

# X線マイクロアナライザの二、三の冶金学的応用例

## Applications of Electron Probe X-ray Micro-analyser to Some Metallurgical Problems

小 倉 慧\* 添 野 浩\*\*  
Satoshi Kokura Kô Soeno

### 内 容 梗 概

X線マイクロアナライザは微視的な部分の分析が可能であるため、金属学の分野では非常に有効に利用されるようになってきた。したがってここでは日立 X線マイクロアナライザを用いて金属材料の測定に応用した二、三の例により、その実際的な使用上の問題点について述べ、X線マイクロアナライザが有効に応用されることを示した。応用例は次に示すとおりである。

- (1) 鉄鋼中に異相が共存する場合の測定
- (2) 鋳造合金 (Cu75%-Ni) 中の鋳造偏析およびその恒温焼鈍における均質化過程の測定
- (3) 鉄鋼の溶接部における主要元素の分布測定

### 1. 緒 言

X線マイクロアナライザ (Electron Probe X-ray Micro-analyser 以下 EPMA と略す) は 1949年 R. Casting 氏によって提唱されて以来、装置の面では著しい進歩をとげ改良されてきた。またこれの応用面では金属学、鉱物学、化学などの分野で活用され、特に金属学に関しては EPMA が実用化される以前にはまったく測定不可能であった微視的な問題を解決した例が多く、金属材料の研究上きわめて有力な手段になってきた。

金属材料には光学顕微鏡で認められる程度の成分偏析を伴う場合とか異相が混在するケースが多く、このような偏析や異相の混在が材料の性質に大きく影響するケースが多い。EPMA はこのような状態を非破壊的に明らかにするための最有力測定手段と言える。

本報では金属材料の微視的な部分の成分測定に応用した二、三の例を中心に測定法、また使用上における問題点に言及し、EPMA が金属学にどのように応用されるかを示すことにした。

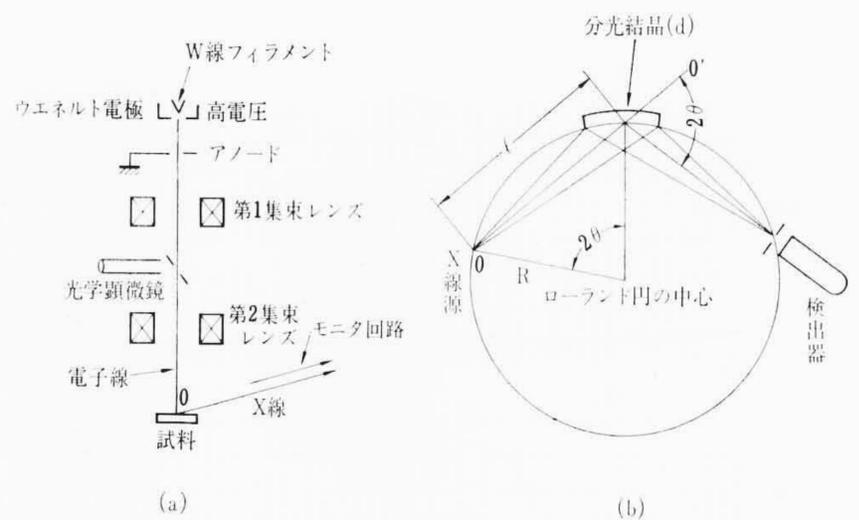
### 2. EPMA の 概 要

EPMA の装置についてはすでに詳しく述べられているので<sup>(1)(2)</sup>、ここでは概略について説明する。第1図は EPMA の電子線および X線の経路を示したものである。第1図(a)は鏡体の構成を示すもので、まず真空中でウエネルト形電極より発生した電子はアノードとの間にかけて高電圧により加速される。この電子流は第1、第2集束レンズにより約 1~2 μ 径に絞られ、目的の試料上 (0点) に照射される。試料面を付属の光学系顕微鏡によって観察しながら測定を行なう。

電子線が照射された部分よりその物質の原子番号によって定まる K 系列, L 系列, M 系列など特性 X線が発生し、また各系列はモズレー (H. G. J. Mosely) の法則により規則的な特性 X線群からなる。たとえば K 系列では  $K_{\alpha 1}$   $K_{\alpha 2}$   $K_{\beta 1}$   $K_{\beta 2}$ ... である。0点で発生したこれら特性 X線は第1図(b)に示すように半径 R の一定円 (ローランド円) 上に配置された分光結晶で分光され、計数管によって検出される。Bragg の条件とローランド円上の簡単な幾何学により、検出される波長  $\lambda$  は (1) 式によって示される。

$$\lambda = \frac{d}{n \cdot R} l \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 d: 分光結晶の面間げき  
n: X線の反射次数  
l: X線源と分光結晶との距離



第1図 X線マイクロアナライザの主要部分構成図

第1表 金属材料の組織分析法の比較<sup>(3)</sup>

組織分析法	要 旨	備 考	
微小個所分析法	EPMA法	直径 2 μ 以上の介在相	
	微小分光分析法	尖鋭な電極によって、目的の微小個所との間にアークをとばし分光分析を行なう	直径 100 μ 以上の大形の介在相
分離法	化学的分離法	適当な化学的処理によってマトリックスを溶解し、目的の相のみを残さとする	異種の介在相が混在する場合は別に分離することは不可能
	電解分離法	試料を陽極として電解し、目的の相を陽極残さとする	異種の介在相が混在する場合は別に分離することは不可能
析	抽出レプリカ法	目的の相をレプリカ膜にとらえて基質相からはぎ取る	1 μ 以下の微細な相に適する
法	超音波摘出法	顕微鏡で観察しながら超音波振動させた針で介在相をえぐり取る	直径 10 μ 以上の大形の介在相

したがって(1)式によって得た波長  $\lambda$  より電子線を照射した部分の定性分析が可能となる。また目的の元素の特性 X線波長に分光装置を固定してある条件下で X線強度を測定すれば、その部分の元素濃度が推定できる。このような定量分析について EPMA ではまだまだかなり問題が多いが、これについては後述する。

### 3. 実験結果とその検討

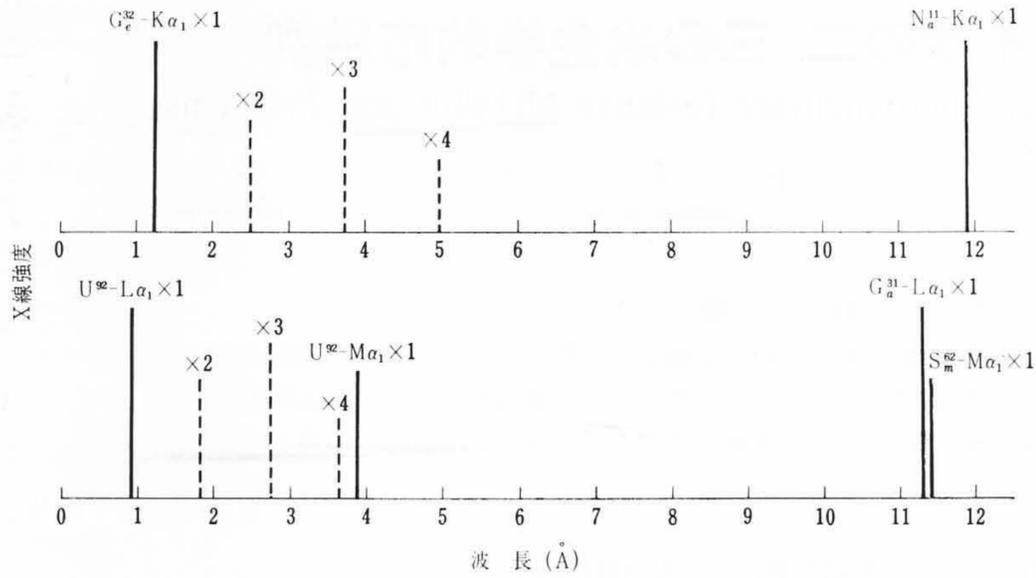
#### 3.1 鉄鋼中に異相が共存する場合の測定

##### 3.1.1 低合金鋼中の非金属介在物

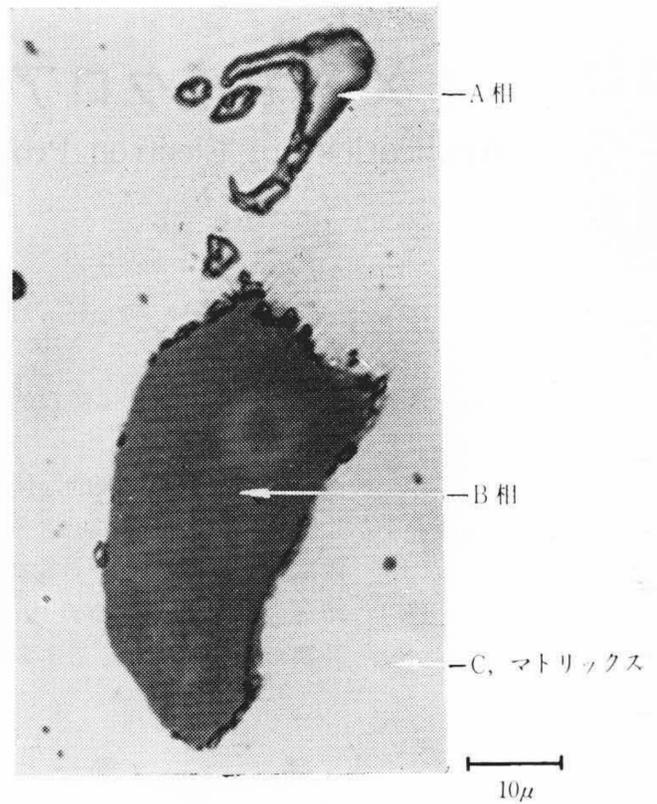
鉄鋼中には主として精練過程においてスラッグなどの巻き込みによって存在する非金属介在物や、また炭化物などがある。このよ

\* 日立製作所日立研究所

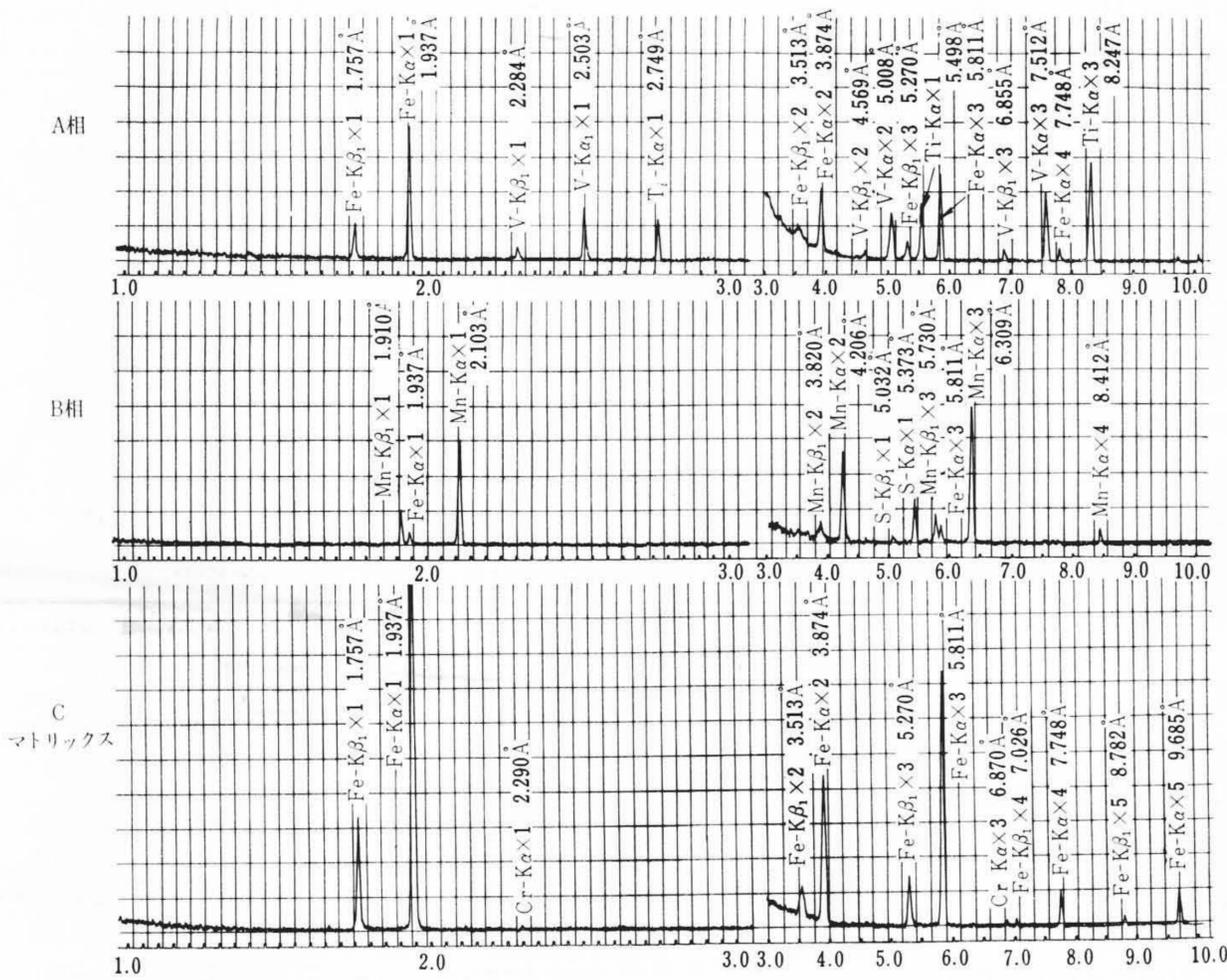
\*\* 日立製作所日立研究所 工博



第 2 図 定性分析を行なう場合の分光範囲



第 3 図 低合金鋼中の介在物



第 4 図 低合金鋼中の介在物の定性分析例

できる。また  $U^{92}-L_{\alpha 1}$  の波長は  $0.911 \text{ \AA}$  であるから分光すべき最小波長は  $0.9 \text{ \AA}$  で十分である。もし長波長側から  $0.9 \text{ \AA}$  まで分光すれば  $Na^{11}$  からだいたい  $Ge^{32}$  までは直接  $K$  系列で分析できる。したがってそれから  $U^{92}$  までは  $L$  系列で検出される。そのうえこの範囲ではだいたい  $Sm^{62}$  から  $U^{92}$  まで  $M$  系列が検出される。また (1) 式によって  $n = 2, 3, \dots$  と高次波の特性 X 線において  $n$  が奇数の場合の X 線が強くなる傾向で相当高次まで検出される。したがって多くの元素を含有する場合、特に長波長側において検出される X 線が複雑になり解析を誤る危険性があるので注意を必要とする。

第 3 図は低合金鋼に存在した介在相の一例で、顕微鏡によって A 相は巨大炭化物、B 相は非金属介在物と推定されるものである。これらの各相およびマトリックスを同一条件で定性分析した

ような相は鉄鋼の性質に重要な影響をもつもので、これを明らかにすることが重要な問題である。従来このような組織分析法として用いられている方法をまとめてみると第 1 表のようになる。このうちで非破壊的に分析できるのは EPMA、微小分光分析だけであるが、微小分光分析では相がかなり大きくないと分析が不可能である。また分離分析法では異種の構成相が混在する場合などでは個々の相について分析をすることが非常に困難である。したがって EPMA は検出元素、定量法に未だ問題点が多いが、このような組織分析法として重要な位置をしめていることがわかる。

定性分析を行なう場合、分光結晶を用いる EPMA では原理的に  $Na^{11}$  までである。第 2 図は EPMA で定性分析を行なう場合の範囲の波長まで分光を行なえばよいかを示したものであるが、重元素側では  $K$  系列の励起電圧が非常に高いので  $L$  系列が用いられる。たとえば  $U^{92}$  の  $K_{\alpha 1}$  の励起電圧は  $115 \text{ kV}$  にも達する。 $U^{92}-L_{\alpha 1}$  は  $21.7 \text{ kV}$  であるからそれほど加速電圧をあげなくても検出

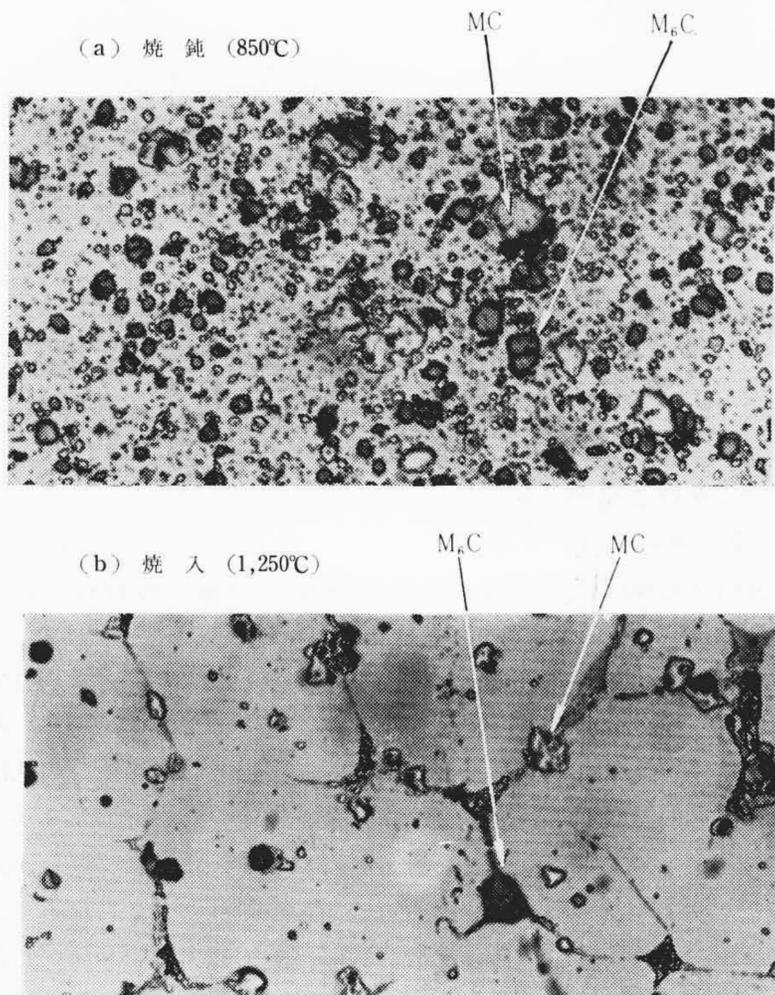
した例を第 4 図に示すが、この測定においては主要構成元素を知るために感度をおとして記録してある。A 相には  $Ti$ ,  $V$  および  $Fe$  が検出されている。またこれは炭化物と考えられる相であるから、 $TiC$ ,  $VC$  の固溶体で  $Fe$  がさらに固溶したものと推定される。B 相は  $Mn$ ,  $S$  および少量の  $Fe$  が検出される。したがって  $MnS$  の非金属介在物が主で  $FeS$  が少量固溶したものと推定される。このように EPMA は非破壊的に場所と対応させ相の構成元素を測定できるので非常に有効なものと考えられる。

### 3.1.2 高速度鋼中の炭化物

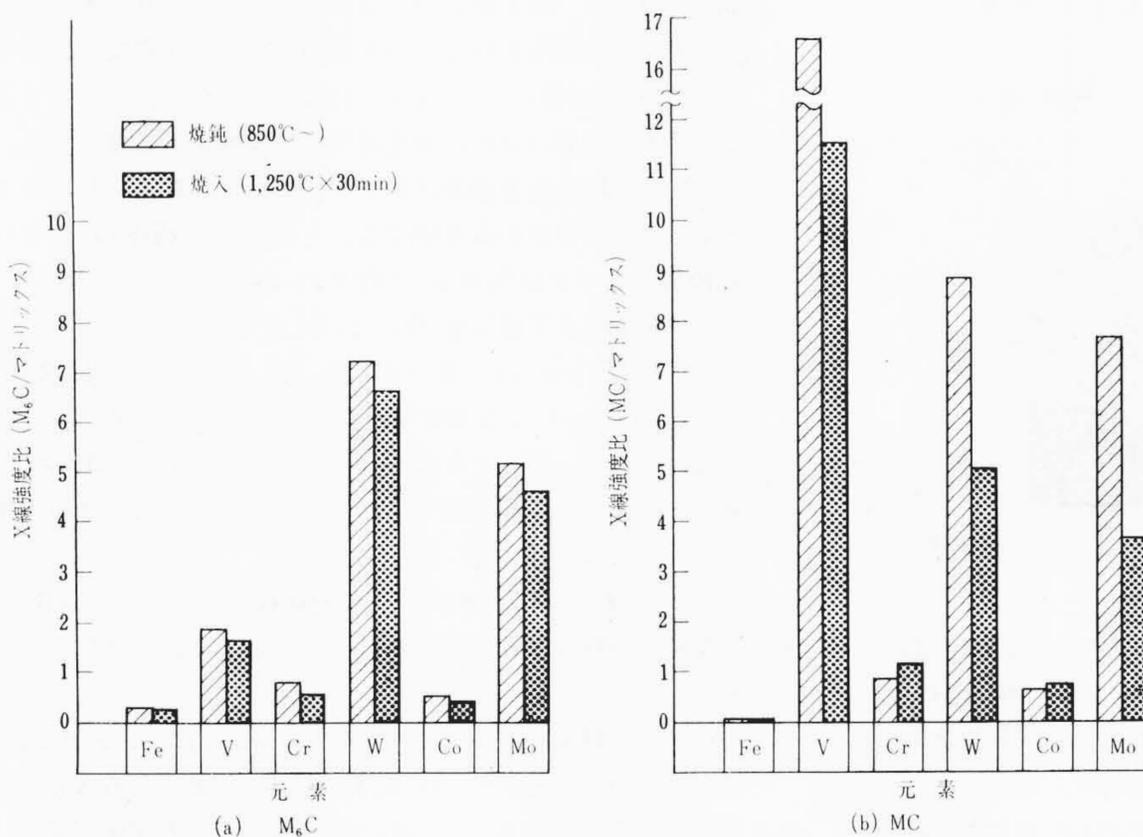
高速度鋼中には種類の異なる炭化物が共存し、添加された合金元素がマトリックスとこれら炭化物に異なる濃度で分配されている。したがってそれぞれの相内に各元素がどのような濃度で分配されているかを知ることが重要になる。第 2 表は実験に用いた高速度鋼の化学成分で、X 線回折によればこの高速度鋼中の炭化物はおもに  $M_6C$  形炭化物 ( $M$  は金属元素を表わす) および  $MC$  形

第2表 高速度鋼の化学成分

化学成分	C	Cr	W	Mo	V	Co
重量 (%)	1.25	4.0	7.0	5.0	3.0	10.0

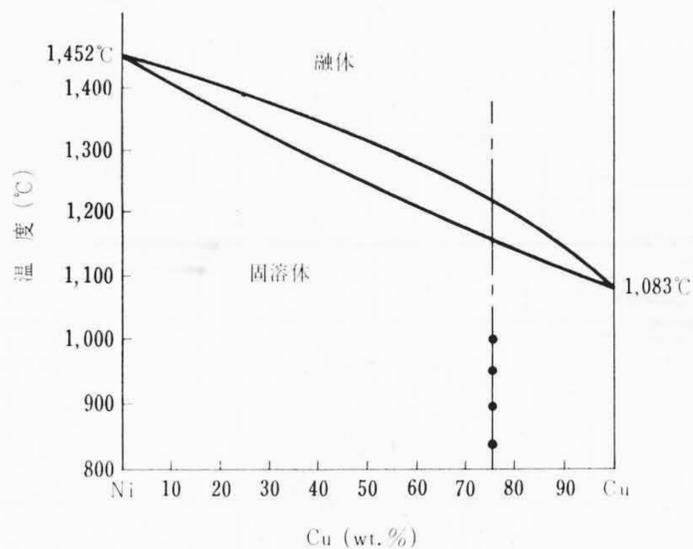


第5図 高速度鋼の組織 (×500)



第6図 高速度鋼中の炭化物とマトリックスにおける各種元素の特性X線強度化

炭化物である。第5図(a)は焼鈍材、第5図(b)は1,250°Cから焼入れたものの顕微鏡組織である。腐食液(4% NaOH + 飽和 KMnO<sub>4</sub> 水溶液)にて M<sub>6</sub>C 形炭化物のみを赤褐色に着色して区別してある。マトリックスに対して、おのおの炭化物中に含有されている元素の特性X線強度比を測定すると第6図のようになる。マトリックスと炭化物の構成はかなり異なるので厳密には問



第7図 Cu-Ni系平衡状態図

題があるが、この特性X線強度比がマトリックスと炭化物とのだいたいの元素濃度比を示すものと考えてさしつかえない。第6図(a)から M<sub>6</sub>C 形炭化物中には W, Mo がマトリックスと比較してかなり多く固溶され、ほとんど M<sub>6</sub>C 形炭化物の主成分であると考えられる。なおそのほかに V, Cr, Co などかなり固溶されているのがわかる。第5図(b)より MC 形炭化物中には V がマトリックスと比較して非常に多く固溶され、その他 Mo, W もマトリックスに対しては大きな固溶量を示しているのがわかる。このように炭化物が多相混在する場合マトリックスに対する分配の状態を EPMA によって簡単に明らかにすることができる。

3.2 鑄造合金 (Cu 75% - Ni) の偏析および焼鈍による均質化過程の解析

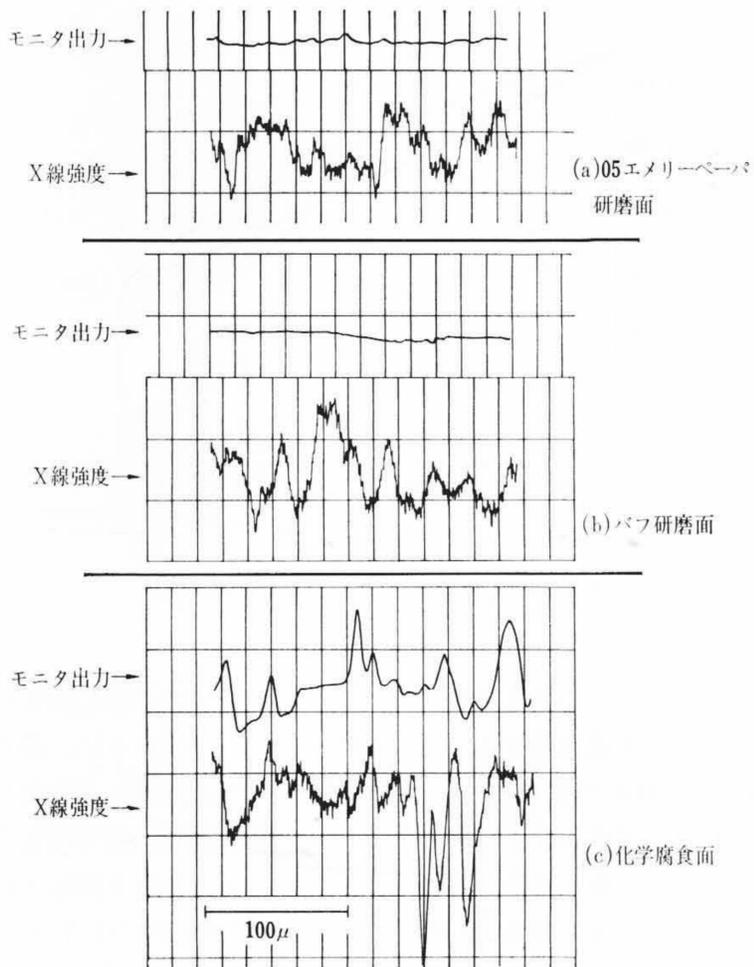
溶解した合金が凝固する際には必ず非平衡による微視的な成分偏析を伴うものであるが、このような微視的な偏析は同位元素などによる定性的な測定例はあっても定量的に測定することは非常に困難である。

ここでは第7図に示すように全率固溶形の状態図を形成する Cu-(75%) Ni (25%) 合金の金型鑄造試料 (20φ × 250 l) について偏析の状態を明らかにした一例を示すことにする。

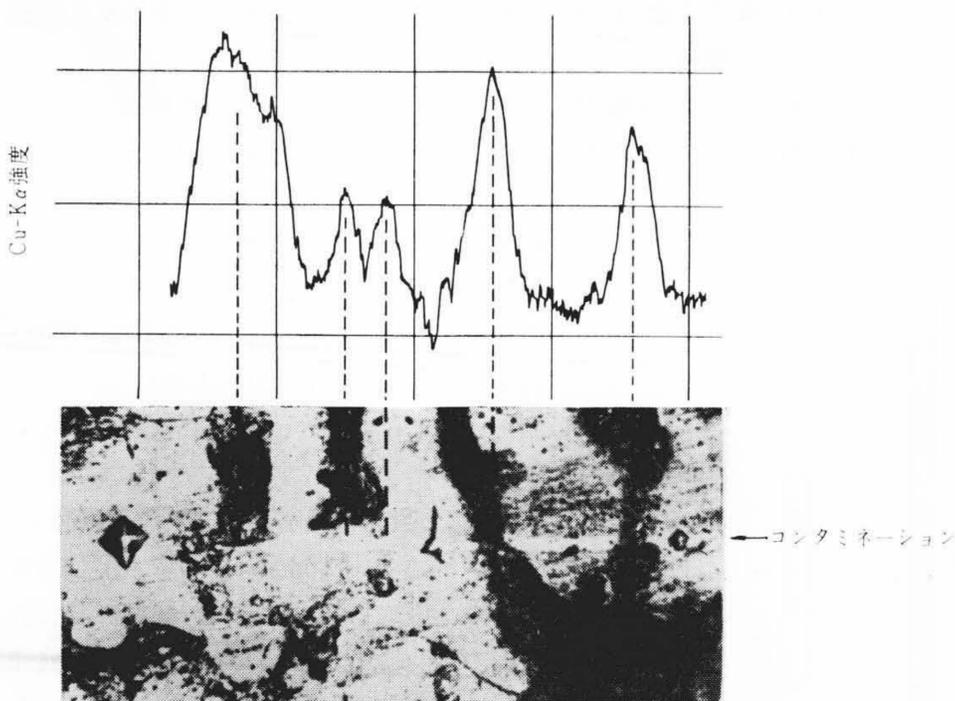
3.2.1 表面状態が測定に及ぼす影響

EPMA は機構上 X 線の取り出し角度が小さい。したがって X 線強度が試料表面の凹凸によって顕著に影響する危険性が考えられる。第8図は(a) 0.5 エメリペーパー研磨面、(b) はバフ研磨面、(c) は組織を明らかにするために腐食液(塩化第二鉄-塩酸溶液)で腐食した面について、すべて同一条件で電子線を直線上に移動(このような分析を線分析という)させながらモニタ出力と Cu-K<sub>α</sub> 強度を対比させて測定したものである。ここでモニタ出力とは X 線取出し窓に近く設置され、試料表面よりの反射電子、すべての

特性X線、連続X線を検出するものであり、濃度変化にはほとんど関係がなく電子線が照射されている点の凹凸による表面傾斜に対応するものである。第8図から明らかのように(a), (b)ではモニタの変動が小さいのに対し(c)では大きな変動を示し、しかもこれが X 線強度変化によく対応している。したがって組織を明らかにするためエッチングを行なうと試料表面の凹凸の影響があ

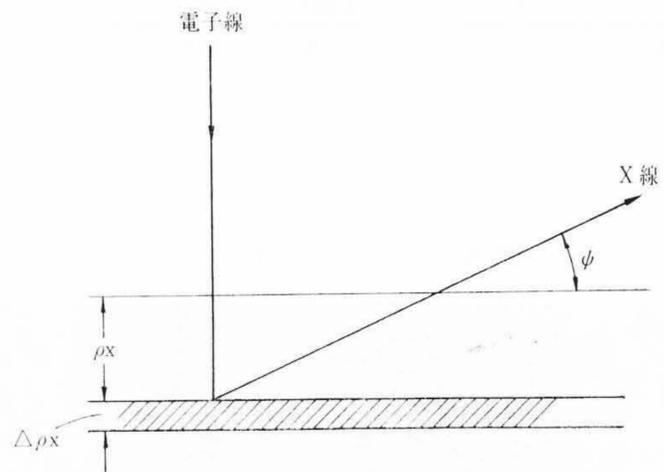


第8図 Cu(75%)-Ni 铸造合金の試料表面状態とX線強度(Cu-K $\alpha$ )との関係



第9図 Cu(75%)-Ni 铸造合金におけるCuの分布状態

らわれて、測定されたX線強度が濃度変化に対応しなくなり不都合である。したがって以後の測定では次のようにした。すなわち組織を明らかにした試料をあらかじめ顕微鏡で検討し、目的とする場所の近傍にビッカース硬度計で圧こんをつけ、この圧こんが消えない程度に再研磨し、この面について圧こんを目じるしにして線分析を行なう。測定後再腐食すれば組織が明らかになり電子線によるコンタミネーション(Contamination: 電子線が当たった部分が黒く観察される)がかすかに残されているので組織と濃度を対応させることができる。第9図はこのようにしてCuの偏析と組織を対応させたものであるが、これから明らかなように褐色に腐食されている部分はCuが多く偏析している。このようにCuの濃度が低い部分は最初に晶出する固溶体であるが、Cuの濃度の高い部分と低い部分の重量濃度差を多数測定して平均値を



第10図 試料中における電子線の透過と試料面より深さρxの距離にあるΔ(ρx)層よりXの線発生

求めてみると約25%になる。

### 3.2.2 Cu-Ni合金の定量分析

偏析を定量的に測定するために検量線の検討を行なった。EPMAにおける定量にはなお多くの問題点が残されているが、その理論的取り扱いにはR.Casting氏をはじめとし盛んに行なわれている。これらは非常に複雑な補正を必要とするものであるが、なお信頼性の点でも疑問が残されている。実用上最も簡単な方法は既知濃度の試料を用いて実際に検量線を作成することであるが、試料によっては完全に均質な合金を得るのがむずかしい場合がある。このような場合 Birks氏<sup>(3)(4)</sup>の補正が便利と考えられるが、

ここでは実際に鍛造や拡散焼鈍によって極力偏析を防いだ試料について検量線を作成し、一方 Birks 氏の補正による検量線とも比較検討を行なった。

EPMAで定量を行なう場合には同一条件で標準とする既知濃度の試料(純金属を用いることが多い)よりのX線強度に対する未知濃度試料よりのX線強度比により濃度を推定する。この場合試料内部で発生したX線が試料表面に出てくるまでの吸収効果のほかに蛍光効果による補正も必要とする。しかしこの場合蛍光効果はあまり影響ないと考えられるので無視し、吸収効果のみ考慮することにする。Birks氏により第10図のように試料内ρxの深さにΔ(ρx)なる層を考える。ここで発生するX線強度ΔI<sub>A'</sub>は(2)式で示される。

$$\Delta I_{A'} = \phi(\rho x) \cdot W_A \cdot \Delta(\rho x) \dots\dots\dots (2)$$

ここでφ(ρx)はX線の発生関数で実験的に求められているものである。W<sub>A</sub>はA元素の重量濃度比を示す。Δ(ρx)で発生したX線が表面に達するまでに吸収をうけるため試料表面におけるX線強度ΔI<sub>A</sub>は

$$\Delta I_A = \Delta I_{A'} \exp(-\mu_A \cdot \rho x \cdot \operatorname{cosec} \phi) \dots\dots\dots (3)$$

μ<sub>A</sub>はA元素の特性X線の吸収係数で、次のように示されるものである。

$$\mu_A = \mu_{AA} W_A + \mu_{BA} W_B + \mu_{CA} W_C + \dots\dots\dots (4)$$

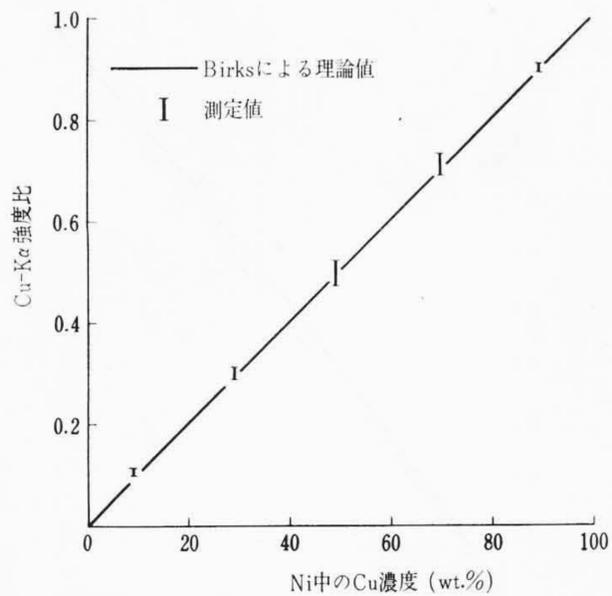
ただしμ<sub>AA</sub>, μ<sub>BA</sub>, μ<sub>CA</sub>……はA, B, C……元素によるA元素特性X線の吸収係数である。したがって測定されるX線強度I<sub>A</sub>は

$$I_A = W_A \sum \phi(\rho x) \Delta(\rho x) \exp(-\mu_A \cdot \rho x \cdot \operatorname{cosec} \phi) \dots\dots (5)$$

ここで次のような関数F<sub>A</sub>を導入する。

$$\frac{I_A}{W_A} = \sum \phi(\rho x) \Delta(\rho x) \exp(-\mu_A \cdot \rho x \cdot \operatorname{cosec} \phi) = F_A \dots\dots\dots (6)$$

一定の電子線エネルギーの場合にはF<sub>A</sub>はμ<sub>A</sub> cosec φの関数となりF<sub>A</sub>とμ<sub>A</sub> cosec φとの関係は求められている。したがって標準試料に純金属を用いた場合W<sub>100</sub>=1として



第11図 Cu-Ni合金のCu濃度とCu-K $\alpha$ 強度比の関係

$$\frac{I_A}{I_{100}} = W_A \cdot \frac{F_A}{F_{100}} \dots\dots\dots (7)$$

なる式によって補正される。第11図はこのようなBirks氏の方法によるCu-Ni系のCu-K $\alpha$ 検量線(実線)と実際にCu-Ni合金によって求めた測定値を示したものである。なお測定値は5回の測定値の範囲として示してある。図で明らかなようにBirks氏の検量線も実際の測定値もほぼ直線で示されるので以下の実験ではCu-Ni合金中のCu重量濃度とCu-K $\alpha$ 強度比とは正比例するとして測定した。

3.2.3 恒温焼鈍による均質化過程の解析

微視的な偏析の程度を定量的に示すために1回の線分析(約200 $\mu$ )における最大濃度をC<sub>max</sub>, 最小濃度をC<sub>min</sub>とし偏析度 $\Delta C$ を次のように定義する。

$$\Delta C = C_{max} - C_{min} \dots\dots\dots (8)$$

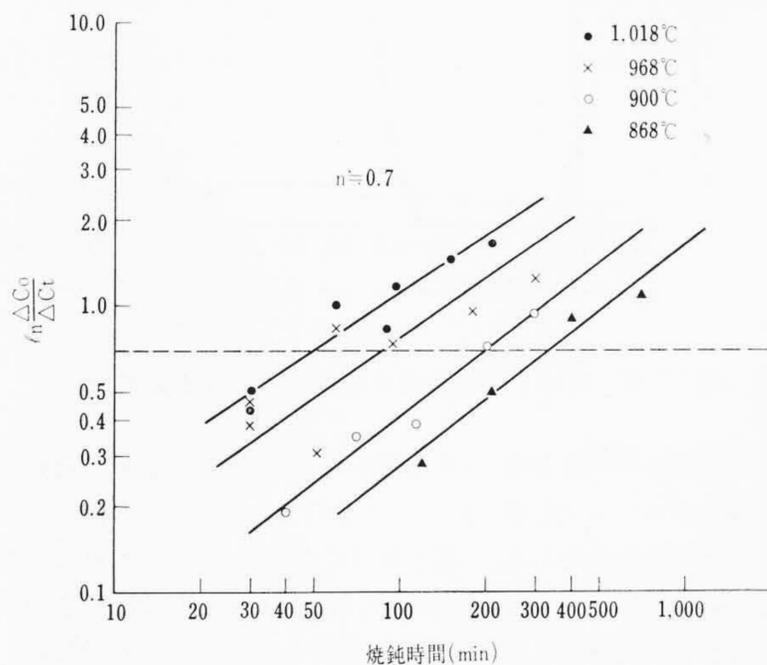
この偏析の恒温焼鈍による均質化過程を次の速度式に適用してみる。

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \dots\dots\dots (9)$$

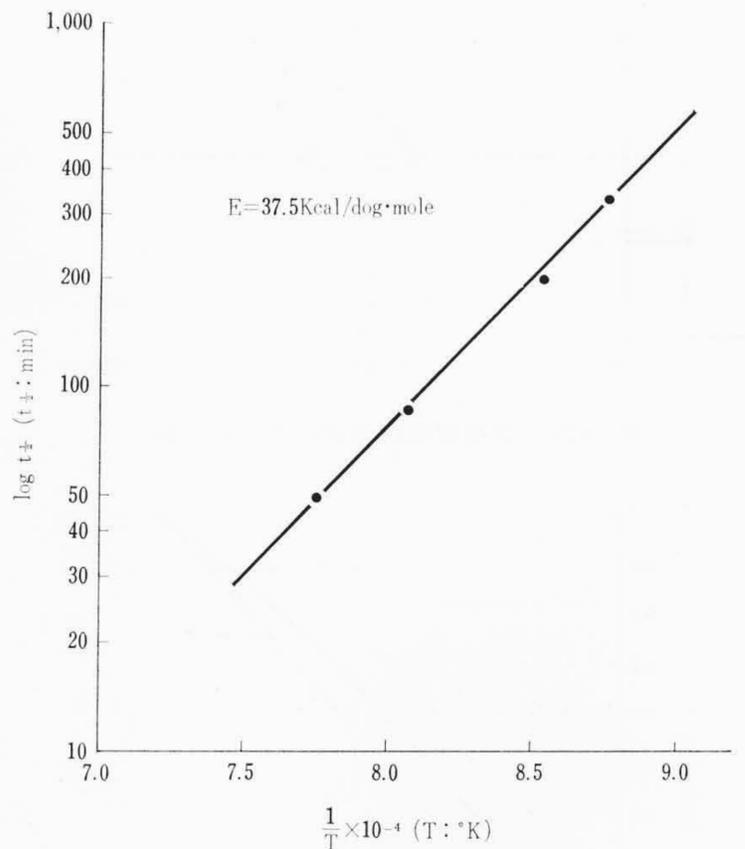
ここでtは焼鈍時間, fは(10)式で示される量, bは温度のみに依存する常数, nは反応次数である。鑄造のまま, およびt時間恒温焼鈍した後にける偏析度をそれぞれ $\Delta C_0, \Delta C_t$ とすると

$$f = \frac{\Delta C_0 - \Delta C_t}{\Delta C_0} \dots\dots\dots (10)$$

(9), (10)式から容易に次式が得られる。



第12図 Cu(75%)-Ni 鑄造偏析の恒温均質化焼鈍過程の解析



第13図 緩和時間 t<sub>1/2</sub> と温度との関係

$$\log \left( \ln \frac{\Delta C_0}{\Delta C_t} \right) = \log b + n \log t \dots\dots\dots (11)$$

第12図は各恒温焼鈍温度について偏析度の時間的变化を示したものであるが, ほぼ直線関係を満足するようである。この過程の速度恒数をKとすると,

$$K = nb^n = A \exp \left( \frac{E}{RT} \right) \dots\dots\dots (12)$$

ここに, A: 常数  
E: 活性化エネルギー

したがって, 偏析度が最初の偏析度の1/2になる時間, すなわち $\Delta C_0/\Delta C_t = 2$ になる時間をt<sub>1/2</sub>とすると(11), (12)式から

$$\log t_{1/2} = \left( \frac{E}{R} \log_e \right) \frac{1}{T} + \text{const} \dots\dots\dots (13)$$

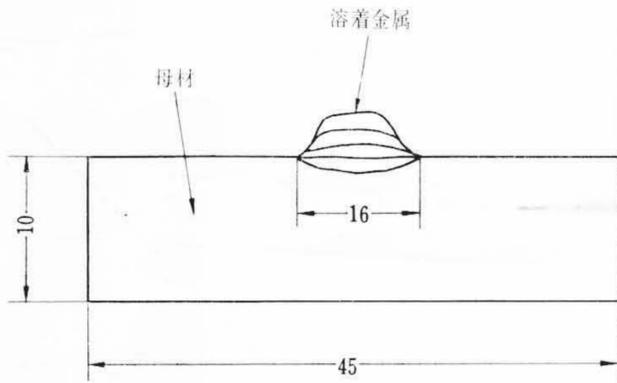
第13図は上式の関係よりEを求めたものであるが, この傾斜より均質化の活性化エネルギーは37.5 kcal/deg·moleとなる。鑄造偏析の均質化速度は拡散によって律速されると考えられるがNi中のCuの拡散については従来35.5 kcal/deg·moleと報告<sup>(5)</sup>されているので, この実験で得られた活性化エネルギーはほぼ妥当なようである。

3.3 鉄鋼の溶接部における主要元素の分布測定

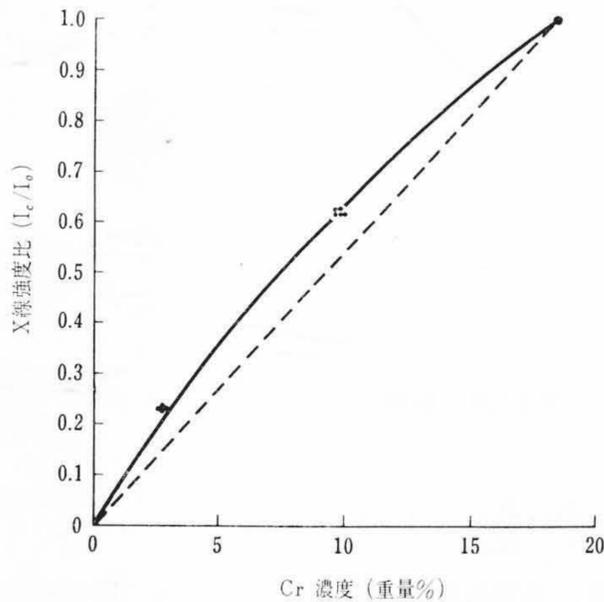
一般に鉄鋼材料の溶接部は局部的に高温まで加熱され, しかも溶接後は母材を通して熱が拡散するため溶接部が急冷される。したがってかなりの成分偏析が予想されるが, このような偏析はこの溶接部の機械的性質に密接に影響するので, これを明らかにすることが重要である。ここでは溶接部の一般的な成分偏析の傾向を検討するため, 第3表に示すように母材にはFe以外の元素をほとんど含まない軟鋼, 溶接棒にはCrとNiとをかなり含んだステンレス鋼を用いた。溶接部の試料は第14図のように母材にビードを数層肉盛溶接したもので母材-溶接層, および各溶接層間についてCr, Ni, Mn

第3表 母材および溶接棒の化学成分(%)

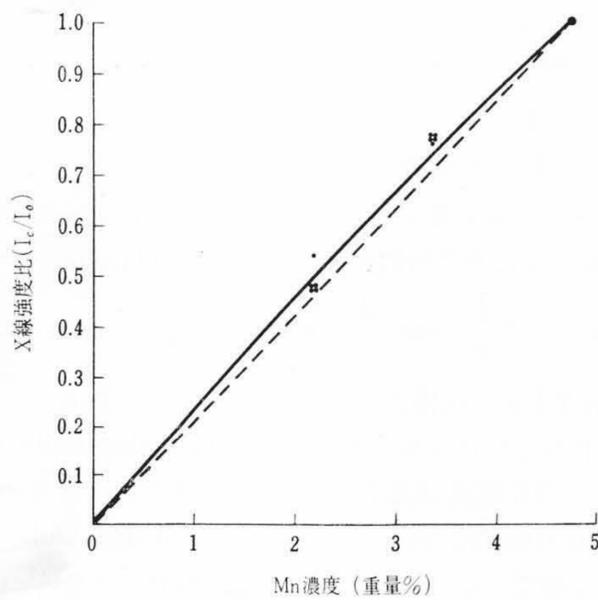
化学成分	C	Cr	Ni	Mn
母材	0.26	t <sub>r</sub>	t <sub>r</sub>	0.67
溶接棒	0.047	14.30	14.30	1.14



第14図 溶接部偏析測定のための試料



第15図(a) 鉄合金中のCr, Ni, Mnの検量線



第15図(c) 鉄合金中のCr, Ni, Mnの検量線

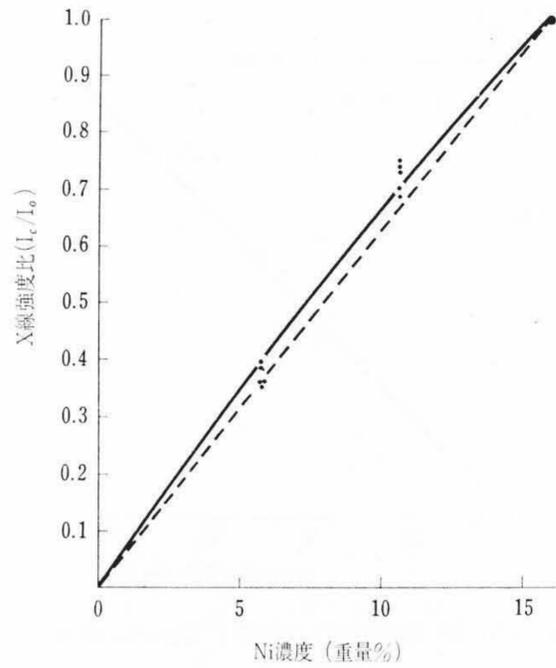
などの濃度分布を測定した。

### 3.3.1 鉄合金の検量線

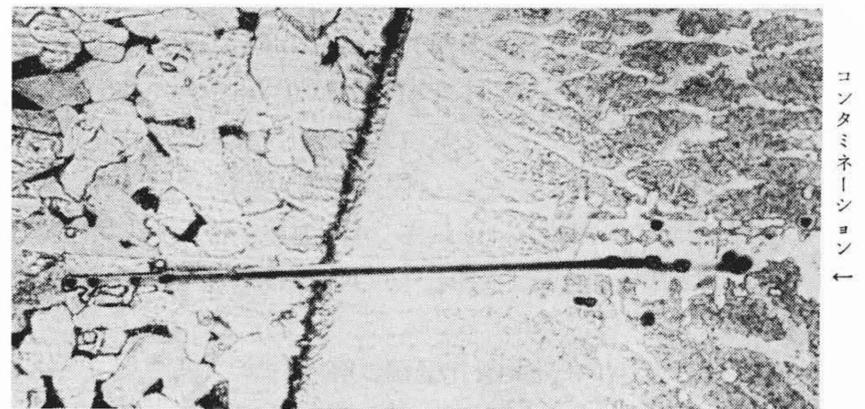
溶接部の偏析を定量的に測定するためやはり実際に検量線を作りX線強度比と濃度の関係を求めた。すなわちFe中にCr, Ni, Mnを適量配合溶解し、鍛造後拡散焼鈍して均質化した。この場合標準試料としては純金属を用いないで、溶接棒成分に近い濃度の標準試料(18.4%Cr-16.1%Ni-4.8%Mn-Fe)を用いた。第15図(a), (b), (c)はそれぞれCr, Ni, Mnの検量線を示す。以後この実験では濃度はこれらの検量線によって換算した。

### 3.3.2 母材-第1層間の分布

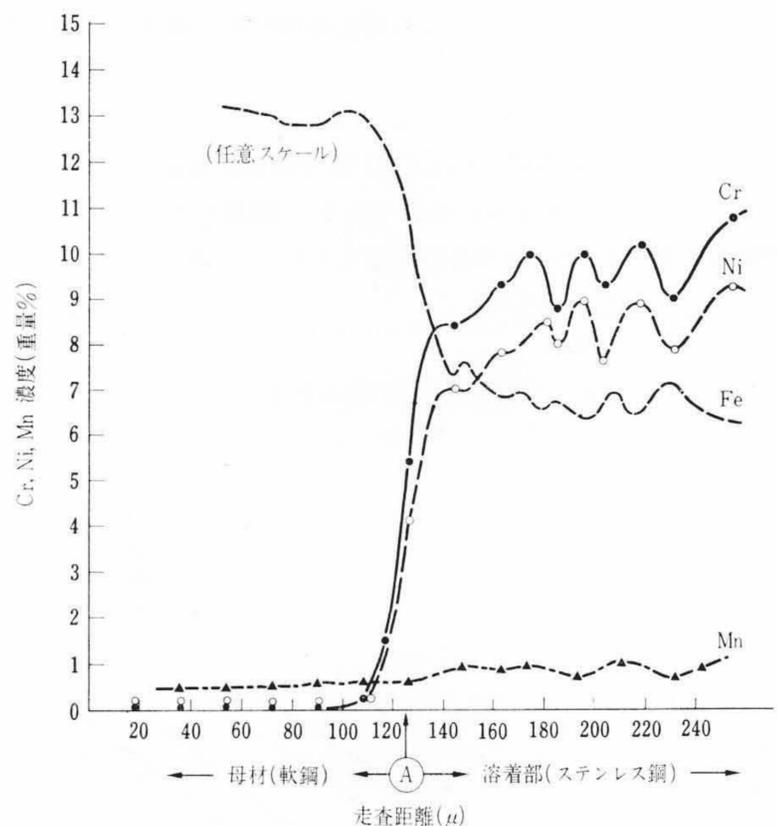
まず軟鋼である母材と第1層の溶着金属との境界付近における成分元素の濃度分布測定を行なった。第16図はこの境界付近の組織と電子線によるコンタミネーションを示すものである。この場合の濃度測定も表面状態の影響を防ぐために、ピッカース硬度計の圧こんを目じるしにバフ研磨面で濃度測定を行ない、しかる



第15図(b) 鉄合金中のCr, Ni, Mnの検量線



第16図 母材と溶着金属の境界付近における組織と電子線によるコンタミネーション



第17図 母材と溶着金属の境界部における元素分布

後に無水クロム酸10%の水溶液中で電解腐食を行ない組織とコンタミネーションを明らかにしたものである。図中左側は母材で右側は溶着金属である。電子線はこの境界にほぼ垂直に走査した。第17図はこの走査線上のCr, Ni, Mn特性X線強度比を第15図に示した検量線によって濃度に換算して示したものである。なお参考のためにFeのX線強度の変化を点線で示したが、これはFeの濃度変化に対応する。Ⓐは第16図の境界に相当する部分で

④より左側が母材、右側が溶着金属である。これから明らかなように境界④において成分元素の濃度変化が大きいことで、この幅はほぼ $20\sim 30\mu$ である。また第1層の溶着金属の濃度は母材によってかなり希釈され溶接棒の濃度より低い値を示している。

### 3.3.3 各層間の元素分布状態

母材に溶着金属を数層肉盛溶接した場合、各溶接層間では成分元素がどのように分布しているかを検討した。

第18図は軟鋼の母材にビードを4層肉盛溶接した場合の各層間のCr濃度を定量的に測定したものである。これによれば層境界で階段状に濃度を増して次第に溶接棒の濃度に近づき、母材によって希釈されているのはほぼ第3層までであること、また各層内におけるCrの濃度差は約2%以下であることなどがわかる。

### 3.3.4 層内の分布状態

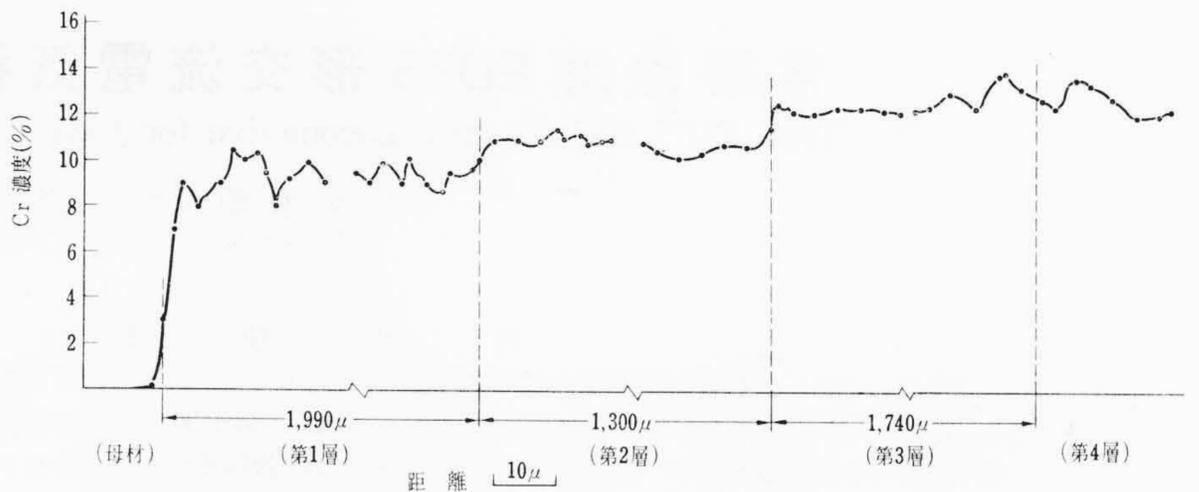
溶接層内のFe, Cr, Ni, Mnの分布状態は第17図の測定結果からみて、Cr, Niは同様な傾向で偏析し、Feがこれらと逆の偏析を示している様子が推定される。この点をさらに明らかにするため母材の影響を受けていないと考えられる第4層について、層内の各元素の分布を測定した。一例を示すと第19図のようになるがこれは同一線上のFe, Cr, Ni, Mnの特性X線の変化を示したものである。これから明らかなようにCr, Ni, Mnは同一線上ではまったく同一の偏析傾向を示し、Feはこれとは逆にCr, Ni, Mnの濃度の低い部分に対応して高く現われていることがわかる。

## 4. 結 言

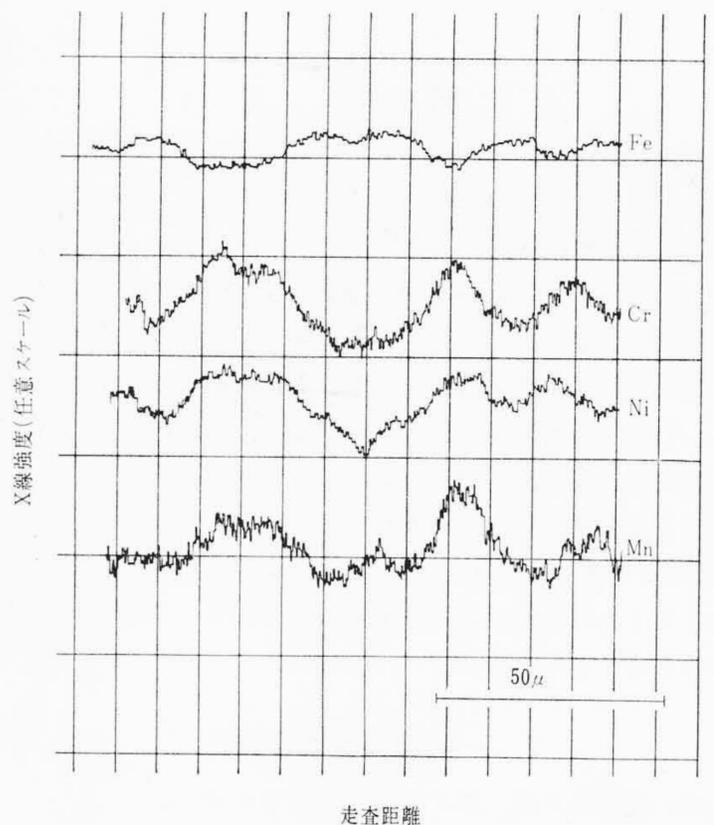
実験例によりEPMAがいかに金属学に応用されるかを概説し、また測定上の問題点についても言及した。以下要約すると

- (1) 測定にさいして微量な濃度変化を測定するためには試料表面をできるだけ平滑にするほうが望しく、また定量分析を行なうには実験の目的に応じて検量線を作成したほうが信頼性が高い。
- (2) 鉄鋼材料中に複雑な介在相の固定には軽元素の検出、定量などでいまだ多くの困難な問題を残しているが、多数の介在相が混在するような場合には定性的な測定でも構成相の解明にきわめて有効である。
- (3) 铸造合金などの微視的な偏析、および焼鈍による均質化過程を定量的に解析することが可能である。
- (4) 鉄鋼の溶接部のように強度的に重要な部分の複雑な成分元素の分布にはきわめて有効な示唆を与えることができる。

終わりに際し種々ご協力を賜った日立製作所那珂工場牧野工場



第18図 溶接部各層境界部におけるCrの分布



第19図 溶着層内におけるFe, Cr, Ni, Mnの偏析

長はじめ関係各位に感謝するとともに、ご指導をいただいた日立製作所日立研究所小野副所長ならびに根本主任研究員に厚くお礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- (1) 渡辺, 三村, 岡野: 日立評論 44, 57 (昭36-9)
- (2) 榊, 永谷: 化学の領域 15, 748 (1961)
- (3) 西沢: 日本金属学会会報 1, 480 (1962)
- (4) L. S. Birks: J. of Appl. Phys. 31, 1297 (1960)
- (5) L. S. Birks: J. of Appl. Phys. 32, 387 (1961)
- (6) W. Seith: Diffusion in Metallen (1955)