

## CVD 法による TiC-SiC 系被覆膜の残留応力\*

鈴木賢治\*<sup>1</sup>, 田中啓介\*<sup>2</sup>, 河合千尋\*<sup>3</sup>Residual Stress of TiC-SiC Composite Film Coated  
by Chemical Vapor Deposition

Kenji SUZUKI, Keisuke TANAKA and Chihiro KAWAI

X-Ray stress measurement was applied to TiC and SiC monolithic films and TiC/SiC composite films coated by CVD process on graphite substrates. Textures of films were examined by the X-ray diffraction method. TiC coating had preferential growth of the (2 2 0) plane. SiC coating had preferential growth of the (1 1 1) plane. TiC/SiC composite coating showed a strong texture of the (2 2 0) plane perpendicular to the substrate surface. The diffractions from TiC (3 3 1) and SiC (3 3 1) planes by Fe-K $\alpha$  characteristic X-rays are suited for X-ray residual stress measurement in thin films. In TiC/SiC composite coating, X-ray diffraction profiles from the TiC phase and SiC phase overlap. These line profiles were separated into TiC and SiC line profiles by the modified DFP method. Phase stresses in the TiC phase and SiC phase in TiC/SiC composite coating showed a tri-axial stress state. The measured residual stress of the TiC phase is tensile and that of the SiC phase is compressive. Although the surface residual stress in SiC monolithic coating with thicknesses below 30  $\mu\text{m}$  was compressive, the residual stress was tensile for thick coating, and increased with increasing film thickness.

**Key Words:** Experimental Stress Analysis, Residual Stress, Ceramics, Thermal Stress, CVD Coating, X-Ray Stress Measurement, Phase Stress

## 1. 緒 言

近年、炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C コンポジット) の耐酸化性などを目的とした表面改質のためのコーティング法として熱 CVD 法が期待されている<sup>(1)</sup>。この方法は、複数の成分ガスの分圧を連続的に変えることにより、コーティング膜の成分が連続的に変化する傾斜機能材を作るのにも適している。しかしながら、コーティング膜の製造時の高温による熱ひずみや、さらに複合コーティングされた膜の各相ごとの熱ひずみなどによって残留応力が発生するとともに、膜に熱き裂が生じることがある。このようなコーティング膜の残留応力の評価に対して、計算による方法<sup>(2)(3)</sup>もあるが、その実験的測定が不可欠である。

薄膜の残留応力の非破壊的測定法として、X 線応力測定法が最も有力な手段である。CVD 法による TiC, TiN などの硬鋼合金、鉄鋼材料への被覆膜では膜の配向性は強くなく、X 線応力測定に成功している場

合<sup>(4)-(6)</sup>もあるが、強度の配向性のために通常の  $\sin^2 \psi$  法が適用できない場合<sup>(7)</sup>もある。炭素基材への TiC-SiC の CVD コーティングにおいても配向性の発達が報告<sup>(8)</sup>されているが、残留応力測定については十分な検討がなされていない。

本研究では、炭素基材への TiC と SiC の単相コーティング、および TiC/SiC 複合コーティング膜の X 線残留応力測定を行うが、ここでは三つの問題を中心に検討した。第 1 に膜の配向性が X 線応力測定法に及ぼす影響、第 2 に TiC と SiC の格子定数が非常に近いので、複合コーティング膜での両者からの X 線回折プロファイルの波形分離をすること、第 3 に複合コーティングにおける TiC, SiC 各相の相応力の測定法である。

## 2. 実験方法

**2-1 材料および CVD 条件** 本実験に用いた材料は幅 8 mm、高さ 1 mm、長さ 50 mm の等方性黒鉛 (東洋炭素製 IG-11) の基材に TiC, SiC および TiC/SiC を熱 CVD 法によりコーティングしたものである。本実験では C/C コンポジットへの応用を考え、かつ高温でのコーティングに対して安定であり除去しやすい基材として黒鉛を用いた。これらの CVD 条件を

\* 平成 3 年 10 月 16 日 第 69 期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成 4 年 4 月 6 日。

\*<sup>1</sup> 正員、新潟大学教育学部 (〒950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050)。

\*<sup>2</sup> 正員、名古屋大学工学部 (〒464-01 名古屋市中種区不老町)。

\*<sup>3</sup> 住友電工(株)伊丹研究所 (〒664 伊丹市昆陽北 1-1-1)。

表 1 CVD コーティング条件

Coating material	$T_{dep}$ (°C)	Pressure (torr)	Gas flow rate (l/min)				Coating thickness (μm)
			SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
SiC	1350	60	2.8	0	0.4	3.0	153
TiC	1300	60	0	4.0	0.25	3.0	54
TiC/SiC	1350	60	0.10	4.84	0.25	0	36

表 2 試験片の機械的性質

Material	Young's modulus	Poisson's ratio	Kröner model		Coefficient of thermal expansion 10 <sup>-6</sup> /°C
	$E$ (GPa)	$\nu$	$E$ (GPa)	$\nu$	
Graphite (monolith)	12.5	0.169	—	—	4.5
TiC (TiC coating)	230	0.069	437	0.199	7.6
SiC (SiC coating)	416	0.183	402	0.182	4.5
SiC+TiC (TiC+SiC coating)	338	0.180	—	—	6.1

表1に示す。なお、TiC/SiC コーティング膜の組成は体積比 40.8%TiC (51.4 wt%TiC) であった。表中に示すコーティング膜厚は、実験に用いた試験片の切断面から測定したものである。

コーティング膜および基材の機械的性質を表2に示す。機械的性質の測定は、試験片にひずみゲージを貼って、4点曲げ試験により行い、複合はりの理論から弾性定数を求めたものである。表には単結晶の弾性定数<sup>(9)(10)</sup>を使用してランダムな結晶方位を持つ多結晶体に対して Kröner モデル<sup>(11)</sup>により理論的に求めた機械的弾性定数も併せて示した。TiCの弾性定数の実測値が理論値よりも低い原因については後述する。熱膨張係数は実測値から外挿した値<sup>(12)</sup>を用いた。

**2・2 X線条件** 残留応力測定に用いた特性X線は Fe-K $\alpha$  である。表3にX線応力測定条件を示す。応力測定法は  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  法を用いた。 $\psi$  角は試料の長手方向にとった。応力定数は、ランダム方位を持つ多結晶体に対して Kröner モデルを用いて理論的に求めたX線の弾性定数から導いたものを使用した。

また、表4にコーティング膜のX線回折に必要なデータを示す。表中の格子定数は、 $\sin^2\theta$  法<sup>(13)</sup>により本試験片について実測したものである。

### 3. 実験結果および考察

**3・1 波形分離** TiCとSiCは結晶系が同じ立方晶であり、しかも格子定数が非常に近いことためTiCとSiCのどの回折面を選んでも、それぞれの回折角が非常に近いところに位置する。そのためTiC/SiCコーティング膜の場合は、波形の分離を行ってから、X線応

表 3 X線応力測定条件

Method	Parallel beam method
Characteristic X-ray	Fe-K $\alpha$
Tube voltage	40 kV
Tube current	30 mA
Filter	Mn
Scanning speed	0.02 deg/step
Preset time	20 sec
Divergent angle	0.64 deg
Irradiated area	8 × 4 mm <sup>2</sup>

力測定する必要がある。さらに、コーティング膜の配向により応力測定に用いる回折面の回折強度が少なく、かつ $\psi$ 角により回折強度が変化することから安定性の強い波形分離方法をとらないと回折波形を分離できずに発散する問題を生じる。

そのために回折曲線  $I(x)$  を次式のコーシー関数と仮定した。

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{2\theta_0 - x}{w}\right)^2} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 $I_0$  はピーク高さ、 $2\theta_0$  はピーク位置、 $w$  は半価幅の半分である。波形分離については、測定値と合成波形の誤差が2次関数で表されると仮定して、その2次関数の共役性を利用して反復計算からパラメータの最小値を見つけ出すこの配法の一つの Davidon-Fletcher-Powell 法<sup>(14)</sup> を応用したものを活用した。実際の波形分離においては、ピーク位置を固定して誤差が最小になるように半価幅とピーク高さをパラメータとして変化させて、次に半価幅を固定してピーク位置

表 4 コーティング材の X 線回折データ

Material	Crystal structure	Lattice constant (nm)	Diffraction angle $2\theta_0$ (deg)	Diffraction plane	Penetration depth, $\psi = 0$ ( $\mu\text{m}$ )
TiC (TiC coating)	Cubic	0.43296	154.10 (Fe- $K\alpha_1$ )	(3 3 1)	3.3
$\beta$ -SiC (SiC coating)	Cubic	0.43692	150.20 (Fe- $K\alpha$ )	(3 3 1)	17.8
TiC phase (TiC/SiC coating)	Cubic	0.43393	153.01 (Fe- $K\alpha_1$ )	(3 3 1)	4.6
$\beta$ -SiC phase (TiC/SiC coating)	Cubic	0.43459	152.29 (Fe- $K\alpha_1$ )	(3 3 1)	4.5

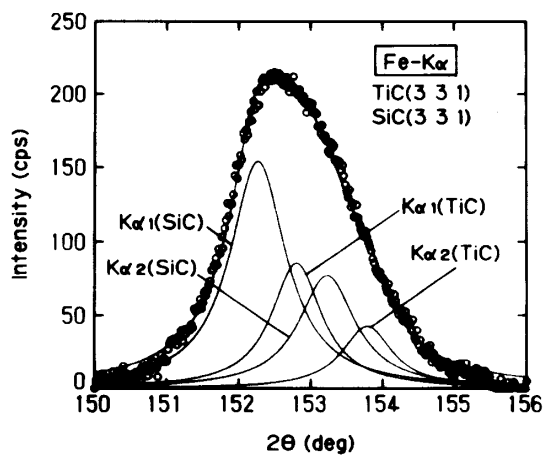
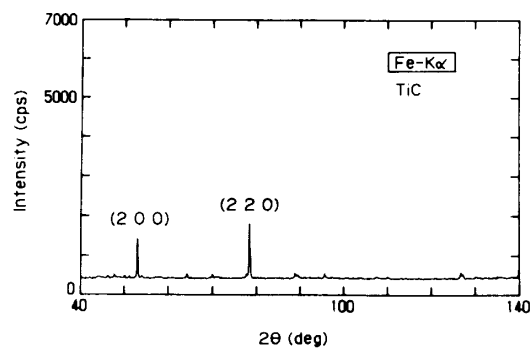


図 1 回折波形の分離

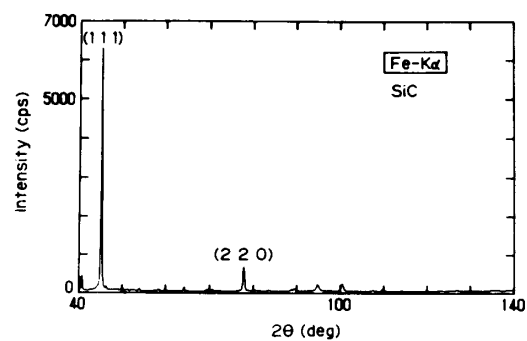
とピーク高さをパラメータにして最適な値を決定する。この二つの手続きを交互に繰返して、最適な値に収束させた。また、TiC、SiCの $K\alpha_2$ 線による回折波形は、それぞれの $K\alpha_1$ 線の回折波形のピーク高さは半分で、半価幅は等しいとし、ピーク位置は $K\alpha_1$ 線のピーク位置とX線の波長から換算した。波形分離の一例を図1に示す。

本研究においては、表3に示した特性X線Fe- $K\alpha$ のほか、Cu- $K\alpha$ によるTiC(5 1 1)面とSiC(5 1 1)、(3 3 3)面、またV- $K\alpha$ によるTiC(3 1 1)面とSiC(3 1 1)面のX線応力測定も試みた。V- $K\alpha$ によるX線応力測定は、ノイズがピークに比較して大きく現れ、波形分離が困難であった。また、Cu- $K\alpha$ による測定は回折強度とノイズについては問題がないが、SiC(5 1 1)、(3 3 3)面についてはX線侵入深さが $32.6\mu\text{m}$ になるので、薄いコーティング膜の残留応力測定にはあまり適していないようである。

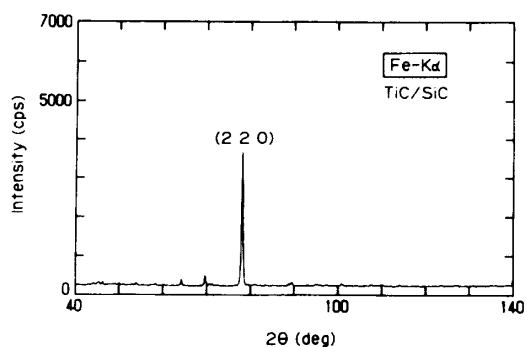
**3.2 配向特性** CVDにより製造されたコーティング膜の配向特性についてX線回折を用いて検討した。本研究に用いたコーティング膜のX線回折のプロファイルを図2(a)~(c)に示す。回折プロフィールからわかるように、TiCは(2 2 0)面に配向を持っているが、(2 0 0)面にも少々のピークがみられる。配向がな



(a) TiC



(b) SiC



(c) TiC/SiC

図 2 CVDコーティング膜の配向

い場合の粉末の回折結果(JCPDS No. 6-0614)によれば、(2 0 0)面が最高の強度を示し、(2 2 0)面の2倍

の回折強度をもつことと比較しても、熱CVDによるTiC膜の配向特性は、主に(2 2 0)面が基材と平行に柱状に成長している構造をもっていることがわかる。

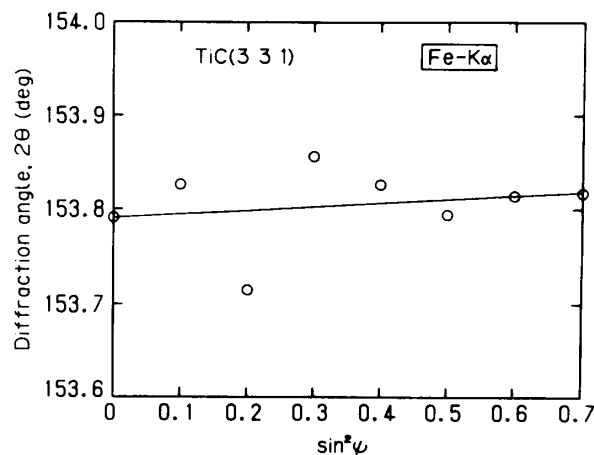
SiCについては図2(b)に示すように、(1 1 1)面に強い配向を持っているが、(2 2 0)面にもピークがみられる。配向がない場合の粉末の回折(JCPDS No. 1-1119)によれば、(1 1 1)面が最高の強度を示し、(2 2 0)面はその63%の回折強度を示す。このことからSiC膜の配向特性は、(1 1 1)面を基材と平行にして柱状に成長していることがわかる。

図2(c)の回折プロファイルからもわかるように、TiC/SiCは(2 2 0)面に非常に強い配向を持っている。TiCまたはSiC単相のコーティング膜の配向とは異なりTiCとSiCを複合した場合は、SiC(1 1 1)面およびTiC(2 0 0)面の回折ピークは見られない。このことは、複合コーティング膜の配向特性は各成分比により大きく変化することを示唆している。河合らの報告<sup>(12)</sup>では、本実験の結果と異なる傾向もありCVDコーティング膜のX線応力測定を行う場合は、SiCおよびTiCなどの成分および膜厚に十分注意して配向特性を実際に調べる必要がある。

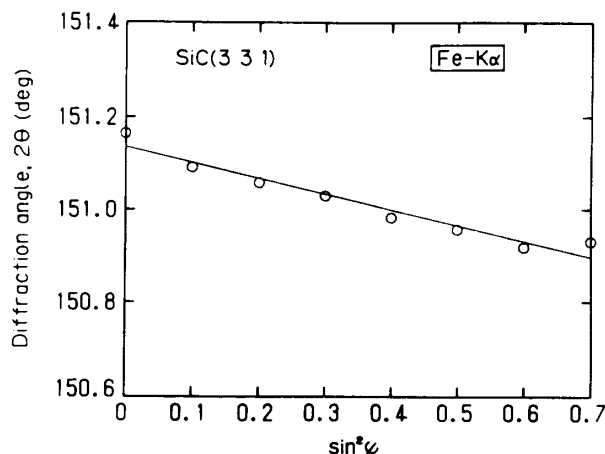
図3に $\sin^2\psi$ に伴う各コーティング膜の回折強度の変化を示した。コーティング膜は配向特性をもつために $\psi$ 角の変化により回折強度が変化している。しかし、各試料の配向特性のない回折面からも少ないながら回折が得られることは、全結晶が完全な配向をしているわけでないことを示す。

**3.3 膜の残留応力** 図4(a)~(c)にFe-K $\alpha$ 線による $2\theta$ - $\sin^2\psi$ 線図を示す。図4(a)の単相のTiC(3 3 1)面の直線関係にはばらつきが認められるが、図3の単相TiCの $\sin^2\psi$ に伴う回折強度の変化と比較してみると、 $\sin^2\psi=0\sim0.4$ の回折強度の低い

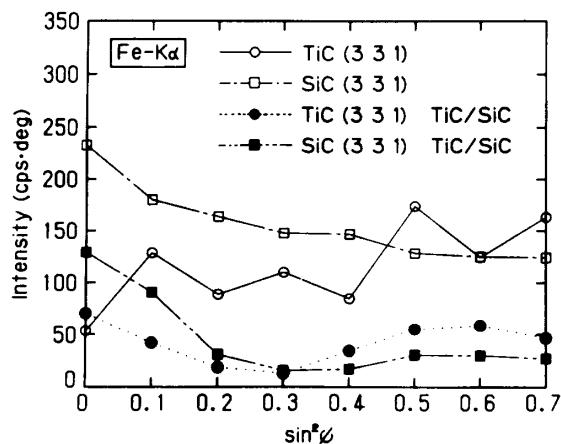
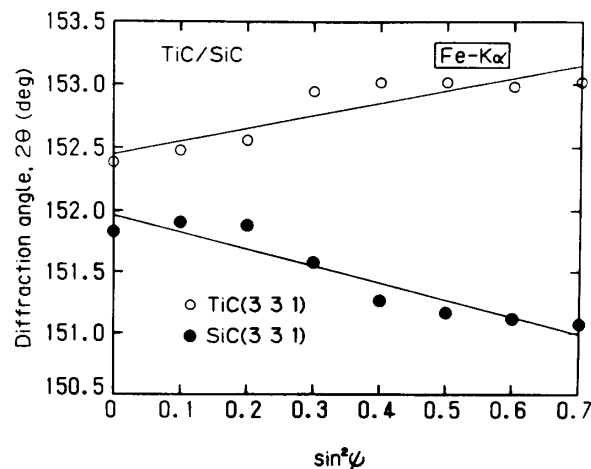
ところに対応している。図4(b)の単相SiC(3 3 1)面は、直線性もよく引張りの残留応力を示している。



(a) TiC



(b) SiC

図3  $\sin^2\psi$ の変化に伴う回折強度の変化

(c) TiC/SiC

図4  $2\theta$ - $\sin^2\psi$ 線図

図4(c)のTiC/SiCについては、TiC相が圧縮残留応力、SiC相が引張りの残留応力を示している。TiC/SiC材の $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図については、回折強度の低い $\sin^2\psi=0.2\sim 0.4$ の範囲において直線性がくずれている。

図5(a)~(c)に各材料のコーティングしたままの膜の表面の走査電子顕微鏡写真を示す。図5(a)のTiC単相コーティング材の写真からわかるようにTiCの結晶は粗粒になっており、熱ひずみによるき裂も生じている。一方、図5(b)のSiC単相コーティング材は非常に細粒であり、熱ひずみによるき裂の発生はみられなかった。しかし、機械的弾性定数の測定に供して破断した単相SiC試験片の表面では、多数のき裂が発生していることから、コーティングしたままの単相SiC膜では、かろうじてき裂が発生していないだけであろう。TiC単相コーティングと比較して、図5(c)のTiC/SiC複合コーティング膜ではTiCの結晶粒の成長が抑えられ微細な結晶粒になっている。またTiC/SiC材では、熱ひずみによるき裂がみられるが、TiC単相膜に比較してき裂密度は低い。

表5にX線応力測定により得られた $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図を直線近似して求めた応力の結果を示す。ただし、応力定数 $S$ としてKrönerモデルによる理論的弾性定数を用いた。また、SEMによるき裂の観察結果もあわせて示す。

TiC単相コーティング膜の場合、残留応力が少ないこと、表2の機械的弾性定数が理論値よりもかなり小さいことおよびSEMによる膜の表面観察から、TiC単相コーティング膜に熱ひずみによるき裂が生じたために、膜の残留応力が少なくかつ機械的弾性定数の測定値が小さくなったのであろう。

TiC/SiC複合コーティング膜では、TiC相が圧縮の残留応力、SiC相が引張りの残留応力を示している。表2に示す熱膨張係数から考えると、熱膨張係数

の大きいTiC相が引張りの残留応力、熱膨張係数の小さいSiC相が圧縮の残留応力を示すはずであるが、X線応力測定の結果では逆になっている。これは複合コーティング膜の応力状態を平面応力状態と見なしたからであり、次項で述べるように三軸応力状態を仮定する必要がある。

**3.4 複合コーティング膜の残留応力** CVDコーティング膜は、基材から表面に向い配向をもっている。さらに、TiC/SiC複合コーティング膜のように熱膨張係数の異なる2種の材料が基材から成長している場合は、コーティング膜の広がり方向とともに、膜厚方向の両材料の熱ひずみの差も無視できないものになる。この場合は、 $\sigma_1$ と $\sigma_2$ に加えて $\sigma_3$ を考慮する必要がある。図6のように座標系を設定すると、三軸応力を仮定したときの $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図から得られるX線の応力は次式となる<sup>(15)</sup>。

$$\langle \sigma_1 - \sigma_3 \rangle = S \cdot M \quad \dots \dots \dots (2)$$

ただし、

$$S = -\cot \theta_0 \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$M = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \sin^2 \psi} \quad \dots \dots \dots (4)$$

である。ただし、 $\theta_0$ は無ひずみでの回折角である。

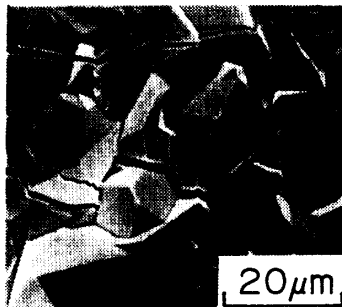
一方、応力とひずみの関係は

$$\epsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \quad \dots \dots \dots (5)$$

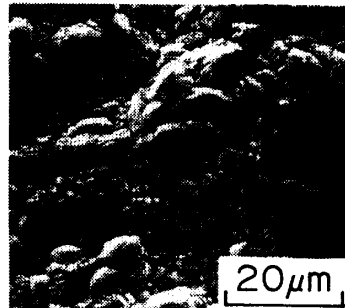
である。いま、コーティング膜の広がり方向の残留応

表5 コーティング膜の残留応力測定結果

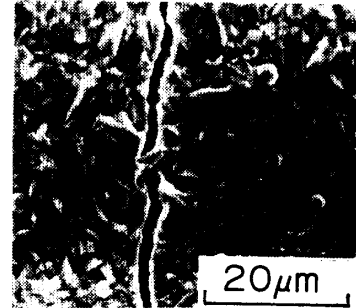
		TiC	$\beta$ -SiC	TiC/ $\beta$ -SiC	
				TiC	$\beta$ -SiC
Fe-K $\alpha$	$M$ (deg)	0.060	-0.360	1.001	-1.394
	$S$ (MPa/deg)	-709	-841	-709	-841
	$\sigma_R$ (MPa)	-42.5	303	-710	1172
SEM observation		cracking	no-cracking	cracking	



(a) TiC



(b) SiC



(c) TiC/SiC

図5 コーティング膜表面のSEM写真

力が等しいとすると、 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma^*$  として、式(5)は以下のように変形される。

$$\sigma_3 = E\varepsilon_3 + 2\nu\sigma^* \dots\dots\dots (6)$$

$$\langle \sigma^* - \sigma_3 \rangle = (1 - 2\nu)\sigma^* - E\varepsilon_3 \dots\dots\dots (7)$$

$$\sigma^* = \frac{1}{1 - 2\nu} (E\varepsilon_3 + \langle \sigma^* - \sigma_3 \rangle) \dots\dots\dots (8)$$

さて、三軸応力の仮定により表5で得られた $\sigma_R$ は $\langle \sigma^* - \sigma_3 \rangle$ となるから、 $\varepsilon_3$ が得られるならば、式(8)よりコーティング膜の残留応力 $\sigma^*$ が求められるはずである。

TiC/SiCは(2 2 0)面に垂直に膜が成長していることを利用して、(2 2 0)面の $2\theta$ 角度からコーティング面垂直の面間隔 $d$ を求める。また、無ひずみ状態のTiCおよびSiC単相コーティング膜の(2 2 0)面の面間隔が $d_0$ であると仮定すると、各相のひずみ $\varepsilon_3 = (d - d_0)/d_0$ が得られる。ここでは、TiCとSiCの粉末を用いて無ひずみの面間隔を求める方法をとった。つまり、各粉末試料と複合コーティング膜の面間隔の測定にX線回折装置の機械的誤差が入らないように注意しながら、集中ビーム法により面間隔の測定を行った。粉末の(2 2 0)面の回折から面間隔を測定した結果、TiCの面間隔 $d_0 = 0.153243$  nm, SiCの面間隔 $d_0 = 0.154405$  nmとなった<sup>\*\*)。</sup> TiC/SiC複合膜のそれぞれの回折プロファイルは、TiC相とSiC相に波形分離できないくらい等しかったので、両者の面間隔はほぼ等しいとすると、面間隔 $d_{(220)} = 0.153778$  nmとなる。この面間隔を使い $\varepsilon_3$ を求め、式(8)により応力を求めた結果を表6に示す。配向をもった膜の弾性定数については明らかになっていないので、ヤング率は表2に示すKrönerモデルによる機械的弾性定数を用いた。この結果TiC相の $\sigma_1$ は1346 MPa, SiC相の $\sigma_1$ は

-737 MPaが得られた。これらの相応力よりTiC/SiC複合コーティング膜の巨視的応力 $\sigma'$ が次式により求められる。

$$\sigma' = \langle \sigma_1 \rangle_{\text{TiC}} f + \langle \sigma_1 \rangle_{\text{SiC}} (1 - f) \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 $\langle \sigma_1 \rangle_{\text{TiC}}$ はTiCの相応力、 $\langle \sigma_1 \rangle_{\text{SiC}}$ はSiCの相応力、 $f$ はTiCの体積分率である。表6の結果と式(9)から巨視的応力 $\sigma'$ は113 MPaとなった。なお、黒鉛基材とTiC/SiCコーティング膜の熱膨張係数の差から得られる本試験片のコーティング膜の巨視的熱応力は、228 MPaと計算された。この応力値と今回のX線測定した相応力から計算した巨視的応力値は近いものとなっている。

**3.5 コーティング膜厚と残留応力** コーティング膜の厚さが厚くなるに従い残留応力がどのようになるのかは、コーティング膜の強度評価にとって重要な問題である。そのために、種々の膜厚をもつSiCコーティング膜を用意して、その表面残留応力を測定した。その結果を図7に示す。図にみられるように、ごく薄い膜厚の段階では小さな圧縮の残留応力であるが、膜厚が30  $\mu\text{m}$ を越すあたりから引張りの残留応力が生じはじめ、膜厚が厚くなるに従い大きな引張りの残留応力となる。膜厚の増加にともない残留応力が引張りになる原因については不明であり、今後の検討課題である。

表6 三軸応力を考慮したTiC/SiC複合コーティング膜の残留応力

	TiC phase	SiC phase
$(\sigma_1 - \sigma_3)$ (MPa)	-710	1172
$\varepsilon_3$	$3.48 \times 10^{-3}$	$-4.08 \times 10^{-3}$
$\sigma_1$ (MPa)	1346	-737

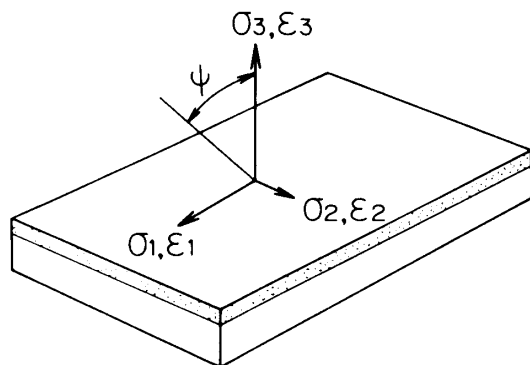


図6 三軸応力の座標系

<sup>\*\*) この値は表4の単相コーティング膜のTiCおよびSiCの格子定数から求めた面間隔とは異なる。前者は膜より測定したもので膜ひずみの影響が含まれているものと考えられる。</sup>

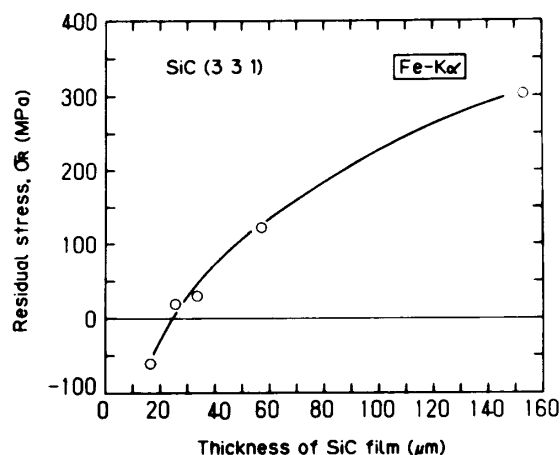


図7 SiCコーティング膜厚と表面残留応力

## 4. 結 言

本研究では、TiC, SiCおよびTiC/SiCを黒鉛の基材に熱CVD法によりコーティングした膜の残留応力をX線応力測定法により評価した。また、それらの配向特性をも明らかにした。得られた結果をまとめると以下のごとくである。

(1) DFP法を改良した波形分離処理により、TiC/SiC複合コーティング膜の各相の回折プロファイルの波形分離が可能になった。

(2) TiCコーティング膜は(2 2 0)面を基材と平行にして柱状に成長し、SiCコーティング膜は(1 1 1)面を基材と平行にして柱状に成長している。TiC/SiC複合コーティング膜は(2 2 0)面を基材と平行にして柱状に成長している。TiC/SiC膜の配向は、それぞれの単相のものよりも強い配向を有している。

(3) これらのコーティング膜のX線応力測定には、Fe-K $\alpha$ 線によるTiCおよびSiCの(3 3 1)面が適している。

(4) TiC/SiC複合コーティング膜には3軸応力の効果が認められ、 $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 法と配向をもつ面間隔の測定による垂直ひずみを組み合わせて、複合コーティング膜のX線残留応力測定ができた。TiC相で大きな引張り、SiC相では小さな引張り残留応力となった。また、これらの相応力から得られたコーティング膜の巨視的応力は、黒鉛基材とコーティング膜の熱ひ

ずみから計算される膜応力と近い値となった。

(5) SiCコーティング膜厚と表面残留応力の関係を調べた結果、膜厚が30  $\mu\text{m}$ より大きくなると引張りの残留応力が生じてくることがわかった。

最後に、実験に際して新潟大学の伊藤誠紀技官に援助をいただいた、記して感謝の意を表す。

## 文 献

- (1) Kawai, C., Wakamatsu, S. and Igarashi, T., *Proc. 1st. Int. Symp. FGM*, (1990), 77.
- (2) Minford, E., Steven, R. E., Magnotta, V. L., Dyer, P. N., Watkins, T. R. and Green, D. J., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **168** (1990), 233.
- (3) 野田・辻, *機論*, **57-533, A** (1991), 98.
- (4) 橋本・長嶋・白鳥, *材料*, **39** (1990), 150.
- (5) 高瀬・遠藤・吉田・河上, *材料*, **39** (1990), 632.
- (6) 貞廣, *材料*, **39** (1990), 1682.
- (7) 三好・小倉・中山・山野・平戸, *日本材料学会第39期講演会前刷集*, (1991), 98.
- (8) 河合・三宅, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **99-11** (1991), 1088.
- (9) Gilman, J. J. and Roberts, B. W., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 1405.
- (10) Tolpygo, K. B., *Soviet Phys. Solid State*, **2** (1961), 2367.
- (11) Kröner, E., *Zeitschrift f. Phys.*, **151** (1958), 504.
- (12) 河合・五十嵐・三宅, *住友電気*, No. 139 (1991), 105.
- (13) Cullity, B. D., 村松源太郎訳, *X線回折要論*, (1980), 320, アグネ.
- (14) Fletcher, R. and Powell, M. J. D., *Comput. J.*, **6** (1963), 163.
- (15) 田中・峰・鈴木, *材料*, **39** (1990), 1235.