最大で 2.2 GPa の引張強度を持つ Cu-Zr 合金線材の開発とそのミクロ組織

村松尚国¹ 木村久道² 井上明久³

¹日本ガイシ株式会社金属事業部

²東北大学金属材料研究所

³東北大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 3 (2011), pp. 159-165

© 2011 The Japan Institute of Metals

Development of Cu-Zr Alloy Wire with Tensile Strength of 2.2 GPa in Maximum and Its Microstructure

Naokuni Muramatsu¹, Hisamichi Kimura² and Akihisa Inoue³

¹New Metals Division, NGK Insulators, Ltd., Handa 475-0825

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

³Tohoku University, Sendai 980-8577

Round bar ingots of hypoeutectic Cu-4 and -5 at% Zr alloys cast into copper mold were wire-drawn (WD) with drawing ratio $\eta=5.9$ and more, and the relationship between the mechanical and electrical properties and microstructures of those wires was investigated. As a result, it became obvious that the WD Cu-5 at% Zr alloy with $\eta=8.6$, which was 40 μm in diameter, reached 2234 MPa of ultimate tensile strength (UTS), 1873 MPa of 0.2% proof stress, 4.2% of total strain to failure, 126 GPa of Young's modulus and 16% IACS of electrical conductivity (EC). As for the WD Cu-4 at% Zr alloy, it was able to be wire-drawn down to 27 μm in diameter with $\eta=9.4$.

Both UTS and Young's modulus increase linearly with the drawing ratio η . One of the reasons to indicate the high strength will be the development of nano-sized lamellar structure of α -Cu and Cu_9Zr_2 inter-metallic compound phase. Furthermore it was observed that nano-sized amorphous phase was formed within the nano-sized layer of Cu_9Zr_2 inter-metallic compound phase. Increase of the strength for heavily WD of Cu-4 and -5 at% Zr alloy wires will be due to the synergistic effect of deformation twins developed in the α -Cu phase and the formation of the nano-sized lamellar structure consisting of α -Cu and Cu_9Zr_2 inter-metallic compound phases.

The highly EC of 16% IACS obtained for the WD Cu-5 at% Zr alloy wire can be explained by few dislocations in the high conductive α -Cu phase.

(Received September 8, 2010; Accepted December 7, 2010)

Keywords: copper-zirconium alloy, hypoeutectoid alloy, wire-drawing, high strength, high conductivity, microstructure

1. 緒 言

電子機器の小型化や高機能化が進み、導電部品に使用される銅合金にはますます高強度かつ高導電性が求められている。本研究が対象とした銅合金線材には高導電性を重要視した研究開発が多く^{1,2)}、高強度を目指した例は少ない。細線材の場合には、伸線加工した後も撚り線などに二次加工されることが多く、断線による生産性の低下が懸念されるため³⁾、より高強度な銅合金線材が望まれている。

これまでに新しい銅基複合材料の作製および性質に関して、いくつかの研究が報告されている。例えば Cu-Ag 合金^{4,5)}のような共晶ラメラを持つワイヤーの冷間線引き、Cu-Cr⁶⁾、Cu-Fe⁷⁾あるいは Cu-Nb 合金⁸⁾のように異なる組成のマトリックス中に微量の硬質金属粒子を分散させる方法、黄銅中の W あるいは Cu 中の W を固相焼結する方

法^{9,10)}、内部酸化法による Cu 中への Al_2O_3 分散¹¹⁾などである。

中でも Cu-Ag 合金に関しては、Sakai ら¹²⁻¹⁵⁾によって多くの研究が成されている。Cu に Ag を添加することにより、初晶 Cu と Cu および Ag の共晶相とを均一かつ微細に晶出させた後、冷間で伸線加工あるいは圧延を行うことで初晶および共晶相をファイバー状に引き伸ばして強度を向上させ、さらに加工途中で真空雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気中で多段熱処理を施すことにより、初晶および共晶相に固溶している Ag および Cu を析出させて、高強度と高導電性を実現している¹⁵⁾。また Bevk ら⁸⁾は、Cu-12.5 at%Nb 合金に 99.999%の強加工を加えて母相中に Nb 相のフィラメント体積率 18.2%を形成し、常温での引張強度 2230 MPa、0.2%耐力 1750 MPa となる高強度な銅合金を報告している。しかしながら、導電率に関する記述はない。

著者らは、これまでに亜共晶 Cu-Zr 合金の急冷凝固材や

この伸線加工材の組織と電気的・機械的性質を調べ¹⁶⁻¹⁸⁾、加工度が大きくなるに従って引張強度と 0.2%耐力が大きくなること、加工度(η)が 5.9 の Cu-5 at% Zr 合金線材において引張強度が 1773 MPa、導電率が 24%IACS であること、 α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相とが共晶相内で約 20 nm 間隔の層状組織となることを明らかにしている¹⁹⁾。

本研究では、亜共晶 Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒材を加工度 5.9 以上で伸線加工を行い、機械的・電気的性質を調べると共に、これらの性質とミクロ組織との関連性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

直径 3 mm、長さ 60 mm の Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒材を銅鑄型鑄造法で急冷凝固して作製し、線引きして実験に供した。用いた母合金は、99.99 mass% Cu, >99.95 mass% Zr を用いて目標組成になるようにアーク溶解炉で作製した。Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒材は、母合金 20 g を粉碎し、直径 1.2 mm の孔を持つ内径 12 mm の石英ノズルに入れ、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解し、0.5 MPa の圧力を加え、丸棒形状のキャビティを持つ銅鑄型へ鑄造した。作製した Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒材を、超硬ダイスを用いて直径 0.5 mm まで冷間引き抜きし、それ以降はダイヤモンド・ダイスを用いて冷間の連続伸線加工(WD: Wire Drawing)を行った。この際の伸線加工度(η)は式(1)で表される。

$$\eta = \ln(A_0/A) \quad (1)$$

ここで、 A_0 は加工前、 A は加工後の線材の断面積である。

2.2 引張試験、導電率測定と組織観察

WD した Cu-Zr 合金線材の常温での引張試験は、島津製作所製 AG-I (JIS B7721 0.5 級)精密万能試験機を用いて、標点間距離 100 mm、クロスヘッド速度 1 mm/min (ひずみ速度: $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)で行った。導電率(%IACS: International Annealed Copper Standard)は、四端子法による常温の電気抵抗測定により求めた抵抗率(ρ)と標準軟銅の抵抗率(20°C で $1.7241 \mu\Omega\text{cm}$)との比率($1.7241/\rho \times 100\%$)より求めた。ヤング率は、日本テクノプラス製片持共振弾性率測定

装置(TE-RT)を用いて測定した。

WD した線材の走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察試料は、日立製作所製 FB-2000A の収束イオンビーム加工装置を用いて加速電圧 30 kV で予備加工した後に、Gatan 社製 PIPS Model-691 のイオンミリング装置で仕上げて調製した。観察は、日本電子製 JEM-2010F の電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)に同社製 EM-24015 の走査像観察装置を付帯した STEM 装置を用いて、加速電圧 200 kV、ビーム径約 1 nm の条件で行った。また EDX 分析は Noran 社製 Vantage を用いて行った。

3. 実験結果

銅鑄型鑄造法で作製した直径 3 mm、長さ 60 mm の Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒試料の伸線加工(WD: Wire Drawing)を行った。その結果は、熱処理なしで、Cu-4 at% Zr 合金の場合は加工度(η) = 9.4 (断面減少率: 99.992%)、線径 27 μm 、Cu-5 at% Zr 合金の場合は加工度(η) = 8.6 (断面減少率: 99.99%)、線径 40 μm まで可能であった。本試料の WD は、Zr 量が増加するに従って難しくなる傾向にあった。

Fig. 1 は、 $\eta = 8.6$ で WD した Cu-5 at% Zr 合金線材の表面層(a)および断面(b)の SEM 像である。表面はダイスとの接触でできた擦り傷が僅かに残るものの全体に滑らかであり、また断面は真円となって良好に WD ができていることを示している。

Fig. 2 は、 $\eta = 8.6$ で WD した Cu-5 at% Zr 合金線材(線径: 40 μm)の公称応力-公称ひずみ曲線である。曲線がゼロ点から始まらないのは、試験片である線材を引張試験装置に取り付ける際に生じる弛みのためである。0.2%耐力は 0.2%公称ひずみの所で直線部(弾性限内)に平行線を引いて得た交点の強度とした。この図から求めた引張強度、0.2%耐力、破断ひずみ、共振法で求めたヤング率および導電率を Table 1 に示す。表中には、比較材として、これまで得られている最高値の引張強度を示す Cu-12.5 at% Nb 合金線材($\eta = 11.5$, 線径: 24 μm)の結果⁸⁾も示している。なお、この論文中には導電率に関する記述はなかった。Cu-5 at% Zr 合金線材と Cu-12.5 at% Nb 合金線材の引張強度、0.2%耐力、破断ひずみ、ヤング率を比較すると、引張強度は同程度であり、

Fig. 1 SEM micrographs of the surface (a) and transverse cross section (b) of the drawn Cu-5 at% Zr alloy wire with $\eta = 8.6$.

Fig. 2 Nominal stress – strain curve of the drawn Cu-5 at% Zr alloy wire with $\eta=8.6$.

Fig. 3 Relationship between ultimate tensile strength (σ_{UTS}) (a) or Young's modulus (E) (b) and drawing ratio (η) for the drawn Cu-4 at% Zr alloy wires.

Table 1 Ultimate tensile strength (σ_{UTS}), 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$), total strain to failure (ϵ_f), Young's modulus (E) and electrical conductivity (EC) of the drawn Cu-5 at% Zr alloy wire with $\eta=8.6$.

Material	Ultimate tensile strength σ_{UTS} /MPa	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ /MPa	Total strain to failure ϵ_f /%	Young's modulus E /GPa	Electrical conductivity EC /IACS
Cu-5 at% Zr	2234	1873	4.2	126	16
Cu-12.5 at% Nb ⁸⁾	2230	1750	2.45	142	—

Fig. 4 Relationship between ultimate tensile strength (σ_{UTS}) and electrical conductivity (EC) for the drawn Cu-Zr binary alloy wires and other conventional copper alloys.

0.2%耐力は 123 MPa 大きく、破断ひずみは約 70%大きい、ヤング率は約 11%小さい。導電率は 16%IACS であり、2.2 GPa の高強度を持ちながら、商用の Cu-Sn-P および Cu-Ti 合金^{20,21)}のそれを上回っている。

さらに大きな η の WD の可能性を、Cu-4 at% Zr 合金丸棒材を用いて調べた。その結果、 $\eta=9.4$ (断面減少率：

99.992%)、線径 27 μm まで WD ができると分かった。この線材の引張強度、共振法により求めたヤング率および導電率は、それぞれ 1774 MPa, 122 GPa, 20%IACS である。引張強度および共振法により求めたヤング率と加工度の関係を示したのが Fig. 3 である。図中には、Muramatsu ら¹⁹⁾の引張強度の結果も示している。引張強度(σ_{UTS})およ

びヤング率(E)は、加工度(η)の増加と共に直線的に増加している。これは、Cu-5 at% Zr 合金線材をさらに WD することが出来れば、2.2 GPa の引張強度を超える Cu 合金線材が出来る可能性を示している。しかしながら、現状の Cu-5 at% Zr 合金の加工度は 8.6 付近が限界と考えられる。

Fig. 4 は、 $\eta=8.6$ で WD した Cu-5 at% Zr 合金線材および $\eta=9.4$ で WD した Cu-4 at% Zr 合金線材の引張強度と導電率との関係である。図中には、Muramatsu ら¹⁹⁾の Cu-3, 4, 5 at% Zr 合金線材、および従来の代表的な銅合金の結果^{20,21)}も示している。 $\eta=8.6$ で WD した本研究の Cu-5 at% Zr 合金線材の導電率は Cu-Sn-P 合金、Cu-Ti 合金に比べて大きく、高強度で知られる Cu-Be-Co 合金(C17200)と同程度である。しかしながら、引張強度は Cu-Sn-P 合金の約 3 倍、Cu-Ti 合金の約 2.2 倍、Cu-Be-Co 合金(C17200)の約 2 倍と高強度であった。ところで、引張強度(σ_{UTS})と導電率(EC)との間にはトレードオフの関係のあることが知られている。この関係は、図に示すように従来の銅合金(破線)では σ_{UTS} が増加すると EC は急激に、Cu-3, 4, 5 at% Zr 合金線材(実線)では緩やかに減少する。これは、従来の代表的な銅合金では化学組成、添加元素量および組織制御などによって必要な性質を得ようとするのに対し、Cu-3, 4, 5 at% Zr 合金線材では、加工度のみを変えることによって必要な性質が得られるためと考えられる。

4. 考 察

$\eta=8.6$ で WD した Cu-5 at% Zr 合金線材が 2.2 GPa の高強度、16%IACS の導電率を示したことについて考察するためにミクロ組織を調べた。

Fig. 5 は、 $\eta=8.6$ で WD した Cu-5 at% Zr 合金線材の縦断面の STEM 像である。図(a)は明視野(BF: Bright Field)像、(b)は高角度環状暗視野(HAADF: High Angle Annular Dark Field)像である。BF 像は、WD した Cu-5 at% Zr 合金線材の組織は極めて細く緻密で層状に伸びていることを示している。この組織は、これまでの研究¹⁹⁾から明るく観察されるところが α -Cu 相、暗く観察されるところが共晶相

(α -Cu 相+Cu₉Zr₂ 化合物)であることが明らかになっている。 α -Cu 相の平均層幅は、線切断法で求めると 15.0 nm であった。図中の α -Cu 相内の矢印で示す箇所には、層状方向に対して約 20°の角度に入る変形双晶が観察された。この変形双晶の存在によって、幅 15.0 nm の α -Cu 相の層状組織はさらに細分化されている。このような変形双晶は別の視野でも多く観察されている。ところで、銅合金に生成する変形双晶は強化へ寄与すること^{22,23)}が知られている。このことから、Cu-5 at% Zr 合金線材に生成している変形双晶が、強化機構の一つとして働いていると考えられる。(b)の HAADF 像からは、明るく観察される α -Cu 相、暗く観察される Cu₉Zr₂ 化合物相が認められる。Cu₉Zr₂ 化合物相の平均幅を α -Cu 相と同様に線切断法で求めると 13.0 nm であった。図は、 α -Cu 相と Cu+Cu₉Zr₂ の共晶相とが、ともに WD によって 15 nm 以下の幅で細く高密度な層状組織になっていることを示している。このようなナノ層状繊維組織による複合則が強化機構の一つとして働いていると考えられる。

Fig. 6 は、Fig. 5(b)内の X 点(a)と Y 点(b)の箇所を EDX 分析したプロファイルである。X 点からは Zr が検出されており、暗く観察される層状組織が Cu₉Zr₂ 化合物相であると推察できる。また、酸素(O)が検出され、これを同定した結果、Cu₉Zr₂ 化合物相中に 29.0 at% の O が存在していることが分かった。このような O の存在は、Cu-4 at% Zr 合金線材でも確認されている¹⁹⁾。Cu₉Zr₂ 化合物相中に存在する O の強化機構に及ぼす影響については現在調査中であり、今後詳細に検討する。一方、Y 点では僅かの O が検出されるが、これ以外には Cu しか検出されず、明るく観察されるナノ層状組織が α -Cu 相であることが確認できた。ここでは、STEM/EDX の精度上 Zr が検出されていないが、Muramatsu ら¹⁹⁾の研究によれば、 α -Cu 相中に 0.3 at% Zr が存在していることが見出されている。なお、X 点では 29.0 at% の O が存在しているため、見かけ上の Cu₉Zr₂ 化合物相の原子番号が周囲の Cu 相の原子番号 29 よりも小さくなり、 α -Cu 相と Cu₉Zr₂ 化合物相を示す HAADF 像の明暗が逆転して観察されている。

Fig. 7 は、Fig. 5(a), (b)の領域 A, B をそれぞれ拡大して

Fig. 5 STEM-BF (a) and HAADF (b) images of the vertical cross section of the drawn Cu-5 at% Zr alloy wire with $\eta=8.6$.

Fig. 6 EDX spectrums at the point-X (a) and at the point-Y (b) shown in Fig. 5(b) of the drawn Cu-5 at% Zr alloy wire with $\eta=8.6$.

Fig. 7 High magnification figure of encircled parts A and B of Fig. 5; STEM-BF (a) and HAADF (b) images.

観察した BF 像(a), HAADF 像(b)である. 明るく観察される α -Cu 相, 暗く観察される Cu_9Zr_2 化合物相がともに直線的なナノ層状となっている. 層状 α -Cu 相内には薄いコントラストが見られるが, 各層内には明確な高転位密度となる転位下部組織が発達している様子はほとんど観察されない. これは, WD の加工度(η)が大きくなるに従って増殖する転位の大部分は, 各相の境界や変形双晶で吸収され, あるいは消滅していくものと考えられる.

Fig. 8(a)は, Fig. 7(a)の領域 C を倍率 300 万倍の高倍率で観察した BF 像(a)と, 電子ビーム径約 1 nm のナノ電子線回折(NBD: Nano Beam electron Diffraction)像(b)である. 矢印で示す Cu_9Zr_2 化合物相内には, 結晶の生成を示す格子像が観察されない直径約 5 nm の領域が認められる. この領域から得た電子ビーム径約 1 nm の NBD 像には微結晶とアモルファス相らしき回折パターンが観察される. これらの回折パターンにはついては, 今後詳細に調べていく予定にしている. NBD 像には, α -Cu 相や Cu_9Zr_2 化合物相から拾ったと思われる回折斑点も観察されている. ここで, Cu_9Zr_2 化合物相は立方晶に近い格子定数を持つ正方晶(tP24)の構造を取るため^{19,24)}, 本来 WD に伴うせん断変形が容易であ

る. しかし加工度がある限度を超えると, Cu_9Zr_2 化合物相の一部は強加工されナノアモルファス相が生成するものと考えられる. このナノアモルファス相の生成に, Fig. 6 で示す Cu_9Zr_2 化合物相中の O がどのように寄与しているのかは現在の所分かっていない. このようなナノアモルファス相は, Cu-4 at% Zr 合金線材でも観察され, 加工度が大きくなるに従って増加していく傾向にあった. つまり, 加工度が大きくなるに従って, ナノ層状 Cu_9Zr_2 化合物相中のナノアモルファス相が増加し, 実質 Cu_9Zr_2 化合物相が減少することを示している. これらのことは, Fig. 3 で示した加工度が大きくなるに従って, ヤング率が増加することに関係しているものと考えられる.

Fig. 3 に示すように, 引張強度(σ_{UTS})とヤング率(E)が, 加工度(η)の増加とともに直線的に増加する. この理由のひとつを調べるために, $\eta=5.9$ および $\eta=8.6$ で WD した Cu-4 at% Zr 合金線材の α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の平均層幅を STEM 像から求めた結果を, Fig. 9 に示す. α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の層幅は, $\eta=5.9$ ではそれぞれ 111 nm と 12.0 nm, $\eta=8.6$ ではそれぞれ 49.0 nm と 9.0 nm である. 加工度が大きくなるに従ってナノ化している. このこと

Fig. 8 High magnification figure of encircled part C of Fig. 7(a); STEM-BF image (a) and NBD patterns (b) at the point indicated by the arrow shown in Fig. 8(a). NBD pattern consists of diffraction spots and rings caused by crystal grains and amorphous like structure, respectively.

Fig. 9 Layer width of α -Cu and Cu_9Zr_2 inter-metallic compound phases in the drawn Cu-4 at% Zr alloy wires with $\eta=5.9$ and $\eta=8.6$.

は、加工度が大きくなるに従って、 α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の複合則による高強度化以外に、 α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相のナノ化によって高強度化が図られたと考えられる。加工度が大きくなるに従って、ヤング率が増加しているが、これは Fig. 8 に示すように、ナノアモルファス相の生成による Cu_9Zr_2 化合物相の体積率が小さくなるためと考えられる。

上述したように、引張強度 2.2 GPa の高強度を示す強化機構として、WD によって (1) 変形双晶、(2) α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の複合則、(3) 層状組織を持つ α -Cu 相および Cu_9Zr_2 化合物相のナノ化などによる強化などの相乗効果が考えられるが、詳細な強化機構の解明には、さらなる組織観察が必要である。

引張強度 2.2 GPa の高強度を示しながら、16%IACS の導電率を示す理由として、Fig. 7 に示すように良導電体である α -Cu 相中にほとんど転位が観察されないことが考えられる。

5. 結 論

銅鋳型鋳造法で作製した Cu-4, 5 at% Zr 合金丸棒材を加工度 5.9 以上で伸線加工を行い、機械的・電気的性質とミクロ組織との関連性を調べた。その結果、加工度 8.6 で伸線加工した線径 40 μm の Cu-5 at% Zr 合金線材は、2.2 GPa の引張強度を持ち、16%IACS の導電率を示すことが明らかになった。その他に得られた結果は以下の通りである。

(1) Cu-4 at% Zr 合金では、加工度 (η) 9.4 (線径: 27 μm) まで伸線加工が可能であった。この線材の引張強度、共振法により求めたヤング率および導電率は、それぞれ 1774 MPa, 122 GPa, 20%IACS であった。

(2) Cu-4 at% Zr 合金線材の α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の層幅は、 $\eta=5.9$ での 111 nm と 12.0 nm から、 $\eta=8.6$ での 49.0 nm と 9.0 nm へとナノ化した。このことから、加工度が大きくなるに従って、強度が増加する一つの理由として、 α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相のナノ化が考えられる。

(3) Cu-5 at% Zr 合金では、加工度 8.6 (線径: 40 μm) まで伸線加工が可能であった。この線材の引張強度、0.2%耐力、破断ひずみ、共振法により求めたヤング率および導電率は、それぞれ 2234 MPa, 1873 MPa, 4.2%, 127 GPa および 16%IACS であった。組織は、層幅が 15.0 nm の α -Cu 相と 13.0 nm の Cu_9Zr_2 化合物相からなる緻密なナノ層状組織になっており、ナノ層状 Cu_9Zr_2 化合物内ではナノアモルファス相の生成が観察された。

(4) 強伸線加工した Cu-4, 5 at% Zr 合金線材の強化は、 α -Cu 相に生成する変形双晶、 α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相の複合則、および α -Cu 相と Cu_9Zr_2 化合物相のナノ層状化などによる相乗効果と推察できる。

(5) 引張強度 2.2 GPa の高強度を示しながら、16%IACS の導電率を示した理由として、良導電体である α -Cu 相中に

転位がほとんど観察されないためと考えられる。

文 献

- 1) H. Matsui, T. Ichikawa, S. Aoyama and R. Okada: Journal of the JRICu **41**(2002) 233-236.
- 2) K. Hasegawa, K. Mihara, T. Eguchi, I. Takahashi and T. Miyoshi: Journal of the JRICu **42**(2003) 296-299.
- 3) K. Yoshida, M. Sato and R. Ido: Journal of the JRICu **41**(2002) 71-75.
- 4) K. Yamaji: Journal of JSTP **5**(1964) 711-724.
- 5) G. Frommeyer and G. Wassermann: Acta Metall. **23**(1975) 1353-1360.
- 6) P. D. Funkenbusch, T. H. Courtney and D. G. Kubisch: Scr. Metall. **18**(1984) 1099-1104.
- 7) P. D. Funkenbusch, T. H. Courtney and D. G. Kubisch: Scr. Metall. **15**(1981) 1349-1354.
- 8) J. Bevk, J. P. Harbison and J. L. Bell: J. Appl. Phys. **49**(1978) 6031-6038.
- 9) R. M. Vennett, S. M. Wolf and A. P. Levitt: Metall. Trans. **1**(1970) 1569-1575.
- 10) C. Schoene and E. Scala: Metall. Trans. **1**(1970) 3466-3469.
- 11) <http://t-kimura03.cc.yamaguchi-u.ac.jp/classic/kaizen01/h13-5m/5m29c.htm>
- 12) Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano and H. Maeda: J. Japan Inst. Metals **55**(1991) 1382-1391.
- 13) Y. Sakai, K. Inoue, H. Wada and H. Maeda: Appl. Phys. Lett. **59**(1991) 2965-2967.
- 14) Y. Sakai and H.-J. Schneider-Muntau: Acta Mater. **45**(1997) 1017-1023.
- 15) <http://www.nims.go.jp/news/press/2005/12/vk3rak0000005cqz.html>
- 16) H. Kimura, K. Sasamori, H. Yoshida and A. Inoue: Journal of the JRICu **44**(2003) 193-197.
- 17) H. Kimura, A. Inoue, N. Muramatsu, K. Shin and T. Yamamoto: Mater. Trans. **47**(2006) 1595-1598.
- 18) H. Kimura, H. Matsumoto and A. Inoue: Mater. Trans. **48**(2007) 2674-2678.
- 19) N. Muramatsu, N. Ogawa, H. Kimura and A. Inoue: Journal of the JRICu **49**(2010) 67-72.
- 20) The Japan Institute of Metals: *Kinzoku-data-book*, 4th edition, (Maruzen, 2004) p. 182.
- 21) JRICu: *Shindouhin-data-book*, 2nd edition, (2009) pp. 342-389.
- 22) H. Miura, H. Sukegawa, T. Sakai, H. Yamaguchi, S. Yamasaki and K. Kanbayashi: Journal of the JRICu **48**(2009) 27-33.
- 23) H. Miura, Y. Takahashi, H. Yamaguchi and K. Kanbayashi: Journal of the JRICu **49**(2010) 51-55.
- 24) J. L. Glimois, P. Forey and J. L. Feron: J. Less-Common Met. **113**(1985) 213-224.