受賞記念講演：平成 29 年度技術進歩賞

高強度・高導電性亜共晶 Cu-Zr 合金の開発

村松 尚国^{1*}, 後藤 孝^{2,3}

¹ 日本ガイシ(株)金属事業部, 〒475-0825 半田市前潟町 1.

² 長岡技術科学大学, 〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1.

³ 東北大学未来科学技術共同研究センター, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10.

Development of High-strength and High-electrical-conductivity Hypoeutectic Cu-Zr Alloys

Naokuni MURAMATSU^{1*} and Takashi GOTO^{2,3}

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

² Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka 940-2188, Japan.

³ Tohoku University, NICHe, 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received February 12, 2019; Revised February 27, 2019; Accepted February 28, 2019

ABSTRACT

High-strength and high-electrical-conductivity hypoeutectic Cu-Zr alloys have been developed. The authors succeeded in balancing characteristics well in a wide range of mechanical strength and electrical conductivity by using dispersion strengthening and fiber reinforcing techniques in nano scale. These have been put to practical use by first processing hypoeutectic Cu-Zr alloy cast-material into ultra-fine wires, and are applied to various cable and wire-electrode applications. In contrast, SPS (Spark Plasma Sintering) material using commercially available powders as a raw material is in practical use as a bulk material. The history of development of hypoeutectic Cu-Zr alloys from their alloy design, their manufacturing process, and the development of eutectic/hypereutectic Cu-Zr alloy SPS material are shown in this paper.

KEY WORDS

copper-zirconium alloy, hypoeutectic phase, high strength, high electrical-conductivity, spark plasma sintering

1 緒 言

電子機器は、電子部品の軽薄短小化によって搭載する部品点数を増やすことが可能になり、同時に高機能化が急速に進んでいる。このため電子部品に用いられる銅合金には、強度と導電率の両立がますます強く求められている。しかし従来の銅やアルミニウムを主成分とする実用合金には、強度と導電率との間に Fig. 1 の矢印で示すような顕著なトレードオフの関係が存在する。筆者らはこれに対し、結晶質の銅合金として、図中に破線で示す高強度（世界最高となる 2234 MPa）と高導電率を兼備した亜共晶 Cu-Zr 合金を開発した¹⁾。本開発では粉末冶金材の伸線加工による分散強化、および溶製材による繊維強化の手法を用いて、従来の加工硬化、結晶粒微細化、固溶強化、および析出硬化法では成し得なかった強度と導電率の幅広い範囲でバランス良く特性を両立することに成功した²⁻⁶⁾。

本合金は、まず亜共晶 Cu-Zr 合金の溶製材を極細線（現在の最小径は 10 μm ）に加工して、実用化された。高強度銅合金として初めて引き上げ鋳造（VUCC：Vertical Upwards Continuous Casting）法を採用し⁷⁾、コンフォーム（連続押し出し）法⁸⁾に成功して⁹⁾、商用 Cu-Be 合金を凌ぐ以下の目標特性（Fig. 1 中に T1, T2, T3 で示す）を達成した。

Target value 1 :

導電率 90% IACS 以上, 引張強度 600 MPa 以上

Target value 2 :

導電率 70% IACS 以上, 引張強度 900 MPa 以上

Target value 3 :

導電率 40% IACS 以上, 引張強度 1200 MPa 以上

ここで、導電率とは試験材の電気抵抗率 (ρ) を調べ、20°C で 0.017241 $\mu\Omega\text{m}$ の電気抵抗率を持つ万国標準軟銅（IACS: International Annealed Copper Standard）との比として、(1) 式より求まる数値を意味する¹⁰⁾。

* Corresponding author, E-mail: naokuni@ngk.co.jp

Fig. 1 Relationship between ultimate tensile strength and electrical conductivity for the hypoeutectic Cu-Zr alloys and commercially available alloys.

$$E. C. (\%IACS) = 0.017241/\rho \times 100 (\%) \quad (1)$$

電子機器の小型軽量化を促進することが期待され、これにより使用される銅合金材料の省資源化にも繋げられる。Cuと生体安全性の高いZrとの二元系合金としたことで、リサイクル利用を容易にし、環境負荷低減も見込まれる。高い耐久性を生かした多芯の極細同軸ケーブルやロボット用の電力ケーブル、高速放電加工を可能にするワイヤ電極、車載用のヒーター線、ウェアラブル・デバイスの伸縮電線などへ応用⁹⁾が期待され、2016年秋から量産販売中である。

また、市販の粉末を出発原料とした通電加圧焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 材は、高耐摩耗性と導電性を有しており^{11,12)}、バルク材としての実用化を進めている。本稿では、合金設計から亜共晶 Cu-Zr 合金の開発に至った経緯と製造プロセス、SPS 法による共晶・過共晶合金開発への応用について紹介する。

2 合金設計

Cu-Zr 二元系合金は、8.6 mol% Zr (平衡状態図¹³⁾の表記は 8.6 at% Zr) に共晶点を持ち、共晶合金は全面が共晶組織となつて常温において難加工性を示す。そこで本開発においては、塑性加工が可能となる亜共晶組成を選択した。また、Cu 中への Zr の固溶限は 0.12 mol% である。これらのことから、本開発材の基本組成は Cu-0.2~5 mol% Zr (これ以降は Cu-0.2~5Zr と略す) とした。Fig. 2 は、(a) Cu-2Zr 合金溶製材の凝固組織の SEM 写真と、同じ視野を EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) 法で観察した (b) 結晶方位マップ (Inverse Pole Figure map) である。固溶限以上の亜共晶組成となる Cu-Zr 合金を溶解鋳造で急冷凝固すると、Fig. 2 (a) に示すような Cu 相と共晶相 (Cu 相 + Cu₂Zr 金属間化合物相) とが分散した微細なデンドライト組織となる。この後で押し出しや伸線加工すると、これら両相は長さ方向に沿って伸長するように変形する。これは、Fig. 2 (b) に示すように、同じ時間内で凝固した Cu 相と共晶相との結晶方位が局所的に一致しており⁴⁾、共晶相は変形能の高い Cu 相に引きずられる

Fig. 2 (a) SEM image, and (b) IPF map of the as-cast Cu-2Zr alloy.

Fig. 3 (a) Appearance of the Cu-5Zr alloy wire sample, (b) SEM and (c) STEM-HAADF micrographs of its longitudinal cross-section.

ように変形されるためと考えている。Fig. 3 は、Cu-5Zr 合金を伸線加工して (a) 直径 0.16 mm とした線材の外観、長さ方向断面の (b) SEM 像と (c) STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field) 像である。凝固組織でのデンドライトから Fig. 3 (b) で示す伸長した組織へと変化する過程で、暗部の Cu 相は互いに接触しあうことによって電子の良伝導体となり、明部の共晶相は繊維強化して強度に寄与するであろうことを予想し、合金設計した。繊維状の共晶相内は、さらに Fig. 3 (c) に示すような Cu 相と Cu₂Zr 相とがナノスケールで交互に並ぶ二重繊維状組織となることが分かる。このような Cu 相を金属繊維で強化する方法は、i-MMC (in-situ Metal Matrix Composite) として従来から知られている^{14,15)}。今回開発した亜共晶 Cu-Zr 合金でこのようなナノスケールの繊維状組織が生成し、高強度・高導電率を示す理由は、共晶相の結晶構造にある。Cu₂Zr 相は Cu 相と同じ立方晶 (cF-43m: a = b = c = 0.6870 nm) であり、Cu 相 (cF4: a = b = c = 0.3615 nm) に比

Fig. 4 SEM micrographs of (a) the Ar gas-atomized particles and (b) one of their cross-sections for the Cu-5Zr alloy.

Fig. 5 Relationship between cooling rate and secondary dendrite-arm-spacing (DAS) for the mold-cast Cu-11Ni alloy, and VUCC or Ar gas-atomized Cu-5Zr alloys.

べて格子定数は大きいものの、結晶の対称性が同様に高く、前述のように局所的に結晶方位の整合関係が成立するため、伸線加工によって繊維状組織が発達するものと考えている。

凝固後のデンドライト組織をさらに微細化し、伸線加工でより発達した繊維状組織を得ることを計画した。出発原料は高圧 Ar ガスアトマイズ法で作製した亜共晶 Cu-Zr 合金粉末とし、これを通電加圧焼結した後で伸線加工を行った^{5,6)}。Fig. 4 は、Cu-5Zr 合金の (a) アトマイズ粉末粒子と (b) その断面の SEM 写真である。(a) の粒子は凝集を生じているものの球形を成し、平均粒径は 25 µm である。(b) に示す粒子の断面には、急冷によって生成した微細なデンドライト組織が観察され、組織の大きさを表す二次 DAS (Dendrite Arm Spacing) の平均値は 0.81 µm であった。Fig. 5 は、二次 DAS と冷却速度の関係であり、金型 casting 法で作製した Cu-11Ni 合金の先行研究結果¹⁶⁾と、この結果から外挿して求めた亜共晶 Cu-5Zr 合金の引き上げ casting (VUCC) による溶製材⁷⁾、および Ar ガスアトマイズ粉末粒子⁵⁾でこの関係を求めた結果である。Cu-11Ni 合金に比べ、本合金の溶製材は大きな冷却速度が得られており、アトマイズ粉末粒子はさらに大きな冷却速度であることが分かる。このように、Ar ガスアトマイズ粉末粒子は、急冷凝固によって溶製材よりも小さな二次 DAS を持つ微細な組織が得られ、最終的に伸線加工して伸長する組織は、さらに微細な繊維組織になるものと当初は予測した。

Fig. 6 SEM images of longitudinal cross-section of the Cu-5Zr alloy wires produced from (a) SPS and (b) cast materials.

Table 1 Comparison of ultimate tensile strength (UTS) and electrical conductivity (E. C.) of the Cu-Zr alloy wires produced from cast and SPS materials.

		Cu-1Zr	Cu-3Zr	Cu-5Zr
Cast	UTS (MPa)	1000	1500	2230
	E. C. (%IACS)	70	35	16
SPS	UTS (MPa)	600	700	800
	E. C. (%IACS)	90	70	52

Fig. 6 は、Cu-5Zr 合金の (a) Ar ガスアトマイズ粉末を出発原料とした通電加圧焼結材から伸線加工して作製した線材と、(b) 溶製材から伸線加工して作製した線材の、長さ方向断面の SEM 写真である。(a) 前者と (b) 後者の伸線加工度 (η) は、それぞれ 10.7 と 5.9 である。ここで、伸線加工度 (η) は (2) 式で与えられ、 A_0 は加工前、 A は加工後の線材の断面積である。

$$\eta = \ln(A_0/A) \quad (2)$$

溶製材から作製した線材 (b) は η が小さいにも関わらず、顕著な繊維状組織が生成する²⁾。これに対し、通電加圧焼結材から作製した線材 (a) は、共晶相が Cu 相中に分散した組織となる⁵⁾。この違いは、通電加圧焼結中に Cu 相の回復と再結晶が起こり、Fig. 2 で見られたような共晶相との結晶方位の整合関係がなくなり、互いに結晶方位の異なる Cu 相と Cu_2Zr 相とが二相となる分散した組織に変化することによる。その結果、Table 1 にまとめるように、同じ亜共晶 Cu-Zr 合金であっても、溶製材 (Cast) から作製した場合には高強度線材に、通電加圧焼結材 (SPS) から作製した場合には高導電率線材となるように、作製することができるようになった。

3 高強度・高導電性の亜共晶 Cu-Zr 合金

前述した合金設計に基づいて、亜共晶 Cu-Zr 合金の溶製材から線材を作製する工業的プロセスの開発を行った。Fig. 7 は、実用化した (a) 引き上げ casting (VUCC: Vertical Upwards Continuous Casting) 法⁷⁾と、(b) コンフォーム (連続押し出し) 法⁹⁾の模式図である。引き上げ casting の溶解原料は、直径 8 mm の無酸素銅線 (図中 (A)) と、直径 13 mm の Cu-50 mass% Zr 母合金の粉末を Cu 管に封入した cored-wire (図中 (B)) を用いた。Zr 添加に cored-wire を使用した理由は、この母合

Fig. 7 Illustrations of (a) vertical upwards continuous casting (VUCC), and (b) single groove radial method of conform extrusion.

金の融点がZrの1852°Cに比べて895°Cと低いため、CuとZrの合金化が容易になるためである。溶解は、容量500 kgの黒鉛のつぼ内で、溶解原料(A)、(B)の投入速度を調節しながら行った。この際、つぼ上部を蓋で密閉し、さらにArガスを流して酸化を抑制した。連続铸造は、円筒形状をした黒鉛ダイス(die insert)を銅管(Cu mold)で包んだ水冷モールドを用いて、铸造棒材(cast rod)を垂直上方へ引き上げて行った。内径15 mmのダイスは、熱伝導率149 W/mKの黒鉛を採用しており、内面の仕上げ精度は表面粗さN6であった。铸造棒材の引き上げは、サーボ駆動のピンチローラーに挟んで行った。この時の平均铸造速度は1375 mm/minで、引き上げ動作と停止を交互に繰り返すことで行った。100 kg以上に連続で引き上げ铸造された亜共晶Cu-Zr合金の直径15 mmの铸造棒材は、コイル状に巻き取られ、次の連続押し出しに供せられる。次にFig. 7(b)に示すコンフォーム法を行った。これは単溝ラジアル方式(single groove radial method)と呼ばれ、引き上げ铸造棒材は回転するホイール表面の溝に挿入され、90度回転した位置にあるアバットメント(突き当てブロック)によって遮られる。このため、铸造棒材は直角に曲げられ、押し出し圧力によって熱間ダイス鋼製のダイスを通り、減面加工される。ホイールとの摩擦熱によって、押し出しは500°C以上の熱間状態で行われる。この連続押し出しでは、ダイス中心部の材料の流れが側面よりも大きく、大きなせん断変形を加えることができる特徴がある。連続押し出しによって直径5~10 mmに減面加工した後は、冷間でのダイス伸線を繰り返して線材製品の直径まで加工される。Fig. 8は、本線材製品を繊維状に編んだウェアラブル・センサー・デバイス用の導体線の例で、(a)繊維の外観と、(b)その一部を拡大したSEM写真である。この場合には、導体線には強度や導電率ばかりでなく、伸縮性を与える伸びや生体への安全性などが要求される。

4 通電加圧焼結法による共晶・過共晶Cu-Zr合金

通電加圧焼結(SPS)法は組成に依らず固化成形が可能であることから、本合金でも新たな高耐摩耗性・高導電性バルク材料の作製と製品への応用を計画して、開発を進めている。Fig. 9は、JIS K 7218に準じたピン・オン・ディスク摺動摩耗試験を行い、通電加圧焼結材の摩耗量を調べた結果¹²⁾である。ここではピンに本焼結材、回転ディスクにS45C材を用いて、鉱油を滴下しながらすべり速度0.42 m/sの条件

Fig. 8 Application example of electrically conductive fabrication using the Cu-2.5Zr alloy wires. (a) appearance, (b) high magnification figure.

Fig. 9 Wear length and weight loss of pin specimens after the pin-on-disk wear tests.

で行った。図中には、亜共晶Cu-5Zr合金の通電加圧焼結材(硬さ129 Hv, 導電率52% IACS)の比較として、無酸素銅(OFC, JIS C 1020, 硬さ89 Hv, 導電率102% IACS)とアルミ青銅(JIS CAC703, 硬さ260 Hv, 導電率6% IACS)の結果も示してある。Cu-5Zr合金は良好な導電率を有しており、OFC, CAC703と比べてピンの長さの摩耗量は1/32と1/60、重量減量は1/7と1/12であった。これは、亜共晶Cu-5Zr合金では、Cu相中に分散した粗大なCu₅Zr化合物相(Fig. 10で後述)がディスクとの真実接触面となり、十分な荷重支持効果を持つためと考えられる。このように、銅合金としての導電性と優れた耐摩耗性を併せ持つことが分かる。

これまでに、Arガスアトマイズ粉末を出発原料として通電加圧焼結を行ってきた。しかし、工業的に利用可能な出発原料粉末と、その製造プロセスを検討する必要がある。Table 2は、通電加圧焼結に供する種々の出発原料粉末と、その製造プロセスを比較検討した結果をまとめたものである。これまでのプロセスでは、CuとZr単体粉末は取り扱い時の安全性、母合金を粉砕してボールミリングした粉末は製造工程数の多さ、そしてアトマイズ粉末では専用製造設備の必要性などに問題があったのに対し、開発したプロセスでは市販のCu粉末(平均粒度1 µm)と水素化ジルコニウム(ZrH₂)粉末(粒度5 µm以下)を混合した粉末を用いることが可能である。

Fig. 10は、通電加圧焼結材の断面を観察したSEM像であり、それぞれ(a)亜共晶Cu-5Zr合金、(b)共晶Cu-8.6Zr合金、

Table 2 Pre-process steps of SPS for various raw materials and their advantage or disadvantage.

Raw material	Cu, ZrH ₂ powder	Cu, Zr metal powder	Cu, Cu-50Zr ingot	Cu-Zr alloy ingot
step-1	↓	↓	grinding	atomizing
-2	↓	↓	stamp milling	↓
-3	↓	ball milling (10 h)	ball milling (36 h)	↓
-4	↓	pellet forming (CIP)	↓	↓
-5	mixing	mixing	mixing	mixing
adv./disadv.	commercially available	lack of safety	multi-steps	special facilities

Fig. 10 SEM micrographs of SPS materials. (a) Cu-5Zr, (b) Cu-8.6Zr, and (c) Cu-15.2Zr.

(c) 過共晶 Cu-15.2Zr 合金を示す。焼結材のミクロ組織は、暗部の Cu 相と明部の Cu₅Zr 化合物相との二相からなり、Zr 添加量が高いほど Cu₅Zr 化合物相の体積分率も高くなる。Cu₅Zr 化合物相中に僅かに観察された白点は、水素の抜けた後に生成した α -Zr 相であり、周囲からの Cu の拡散が追いつかず残存したものと考えられる。Cu と ZrH₂ の混合粉末を出発原料とする場合は、このような粗大な Cu₅Zr 化合物相と Cu 相とが不均一に分散した組織となり、Fig. 6 で示した Ar ガスアトマイズ粉末を出発原料とする場合に生成する微細な二相分散組織^{5,6)}とは大きく異なる。観察された Cu₅Zr 化合物相の硬さとヤング率は、それぞれ 6.3 GPa (ピッカース換算で約 671 Hv) と 159.5 GPa である⁵⁾のに対し、Cu 相のそれらは 89 Hv¹⁷⁾, 118 GPa¹⁸⁾と低い。この Cu 相の存在によって機械切削性は良好であるが、Cu-5Zr 合金の通電加圧焼結材の平均硬さは 129 Hv 程度であり¹⁹⁾、バルク材としては不十分であった。

Cu-Zr 合金通電加圧焼結材の強度と導電率の両立性を改善するために、共晶・過共晶 Cu-Zr 合金と Cu との複合焼結体とすることを考え、これらを外層と内層に用いた二層構造の通電加圧焼結材を作製した。Fig. 11 は、外層を過共晶 Cu-15.2Zr 合金、内層を Cu とした複合焼結体の (a) 断面写真と、図中の矢印で示す界面付近を観察した (b) SEM 像である。外層と内層の界面は密着しており、SEM-EDX 分析や TEM 観察によって、黒い点は気孔ではなく、Cu と Zr の酸化物であることを確認している。このことから、Cu の拡散により密着した界面を持つ複合体が作製できたことが分かった²⁰⁾。

Fig. 12 は、この複合焼結体の (a) Zr 添加量 (x) と導電率 (δ)、および (b) Zr 添加量 (x) と最大圧縮強度 (σ_0) や 0.2%

Fig. 11 (a) Cross-sectional view, and (b) SEM image of the SPS composite material (Cu-15.2Zr/Cu).

Fig. 12 Relationships between (a) Zr content and electrical conductivity, and between (b) Zr content and compression strength or 0.2% proof stress for the Cu-xZr/Cu composite materials.

耐力 ($\sigma_{0.2}$) との関係である。接触抵抗の影響が大きく、作製できた円柱試験片の長さが短いことから、複合焼結体の導電率は正しい測定値が得られなかった。このため、並列構造を持つ複合材の混合則²¹⁾を考え、(3) 式から複合焼結体の導電率 (δ) を求めた。

$$\delta = V_{\text{Cu-Zr}} \delta_{\text{Cu-Zr}} + V_{\text{Cu}} \delta_{\text{Cu}} \quad (3)$$

ここで、 $V_{\text{Cu-Zr}}$ と V_{Cu} は Cu-Zr 合金と Cu の体積分率 (%), $\delta_{\text{Cu-Zr}}$ と δ_{Cu} はこれらの導電率 (% IACS) である。(a) Zr 添加量と導電率の関係は、Cu-Zr 合金単体では Zr 添加量の増加とともに急激に低下するが、複合焼結体とすることで導電率を大きく改善することが期待できる。一方、(b) Zr 添加量と複合焼結体の圧縮強度および 0.2% 耐力の関係は、Zr 添加量の増加とともに単調に増加した。これは Fig. 10 で観察されたように、外層の過共晶 Cu-Zr 合金で、Cu₅Zr 化合物相の体積分率が増加するためである。

共晶・過共晶 Cu-Zr 合金と Cu の複合焼結体の用途として、抵抗溶接電極への応用を検討した²⁰⁾。抵抗溶接 (スポット溶接) は、自動車ボディの量産ラインなどで多用されている方法である。Fig. 13 は抵抗溶接電極の模式図で、重ね合わせた銅板を加圧された電極で挟んで一点に大電流を集中し、点状の溶接部 (ナゲット) を形成する。抵抗溶接電極は内部を水冷され、ホルダーに収まる支持電極 (シャンク) と先端電極 (チップ) から構成される。支持電極には、導電率の他に硬さや強度、耐疲労性、耐摩耗性などが必要とされるため、一般に高強度のベリリウム銅合金 (JIS C1720) などが使用さ

Fig. 13 Schematic illustration of resistance welding electrode.

れる。一方、先端電極には、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、銅タングステン (Cu-W)、およびタングステン・窒化チタン合金 (W-TiN)²²⁾などの焼結材のほか、汎用のクロム銅 (Cu-Cr) やアルミナ分散銅 (Cu-Al₂O₃) などが使用され、亜鉛メッキ鋼板やアルミニウム板への電流集中と局所的な温度勾配を促し、適切なナゲットが形成されるように組み合わせられる。繰り返しの溶接によって先端電極が変形すると、ナゲット形成状態が変化して接合信頼性の低下を招くことになる。このため先端電極の溶接打点寿命が長く、先端電極の交換を長期間不要にできる材料が求められる。このような要求に対して、前述の複合焼結体を適用した溶接電極材料の応用を進めている。先端電極材の作製に通電加圧焼結法を用いることで、多層構造とした電極とすることも可能となる。またCu層の内側に共晶・過共晶 Cu-Zr 合金を部分的にインサートすることも可能であり、熱膨張係数が同じCuと共晶・過共晶 Cu-Zr 合金との密着界面は、ロウ付けのような剥離を起こす心配が少ない。将来的には複合焼結体を、焼結ダイスに合わせたニアネット形状にすることも可能であると考えている²⁰⁾。

5 結 言

ナノスケールの分散強化および繊維強化の手法を用いて、強度と導電率の幅広い範囲でバランス良く特性を両立することに成功し、高強度・高導電性亜共晶 Cu-Zr 合金を開発した。まず亜共晶 Cu-Zr 合金の溶製材を極細線に加工して実用化し、さまざまなケーブルやワイヤ電極などの用途へ応用されている。一方、市販の粉末を出発原料とした通電加圧焼結材は、バルク材として実用化中である。本稿では、合金設計から亜共晶 Cu-Zr 合金の開発経緯と製造プロセス、通電加圧焼結 (SPS) 法による共晶・過共晶 Cu-Zr 合金の開発について紹介した。

文 献

- 1) N. Muramatsu, H. Kimura, A. Inoue: Mater. Trans., **53** (2012) 1062-1068.
- 2) N. Muramatsu, N. Ogawa, H. Kimura, A. Inoue: J. JRICu, **49** (2010) 67-72.
- 3) N. Muramatsu, H. Kimura, A. Inoue: J. JRICu, **50** (2011) 199-203.
- 4) N. Muramatsu, H. Kimura, A. Inoue: Mater. Trans., **54** (2013) 176-183.
- 5) N. Muramatsu, T. Goto: Mater. Trans., **54** (2013) 1213-1219.
- 6) N. Muramatsu, T. Goto: J. JIC, **53** (2014) 192-197.
- 7) N. Muramatsu, M. Akaiwa: Mater. Trans., **57** (2016) 1794-1800.
- 8) T. Tonogi, K. Okazato, S. Tsukada: Hitachi-Densen, **21** (2002) 103-105.
- 9) N. Muramatsu: Proceedings of Copper 2016 in Kobe, DA1-1, (2016) 2436-2447.
- 10) Dou oyobi dougoukin no kiso to kougyou gijutu (kaitei-ban): Japan Copper and Brass Research Association, (1994) 423.
- 11) N. Muramatsu, T. Goto, H. Katsui, M. Akaiwa: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **63** (2016) 132-138.
- 12) N. Muramatsu, T. Goto, H. Katsui, M. Akaiwa: J. Japan Inst. Copper, **55** (2016) 178-182.
- 13) D. Arias, J. P. Abriata: Bull. Alloy Phase Diagram, **11** (1990) 452-459.
- 14) J. Bevk, J. P. Harbison, J. L. Bell: J. Appl. Phys., **49** (1978) 6031-6038.
- 15) Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, H. Maeda: J. Japan Inst. Metals, **55** (1991) 1382-1391.
- 16) K. Shimizu, Y. Nakatani, E. Okuda, B. Terashita: Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, **7** (1968) 126-134.
- 17) Shindouhin-data-book, second edition: Japan Copper and Brass Research Association, (2009) 76.
- 18) Shindouhin-data-book, second edition: Japan Copper and Brass Research Association, (2009) 54.
- 19) N. Muramatsu, T. Nakajima: Proceedings of 21th SPS Forum, (2016) 97-100.
- 20) N. Muramatsu, T. Goto: Ceramics Japan, **53** (2018) 615-618.
- 21) N. M. Tallen, Ed.: Electrical conductivity in Ceramics and Glass, Part B, Marcel Dekker, (1974) 628.
- 22) R. Takaguchi, T. Yamaguchi, K. Nishio, S. Mukae, A. Mishima: Abstracts of Spring (162th) Meeting of J. Japan Inst. Metals and Materials, (2018) 87.