



Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 1 (2010), pp. 36-40

Microstructure analysis using SAXS/USAXS techniques

Hiroshi OKUDA* and Shojiro OCHIAI*

Introduction to small-angle X-ray scattering (SAXS) and ultra small-angle X-ray scattering (USAXS) is presented. SAXS is useful for microstructure analysis of age-hardenable alloys containing precipitates with several to several tens of nanometers in size. On the other hand, USAXS is appropriate to examine much larger microstructural heterogeneities, such as inclusions, voids, and large precipitates whose size is typically around one micrometer. Combining these two scattering methods, and sometimes also with diffractions, it is possible to assess the hierarchical structure of the samples *insitu* and nondestructively, ranging from phase identification, quantitative analysis of precipitation structures upto their mesoscopic aggregates, large voids and inclusions. From technical viewpoint, USAXS requires some specific instrumentation for its optics. However, once a reasonable measurement was made, the analysis for the intensity is the same as that for conventional SAXS. In the present article, short introduction of conventional SAXS is presented, and then, the analysis is applied for a couple of USAXS data obtained for well-defined oxide particles whose average diameters are expected to be about 0.3 micrometers.

Keywords: USAXS (Ultra Small Angle X-ray Scattering), SAXS, size distribution

1. はじめに

小角散乱法は GP ゾーンの名前の由来であるギニエらが Al-Cu 合金からの小角散乱 ^{1),2)} を測定して以来, Gerold $ら^{3)\sim5)}$ の Al-Zn, Al-Zn-Mg 合金や Al-Ag 合金に対する研究 など,軽金属合金中のナノスケールの析出過程の研究に精力 的に使われてきた。

従来の小角散乱法は1ナノメートル程度から数十ナノメー トル程度の散乱体によっておこる散漫散乱を測定することに よって、合金中の析出物を定量的に評価する実験手法であ る。ギニエの時代には長時間写真フィルムに露光して辛うじ て像が得られていた小角散乱測定は、1980年代の放射光の利 用により、秒ごとに同程度の信号を実時間測定できるように なった。そのためアルミニウム合金をはじめとする各種合金 中の析出過程やスピノーダル分解などの相変態過程をリアル タイムで見る、あるいは加熱や加工による組織変化をその場 で観測する、という新たなツールとして活躍するようになっ た。

この10年程度に話を限ると、実験手法の観点からは、放 射光の光源としての世代交代と並行して時間分解能や空間分 解能の格段の進歩、あるいはX線の電磁波としての偏光や空 間的なコヒーレンスの積極的な利用などにより、従来は考え られなかったような展開も可能になりつつある。以上は放射 光に関連する話であるが、小角散乱法で使われているもう一 つの線源,中性子については世界最大の強度を目指す JPARC が東海村で稼働を開始しており,これまで中性子利用のアキ レス腱であった「線源強度不足」が解消される方向に向かお うとしているため,中性子のメリットである透過能などを活 かした評価が可能になってくると期待されている。本稿では 出発点として小角散乱法の考え方を概説したのち,放射光を 利用した極小角散乱法について紹介,解説する。

2. 小角散乱法

2.1 小角散乱の原理

まず小角散乱データによって何がわかるか,という点を理 解するために小角散乱法についての簡単な説明をする。小角 散乱法に関する教科書としては,基本原理については一般的 な小角散乱の教科書^{6)~8)}および解説記事^{9),10)},析出構造の 解析を前提に考える場合には英文ではKostorzの解説⁶⁾,邦 文ではいくつかの解説^{12),13)}がある。これらを参考に実際の 論文報告などに目を通していただきたい。ここでは式の導出 などは省略し,小角散乱強度の考え方という観点から概説す る。

図1は原子一個によるX線の散乱と一個の球状のナノ粒子 による小角散乱の対応関係を示したものである。孤立原子の 原子散乱因子fはX線を散乱する原子内の各電子による散乱 波の和であるので,角度0°ではX線の波長が吸収端近傍で あるといった特段の事情がなければ全電子数 = 原子番号に等

* 京都大学工学研究科材料工学専攻(〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)。Department Materials Science Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501). 受付日:平成 21 年 10 月 21 日 受理日:平成 21 年 11 月 17 日



図1 原子とナノ粒子によるX線の散乱の様子の模式図。 原子散乱因子は原子内の各電子についての散乱の 和をとる。ナノ粒子からの散乱ではナノ粒子内の 電子による散乱の和をとるが、各原子についての 散乱の、さらに全原子についての和をとると考え るとナノ粒子内の原子散乱因子の和となる。

しく,角度 θ (散乱ベクトル $q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$)が大きくなる につれ,原子内での電子の位置rの差による位相のずれによ り,減少する。

$$f(q) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(q\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho(r) \{\sin(qr) / qr\} 4\pi r^2 dr \qquad (1)$$

すなわち原子内の電子密度のフーリェ変換であると考える ことができる。一方、ナノ粒子の場合にはナノ粒子の内部の 位置rにある各原子が原子散乱因子fに対応して散乱波を出 し、それを半径Rのナノ粒子内で足し合せると考えることに より、形式的にはほぼ同様に

$$F(q) = \sum_{r \in \mathbb{R}} f(r) \exp(iq \cdot r) = \Delta f v \Phi(qR)$$
(2)

と表される。ここで Δf はナノ粒子の内外での原子散乱因子 密度の差, v は粒子体積, $\boldsymbol{\phi}(qR)$ は形状因子である。例え ば半径 R の球状粒子の場合には

$$\Phi(qR) = 3 \frac{qR\cos(qR) - \sin(qR)}{(qR)^3}$$
(2')

となる。大きな散乱角で小角散乱強度が減衰するのは(2) 式同様,粒子内の異なる位置で散乱された波はqが大きいほ ど大きな光路差(位相ずれ)ができるためと理解できる。孤 立原子と孤立ナノ粒子の散乱で最も異なるのは(1),(2)式 で積分(和)を取る範囲,すなわち対象とする長さが原子で あれば1オングストロームの程度であるのに対し,ナノ粒子 では数ナノメートルから数十ナノメートルとなること,それ に対応して小角散乱では散乱ベクトル(散乱角)はおよそ一 桁程度小さい角度領域,数度以内を問題にすることである。 一個のナノ粒子,たとえば析出物やボイドの形,大きさが既 知であれば,(2)式に従ってその外形,厳密に言えば原子散 乱因子の空間的な分布をフーリエ変換することによってその 粒子からの小角散乱強度が求められる。さらに粒子にサイズ 分布があれば,P(R)をサイズ分布関数として強度は

$$I(q) = \int \Delta f^2 v^2 \boldsymbol{\Phi}^2(qR) P(R) dR \tag{3}$$

で表される。種々の形状に対するフーリェ変換は計算によっ て求めることができるので、材料中の析出物の形状が既知で あれば、測定した散乱強度をその関数にフィットすることに より、サイズやその分布について解析することができる。小 角散乱の教科書には種々の形状に対応する形状因子の解析的 な計算結果が与えられており、そのまま利用することができ る^{7),8)}。また、形状を仮定しなくともモーメント平均による 平均半径である慣性半径を求めることができる。これはギニ エ近似と呼ばれ、散乱ベクトルの大きさ*q*の小さいところで 散乱強度が

$$I(q) \approx I_0 \exp(-q^2 R^2/3)$$
 (4)

と近似できることから、強度の対数に対して散乱ベクトルの 2 乗をプロットした傾きから慣性半径を得る $^{6)-8)}$ 。実在の原 子群、例えば液体や固体では、近接する原子同士の散乱波の 干渉効果により、回折ピークあるいはハローが認められる。 これは式の上では(1)式に原子間の干渉を考慮する項とし て構造因子 S(q)を加え、

$$I(q) = \int f(r)f(r+r')e^{iqr'}drdr' = Nf^{2}(q)S(q)$$
(5)

とすることで表すことができる^{15),16)}。ただし簡単のため、(5) 式は単原子液体の場合について示している。小角散乱でも 同様に、密集系では個々の粒子からの散乱と粒子間干渉の効 果を形状因子と構造因子の積として強度を表すことができ、 $f(q) を \Phi(qR)$ と読み替えることで上記の原子の場合と同じ 考え方で理解することができる。この場合にはハローのピー ク位置に相当するのが粒子間の距離となる。また、(3)式を q空間で積分すると析出物粒子の体積率 V_f と散乱因子のコン トラスト Δf だけに依存する量となる。母相および析出物の 組成が準安定相図に到達した粗大化過程にあれば、積分強度 Qは

$$Q = \left| q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \Delta f^2 V_f (1 - V_f) \right|$$
⁽⁵⁾

で与えられ,Qは析出物のサイズなどには依存しない一定値 であり,積分強度から析出量を見積もることができる。

3. 小角散乱法と極小角散乱法

3.1 小角散乱法と極小角散乱法

前節で見たように、小角散乱では第二相と母相との電子密 度差をコントラストとして、その形状のフーリエ変換に相当 する強度分布が得られ、その定量解析から、サイズや形状、 析出量などの情報を得ることができる。この点は小角散乱と 極小角散乱で差はない。そこでまず小角散乱法によってどの ような情報が得られるか、アルミニウム合金の例で簡単に示 そう。図2はAl-Zn合金の復元過程の実時間測定における小 角散乱強度の変化と、得られた構造パラメータの時間変化を 示している^{17),18)}。半径数 nm 程度の GP ゾーンが部分復元温 度への急熱(アップクエンチ)によって急速に溶解し、さら にその後に粗大化を起こしていることが明確に認められる。



図2 時分割小角散乱法による Al-15%Zn 合金中の組織 変化の評価。準安定状態図上で時効温度 (T_1) から部分復元温度 (T_2) に急熱すると(c)に示すような小角散乱強度プロファイルの急速な変化が観察される。423K での半径と積分強度の変化が(d)に示されている。これらの解析より、半径 4nm 程度の Al-Zn の GP ゾーンが T_2 の温度の平衡組成に 組成変化する第 I 段階と、組成が平衡値に近づいたのち、溶解(収縮)する過程の第 II 段階からなる2 段階変化であることがわかった。部分復元ではその後さらに T_2 での粗大化が進行する。時分割小角散乱法ではこのようなナノスケールの変化を 秒単位で測定することが可能である。

図2の実験結果は第2世代放射光実験施設(筑波, Photon Factory)での1980年代の実験であるが,現在では波長可変, ビームの微細高輝度化などにより,位置をスキャンする,時 間分解能を高めるなど種々の応用測定が容易に展開できるよ うになっている。ここに示した小角散乱データでは,半径が 10 nmより大きくなる,あるいは粒子間距離が30 nmを超え る組織になると低角度側の測定限界にかかり,評価が不可能 になる。このような粗大になった析出物を評価する方法とし て,より低角度側の測定に特化した小角散乱法が極小角散乱 法である。

3.2 極小角散乱法の原理:長いスケールに対する小角散 乱法

上記の例では、小角散乱測定によって合金中で1+/メー トルから数十ナ/メートル程度の析出組織が形成されている 様子が実時間で観察できる、という典型的な例について示し た。より大きな析出物などの微細組織、典型的には上記のサ イズより1桁から2桁大きな3次元構造の場合はどうであろ うか。このサブミクロンからミクロン程度の長さスケールは、 軽金属材料では析出強化物よりむしろ介在物やボイド、ある いは粗大晶出物のような応力集中による破壊起点となる望ま しくない第二相であったり、あるいは微細分散複合材料など における強化材の特徴的なサイズであったりする、材料特性 に大きな影響を与える別の重要なサイズ領域である。

組織観察という観点からは研磨すれば SEM 観察も可能で あり、もう少し大きくなれば光学顕微鏡ですら観察可能な領 域に入ってくる。しかし、試料内部での第二相の形状・サイ

ズや熱処理、加工に伴う変化について十分な統計平均量とし て知りたい場合、非破壊でその場測定が可能であるという散 乱による評価手法は有効である。より大きなサイズ*d*を観察 するには、 $2d\sin(\theta)=n\lambda$ という回折条件の式から予想され るように,通常の小角散乱測定よりもっと小さな角度領域, または大幅に長い波長を使って測定すればよいであろう、と 考えられる。しかし、長波長の X 線は物質により強い吸収を うけ, 例えば CuKα線の 10 倍の波長をもつ X線の場合, 市 販のアルミニウム箔を透過するだけで約5桁の減衰を受ける ため、実用的な試料を透過させて測定することは不可能であ る。そこで波長はそのまま、試料と検出器の間の距離(カメ ラ長)を長くするといった工夫によってごく小さな角度(θ) 領域を測定する。これが極小角散乱法と呼ばれる手法である。 典型的には小角散乱が 3~5°以下の角度を観察するのに対し, 極小角散乱法では 0.05~0.1°程度以下の角度を観察する場合 が多い。一方,中性子の場合には X 線と比べて透過能が高 く、波長が通常利用される格子定数程度の長さより相当程度 長くなっても問題なく試料を透過してしまうこと、さらにカ メラ長(試料と検出器の間の距離)はX線の場合と比べて通 常長く取れる(~10m)ように装置が設計される場合が多い ため、波長の調整だけでサブミクロン程度の解析ができる場 合もある。極小角散乱法では非常に小さな角度領域の散乱測 定が必要であるという特質から、放射光の利用が始まるまで はSiなどの完全結晶を複数回回折させることで入射 X 線, 散 乱 X 線ともに極めて狭い角度領域のみを取出すことのでき る, Bonse-Hart¹⁹⁾ カメラと呼ばれる測定装置が利用されてき た。現在でも中性子で光散乱とオーバーラップするような非 常に小さな角度を測定する場合などには Bonse-Hart カメラが 利用される場合がある²⁰⁾。この装置では光源(中性子ビー ム)は細く絞らなくともよいので、フラックス密度(輝度) が放射光程高くない中性子は Bonse-Hart カメラとの適合性が 高いといえよう。放射光では特に挿入光源(アンジュレータ) を利用するとエックス線の指向性が極めて高く,また輝度が 高いという特性から、小角散乱装置のカメラ長を通常より 1~2桁大きくするという方法で測定される。図3は上述の Bonse-Hart カメラとスリット系による極小角散乱の構成の模 式図を示したものである。現在では数 µm を超えるサイズの ものも測定可能となっている。通常の小角散乱測定が数十 cmから1m程度のカメラ長であるのに対し、10mから極端 な場合には100m超と長くとることにより、必要な角度分解 能を得ている。これは試料から数十 m 先の検出器でも直射光 がほとんど広がっていないという放射光の指向性の高さに よってはじめて可能となる。小角散乱では直射光のごく近傍 の散漫散乱を測定するため、直射光の周りに寄生散乱を発生 させる要素を非常に嫌う。通常の放射光小角散乱では高調波 の遮断や集光目的で常用される全反射ミラーも、極小角散乱 では平坦性の影響などによって問題が起こり、避けられる場 合がある。

放射光を利用して極小角散乱測定を行う場合には、X線の 平行性と輝度が高いことから、ビームサイズを絞り、カメラ 長を十分確保することにより実現でき、各地の第三世代放射 光施設(日本では SPring-8)では複数のビームラインで測定 可能になっている²¹⁾。



図3 極小角散乱実現方法の模式図。Bonse-Hart カメラ (上)とスリット系による USAXS(下)。Bonse-Hart 法では入射,散乱側とも,角度の分解能はモ ノクロ単結晶の回折幅によって決まる。そのため, ビームは太くてもよく,試料と検出器を遠く離す 必要もない。図では各結晶で2回回折の条件。ス リット系の測定(下)では検出器位置での低角分 解能は直射光の広がりで制限されてしまうので, 発散しない細いビームを使うことが必須となり, 典型的には試料位置で0.1mm 程度以下である。た だし,スリット系では広い角度範囲を一度に測定 できるため,輝度が高いビームが利用できる場合, 測定効率は圧倒的によい。

3.3 極小角散乱測定の例

極小角散乱法と通常の小角散乱法では、上述のようにより 直射光ぎりぎりの小さな角度領域の信号を測定するという技 術上の課題から,装置あるいは放射光のビームラインの設計 に違いがあった。しかしいったん小角散乱強度として測定さ れたデータは通常の小角散乱と同様の考え方で解析すること ができる。図4はSPring-8のBL19B2(産業利用ビームライ ン)で測定した酸化物粉末の極小角散乱プロファイルである。 試料はカタログ規格上の粒直径が 0.3 μm のシリカ粒末と、0.3 μm以下クラスのアルミナ研磨粉である。シリカはゾル-ゲ ル法により粒径分布がほぼ単分散に制御されて作成されてお り、アルミナ粉は基準サイズ以下という規格で供給されたも のである。通常の小角散乱で測定の対象とするナノ析出物な どは核生成成長などの拡散相変態過程で形成され、そのサイ ズを単一には制御できない。そのため(2)式の形状因子は 実試料では種々の半径、したがって種々の周期をもつ関数の 重ね合せで谷が埋められ、強度の振動は実測データではほと んど観測されない。一方、極小角散乱法で対象とするより大 きなサイズ領域ではゾルーゲル法など、反応制御によって実 質的に単分散(サイズに分布がない)としてよい種々の粒子 が供給されている。このような試料を測定すると極小角散乱 強度は(2')式で球状の粒子に対して与えられた形状因子か ら予想される、散乱ベクトルと粒子半径Rの積、qRが π 周 期の強度振動が明瞭に認められる散乱パターンが得られる。 単一の球状粒子の散乱強度は上述のようにおよそ $q=\pi/R$ (R は半径)で周期振動するが、単分散に近いシリカ試料ではこ の振動が極めて広い範囲にわたって認められること, 一方, 広いサイズ分布を持つアルミナ粉末では種々のサイズによる 振動の重畳の結果、なだらかに変化する強度の肩が認められ



図4 サブミクロンサイズの微粒子からの極小角散乱プ ロファイル。シリカはほぼ規格上ほぼ単分散,ア ルミナは平均粒径が0.3µm以下の規格。粗大析出 粒子による散乱パターンは後者と似た特徴を持つ。



図5 極小角散乱データから得られた粒径分布。散乱強度に明確な振動が見られた SiO₂ ではサイズ分布が非常に鋭いなど、サブミクロン程度の粒子のサイズ分布の様子がわかる。

るのみであることがわかる。ここで示したシリカ球状粒子の 例のように単分散に近い試料では、あらかじめ試料粒子半径 を測定しておき、これらの振動周期を散乱ベクトルの校正 (あるいはカメラ長の決定)に使うことができる。

極小角散乱データの解析は通常の小角散乱と同様であるの で、これらのプロファイルから(4)式により平均直径 Dを 求めるとシリカは約 0.29 µm、アルミナは約 0.17 µm となっ た。一方、(2)式から予想される強度振動が消えた理由であ るサイズ分布について調べるため、(3)式のサイズ分布を散 乱強度から逆変換によって求める⁸⁾ と図5 に示すものが得ら れる。この結果からもアルミナ研磨粉は広いサイズ分布を 持っているのに対してシリカ粉末は非常に狭いサイズ分布を 持つといってよいことがわかる。

以上は解析のモデル材料と考えることのできる安定な球状 微粒子を使った測定結果について示したものであり,例えば 本データを測定したビームラインでは1µm 程度のサイズま では容易に析出物などの組織解析が可能である。このような 特徴を利用した応用例として考えられるひとつが析出強化組 織より大きなスケールの不均一構造の定量評価である。時効 硬化性アルミニウム合金の強化機構ではよく知られていると おり、強化機構を最大限に利用するためには転位による切断 機構とバイパス機構の競合する条件に析出物のサイズや密度 を制御する熱処理(ピーク時効)を施す。ピーク条件はサイ ズのほか、アルミニウム合金の剛性率や析出物の持つひずみ ε,体積率 V_fなどによってきまり,通常半径は数ナノメート ル程度である。このようなサイズ領域の組織評価には通常の 小角散乱測定が適用される。一方、意図的に過時効条件に析 出組織を制御する場合や非熱処理系の多相組織を用いる場合 には析出物のサイズが数十 nm から数 µm 程度になることが ある。また, 製造時に混入・生成する金属間化合物相やボイ ドなどについても同程度のサイズとなる場合が多い。このよ うなサイズの不均一構造は疲労破壊の起点になるなど、局在 的な材料特性劣化の原因として組織制御のうえで評価が必要 な対象である。また,金属以外の材料に目を向けると,高分 子材料や高分子材料をベースとする複合材料では結晶化組織 のサイズやタイヤ材料などに代表されるような微粒子混合ゴ ムなど、多くの実用に直結する評価対象が存在する。例えば 無機粒子を補強に混ぜ込んだタイヤのゴム中で補強粒子が具 体的にどのように強化にかかわっているかについて、応力下 の極小角散乱その場測定とその散乱像のシミュレーションを 利用し, 篠原や岸本ら^{22),23)} が報告している。

小角散乱と極小角散乱の同時評価で得られる構造情報はナ ノメートルからマイクロメートルの広い階層をカバーする。 上述の金属中の微細組織とは大幅に異なった対象であるが, 無機の実用材料への適用例としてセメントの固化に伴う階層 的な構造変化が調べられている。セメントが固まるとき,ど のような結晶相がどの程度の結晶粒サイズでどのようにつな がってゆくことで強度が保たれるのか,が NIST の Allen らに より,中性子の極小角散乱,小角散乱,高角回折の組合せ解 析によって研究されている²⁴⁾。この場合の極小角散乱は内部 組織での単位構造が絡み合って長範囲秩序を形成するパーコ レーション構造を解析することを目的に測定されており,析 出物の場合のような単純明快な解析結果を得ることは難しい ものの,複雑な複合材料の構造と特性の関連を定量化するた めの他に替えがたい手法として利用されている。

これに類似した応用としては、コロイドなどでナノスケー ルの粒子がどのように凝集しているか、凝集構造の特徴を調 べるという目的でも、個々のナノ粒子の情報は小角散乱で、 さらに粒子同士の凝集構造の特徴はフラクタル的であるか、 などの特徴を解析するには極小角散乱が利用されるというよ うに使い分けがされている²⁰⁾。

4. 最後に

放射光での金属材料を中心とした小角散乱法の考え方と組

織情報との関係について概説し,近年利用が身近になりつつ ある極小角散乱(USAXS)法について例をあげて解説した。 USAXS法は測定手法としては装置や光学系に起因する特有 の制限があるものの,この点に関してユーザ側は意識する必 要は少ない。一方,得られたデータの解析手法としては基本 的には通常の小角散乱と同様に取扱うことが可能である。

通常の析出強化などの組織制御とは異なり、サイズスケー ルがサブミクロンからµm程度の複合化組織、例えば強非平 衡の合金キャスト/加工プロセスや界面反応を同時に制御す る*In-situ* 複合材料形成、ボイド形成過程など、従来は非破壊 評価の困難であった複雑な構造体の組織定量化への用途が考 えられる。SPring-8 では産業利用のビームラインでの測定が 可能であることから、研究機関に限らずより広く材料開発や 信頼性の検証などにも利用されることが期待される。

なお, ここで示した USAXS データは SPring-8 の BL19B2 に おいて課題番号 2009A1934 での標準試料の検討の過程で取得 したものである。

参考文献

- 1) A. Guinier: Nature, **142** (1938), 569.
- 2) G. D. Preston: Nature, **142** (1938), 570.
- 3) V. Gerold: Z. Metallk., **46** (1955), 623.
- 4) R. Bauer and V. Gerold: Acta Metall., **10** (1962), 637.
- 5) V. Gerold: Phys. Stat. Sol., 1 (1961), 37.
- A. Guinier and G. Fournet: Small Angle Scattering of X-rays, John Wiley and Sons, N.Y., 1955.
- O. Glatter and O. Kratky Eds.: Small-angle X-ray Scattering, Academic Press N.Y., 1983.
- 8) I. Feign and D. Svergun: Structure Analysis by Small-angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum N.Y., 1986.
- 9) 松岡秀樹:日本結晶学会誌, 41 (1999), 213.
- 10) 猪子洋二:日本結晶学会誌, 41 (1999), 227.
- G. Kostorz: Physical Metallurgy, ed. by R. Cahn and P. Haasen, vol. 2 chapt. 12, NorthHolland, 1996.
- 12) 長村光造: 軽金属, 30 (1980), 278.
- 13) 奥田浩司:日本結晶学会誌, 41 (1999), 327.
- 14) 奥田浩司ほか:放射光, 19 (2006), 419.
- 15) 菊田惺志:X線回折散乱技術(上), 東大出版会, 1992.
- 16) B. E. Warren: X-ray Diffraction, Dover, N.Y., 1990.
- 17) H. Okuda et al.: Trans. JIM, **30** (1989), 886.
- 18) 田中正則ほか:日本金属学会誌, 57 (1993), 1.
- 19) U. Bonse and M. Hart: Appl. Phys. Lett., 6 (1965), 155.
- 20) A. Allen et al.: Nature Mater., 6 (2007), 311.
- 21) http://www.spring8.or.jp/ja/facilities/bl/list/publicfolder_view
- 22) Y. Shinohara et al.: J. Appl. Cryst., **40** (2007), s397.
- 23) H. Kishimoto et al.: Rubber Chemical & Technology, **81** (2008), 541.
- A. Allen et al.: 14th International Conference on Small-angle Scattering, Oxford, Sept. 13–18, 2009, Abstract p. 36.
- 25) P. Schmidt: J. Appl. Cryst., 24 (1991), 414.