

# 固溶型銅合金の耐応力緩和特性に対する 転位密度と転位の易動度の作用

馬場可奈<sup>a</sup>, 水澤和大<sup>a</sup>, 武田紗奈<sup>b</sup>, 下村 樹<sup>a</sup>,  
永野隆敏<sup>a</sup>, 伊藤優樹<sup>c</sup>, 松永裕隆<sup>d</sup>, 松野下裕貴<sup>c</sup>,  
森 広行<sup>c</sup>, 牧 一誠<sup>e</sup>, 鈴木 茂<sup>f</sup>, 佐藤成男<sup>a\*</sup>

## Effect of Dislocation Density and Mobility on Stress Relaxation Resistance in Solid-Solution Copper Alloys

Kana BABA<sup>a</sup>, Kazuhiro MIZUSAWA<sup>a</sup>, Sana TAKEDA<sup>b</sup>, Itsuki SHIMOMURA<sup>a</sup>,  
Takatoshi NAGANO<sup>a</sup>, Yuki ITO<sup>c</sup>,  
Hirotaka MATSUNAGA<sup>d</sup>, Hirotaka MATSUNOSHITA<sup>c</sup>,  
Hiroyuki MORI<sup>c</sup>, Kazunari MAKI<sup>c</sup>, Shigeru SUZUKI<sup>f</sup> and Shigeo SATO<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University  
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

<sup>b</sup> Faculty of Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

<sup>c</sup> Copper & Copper Alloy Development Center, Technology & Development Dept.,  
Mitsubishi Materials Corporation

7-147 Shimoishito, Kitamoto-shi, Saitama 364-0028, Japan

<sup>d</sup> Rolled Product Development Sect., Technology & Development Dept.,  
Mitsubishi Materials Corporation

128-7 Ohgi-machi, Aizu-wakamatsu city, Fukushima 965-8522, Japan

<sup>e</sup> Technology & Development Dept., Mitsubishi Materials Corporation  
3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8117, Japan

<sup>f</sup> Micro System Integration Center, Tohoku University  
2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

(Received 21 December 2023, Revised 10 January 2024, Accepted 11 January 2024)

To investigate the mechanism of the change in stress relaxation resistance of solid-solution copper alloys depending on the type of solid solution elements, the relationship between the stress relaxation resistance and dislocation parameters, which was evaluated by X-ray

a 茨城大学大学院理工学研究科 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒316-8511 \*連絡著者: shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

b 茨城大学工学部 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒316-8511

c 三菱マテリアル株式会社技術開発部銅加工開発センター 埼玉県北本市下石戸 7-147 〒364-0028

d 三菱マテリアル株式会社技術開発部圧延製品開発室 福島県会津若松市扇町 128-7 〒965-8522

e 三菱マテリアル株式会社技術開発部 東京都千代田区丸の内 3-2-3 〒100-8117

f 東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 〒980-8577

diffraction line-profile analysis, was examined for copper alloys containing Sn, Al, and Si as solid solution elements. The stress relaxation test showed that the Cu-Sn alloy had the best stress relaxation resistance, while the Cu-Al alloy was inferior. However, the dislocation density of each alloy showed the opposite trend to that expected from the stress relaxation properties, with the Cu-Sn alloy having the highest dislocation density and the Cu-Al alloy having the lowest. Therefore, stress relaxation resistance characteristics were considered from the dislocation mobility. The size effect based on the size difference between Cu and the solid-solution elements is largest for Sn. The large size effect of Sn is likely to have reduced the mobility of dislocations and improved the stress relaxation resistance properties. On the other hand, the difference in the stress relaxation resistance between the Cu-Si and Cu-Al alloys is attributed to the difference in bonding strength between Cu and solid-solution elements, which was estimated from the charge density distribution based on first-principles calculations. The bonding strength of Cu-Si is estimated to be higher than that of Cu-Al, indicating that the mobility of dislocations in the Cu-Si alloy is smaller than that in the Cu-Al alloy. As a result, the stress relaxation resistance of the Cu-Si alloy would be superior to that of the Cu-Al alloy.

**[Key words]** X-ray diffraction, Line-profile analysis, Stress relaxation, Dislocation, Solid-solution copper alloys, Size effect, First-principles calculation

固溶型銅合金の固溶元素種による耐力緩和特性の変化のメカニズムを探るため、Sn, Al, Si を固溶元素とする銅合金に対し、耐力緩和特性と X 線回折ラインプロファイル解析から求められる転位パラメータとの関係から考察した。応力緩和試験より、耐力緩和特性は Cu-Sn 合金が最も優れ、Cu-Al 合金は劣ることが確認された。一般に転位密度が高いほど耐力緩和特性は劣化する。しかし、各合金の転位密度は耐力緩和特性から予想された傾向と逆の傾向を示し、Cu-Sn 合金の転位密度が最も高く、Cu-Al 合金のそれが最も低いことが示された。そこで、耐力緩和特性を転位の易動度から考察した。Cu と固溶元素のサイズ差に基づくサイズ効果は、Sn が最も大きい。Sn の大きなサイズ効果が転位の易動度を低下させ、耐力緩和特性を向上させたと考えられる。一方、Cu-Si と Cu-Al の耐力緩和特性の差異は結合力の差によることが第一原理計算による電荷密度分布から推定された。Cu-Si の結合力は Cu-Al に比べ高いと推定され、Cu-Si 合金の転位の易動度が Cu-Al 合金のそれより小さくなったと考えられる。その結果、Cu-Al 合金の耐力緩和特性に比べ、Cu-Si 合金のそれが優れたと考えられる。

**[キーワード]** X 線回折, ラインプロファイル解析, 応力緩和, 転位, 固溶型銅合金, サイズ効果, 第一原理計算

## 1. 緒言

自動車の車載用電子・電気機器の多機能化、高性能化により、導電用コネクタには小型化、薄肉化が求められている。このためコネクタに使用される銅合金には高強度、高導電率が求められている。さらに、自動車用車載端子は通電時に発生する発熱により高温環境下において長

期間使用すると応力緩和により嵌合力が低下する。そのため、確実に電気信号を送るために、端子接点部の接圧を長期間維持する必要性から、耐力緩和特性に優れた銅合金が望まれている。固溶型銅合金の耐力緩和特性の向上には、適切な合金元素の選択と冷間圧延後の低温焼鈍が有効である<sup>1)</sup>。低温焼鈍では応力緩和の要因となる転位に対し、回復により転位密度を

低減する効果がある<sup>2)</sup>。一方、合金元素による耐応力緩和特性への作用のメカニズムについては理解が進んでいない。このメカニズムの理解には転位密度や転位の易動度について評価、考察する必要がある。

転位密度の評価にはX線回折(XRD: X-Ray Diffraction)法を利用したラインプロファイル解析が有効である。転位により生じる格子ひずみは回折ピークの広がりとして観察されるが、転位密度の大きさに応じ回折ピークの広がりは大くなる。ところで、転位はひずみ場を形成するが、1本の転位は正と負の両者のひずみ場を持つ。塑性変形に伴い転位は運動するが、正と負のひずみ場を打ち消し合うよう転位同士が配列する。転位が配列すると正と負のひずみ場が打ち消し合うため、転位のひずみ場の大きさは小さくなる。転位のひずみ場の大きさが小さくなると、回折ピークの広がりも小さくなる。つまり、転位配列に関し、後述する転位配置パラメータをラインプロファイル解析から得ることができる<sup>3-8)</sup>。転位の易動度が高いほど転位配列は進むため、転位配列に関するパラメータをもとに転位の易動度を定性的に評価できる。

本研究では、固溶型銅合金における合金元素種による耐応力緩和特性の変化を評価し、その変化のメカニズムを明らかにすることを目的とする。固溶元素の易動度には銅原子と固溶原子のサイズ差が影響する。そこで、錫、アルミニウム、シリコンを固溶元素とする銅合金に対し、耐応力緩和特性を評価した。XRDラインプロファイル解析により、転位密度、転位配置パラメータを求める。また、銅と固溶元素の結合力もまた転位の易動度に作用するため、結合力の評価は第一原理計算により電荷密度分布解析

により行う。以上の結果をもとに、固溶元素種と耐応力緩和特性との関係を考察する。

## 2. 実験方法

試料には固溶型Cu-2 at%  $M$  ( $M = \text{Sn, Si, Al}$ )合金(以降、Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al合金)を用いた。鑄造材に対し、均質化処理後、圧延、熱処理を繰り返し、約5  $\mu\text{m}$ の粒径になるよう試料を調製した。これらの合金に対し、50%の冷間圧延を施した後、低温焼鈍を473, 523, 573, 623 Kの4条件にて行った。低温焼鈍前と低温焼鈍後の試料に対し、XRD測定と曲げ応力緩和試験を行った。曲げ応力緩和試験の模式図をFig.1に示す。圧延板材のTD(Transverse Direction)方向に対し降伏強度の80%の初期曲げたわみ $\delta_i$ を加え、180°Cにて24時間保持した後、除荷後無負荷状態の残留たわみ $\delta_r$ を計測する。応力緩和率は $\delta_r/\delta_i \cdot 100$ として求められる。応力緩和率が小さいほど残留たわみが小さく、耐応力緩和特性に優れることになる。また、走査型電子顕微鏡による電子線後方散乱回折(EBSD: Electron Backscatter Diffraction)法により組織観察を行った。観察面は圧延面とし、圧延面を機械研磨により鏡面とした後、イオンミリングによる仕上げ研磨を施した。EBSD観察ではKAM(Kernel Average Misorientation)マップにより局所的な結晶方位変化が観察される。局所的な結晶方位変化は幾何学的に必要なGN

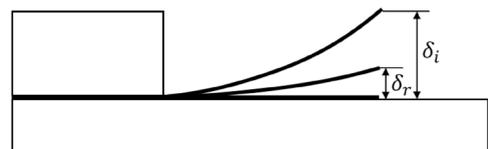


Fig.1 Schematic diagram of the stress relaxation test.  $\delta_i$  and  $\delta_r$  denote initial and residual bend, respectively.

(Geometrically Necessary) 転位に起因する。つまり、EBSD 観察による KAM マップから GN 転位密度を評価することができる。なお、GN 転位以外に、統計的に蓄積される SS (Statistically Stored) 転位があり、XRD ラインプロファイル解析から求められる転位密度は GN 転位と SS 転位の和の総転位密度を意味する。

XRD 測定には Cu K $\alpha$  線を入射 X 線に用いた Bragg-Brentano 光学系を利用した。管電圧・電流はそれぞれ 40 kV, 40 mA とした。また、発散スリットと受光スリットはそれぞれ  $1/2^\circ$ , 0.1 mm とした。LaB<sub>6</sub> 粉末 (NIST, SRM660c) を標準試料として測定し、光学系由来の回折ピークの拡がりを求めた。試料表面の疵層を除去するため、希硝酸により表面エッチングを施し、XRD 測定試料とした。ラインプロファイル解析には、CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile fitting) 法<sup>9,10)</sup>を用いた。CMWP 法では転位によるミクロひずみと結晶子によるサイズ効果、光学系由来の拡がりのラインプロファイルをもとに理論ラインプロファイルを求め、測定ラインプロファイルに対しフィッティングする。CMWP 法により転位と結晶子に関するパラメーターを最適化し、転位密度  $\rho$ 、転位によるひずみ場の大きさ  $R_e$ 、結晶子サイズが求められる。転位配置パラメーター  $M$  は  $R_e$  を転位間距離  $L=1/\sqrt{\rho}$  で規格化した数値、つまり、 $M=R_e\sqrt{\rho}$  として求められる。 $M$  が 1 より大きいほど、転位のひずみ場は広がっている状態を示唆し、転位は配列せずランダムに分布している状態を示す。逆に 1 より小さいほど、転位のひずみ場が縮小した状態を示唆し、転位は配列している状態を示す。CMWP 法による解析例として、Fig.2 に 623 K の低温焼鈍を施した Cu-Si 合金の XRD パターンに対し CMWP 法に

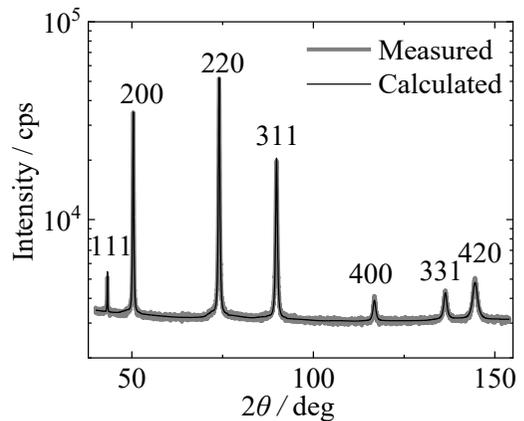


Fig.2 CMWP fitting for the X-ray diffraction pattern of Cu-Si alloy after the low-temperature annealing at 623 K.

よるフィッティングを行った結果を示す。集合組織の影響により 220 反射が強く、最強線である 111 反射が弱く観測されている。CMWP 法では各反射に対し、強度の逆数にて規格化してフィッティングしている。このため、Fig.2 に示すような集合組織による回折強度への影響は解析に問題を生じさせない。

本研究では、第一原理計算コード VASP を用いて密度汎関数理論に基づく電子状態計算<sup>11-13)</sup>を行った。計算には Projector Augmented Wave (PAW) 法を使用し、交換相互作用には一般化勾配近似 (GGA-PBE) を、k 点サンプリングには Monkhorst-Pack を用いた<sup>14-17)</sup>。Cu 母相の計算モデルとして fcc ユニットセルを拡張した 54 個のスーパーセルを用いた。そして約 2 at%  $M$  ( $M = \text{Sn, Si, Al}$ ) での合金を再現するために、その中の 1 つの Cu 原子を固溶元素に置換し、固溶元素が固溶した実験値に相当する格子定数を用いた。このモデルの固溶元素周りでの電荷密度変化を十分表現できるように平面波基底のカットオフエネルギーは 400 eV とした。そし

て、すべてのモデルに対して構造最適化は、それぞれの原子に働く力が  $1.5 \times 10^{-9}$  N 以下になるまで最適化を行った。電荷密度分布の等電位線表示には VESTA を使用した<sup>18)</sup>。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 合金元素種による耐力緩和特性と組織

Fig.3 に Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al 合金の低温焼鈍による耐力緩和率の変化を示す。Cu-Sn 合金の耐力緩和率が最も低く、耐力緩和特性に優れる。一方、Cu-Al 合金の耐力緩和率が最も高く、耐力緩和特性に劣る。また、Cu-Sn 合金の耐力緩和率は低温焼鈍温度とともに低減し、耐力緩和特性が向上することが確認された。一方、Cu-Si, Cu-Al 合金の耐力緩和率は、低温焼鈍により低下量は小さく、耐力緩和特性の変化が小さいことが確認された。

Fig.4 に低温焼鈍前および 623 K 焼鈍後の KAM マップを示す。Cu-Sn 合金の KAM マップの KAM 値は Cu-Si, Cu-Al 合金のそれに比べ高い傾向にある。KAM 値は GN 転位密度に比

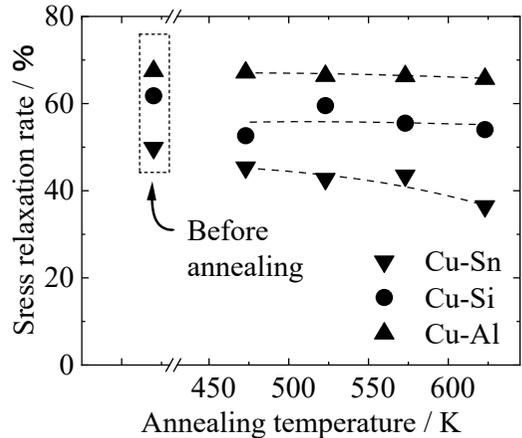


Fig.3 Variations in stress relaxation rate of Cu-Sn, Cu-Si, and Cu-Al alloys with the annealing temperatures.

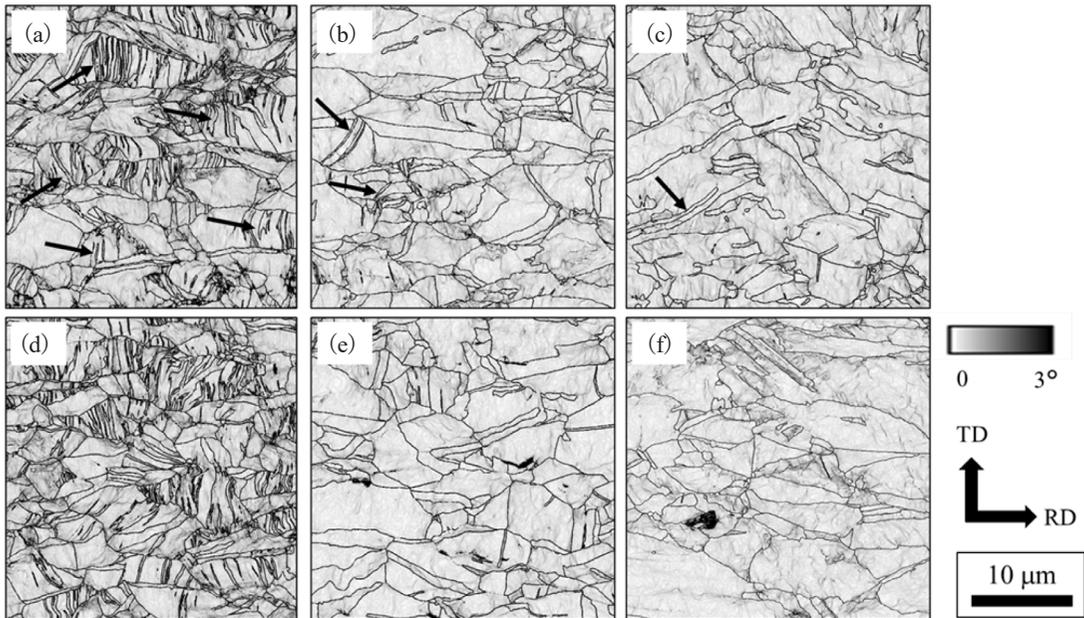


Fig.4 KAM maps of (a) Cu-Sn, (b) Cu-Si, and (c) Cu-Al alloys before annealing, (d) Cu-Sn, (e) Cu-Si, and (f) Cu-Al alloys after the low-temperature annealing at 623 K. Black lines and arrows denote grain boundaries and deformation twins, respectively.

例するため<sup>19,20)</sup>, Cu-Sn 合金の GN 転位密度が他の合金のそれより高いことを示唆する. 粒界に着目すると, Cu-Si, Cu-Al 合金に比べ Cu-Sn 合金の変形双晶の発達著しい. 変形双晶が発達すると結晶粒が微細化され, 粒界面積がより大きくなる. Cu-Sn 合金の粒界面積は他の合金のそれより大きいから, 変形に伴う粒界ミスフィットを緩和する際に導入される GN 転位がより増殖した<sup>21)</sup>と考えられる. また, 低温焼鈍前後の KAM マップを比較すると, KAM 値に明瞭な変化は認められない. 合金元素種に関わらず組織に大きな違いはない. つまり, 低温焼鈍による GN 転位密度の変化は生じないことが確認された.

### 3.2 応力緩和率に対する転位密度の作用

XRD ラインプロファイル解析より求められた Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al 合金の転位密度の低温焼鈍温度による変化を Fig.5 に示す. Cu-Sn 合金の転位密度は低温焼鈍温度とともにおおそ低下し, 一方, Cu-Si, Cu-Al 合金の転位密度は低温焼鈍温度による変化は乏しい. これらの転位

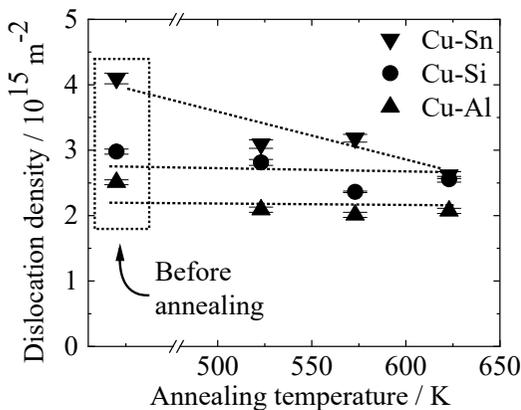


Fig.5 Variations in dislocation densities of Cu-Sn, Cu-Si, and Cu-Al alloys with the annealing temperatures.

密度の低温焼鈍温度による変化は Fig.3 に示した応力緩和率の低温焼鈍温度による変化と傾向が一致する. 応力緩和は転位運動による変形に基づくため, 転位密度が高いほど応力緩和が進みやすい<sup>2)</sup>. つまり, 合金種による応力緩和率の低温焼鈍温度依存性は転位密度の低温焼鈍温度依存性を反映したと考えることができる. なお, Fig.4 に示した KAM マップでは低温焼鈍により有意な変化は認められず, つまり, GN 転位密度はほとんど変化しないことが確認された. したがって, Cu-Sn 合金における低温焼鈍による転位密度の減少は SS 転位密度の低下に起因すると考えられる.

ところで, Cu-Sn 合金の転位密度は焼鈍温度にかかわらず他の合金より高い傾向にあり, 一方, Cu-Al 合金の転位密度が最も低い. 転位密度が大きいほど, 応力緩和率が大きくなると仮定すると, Cu-Sn 合金は最も耐応力緩和特性が劣るべきだが, Fig.3 の結果は逆の関係となる. つまり, 転位密度のみでは合金元素による応力緩和率の変化を説明できない.

### 3.3 積層欠陥エネルギーやサイズ効果による転位の易動度への影響

Fig.6 に XRD ラインプロファイル解析より求められた Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al 合金の転位配置パラメーター  $M$  の低温焼鈍温度による変化を示す. いずれの合金も低温焼鈍温度にかかわらず 1 より小さく, 転位が配列した状態にあることが示唆される. ただし, Cu-Sn 合金の転位配置パラメーター  $M$  は焼鈍温度にかかわらず他の合金より高い傾向にある. Cu-Sn 合金における転位配列は他の合金のそれより進みにくく, つまり, 転位の易動度が相対的に低いことが示唆される. 一方, Cu-Si, Cu-Al 合金はいずれも

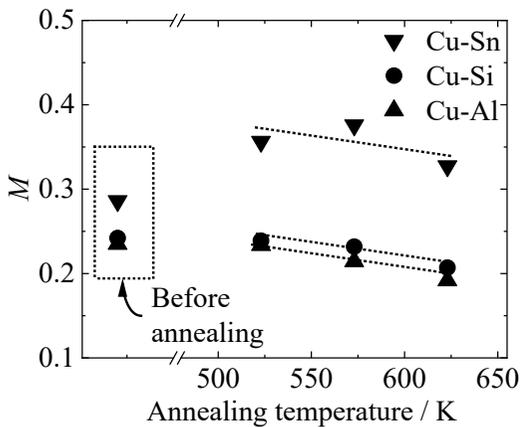


Fig.6 Variations in  $M$  of Cu-Sn, Cu-Si, and Cu-Al alloys with the annealing temperatures.

0.2 程度であり、低い数値で推移している。転位配置パラメーター：0.2は、一般的な転位配置パラメーターの下限に近い数値であり、Cu-Si, Cu-Al 合金の転位配列は転位の易動度にかかわらず、下限に到達したと考えられる。このため、転位配置パラメーターからはCu-Si, Cu-Al 合金の合金元素による易動度を議論できず、また転位の易動度と応力緩和率との関係を説明できない。

金属材料における転位運動は、積層欠陥エネルギーにより変化する。積層欠陥エネルギーが低いほど、転位は積層欠陥として拡張し交差すべりが生じにくくなり、転位運動が抑制される。一方、Cu-Si, Cu-Al 合金は同等の積層欠陥エネルギーであるため<sup>22)</sup>、積層欠陥エネルギーによる易動度への影響は小さいと考えられる。

転位の易動度はマトリックス元素と合金元素とのサイズ差、つまりサイズ効果により変化する。そこで、合金元素の有効原子半径<sup>23)</sup>をもとに考察する。Cuの原子半径：0.128 nm に対し、合金元素の有効原子半径は、Sn：0.157, Si：0.130, Al：0.136 nm である。Cuの原子半

径との差が大きいSnは大きなサイズ効果を持つ。Fig.6にて、Cu-Sn合金の転位配置パラメーターはCu-Si, Cu-Al合金のそれより高い傾向を示したが、SnはSiやAlよりも転位の易動度が低いことに起因したと考えられる。Cu-Sn合金は転位密度が高いため応力緩和率を高くする要素がある。しかしながら、実際にはCu-Sn合金の応力緩和率は低い。これはSnのサイズ効果による転位の易動度の低下に起因すると考えられる。

Cuに対するAlとSiのサイズ効果はAlのほうが大きい。つまり、サイズ効果による転位の易動度の低下はCu-SiよりCu-Alのほうが大きい。その場合Cu-SiよりCu-Alの応力緩和率が低くなるはずだが、Fig.3では逆の関係を示した。したがって、Cu-SiとCu-Al合金の応力緩和率の関係は、サイズ効果では説明できない。

### 3.4 第一原理計算による銅と固溶元素との結合力解析

Cu-SiとCu-Al合金の転位の易動度について銅に対する固溶元素の結合力から考察した。Cu-SiとCu-Alの結合力は、第一原理計算を用いた電荷密度分布をもとに評価した。Fig.7にCu-Si, Cu-Al, Cu-Sn合金の{111}面の電荷密度分布を示す。外殻の自由電子の分布が視覚できるよう、低電荷の範囲を表示している。Cu中のAlの外殻電子はAl周囲に等方的に分布する。一方、Cu-Si合金ではCu-Si結合間の電荷密度分布が高く、結合方向に電子が偏在することが確認された。この電子分布はCu-Si結合がCu-Al結合より強い状態にあることを示唆する。Cu-Si合金の転位密度はCu-Al合金のそれに比べ高いため、Cu-Si合金の応力緩和率がより高くなるはずだが、Fig.3に示した通り逆の関係を示す。

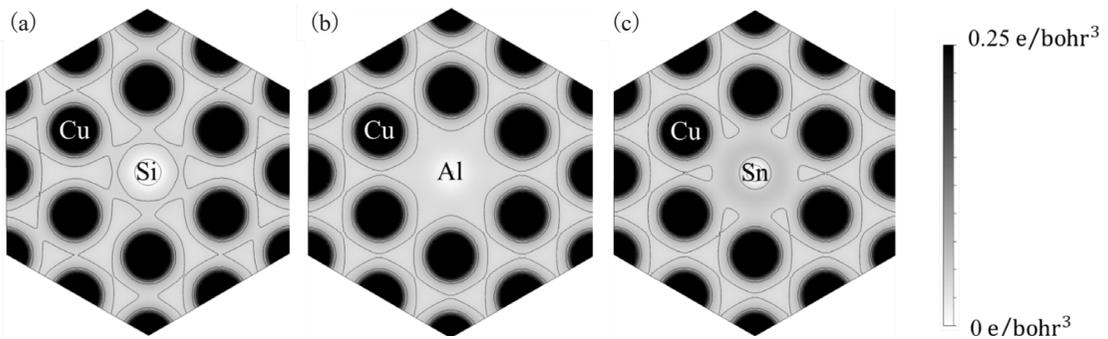


Fig.7 The contour map of the charge density distribution of (a) Cu-Si, (b) Cu-Al, and (c) Cu-Sn alloys.

示した。Cu-Siの結合力がCu-Alのそれに比べ強いため、Cu-Si合金の転位の易動度がCu-Al合金のそれより小さくなり、より転位密度の高いCu-Si合金の応力緩和率がCu-Al合金のそれより低くなったと考えられる。

ところで、Cu-Sn合金の電荷密度分布もまたCu-Sn結合間の電荷密度が高く、結合方向に電子が少し偏在する。つまり、Cu-Sn合金はサイズ効果に加え、強い結合力により転位の易動度が低下し、応力緩和率が低減されたと推定される。

#### 4. 結 論

固溶型銅合金の合金元素種による耐力力緩和特性の変化を探るため、X線回折ラインプロファイル解析から転位密度を算出した。また、合金元素種による転位の易動度は原子同士の結合力に由来するため、第一原理計算によりアトムスケールについて考察を行った。その結果、次の知見が得られた。

1. Cu-Sn合金は低温焼鈍温度の上昇に伴い耐力力緩和特性が向上する。一方、Cu-Si、Cu-Al合金の応力緩和率は、低温焼鈍により低下量は小さく、耐力力緩和特性の変化は乏しい。この変化と同様に、Cu-Sn合金の転位密度は

低温焼鈍温度とともに低下し、一方、Cu-Si、Cu-Al合金の転位密度は低温焼鈍温度による変化は乏しい。つまり、合金元素種による応力緩和率の低温焼鈍温度依存性は転位密度の低温焼鈍温度依存性を反映したと考えられる。

2. Cu-Sn合金の耐力力緩和特性は最も優れる。Cuの原子半径との差が大きいSnは大きなサイズ効果を持つ。このSnのサイズ効果による転位の易動度の低下が応力緩和を抑制したと考えられる。

3. Cu-Si合金はCu-Al合金に比べ、耐力力緩和特性が優れる。第一原理計算からそれぞれの結合間の電荷密度分布を求めた。その結果、Cu-Si結合間の電荷密度分布が高く、結合方向に電子が偏在することが確認された。一方Cu-Al合金ではCu-Si結合間のような電荷密度分布は見られず、Cu中のAlの外殻電子はAl周囲に等方的に分布する。つまり、Cu-Al合金に比べCu-Siの結合力は強く、この結合力により転位の易動度が低下し応力緩和を抑制したと考えられる。

## 参考文献

- 1) 橋爪公男, 我妻 隆: 伸銅技術研究会誌, **21**, 128-137 (1982).
- 2) 水澤和大, 高野こずえ, 伊藤優樹, 松永裕隆, 牧 一誠, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **61**, 28-33 (2022).
- 3) G. K. Williamson, W. H. Hall: *Acta Metal.*, **1**, 22-31 (1953).
- 4) T. Ungár, A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173-3175 (1996).
- 5) 友田 陽, 佐藤成男, ステファヌス ハルヨ: 鉄と鋼, **103**, 73-85 (2017).
- 6) 伊藤美優, 佐藤成男, 伊藤優樹, 森 広行, 松永裕隆, 牧 一誠, 鈴木 茂: 銅と銅合金, **56**, 45-50 (2017).
- 7) 伊藤美優, 佐藤成男, 伊藤優樹, 森 広行, 牧 一誠, 鈴木 茂: 銅と銅合金, **55**, 202-207 (2016).
- 8) 伊藤美優, 伊藤優樹, 小林敬成, 松永裕隆, 高野こずえ, 牧 一誠, 森 広行, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **57**, 18-24 (2018).
- 9) G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389**, 343 (2004).
- 10) L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár: *J. Appl. Phys.*, **100**, 023512 (2006).
- 11) G. Kresse, J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **47**, 558-561 (1993).
- 12) G. Kresse, J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **48**, 13115-13118 (1993).
- 13) G. Kresse, J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **49**, 14251-14269 (1994).
- 14) J. P. Perdew, Y. Wang: *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249 (1992).
- 15) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais: *Phys. Rev. B*, **46**, 6671-6687 (1992).
- 16) P. E. Blochl: *Phys. Rev. B*, **50**, 17953-17979 (1994).
- 17) G. Kresse, D. Joubert: *Phys. Rev. B*, **59**, 1758-1775 (1999).
- 18) K. Momma, F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 19) 林 桃希, 伊藤優樹, 高野こずえ, 森 広行, 松永裕隆, 小貫祐介, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **59**, 70-75 (2020).
- 20) M. Kamaya: *Ultramicroscopy*, **111**, 1189-1199 (2011).
- 21) T. Narutani, J. Takamura: *Acta Metal.*, **39**, 2037-2049 (1991).
- 22) C. B. Carter, I. L. F. Ray: *Philos. Mag.*, **35**, 189-200 (1997).
- 23) W. King: *J. Mater. Sci.*, **1**, 79-90 (1966).