

EPMA による均質および非均質 Al-Ag 合金の定量分析

丸 野 重 雄

材料開発研究施設
(1976年9月2日)

Quantitative Analysis of Homogeneous and Heterogeneous Al-Ag Alloys with EPMA

Shigeo MARUNO

Materials Research Laboratory
(Received September 2, 1976)

Quantitative analysis of homogeneous samples consisting of solid solution or intermetallic compound and phase separated heterogeneous samples is performed by using an electron probe microanalyzer with absorption, atomic number and fluorescence corrections. The theoretical correction curve is essentially identical with the experimental data based on a chemical analysis for homogenous alloys. The average composition of the heterogeneous alloys within a certain error in measurement can be determined as well as the composition in the homogeneous system by using parameter "Rd", which was obtained on the basis of a model considered with the texture and the difference of concentration of alloying elements between the phases of sample in the irradiated area of electron beam. The relation between the Rd parameter and the standard deviation of concentration calculated from X-ray intensity in heterogeneous the Al-Ag alloys is consistent with that in heterogeneous Al-Cu alloys and is widely applicable to practical quantitative analysis of many binary systems.

1. 緒 言

ミクロン程度の微小領域における元素分析を非破壊的に行なうことを主目的とするX線マイクロアナライザー (Electron Probe Microanalyzer, 以下 EPMA と略称する) では、一般に分析対象物から発生する特性X線を利用する。波長分散型X線分光器を用いた装置では、 ${}^4\text{Be}$ ~ ${}^{92}\text{U}$ までの各元素の分析が可能である。試料の定量分析については、これまでに非常に多くの定量補正式が提案されているが、絶対的方法が決ったわけではない。すなわち、相当信頼度が高いと思われる方法が現在では一応確立されていると考えてよいが、それらは均質系を前提として (分析試料を均質と仮定して) 吸収、原子番号および蛍光励起の各補正を行ない、分析対象元素の真の濃度を決定しようとするもので、正確には半経験的な理論式というべきものである (入射電子の試料内での挙動およびそれに付随した発生関数にまだ不明な点が多いためである)。

実用試料は、一般に微細な析出物を含むか何らかの形で相分離しているものが多いので、EPMA による試料の分析対象領域をミクロン領域と考えると、非均質試料とみなすことができる。非均質試料の定量補正については、均質試料における理論補正式に、入射電子の試料内での散乱や吸収効果に新しい補正項を導入した補正式が報告されている¹⁾。われわれは、蒸着薄膜を含む多くの Al-Cu 合金を用い、照射電子線径 (分析径) を拡大することにより、非均質試料の平均組成の決定に、均質系における補正式がそのまま適用できることを報告した²⁾。そしてさらに、非均質試料の不均一組織の大きさ (平均粒子半径, r , で表示)、分離相間の組成差 (粒子とマトリックスの間の組成差, $\Delta\omega$, で表示) および分析径の大きさによって決まる R_d パラメータを考えることによって、分析値のばらつきが試料によらず一定となる測定が可能であることを示した。

ここでは、均質および非均質 Al-Ag 合金を作製し、その均質試料の化学分析をもとにして得られた Al およ

び Ag 重量濃度の実験値と EPMA 定量補正式による理論値について比較, 検討した。ついで, 前記 Al-Cu 合金の場合と同様に, 理論補正式をそのまま用いて非均質試料の平均組成を求める実験を行なった。とくに, 分析径を種々変化させて得られる分析対象元素 (Al および Ag) の濃度の標準偏差 (σ_0) と Rd パラメータの関係について詳細に調べ, この関係が一般実用二元合金の定量分析に広く利用できることを明らかにした。

なお, 前に述べたように均質系を前提とした EPMA 定量分析の補正式についてはこれまでに多くの報告があり³⁾, 均質系理想合金についての定量補正図表もある⁴⁾。しかし, 分析対象元素の組合せによっては, 広く用いられている補正式の間にも得られる分析値に数%以上の差があり, かつ最も信頼度が高いと決められた補正式がないことを考え, 本報告では EPMA 補正式の導入過程と, 本実験に用いた補正式についても述べることにした。

2. 実験方法

試料は, 高純度アルミニウム (99.99% 以上) におよび銀 (99.9% 以上) を用い, フラックス (NaCl 65 wt%, KCl 33 wt%, NaF 2 wt%) 溶融法により作製した。均質試料としては Al-Ag 合金系の状態図⁵⁾ をもとに α_{Al} 固溶体, 金属間化合物 γ および β 相を, 非均質試料としては組成の異なる 3 種のものを作製した。試料の作製条件は下記の通りである。

α_{Al} : 980°C×1.5hrs→550°C×50hrs→水冷
 γ 相 980°C×1.5hrs→620°C×120hrs→水冷
 β 相 980°C×1.5hrs→720°C×120hrs→水冷

非均質試料 980°C×1.5hrs→空冷 (約30秒) →水冷
 なお, 試料の化学分析は, Ag に対しては電解重量法, Al に対してはキレート滴定法によった⁶⁾。また, 均質試料が単相であることは, 金属顕微鏡, EPMA による反射電子線像および X 線回折により確認した。

定量分析には, 波長分散型 X 線分光器のついた日立 XMA-5 型を使用し, 加速電圧 20kV, 試料電流 0.02 μ A, 受光スリット 0.5mm で, Al-K α に対して第 2 channel (ローランド半径 R=200mm), Ag-L α に対して第 1 channel (R=125mm) の各 ADP 結晶を用いて同時に各々の X 線強度を測定した。均質試料では, 電子線径を 20 μ φ 一定とし, 各試料につき 3 箇所各 3 回 30 秒間計数した平均値をその試料の測定値とした。非均質試料では, それぞれの電子線径で試料上のランダムに選んだ 10 箇所各 3 回 30 秒間計数し, その 3 回の平均値を測定値とした。したがって, 同一電子線径に対して 10 個の実測分析値が得られることになる。

非均質試料は Fig. 2 に示すように相分離しているが, その相の大きさと相間の組成差を, 緒言で述べたように

平均粒子半径 (r) と重量濃度差 ($\Delta\omega$) で表わすこととした。平均粒子半径については, 定量金属組織学的手法により⁷⁾, 金属顕微鏡写真上に縦横 5 本ずつ 60mm の線を引き, つぎの関係式を用いて求めた。

$$r = 3L\alpha / 4nM \quad (1)$$

ここで $L\alpha$ は目的とする相と交わる線分の全長, n はテストライン上にある目的とする相の総数, M は顕微鏡倍率である。重量濃度差は, 電子線を絞 ($\approx 1\mu$ 程度) 各相の元素濃度を求める方法によったが, Al-Ag 合金では相当広い組成域で単相の形成が可能であるため, 1 回の測定では注目している粒子および粒子相全体の組成の決定が困難である。したがって, 同一試料表面の 5 個の粒子について, 各粒子内の 5 個所の点で測定を行ない (25 個所の測定となる), 得られた値の平均値を粒子相の組成とした。

3. 定量補正 (理論)

EPMA による定量分析は, 入射電子の試料中でのふるまいが極めて複雑で X 線の励起過程が簡単に求め難く, 一般に試料とその試料中の分析対象元素の標準試料 (通常純物質を用いることが多い) を用いて行なう。

A 元素の標準試料および未知試料中の A 元素の X 線強度を I_A^s および I_A^t とすると, $k_A = I_A^s / I_A^t$ と A 元素の重量濃度 C_A との関係はつぎのように表わされる。

$$C_A = Gk_A = G_{Ab} G_z G_F k_A \quad (3)$$

ここで G は測定条件が同じならば元素の種類と濃度のみ依存する補正係数で G_{Ab} および G_z は入射電子による直接イオン化 (一次 X 線), G_F は間接イオン化 (蛍光 X 線) に関する補正係数であり, それぞれ吸収, 原子番号および蛍光励起補正係数と呼ばれ得る。

(i) 吸収補正 (G_{Ab}) および原子番号補正 (G_z)

X 線強度は, 試料中の分析対象元素 (A 元素) の重量濃度に比例するから

$$I_A^t = F_A^t(x_A^t) = \int_0^\infty \phi_A^t(\rho z) \exp(-x_A^t \rho z) d(\rho z)$$

$$I_A^s = C_A F_A^s(x_A^s) = \int_0^\infty \phi_A^s(\rho z) \exp(-x_A^s \rho z) d(\rho z)$$

ここで $\phi(\rho z)$ は X 線発生量を深さと密度 ρ の積の関数として表わしたもので発生関数と呼ばれ, $\exp(-x_A \rho z)$ は A 元素の特性 X 線の吸収割合を示すもので, $x_A = \mu_A \text{ cosec } \phi$ (μ_A は質量吸収係数, ϕ は X 線取り出し角度) である。(3)式より。

$$C_A = \frac{I_A^s}{I_A^t} \cdot \frac{F_A^t(x_A^t)}{F_A^s(x_A^s)} = k_A \cdot \frac{F_A^t(x_A^t)}{F_A^s(x_A^s)} \quad (4)$$

の関係が得られ、 $f(x) = F(x)/F(0)$ とすると、 C_A は

$$C_A = k_A \cdot \frac{f_A^A(x_A^A)}{f_A^S(x_A^A)} \cdot \frac{F_A^A(0)}{F_A^S(0)} \quad (5)$$

となる、 $f(x)$ は発生X線強度のうち、どの程度が測定強度として現われるかを示すものであるから、 $f_A^A(x_A^A)/f_A^S(x_A^A)$ は両試料間の吸収効果の差異を補正する項であり G_{Ab} に相当する。また、 $F(0)$ は試料において全く吸収を受けない場合の発生X線強度を示すもので、その値は構成元素の原子番号に依存する物理量によって支配され、 $F_A^A(0)/F_A^S(0)$ は G_z にあたる。

(a) $G_{Ab} = f_A^A(x_A^A)/f_A^S(x_A^A)$ について：

$f(x)$ について Philibert⁸⁾ はつぎの式を与えている。

$$f(x) = \frac{1+h}{(1+x/o)\{1+h(1+x/o)\}} \quad (6)$$

ここで $h = 1.2 \sum C_i (A_i/Z_i^2)$ 、 $x = \sum C_i \mu^i \text{cosec } \phi$ 、 σ はレナード定数で Heinrich⁹⁾ により $\sigma = 4.5 \times 10^5 / E_o^{1.65} - E_k^{1.65}$ で与えられるもので、 A 、 Z 、 C 、 μ 、 E_o および E_k は、それぞれ原子量、原子番号、重量濃度、質量吸収係数、加速電圧および臨界励起電圧 (単位 kV) である。なお、 i は未知試料の構成元素を意味し、重量濃度 C については $\sum C_i = 1$ である。

(b) $G_z = F_A^A(0)/F_A^S(0)$ について：

$F(0)$ は次式によって与えられる。

$$F(0) = R \int_{E_k}^{E_o} w_k \frac{No}{A} \cdot \frac{Q_k}{S} dE \quad (7)$$

ここで R 、 E_o 、 E_k 、 w_k 、 No および Q_k は、それぞれ後方散乱因子、入射電子のエネルギー、イオン化エネルギー、蛍光収率、アボガドロ数および励起断面積であり、 $S = -dE/d(\rho z)$ である。いま $\int_{E_k}^{E_o} Q_k/S dE = P$ (侵入因子) とすると、

$$G_z = \frac{R_A P_A}{R_S P_S} \quad (8)$$

である。Bishop¹⁰⁾ と Springer¹¹⁾ は、 $1/P$ についてつぎの式を与えている。

$$\frac{1}{P_A} = \sum C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1.166 E_m^A}{11.5 Z_i} \quad (9)$$

ここで $E_m^A = (E_o + E_k^A)/2$ (単位 V) であり、後方散乱因子 R は原子番号 (Z) とオーバ・ボルテージレシオ ($U_o^A = E_o/E_k^A$) の関数で $R = \sum C_i R_i$ の形で計算されるものであり、実験的に求められた値¹²⁾ を用いることにする。

(ii) 蛍光励起補正 (G_F)

試料より発生した A 元素の総X線強度 (I_A) は

$$I_A = {}^{Pr}I_A + {}^{Ss}I_A + {}^{II}I_A \quad (10)$$

である。ここで ${}^{Pr}I_A$ は一次X線強度、 ${}^{Ss}I_A$ は連続X線に起因する二次X線強度、 ${}^{II}I_A$ は他元素の特性X線に起因する二次X線強度である。 G_F は、本来 ${}^{Pr}I_A$ と、 ${}^{Ss}I_A$ および ${}^{II}I_A$ との割合に関する補正であるから、 $\gamma_s = {}^{Ss}I/{}^{Pr}I$ 、 $\gamma_f = {}^{II}I/{}^{Pr}I$ とすると、 G_F は次式で表わされる*。

$$G_F = \frac{(1+\gamma_s+\gamma_f)^A}{(1+\gamma_s+\gamma_f)^s} \quad (11)$$

なお、通常標準試料には分析対象元素の純物質を用いるので、 $\gamma_f^j = 0$ である。また連続X線による蛍光励起が無視できるとすると ($\gamma_s = 0$)、 $G_F = 1/(1+\gamma_f)^s$ となる。

(a) 連続X線に対する補正 (γ_s):

Springer¹³⁾ によって与えられた γ_s は、分析対象元素を A とするとつぎのように表わされる。

$$\gamma_s(A) = C_{K(L)} A_A \bar{Z} E_{K(L)}^A \frac{\gamma_{K(L)} - 1}{\gamma_{K(L)}} \cdot \frac{\mu_{K(L)}^A}{\mu_{K(L)}^{AB}}$$

$$\frac{\ln(1+gU_o^A)}{gU_o^A} \quad (12)$$

ここで $C_{K^{**}} = 4.34 \times 10^{-6}$ 、 $C_L = 3.14 \times 10^{-6}$ 、 $(\gamma_K - 1)/\gamma_K = 0.924 - 0.00144Z$ 、 $(\gamma_L - 1)/\gamma_L = 0.548 - 0.00231Z$ 、 $\bar{Z} = \sum C_i Z_i$ (平均原子番号) であり、 $E_{K(L)}^A$ は A 原子の K 殻イオン化エネルギー (単位 keV) である。また $g = \{(\mu)_{AK}^{AB}/(\mu)_{KA}^{AB}\} \text{cosec } \phi$ であり、 $\mu_{K(L)}^A$ は元素 A の K 吸収端波長 (短波長側) を持つ連続X線が元素 AB (AB 合金の) によって吸収されるとき質量吸収係数で、 μ_{KA}^{AB} は元素 A の $K\alpha$ 線に対する合金 AB の質量吸収係数である。

(b) 特性X線に対する補正 (γ_f):

Reed¹⁴⁾ によって与えられた元素 A に対する γ_f は、つぎのように表わされる。

* 式(3)の I_A^A および I_A^S は、直接イオン化による一次X線のみを考えた場合のX線強度であり、 ${}^{Pr}I_A$ にあたる。また上ツキ添字 A および s は標準試料および未知試料を意味する。

$$r_f(A) = C_B J(A) D \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}} \{g(x) + g(y)\} \quad (13)$$

ここで C_B は B 元素の濃度, $D = \{(U_0^B - 1) / (U_0^A - 1)\}^{1.67}$, $g(x) = \ln(1+x)/x$, $g(y) = \ln(1+y)/y$ であり, かつ $x = (\mu_B^A / \mu_B^{AB}) \operatorname{cosec} \phi$, $y = \sigma / \mu_B^{AB}$ で, σ はレナード 常数である。 $J(A)$ は, ジャンプ・レシオ ($r_{K(L)}$), 蛍光取率などを用いて計算することができるが, 被励起元素ごとに被蛍光励起 X 線および励起 X 線および励起線を区分してまとめられた数表¹⁴⁾を用いると便利である。

4. 結果および考察

Al-Ag 系合金の物質試料として, α_{Al} 固溶体 (15.2, 25.1, 35.6 および 44.8 wt % Ag), 金属間化合物 ζ 相 (86.8 wt % Ag) および β 相 (92.2 wt % Ag) を, 非物質試料として Al-25.7 wt % Ag, Al-45.9 wt % Ag, Al-93.1 wt % Ag の各試料を作製した。

Table 1 は, 理想的な均質試料として Al-20 wt % Ag および Al-80 wt % Ag 試料を考え, EPMA によるその各補正係数 (G_{Ab} , G_Z および G_F) を 3. の補正式を用

Table 1 The calculated values of correction terms G_Z , G_{Ab} and G_F for compositions Al-20 wt % Ag and Al-80 wt % Ag.

X-ray	G	Al-20wt % Ag	Al-80wt % Ag
Al-K α	G_Z	0.9285	0.8264
	G_{Ab}	1.278	2.067
	G_F	0.9996	0.9984
Ag-L α	G_Z	1.160	1.015
	G_{Ab}	1.127	1.030
	G_F	1.005	1.001

いて計算した結果である。なお, Al-Ag 合金では, Al-Cu 合金においてみられるような質量吸収係数 (μ) の値の研究者による相異はあまりなく²⁾, Al-K α および Ag-L α 線に対する Al および Ag の質量吸収係数を, $\mu_{Al}^A = 385.7$, $\mu_{Al}^B = 3193$,¹⁵⁾ および $\mu_{Ag}^A = 525$, $\mu_{Ag}^B = 813$ として¹⁶⁾ 計算を行なった。補正係数のうち G_{Ab} が最も大きく, その値は銀含有量の多い試料ほど増加する。 G_Z もまた相当大きく (補正量として), G_F は組成によっては無視できるほど小さい。このように発光 X 線 (特性 X 線) に対して質量吸収係数が大きく異なる合金では, 上記補正のうち軽金属元素の特性 X 線に対する吸収補正効果が最も顕著なものとなる。Fig. 1 は, 均質試料について化学分析値をもとに得られた実験値 (O) と理論補正曲

線である。組成が 20wt% > Al > 65wt% の範囲では, 実験値と理論値が実験誤差内で一致すると考えてよい。しかし, 50wt% < Al < 65wt% では, 銀の相対強度 (標準試料と未知試料の Ag-L α 線の強度比) が理論値よりも

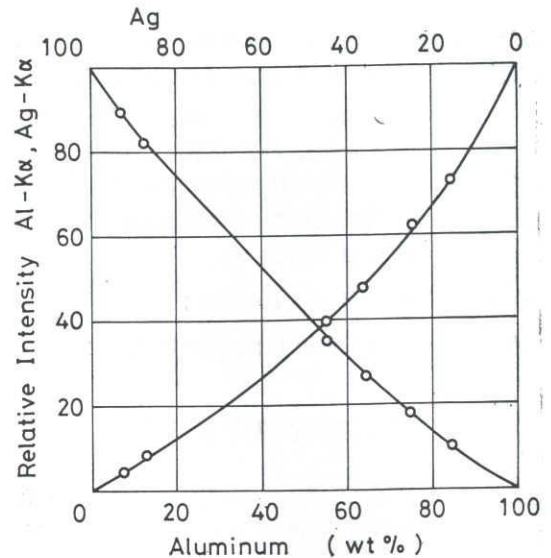


Fig. 1 Theoretical calculated curves and experimental data obtained for Al-Ag α -solid solutions and single phase intermetallic compounds.

小さな値となる傾向がみられた。その理由として, 試料表面の酸化膜の形成が考えられ, 測定試料は表面研磨後空气中に長期放置しておくことを避け, できるだけ早く定量測定を行なうことが大切である。

Fig. 2 は, 非均質試料として作製した Al-93.1 wt % Ag 合金の金属顕微鏡写真である。可能な限り電子線径を絞って, 白り部分と黒り部分の組成を求めると, それぞれ 91.5% Ag および 94.0% Ag であり, 重量濃度差

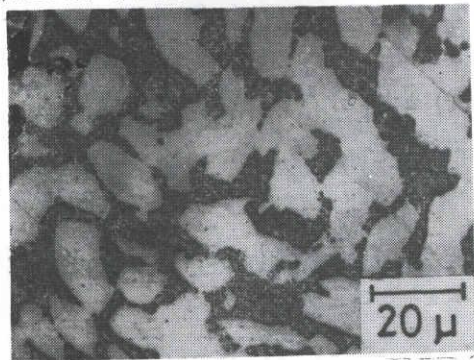


Fig. 2 Optical micrograph of Al-93.1 wt % Ag alloy

** $C_{K(L)}$ および $r_{K(L)}$ は, 測定元素が K-特性 X 線, L-特性 X 線の場合の定数, およびそれに対応する K 吸収端および L 吸収端のジャンプレシオ ($r_K = \mu_{max} / \mu_{min}$) である。

($\Delta\omega$) は 2.5wt% である。また、式(1)により平均粒子半径 (r) を求めると $r=9.08\mu$ である。非均質試料では、分析径が非常に大きい場合の相対 X 線強度は、分析場所 (分析箇所) によらずほぼ一定であるが、分析径が小さいと分析場所によって大きくばらつく。このばらつき始める電子線径 (臨界電子線径) は、試料の r および $\Delta\omega$ によって変る。分析径を 10~300 $\mu\phi$ の範囲で変化させ非均質試料の Ag-L α および Al-K α 線の強度を測定し、標準試料との強度比から対応する Ag と Al の重量濃度を求めた結果、分析場所の違いになる組成の差はあるが Fig. 1 の補正曲線の関係が、本実験における非均質試料にもそのまま適用できることがわかった。なお、クラッド試料 (Al と Ag のはり合せ接合試料) のような極端な非均質試料では、Fig. 1 の関係が大幅に変るだけでなく、定量分析そのものの意味がないので除外して考えることにする。

Fig. 3 は、非均質試料について分析径を変えて EPMA により求めた Al および Ag の重量濃度を、試料の平均組成からの重量濃度の差として示したものである。分析径が小さくなると、前述したように分析場所によって、Al および Ag の重量濃度の値が相当大きく変動する。Fig. 4 は、同一分析径に対して得られた Al (○印) および Ag (●) の重量濃度の標準偏差 (σ_0) を、各照射電子線径 (本実験では近似に分析径と同一とみなす) に

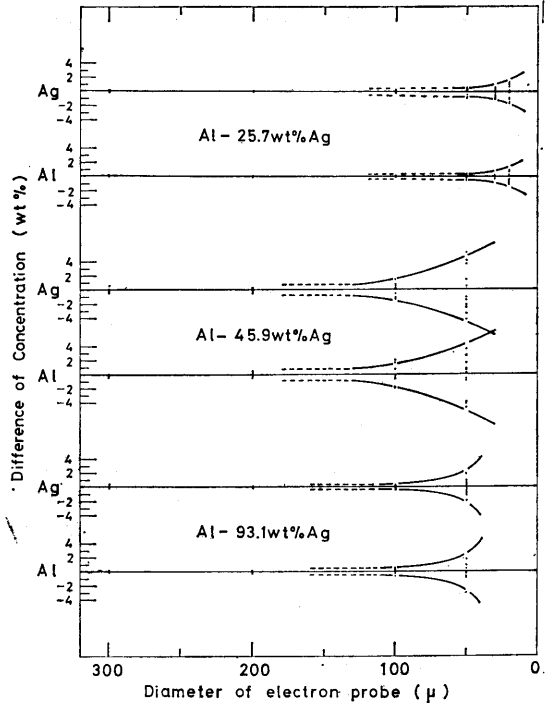


Fig. 3 Fluctuation of the concentration (wt %) of Al and Ag due to the different diameters of electron probe. (Zero in the scales of concentration indicates the average concentration determined by chemical analysis.)

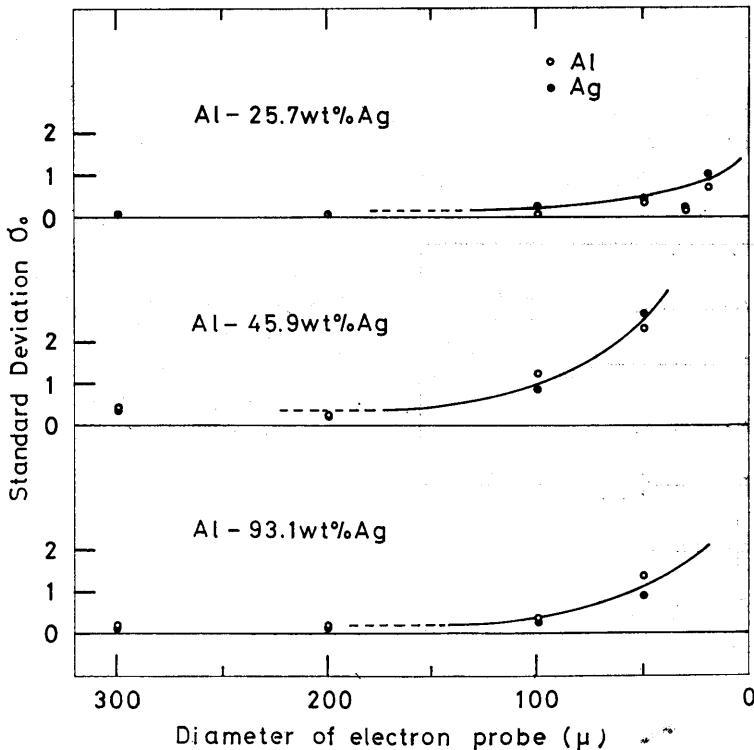


Fig. 4 Standard deviation of the concentrations of Al and Ag in Fig. 3.

対してプロットしたものである。これらの図は、理論補正曲線を用いて非均質試料の平均組成を求めるには、試料の非均質性（合金では分離相の大きさおよび相間の組成差に関係）を考慮した測定を行なう必要のあることを示している。この目的のために、われわれは次式に示す Rd パラメータを報告した²⁾。

$$Rd = \frac{R^2}{r^2 \cdot \Delta\omega} \quad (4)$$

ここで R は分析径の半径である。この Rd パラメータは 1 で述べたように、ある分析径内に組成の異なる二相が存在し、その二相間における分析対象元素の重量濃度を 1 wt% としたときの、ある一つの相の分析径内における仮想的個数と考えることができる。いま、25.7% Ag および 45.9% Ag 試料の r および $\Delta\omega$ を、式(1)および Fig. 1 の結果を用いて求めると、 r は 9.66 および 7.58μ であり、 $\Delta\omega$ は 15 および 53 wt% である。

Fig. 5 は、種々の分析径に対する各非均質試料の Rd の値を求め、Fig. 4 の σ_c との関係調べたものである。 σ_c - Rd の関係は、 r および $\Delta\omega$ が異なる試料においても同一の曲線関係になるとみなすことができる。そしてこの曲線は、Al-Cu 合金の場合とも一致している。すなわち、Fig. 5 の σ_c - Rd 曲線は、 r や $\Delta\omega$ の測定、および分析径の測定における誤差などにより多少の相異がみられるが、本質的には(4)式からも明らかのように合金の種類や試料によって σ_c - Rd の関係が変わるものではない。事実、Fig. 5 の σ_c - Rd 曲線は、非均質 Al-Cu 合金におけるそれと一致している。いま、 σ_c - Rd 曲線を $\sigma_c = (Rd)^n + \text{const.}$ の形で表わすと、 $0.2 \leq Rd < 0.5$ では $n \cong -\frac{1}{2}$ 、 $0.5 \leq Rd \leq 2.3$ では $n = -1$ 、そして $\text{const.} = 0.3$ となる。

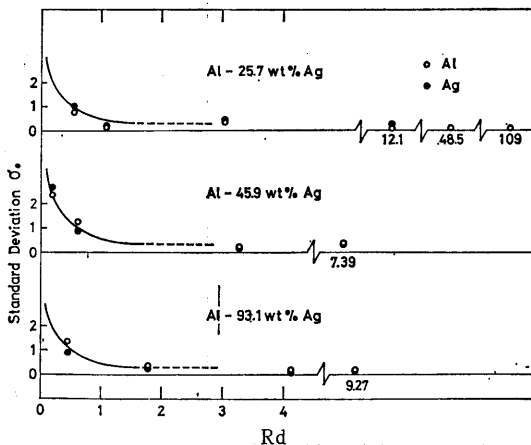


Fig. 5 The relation between the standard deviation of concentration and "Rd" parameter.

非均質試料の定量分析の実測定に先だって、われわれは σ_c - Rd 曲線の関係を利用して、 σ_c がある一定値となるような測定を行なうために必要な分析径を、試料の r および $\Delta\omega$ を求めて決定することができる。また逆に、 Rd がある一定値となるような条件で求められた分析値の σ_c は、各非均質試料についてすべて同一であるとみなすことができる。たとえば、非均質試料の組織および組成の不均一性に起因する測定値のばらつきの σ_c が 1% を越えないためには、 $Rd > 0.6$ となるように分析径を選んで測定を行えばよい（分析径が必要以上に大きいと、装置の幾何学的誤差が増してよくない）。

上述のように分析径を拡大し、均質系を前提とした補正を用いて非均質試料の定量補正を行なう方法では、求められた組成と試料の真の平均組成値（ここでは化学分析値）とは相当大きな差のあることが予想されたが、実際には 2% 以内で一致した（均質試料では 1% 程度であった）。一般に、EPMA による均質試料の定量分析においても、用いる補正式や吸収係数の値により数% の誤差がしばしばみられることを考えると、 σ_c - Rd 曲線を利用した非均質試料の定量分析法は、実用合金の平均組成を EPMA によって簡便に求めるうえで大いに役立つものと思われる。

5. 結 言

EPMA による定量分析の理論補正式として、吸収補正に Philibert（ただし、レナード定数には Heinrich の関係式を使用）、原子番号補正に Bishop and and Springer、蛍光励起補正に Reed（特性 X 線）と Springer（連続 X 線）の各式を用いて、均質 Al-Ag 合金の定量分析を行ない、組成 20wt% > Al > 60wt% の範囲では、化学分析を中心とした実験値と比較的より一致がみられた。

非均質 Al-Ag 合金の定量分析は、分析径を拡大して上記理論補正式をそのまま適用して行なうことができる。その際、試料の組織および組成の不均一性に起因する測定値のばらつきは、分析径、平均粒子半径および相間の組成差によって決まる Rd パラメータを考えることによって定量的に評価することができる。さらに、分析値の標準偏差 (σ_c) と Rd パラメータの関係は、合金の種類や試料によって変わらない一般的性質を有していることが実験的に明らかになった。

本実験法によって得られる非均質試料の定量分析の精度は均質試料のそれと比較してやや劣るが、EPMA による実用合金の平均組成としては充分満足すべき結果であると考えられる。

終りに、本実験の遂行に努力された阪本光君に深く感謝するものである。

文 献

- (1) A. Isogai, *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970) 1142.
- (2) 丸野, 伊奈, 金属学会誌, **40** (1976) 140
- (3) 内山, 渡辺, 紀本, X線マイクロアナライザー, 日刊工業 (1972) p. 164
- (4) *Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis* (EPMA 定量補正図表), Toyota Central R & D. Labs., Inc. (1970).
- (5) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (1958) p. 84.
- (6) 菅原, 道野, 基礎応用定量分析, 朝倉 (1962).
- (7) 佐久間, 西沢, 金属学会会報, **10** (1971) 279.
- (8) J. Philibert, *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, Ed. by H.H. Pattee et al., New York, Academic Press (1962) p. 379.
- (9) K.F.J. Heinrich, *2nd Conf. Electron Microprobe Analysis* (1967), Boston; *Anal. Chemist.* **44** (1972) 350.
- (10) H.E. Bishop, *Brit. J. Appl. Phys.*, ser. 2, **1** (1968) 685.
- (11) G. Springer, *Fortshr. Miner.*, 45-1 (1967) 103.
- (12) J. Philibert, *Vth Intern. Cong. X-Ray Opt. and Microanalysis*, Ed. by G. Möllenstedt et al., Springer-Verlag Berlin (1967) p. 121.
- (13) G. Springer, *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, **106** (1967) 241.
- (14) S.J.B. Reed, *Brit. J. Appl. Phys.*, **16** (1965) 913.
- (15) K.F.J. Heinrich, *The Electron Microprobe*, Ed. by T.D. McKinley et al., John Wiley & Sons (1966) p. 296.
- (16) G.D. Hughes, J.B. Woodhouse and I.A. Bucklow, *Brit. J. Appl. Phys.*, ser. 2, **1** (1968) 695.