

鉄鋼中の極微量炭素・硫黄・酸素の高精度分析

Development of Accurate Quantitative Analytical Methods to Determine Trace Amounts of Carbon, Sulfur, and Oxygen in Steel

安原 久雄 YASUHARA Hisao JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(課長)・Ph.D.
宮城知代子 MIYAGI Chiyoko JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 倉敷事業所営業・技術グループ 主査(係長)

要旨

鉄鋼の材用特性に大きな影響を与える微量炭素、硫黄、酸素の高精度・迅速分析のための検討を行った。燃焼法による鋼中の微量炭素および硫黄について、同時定量法のための助燃剤の最適化を図った。また、るつぼおよび助燃剤からの空試験値低減のための処理法を確立した。一方、鉄鋼中微量酸素分析では分析値の精度・正確さに影響する表面酸化膜を除去する前処理法として、イオンスパッタリングを利用した、大気に接触しない構造を有する装置を開発した。従来前処理法(電解研磨法、化学研磨法など)では完全除去が困難である表面酸化膜を除去できることを確認した。

Abstract:

Accurate and rapid quantitative analytical methods for trace amounts of carbon, sulfur, and oxygen in steel which influence material properties directly were investigated. Amount of accelerator was optimized to determine carbon and sulfur by the combustion method simultaneously. And preheating conditions of crucible and accelerator were determined to reduce blank values. A new pretreatment process using ion sputtering has been developed to remove contamination on the sample surface to determine oxygen content in steel. This permits to remove contamination that cannot be eliminated by conventional pretreatment methods such as electro-polishing and chemical polishing.

1. 緒言

近年の精錬技術の発達により、鉄鋼の生産現場においては、数十から数 $\mu\text{g/g}$ レベルの微量域まで操業的に精錬が可能となり、これらの元素の分析に対する精度、正確さの要求は厳しくなっている。特に、素材特性に影響を与える炭素、硫黄、酸素に関しては、析出物・介在物もしくは固溶状態として存在し、材料特性や外観など、さまざまな材料特性に影響を与えるため、微量域での正確な定量が要求されている。

鉄鋼を含めた金属中の炭素・硫黄定量には、迅速性に優れた燃焼-赤外線吸収法が広く用いられる。一方、酸素定量には不活性ガス(一般に He)中で黒鉛のるつぼ中に投入した試料を大電流付加によるジュール熱で融解し、るつぼとの反応で発生した二酸化炭素ガスとして抽出する、融解-赤外線吸収法が用いられる。

鋼中の微量炭素および硫黄を個別に精度良く定量する方法は種々検討されているが、使用する助燃剤の種類や配合

割合は炭素定量と硫黄定量の場合で異なっており、同時定量法の詳細はほとんど報告されていない。したがって、炭素と硫黄を同時に定量するには、助燃剤の種類や配合割合などの条件の最適化が必要である。また、微量分析のためには空試験値低減や表面汚染除去も重要で、種々の方法が検討されている¹⁻⁷⁾。本報告では、効率的な微量炭素および硫黄の同時定量方法の精度向上を目指して、鋼中微量炭素・硫黄の定量条件について検討した結果を述べる⁸⁾。

また、鋼中の酸素については、高浄化技術の進歩による酸素濃度低減により $\mu\text{g/g}$ レベルの微量酸素を正確に分析することが重要で、そのために、炭素同様、試料表面に生成する酸化膜などの表面汚染の影響を除去することが不可欠である。本報告では、微量酸素分析時の正確さ向上のため、イオンスパッタリングにより表面酸化膜を除去し、さらに、処理後の試料を再汚染させない新しい微量酸素分析前処理法の開発について述べる。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた試料の化学組成を **Table 1** に示す。

炭素・硫黄分析用試料は、真空溶解で作製した銅塊からチップ状にしたものを使用した。酸素分析用試料は、日本鉄鋼協会から市販されている JSS シリーズ (JSS: 日本鉄鋼認証標準物質), 東北大学金属材料研究所で製造された高純度鉄, および, 市販の軸受鋼からブロック状に切り出したものを使用した。

酸素分析用試料は、試料調製時の試料表面の汚染を除去するために、電解研磨 ($\text{CH}_3\text{COOH-HClO}_4$, $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$), あるいは、化学研磨 ($\text{HF-H}_2\text{O}_2$) を施した。処理後は、エタノールおよびアセトンで洗浄した。

助燃剤として用いた Sn はペレット状で、約 0.18 g/個である。

2.2 分析装置

鉄鋼中炭素・硫黄同時分析には、LECO ジャパン(株) 製高周波燃焼-赤外線吸収装置 CS-444LS (Sトラップ付) を使用した。また、鉄鋼中酸素濃度は不活性ガス融解-赤外線吸収装置 LECO ジャパン(株) 製 TC-436 を用いた。

各前処理後の試料表面の深さ方向における酸素分布を調べるために、アルバック・ファイ(株) 製 Model-595 オージェ電子分光法 (auger electron spectrometry, AES) を用いて深さ方向分析を行った。試料厚さは SiO_2 の標準試料を用い、スパッタリング速度で膜厚に換算した。

3. 結果および考察

3.1 炭素・硫黄分析

3.1.1 燃焼条件の検討

鉄鋼試料の燃焼を促進するために、試料とともにるつぼ内に助燃剤を添加するが、助燃剤の種類や量および試料量が CO_2 および SO_2 の抽出率に影響するため、その最適化が重要である。炭素定量用の助燃剤には、Cu, W または W + Sn が、硫黄については、W が一般に用いられる。Cu はダスト発生量が少なく、工程分析に適しているが、 SO_2 , SO_3 と化合して硫黄の回収率を低下させるため、硫黄の定量には不適当である。そこで、助燃剤として W と Sn を検討した。

炭素と硫黄の燃焼効率を、助燃剤を添加しない場合と、助燃剤として W, Sn 各単独または W + Sn (質量比で 4:1) を添加した場合とで比較した。Table 1 の No. 3 と No. 4 を用い、試料の量 1.0 g に対し、助燃剤を 1 g 加えたときの測定結果を **Fig. 1** に示す。助燃剤を添加しない場合は、炭素と硫黄の分析強度は高く、ばらつきも小さいが、燃焼時に試料の突沸が見られ、高周波炉の電流が安定せず、装置へのダメージが大きい。W のみを助燃剤に用いた場合は、炭素の分析強度が低く、ばらつきが大きい。また、Sn のみを用いた場合は、炭素の分析強度は十分であったが、硫黄の分析強度はほとんど観察されなかった。一方、W と Sn の混合物を助燃剤とした場合は、炭素と硫黄の分析強度が十分に得られ、精度も良いため、炭素と硫黄の同時定量には W + Sn が適切である。

試料 1.0 g, Sn 0.18 g を一定として、W 助燃剤の量を 0~4.0 g と変化させた場合の炭素と硫黄の分析強度・分析精度

Table 1 Chemical composition of the samples

Sample	(mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	O
No. 1	<0.001	0.20	0.29	0.009	<0.001	0.03	NA
No. 2	0.002	0.20	0.30	0.010	0.003	0.03	NA
No. 3	0.005	0.20	0.30	0.010	0.006	0.03	NA
No. 4	0.002	1.85	0.20	0.030	0.002	0.30	NA
JSS 1201-1	0.000 5	0.004	0.004	0.000 4	0.000 2	NA	NA
JSS 1202-2	0.003 9	0.02	0.12	0.009	0.013	NA	NA
JSS 003-4	0.000 6	0.004 3	0.003 2	0.000 52	0.000 2	0.000 7	NA
JSS 003-2	0.001 0	0.003 4	0.001 8	0.001 1	0.000 4	0.000 3	NA
JSS 244-6	0.12	0.2	1.0	0.01	0.002 0	NA	NA
JSS GS-2c	0.17	0.21	0.77	0.011	0.018	NA	0.001 8
JSS GS-3c	0.56	0.19	0.53	0.021	0.011	NA	0.003 5
JSS GS-5c	0.034	0.01	0.11	0.009	0.008	NA	0.013
High purity iron	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	NA	<0.001
Bearing steel	1.02	0.23	0.38	0.009	0.002	NA	0.000 5

NA: Not analyzed

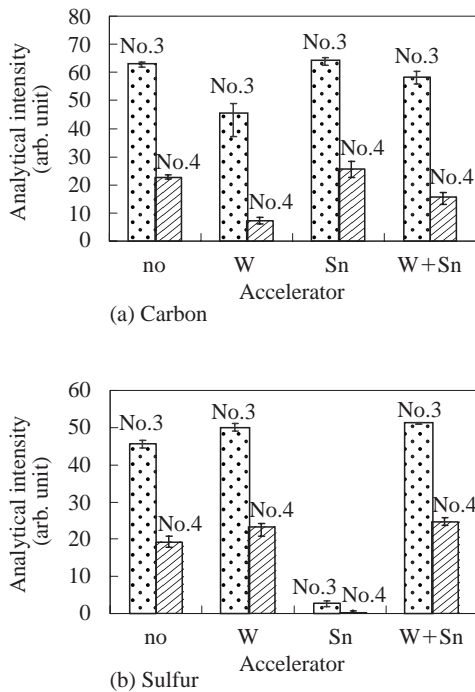


Fig. 1 Influence of the kind of accelerators on carbon and sulfur analytical intensities (Combustion condition: sample, 1.0 g; accelerators, 1 g ($n = 5$))

を比較した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように、炭素と硫黄のいずれも W 量の増加とともに分析強度と分析精度は低下した。また、W を添加しないと、前述のように硫黄の分析強度が得られない。

W 助燃剤量の増加にともない分析強度が低下する原因を調べるために、燃焼後のるつぼを切断し、るつぼ底部断面

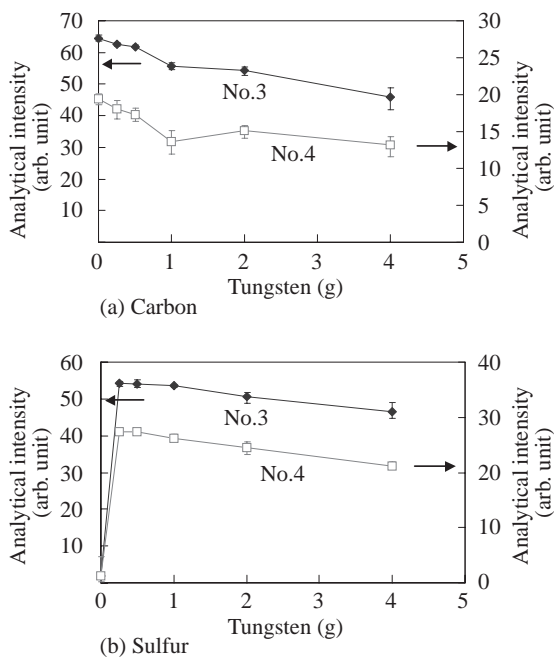


Fig. 2 Influence of tungsten accelerator amount on carbon and sulfur analytical intensities (Combustion condition: sample, 1.0 g; Sn, 0.18 g ($n = 5$))

を観察した。その結果、W : 1.0 g 以上の条件ではるつぼ底部に金属光沢のある物質（以下、残留物）が観察された。残留物量は W 量増加にともなって多くなり、電界放射型走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光分析および X 線回折測定の結果から、残留物の多くは金属 W、および、W と Fe の酸化物と判明した。この残留物中には炭素および硫黄が存在し、残留物量は助燃剤 W 量が多いほど、また鉄鋼材料中の炭素量が低いほど多くなると報告されている^{9,10}。W 量の増加による分析強度と分析精度の低下の原因は、残留物量増加にともないその中に取り込まれる炭素、硫黄の量も増え、CO₂ および SO₂ の抽出が抑えられたことによると考えられる。したがって、助燃剤として W : 1.0 g 以上は適切でない。残留物が観察されなかった 0.25 g と 0.5 g では、炭素と硫黄の分析強度と精度は大きな差がないが、0.25 g では高周波炉の電流が不安定なため、W は 0.5 g とした。

次に、炭素と硫黄の分析強度におよぼす Sn 助燃剤の量の影響を Fig. 3 に示す。試料 : 1.0 g, W : 0.5 g に固定して、Sn 量を変化させた結果、Sn 量を増すと、炭素の分析強度は、Sn 0.18 g までは顕著に増加して、それ以上では緩やかに増加し、硫黄の分析強度も若干増加したが、分析精度は Sn 量を増加させても顕著な向上はみられなかった。また、Sn 量増加にともないダストの生成が増えた。ダストは X 線回折測定により SnO₂ と判明した。装置のメンテナンス性を考慮すると、ダストを発生する Sn は少ない方が好ましいので、助燃剤 Sn 量は 1.0 g の鉄鋼試料に対して 0.18 g とした。

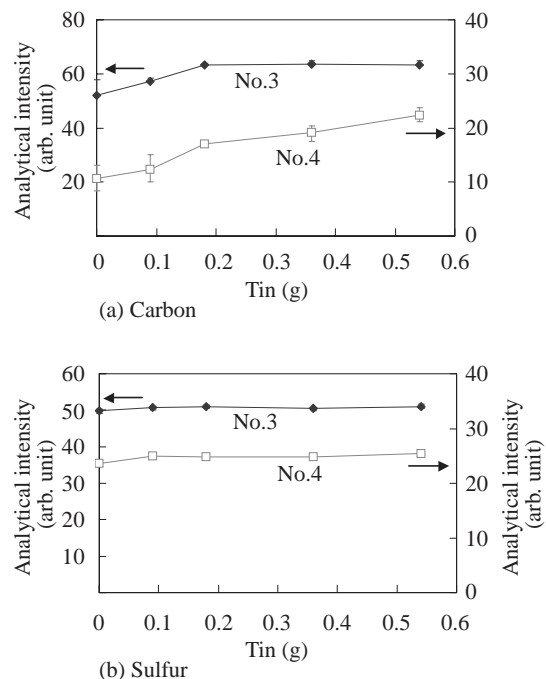


Fig. 3 Influence of tin accelerator amount on carbon and sulfur analytical intensities (Combustion condition: sample, 1.0 g; W, 0.5 g ($n = 5$))

3.1.2 るつぼおよび助燃剤からの空試験値低減と 試料表面汚染の除去

微量の炭素および硫黄の定量時に、磁製のるつぼや助燃剤、あるいは、試料表面の汚染に含まれる炭素や硫黄を無視することはできない。

本実験では、るつぼを1110°Cで2h予備加熱した後に冷却し、次いで助燃剤を添加した後に460°Cで15min以上保持し、高温状態のるつぼ中に鉄鋼試料を入れて加熱する方法を検討した。微量炭素定量ではこのような高温るつぼを使用すると、表面汚染が除去できることが確認されている⁵⁾。試料はNo.2を用い、るつぼ、助燃剤、および、試料をそれぞれTable 2に示すA~Eの条件で処理した。試料の表面汚染は、試料を高温るつぼ中に投入して除去する方法(処理D)と、JIS法に準拠した430°Cで10min高温状態に保持する方法(処理E)で分析値を比較した。結果をTable 2に示す。処理をしない場合と比較して、るつぼ、助燃剤、および、試料の前処理をすると、炭素と硫黄ともに分析強度が低下した。特に、炭素は、その効果が大きく、分析強度が大きく低下し、良好な分析精度を得られることが分かる。この差は、るつぼや助燃剤に含まれる不純物炭素と試料表面汚染に起因するものと考えられる。試料の表面汚染の除去方法を比較した処理D(試料を高温るつぼに投入)と処理E(試料を高温状態に保持)は、分析強度と精度に差は認められなかった。したがって、以後は簡便な処理Dの条件を用いることにした。

確立した手法による鋼中炭素、硫黄の分析結果をTable 3に示す。このように良好な分析精度、正確さで定量することができた。この時、空試験値は約1 $\mu\text{g/g}$ 以下で、検量線は鋼中炭素含有量:100 $\mu\text{g/g}$ 以下および硫黄含

Table 2 Effects of pretreatments of crucible, accelerator and sample on carbon and sulfur analytical intensities

Treatment	A	B	C	D	E
Crucible	no	(a)	(a)	(a)	(a)
Accelerator	no	no	(b)	(b)	(b)
Sample (No. 2)	no	no	no	(c)	(d)
Carbon analytical intensity					
Mean (arb.unit)	54.46	27.60	27.47	25.66	25.25
SD*	3.72	0.61	0.34	0.42	0.53
RSD (%)**	6.83	2.21	1.24	1.64	2.10
Sulfur analytical intensity					
Mean (arb.unit)	27.53	24.86	24.86	24.51	24.01
SD	0.39	0.30	0.40	0.21	0.31
RSD (%)	1.42	1.21	1.61	0.86	1.29

$n = 10$

* Standard deviation

** Relative standard deviation

(a) Heating at 1110°C for 2 h

(b) Heating at 460°C for longer than 15 min

(c) Sample addition into a crucible at high temperature

(d) Preheating at 430°C for 10 min

Table 3 Analytical results of carbon and sulfur in certified reference steels

Element	Sample	Certified value	(mass%)		
			Mean	SD	RSD (%)
Carbon	No.1*	—	3.4	0.25	7.4
	JSS 1201-1	5	5.3	0.11	2.2
	JSS 1202-2	39	39.3	0.38	1.0
Sulfur	JSS 003-4	1.5**	1.5***	0.11	7.3
	JSS 003-2	4	4.9	0.22	4.5
	JSS 244-6	20	20.2	0.43	2.1

* Non-certified material

** Non-certified value

*** $n = 10$

有量:60 $\mu\text{g/g}$ 以下で良好な直線性が得られた。

3.2 酸素分析

3.2.1 前処理後の試料表面深さ方向分析

表面汚染の除去法として、酸素分析前に電解研磨法や化学研磨法が一般に実施されているが¹¹⁾、調査の結果、数 $\mu\text{g/g}$ レベルの鉄鋼中微量酸素分析時において、表面汚染除去前処理法が異なると、酸素分析値に差が生じることが分かった。この原因を調べるため、現行の表面汚染除去前処理後の深さ方向分析をオージェ電子分光法で測定した。結果をFig. 4に示す。この結果から、酸素の深さ方向分布は、試料前処理法や試料組成に依存していることが分かる。

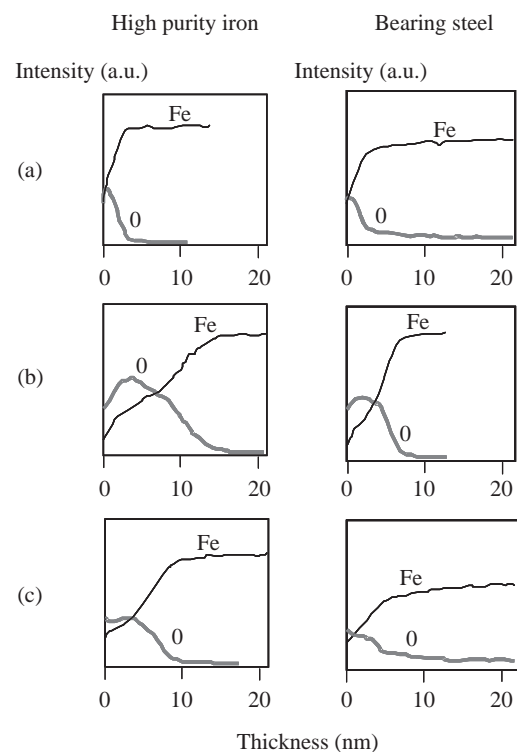


Fig. 4 Depth profiles of samples after pretreatment in (a) $\text{CH}_3\text{COOH-HClO}_4$, (b) $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, and (c) $\text{HF-H}_2\text{O}_2$

酸化膜厚さを酸素の最大強度の半分に相当する厚さとすると、前処理によって生成する酸化膜は2 nm から12 nmで、試料表面積を2 cm²と仮定して鋼中酸素濃度に換算するとおよそ1 μg/g から3 μg/g に相当する。

以上の結果から、従来からの汚染除去前処理法はいずれも試料表面酸化膜を完全に除去することができないため、正確な微量酸素分析は困難である^{12,13)}。

3.2.2 大気による酸化膜生成

酸化膜生成には大気中の酸素や水分の影響が大きいと考えられる。そこで、酸化膜生成への大気の影響について調査した。高純度鉄をオージェ電子分光器の超高真空チャンバー内でアルゴンスパッタリングを施し、表面酸化膜を除去した。オージェ電子分光法で酸化膜除去を確認した後、試料をチャンバーから取り出して大気に接触させ、再度オージェ電子分光法で深さ方向分析を行った。大気中での放置時間を1~60 min と変えて測定した結果、大気接触1 min 以内に再び酸化膜は生成し、その後の大気放置時間の酸化膜厚みへの影響はないことが分かった。この時の酸化膜厚さはおよそ2 nm で、高純度鉄を酢酸-過塩素酸電解研磨あるいは塩酸電解研磨処理した後の酸化膜厚さと同等であった^{12,13)}。

3.2.3 新表面汚染除去前処理法の開発

以上のように、従来の前処理法では、表面酸化膜の影響を受けない状態で酸素分析することは不可能であることが分かった。一方、他の表面酸化膜の除去法として、試料をグラファイトのつぼ中で低温予備加熱し、酸化膜を還元除去する方法が検討されている^{14~16)}。この方法は、予備加熱温度および昇温速度の影響を大きく受けるために、分析値にばらつきが生じ、また、酸化膜の完全除去の確認が困難であるため、確実な表面汚染除去は極めて難しい。

従来の前処理法の欠点を克服するため、イオンスパッタリングを用いた新しい表面汚染除去前処理装置を東北大学、アルバック・ファイ(株)、日本アナリスト(株)と共同で開発した^{17~19)}。装置概要をFig. 5に示す。試料は上部電磁石により着脱する。処理後の試料が大気に接触して再酸化することがないように、酸素分析装置と一体となった構造とし、酸素分析装置の試料投入口に設置した。スパッタリングガスには酸素分析時のキャリアガスに使用するヘリウムガスを用いた。

試料装填後、処理室内を排気し、大気を系外に排出する。この後、ヘリウムガスを流し、直流電圧(定電圧)を印加することにより、試料とアノード間にグロー放電を生成させる。この放電中に生成するヘリウムイオンがカソードである試料に衝突し、試料表面が表層酸化膜とともにスパッタリングされ、表層酸化膜が除去される。前処理終了後はチャンバー内にヘリウムガスを流して、分析室と同じ気圧とし、その後、スライドバルブを開放し、分析室に試料を落下させる。

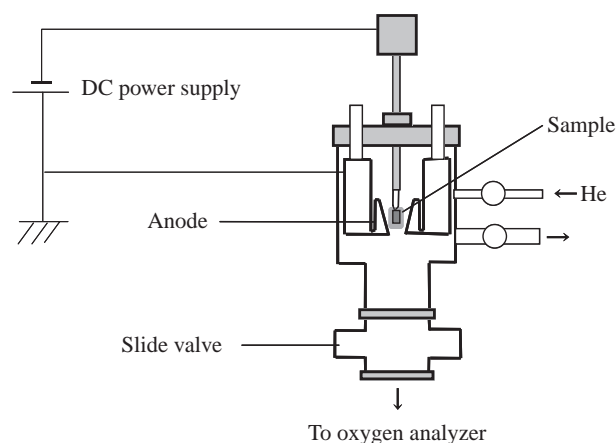


Fig. 5 Schematic of the pretreatment equipment

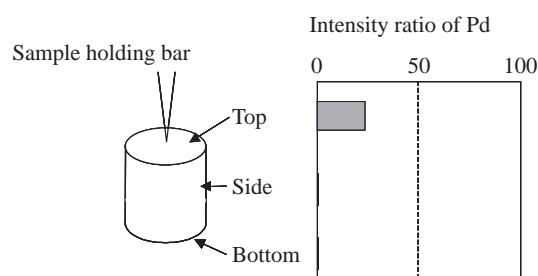


Fig. 6 Analysis of the sample surface by electron probe microanalyzer

グロー放電による試料表面のスパッタリング条件として、ヘリウムガス圧600 Paで1000 Vの電圧を印加することとした。試料はすべて酢酸-過塩素酸電解研磨処理を行い、試料切断・研磨時の表面付着汚染を除去した。

放電後の試料表面が全面スパッタリングされたかどうかを確認する必要があるため、鉄とスパッタリング収率値が近似しているPdを用いて試料に蒸着し、スパッタリング処理(放電60s)前と後で表面に存在するPd量を電子線マイクロプローブアナライザー(EPMA)で測定・比較した。円柱状試料(JSS GS-2c)について、試料上面(試料支持面)・側面・下面の測定結果をFig. 6に示す。

円柱状試料については、スパッタリング処理後で、試料上面にPdの残留が認められるが、側面、下面は完全に除去されている。全表面積に対する除去率は95%程度で、ほぼ試料表面全面にわたって汚染除去されていることが分かる。

3.2.4 酸素分析結果

本装置を用いて鉄鋼中酸素分析を行った分析結果をTable 4に示す。表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析法²⁰⁾による分析値を合わせて示す。

従来の前処理法(電解研磨などのみ、GD処理なし)による酸素分析値に対し、本開発法(GD処理あり)による分析値は、1~2 μg/g低値を示し、表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析法による分析値とほぼ同じ分析値を示している。これはTable 4に示す表面解析結果による

Table 4 Comparison of the analytical values of oxygen with and without glow discharge pretreatment

		Inert gas fusion method			CPAA
		With GD pretreatment	Without GD pretreatment	Difference	
JSS GS-2c	\bar{x}	15.8	17.5	1.7	15.5
	σ	0.22	0.28		
	RSD(%)	1.37	1.61		
Bearing steel	\bar{x}	3.3	4.0	0.7	3.1
	σ	0.27	0.34		
	RSD(%)	8.29	8.56		
High purity iron	\bar{x}	1.7	2.6	0.9	1.6
	σ	0.21	0.56		
	RSD(%)	12.07	21.33		

CPAA : Analytical values obtained by charged particle activation analysis

酸化膜相当量と一致し、今回開発した前処理により、表面汚染の影響を完全に除去可能であることを意味する。さらに、微量域での分析精度も向上しており、これも表面汚染の影響排除の効果と考えられる。

4. 結言

鉄鋼中の微量炭素、硫黄、酸素の高精度分析のための検討を行った。

- (1) 高周波誘導加熱炉燃焼 - 赤外線吸収法による鋼中の微量炭素および硫黄の同時定量法について検討し、以下の知見が得られた。
 - (a) 鋼中の微量炭素および硫黄を同時定量する際の助燃剤は、W と Sn の混合物を使用した場合に抽出率が高く、分析精度も良好であった。試料と助燃剤の量は、試料 : 1.0 g に対して W : 0.5 g と Sn : 0.18 g の配合が最適であった。
 - (b) るつぽおよび助燃剤からの空試験値は、るつぽをあらかじめ 1110°C で 2 h 加熱した後、W と Sn の混合助燃剤を投入してから、460°C で 15 min 以上加熱することで、低減できた。試料の表面汚染は、助燃剤を加熱した後、るつぽが高温な状態のうちに試料を投入することで除去できた。
- (2) 鉄鋼中微量酸素分析における表面酸化膜除去前処理法として、イオンスパッタリングを利用した、大気に接触しない構造を有する装置を開発し、従来の前処理法（電解研磨法、化学研磨法など）では完全除去が困難

である表面酸化膜を除去できることを確認した。

イオンスパッタリング処理後の酸素分析値は、スパッタリング処理未実施分析値に対し、約 1~2 $\mu\text{g/g}$ 低値を示し、この差は、表面解析結果および表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析結果と一致した。

参考文献

- 1) 高田九二雄, 芦野哲也, 板垣俊子. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 50, 2001, p. 383.
- 2) Ashino, T.; Takada, K.; Morimoto, Y.; Yasuhara, H.; Kurosaki, M.; Abiko, K. Mat. Trans. JIM. vol. 41, 2000, p. 47.
- 3) Takada, K.; Morimoto, Y.; Yoshioka, K.; Murai, Y.; Abiko, K. Phys. Stat. Sol. (a). vol. 167, 1998, p. 389.
- 4) 芦野哲也, 高田九二雄, 奥正興, 我妻和明. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 50, 2001, p. 411.
- 5) 満尾勝, 有賀正幸, 小石想一. 川崎製鉄技報. vol. 25, no. 1, 1993, p. 49-52.
- 6) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘. 鉄と鋼. vol. 78, 1992, p. 463.
- 7) Lawrenz, D. Phys. Stat. Sol. (a). vol. 167, 1998, p. 373.
- 8) 宮城知代子, 大室喜久子, 滝沢佳郎, 森戸延行. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 51, 2002, p. 1019.
- 9) 針間矢宣一, 岡野輝雄. 鉄と鋼. vol. 66, 1980, p. 552.
- 10) 針間矢宣一, 内山弘一. 鉄と鋼. vol. 67, 1981, p. S1096.
- 11) 高張友夫, 安彦兼次, 小鹿原猪一, 今北毅, 針間矢宣一, 猪熊康夫, 猪股吉晴, 石橋耀一, 田中清之, 富山茂樹, 森本行俊, 伴弘一, 菊池正, 大河内春乃, 古谷圭一. 鉄と鋼. vol. 78, 1992, p. 774.
- 12) Yasuhara, H.; Shimura, M.; Yoshioka, K. Phys. Stat. Sol. (a). vol. 160, 1997, p. 575.
- 13) 安原久雄, 志村真, 吉岡啓一. 鉄と鋼. vol. 85, 1999, p. 138.
- 14) Ise, T.; Nuri, Y.; Kato, K.; Ohishi, T.; Matsunaga, H. ISIJ Int. vol. 38, 1998, p. 1362.
- 15) 伊藤清孝, 小池政弘. 鉄と鋼. vol. 87, 2001, p. 756.
- 16) 内原博, 坂東篤, 吉田智至, 池田昌彦, 中原武利. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 52, 2003, p. 27.
- 17) Yasuhara, H.; Shimura, M.; Yoshioka, K.; Abiko, K.; Iwai, H.; Niida T. Phys. Stat. Sol. (a). vol. 189, 2002, p. 133.
- 18) 安原久雄, 岩井秀夫, 新井田隆, 安彦兼次. CAMP-ISIJ. vol. 16, 2003, p. 686.
- 19) 安原久雄, 岩井秀夫, 新井田隆, 安彦兼次. CAMP-ISIJ. vol. 17, no. 6, 2004, p. 1466.
- 20) Shikano, K.; Yonezawa H.; Shigematsu T.J. of Radioanalytical and Nuclear Chem., Articles. vol. 167, 1993, p. 81.



安原 久雄



宮城知代子