

ものづくり基礎講座 X線回折（第59回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

X線は1895年にレントゲンによって発見され、レントゲン線とも称します。物質の内部を透過することから、物質の構造を調べるのに役立ち、体の中の不具合を検知する医療診断をはじめ、美術工芸品の鑑定、中性子星やブラックホールの天文観測、空港などでの手荷物検査等、私たちの身の回りでも幅広く使用されています。金属工業に眼を転じると、品質に深く影響する内部欠陥を調べる非破壊検査や、製品寿命



図1 身のまわりのX線：X線手荷物検査(a)、X線異物検査(b)、胸部X線撮影(c)、X線透視検査(d)、X線非破壊検査(e)、X線天文衛星(f)

に影響を与える残留応力の算出等に利用されています。

X線の特徴の一点目は、X線は電波や太陽光と同じ電磁波の一種で、物質中を直進することです。二点目は、X線の波長は1 pm-10 nm と短いため物質を透過し、高密度物質ほど透過し難くなることです。三点目はX線は電荷をもちませんが、反応で生じた電子が物質に影響を及ぼす点です。四点目は原子と衝突すると電子を弾き飛ばし陽イオン化することです。空間の電場と磁場の変化によって発生する光を電磁波と言いますが、波には波長があります。図2は様々な電磁波の波長で、X線の波長が短いことが判ります。波のエネルギーは波長に反比例しますので、X線は高いエネルギーを持つことになります。

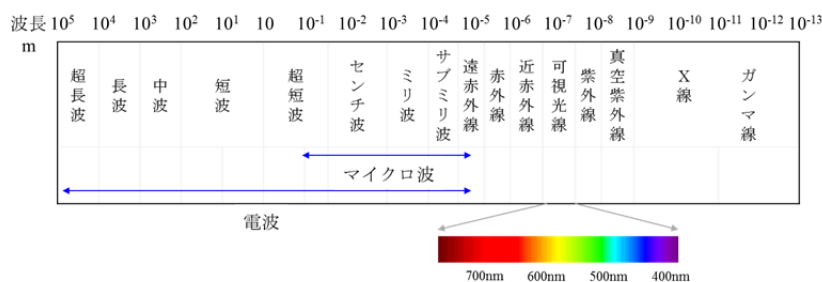


図2 様々な電磁波の波長

2. X線の発見と発生原理

1895年、物理学者ヴィルヘルム・レントゲンは、陰極管（別名クルックス管）というガラス管の内部を電子線の蛍光で照らす実験を行っていました。レントゲンは、蛍光色の光が外に漏れないようボール紙で管を包みましたが、不思議なことに管の外の別のスクリーンが光りだしました。つまり目に見えない光がボール紙を貫通したことになります。レントゲンはこの光の正体がわからず、未知のものを表すXに因み「X線」と名付け、この発見でノーベル賞を受賞しました。図3を用いてクルックス管から放射されたX線の発生過程を説明します。管の両端には金属電極（陰極と陽極）が取り付けられ(a)、管内を排気します。電極間に高圧を印加すると、管内に残留する気体原子がプラス原子とマイナスの電子に電離します(b)。プラスに帯電した陽イオンは陰極に衝突し(c)、大量の二次電子を発生します(d)。二次電子は陽極に向かって高速で飛行し、陽極を通過してガラス管内壁に衝突します(e)。その結果、ガラス管からX線が放出されます(f)が、蛍光と呼ばれるこの現象により、ガラスは黄緑色の光を発生します。

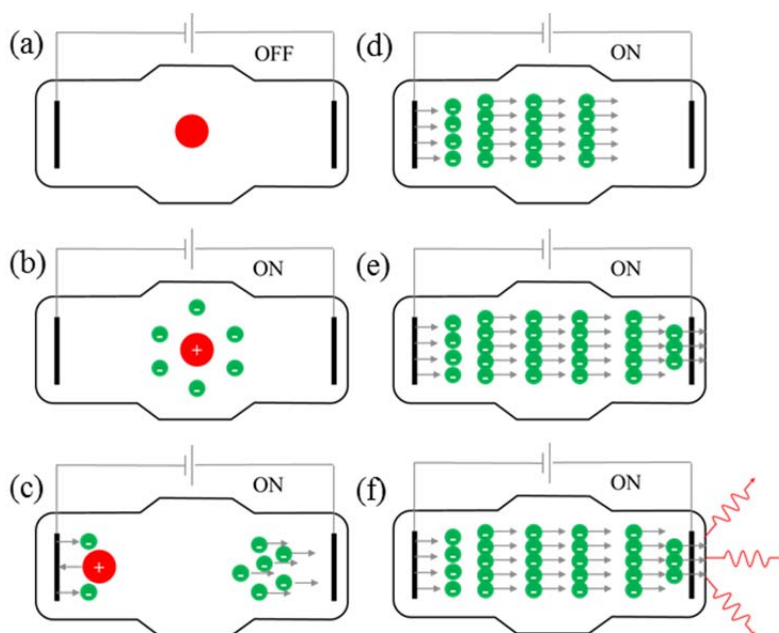


図3 クルックス管からX線が発生する過程：通電前(a)、通電後電離開始(b)、陽イオンが陰極に衝突(c)、陰極から二次電子放出(d)、二次電子が陽極に飛行(e)、ガラス管からX線発生(f)

クルックス管では残留ガスが陰極に衝突したときに発生する二次電子を用いてX線を発生させましたが、現在はフィラメント表面から熱励起された電子（熱電子）でX線を発生させます。図4がその模式図です。フィラメントを加熱すると電子（熱電子）が飛び出します。アノードとカソードに電位をかけ（電位を管電圧、流れる電流を管電流）、両極間の電位差を利用して、放出電子を図の赤く塗ったターゲット

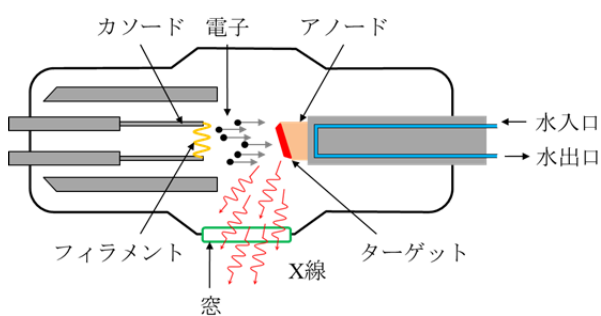


図4 X線管の模式図

ットに衝突させます。ターゲット（一般にタングステン）から X 線が発生し、X 線の吸収の小さいベリリウム窓から X 線を取り出します。

X 線の発生手順は図3の通りですが、図5を用いて X 線の発生原理を説明します。金属の電子は原子番号の数と同数あります。一個一個の電子はそれぞれエネルギーをもっていますが、電子が持てるエネルギーは、エネルギーの低い軌道（あるいは準位）と称する場所（その場所を K 軌道と言います）から、順番に高い軌道（次に低い軌道を L_1 軌道、その次を $L_{2,3}$ 軌道と言います）という具合に、順番に選ばれます。図4で説明した熱電子が試料に衝突すると(a)、最もエネルギーの低い K 軌道の電子がエネルギーを得て、 L_1 軌道に励起します(b)。 L_1 軌道に励起した電子は急に高いエネルギーをもらったため不安定な状態になり、また元のエネルギーの低い K 軌道に戻ろうとします(c)。電子がエネルギーの低い K 軌道に戻るとき、 L_1 軌道と K 軌道の差の分のエネルギーを持った X 線が発生し(d)、これを固有 X 線と称します。つまり L_1 軌道と K 軌道の差の分のエネルギーに相当する波長の X 線が発生するわけですが、 L_1 軌道のエネルギーも K 軌道のエネルギーも元素固有ですから、その差も元素固有となり、固有 X 線の波長は固有となります。この波長を測定することで、未知の物質がどのような元素から構成されているかが判ります。

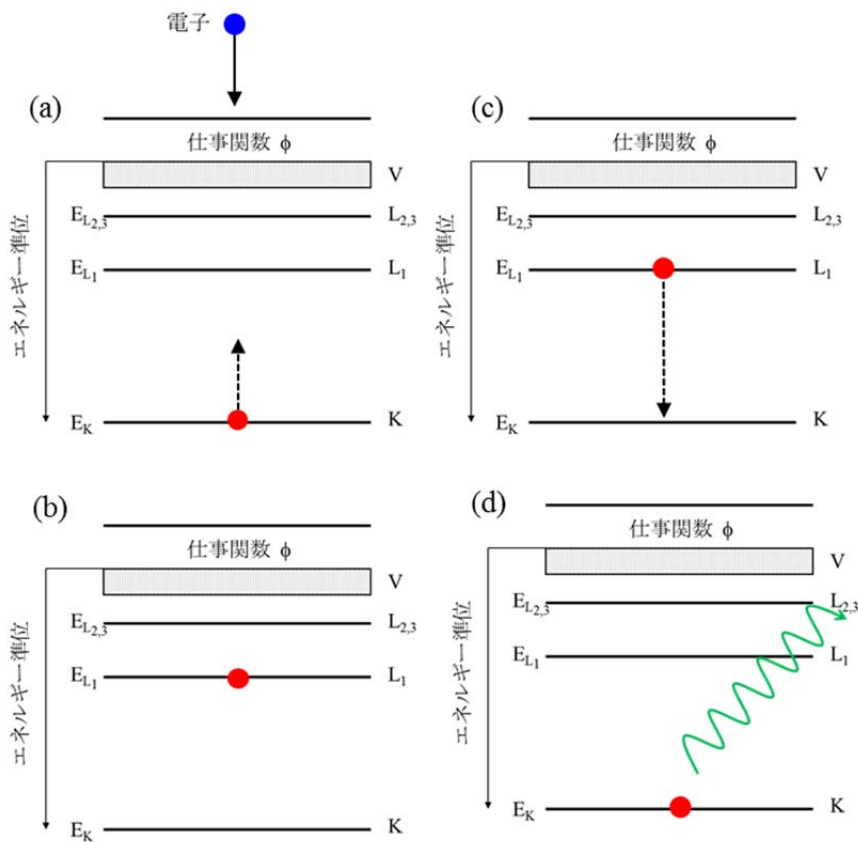


図5 X線発生過程：熱電子が試料に衝突(a)、K軌道の電子が L_1 軌道に励起(b)、励起電子はK軌道に戻る(c)、軌道間エネルギー相当のX線が発生(d)

3. 連続 X 線と固有 X 線

X 線には、前述の固有 X 線の他に連続 X 線があります。ターゲットに多用されるタングステン W を例に図 6 を用いて説明します。熱電子は W に入射すると、原子核の電界によって原子核に引き寄せられ、軌道を大きく曲げて、余剰エネルギーを X 線として放出します。エネルギーは入射電子のエネルギーを最大値として連続的に分布するので連続 X 線（あるいは白色 X 線）と称します。一方、W に熱電子が衝突すると、図 5 で説明した様に、ぶつけられた電子はエネルギーをもらって外側の軌道に励起されます

が、高エネルギー軌道は不安定で元の軌道に戻ろうとします。この時、その軌道間エネルギーに相当するエネルギーの X 線が放出されます。この X 線のエネルギーは元素固有で、特性 X 線あるいは固有 X 線と称します。

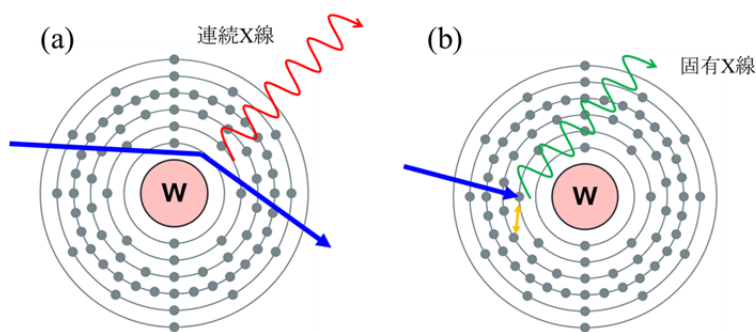


図 6 タングステンの原子核との相互作用で発生する連続 X 線 (a)と電子の軌道間遷移で発生する固有 X 線 (b)

連続 X 線と固有 X 線を、横軸に波長、縦軸に X 線の強度をプロットすると、図 7 のようになります。横軸にエネルギー、縦軸に強度を示したプロット図を「スペクトル」と称します。連続 X 線(a)は赤線のように連続的に変化しますが、固有 X 線(b)は緑線のように特定の波長でだけ強度が高く、

この波長は原子の種類に依存しますので、この波長の位置から原子を特定することができます。X 線のエネルギー E は振動数 ν (光速 c / 波長 λ) \times プランク定数 h で、 $\lambda(\text{nm}) = 1.24/E (\text{kV})$ となりますが、この E

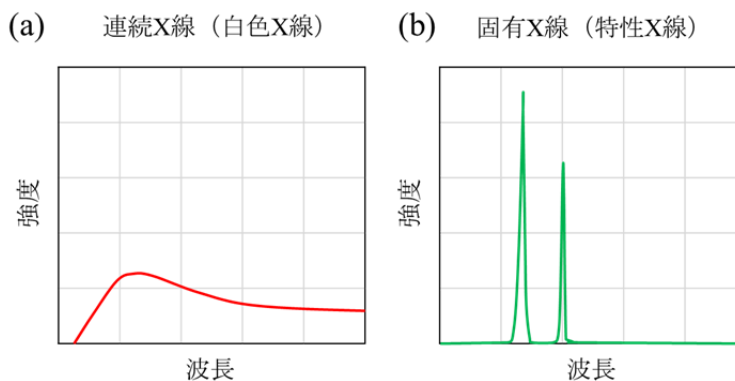


図 7 連続 X 線 (a)と固有 X 線 (b)のスペクトル

が原子に固有の値です。一方、連続 X 線では管電圧が高いほど、原子核と引き合う力が強くなり、X 線強度は高くなります。電子は原子核の任意の場所を通り、エネルギー分布は連続的になります。原子核から最短を通る時に力が最大で、最短波長が決まります。実際の X 線スペクトルは連続 X 線と固有 X 線が同時に発生します

ので、図 8(a)の様に両者が重なり合います。(a)は W、Mo、Cr をターゲットにした時に発生する X 線スペクトルですが、ターゲットに Mo を用いると固有 X 線に由来するピークが出現することが判ります。固有 X 線は X 線管球に加える電圧がある値を越えないと出現しませんが、この加速電圧では、W は固有 X 線を発生する電圧以下のため発生せず、Cr はもっと長波長の $22.9 \times 10^{-2} \text{ nm}$ 付近に出現するため、この図では見ることはできません。また、この最短波長は、電子の持つ全運動エネルギーが X 線に変わった場合に相当し、ターゲットによらず、X 線の管電圧に依存します。

(b)図は W ターゲットの X 線スペクトルですが、最短波長は $\lambda(\text{nm}) = 1.24/E(\text{kV})$ で求められます。なお W の固有 X 線の波長は $2.09 \times 10^{-2} \text{ nm}$ で、この固有 X 線が発生する最低励起 58.86 kV となり、この図のスペクトルでは、管電圧が低く現れません。

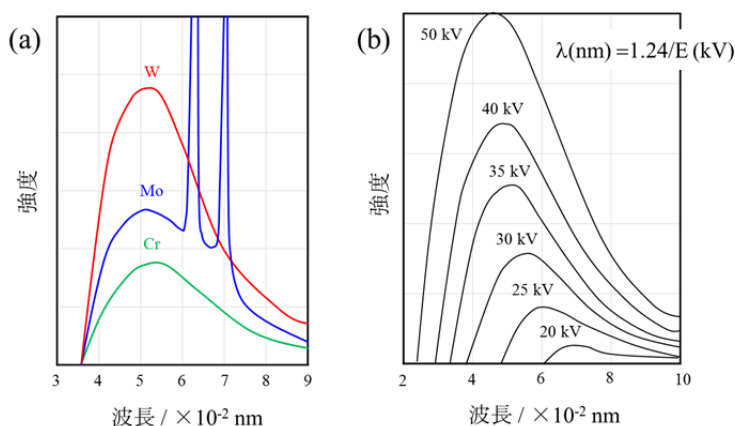


図 8 W, Mo, Cr ターゲットの X 線スペクトル (a)と W ターゲットの X 線スペクトルの管電圧依存性(b)

4. 回折現象と構造解析

X 線では結晶の構造を知ることができます。これは X 線が原子間距離と同程度の波長をもっていることに因みます。結晶に X 線を照射すると、結晶中の各原子により X 線が散乱され、散乱 X 線は干渉し合い、特定方向に対して強い回折 X 線が生じます。

ここで、結晶とは原子が規則正しく並んだ状態を言います。図 9 において左斜め上から入射した X 線は原子により散乱されます。この時一番上の並びの原子により散乱される X 線と二番目の並びの原子に散乱される X 線の光路差は $2d \sin \theta$ で記載でき、これが波長 λ の整数倍の時に、散乱 X 線が強め合います。つまり、ある θ の時に X 線の強度は大きくなり、これをブラッグ

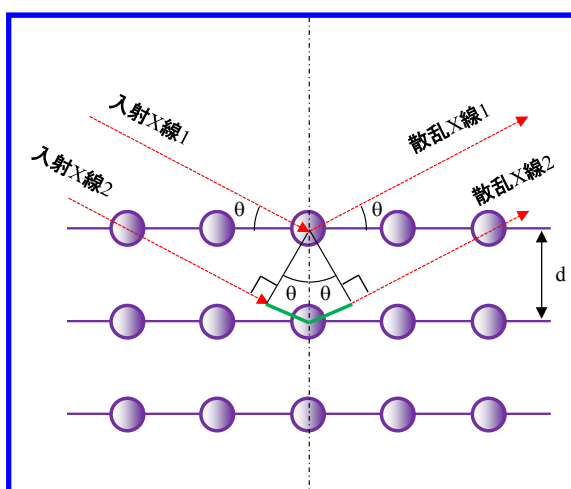


図 9 規則正しく配列する原子に入射する X 線がブラッグの条件を満足する時に強め合って散乱する

の法則と言います。その θ の位置を知ることで、物質の構造を求めることができます。ブラッグの法則は(1)のように記載できます。なお X 線の波長 λ は、用いる X 線管によって決まり、多用される Cu ターゲットの場合は、0.154178 nm です。

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (1)$$

媒体を伝わる波が、障害物の後方の幾何学的に決定される影の部分まで回り込む現象を回折と称しますが、「障害物」を「原子」とすると、X 線の散乱は回折に他なりません。そこでブラッグの法則はブラッグの回折条件とも称されます。図 10 は純 Fe (体心立方構造) の X

線回折プロファイルと回折面の模式図ですが、結晶構造に応じて回折強度の高くなる回折角 θ を測定することで、結晶構造が判ります。(1)式の格子面間隔 d と格子定数 a の間には、結晶構造によって関係式があります。図 10 の純 Fe の場合は立方晶の体心立方構造なので、 hkl 面の格子面間隔 $d_{h,k,l}$ と格子定数 a の間には(2)式が成立します。

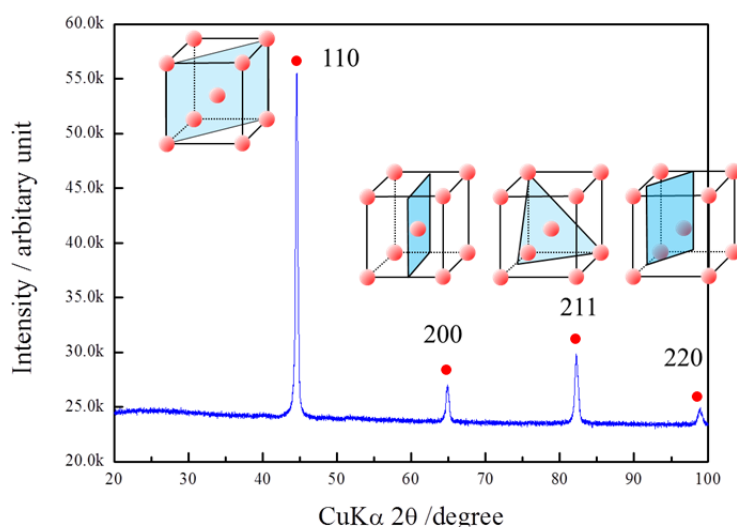


図 10 純 Fe の X 線回折プロファイルと回折面

$$a = d_{h,k,l} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots \dots \dots (2)$$

例えば、図 10 の 110 回折面の 2θ は 44.67° と測定されますので、(1)式に $\lambda=1.54178$ 、 $h=1$ 、 $k=1$ 、 $l=0$ 、 $n=1$ を代入すると、 $d=0.202$ nm と計算できます。この値を(2)式に代入することで、Fe の格子定数 a は 0.286 nm と計算できます。より正確な格子定数 a の算出では、測定時の光学系に由来する系統誤差の補正や、標準試料 (通常は Si) を同時測定することによる回折位置の補正を行います。各回折面について a を計算し、それぞれの回折角 θ を基にした関数 (例えばネルソン - ライリー関数: $[\cos 2\theta / \sin\theta + \cos 2\theta / \theta]$) を横軸にして、算出した格子定数 a を縦軸にプロットします。そして、 $\theta=90^\circ$ に外挿したときの a を格子定数とします。なお、上記の様に a と d の関係式は構造 (物質は大別して 7 種類の構造が存在します) ごとに決まっていますので、注意して下さい。

4. X線の金属への応用

(1) 組成分析

3項で記載した様に、物質にX線を照射すると特定の波長（エネルギー）で強度の高い特性X線（固有X線）が検出でき、波長からこのX線がどの元素に由来するかを決めることができます。すなわち、検出した全ての特性X線から物質を構成する原子をラインアップできます。ただし、X線は試料中を数十 μm ～数cmの深さまでしか侵入できませんので、その範囲での情報であることに注意しなければなりません。未知の物質の組成は、元素のX線強度と標準試料のX線強度の比に補正を加えて計算します。特性X線の発生は原子番号（Z）の影響を受け、特性X線は試料から検出器に至るまでに試料により吸収（Absorption）されます。そして特性X線が他のX線によって蛍光励起（Fluorescent Excitation）され、これらの効果を考慮した補正を行います。この補正は3つの効果の頭文字をとってZAF補正と称します。

組成を決める分析法には、エネルギー分散型X線分析（Energy dispersive X-ray spectrometry; EDX, EDS）と波長分散型X線分析（Wavelength-dispersive X-ray spectrometer; WDX, WDS）という二つの方法があります。前者は、特性X線を素子でパルス信号に変換して信号のエネルギーと回数から分析を行う方法で、分析時間は短いのですが、エネルギー分解能が良くないためエネルギーの近接する元素分析は難しくなります。一方、後者は特定X線を分光結晶で0.1～20 nmの波長に分光して、特定波長のX線のみを波長スペクトルとして測定します。分析時間は長いですが標準試料を用いるため定量性が高く、数百ppm程度の微量元素分析も可能です。後者をSEMに取り付けた装置を電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer; EPMA）と称します。表1にEDXとWDXの比較を纏めます。

表1 EDXとWDXの比較
(<http://etech.engg.nagoya-u.ac.jp/gihou/v14/020.pdf> より)

項目	EDX法	WDX法
分析方式	多元素同時分析	逐次分析（多CH同時分析）
分析対象元素	(5B) 6C～92U	4Be～92U
エネルギー分解能	130～150eV	10～20eV
分析時間	速い（30～400秒）	遅い（20分～）
プローブ電流	10^{-9} ～ 10^{-10} A	10^{-7} ～ 10^{-9} A
検出感度	高い（WDXの約100倍）	低い
検出限界	低い（0.3%）	高い（0.001%）
試料損傷	小さい	大きい
取り付けスペース	小さい	大きい

(2) 相分析

X線プロファイルを解析することで物質の構造を決めることができます。実用材料は単一の物質で構成されることより、複数の構造の物質が混在していることの方が多く、X線プロファイルも異なる物質に帰属される回折線が数多く出現します。

図11はTi基板上に様々な電気化学条件で陽極酸化させて生成したTiO₂のX線プロファイルですが、同じTiO₂にもアナタース構造とルチル構造が存在し、図ではアナタースのメイン回折線（一番強い）101と同じくルチル110が共存しています。この図から何が判るか考えてみます。まず、同じ構造の回折線でも、陽極酸化の際の電気化学条件によって強度と回折線の幅に違いがあることが判ります。No.1の試

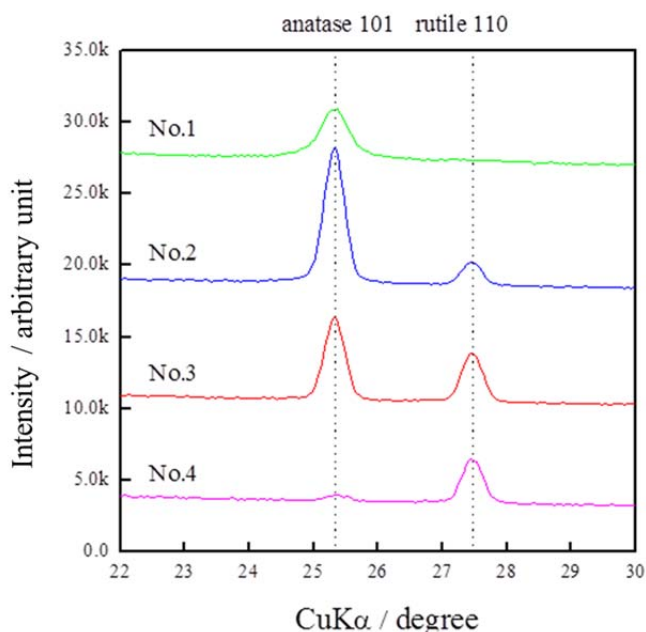


図11 TiO₂のX線プロファイル：No.1からNo.4は異なる条件でTi基板上に陽極酸化でTiO₂を形成した

料はアナタースの回折線しか観察できませんが、強度は低く回折線の幅（拡がり）は大きいことから、アナタース構造のTiO₂の結晶化が充分でないことを示唆します。No.2はアナタースに加え、弱いルチル110の回折線が出現しますが、アナタース101回折線は強度が高く拡がり小さいことから、結晶性が高いと考えられますが、ルチル110は強度が低いことから、存在分率はアナタースより少ないことが判ります。No.3の試料はルチル構造の回折線強度が増加し、回折線の幅も小さくなっていることから、結晶性の高い二種の構造のTiO₂の混在が判りますが、ルチルの強度が高くなっているためルチルの存在分率が増加し、アナタースが減少していると考えられます。そしてNo.4ではルチルの分率がさらに増加し、アナタースの回折強度が著しく減少しています。定量的には、回折強度に加え、図12の様なピーク強度の半分の強度に相当する、回折線の拡がり幅を用いて結晶性を解析します。この拡がり幅は半価幅（Full Width at Half Maximum : FWHM）と称します。

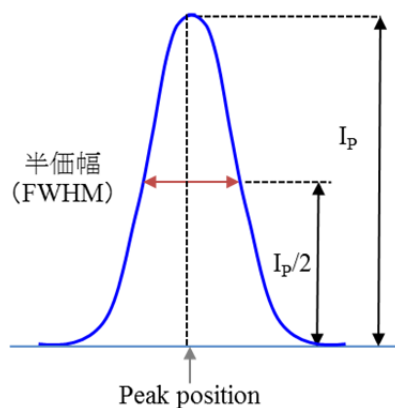


図12 半価幅の求め方

(3) 残留応力

金属疲労は航空機墜落などの重大事故を引き起こすことから、金属部材の疲労の程度を予め知っておくことは必要で、非破壊検査が多用されています。疲労は金属に加えらる歪みの繰返しにより発生するものです。歪みには均一歪みと不均一歪みがあり、前者は弾性限内の応力に比例する格子面間隔の変化で、後者は結晶格子の隣接結晶との間、または同一結晶内でも場所により異なる歪みを称します。図13はX線回折プロファイル上に出現するそれぞれの歪みを模式的に描いたものですが、無歪み状態(a)に比べ、均一歪み(b)が存在すると、回折角が無歪みの回折角からシフトします。一方、不均一歪み(c)の時は、回折角の位置は無歪みの時と同じですが、ピークの幅 FWHM が増加します。結晶の模式図にあるように、均一歪みは結晶が一様に変形しますが、不均一歪みは結晶ごとに歪み方が異なります。金属材料に外

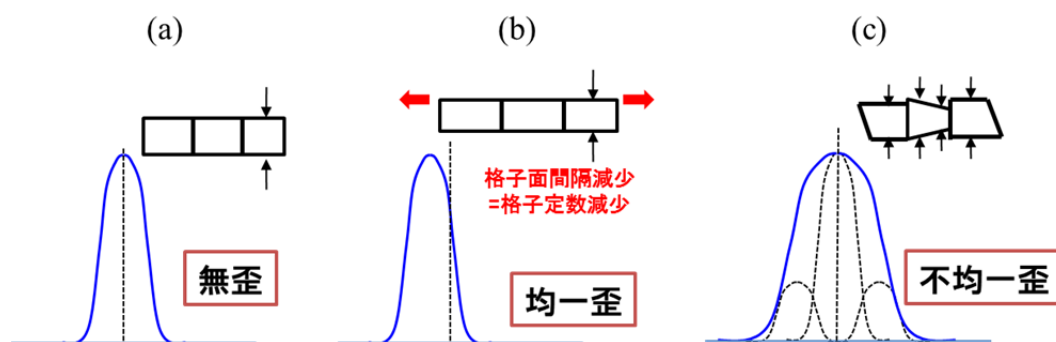


図13 X線回折プロファイル：無歪み(a)、均一歪み存在(b)、不均一歪み存在(c)

力を加え、外力を除去しても材料内に残る応力を残留応力、その時の歪みを残留歪みと称します。応力が作用すると結晶格子面の間隔が変わりますが、この格子面間隔の変化から残留応力を求めます。詳細は省きますが、応力は、X線回折実験から(3)式で求めます。式中、 σ は応力、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 θ はブラッグの

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot\theta \cdot \frac{180}{\pi} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} = K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} \dots\dots\dots (3)$$

回折角、 ψ は試料面法線 N と格子面法線 N' の角度です。 $(2\theta)/(\sin^2\psi)$ が正の時は、応力 σ は正となり圧縮応力ですが、負の時は、 σ は負で引張応力となります。その値は、材料固有の E や ν の定数からなる K に $(2\theta)/(\sin^2\psi)$ をかけた値となります。すなわちある特定の回折線に対し、 ψ を変えた時の θ を正確に求め、 $\sin^2\psi$ - 2θ プロットをしたときの傾きが、右肩上がりであれば圧縮応力、右肩下がりでは引張応力が残留していることとなります。なお圧縮応力はクラックを閉じますが、引張応力は広げますので、金属材料の疲労破壊を抑制するには圧縮応力を残すことがポイントです。

(4) 集合組織

金属への X 線の応用の一つに集合組織測定があります。集合組織とは、金属の結晶がある特定の方向に揃うことを称しますが、金属の機能が結晶の向きに強く影響を受ける場合、集合組織を制御することは機能向上に有効です。集合組織の産業利用として有名な事例が電磁鋼板です。鉄は磁石にくっつくことは皆知っていますが、くっつくことを磁化と言います。図 14(a)は鉄の磁化曲線ですが、外部から磁界をかけると鉄は磁化していきます。わずかな磁界ですぐに磁化する赤線の方が緑線や青線より有利で、磁界を少し変えるだけで磁化できるため変圧器に好都合です。(a)図から Fe の磁化されやすい方向は赤線の 100 方向(磁化容易軸方向と称します)ですから、この方向に結晶が向くようにします。Fe に Si を添加すると透磁率が増加し磁気特性が良くなりますが、Si 添加は脆化を招くため添加量は 4~5%を上限とします。この Fe-Si 合金を圧延で磁化容易軸方向の 100 方向にそろえ、110 面が板面に平行になるような集合組織を形成することで高い磁気特性がえられ、方向性電磁鋼板と称されます。このような集合組織を形成するためには再結晶を利用しますが、微細析出物(インヒビターと称します)による再結晶の結晶配向制御に加え、磁壁移動を変える板厚や表面粗度の最適化(磁化に影響する磁壁移動を制御する必要があります)が不可欠で、電磁鋼板には数多くのノウハウが含まれています。

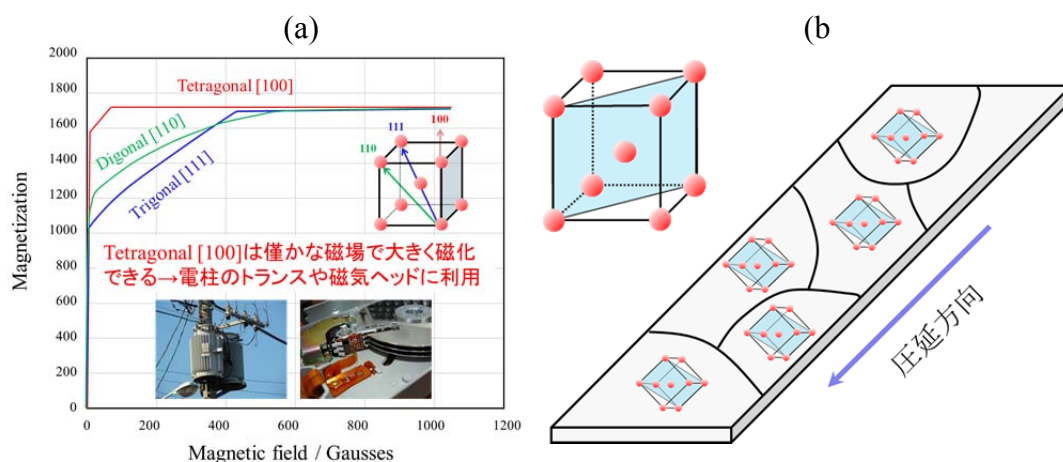


図 14 Fe の磁化曲線の結晶方向依存性(a)と圧延による集合組織形成の模式図 (b)

集合組織は、ブラッグの法則を満足する結晶面が試料軸からどの程度傾斜したときにどのような分布を持っているかを表示する (θ を一定にして試料を傾斜) ことで調べます。試料の傾斜方向は、試料面法線を軸とした「試料面内回転」(β) と、試料長辺方向を軸として回転 (α) があり、特定の回折面 (θ 一定) で、 α を 5° ないし 10° ごとに固定して変え(試料を煽る)、各 α で β を 0° から 360° までかえます(回転させる)。どの α と β で強度が高くなったかをウルフネットで把握し、面間角度との比較により、どのような集合組織が形成しているか判ります。

5. X線の安全性

高いエネルギーを持つ電磁波や、高い運動エネルギーを持つ物質粒子（アルファ線、ベータ線など）を放射線と称し、電離を起こす放射線を電離放射線と言います。電離放射線には、原子・分子を直接電離する直接電離放射線と、X線の様にいったん原子の電子や原子核と相互作用して荷電粒子線を発生させ、二次的に発生した荷電粒子線が物質に電離作用を及ぼす間接電離放射線があります。いずれの放射線も人体に照射されると、細胞を構成するタンパク質に電離作用が働き、放射線量が増加すると電離が促進されます。その結果、細胞が傷つけられたり、壊されたりしますが、問題はどの程度の量の放射線が照射されたら細胞にダメージを与えるかです。個人が受ける放射線被曝量を抑えるために設定された制限値（線量限度と称します）は、一般人は1年間で1ミリシーベルト、放射線作業従事者は5年間の年平均20ミリシーベルト（ただし1年で50ミリシーベルトを超えないこと）と法律で定められています。胸部X線検査やマンモグラフィ検査での被ばく量は、それぞれ0.06と0.3ミリシーベルトですので線量限度以下ですが、CT検査やPET検査はそれぞれ、5~30と2~20ミリシーベルトと高くなります（図15）。しかし、我が国の現在の癌の死亡率（1年間に人口10万人あたり何人死亡する割合）は男性が363.2人、女性が239.1人で、CT等の検査を受けなくても癌の死亡率はそれほど変わらないそうです。つまり的確な治療を受けるためには、たとえ線量限度を超えたとしてもCT検査を受診することの方が、合理的と言えるでしょう。

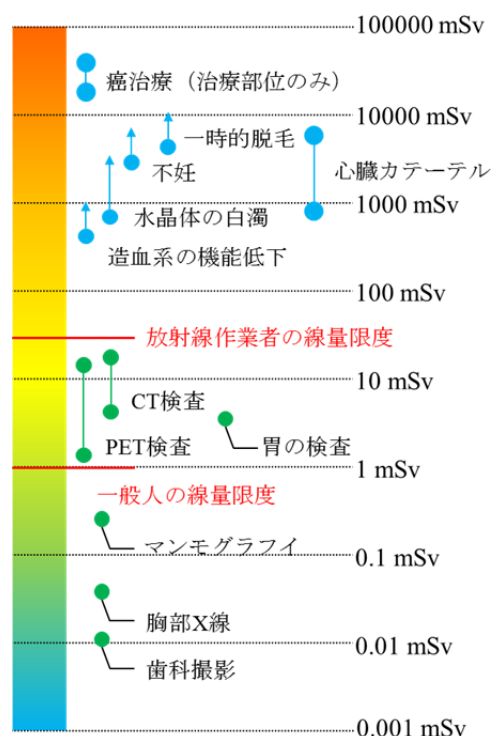


図15 放射線被ばくの早見図

私たちが使用するX線回折装置の線量は、試料照射部では1分間で300ミリシーベルト程度ですから、これがすべて体に照射されると、図15に記載されているような症状が発生し大変なことになります。しかし、X線装置には、防X線カバーやプロテクターを始めとした安全装置が取り付けられていますから、被曝することはありません。とはいえ、作業従事者はフィルムバッジやポケット線量計を装着することで、被ばく量をモニターすることが義務付けられています。また、筆者の所属する大学部局では、装置の不具合による放射線漏洩が無いか、半年ごとに検査を実施し、安全管理に努めています。

6. おわりに

X線分析の基本原理は確立していますが、精度の良いデータを得る上で、必須なのが検出器の性能です。非破壊検査や研究室での実験装置に使用するエネルギーの低いX線（軟X線）の検出器では、SiによるX線の電荷変換によりX線強度を測定します。検出器に使用されるSiフォトダイオードは、PN接合部にX線を照射することで電流や電圧が発生する素子ですが、医療診断や手荷物検査など透過性に優れたエネルギーの高いX線（硬X線）になると、シンチレーターと組み合わせることでX線を光変換後に電荷に変換して強度を測定します。こうした検出器の性能向上により、微弱なX線を検出できるようになっています。

物質を構成する基本粒子を素粒子と称しますが、素粒子を用いた研究はビッグサイエンスの一つです。放射光施設のSpring（Super Photon Ring）8で発生するX線は、実験室のX線の1億倍以上の強度があり、少量の試料からでも有意なデータを短時間で得ることができます。放射光とは高エネルギーの電子の運動方向を磁場の力で曲げた時、その方向の接線方向に出る電磁波を称します（図17）。磁場をかけて電子の運動方向を曲げ、その運動方向をまた磁場で曲げるということを繰り返し、電子を円周運動（一周約1500m）させている間に、接線方向に強いエネルギーの放射光を取り出します。強力なX線は、タンパク質の構造の解明から地球の誕生まで、様々な現象を解析するのに利用されています。以前話題になったカレーに混入した毒物の微量ヒ素の検出にも放射光が利用されましたが、放射光は1000兆分の4gまで検出できるそうです。

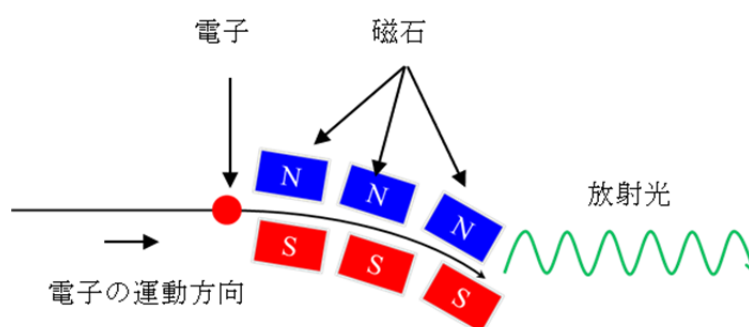


図17 放射光発生モード図：運動する電子は磁石で運動方向を曲げられ、接線方向にX線を放出する。電子を周回運動させることで強力なX線を取り出すことができる

X線は、金属から体の内部まで、様々な情報を提供してくれる優秀なツールです。通常のX線回折装置は操作も簡単ですので、是非活用してもらいたいと思います。なお、本講では紙数の都合で、X線回折のさわりを駆け足で紹介しました。より詳細に勉強したい読者には、以下の参考書を紹介します。

【参考図書】

1. 「粉末X線解析の実際」中井泉、泉 富士夫、朝倉書店
2. 「X線回折要論」B.D.カリティ（松村源太郎訳）、アグネ
3. 「X線回折分析（セラミックス基礎講座）」加藤誠軌、内田老鶴圃
4. 「X線構造解析—原子の配列を決める」早稲田嘉夫、松原英一郎、内田老鶴圃