ホウ素と窒素を添加した 18-8 ステンレス鋼表面上への 窒化ホウ素の析出挙動

吉 原 一 紘* 新 居 和 嘉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 11 (1983), pp. 941-949

The Precipitation Behavior of Boron Nitride on the Surface of 18-8 Stainless
Steel doped with Boron and Nitrogen

Kazuhiro Yoshihara* and Kazuyoshi Nii*

The surface composition of 18-8 stainless steel doped with boron and nitrogen at high temperatures was observed in vacuum with AES and XPS.

The precipitation of boron nitride was found on the surface of the stainless steel. At the first stage of heating, a thin layer of boron nitride flowed out from grain boundaries and spread on the surface, replacing phosphorus and sulfur which segregated all over the surface. As the heating time was prolonged, parts of the thin layer of boron nitride increased in thickness. The thickness increased in proportion to the square root of heating time and became about $0.06\ \mu\text{m}$ after heated at 1100 K for 432 ks. The precipitated boron nitride was not replaced by the most surface active element, sulfur, and remained stable on the surface. On the surface of the stainless steel, however, there existed areas not covered with boron nitride after prolonged heating. On these uncovered areas, sulfur segregated.

The precipitated boron nitride layer was inert to the adsorption of gases. Therefore, this stainless steel is a superior candidate material for vacuum vessels.

(Received May 28, 1983)

Keywords: Auger electron spectroscopy, boron nitride, stainless steel, surface segregation, surface precipitation, vacuum, X-ray photoelectron spectroscopy

I. 結 言

ステンレス鋼は真空容器の材料として広く用いられている。真空容器用材料の重要な性質として材料表面からの脱ガス速度や表面への気体分子の吸着速度等が挙げられるが、これらの性質は材料の表面状態に大きく依存する。

著者らは市販の SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面には炭化チタンが析出することを示した⁽¹⁾。析出した炭化チタン皮膜を真空中、高温でアルゴンイオンによりスパッタリングしても、鋼内部からの炭素とチタンの補給速度が十分大きく、炭化チタン皮膜を除去することはできなかった。したがって、このような析出現象を利用する

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

ことにより真空中、高温で使用する材料にとって、いわば“自己修復機能”を有する表面処理法を開発することが可能であると考えられる。

そこで、ガス吸着量の少ない化合物を内部から表面に析出させたステンレス鋼の真空容器を用いれば、ベーキング不要の排気が可能となり、容易に高真空を得ることができる。窒化ホウ素は気体分子との相互作用が小さく⁽²⁾、吸着に対して不活性であることが考えられる。したがって、ステンレス鋼の表面上に窒化ホウ素を内部から析出させることができれば、窒化ホウ素に覆われた表面はガス吸着量が少なく、真空容器壁として望ましい表面になることが期待される。Stulen らは窒素を多く含んだオーステナイト系ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面に窒化ホウ素が析出する場所があることを報告している⁽³⁾。そこで、本研究では表面に窒化ホウ素皮膜を生成させることを目的として、18-8 ステンレス鋼にホウ素と窒素を添加した合金を溶製し、真空中、高温における表面組成の変化を AES や XPS を用いて観察した。

II. 実 験 方 法

18-8 ステンレス鋼にホウ素 0.01 mass%，窒素 0.16 mass% 添加した合金 10 kg を真空溶解し、その鋳塊の中央部から 10 mm 正方、厚さ 1 mm の大きさの板を切り出したものを試料とした。試料の平均粒径は約 80 μm であった。切り出した試料の組成は Table 1 に示す。この合金を以後 SUS 304-NB と呼ぶ。

試料をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、超音波洗浄器を用いアセトンで十分洗浄した後、既に別に報告したような加熱ステージ⁽⁴⁾に取り付け、1 次電子のビーム径約 100 μm のオージェ電子分光器 (AES) (PHI 10-155) に入れて 10^{-7} Pa 以下の真空中に引く。試料の加熱方法、AES の測定方法および偏析量の表示方法等は前報⁽¹⁾と同じである。本実験では Table 2 に示してある純元素に対

Table 1 Chemical composition of SUS 304-NB (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	B
0.054	0.30	1.05	0.020	0.007	8.47	19.47	0.160	0.010

Table 2 Relative sensitivity factors (S_M).

* $S_{Ag}=1$ ($E_{Ag}=356$ eV).

Element	eV	S_M
P	120	0.52
S	152	0.81
B	179	0.15
C	272	0.20
N	381	0.32
O	510	0.50
Cr	529	0.32
Fe	703	0.20
Ni	848	0.27

する相対感度⁽⁵⁾を用いてオージェピーク高さを補正し、表面組成を表示している。しかしながら、この方法はオージェピークの形状が元素の結合状態によって異なることや⁽⁶⁾、オージェ電子の脱出深さ等を考慮していないため、求められた表面組成の値は真の表面第 1 層の組成ではなく、おおよそその目安を示すものであることに注意しなくてはならない。

試料表面の場所による組成変化は 1 次電子のビーム径 3 μm の走査型オージェ電子分光器 (SAM) (PHI 15-110A) を用いて調べ、表面に存在する元素の結合状態については X 線源にマグネシウムの $K\alpha$ 線を使用した XPS (PHI 15-255G) を用いて調べた。

III. 実 験 結 果

1. 表面組成

試料の表面を室温でアルゴンイオンスパッタリング (加速電圧; 3 kV, 電流密度; 0.6 A/m²) を行い、表面が清浄になったことを確認した後、1100 K まですみやかに昇温し、同温度に保持しながら表面組成の変化を観察した。その結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の縦軸は相対感度を用いて補正した表面相の濃度、横軸は加熱時間を示す。ただし、スパッタリングを終了した後、試料温度が 1100 K に到達するまでに約 230 s を要した。加熱の初期にはリンの表面濃度が増加する。しばらくするとイオウの表面濃度が増加しはじめ、それにともないリンの表面濃度は減少していく。また合金成分である鉄、クロム、ニッケルの表面濃度も減少していく。イオウは SUS 304, 347 ステンレス鋼表面上では最も表面活性な元素で、他の偏析する元素はすべてイオウにより置換されるが⁽⁷⁾、SUS 304-NB ステンレス鋼表面上ではホウ素と窒素はイオウに置換されずに安定に存在する。

1100 K で 432 ks 加熱した試料のオージェスペクトルを Fig. 2 に示す。オージェスペクトルに示されているホウ素と窒素のスペクトルの形は Stulen と Bastasz⁽³⁾ によって報告された窒化ホウ素のオージェスペクトルの形と一致していた。さらに同じ試料について XPS を用いて測定したホウ素と窒素の K レベルのスペクトルを Fig. 3 に示す。これからわかるように、ホウ素の K レベルのエネルギーは 191.2 eV[†]、窒素は 398.7 eV であり、Stulen および Hamlin らによって報告された窒化ホウ素のホウ素と窒素の K レベルの値 (ホウ素; 190.4 eV⁽³⁾、窒素; 398.2 eV⁽⁸⁾) と良く一致している。なお純元素のホウ素の K レベルのエネルギーは 186.7 eV⁽⁹⁾ である。このことから、本実験で表面に濃縮したホウ素と窒素は窒化ホウ素となっていることがわかる。観測されたホウ素と窒素の濃度は 1:1 になっていないが、これは本実験における表面濃度の計算方法が純元素に対する相対感度をそのまま用いており、化学結

† 1 eV = 1.60219×10^{-19} J

Fig.1 Change in the surface composition of SUS 304-NB at 1100 K.

Fig.2 Auger spectrum of SUS 304-NB heated at 1100 K for 432 ks.

Fig.3 K levels of nitrogen and boron observed with XPS for SUS 304-NB heated at 1100 K for 432 ks.

合状態による相対感度の変化、オージェ電子の脱出深さや表面層の原子配列等を考慮していないためであろう。

試料の表面を前と同条件でアルゴンイオンスパッタリングを行った後、1000 K に加熱したときの表面組成の変化を調べた結果を Fig.4 に示す。表面組成の変化は 1100 K の場合と同じで、表面には窒化ホウ素が析出する。ただし、窒化ホウ素が析出する速度は 1100 K の場合と比べて小さくなる。

2. 析出皮膜の形状

これまでは 1 次電子のビーム径が大きい AES 装置を用いて表面の平均的な組成の変化を測定したが、表面の場所による組成の変化を調べるために SAM 装置内で試料を 1100 K で加熱しながら試料表面の同一場所の組成変化を観察した。結果を Fig.5, Fig.6, Fig.7 に示す。Fig.5 には表面の吸収電流像の変化を示す。時間が経過するにつれて表面がしだいに黒い部分で覆われていく様子が観察される。ただし、黒い部分は均一には広がらず覆われない部分が残存する。そこで、1100 K で 1.2 ks 加熱したときと 21.6 ks 加熱したときの吸収電流像の黒い部分 (A 点) と白い部分 (B 点) についてオージェ点分析を行った結果を Fig.6 と Fig.7 にそれぞれ示す。1100 K で 1.2 ks 加熱したときには、A 点では窒化ホウ素が析出しており、その他には鉄とクロムが観測される。一方、B 点では窒化ホウ素は観測されず、鉄、クロム、ニッケルのステンレス鋼の主成分以外にはイオウとリンが観測される。1100 K で 21.6 ks 加熱したときには、A 点では窒化ホウ素が析出しており、鉄、クロムのオージェピークは小さい。一方、点 B で

Fig.4 Change in the surface composition of SUS 304-NB at 1000 K.

Fig.5 Absorption images of SUS 304-NB after heated at 1100 K.
(a) 1.2 ks, (b) 2.4 ks, (c) 3.6 ks, (d) 21.6 ks

Fig.6 Auger spectra from points A and B in Fig.5 (a) on the surface of annealed SUS 304-NB at 1100 K for 1.2 ks.

はステンレス鋼の主成分以外にはイオウの大きなピークが観測され、また窒化ホウ素も若干観測される。これらの結果から Fig.5 の吸収電流像の黒い部分は窒化ホウ素が析出している部分であり、白い部分はイオウやリンが偏析している部分である。したがって、Fig.1 で示されるようにホウ素と窒素の表面濃度が約 3.6 ks の間に急激に増加することは、表面が窒化ホウ素の析出皮膜に覆われていくためであるといえる。しかし、窒化ホウ素の皮膜は均一には広がらない。

さらに 1100 K で長時間加熱しても Fig.1 で示されるようにホウ素と窒素の表面濃度はそれほど増加しない。そこで、このときの表面形状の変化を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。1100 K で加熱時間を 21.6 ks, 162.8 ks, 432 ks と変化させたときの表面形状を Fig.8 に示す。ただし、試料は同一のものではない。21.6 ks 加熱したときには、

Fig.7 Auger spectra from points A and B in Fig.5 (d) on the surface of annealed SUS 304-NB at 1100 K for 21.6 ks.

表面は薄膜で覆われている部分とそうでない部分がある。長時間加熱を続けると皮膜が厚くなる部分と厚くならない部分があり、均一な皮膜とはならない。

1100 K, 真空中で 432 ks 加熱した後、試料を大気中に取り出し、約 3.6 ks 放置した後の表面の場所による組成の変化を SAM を用いて調べた結果を Fig.9 と Fig.10 に示す。Fig.9 は吸収電流像であり、オージェ点分析を行った位置は A 点と B 点である。オージェ点分析の結果を Fig.10 に示す。A 点では窒化ホウ素が析出しており、ここには酸素もほとんど吸着していなかった。一方、B 点ではステンレス鋼表面にイオウが偏析しており、ここには大きな酸素のオージェピークが観測され、また炭素のオージェピークも観測された。B 点で観測された炭素は吸着によるものであるが、酸素はすべてが吸着によるものではなく、一部は酸化皮膜の酸素であろう。しかし、これらのことから窒化

Fig.8 SEM images of SUS 304-NB after heated at 1100 K.
(a) 21.6 ks, (b) 162.8 ks, (c) 432.0 ks

Fig.9 Absorption image of annealed SUS 304-NB after exposed to the air.

ホウ素が析出した部分は気体の吸着に対して不活性であるといえる。

3. 析出皮膜の厚さ

加熱時間が短い間は表面を窒化ホウ素の析出皮膜が覆っていくが、さらに加熱を続けると一部で析出皮膜の厚さが増加しはじめる。

表面の析出皮膜の厚さを調べるために、1000 K および 1100 K における加熱時間を変えた試料を作製した。このような熱処理時間の異なる試料について、室温でアルゴンイオンスパッタリングしながらホウ素と窒素のオージェピークの時間的な変化を調べた。スパッタリング速度は鉄表面に既知の厚さのクロムの蒸着膜を付けたものについてスパッタリングし、クロムの蒸着膜がなくなる時間から推定した。本実験の場合(加速電圧; 3 kV, 電流密度; 0.6 A/m²)では約 10⁻¹⁰ m/s であった。

Fig.10 Auger spectra from points A and B in Fig.9 on the surface of annealed SUS 304-NB after exposed to the air.

Fig.11 は 1100 K で 432 ks と 172.8 ks 加熱した試料について、アルゴンイオンスパッタリングによるホウ素と窒素のオージェピーク高さの変化を示したものである。ホウ素と窒素のオージェピーク高さのスパッタリング時間に対する変化は全く同一である。Palmberg らは表面に単原子

Fig.11 Change in Auger peak heights of boron and nitrogen with sputtering time at room temperature.

層の吸着物があるときには、そのオージェピーク高さはスパッタリング時間とともに指数関数的に減少することを示している⁽¹⁰⁾。一方、均一な厚さの皮膜をスパッタリングすると、皮膜の厚さがオージェ電子の脱出深さ以上あるときはオージェピーク高さは一定であるが、皮膜の厚さがそれ以下になるとピーク高さは急激に減少するはずである。本実験の場合、極く短いスパッタリング時間の間にホウ素と窒素のオージェピーク高さは急激に減少して一定の値に近づく。さらにスパッタリングを続けると再び減少しはじめる。このことは、表面の析出皮膜は、短いスパッタリング時間で除去されてしまうような極く薄い部分と、比較的厚い部分とが混在していることを示している。また厚い部分の厚さも均一ではないためピーク高さが再び減少するときのスパッタリング時間は明瞭にはわからないが、Fig.11 に示されている位置をピーク高さが再び減少しはじめるときとして、そこを厚い部分の平均的な厚さとみつめた。この厚さが加熱時間とともにどのように変化するかを示したのが Fig.12 である。Fig.12 の縦軸はホウ素と窒素のオージェピーク高さが再び減少しはじめるまでのスパッタリング時間で、横軸は加熱時間の平方根である。Fig.12 からわかるように析出皮膜の厚い部分の厚さは、ほぼ加熱時間の平方根に比例して増加し、1100 K で 432 ks 加熱した後はクロムの厚さに換算して約 0.06 μm に達する。

Fig.12 Relation between the thickness of boron nitride layer and the square root of heating time.

IV. 考 察

1. 窒化ホウ素皮膜の広がり

SUS 304-NB ステンレス鋼を真空中で加熱すると Fig.5 の吸収電流像からわかるように、最初は合金表面上に薄い窒化ホウ素皮膜が広がっていく。また、窒化ホウ素皮膜に覆われていない場所にはイオウやリンが偏析している。

ホウ素は粒界に偏析するといわれている。また、素地中に窒素を固溶させた合金にホウ素を添加すると固溶していた窒素量は減少することが知られており⁽¹¹⁾、ホウ素と窒

素を含んだステンレス鋼中には粒界近傍に窒化ホウ素が析出していると考えられる。そこで、窒化ホウ素皮膜が表面を覆い始める起点が表面に現われている粒界に沿って存在するとし、そこに鋼内部からホウ素と窒素が供給され、窒化ホウ素の結晶核が生成し、幅 w の窒化ホウ素皮膜が表面を覆っていくというモデルを考える。このモデルは結晶成長に関する Avrami のモデル⁽¹²⁾と全く同様に取り扱うことができる。Fig.13 に窒化ホウ素皮膜が表面を覆っていくときのモデルを示す。粒界に沿って幅 w の窒化ホウ素の薄膜の結晶核が生成し、それが粒界から速度 G で成長していくとする。また、結晶核は時間 $d\tau$ の間に粒界に沿って粒界の単位長さあたり dn 個発生するとすると、単位面積あたりの結晶核生成速度 $\dot{N}$ は式 (1) で定義される。

$$\dot{N} = l \, dn / d\tau \quad (1)$$

ここで l は表面の単位面積あたりに存在する結晶粒界の長さである。なお、簡単のために、 $w, G, l, \dot{N}$ は一定と考える。また、成長してきた結晶同志は衝突しても、その形状を保ったまま貫通して成長していくとする。1 個の結晶が時刻 t において表面を覆っている面積を A_1 とすると

$$A_1 = 2wG(t - \tau) \quad (2)$$

ここで比例項の 2 は皮膜が粒界の両側に成長していくことを考慮している。また τ は潜伏期間である。ここで、すでに表面が窒化ホウ素により覆われた部分には結晶は成長しないとする。すなわち、結晶同志は衝突しても貫通するだけで、衝突した部分では双方の結晶が重なって成長することはないとする。したがって、時刻 t において表面が窒化ホウ素により覆われている割合を x とすると、1 個の窒化ホウ素結晶が dt 時間の間に実際に増加しうる量 dA_2 は

$$\begin{aligned} dA_2 &= dA_1(1-x) \\ &= 2wG(1-x)dt \end{aligned} \quad (3)$$

単位面積あたり、 $d\tau$ の間に発生する結晶核数は式 (1) より $\dot{N}d\tau$ であるから、この間に発生したすべての窒化ホウ素結晶が占める面積の総和が dt 時間の間にどれだけ増加するかを dA_3 とすると

Fig.13 Schematic representation of precipitation behavior of boron nitride on the surface of SUS 304-NB.

$$\begin{aligned} dA_3 &= dA_2 \cdot \dot{N} d\tau \\ &= 2wG(1-x) \dot{N} dt d\tau \end{aligned} \quad (4)$$

したがって、単位面積あたり、 $\tau=0$ から $\tau=t$ までの間に生成したすべての結晶核から成長した窒化ホウ素結晶の面積の総和(x)が dt 時間の間にどれだけ増加するかを dx とすると

$$\begin{aligned} dx &= \int_0^t dA_3 \\ &= \int_0^t \{2wG(1-x) \dot{N} dt\} d\tau \\ &= 2wG(1-x) \dot{N} t dt \end{aligned} \quad (5)$$

したがって

$$dx/dt = 2wG(1-x) \dot{N} t \quad (6)$$

式(6)を $t=0$ で $x=0$ という条件で解くと、式(7)が得られる。

$$\ln\{1/(1-x)\} = wG\dot{N}t^2 \quad (7)$$

このモデルが本実験の場合に適合するかどうかを調べるために、表面が窒化ホウ素によって占められている割合 x を近似的には AES により求められたホウ素と窒素の表面濃度の和として式(7)の左辺を作り、その対数を時間の対数に対してプロットしたものが Fig.14 である。Fig.14 で示されるように、加熱時間が短いときには加熱温度が 1100 K, 1000 K の場合とも、直線の傾きはほぼ 2 であった。このことは加熱時間が短いときには、表面を窒化ホウ素の薄膜が広がっていくというモデルが正しいということを示している。また時間が経つにつれ測定値が直線からずれてくるが、これは窒化ホウ素皮膜が表面を覆っていくにつれ、成長してきた 2 次元結晶同志が衝突した際に貫通せず成長が停止したりする影響や、皮膜が表面を覆うだけでなく厚

Fig.14 The relation between the coverage of boron nitride and heating time; the coverage, x , is represented by the summation of surface concentrations of boron and nitrogen.

さを増し始めるなどの影響が生ずるためであろう。

Fig.5, Fig.6, Fig.7 で示されるように皮膜が析出していない部分にはリンやイオウが偏析している。すなわち、リンやイオウは窒化ホウ素と異なり、粒界を経由せずに表面に偏析するため、まずリンやイオウが全面に偏析する。そして表面活性の差によりイオウはリンを置換する。一方、窒化ホウ素皮膜は広がるにつれ、表面に偏析しているリンやイオウを置換していく。しかしイオウが偏析している部分は 1100 K で 432 ks 加熱した後でも完全には無くならない。このことはある程度表面が窒化ホウ素皮膜に覆われた後は、皮膜はイオウにより安定化された表面上には広がるができなくなり、一部でその厚さを増し始めていくと考えられる。

2. 窒化ホウ素皮膜の厚さの成長

粒界から析出した窒化ホウ素皮膜は表面エネルギーを下げるように表面を覆っていくが、表面エネルギーがある程度下がると表面を覆うことができなくなる。しかし、析出物は固体内部で析出するよりも表面で析出する方がひずみエネルギーの緩和等を考慮するとエネルギー的には有利なため⁽¹⁾、ホウ素と窒素は固体内部から粒界を通してさらに供給されていく。このように供給されるホウ素と窒素により析出皮膜の一部が厚さを増し始め、Fig.12 からわかるように、その厚さは加熱時間の平方根に比例して増加し、1100 K で 432 ks 加熱した後にはクロムの厚さに換算して約 0.06 μm に達する。

したがって窒化ホウ素が表面に析出し、成長していく過程は、SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱したときに表面に炭化チタンが析出する過程⁽¹⁾と同様に、次のようになっていると考えられる。化合物が表面に析出する場合には固体内部に析出する場合に比較して、ひずみエネルギーと界面エネルギーの分だけ安定化するため化合物の固体内における固溶限は固体内で析出する場合よりも小さくなり、固体内部で析出していた化合物はすべて溶解し、表面に析出することになる⁽¹⁾。したがって、まず固溶していたホウ素と窒素が粒界を経由して表面上に出て来ることもない、固体内部のホウ素と窒素の濃度が固溶限以下になる。そして固体内部で析出していた窒化ホウ素は固溶し、ホウ素と窒素は真空と接する表面まで拡散して出て来る。このように表面に出て来たホウ素と窒素は表面で再結合し、窒化ホウ素となり表面を覆っていく。ある程度表面を覆うと窒化ホウ素皮膜は一部でその厚さを増し始める。析出皮膜の厚さは時間の平方根に比例して増加するが、これは表面に析出した窒化ホウ素の層の中をホウ素と窒素が真空と接する表面まで拡散していく過程か、あるいはホウ素と窒素がステンレス鋼内部を拡散してステンレス鋼表面まで出て来る過程のいずれかが律速となっているためである。

V. 結 言

18-8 ステンレス鋼にホウ素と窒素を添加した合金(SUS

304-NB) を真空中, 1000 K 以上で加熱したときの表面組成の変化を AES や XPS を用いて調べた。

(1) ステンレス鋼表面に窒化ホウ素が析出した。しかし, 1100 K で 432 ks 加熱した後でもステンレス鋼表面は完全には窒化ホウ素により覆われず, 窒化ホウ素が析出していない場所にはイオウが偏析していた。

(2) 加熱の初期には窒化ホウ素皮膜は表面に現われた粒界を起点として, 表面に偏析したリンやイオウを置換しながら表面を覆っていく。

(3) 加熱時間が長くなると窒化ホウ素皮膜は一部でその厚さを増し始める。厚さは加熱時間の平方根に比例して増加し, 1100 K で 432 ks 加熱した場合には約 0.06 μm に達する。析出した窒化ホウ素は最も表面活性であるイオウにも置換されることなく安定に存在する。

(4) 表面への窒化ホウ素の析出過程は次のようになっていることが推定された。すなわち, まず固体内部で固溶していたホウ素と窒素が粒界を経由して表面上に出て来るにともない, 固体内部のホウ素と窒素の濃度が固溶限以下になる。そして固体内部で析出していた窒化ホウ素は固溶し, ホウ素と窒素はそれぞれ別々に真空と接する表面まで拡散して出て来る。このように表面に出て来たホウ素と窒素は表面で再結合し, 窒化ホウ素となり表面を覆っていく。ある程度表面を覆うと窒化ホウ素皮膜は一部で厚さを増していく。

(5) 析出した窒化ホウ素皮膜はガス吸着に対して不活性であり, このステンレス鋼は真空容器用材料として優れた候補材料である。

文 献

- (1) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**(1982), 963.
- (2) H.E.Thomas, R.N.Ramsey and R.A.Pierotti: J.Chem. Phys., **59**(1973), 6163.
- (3) R.H.Stulen and R.Bastasz: J.Vac.Sci. Technol., **16**(1979), 940.
- (4) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43**(1979), 409.
- (5) *Physical Electronics Industries Inc., Data Sheet No. 7315*, (1973).
- (6) 志水隆一, 越川考範, 後藤敬典: 真空, **18**(1975), 415.
- (7) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**(1982), 494.
- (8) K.Hamlin, G.Johansson, V.Gelius, C.Nordling and K.Siegbahn: Phys. Scr., **1**(1970), 277.
- (9) G.Mavel, J.Escard, P.Costa and J.Castaing: Surf. Sci., **35**(1973), 109.
- (10) P.W.Palmberg and H.L.Marcus: Trans. ASM, **62**(1969), 1016.
- (11) 河部義邦, 中川龍一: 鉄と鋼, **53**(1967), 467.
- (12) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7**(1939), 1103; **8**(1940), 212.