

X-ray and Neutron Diffraciton Techniques Applied to Study of Steel

北原 周 <sup>(株) コベルコ科研</sup> 材料ソリューション事業部 Amane Kitahara 主任技師

# し はじめに

X線回折を用いた鉄鋼材料の評価は、残留オーステナイト や析出物をはじめとする結晶相分率の定量、オーステナイト の格子定数から固溶炭素量の定量などにおいて、半世紀以上 前から用いられている<sup>1,2)</sup>。鉄鋼の微細組織を評価可能するた めに、回折技術は広く普及した分析評価法の一つである。ま た、電子線やイオンをプローブとする分析は真空中で分析し なければならないのに対して、X線や中性子線は試料を大気 中で分析することが可能である。したがって、試料周りの自 由度が高いため、熱処理など環境変化させながらの分析にも 活用される。

近年は量子ビーム設備を利用した、鉄鋼の中性子回折や放 射光X線回折の評価例も増えてきた<sup>3,4)</sup>。量子ビーム設備の強 みを活かした実験は品質向上のみならず、多量の試料をラボ で測定するよりもコストダウンできる場合もある。さらに、 量子ビーム施設では高温または低温装置や引張試験機なども 備えており、試験中のその場測定での活用にも強みがある。 環境変化中のその場(*in situ*)測定からは、処理後の試料の ex situ 測定では得られない現象の観察も可能になる。本稿で は、その場測定の事例を中心に、ラボX線回折と比較しなが ら、量子ビーム設備における中性子回折や放射光X線回折採 用の指針となる時間分解能や感度など実験をする上で必要に なる情報を整理して、利用する際の参考となる事例を紹介し たい。

### 2 回折で分かる情報と各設備特徴の 比較

回折現象の基本は、結晶の面間隔d (nm) と散乱角2 $\theta$  (rad.)、プローブ光の波長 $\lambda$  (nm) を用いて、Braggの回折条 件2dsin  $\theta = \lambda$ の関係を用いる。結晶の面間隔dは結晶相ごと に特有の値を持つため、回折パターンからは含有する結晶相 の結晶構造を解析することができる。回折パターンは、試料 表面に対するプローブ光の入射角 $\theta$ と検出器の角度 $\theta$ を同時 に走査( $\theta$ -2 $\theta$ 走査)して得られる。図1 (a) はその場測定で 用いたX線回折装置の外観写真である。図1 (b) に鉄鋼のX 線回折パターンの例として、フェライト(以下、 $\alpha$ 相)とオー



図1 図1鉄鋼のX線回折測定例。(a) ラボX線回折装置の例、リガク製のSmartLabに2次元検出器と引張試験機を搭載した写真、(b) α相とγ 相を含むX線回折パターンおよび体心立方格子(BCC) α相と面心立方格子(FCC)γ相の結晶格子模型(Online version in color.)

ステナイト (以下、 $\gamma$ 相) を含有する試料の測定結果を示す。 図1 (b) 中の結晶格子模型に示すように体心立方格子 (BCC) の  $\alpha$  相と面心立方格子 (FCC) の  $\gamma$  相では結晶構造が異なり、 ミラー指数ごとの面間隔が異なるため、2 $\theta$ に対するピーク 位置からそれぞれの相を識別できる。つまり、測定した試料 に含有する結晶相は回折パターンより定性分析ができる。ま た、ピーク強度から含有する結晶相の相分率、ピーク位置関 係より格子定数が解析できる。さらに、転位の存在により生 じた格子ひずみによって、面間隔d値は分布を持つようにな り、回折プロファイル (ラインプロファイル) はひずみの分 布を反映するため、転位性状が解析できる。なお、回折で得 られる情報は原子配列に関係するものであり、元素組成は特 殊な実験を除いては得られない。X線・中性子線回折にて解 析可能な代表的なパラメータを表1に示す。

本稿で紹介するラボX線、中性子、放射光の回折装置と、 鉄鋼材料を分析する際の分析体積、測定時間を表2に、加え て、図2に測定可能な正極点上領域の概念図をまとめる。一 般的に、X線回折はバルク分析とされるが、Cu線源のラボ X線回折装置の場合、鉄鋼材料に対する分析深さは数µm程 度である。鉄鋼材料に対してはバルク分析というよりも表 面分析の感覚に近い。板厚の1/2または1/4を研磨した表面 を分析することで、バルク値とすることが多い。鉄鋼のバル ク分析をしたい場合、量子ビーム設備の利用が有効である。

#### 表1 X線および中性子回折で得られる情報の例

得られる情報	回折パターンとの関係
結晶相の定性	ピークの位置
結晶相の相分率定量	ピークの強度比
固溶炭素量など溶質元素影響	ピーク位置関係~格子定数
転位密度や転位性状	ピーク幅、ピークプロファイル
結晶子サイズ(~微小粒径)	ピーク幅
残留応力	ピーク位置の角度依存性

SPring-8の産業利用IビームラインBL19B2は鉄鋼のバルク 評価に適した20keV以上のエネルギーを使用して回折実験 が可能な放射光設備である。試料を d0.2mm 程度のワイヤサ イズに加工すれば、高エネルギーX線と強いX線源により試 料を透過させたバルク測定が可能である。ロボットによる試 料交換システムによって、専用の試料ホルダに試料を固定す れば、2時間のマシンタイム(最小単位)で20個程度の測定 が可能である。J-PARCのMLFにある茨城県材料構造解析装 置iMATERIAは鉄鋼のバルク分析に適した性能を備えた中 性子回折装置である。 試料を計6mm厚さで専用ホルダに装 着すれば、こちらもロボットによる試料交換システムによっ て、1時間のマシンタイム(最小単位)で10個程度の測定が 可能である。両設備は専用試料ホルダに装着した試料を施設 に送付して、施設のスタッフが測定を代行してくれるメール インサービスが利用できる。現地における利用者自身のマシ ン操作なしで測定結果が得られるため、メールインサービス



図2 各装置で測定する正極点上領域の概念図。(a) ラボX線回折を 用いて θ-2 θ 走査で測定、(b) ラボX線回折 RINT RAPID II を 用いて試料揺動しながら測定、(c) 中性子回折装置 iMATERIA で測定、(d) 放射光X線回折装置を用いて、ロッド状試験片を 回転揺動しながら透過で測定 (Online version in color.)

設備	ラボX線回折		中性子回折	放射光X線回折
装置	多軸X線回折装置 Rigaku SmartLab	微小部装置 Rigaku RINT-RAPID II	iMATERIA MLF, J-PARC	粉末X線回折装置 BL19B2, SPring-8
検出器 (時分割可否)	2次元半導体検出器 (時分割可)	イメージングプレート (時分割不可)	複数バンクにHe3検出器 多数搭載(時分割可)	多連装の1次元半導体検出器 (時分割可)
分析体積	深さ:約 4µm (Cu線 面積:0.1 mm×0.1 mm ~10 mm×10 mm	渌源), 約23 μm (Co線源) 面積: φ0.1~0.8 mm <sup>2</sup>	$20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$	$\phi 0.2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} (\text{E} = 25 \text{ keV})$
測定時間	数秒~50分	10~30分	1秒~5分(300~500 MW)	0.1秒~5分
特徴	<ul> <li>・手軽にミクロ組織が分析できる</li> <li>・鉄鋼では表面が得意</li> <li>・定量下限値~1 mass%⇒中性子</li> <li>・その場測定にも対応</li> </ul>		<ul> <li>・鉄鋼のパルク分析</li> <li>・集合組織、相分率</li> <li>・高温/引張その場測定</li> <li>・転位性状(ラインプロファイル)</li> </ul>	・微量相の定量-0.1 mass% ・格子定数定量(固溶C量) ・転位性状(ラインプロファイル) ・温度:-170℃~+700℃

#### 表2 各回折手法の特徴まとめ

はルーチン評価にとても有益である。



量子ビーム施設は1か月単位で停止する期間もあり、分析 したい時期にいつも使えるわけではない。課題応募から、実 際に測定結果が出るまでに数か月の時間がかかる場合もあ る。量子ビーム設備利用の事前の検討をするためにも、ラボ X線回折装置の活用は重要である。近年のラボX線回折装置 は集光素子による入射X線の高強度化と高感度で低ノイズ かつ高いダイナミックレンジの半導体検出器の採用により、 従来よりも短時間の測定も可能になっている。旧式のシンチ レーション検出器を用いた 0-2 0 走査の測定時間は30分~60 分であるのに対して、1次元または2次元の半導体検出器を 用いた場合では数分程度に短縮可能である。その場実験で結 晶相の時間変化を連続的に観察したい場合などは、2次元検 出器をある散乱角で固定して用いることで、数秒間隔で回折 パターンを測定し続けることも可能である。また、試料を水 平に保持可能なX線回折装置は環境変化用のアタッチメント を装着しやすい設計になっている。ラボX線回折の短時間の その場測定の事例として、高温装置を用いた鋼板上の酸化皮 膜(スケール)の生成挙動と、引張試験機を用いた加工誘起 変態挙動の観察事例を示す。

高温での酸化皮膜の生成挙動の観察において、リガク製 X線回折装置SmartLabを用いて、Co線源のX線を多層膜ミ ラーにてKα線に単色化後、1mm<sup>2</sup>程度に成型して鋼板表面 に照射し、2次元検出器を固定して回折パターンを測定した。 AntonPaar製の高温装置DHS1100にて大気を封じて、鋼板 を温度変化させながら、回折パターンを2秒間積算して一定 間隔で測定し続けた。15分間に室温から930℃まで昇温した 後、930℃で10分間保持している。各回折パターンを測定時 間順に並べた等高線を図3 (a) に示す。図3 (a) 中の黄色い 点線は昇温中826℃時点を示し、その等高線の断面を図3(b) に示す。500℃以上でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が観察され、さらに高温でFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とFeOの生成が確認される。昇温中において鋼板上に生成し た酸化皮膜の厚さはCo-Kα線の透過能である20μm以下と 推察され、基材のα相からγ相への変態も観測されている。 数秒間に測定される信号は図3(b)に示すように高くはない が、低ノイズの検出器の性能により酸化鉄の生成挙動が観 察されている。なお、高温装置は表面近傍の酸化の影響が排 除困難であるため、ラボX線回折装置では脱炭や選択酸化な どの添加元素の組成変化の影響が強く観測される。したがっ て、鉄鋼において表面分析に近いラボX線回折装置では、高 温におけるバルクの相変態挙動などの観察は困難である。

次にラボX線回折装置を用いた引張その場X線回折測定結果 を示す。高温測定と同様SmartLabのCo線源を用いて、θ2θ 走査して回折パターンを測定している(図1(a))。試料に は、5% Mn鋼を用いて、熱間圧延した条件と熱間圧延後に 75% 冷間圧延をしたものを2相域焼鈍して、α相とγ相が 共存するように調整した<sup>5)</sup>。小型の引張試験機DEBEN社製 MTEST2000を回折計に設置し、付与ひずみを制御しながら、 2条件の試料の引張試験中のX線回折パターンを測定した。 ひずみ1水準あたりの測定時間は約5分である。引張その場 測定で得られた回折パターンを図4に示す。0-20走査で得ら れる結晶方位の情報は鋼板の法線方向で、図2 (a) に示すよ うに、正極点上の圧延面法線方向 (ND) 1点の方位を測定し ている。そのため、冷間圧延による集合組織の影響を受けて、 図4 (a) の冷間圧延の条件は α 110 などの指数の強度が低い。 図4 (b) と (c) に5水準のひずみ付与中の2θ=100°付近の 回折パターンを示す。2つの試料ともに付与ひずみの増加に 従って、γ相の回折強度が下がり、α 211の低角度側の強度 の増加が観測されている。つまり、ひずみによってγ相がマ ルテンサイト相 (α'相) へ変態する、加工誘起変態の挙動が 観測されている。変態に伴うγ相の相分率は観測可能な指数 から算出することが可能である。一方で、冷間圧延材は集合



図3 ラボX線回折による鋼板上熱酸化皮膜の成長挙動観察。(a) 時 分割の高温その場X線回折強度等高線、(b) 温度826℃のX線 回折パターン (Online version in color.)



 図4 ラボX線回折による5%Mn鋼の引張その場測定。(a) 熱間圧延 材と75% 冷間圧延材のひずみゼロの回折パターン。ひずみ付与 時の回折パターン (b) 熱間圧延材、(c) 75% 冷間圧延材 (Online version in color.)

組織の影響により主ピークが観察されないため、相分率の定 量精度は低下している可能性がある。

集合組織や配向する試料において、相分率の定量精度を向 上させるには、試料図2(b)に示すリガク製RINT RAPID II のように、揺動に加え大面積の2次元検出器の利用が効果的 である。しかしながら、RINT RAPID II は、短時間の分析が 困難で、高温装置などの設置自由度もないため、その場測定 には不向きである。バルク分析や強い集合組織の材料の回折 評価において、量子ビーム施設の利用が有用である。



ラボX線回折装置において短時間の測定時間を活用した、 高温その場測定と引張その場測定の2例を紹介した。ラボ装 置との比較として、中性子回折実験の高温その場測定と引張 その場測定の事例を紹介する。

中性子回折実験はすべて茨城県材料構造解析装置iMATERIA で実施したものである。J-PARCのパルス中性子源を用いた 本装置は、試料を取り囲むように複数バンクの検出器を配置 した飛行時間型 (TOF型) の粉末中性子回折装置である。単 色のX線や中性子を用いた角度分散型と異なり、TOF型中 性子回折は角度走査不要で短時間の測定が可能である<sup>6</sup>。さ らに、高温装置や引張試験機など実験装置の設置自由度が高 い。また、複数バンクに配置された検出器は、試料を固定し たまま、正極点上の広い領域を同時に測定可能なため(図2 (c))、配向の高い試料や集合組織の測定に強みを持つ。鉄鋼 材料の場合、数分の測定時間で、集合組織評価を含む相分率 の定量解析が可能になる。ラボX線回折の引張その場測定に 用いた5% Mn鋼の75%冷間圧延材の正極点測定結果を図5 に示す。解析および正極点の表示はフリーソフトのMAUD<sup>7)</sup> を使用している。I-PARCの出力500 kWの運転時において、 α相とγ相の2相の正極点が数分の測定で取得可能である。 一方、ラボX線回折装置では α 相と γ 相を同時に極点測定す るのは困難で、さらに測定時間も長い。第2相以降の組織も 含めてバルク測定可能な中性子回折の集合組織評価は、測 定精度や測定時間含めて利点がある。さらに、解析ソフト MAUDを活用すれば、集合組織の影響を考慮した相分率の 定量も可能であるため、加工組織などの定量精度も高い。

中性子の引張その場回折測定例を2例示す。一つは市販の S45C鋼 ø 4 mmの丸棒をひずみ速度 0.16 mm/分で引張りな がら、中性子回折を測定している。図6(a)は真応力-真ひず み線図と試験時間の関係、図6(b)は引張試験中の各時間に おける中性子回折パターンである。中性子の信号は連続的に 検出器に到達しているが、150秒間積算してS/Nを向上させ ている。鋼材中の微細組織であるセメンタイト (Fe<sub>3</sub>C) の回 折ピークが時間の経過に従って、ブロードニングしている。 塑性変形によるFe<sub>3</sub>Cの結晶の微細化を観察しており、結晶 粒径とも相関がある結晶子サイズとして結晶の微細化を定量 することも可能である。二つ目に、SUS316L鋼 φ4 mmを用 いた引張その場の正極点測定結果を図7示す。弾性領域でひ ずみ速度0.01 mm/分、塑性領域0.19 mm/分で引張りなが ら、こちらも150秒間隔で積算した結果を用いている。弾性 変形中においても組織の微小な変形に伴う正極点上の強度変 化が観測されている。さらに、塑性変形が進むに伴い、集合 組織の形成も観測されている。格子定数の変化も複数バンク



図5 中性子回折による5%Mn鋼の75%冷間圧延材の正極点測定結果。 (a) α 相、(b) γ 相 (Online version in color.)



図6 S45Cの中性子引張その場回折測定結果。(a) 真応力-真ひず み線図と試験時間、(b) ひずみ付与中の回折パターン (Online version in color.)

で観察可能であるため、残留応力も同時に評価可能である。

次に、中性子の高温その場回折測定例を示す。X線では表 面近傍の相変化は観察しやすい一方で、バルクの変化は観察 しにくい。放射光にて高エネルギーX線を利用しても、1 mm 超の鋼板を透過させて高い角度分解能で分析するのは容易で はない。中性子を用いれば、数mm鋼板を透過させて回折パ ターンを取得することは容易である。図8は、1.2 mm厚さの



図7 SUS316Lの中性子引張その場回折測定結果。(a) 真応力-真ひ ずみ線図、(b) ひずみ付与中の正極点測定結果 (Online version in color.)

0.4C-1.47Si-1.50Mn (mass%)の鋼板を900℃から400℃へ急 冷しながら中性子回折を測定した結果である<sup>8</sup>。温度は鋼板 に溶接した熱電対を用いて測定した。冷却にはHeガスを試 料に吹き付けており、冷却速度は50℃/秒であった。高温中 のγ相は結晶粒径 (~結晶子サイズ)が大きいため、回折ピー クはシャープで検出感度がよい。そのため、iMATERIAを用 いれば高温から急冷中の格子定数を1秒の時間分解能で容易 に評価できる。図8 (a) は温度変化と格子定数の変化を重ね た結果である。温度変化に対して、1秒間隔で評価したγ相 の格子定数は正確に追従しており、熱収縮に伴う結晶の格子 定数を高い時間分解能で評価できている。また、図8 (b) の 相分率の時間変化に示すようにγ相からα相への相変態挙動 も同時に評価できている。iMATERIAでは引張試験と温度変 化を同時にできるため、加工工程を模擬した環境において、 鉄鋼の集合組織形成や相変態の挙動を同時に観察することが 可能である。

なお、鉄は中性子散乱長が大きく、中性子回折において感 度がよいため、秒から分オーダーの測定時間で分析が可能で ある。一方、AlやTiは鉄程散乱長が大きくないため、目的の 精度によっては1時間超の測定時間が必要になる。中性子の 散乱能である散乱長は原子番号に依存するX線の原子散乱因 子とは異なるため、結晶中の元素組成を考慮しないと相分率 の定量精度が低下する場合がある。2相域焼鈍時間を変えて 残留γ量を調整した5% Mn鋼の熱間圧延材を用いて、放射 光X線回折と中性子回折によって得たγ相の相分率の定量結 果を図9に示す。焼鈍時間が長くなるとγ量が増加し、さら にγ相中へのMnの拡散も進む<sup>9,10)</sup>。35 keVのエネルギーを 用いた放射光X線回折は原子番号の近いMnとFeの組成比 は考慮しなくても定量精度には影響しない。しかしながら、 中性子においてMnの散乱長は負の値を持ち、Mnが濃化し



図8 中性子高温その場回折測定結果。(a) 熱電対で測定した温度と 格子定数の時間変化の比較、(b) 時間変化に対する相分率の定 量結果 (Online version in color.)

たγ相においてはγ相の回折強度は低下してしまう。した がって、γ相中にMnが濃化する場合、相分率の定量は組成 比を考慮する必要がある。100% Feで構成していると仮定し て相分率を計算した場合、焼鈍時間が長くなると放射光と中 性子の定量結果に乖離がみられる。焼鈍時間30分の材料に おいて、γ相中のMn量は透過電子顕微鏡を用いた分析より 約8 mass%であることが分かっている<sup>9,10</sup>。熱間圧延ままと 1分、3分をγ相中のMn量を5原子%、10分以上の焼鈍時間 においてγ相中のMn量を8原子%と仮定して、γ相分率を 算出すると放射光の結果とほとんど重なる。なお、ここでは γ相中のMn量を他の分析結果を参照して代入したが、X線 回折と中性子回折を相補的に利用することで、他の分析では 定量困難な結晶相中の組成比の分析も期待できる。

### **5** 放射光X線回折実験

最後に放射光の強力なX線を活用した微量相の評価事例を 示す。前述と同じ5% Mn鋼の焼鈍材を用いた各装置の回折 結果を比較したものを図10に示す。ラボX線回折装置は表2 記載のRINT RAPID IIを用いて、試料を揺動させながら30分 の測定時間である。放射光X線回折はSPring-8のBL19B2の 回折装置を用いた。実験当時は φ 0.3 mmの試料、エネルギー 35 keVとイメージングプレート検出器を用いており、測定時 間は5分である<sup>5)</sup>。2022年現在は半導体検出器を搭載してお り、表2の通りである。中性子回折はiMATERIAの背面バン クを用いて、測定時間は5分である。いずれの測定条件の結 果においても焼鈍時間が長くなると、Fe<sub>3</sub>Cのピークが減少 している<sup>9,10)</sup>。Fe<sub>3</sub>Cの相分率定量値は焼鈍時間3分、10分、30



図9 5%Mn鋼の熱間圧延材の2相域焼鈍時間を変化した際のγ相分 率の解析結果。放射光X線回折(SR-XRD)とγ相の組成2条件 の中性子回折(ND)解析結果の比較(Online version in color.)



図10 2相域焼鈍時間を変化させた5%Mn鋼の熱間圧延材を用いた 各設備の回折パターンの比較。下矢印はFe<sub>3</sub>Cの回折位置。 (a) ラボX線回折装置RINT RAPID II、(b) 中性子回折装置 iMATERIA背面バンク (c) 放射光 SPring-8 BL19B2粉末X線回 折装置 (Online version in color.)

分、100分でそれぞれ3.3 mass%, 2.8 mass%, 1.4 mass%, 0.1 mass%である。この結果より、回折ピークとして検出可 能な微量結晶相の定量下限値は、結晶系や結晶子サイズ、母 相組成にも依存するため、目安であるが、鉄鋼中の微量結晶 相の検出下限値は放射光X線が0.1 mass%、ラボX線と中性 子が1 mass%程度である。微量検出感度は放射光X線回折が 一般的には高く、微量相の相分率の定量解析に有用である。 微量相の検出以外にも、高いダイナミックレンジを活かした 回折ピークのラインプロファイル解析や、高指数の回折まで 高い角度精度で測定可能なため格子定数の精密化に活用でき る。それぞれ、転位性状の解析やマルテンサイト相の固溶炭 素量の評価に有用である。

放射光施設では強いX線源の特徴を活かしてその場分析の ほかに、集光したマイクロビームを使った高い空間分解能の 回折実験などで活用されている<sup>4)</sup>。SPring-8では100keV超の 白色光や単色の高エネルギーX線を利用して、数mmの板を 透過させて深部の応力を、中性子回折と同様に評価すること も可能である<sup>11)</sup>。

## **\_6\_** まとめ

鉄鋼材料を供試料に用いて、ラボX線回折、中性子回折、 放射光X線回折における測定事例を通じて感度や測定時間な ど特徴をまとめた。量子ビーム設備にて行う中性子回折実験 や放射光X線回折実験を成功に導くためにも、ラボX線回折 装置を用いた事前の検討実験や経験値は有用である。その場 測定なども含めて、量子ビーム設備を使わなくてもラボX線 回折装置でできることは多い。一方で、量子ビーム設備にお ける回折評価は、限定された条件にはなるがメールインサー ビスを活用すれば、お手軽な実験手法にもなりつつある。研 究の効率化のためにもぜひラボX線回折に加え、中性子回折 や放射光X線回折も活用していただきたいと考え、本稿が少 しでもその役に立てれば幸いである。我々分析会社もまた、 高度な分析を社会に還元できるようにサービスを拡充させて いきたい。

#### 参考文献

- S. H. Magner, R. J. De Angelis, W. N. Weins and J. D. Makinson: Advances in X-ray Analysis, 45 (2002), 92.
- D. J. Dyson and B. Holmes: J. Iron Steel. Inst., 208 (1970), 469.
- 3) 友田陽, 佐藤成男, ステファヌス ハルヨ: 鉄と鋼, 103 (2017), 73.
- 4) 佐藤眞直:ふぇらむ, 22 (2017), 291.
- 5) 棗田浩和,北原周,橋本俊一:鉄と鋼,104 (2018), 274.
- 6)神山崇:日本結晶学会誌, 46 (2004), 259.
- 7) L. Lutterotti, S. Matthies, H. R., Wenk, A. S. Schultz and J. W. Richardson : J. Appl. Phys., 81 (1997), 594.
- 8) Y.Zhou, T.Hojo, A.Kitahara, Y.Onuki, S.Sato, M.Koyama and E.Akiyama : Materialia, 21 (2022), 101317.
- 9) H. Natasumeda, A. Kitahara and S. Hashimoto : ISIJ Int., 57 (2017), 945.
- 10) 棗田浩和, 北原周, 橋本俊一: 鉄と鋼, 102 (2016), 525.
- 菖蒲 敬久, 水木 純一郎, 鈴木賢治, 鈴木裕士, 秋庭義明, 田中啓介: 材料, 55 (2006), 647.

(2022年2月8日受付)