

## 入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために—7

物理解析の基礎と解析手法の選び方

# X線回折法で得られる多彩な情報

Various Information Obtained using X-Ray Diffraction

木村正雄  
Masao Kimura

新日鐵住金(株) 先端技術研究所  
解析科学研究部  
上席主幹研究員

## 1 はじめに

教科書・論文やwebにより、様々な情報が容易に入手できる今、本特集連載を読んで頂いている読者はどのようなことを期待されているであろうか？ 自身の経験から推察するに、[目的1] 新たに物理分析を始めようとする方がとり急ぎの知識を得たい、[目的2] 既にその分野の経験があるが、実際にどのような手法を用いれば良いか復習しつつ、(特に鉄鋼関連分野での) 最近の情報を得たい、[目的3] 十分知識はあるのでチラッとどんな風に説明しているのかを見る、といったところではないだろうか。

私の担当である「X線回折」は、1912年にブラッグ父子により回折現象が発見されて以来長い歴史のある分野である。理論的・実験的に成熟した領域も多く、それらについては優れた論文・教科書が山のようにある。そんな過去の偉人の蓄積を数ページの解説で理解するのは無理であり、遠回りであっても、「ちゃんとした教科書を読む」ことが、入門者には必要だと考える。その意味で、[目的1] のX線回折の原理やそれを理解するための結晶学を理解することについては、私見を交えて教科書の紹介をすることで代えさせて頂きたいと思う。その代わりに、教科書には書かれなような形で、「なぜ、X線回折を利用した○△×法を用いることが必要か」について簡単に整理してみたい。

[目的2] のためには、X線回折法によってわかる情報とその原理を整理することが必要である。それができれば、特定の情報を得るための手法が自然と見えてくる。このあたりのことは、具体的な事例で紹介するのが一番であるので、私自身の研究例をとりあげ、なぜその手法にいきついたかを紹介することで説明としたい。長い歴史のある「X線回折」であるが、新たな領域が今でもどんどん開拓されている。新たな領域がなぜ最近になって可能になったのか、そのインパクト

は何なのか、についても、実感を持って語れる自身の研究を例として紹介することで、最近の情報提供としたい。

[目的3] については、常識はずれな拙稿を読んで頂いてご判断頂くしかない。機会があればぜひご感想をお聞かせ頂ければ幸いである。

## 2 X線回折法を用いると何がわかるか？

### 2.1 回折現象とは？

X線回折を使うと、なぜ、回折角度を小学校に使った分度器より少し精度良く測定するだけで、原子間距離を1%以下の精度で決定することができるのだろうか？ 私自身感じたこの不思議に感覚的に答えてみたい。(不思議に思われないう方は原理を理解されている方なので、この節は読み飛ばして頂きたい。)

二次元空間で、X線(電磁波)を単純に線(強度の強いところ)と空白(弱いところ)で表してみる(図1)。原子でX線があらゆる方向に散乱されるのであるが、特定の方向に散乱された時、入射X線( $k_0$ )と散乱X線( $k$ )が強めあう周期( $d$ )は両者の角度がわずかに変化するだけで大きく異なるのである。昔はOHPを二枚重ねて説明したが、今ではお絵描きソフトで図をぐるぐるまわしてみれば実感できるので、ぜひ試してほしい。つまり、原子間の距離を直接測定する代わりに、原子間の距離に近い波長を有する電磁波(つまりX線)による回折(散乱, 干渉)という現象を使うと、“距離のわずかな変化”を“角度の僅かな変化”で測定することができるのである。

通常の材料の結晶では、粒界、転位などの格子欠陥を多く含むモザイク結晶であり、入射X線は結晶中では1回だけ散乱を受ける。このような場合に成立する運動力学的回折理論

を用いて、上述した回折の現象を最低限の数式で表現すると以下の通りになる。(詳細は、2.3節で紹介する教科書(特に、(T6)~(T13))を手にとって自分で勉強・納得頂きたい。)

入射X線および散乱X線方向と波長(λ)を表すために、大きさが1/λでそれぞれの方向を有するベクトルを、それぞれ、 $k_0$ 、 $k$ とする。そのとき、 $Q = k - k_0$ は散乱ベクトルと呼ばれ、その方向の散乱波の振幅に相当するのが、結晶構造因子 $F(Q)$ (crystal structure factor)である。 $F(Q)$ は、単位格子(unit cell)内の電子密度 $\rho_{cell}(r)$ をフーリエ変換することで得られる(Eq.1)。これを単位格子内の $j$ 番目の原子の原子散乱因子 $f_j$ を用いて表すと(Eq.2)になる。

$$F(Q) = \int \rho_{cell}(r) \exp(-iQ \cdot r) \exp(-M) dr \dots\dots\dots (Eq.1)$$

$$= \sum_j^{unit\ cell} f_j \exp(-iQ \cdot r_j) \exp(-M_j) \dots\dots\dots (Eq.2)$$

ここで、 $r_j$ はunit cell内の $j$ 番目の原子の位置ベクトルを表す。有限温度での原子は平均位置の回りに熱振動しているため散乱が若干ぼやけてしまう。(Eq.1)、(Eq.2)では、この効果をデバイワラー因子： $\exp(-M_j)$ の形で含めて表現してある。具体的には、回折ピークの最高強度が小さくなり、そのピーク幅がブロードになる。多くの物質では、1000℃近い高温になると一目みただけで室温とは明らかに違うことがわかる。

(Eq.1)もしくは(Eq.2)で与えられる回折強度が、実際に大きな値をとるのは、散乱ベクトル $Q$ が、unit cellの単位ベクトル $a$ 、 $b$ 、 $c$ と以下の関係を満たすときである。(ブラッグ条件)( $h$ 、 $k$ 、 $l$ は0または正負の整数)

$$Q \cdot a = 2\pi h, \quad Q \cdot b = 2\pi k, \quad Q \cdot c = 2\pi l \dots\dots\dots (Eq.3)$$

この時の、 $\theta$ をブラッグ角(回折角度)、 $n$ (整数)をブラッグ反射の次数、 $d$ を $hkl$ で規定される回折に対する面間隔とすると、ブラッグの条件は以下の様に表すことができる。

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (Eq.4)$$

実際に回折強度を測定するには、(Eq.3)もしくは(Eq.4)の条件に結晶や検出器を固定して強度測定するのではなく、結晶を特定の軸の周りに微小回転して、回折条件を満たすX線の強度を検出器ですべて捉える。こうすることにより、回折強度に対する入射X線、結晶および回折装置における理想的な回折条件からのずれの影響を最小限にすることができるからである。このようにして測定された積分回折強度(integrated diffraction intensity)は、一般的に次式で表される。

$$I(Q) = I_0 N^2 |F(Q)|^2 \cdot P \cdot L \cdot A \cdot V \dots\dots\dots (Eq.5)$$

- ここで、  
 $I_0$ : [定数] 装置に依存する定数  
 $N$ : [実験条件/試料]  $N = 1/v_c$ は単位体積中の単位格子の数( $v_c$ は単位格子の体積)  
 $P$ : [実験条件] X線の偏光と実験光学系で決まる偏光因子  
 $L$ : [実験条件] X線光学系の実験配置に関する補正  
 $A$ : [実験条件/試料] 結晶によるX線の吸収に対する補正(吸収因子)  
 $V$ : [実験条件/試料] X線により照射される体積

ここでは、一次元の結晶で、(Eq.1)~(Eq.5)のイメージがどのようになるかを簡単に説明する(図2)。ある原子Aが、0.203nm( $\alpha$ -Fe(bcc)の最近接相当)の間隔で、直線的に並んでいるとする。すると、unit cellのサイズ=0.203nmであ

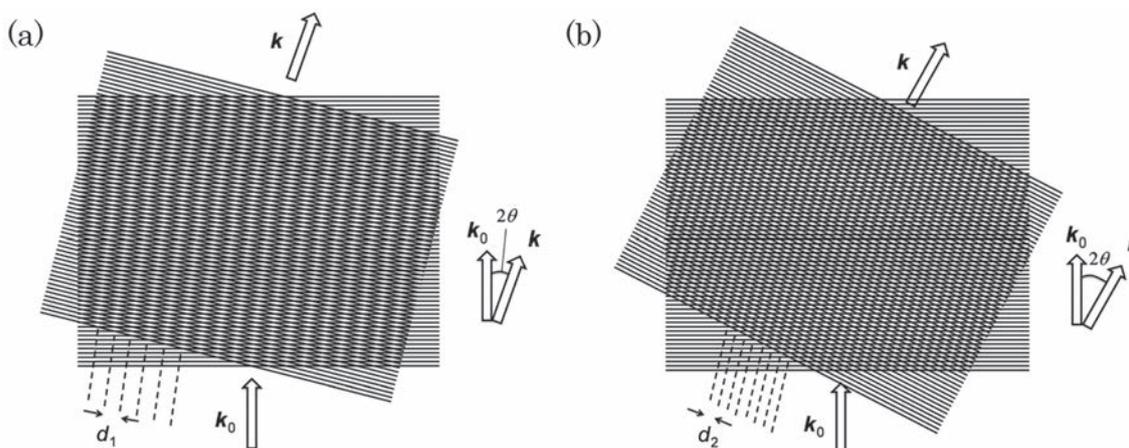


図1 回折現象の概念を感覚的に説明する試み

り、その中に原子は1個 ( $j=0$ のみ) となり、結晶構造因子の絶対値  $|F(\mathbf{Q})|$  は  $r_0=0$  に対してのみ値 ( $|f_A|$ ) をもつ (Eq.1), (Eq.2)。CuK $\alpha$  の波長 (=0.1541nm) に対応する回折角度  $2\theta = 44.6^\circ$  となる (Eq.4)。この角度は面間隔により変化し、例えば熱膨張や弾性歪みにより原子の間隔が大きくなる、即ち、(Eq.4) の面間隔  $d$  が 0.203nm より大きくなると、回折角度  $2\theta$  は、 $44.6^\circ$  より小さくなる。

別の例として、二種類の原子A、Bが、0.203nmの間隔で、交互に直線的に並んでいるとする。unit cellのサイズ = 0.203 $\times$ 2nmであり、その中に原子は2個 ( $j=0, 1$ ) となり、 $|F(\mathbf{Q})|$  は、 $|f_A + f_B|$  ( $r_0=0$ )、 $|f_A - f_B|$  ( $r_1=1/2$ ) の2つの値をとる。例えば、高温になり原子A、Bの配列が完全な交互から乱れたとすると、両者の値の差が小さくなることになる。

実際の三次元の結晶で、(Eq.1) ~ (Eq.5) がどのような式になるかは教科書 (T6) ~ (T13) を参照頂きたい。

手計算で求めるならこのような簡単な例しか自分で計算する気がおきないかもしれない。しかし、フーリエ変換の計算ルーチンを自身でprogrammingすることもあった昔と異なり、どのグラフソフトやデータ解析ソフトにも“フーリエ変換”のボタンがある時代である。自分で結晶構造モデル ( $\rho_{cell}(\mathbf{r})$  の分布) を仮定し、(Eq.2) から  $|F(\mathbf{Q})|$  を計算することは簡単にできるので、ぜひ一度試してもらいたい。(X線回折という現象が発見された当時の結晶学の教授の部屋の入口には、アルファベットをフーリエ変換した図が並んでいて、そのすべてを言い当てた学生にはご褒美があった、との話を聞いたことがある。私の記憶違いで自身で創作した話かもしれないが…)

実際の試料は、有限の大きさの結晶子 (crystallite) が集まったモザイク構造である場合が多い。そのため、unit cellの構造に対応する結晶構造因子の絶対値  $|F(\mathbf{Q})|$  以外に、対応する相の分率、測定する結晶がどれくらい完全な結晶であるか、等の様々な試料の結晶学的特徴が、観測されるX線回折図形に影響を与える。さらに、用いたX線光学系の特徴 (X線の質、測定方法や装置の構成等) も影響を与える (2.2節および図3参照)。そのため、例えば、同じ結晶構造であっても結晶が微細化 (具体的には100nm以下) したり、歪が蓄積されてくると、対応するピークの幅は広がってくる。このピーク幅の広がる幅や形の特徴から、結晶サイズや転位密度の見積もりも可能となる (T6) ~ (T13))。

(Eq.5) からわかるように、X線回折法で得られた回折強度は、含まれる結晶相の構造によって決まる結晶構造因子  $F(\mathbf{Q})$  を含んでいる。留意しなければならないのが、(Eq.5) 右辺の三次元の結晶構造 (結晶構造因子  $F(\mathbf{Q})$ ) を決めるためには、左辺の  $I(\mathbf{Q})$  も三次元の情報が必要となる。具体的

には単結晶を用いて散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の三次元方向について回折強度を測定することが必要となる。つまり、多結晶を用いてX線回折法により構造解析を行うということは、一次元に縮重した (Eq.5) 左辺の情報から、三次元の結晶構造 (結晶構造因子  $F(\mathbf{Q})$ ) を予想するということであり、必ずしも一義的に決まらない場合があるのは当然である。しかしながら結晶化学的知見や他の手法で得た結晶構造に関する情報を拘束条件にすることにより、多結晶を用いて三次元の結晶構造 (構造因子:  $F$ ) を決めることが可能になった。この代表的方法がRietveld法<sup>(T18) (T19)</sup> やMEM (Maximum Entropy Method) 法である。

## 2.2 X線回折でわかること

(Eq.1) ~ (Eq.5) が頭に入っていると、X線回折図形 (パターン) が結晶情報に関する色々な情報を物語っていることが容易に実感できるはずである。その代表的な例として、一般的なdiffractometerで測定した多結晶材料のX線回折図形の中の回折ピーク形状を決めている主な因子を図3に示す。

未知物質の相同定を行うには、回折図形の回折線の位置と相対強度を、標準物質と比較して比べる。昔は、標準物質の回折データを、強度が強い3つのピークで索引するための電話帳のように厚いデータベース集をめくりながらマッチングを行った。(ひょっとしたら電話帳すら知らない読者が多いかもしれないが(笑)。) 今では、当然電子データによる自動検索で行うのが普通である。そのため、構成元素による絞り込みや、回折データの予想されるずれ、等の検索条件 (厳

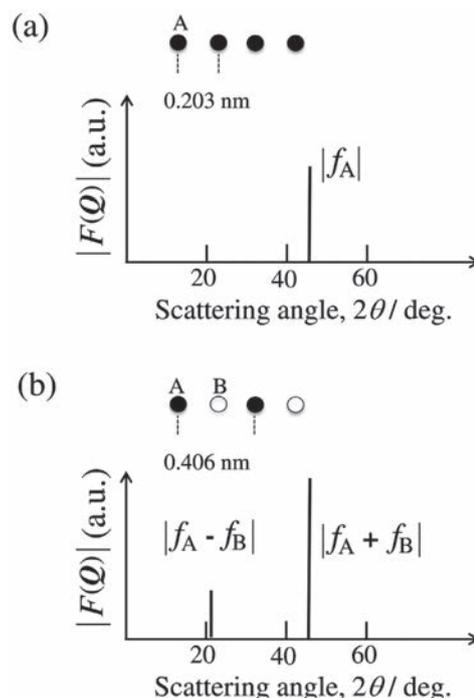


図2 一次元の結晶モデルとその結晶構造因子の絶対値  $|F(\mathbf{Q})|$

しさを自由に設定可能となり、マッチングの精度も向上している。現実的には、構成元素がわかり、広い角度範囲（正しくは広い散乱ベクトル範囲）の回折データを測定すれば、多くの場合、体積分率が10vol%以上の主要相は、自動で選んだ候補物質の中に正解が含まれていることがほとんどである。

注意すべきは、材料の結晶粒が結晶学的な特定の方向に配列している場合（配向性がある場合）である。当然、配向している方位に近い散乱ベクトルが強く観察されるため、マッチングの支障になる。劈開（cleavage）しやすい結晶や加工した金属材料では、無配向の試料に比べて10～10<sup>2</sup>以上ピーク強度が変わることはよくある。逆に構造が分かっている物質に対して、無配向の試料からの強度の変化を調べることで、材料に含まれる結晶相の配向性がわかる。それを定量的に調べる方法が集合組織解析（texture analysis）と呼ばれ、金属系材料では加工や変形に伴う結晶粒の回転や転位の導

入・発達のメカニズム研究に活用されている<sup>(T16)</sup>。集合組織解析のための極点図測定装置では、配向性以外の因子をできるだけ一定にするような光学系・測定法（回折角度を固定、試料全体を平均的に照射、…）を用いて<sup>(T16)</sup>、数cm角の板状の試料全体の結晶粒の配向性を測定する。

測定上の様々な工夫を凝らして、回折強度をさらに厳密に定量的に測定することにより、更に多様な情報を得ることができる（表1）。特に近年、放射光と呼ばれる非常に高強度かつ良質のX線源（小さなビームサイズ、広いエネルギー範囲の連続X線、平行光、パルス光、偏光）<sup>(T4)</sup>の使用機会が大幅に増えた。さらに、実験室系でもX線源や光学素子の開発が進み、高強度の良質のX線源を用いた測定が容易になった。X線の検出器についても、従来のfilm、scintillation counter検出器に加えて、Imaging Plate、SSD、蛍光板+CCDをはじめとした様々な一次元&二次元型の検出器の開発が開発され、微弱～強い散乱強度を広いダイナミックレンジで効率よく測定できるようになった<sup>(T26)</sup>。

このように、優れたX線源と検出器を用いると表1で示すような情報を高精度で得ることが可能になる。Braggピークの回折角、回折強度を高精度で測定可能することにより、構成相の定性、定量、unit cell構造等の様々な情報を定量的にえられる（表1（上））。また、Braggピークの裾や間に弱く広がるピーク（回折強度）を、逆格子空間の広い範囲について測定を行うのが散漫散乱測定法である。これにより、unit cell構造からの僅かなずれや、さらに大きな原子集団の構造に関する情報が得られる（表1）。放射光を用いると、特定の元素の吸収端近傍の異なるX線エネルギーにて散乱強度を測定することが可能となる。つまり、(Eq.1) および (Eq.5) から求められる結晶構造因子  $F(Q)$  のエネルギー依存性を調べることで、特定元素に注目した構造情報を得る事ができるのである（表1）。

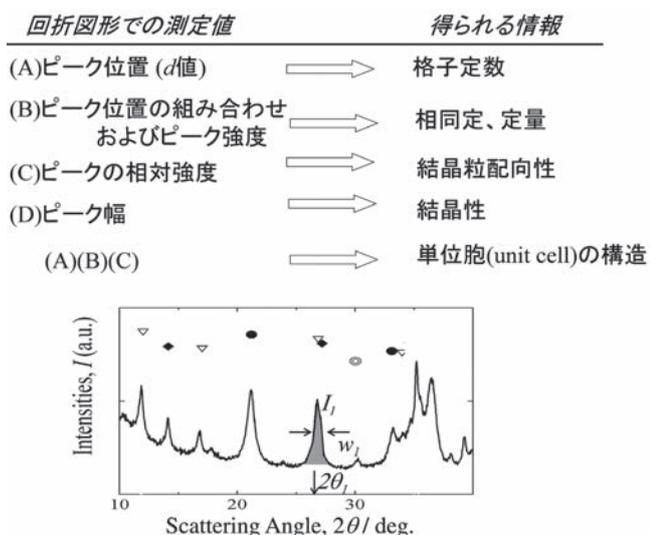


図3 X線回折図形（パターン）からわかる結晶情報に関する代表的な情報

表1 回折強度を決める因子、観測値得られる情報、その応用例

	決定因子	観測値	得られる情報	応用例(特化した分析法)
Bragg	Unit cell (単位胞)のサイズと(内の)原子配置 Unit cellの繰り返し数、配列の仕方	(A)ピーク位置 (d値) (B)ピーク位置の組み合わせ およびピーク強度 (C)相対強度 (D)ピーク幅 (A), (B), (C)	→ 格子定数 → 相同定、定量 → 結晶粒配向性 → 結晶性・結晶化度 → Unit cellの構造	・相定性分析、定量分析 ・熱膨張、歪み(弾性、塑性)解析 ・組織不均一性/集合組織解析 ・相転移(構造、反応、規則-不規則) ・結晶粒配向性 ・結晶性・結晶化度
Diffuse (散漫)	【@高角】短範囲規則性 (< ca. 1nm) 【@小角】長範囲規則性 (> ca. 1nm)	逆格子空間の広い範囲での 散漫散乱強度測定	→ Unit cell 周期(構造) からのずれ → 原子集団としての構造	・歪み場の評価 ・格子欠陥、空孔、転位の評価 ・非晶質固体、液体、気体の構造 ・クラスター・巨大分子のサイズ解析
異常分散	共鳴散乱 XAFS (分光)	構成原子の吸収端近傍の エネルギーでの ・散乱強度測定 ・吸収率の測定	→ 特定元素の 構造(占有位置、立体配置) 存在状態(価数)	・元素選択的構造解析 ・フリーデルの法則からの離脱

個々の分析法毎に説明するだけで一つの解説記事となるので本稿では割愛するが、X線回折の原理に基づいて考えれば、自分の求める情報がどの観測値から得られるか、それを応用するための分析法はどれが良いか、容易にわかるはずである。例えば、応力測定のために正確な格子定数を測定する必要があるとする。そのためには、(Eq.5)の結晶構造因子 $F(Q)$ の中の格子定数、つまり(Eq.4)の面間隔 $d$ を正確に測定するように光学系や測定条件を工夫すれば良いと予想できる(詳しくは(T14)、(T15)参照)。そのためには、(1)回折角度 $2\theta$ ができるだけ大きくなる $hkl$ 面で測定する、(2)回折角度 $2\theta$ が大きくなるように波長 $\lambda$ が大きいX線源を用いる、(3)但しそれによってX線の侵入深さが小さくなくても興味ある領域を観察できているか、…等を検討すべきであることがわかるはずである。このような視点で自分の求める分析法を予想してから、専門的な教科書((T14)~(T26))や論文に目を通せば、すぐにその本質を理解し最適なアプローチ法にたどりつけるはずである。

### 2.3 X線回折の教科書

すべての教科書類を紹介することはできないので自分自身が読んだもの役にたったものを中心に私見を交えて紹介する。

(T1)、(T2)はX線を使った分析のイメージの無い方への入門書。(T3)、(T4)は結晶学の基礎から実際のX線回折法への応用、さらにX線光源(実験室系線源、放射光)、までの、広範囲の項目について、非常に分かりやすく簡潔に説明した本。

ちゃんと勉強したい人にとっては、(T11)、(T13)がお薦め。(T11)は金属/化学屋さん、(T13)は物理屋さんに分かり易い。(T6)~(T9)は言うまでも無い古典的名著((T6)はcrystalから、(T7)はamorphousをベースに説明されている)。X線回折を仕事の一つにするからにはぜひ自分の手元においておきたい。これらの名著は原理や概念の説明ではもちろん今でもその輝きを失ってはいないが、装置やX線源等のhardのギャップは埋めがたいものがあるのも事実。何しろ当時はPCによる自動制御はもちろん、そもそもstepping motorが無くdiffractometerを例えば $\Delta 2\theta = 0.04\text{deg}$ .ずつ手動送りしていた時代である。対称性を考えてできるだけ最小限の測定(時間)で構造を決めることが必要だった当時と、「どうせ夜間の自動測定だから広めに測定しておこう」と思える時代のギャップは大きい。それを埋めるべく(T8)や(T5)(メーカーの装置のオマケであるが実用的な情報が満載)を活用して勉強した世代にとって、最初から、そのギャップを感じる事無く(T4)、(T11)、(T13)で勉強できるのは羨ましい。

金属系の材料の研究で必要と考えられる専門分野の教科書を(T14)~(T26)に示す。教科書の出版を取り巻く環境が厳しくなっている昨今ではあるが、このようなoriginalityのある教科書がこれからも次々登場することを期待したい。(T20)はweb siteであるが、泉富士夫氏が開発したソフトウェア("copy left")、マニュアル、必要な情報、等、その情報量の豊富さは目をみはるものがある。それ以上に、粉末回折(特にRietveld法)がどのように発展してきたかを、(ウラ事情)も含めて紹介した同氏の解説記事やコメント文は、同時代に同様の研究に携わっていた私でなくても、大変興味をもって読めるのでは。

結晶構造を解析するのも、その結果の結晶構造を描写するのも、結晶データベースとお絵描き/解析ソフトをクリックするだけで良い時代、"International Tables"(T27)を見たことも無い学生さんが増えているのでは? まして、群論なんて、固体物理や材料科学の最初にチラッと聞いたのが最初で最後なんてことが多いかも。片っ端から教科書・解説を読んでも中々理解できず悩んだ私にとって、(T25)が出版された時には、「若い時にあれば苦労が減っただろうに」と思ったので、教科書リストにのせてある。

(T27)~(T32)のweb siteは、いつまでも、いつでも、使えるdatabaseや情報が満載である。もっとも、どこに何が載っているかを、ささっと見つけられるようになるには、それなりに経験を積んでからかもしれない。

## 3 実際の材料の解析にどのように応用していくか?

実際の材料の構造解析を行う際には、X線を使うのか、電子顕微鏡なのか、表面分析なのか、それ自身を決めることが一番重要になる。病気になって病院に行くとき、内科なのか外科なのか、その選択によって治療法が異なり場合によっては結果が大きく異なることすらある。このあたりのことは、本入門講座の第一回<sup>1)</sup>に述べられており、また、いろいろな分析法の教科書<sup>2)</sup>にも記載されている。そこで、本稿では、X線回折法を使うことが決まったとして話を進めたい。

X線回折法を用いて実際の材料の解析を行うには、2節で述べた様々な結晶学的情報のどれに注目するかという点(ポイントA)にくわえて、その結晶学的情報が、実材料における材料の結晶学的階層のどの階層レベルで機能を発現しているか(ポイントB)、さらに、機能のメカニズム解明のために如何にして機能発現する環境下で観察するか(ポイントC)、が重要になる。

ポイントBに関連して、材料の構造を理解するために必要となる『結晶学的階層』の観点について簡単に説明する。金

属系および酸化物系材料で重要な3つの『結晶学的階層』に対応する構造とそれを解析する代表的な手法を整理したのが図4である<sup>3)</sup>。

『Bulk：バルク材料』のレベルでは、材料の構成相を同定することがポイントであり、結晶相の種類・構造・相分率・結晶性等を調べる。解析のスケールは材料全体（の平均情報）である。

『Microstructure：結晶組織』のレベルでは、mm～100μm程度のスケールでの結晶単位の配列がポイントになる。結晶単位とは、結晶の最小単位（金属系材料では通常数nm以下）である単位胞（unit cell）が結晶学的に同じ方向に並び集まって形作ったユニットである結晶子（crystallite）や、それが集まった結晶粒（grain）のことである。一般に材料の特性は結晶学的な方位によって異なるため、こうした結晶単位の配列が材料のマクロ的な特性を支配することが多い。

『Unit cell：単位胞』のレベルでは、単位胞（unit cell）内の原子の種類・位置を調べる。その構造は特性の発現メカニズムに直結する基本的な情報である。

このような『結晶学的階層』の考えを取って強調するのは、個々の解析法は、あくまでも材料をあるレベル・側面から視ているにすぎないことを常に注意すべきだからである。X線回折を利用した種々の解析法も、材料のどの『階層』の構造を調べるためのものかを理解することで、有効に使い分けてcharacterizationに活用できる。例えば、Braggピークのピーク幅から材料の結晶化度を測定しよう（表1参照）と考えたとき、試料全体が均一であれば試料全体をX線で照射できるようにスリット等の調整してビームサイズはできるだけ広くとればよい。しかし、図4に示す様に数100μmオーダーで結晶組織の不均一がある場合、照射領域が数mm程度であると、試料のどの位置を測定するかで結果が大きく異なることが予想される。そのため、X線のビームサイズを小さくし、照射位置を変えて測定することが必要になるかもしれない。実際に酸化物超伝導体を部分熔融させて結晶成長させるプロセスで、このようなケースがあり、結晶組織の不均一の観察により高特性のメカニズム解明に重要な知見を得られたことがある<sup>4)</sup>。

調べたい結晶学的情報（ポイントA）が決まり、実材料に

おける材料の結晶学的階層のどの階層レベルに注目すべきか（ポイントB）、も予想できれば、いよいよ観察となる。その際、もうひとつ考慮すべきポイントとして、機能発現する環境下で観察できているか（ポイントC）がある（表2）。試料形状は、バルクでよいのか、それとも表面や界面の情報だけをとりだすべきか？ 観察する環境は、室温・大気でよいのか、それとも温度・ガスといった環境中でないか観察できないのか？ 経時変化が無い試料・現象ならば、最も良いS/N比で測定できる測定方法で良いが、わずかでも経時変化が予想される場合には、測定初期と末期のデータが異なると困るので、短時間で全体を同時に測定し、それを積算していく方法をとることになる。例えば、多結晶材料のX線回折法ならば、特定の波長のX線を用いて検出器をスキャンさせて測定する角度分散型測定法が簡便で高精度に測定できるが、測定時間がかかる。それに対して短時間で測定するには、白色のX線を用いてエネルギー分解可能な検出器で測定するエネルギー分散型測定を用いるか<sup>5)</sup>、特定の波長のX線を用いてスキャン不要な次元<sup>3)</sup>もしくは二次元型検出器<sup>6)</sup>を用いた角度分散型測定により動的観察を行うことになる。

さらに、実際に測定装置に設置することのできる試料サイズや形状の制限、その装置が身近にあるかないか、結果を得るまでの時間や費用、といったことも（分析の原理上の問題

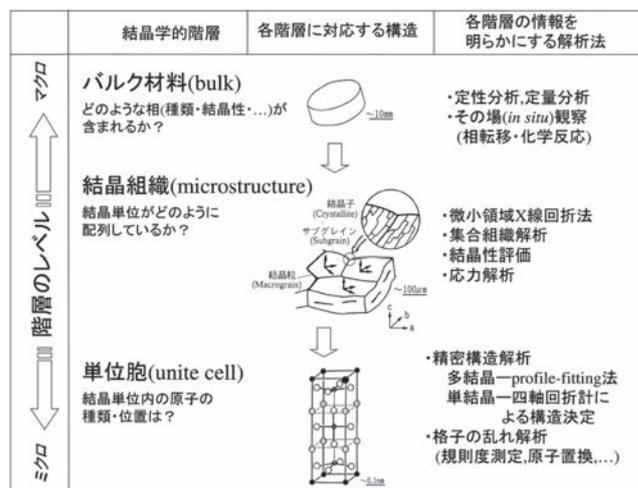


図4 材料の結晶学的階層：各階層に対応する構造と解析法

表2 X線回折の実験手法を決めるのに考慮すべき条件

試料形状	試料環境	測定時間	さらに...
バルク 表面 / 界面 微小材料 局所	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 室温、大気</li> <li>✓ 高温、低温 (昇降温、温度勾配)</li> <li>✓ 各種ガス</li> <li>✓ 各種“外部場” (引っぱり、光励起、電気化学ポテンシャル、)</li> </ul>	<p>【測定のタイプ】</p> scanning or simultaneous (角度分散 or エネルギー分散)	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 試料サイズ, 前処理</li> <li>✓ 必要な装置, 測定容易度</li> <li>✓ 必要な費用, 時間</li> </ul>
		<p>【時間分解能】</p> psec. ~ hr.	

ではないが) 現実的には考慮して手法を選ぶことになる。

これら、結晶学的情報(ポイントA)、材料の結晶学的階層(ポイントB)、機能発現する環境下で観察(ポイントC)、3つのポイントを以下の考慮してX線回折の手法を決めていくかの実例として、著者自身の研究例をとりあげて以下に紹介する。解析結果の材料学的意味合いや結果のインパクトの記載は最小限にとどめ(興味があれば原著論文を参照下さい)、どうしてその解析手法を選んだか、また、最近のX線回折法でここまでわかる、といったことを中心に述べる。

### 3.1 Bragg 反射 × 微結晶 × unit cell 配列乱れ × 湿潤環境: 湿潤環境での腐食反応観察<sup>7-10)</sup>

大気環境下に長期間放置された場合の腐食(大気腐食)のメカニズム解明は、従来、(A) 金属イオンの溶解に伴う電子授受反応の測定から反応観察するという電気化学的アプローチが中心であった。そして長期暴露した後の試料について、腐食生成物である“さび”を観察することにとどまっていた(“死体解剖的アプローチ”)。そのため、微量の添加元素の効果を明らかにすることはできなかった。しかし、常に腐食環境が変化する大気腐食の反応機構を理解するためには、(B) イオンが微粒子・さびへと成長していく反応過程を観察するというコロイド形成反応からの視点<sup>11,12)</sup>が重要になる。その素過程の解明には、nm～数100 $\mu$ mの広いスケールレンジで、反応に伴う構造変化の観察を行う必要がある。大気腐食は乾湿サイクルの中で進行し、特に湿潤環境で生成した金属イオンが、乾燥過程で十分な酸素供給下で水酸化物(X(OH)<sub>x</sub>)やオキシ水酸化物(XO<sub>x</sub>OH<sub>y</sub>)へと変化する反応がキーとなる。そのため、乾湿サイクルの中で、構造変化をその場(*in situ*)観察する結晶学的アプローチが不可欠である<sup>12)</sup>。大気腐食では、溶け出した金属が大気中の酸で酸化されながら、“イオン⇒コロイド⇒粒子”の反応が進行する。これらの反応は水溶液が関与し、100℃以下のマイルドな環境で進行する。そのため、生成物の構造は高温で作製された結晶とは異なり、長距離周期の乱れや欠陥を含むことが多い。そうした僅かな構造の差異が最終的な“さび”の特性を決める。

大気暴露した耐候性鋼表面に形成されたさび層の典型的なX線回折図形<sup>7)</sup>を図5に示す。標準試料の $\alpha$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH粉末の回折図形と比べると全般にブロードであり、結晶性が低い又は結晶粒径が小さいことを示している(2節、図3参照)。図5内の図は、15y暴露材の $2\theta = 21.2\text{deg}$ .付近に観測される $\alpha$ -FeOOHの110反射であり、ピーク幅、即ち結晶サイズの異なる粒子が混在していることを示している。Scherrerの式<sup>(T8)(T11)</sup>を用いて結晶粒径を推定したところ、さび層に含まれる $\alpha$ -FeOOHの結晶は5nmおよび15nm付近

にその粒径分布のピークがあることが分かった。

$\alpha$ -FeOOHの結晶子サイズが5-15nmと小さいことが判明したので、その原子配置も理想的なunit cell構造からずれている可能性がある。そこで異常散乱法を用いてFe-K吸収端近傍の異なるエネルギーでX線回折図形を測定した(図6)。ある回折ピークに寄与する(つまり、格子面を構成する)原子中の鉄原子の割合が大きい程、両エネルギーでの回折ピークの強度差が大きくなる。これを定量的に解析することによりFe-O、Fe-Feの原子相関(二体分布関数)を定量的に求めることができ、その結果、さびの結晶構造が、バルク粉末の理想的なunit cell構造からどれだけ異なるかを定量的に求められる((T21)、(T22))。こうした解析により、さび中の微細粒の結晶構造は、合成した理想的な(安定な)粉末試料に比べて、unit cell構造の配列、即ちFe(O, OH)<sub>6</sub>ネットワークが乱れていることが判明した(図7)。

このようにして、大気腐食により形成されるさび層の結晶学的特徴が明らかになった。但しこれまでの測定は暴露試験後の試料を大気中で測定したものである。添加元素による耐食性の向上メカニズムを解明するには、実際の腐食環境を模擬して、湿潤-乾燥サイクル中の腐食に伴う構造変化を観察する必要性があった。そこで、そうした環境を模擬しながら、

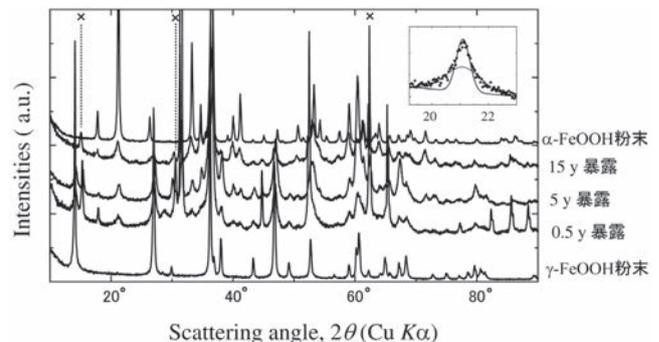


図5 大気暴露した耐候性鋼表面に形成されたさび層のX線回折図形<sup>7)</sup>

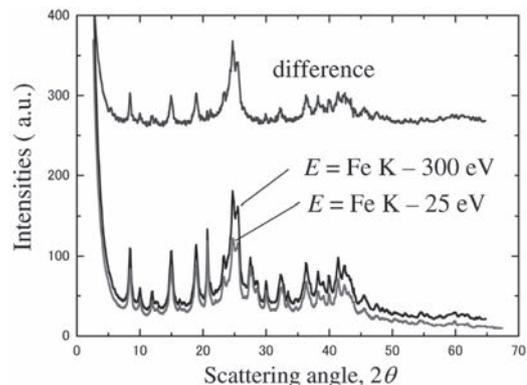


図6 Fe-K吸収端近傍の異なるエネルギーで測定したさび層のX線回折図形

初期～終期の異なる深さの情報を観察可能なX線回折システムを開発した(図8(a))<sup>8)</sup>。表面敏感の光学系による表層数 $\mu\text{m}$ 程度の領域での反応をその場測定した一例を図8(b)に示す。図8(b)は塩水下の鋼表面からのX線回折のデバイシェラー環の一部で(白いほど強度大)、横に示す計算回折ピークとの対応から、塩水下での鋼表面の反応に伴う結晶構造の変化が明瞭に観察された<sup>8)</sup>。こうした実験を重ねることによって、30年以上の長期にわたり不明な点が残されたままであった耐候性鋼の大気腐食メカニズムが解明され<sup>7,8)</sup>、その耐食性向上の指針を提示<sup>10)</sup>することにつながった。

さび層の厚さは数 $10\mu\text{m}$ 以上でありX線回折からみるとバルク材料であり、材料の結晶学的階層(ポイントB)は一番マクロの平均情報からの観察で十分ある。しかし、そのバルク材料をX線回折を用いて解析するとき、様々な分析法を用いて調べることにより結晶学的情報(ポイントA)を一歩ずつ深化させることが可能で、さらに、湿潤-乾燥サイクルという機能発現する環境下で観察することにより(ポイントC)、添加元素による耐食性の向上に関する情報を得ることができた。このように、バルク材料であってもX線回折により様々な情報を得ることができるのである。

### 3.2 散漫散乱 × 表面/界面 × unit cell (規則度) の乱れ × 高温環境: 金属表面での原子構造乱れの観察<sup>13,14)</sup>

表面の物性がバルクのそれとは異なることは広く知られている。例えば、相転移近傍での挙動ひとつとってみても、表層はバルクの転移温度よりも低い温度で相転移を示す(例えば、Si(001)のsurface melting<sup>15)</sup>)。Siに代表される半導体材料については、表面・多層膜・埋もれた界面と様々な観点から多くの研究がなされてきた。それに比べて金属の研究は基

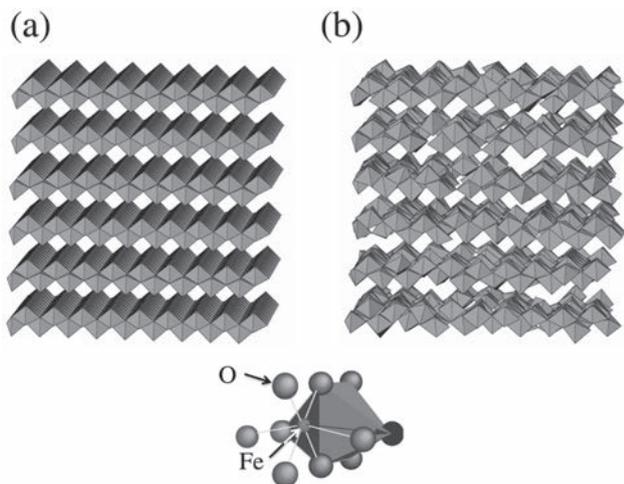


図7 (a)人工合成した $\gamma\text{-FeOOH}$ 粉末試料、および(b)湿潤環境で2週間腐食した耐候性鋼に形成したさび層に含まれる $\gamma\text{-FeOOH}$ の結晶構造モデル<sup>7)</sup>。(八面体は、鉄原子の周りに酸素原子(もしくは水酸基)が六配位した $\text{Fe}(\text{O},\text{H})_6$ ユニットを示す)

板上に作成された膜に関するものがほとんどで、対象となる成分系もAu、Ag、Ptといった貴金属が多い。これはもちろん薄膜材料としてのニーズを反映したものであるが、3.1節で紹介した腐食や電気めっきプロセスは溶液/金属界面反応であり、酸化、表面処理、再結晶といった現象は気体/金属、液体/金属、または金属/金属界面で進行する。そのため、金属系材料においてもその表面/界面の構造をX線回折法を用いて解析するニーズは高い。

X線の透過能力は大きく、例えば、通常のディフラクトメータ(CuK $\alpha$ 線)で測定された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の回折図形には、表面深さ数 $10\mu\text{m}$ 以上の情報が含まれる。つまりX線を用いて表面の構造を解析するには、X線のバルクへの侵入を最小限にして、表面からの信号を強調する必要がある。そのための代表的な方法が、(a)薄膜回折法、と(b)全反射表面回折法である(図9)。

薄膜回折法とは、通常バルクで用いる $\theta-2\theta$ 法に較べて、X線の入射角度を数度程度の小さな角度に保ちながら回折線を測定することにより、表面からの情報を強調する方法

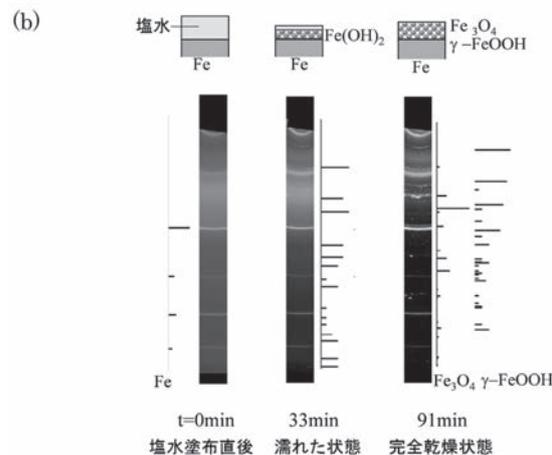
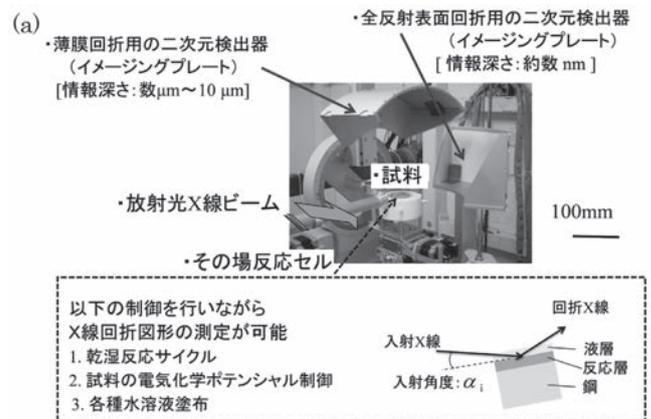


図8 (a)湿潤-乾燥サイクル中の腐食に伴う構造変化を観察する装置の例<sup>8)</sup>、(b)鋼表面を海水で濡らした状態から乾燥していく過程での、海水と鋼の界面部分からのX線回折図形の変化の例<sup>8)</sup>

である。それに対して、全反射表面回折法は、X線の入射角度をさらに小さな臨界角度 ( $a_c$ ) 付近に保ち、この条件で表面近傍にX線密度が高くなるX線波 (evanescent wave) が生成する現象を利用して、表面付近の情報だけを選択的に測定する方法である。この方法は、GIXD (Glancing Incidence X-ray Diffraction、斜視角入射によるX線回折法) とも呼ばれる。

薄膜回折法では、平行ビームを用いX線の入射角度を数deg.程度の角度に固定し検出器だけをスキャンさせる光学系を用いる (図9)。バルク用の通常の光学系に近い装置で測定可能であることから、比較的厚い薄膜や表面からの深さが大きい領域 ( $\sim \mu\text{m}$ ) の結晶構造の解析に広く応用されている。薄膜回折法で測定された回折図形をプロファイルフィッティング法により、表面層の原子構造を定量的に解析することもできる。

全反射表面回折法では、X線の入射角度はさらに小さな  $a_c$  (通常1deg.以下) 付近に保つ (図9)。こうした条件下ではX線が固体表面により全反射され、入射X線と全反射X線との位相の関係により表面近傍に非常にX線強度が強い領域が生じる。これがEvanescent Waveと呼ばれるもの<sup>(123)</sup>で、その強度は表面で最大で、試料内部にいくにつれ指数関数的に減衰する特徴を有している。このEvanescent Waveによる回折現象を利用して表面の結晶構造を調べる方法が全反射表面回折法なのであり、この方法を用いて薄膜の面内歪を測定できることが報告<sup>16)</sup>されて以来、高強度・高平行性のX線源の使用が放射光や実験室系でも可能になってきていることを背景に応用が広がっている。

全反射表面回折法を用いた観察例として、「規則—不規則

型の構造相転移現象において、金属表面はバルクとどのように異なるのか?」という疑問の解明に取り組んだ例<sup>13,14)</sup>を紹介する。金属間化合物である  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (バルク) は遷移温度:  $T_c = 663\text{K}$ でorder ( $L_{12}$ ) - disorder (fcc) 型の相転移を起こし、長距離規則度 (LRO: Long-Range Order) が  $T_c$ 前後で不連続に変化するという一次型相転移のモデル的挙動を示す。そこで、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  (001) 表面の相転移挙動に着目し、実験は、化学量論組成の  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (001) を超高真空中で加熱し、 $T_c$ を含む温度域の種々の温度に試料を保ちながら、表層の構造変化を表面回折法によりその場観察した<sup>13,14)</sup>。

図10 (a) は、LROの度合を示す回折線強度の温度依存性を示したもので、実線が全反射表面回折法により測定した表面の回折線強度 ( $I_{100}$ )、破線が通常の光学系により測定したバルクの回折線強度 ( $I_{001}$ ) を示している。 $T_c$ での表面のLROの変化は、バルクに較べると連続的 (二次的) であり、 $T_c$ より高い温度でもLROが高い。つまり、温度が上昇しバルクがdisorder状態になっても、表面近傍ではorderingが残っているのである。

この表面近傍のorderingの状態をより詳細に調べるため、散漫散乱 (diffuse scattering) による短距離規則度 (SRO: Short-Range Order) の測定を行った。散漫散乱はブラッグ反射の周りやその間に観測される弱い散乱線で、(a) 原子のSRO、(b) 格子の歪、(c) 熱振動、等の理由により生じる。そこで、観測された散漫散乱強度の中から原子のSROに起因するものを分離・フーリエ変換して原子構造を決定した。図10 (b) は  $T = T_c + 56\text{K}$ での  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (001) 表面の原子構造で、表面付近に10数個の原子からなるordering clusterが存在す

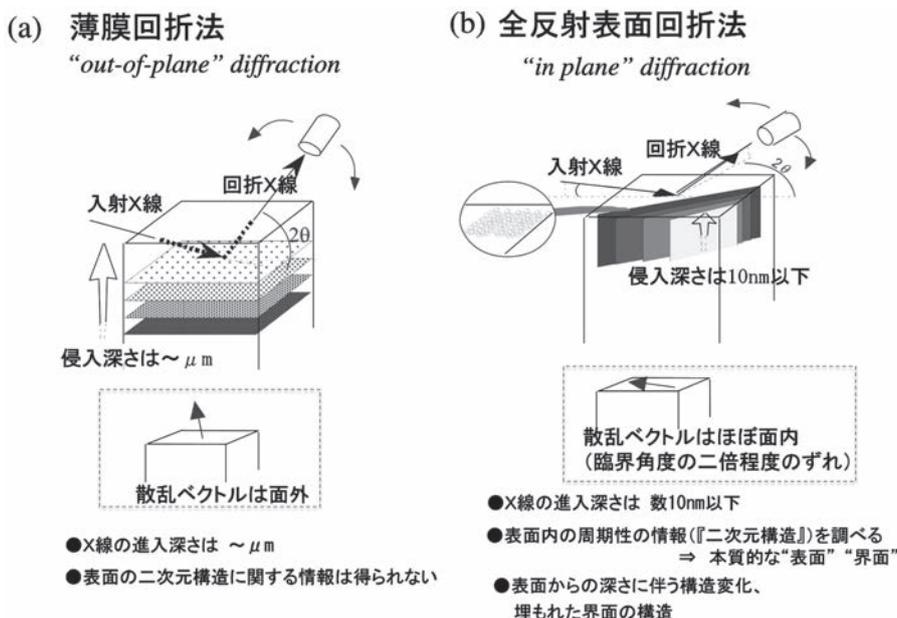


図9 表面構造を観察するための代表的な光学系 (a) 薄膜回折法、(b) 全反射表面回折法

ることがわかる（そのひとつを図中では実線で囲んで表示している）。

こうした、表面の詳細な規則状態は、全反射表面回折法による定量的解析により初めて明らかにされた事実である。もちろん全反射表面回折法は純粋な金属表面だけでなく、表面の酸化膜、例えば鋼表面の不動態皮膜<sup>17)</sup>や多層薄膜の解析にも応用可能である。さらに、基本的な回折法に種々のテクニック（散漫散乱、異常散乱、XAFS、等）を組み合わせることにより様々な情報が得られ、表面を理解するための新たな解析法の新分野へと発展していくことが期待できる。

### 3.3 Bragg 反射 × unit cell 構造 × 高温環境 × 短時間測定: 高温での短時間に進行する反応(原子構造変化)の観察<sup>6)</sup>

上述したように、短時間の構造変化を観察するためには、白色のX線を用いてエネルギー分解可能な検出器で測定するエネルギー分散型測定を用いるか<sup>5)</sup>、特定の波長のX線を用いてスキャン不要な一次元<sup>3)</sup>もしくは二次元型検出器<sup>6)</sup>を用いた角度分散型測定によりX線回折図形を測定することになる。高温での反応では、結晶の粒成長や凝固等の反応の方位依存性のために、結晶粒が配向することが非常に多い。そうした場合、デバイーシェラー環が不均一になるので、二次元型検出器を用いた測定を行うことが必須となる。

高温チャンバーと二次元検出器を組み合わせることにより、高温での反応を短時間で観察可能な迅速X線回折法(Q-XRD)の例を紹介する<sup>6)</sup>。開発したシステムは、(a)強力なX線源、(b)高温チャンバー、(c)二次元型検出器、から構成されている(図11)。(a)X線源として回転陽極型発生装置(Co K線、10kW)を用い、発生するX線ビームを光学素子により平行化して用いた。(b)高温チャンバーは、ガス雰囲気中で試料を水平に保持したまま1773Kまでの温度域で加熱

するように設計されており、入射X線および散乱X線が透過可能なベリリウム製の窓が設置されている。試料は試料ホルダーに詰め、ホルダーの上下面からヒーターにより加熱される。(c)二次元型検出器として、DECTRIS社製のピクセルアレイ型検出器(PILATUS<sup>TM</sup>)を用いた。

(a)X線源、(b)高温チャンバー、(c)二次元型検出器は、検出器のスキャン面が垂直になるようにゴニオメーターに配置した。通常の測定では、高温チャンバーを設置した $\theta$ 軸は固定し、X線源および二次元型検出器を設置したアームを $\theta$ 軸と同軸の $\theta_s$ 軸および $\theta_d$ 軸の周りに、それぞれ $\theta_s$ および $\theta_d$ だけ回転させた位置に配置して回折強度の測定を行う。

従来の測定法では、検出器を角度掃引(スキャン)するために、回折パターン測定に数10分近くかかっていたが、開発した迅速X線回折法(Q-XRD)を用いると、最短10秒程度で測定が可能である。そのため、数分間で終了する現象の観察が可能になる。その例として焼結反応を動的観察した結果を紹介する。

鉄鋼製造過程において高炉の原料となる焼結鉱は、 $Fe_2O_3$ 、 $CaCO_3$ 、コークス、等を原料とする焼結プロセスにより製造される。この焼結プロセスでは、コークスの燃焼により原料

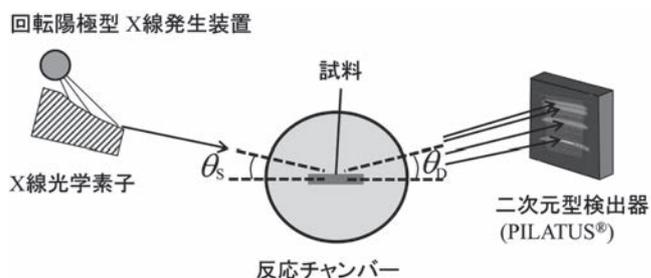


図11 高温での反応を短時間で観察可能な迅速X線回折法(Q-XRD)<sup>6)</sup>

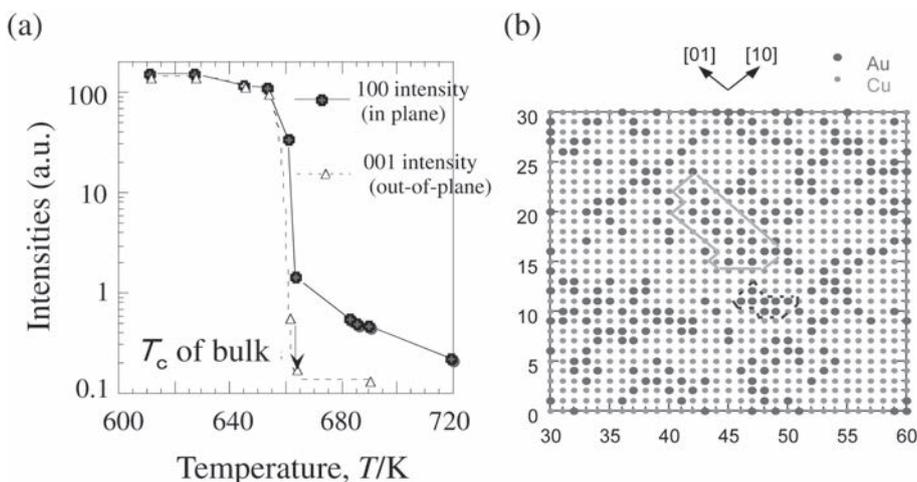


図10 (a)  $Cu_3Au$  (001) 表面での規則反射の温度依存性。実線：表面 ( $I_{100}$ )、破線：バルク ( $I_{001}$ )  
(b)  $T = T_c + 56K$  での  $Cu_3Au$  (001) 表面の原子構造

が1473K以上の高温に数分間程度加熱された後、コークスの燃焼が終了し冷却するまでの短時間に反応が進行する。この過程で進行すると考えられる主な反応は、(1) 昇温中に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、等の酸化物が相変態および相互拡散しFe-Ca-O系の複合酸化物 (CF: Calcium Ferrite) が形成、(2) 高温でFe-Ca-O系の液相および $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成、(3) 冷却過程で二次ヘマタイトおよびCFが再形成、とされている。その結果、二次ヘマタイトおよび原料のヘマタイト粒子がCFにより融着した焼結鉱が形成される。

測定例として、 $\text{FeOOH}$  (74mass%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18mass%)、 $\text{CaCO}_3$  (8mass%) を混合した粉末を用いた実験の例を示す。試料を大気中20K/minの速度で1773Kまで加熱し、10分間保持した後、同様の速度で室温まで冷却した。図12 (a) は冷却中の $T=1473\text{K}$ 付近で測定したデバイーシェラー環の一部を示す。注目されるのは、観察されたデバイーシェラー環の強度が円弧方向に均一でない点である。これは、熔融を含む高温での反応に伴い、試料の結晶粒が成長し、その結晶粒方位が完全ランダム状態からずれている (即ちある程度の配向性を有している) ことを示している。観察されたデバイーシェラー環の強度を円弧方向に積分した結果を図12 (b) に示す。図12 (a) の点線の範囲内について、回折角度を $2\theta = 0.02\text{deg}$ 刻みでデバイリングの円弧方向 (例えば、図12 (a) の①の方向) について積分し立体角で規格化して回折強度を求めた。参考までに、従来型の点型 (ゼロ次元) 検出器であるNaIシンチレーション検出器で測定した結果を図12 (b)

に示す。二次元型検出器を用いることにより、高温での粒成長や粗大化があるような条件でも、S/Nの高い回折強度を短時間で測定可能であることがわかる。その結果、高温の酸化物融体からのCF析出という、結晶粒の優先配向のために観察が困難な系であっても、X線回折図形の変化を明瞭に観察することができた (図13)<sup>6)</sup>。このように短時間での反応観

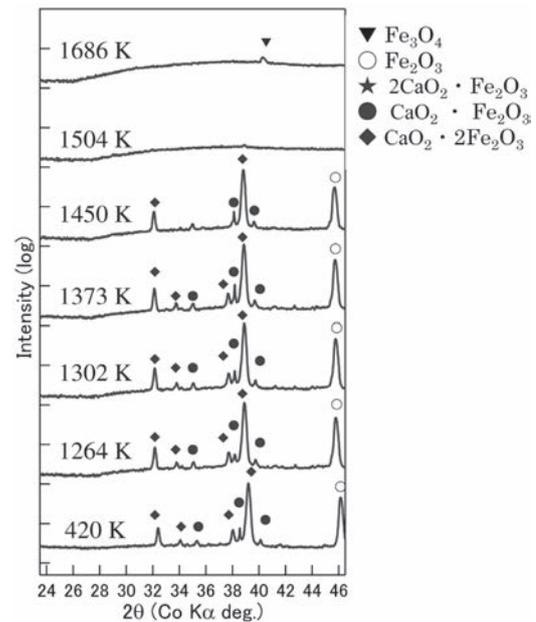


図13  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (90mass%) +  $\text{CaO}$  (10mass%) 混合粉末を1773Kまで加熱し、10分間保持した後、室温まで冷却した際のX線回折図形の変化

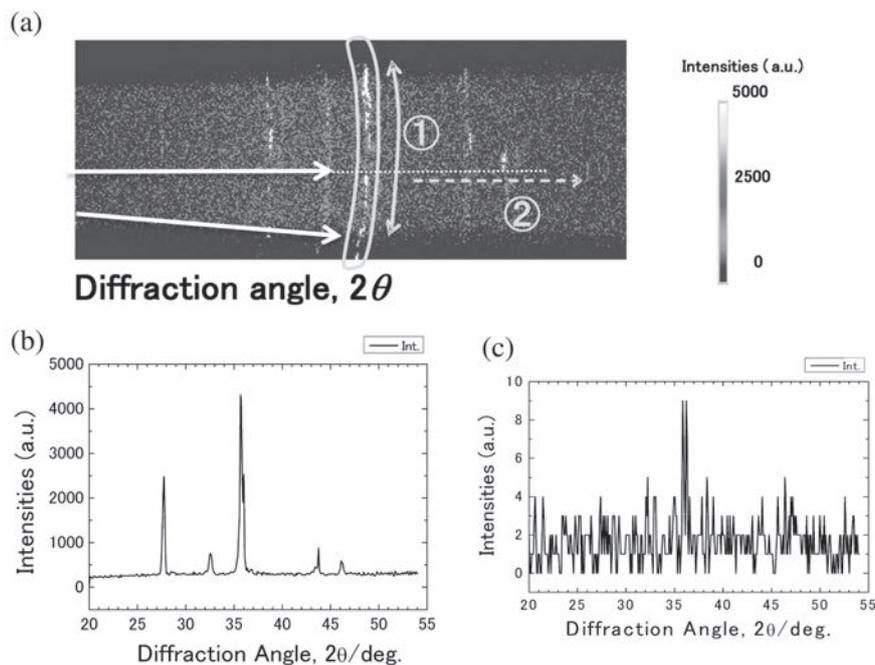


図12  $\text{FeOOH}$  (74mass%) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18mass%) +  $\text{CaCO}_3$  (8mass%) 混合粉末を1773Kまで加熱し、10分間保持した後、室温まで冷却した際、(a) 冷却中の $T=1473\text{K}$ 付近で測定したデバイーシェラー環の一部、(b) デバイリングによって積分することにより得られた回折図形 (測定時間40秒)、(c) 従来のスキャン法により得られた回折図形 (測定時間10分)

察が可能になると、実際のプロセスに近い熱力学的に非平衡の条件下での素反応解析が可能になる。例えば、焼結の素反応解析において、鉄鋼の材質制御と同様に、“連続冷却変態：Continuous cooling transformation (CCT)”図の作成<sup>6)</sup>が可能になり、プロセス制御の指針として展開が期待できる。

## 4 おわりに

本稿では、X線回折法について、教科書での解説とは異なり、出来るだけ生々しい感覚で表現することで理解を深めて頂きたく拙文をまとめてみた。

最初に、回折現象について最低限の数式を用いて説明し、それを理解する“感覚”について述べた。次に、その原理を踏まえて、「なぜ、X線回折を利用した○△×法を用いることが必要か」について、Bragg、Diffuse、異常分散の三点から整理した。X線回折に関連する教科書については、私見を含めて詳しく紹介した。

次に、実際の材料の解析にどのように応用していくかについて、結晶学的情報 (ポイントA)、材料の結晶学的階層 (ポイントB)、機能発現する環境下で観察 (ポイントC)、の3つのポイントからアプローチ法を決定する重要性を述べた。その具体例として、湿潤環境での腐食反応観察、金属表面での原子構造乱れの観察、高温での短時間に進行する反応(原子構造変化)の観察、の研究を取り上げ、最新のX線回折法についても触れた。

X線回折法をどのように研究に活用していくかについては、自分の経験を踏まえて書くことがベストと考えて原稿を書いたので、その内容が私の研究歴にbiasedされていることはご容赦頂きたい。ちなみに私は、大学で物理化学分野を専攻、新日鐵～新日鐵住金の基盤的な研究所で、酸化物超伝導体、金属間化合物、めっき、腐食、触媒、製銑、途中2年間は大学で表面構造相転移の研究を行ってきた。そんな中で、X線特に放射光を用いた *in situ* 観察(回折法に限らず、分光、イメージング等も含めて)が、研究を進める上での中心的な研究アプローチになることが多かった。反応に伴う構造の変化を実環境・実時間で観察できるこれらの手法は、これからの材料研究でも活躍するのは間違いないと考えている。X線回折法への認識を少しでも深めて頂けるのに拙稿が少しでも役立てば幸いである。

### 教科書

#### 入門書

- (T1) X線でなにがわかるか：加藤誠軌，内田老鶴圃 (1995)  
 (T2) X線分析最前線：X線分析最前線 (改訂版)，合志陽一 (監修)，佐藤公隆 (編集)，アグネ技術センター (2002)

- (T3) X線回折・散乱技術 (上)：菊田惶志，東京大学出版会 (1992)  
 (T4) X線散乱と放射光科学 基礎編：菊田惶志，東京大学出版会 (2011)  
 (T5) X線回折ハンドブック：理学電気株式会社 (1998)

### X線回折に関する教科書

- (T6) X-Ray Diffraction：B.E.Warren, Addison-Wesley Pub. Co. (1969) (reprint, Dover Books on Physics, 1990)  
 (T7) X-Ray Diffraction：In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, W.H.Freeman and Co. (1963) (reprint, Dover Books on Physics, 1994)  
 (T8) Elements of X-Ray Diffraction (2<sup>nd</sup> ed.)，B.D.Cullity, Addison-Wesley Pub. Co. Inc. (1978)  
 [翻訳版] 新版カリティ X線回折要論：B.D.Cullity, 松村源太郎訳，アグネ (1980)  
 (T9) X線結晶学 (上) (下)：仁田勇編，丸善 (1961)  
 (T10) Diffraction from Materials (2<sup>nd</sup> ed.)：Lyle H. Schwartz, Jerome B. Cohen, Springer-Verlag (1987)  
 (T11) X線構造解析：早稲田嘉夫・松原英一郎著，内田老鶴圃 (1998)  
 (T12) X-Ray Diffraction Crystallography：Introduction, Examples and Solved Problems：Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda, Springer (2011)  
 (T13) Elements of Modern X-ray Physics：Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, Wiley；2 ed. (2011)  
 [翻訳版] X線物理学の基礎 (KS物理専門書)：ジェン・アルスニールセン，デスモンド・マクマロウ，講談社 (2012)

### 特定分野の教科書

#### [応力測定]

- (T14) Residual Stress：Measurement by Diffraction and Interpretation：Ismail C. Noyan, Jerome B. Cohen, Springer-Verlag (1987)  
 (T15) X線応力測定法標準：日本材料学会 (1997)

#### [集合組織、再結晶]

- (T16) 集合組織：長島晋一編著，丸善 (1984)  
 (T17) Recrystallization and Related Annealing Phenomena：F.J.Humphreys and M.Hatherly, Elsevier Science Inc. (1995)

#### [粉末X線回折]

- (T18) 粉末X線解析の実際ーリートベルト法入門：中井泉 (編集)，泉富士夫 (編集)，日本分析化学会，朝倉書店 (2002) 第2版 (2009)

(T19) The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography) : R.A.Young (ed.) Oxford Sci. Pub. (1995)

(T20) <http://fujioizumi.verse.jp/> 泉富士夫の粉末回折情報館

#### [非晶質／異常散乱の構造解析]

(T21) The Structure of Non-Crystalline Materials:Y.Waseda, McGraw-Hill Int. Book Co. (1980)

(T22) Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization : Y.Waseda, Springer-Verlag (2002)

#### [表面回折]

(T23) Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces : H.Dosch, Springer-Verlag (1992)

(T24) X線反射率法入門 (KS物理専門書) : 桜井健次, 講談社 (2009)

#### [群論]

(T25) 物質の対称性と群論 : 今野豊彦, 共立出版 (2001) 版

#### [検出器]

(T26) 放射光ユーザーのための検出器ガイドー原理と使い方 : 日本放射光学会監修, 講談社 (2011)

#### データ集、関連ホームページ

(空間群、結晶の幾何学、散乱因子、等 たまに参照することが必要)

(T27) International Tables for Crystallography, Kynoch Press, Birmingham

(T28) <http://xdb.lbl.gov/> , Lawrence Berkeley National Laboratory, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source:

(T29) <http://www.nist.gov/pml/data/ffast/> , NIST, X-Ray Form Factor, Atten., & Scattering Tables:

(T30) <http://www.crsj.jp/> , 日本結晶学会

(T31) <http://www.jssrr.jp/> , 日本放射光学会

(T32) <http://www.iucr.org/> , IUCr (国際結晶学会連合)

#### 参考文献

- 1) 佐藤馨 : ふえらむ, 18 (2013) , 175.
- 2) Choice of characterization techniques, in : ASM Handbook, Vol.10 Materials Characterization, ASM Int., 10 (1986)
- 3) 木村正雄 : 金属・無機材料とX線分析, in : 合志陽一監修, 佐藤公隆編, (Ed.) X線分析最前線, アグネ, (1998)
- 4) M.Kimura, M.Tanaka, H.Horiuchi, M.Morita, M.Matsuo, H.Morikawa and K.Sawano : Physica C, 174 (1991) , 263.

5) 木村正雄 : 材料科学, 38 (2001) , 201.

6) M.Kimura and R.Murao : ISIJ Int., 53 (2013) No.12, in print.

7) 木村正雄, 鈴木環輝, 重里元一, 齋藤正敏, 鈴木茂, 紀平寛, 田辺康児, 早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌, 66 (2002) , 166.

8) M.Kimura, H.Kihira, N.Ohta, M.Hashimoto and T.Senuma : Corros. Sci., 47 (2005) , 2499.

9) T.Mizoguchi, Y.Ishii, T.Okada, M.Kimura and H.Kihira : Corros. Sci., (2005) , 2477.

10) M.Kimura, T.Mizoguchi, H.Kihira and M.Kaneko : Various scale Analyses to Create Functioning Corrosion Products, in : Y.Waseda, S.Suzuki (Eds.) , Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer, (2006) , 245 (Chapter 11) .

11) H.Kihira : Colloidal Aspects of Rusting of Weathering Steel, in : H.Ohshima, K.Furusawa (Eds.) , Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications. 2nd ed., Macel Dekker, Inc., New York, (1998) , 429.

12) M.Kimura, T.Mizoguchi, H.Kihira and M.Kaneko : Various scale Analyses to Create Functioning Corrosion Products, in : Y.Waseda, S.Suzuki (Eds.) , Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer, Berlin, (2006) , 245.

13) M.Kimura, J.B.Cohen, S.Chandavarkar and K.Liang : Physica B, 221 (1996) , 101.

14) M.Kimura, J.B.Cohen and K.Liang : J. Mater. Res., 12 (1997) , 75.

15) M.Kimura and A.Ikari : J. Appl. Phys., 89 (2001) , 2138.

16) W.C.Marra, P.Eisenberger and A.Y.Cho : J. Appl. Phys., 50 (1979) , 6927.

17) M.Sato, M.Kimura, M.Yamashita, H.Konishi, S.Fujimoto, Y.Tabira, T.Doi, M.Nagoshi, S.Suzuki, T.Kamimura, T.Nakayama and T.Ohtsuka : Atomic-Structure Characterization of Passive Film of Fe by Grazing Incident X-ray Scattering at SPring-8, in : The 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers (PASSIVITY-9) , Elsevier B.V., Paris, France, (2005)

(2013年7月18日受付)