11** (1998), 655
- 15) 花田一利、藤本京子、志村 眞：材料とプロセス, **11** (1998), 1341
- 16) 安原久雄、志村 眞、鍋島誠司：鉄と鋼, **85** (1999), 掲載予定

- 17) 谷本幸子, 船橋佳子, 松村泰治: 鉄と鋼, **77**(1991), 1908
- 18) 藤本京子, 志村 真, 吉田直志, 船橋佳子: 鉄と鋼, **83**(1997), 187
- 19) T. Sugihara, Y. Funahashi, I. Fukui, and T. Miyama: Proc. of the 4th Int. Conf. on Prog. in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industry, (1996), 229
- 20) 谷本 亘, 山本 公, 萬田浩志: 材料とプロセス, **11**(1998), 1352
- 21) 松村 孝, 山本 公: 材料とプロセス, **11**(1996), 784
- 22) 横石規子, 山本 公, 萬田浩志, 圓山秀雄: 材料とプロセス, **11**(1998), 1348
- 23) 横石規子, 山本 公, 吉岡啓一: 鉄と鋼, **85**(1999), 149
- 24) A. Yamamoto, T. Yamashita, and J. Shimomura: Proc. of the 1st China-Japan Joint Symp. on Microbeam Analysis, (1994), 245
- 25) 白井幸夫, 山本 公, 下村順一, 河野雅昭, 石井和秀, 吉岡啓一: 分析化学, **45**(1996), 625
- 26) 横石規子, 白井幸夫, 山本 公: 川崎製鉄技報, **31**(1999)2, 20
- 27) 前田千寿子, 星 亨, 松島朋裕, 下村順一, 磯部 誠, 佐藤昭一: 材料とプロセス, **8**(1995), 992
- 28) 太田裕樹, 稲永章子, 吉岡啓一: 材料とプロセス, **10**(1997), 701
- 29) 石川 伸, 河野雅昭, 前田千寿子, 石井和秀, 下村順一, 吉岡啓一: 日本金属学会誌, **60**(1996), 463
- 30) 福田國夫, 宇城 工, 佐藤 進, 太田裕樹: 鉄と鋼, **84**(1998), 345
- 31) 石川 伸, 藤澤光幸, 下村順一: 材料とプロセス, **8**(1995), 1403
- 32) 石川 伸, 太田裕樹, 星 亨: 川崎製鉄技報, **31**(1999)2, 23
- 33) 藤村 亨, 下村順一, 五味修二, 片山道雄, 小林勇二: まてりあ, **34**(1995), 783
- 34) 白井幸夫, 谷本 亘, 山本 公: 材料とプロセス, **10**(1997), 698