

Cu-Fe-P 合金の粒子分散と耐熱性†

北 和 久* 小 林 一 徳** 門 前 亮 一*

Dispersions of Particles and Heat Resistance in a Cu-Fe-P Alloy

by

Kazuhisa KITA*, Kazunori KOBAYASHI** and Ryoichi MONZEN*

The influence of dispersions of particles on the recrystallization behavior has been examined in industrially processed specimens of a Cu-Fe-P alloy (CDA194). The specimens are produced through the steps of hot rolling, cold rolling, aging and final cold rolling. The $\gamma \rightarrow \alpha$ martensitic transformation of small coherent γ -Fe precipitate particles which form on decreasing temperature during hot rolling is induced by subsequent cold rolling. Aging following the cold rolling produces fine γ -Fe particles, which are transformed to α -Fe by final cold rolling. The nucleation of recrystallization occurs predominantly at coarse Fe_3P particles, observed after the hot rolling, larger than about $1\mu\text{m}$ in diameter. A denser dispersion of smaller α -Fe particles shows a larger retarding effect on grain-boundary migration. A specimen with smaller α -Fe and smaller Fe_3P particles has a higher heat resistance and a higher strength.

Key words : Cu-Fe-P alloy, α -Fe particles, Fe_3P particles, Nucleation of recrystallization, Grain-boundary pinning

1 緒 言

Cu-Fe 系合金は Fe の析出を利用した耐熱合金であり、IC リードフレームなどの電子部品として広く使用されているが、その代表的なものの一つとして、少量の P と Zn、2wt% 程度の Fe を含有する CDA194 合金がある。近年、IC リードフレームの小型化、薄型化、多ピン化などによる発熱量の増大に伴って、Cu が有する良好な電気伝導性をできるだけ低下させることなく、機械的性質、特に硬質板での耐軟化特性を向上させることがより重要な課題となっている。

Cu-Fe 系合金の析出挙動および耐熱性については従来から多くの研究がなされている。^{1)~9)} Cu-Fe 合金を適切な温度で時効すると、第 2 相として Cu 母相と整合な微細 γ -Fe 粒子が析出する。この γ -Fe 粒子は塑性変形を加えると、 α -Fe 粒子にマルテンサイト変態する。^{1), 2)} その後の焼なましによる回復・再結晶の過程において、 α -Fe 粒子は再結晶粒界の移動を抑制し、軟化に対して遅延効果を持つと考えられている。¹⁾ しかしながら、Cu-Fe 系合金の耐熱性について検討された今までの研究は、主に基礎的な面を重視して作製された試料を使って行われたものであり、工業用実用材の析出挙動と耐熱性を調査した報告はほとんど見あたらない。^{3), 4)}

そこで本研究では、CDA194 合金を用いてまず、分散粒子の分布形態が異なる何種類かの実用材を作製し、製造工程で生成する分散粒子の種類と形態を明確にした。さらに、これらの実用材の耐軟化特性を比較し、再結晶挙動に及ぼす粒子分散の影響を検討した。

2 実 験 方 法

Fig. 1 に試料の作製工程を示す。Cu-2.15wt%Fe-0.15

wt%Zn-0.03wt%P 合金の鑄塊を 970°C で均質化処理後、 970°C から熱間圧延を開始し、終了後シャワーによる水冷を行った (板厚 16mm)。続いて圧延率 89% の冷間圧延を行い、Table I に示すような 6 種類の時効処理を施した (板厚 1.7mm)。さらに圧延率 93% の最終的な冷間圧延を行い、分散粒子の分布形態が異なる各種実用材を

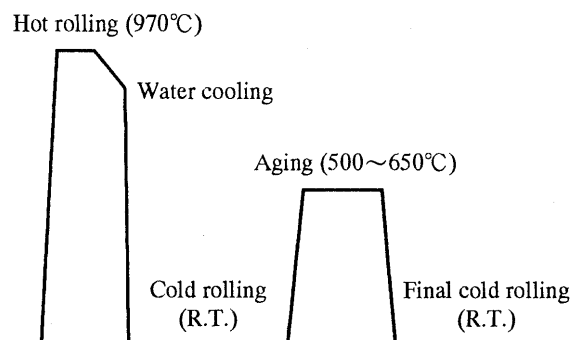


Fig. 1. Schematic illustration of manufacturing process of a CDA194 alloy.

Table I. Aging condition of specimens used.

Specimen	Aging condition
1	$500^\circ\text{C} \times 1\text{h}$
2	$575^\circ\text{C} \times 1\text{h}$
3	$650^\circ\text{C} \times 1\text{h}$
4	$500^\circ\text{C} \times 6\text{h}$
5	$500^\circ\text{C} \times 24\text{h}$
6	$500^\circ\text{C} \times 48\text{h}$

† 原稿受理 平成 11 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 1999

* 正 会 員 金沢大学工学部機能機械工学科 〒920-8667 金沢市小立野, Dept. of Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

** (株)神戸製鋼所アルミ・銅カンパニー 〒651-2271 神戸市西区高塚台, Aluminum & Copper Company, Kobe Steel Ltd., Nishi-ku, Kobe, 651-2271

作製した (板厚 0.125mm).

これらの各工程の試料から薄膜試料を作製後, 日立製 H-800 型と H-9000 型透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い, それぞれ加速電圧 200kV, 300kV にて観察した. 整合 γ -Fe 粒子の直径は各種試料中の 100 個以上の粒子において, 歪コントラストの無コントラスト線の長さから求めた.¹⁰⁾ 粒子密度は, 厚さが等しい位置に現れる等厚干渉縞を利用した消衰縞法¹¹⁾ より薄膜試料の厚さを求め, 測定した. 粗大粒子の体積率の測定では走査型電子顕微鏡も使用し, 点算法により定量化した.

冷間圧延後の実用材から平行部の幅 12.5mm, 長さ 60mm, 厚さ 0.125mm の引張試験片を切り出した. この際, 試験片の長手方向が圧延方向と平行となるように採取した. 引張試験はインストロン型試験機を用い, ひずみ速度 $1.4 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ にて室温で行った.

導電率の測定では各種実用材から圧延方向と平行に, 長さ 300mm, 幅 12mm, 厚さ 0.125mm の試験片を採取した. 導電率は電気抵抗をダブルブリッジから測定し, 平均断面積法により算出した.

硬さ特性の調査では, 各種実用材を $350^\circ\text{C} \sim 620^\circ\text{C}$ で 1min 等時焼なましまたは 500°C で最高 2.5h までの恒温焼なましを塩浴中で行った後, マイクロビッカース硬度計を用い, 200g 荷重下にて圧延方向に垂直な板厚断面の中央部の硬さを約 10 箇所測定した.

3 実験結果

3・1 各作製工程の TEM 観察

Fig. 2 は各作製工程における試料の代表的な TEM 像である. (a) は熱間圧延後の TEM 像であり, 整合ひずみに起因するコーヒー豆状のコントラストを示す準安定な球状 γ -Fe 析出粒子が見られる. γ -Fe 粒子サイズの分布を調べた結果, 2つのピークが認められた. このような整合 γ -Fe 粒子は熱間圧延中あるいは水冷中に形成されたものであるが, 2つのサイズ分布が存在するのは冷却中の核形成温度が異なるためであると解釈できる. 以後, 粒子サイズの大きい粒子と小さい粒子を区別して, それぞれ大粒子, 小粒子と表すことにする. (b) は続く冷間圧延後の TEM 像である. 塑性変形により γ -Fe 粒子は, 図に見られるような α -Fe 粒子へとマルテンサイト変態を起こした. 変態した粒子は層状から成る内部双晶構造を持っており, それぞれのバリエントは Cu 母相との間に, Kurdjumov-Sachs の方位関係を持っていることが確認された.²⁾ 冷間圧延に続く時効により新たに微細な γ -Fe 粒子 (微細粒子) が形成され, しばしば転位上に優先的に析出しているのが観察された. さらに最終的な冷間圧延を加えることにより, 微細 γ -Fe 粒子もマルテンサイト変態した. このときの分散粒子の TEM 像を (c) に示す. ただし, 粒子サイズに影響しない程度の焼なまし ($500^\circ\text{C} \times 5\text{min}$) を施してある. 大, 小および微細 α -Fe 粒子が, 比較的ランダムに分布しているのが見られる.

また, これらの Fe 粒子の他に熱間圧延後の試料では, Fig. 3 に示すような粗大粒子も観察された. このような粗大粒子の電子回折像を解析した結果, bct 構造を持つ

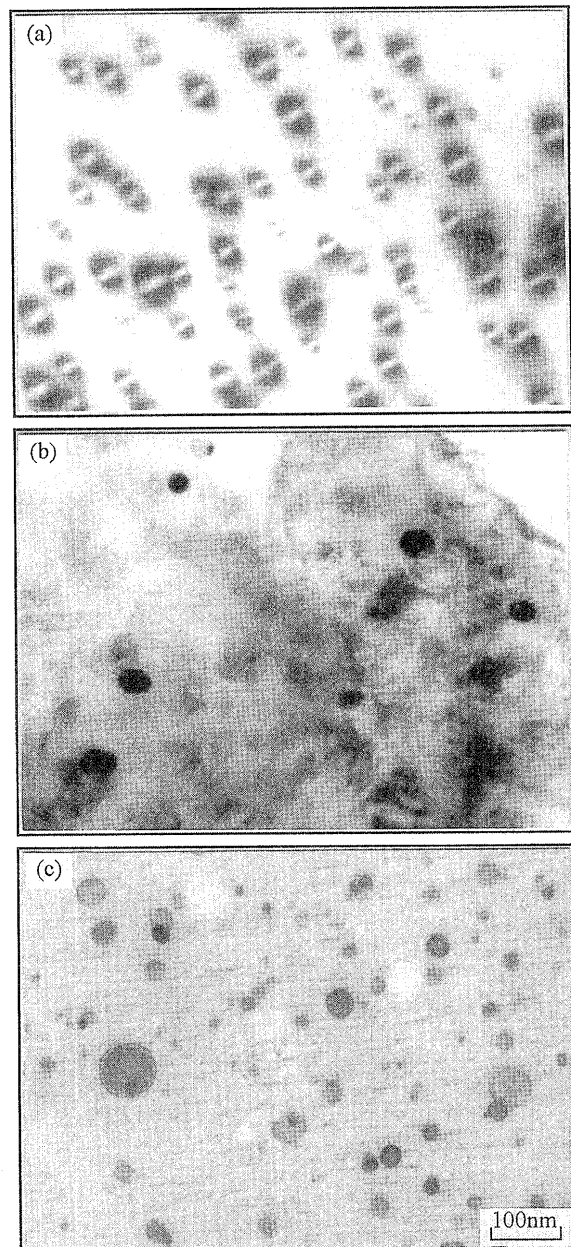


Fig. 2. Transmission electron micrographs after (a) hot rolling, (b) cold rolling and (c) final cold rolling (specimen 2).

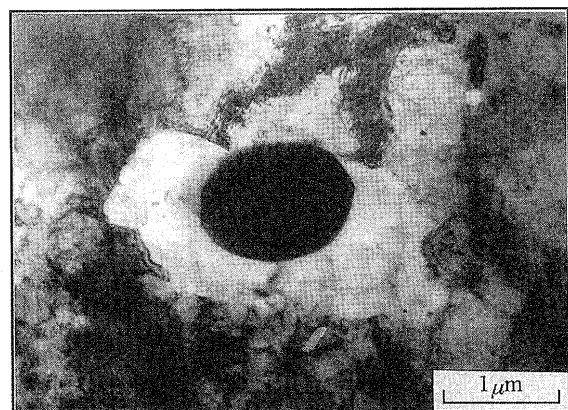


Fig. 3. Nucleation of recrystallization at a coarse Fe_3P particle in a specimen 1 annealed at 500°C for 30sec after final cold rolling.

安定 $\delta\text{Fe}_3\text{P}^{4),5)}$ であることがわかった。

Table II に、時効後の各試料における平均粒子直径と体積率を示す。各試料の Fe 粒子の体積率はほぼ等しいが、サイズには違いが認められ、特に微細 Fe 粒子の違いは非常に大きい。大、小 Fe 粒子では密度（それぞれ約 $1.0 \times 10^{-7} \text{nm}^{-3}$, $1.5 \times 10^{-7} \text{nm}^{-3}$ ）の違いは見られなかったが、微細 Fe 粒子の密度には明確な差異が認められた。このような Fe 粒子サイズと密度の違いが、以下に示すように、引張強度特性および耐熱性に大きな影響を与える。一方、 Fe_3P 粒子は Fe 粒子と比べて、粒子直径が非常に大きく、密度は著しく低かった。各試料間でサイズと密度が異なっていたにもかかわらず、体積率はいずれの試料でもほぼ等しく、約 0.04 であった。この値は、すべての P 原子が Fe_3P 粒子を形成すると仮定して計算される体積率と一致しているため、どの試料においても P は Cu 母相中には実質的に固溶していないと考えることができる。

3・2 引張試験

リードフレームは集積回路のなかで導電材料であると同時に構造材料としての役割も果たしているため、耐熱性以外に強度特性も重要となる。強度特性として、引張強さが簡便に利用されており、実用 CDA194 合金の引張強さは 300 ~ 500MPa 以上が要求されている。¹²⁾ また、曲げ加工性や繰返し曲げには伸びの大きいことも不可欠であり、少なくとも 5% 前後は必要とされる。今回調査したすべての試料について、引張試験から得られた公称応力-公称歪曲線を Fig. 4 に示す。図中の各曲線は、3 回の引張試験を行ったときの平均のものを示す。これらの試料の引張強さは 490 ~ 590MPa、伸びは 4.2 ~ 5.2% であり、実用面からの強度特性の評価という点ではこれらの試料はほぼ要求を満たしていることになる。また、耐力が高い試料ほど引張強さも高くなるが、伸びは低下している。

3・3 導電率

導電率は試料 3 が 65%IACS となり試料中では最も高く、試料 1 では 54%IACS となり最も低く、その他の試料では 60%IACS 前後であった。CDA194 合金の代表的な導電率は 65%IACS 前後とされているため、¹²⁾ 試料 1 以外はおおむね標準的な導電率を有すると評価できる。

3・4 耐軟化特性

例えばリードフレーム用製品のダイボンディングの組

立工程において、ハンダは 250 ~ 350°C で接合されるため、短時間加熱での耐軟化特性が重要視される。¹²⁾ Fig. 5 に各種実用材に 1min の等時焼なましを行ったときのビッカース硬さと焼なまし温度との関係を示す。焼なまし前の供試材の硬度は Fig. 4 の引張強さと良く対応しており、硬度の高い試料ほど引張強さが高くなっている。また、各試料間において耐軟化特性の違いが認められ、耐熱性は高い試料から順に試料 1, 4, 5, 6, 2, 3 となっている。これらの試料のうち試料 3 の 350°C 焼なましでは軟化が認められるため、ハンダ接合法にてダイボンディングを行う際には問題となるであろう。

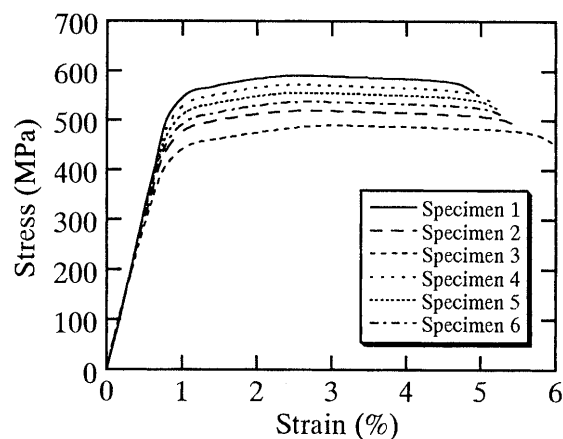


Fig. 4. Stress-strain curves for specimens 1 to 6 after final cold rolling.

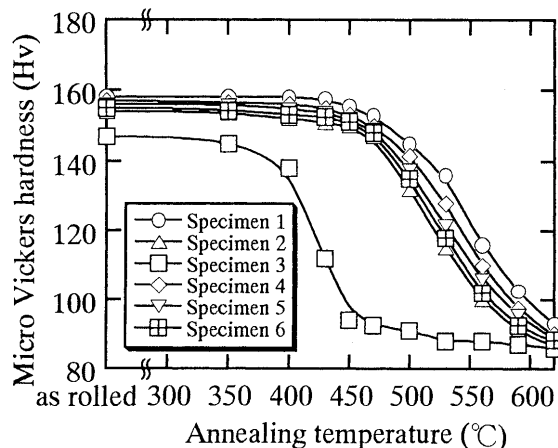


Fig. 5. Softening behavior of specimens 1 to 6 in isochronal annealing for 1min.

Table II. Average diameter and volume fraction of Fe particles and value of F/γ for each aged specimen.

Specimen	Particle diameter (nm)				Volume fraction of Fe particles	$F/\gamma (\times 10^6 \text{ m}^{-1})$
	Large Fe	Small Fe	Fine Fe	Fe_3P		
1	55	17	5	800	0.020	10.7
2	65	19	10	1200	0.021	6.0
3	69	19	13	1300	0.021	4.6
4	58	18	6	900	0.021	9.9
5	62	18	7	1000	0.021	8.8
6	64	19	9	1100	0.021	6.7

Fig. 6 に、各種実用材について、500°Cで恒温焼なまししたときのビッカース硬さの変化を焼なまし時間に対して示す。この図からも各試料の耐軟化特性の違いを確認することができる。軟化が生じ始める時間は試料3が最も短く、試料1は最も長く、その他の試料については明瞭ではないが、おおむね試料2, 6, 5, 4の順で長い。潜伏期後の曲線の勾配は試料3, 2, 6, 5, 4, 1の順で緩やかになっており、再結晶粒の成長が遅い。Fig. 4 との比較から耐熱性の高い試料ほど耐力および引張強さは高く、伸びは低いことがわかる。

いずれの試料でも500°C焼なましの初期において、Fe₃P粒子の周辺で、転位密度が非常に低い再結晶粒の核形成が観察された (Fig. 3)。TEM上で、約2μm以下の再結晶粒を対象として、全再結晶粒の数に対するFe₃P粒子が核形成位置となっている再結晶粒数の割合を求めた結果、どの試料も約70%であった。これは、各試料とも粗大なFe₃P粒子は再結晶核の主要な形成位置となっていることを示している。Fe₃P粒子以外に、粒界近傍で粒界に沿って形成された無析出帯でも優先的に核形成することが考えられるが、本研究ではそのような再結晶核は観察されなかった。また、直径約1μm以上のFe₃P粒子で再結晶核が形成されており、約1μmを越えるFe₃P粒子のうち、再結晶の核形成位置となっていたFe₃P粒子の直径は、なっていなかったそれより大きいことが認められた。すなわち、再結晶核の形成のためには少なくとも約1μmが必要であり、Fe₃P粒子のサイズが大きいほど再結晶核は形成し易くなることがわかった。これに対応して、Fig. 6とTable IIを比較すれば明らかなように、一般に大きいFe₃P粒子を含む試料ほど再結晶核形成時間が短くなった。

Fig. 7は、試料1を500°Cで1min焼なまし後のTEM像である。上側が再結晶領域であり、下側が未再結晶領域である。再結晶の初期段階において、再結晶粒界が分散するα-Fe粒子によってピン止めされているのが観察される。

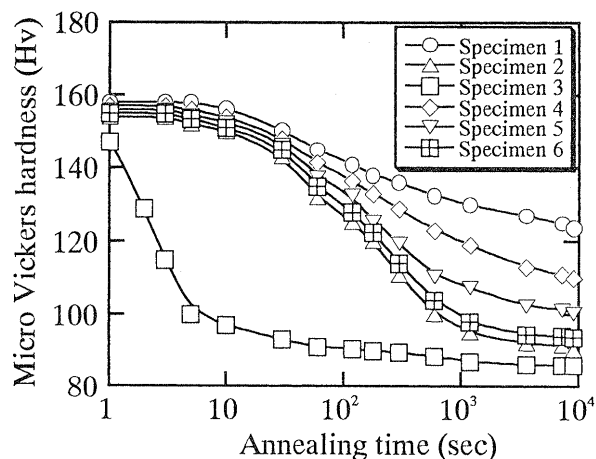


Fig. 6. Softening behavior of specimens 1 to 6 in isothermal annealing at 500°C.

4 考 察

CDA194合金の工業用実用材の引張強度特性を調査した結果、耐力と引張強さは各試料間で異なっていた (Fig. 4)。このような耐力の相違は、Cu母相中のα-Fe粒子の分散状態の違いによるものと考えられる。α-Fe粒子は分散強化因子として作用し、Cu-α-Fe合金の降伏応力はオロワン機構によって支配されていることが示されている。さらに、α-Fe粒子周りのオロワンループはTEMによっては直接観察できないが、それが実際にα-Fe粒子-Cu母相界面に存在し粒子をきつくり取り巻いていることが、モアレ縞の様相や焼なまし挙動から明らかにされている^{6), 7), 13)}。オロワン応力τは次式のように表すことができる^{14), 15)}。

$$\tau = 0.81 \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}D} \ln\left(\frac{2R}{r_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 G (= 45.0GPa) は母相の剛性率、 b (= 0.256nm) は転位のバーガスベクトルの大きさ、 r_0 (= $2b$) は転位芯半径、 ν (= 0.34) は母相のポアソン比である。 R は迂り面上の粒子断面の平均半径で、半径 r の球状粒子がランダムに分布する場合 $\sqrt{2/3}r$ であり、平均粒子間隔 \bar{D} として $\sqrt{2\pi/3fr}-2R$ を用いた。 f は粒子の体積率である。

Table IIIは、式(1)より求めたオロワン応力にテイラー因子の3.06を乗じた降伏応力の計算値と0.2%耐力の実測値をまとめたものである。なお、実験的にもCu-2%Fe合金多結晶の引張降伏応力は単結晶の臨界剪断応

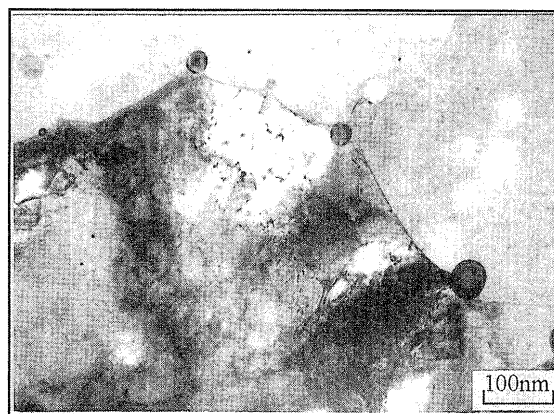


Fig. 7. Pinning of a grain boundary by α-Fe particles in a specimen 1 annealed at 500°C for 1min.

Table III. Measured 0.2% proof stress and calculated yield stress of each specimen after final cold rolling.

Specimen	0.2% proof stress (MPa)	Yield stress (MPa)
1	545 ± 10	508
2	476 ± 4	358
3	443 ± 10	302
4	527 ± 6	487
5	510 ± 8	455
6	490 ± 8	386

力の約3倍であることが示されている。⁸⁾ Fe₃P 粒子は α -Fe 粒子より平均粒子直径が極めて大きく、密度が低いため、計算には考慮していない。引張試験に用いた各種実用材は強い冷間圧延を受けており、多くの転位が導入されていたため、当然、降伏応力の計算値は0.2%耐力の実測値より低くなっている。このため計算値と実測値を直接比較できないが、値の大小関係の順序は良く一致している。以上の結果から、実用材の降伏応力と引張強さは析出 α -Fe 粒子の分散状態によって強く影響され、微細な粒子が密に分散することによって強度が高められると結論できる。

次に Fe₃P 粒子周辺での再結晶粒の核形成について考察する。圧延変形後の組織では場所的に結晶の格子回転が異なっており、このような変形の局所不均一性の中で蓄積エネルギーが大きく、格子湾曲の大きい位置が最も容易にひずみを解放して核形成できるという考え方が一般的である。硬く粗大な粒子を含む合金を強圧延した後の再結晶の核形成についてその場 TEM 観察を行った研究では、粒子の周辺に deformation zone の不均一変形領域が形成され、再結晶は deformation zone または粒子-母相界面で核形成することが明らかとされている。^{16), 17)} 本研究の場合、どちらで核形成するのかを判断することはできなかったが、最終的な冷間圧延時に他の位置と比較して最も大きなひずみの蓄積が Fe₃P 粒子を起点として生じている可能性が高い。また核形成が可能な粒子サイズには臨界値が存在し、その臨界値はひずみの増加に伴って顕著に減少すること、本研究と同程度の圧延率の場合、粒子直径の臨界値は約 1 μ m であることが実験的に示されている。¹⁸⁾ さらに臨界値を越える粒子では粒子サイズが大きいほど核形成する確率は増大することも報告されている。¹⁹⁾ これらの結果は粒子直径が大体 1 μ m 以上で核形成し、Fe₃P 粒子のサイズが大きいほど再結晶核は形成し易くなった本研究結果と一致する。

3・3 節で述べたように、試料 3 が 65%IACS、試料 1 では 54%IACS、その他の試料では約 60%IACS であった。析出 Fe 粒子の導電率への影響は無視できるほど小さいため、⁹⁾ この導電率の違いは Cu 母相中への元素の固溶量の違いによるものと考えられることができる。P はほとんど固溶しておらず (3・1 節)、また試料間では Zn の固溶量の違いもないと考えられるので、Fe 固溶量の違いが導電率の違いをもたらしていると判断できよう。すべての Zn 原子 (0.15wt%) が Cu 中に固溶していると仮定すると、これによる導電率の低下は 5%IACS 程度であり、²⁰⁾ 1h の等時軟化曲線の硬度が 1/2 になる温度、すなわち半軟化温度が純 Cu のそれよりも約 20°C 上昇することになる。^{21), 22)} この Zn の固溶による導電率の低下と冷間圧延による約 3%IACS の低下²³⁾ を考慮に入れて、文献⁹⁾ を用いて各試料の導電率から Fe 固溶量を算出した結果、試料間ではほとんど差異がなく、約 0.07 ~ 0.11wt% と推定される。純 Cu の半軟化温度はこの Fe 固溶により約 20°C の上昇が見積もられ、²²⁾ 結局 Zn と Fe の固溶により 40°C 程度の

温度上昇が見込まれる。試料 1 の半軟化温度は約 500°C であり (Fig. 6)、純 Cu の 154°C²¹⁾ と比較して約 350°C 高い。したがって再結晶温度に及ぼす元素固溶の影響は小さいことがわかる。

今回の TEM 観察から実際に粒界の移動が α -Fe 粒子によってピン止めされているのが明らかとなった (Fig. 7)。このように、再結晶粒の成長が不規則に分散している Fe 粒子によって抑制される場合、粒界移動の拘束力 F は、次式に示す Zener drag の式で近似できる。^{3), 24)}

$$F = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (2)$$

ここで、 r と f はそれぞれ粒子の平均半径と体積率であり、 γ は粒界エネルギーである。各試料における γ の値は等しいと考えることができるため、便宜上 F/γ の値を式 (2) より算出した結果を Table II に示す。但し、Fe₃P 粒子は粒界移動の拘束力にほとんど影響を及ぼさないため Table II には載せていない。試料 1, 4, 5, 6, 2, 3 の順に F/γ 値が小さくなり、Fig. 5, 6 の耐熱性の高い方からの順序と一致している。したがって実用材では α -Fe 粒子が細かく密に分散するほど、ピン止めによる粒界移動の拘束力が大きくなり、再結晶の遅延効果が高まると結論される。

最後に、以上の結果を基に、工業用実用材としての高耐熱性 Cu-Fe-P 系合金を得るための指針について考える。高耐熱性を与えるためには、再結晶の核形成位置となる粗大な Fe₃P 粒子の形成を抑制し、実用材中の α -Fe 粒子を細かく密に分散させることが重要となる。CDA194 合金に含有する P は脱酸に必要なだけでなく Fe 粒子の核生成を促進するため、⁵⁾ 耐熱性を向上させるには欠かせず、結果として Fe₃P 粒子形成の抑制は困難となる。このため、できるだけ Fe₃P 粒子のサイズを小さくすることを目指す必要がある。これと同時に実用材中の α -Fe 粒子を細かく密に分散させるためには、製造工程中の熱間圧延をより高温で行い、急冷することにより大きなサイズの Fe 粒子の析出を抑えることが効果的であると考えられる。しかし現実的には熱間圧延機の構造上、熱間圧延条件を飛躍的に改善することは容易ではない。そこで時効条件を最適にするか、あるいは元素を添加する⁵⁾ 等の処置を行って α -Fe 粒子を微細に析出させることが必要であろう。当然この際には、伸びおよび導電率への影響をも包含した総合的な耐熱性の向上を志向することが重要である。

5 結 言

CDA194 合金の工業用実用材を用いて、製造工程で生成する粒子の種類と形態を詳細に調べるとともに、耐軟化特性と引張強度特性に及ぼす粒子の分布形態の影響を検討した。得られた結果は次のように要約できる。

(1) CDA194 合金の熱間圧延あるいはその後の水冷中に球状 γ -Fe 粒子が析出した。続く冷間圧延によりこれらの Fe 粒子は $\gamma \rightarrow \alpha$ マルテンサイト変態した。その後の時効で新たに微細な γ -Fe 粒子が析出し、さらなる冷間圧延により全ての粒子が α -Fe となった。実用材ではこの

ように形成された α -Fe 粒子と粗大な Fe_3P 粒子が観察された。

(2) 粗大な Fe_3P 粒子は再結晶粒の主要な核形成位置となり、直径約 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子で再結晶核が形成された。一方、 α -Fe 粒子が細かく密に分散するほど、粒子のピン止め効果が大きくなり、粒界移動が顕著に抑制される。より小さな α -Fe 粒子とより小さな Fe_3P 粒子を含む実用材ほど、耐熱性と引張強さが高く、伸びは小さい。

本研究は石川県工業試験場と北陸先端科学技術大学院大学の電子顕微鏡を用いて行ったことをここに付記し、謝意を表す。また実験に協力いただいた、元本学学生の篠田貴弘、木村和義の両君に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 美馬源次郎, 堀 茂徳, 佐治重興, 富永幸克, 日本金属学会誌, **33**, 521 (1969).
- 2) M. Kato, R. Monzen and T. Mori, *Acta Metall.*, **26**, 605 (1978).
- 3) 大迫敏行, 横沢公一, 風間敬三, 鈴木 寿, 伸銅技術研究会誌, **28**, 133 (1989).
- 4) 藤原英道, 宮内理夫, 中野耕作, 古河電工時報, **94**, 70 (1994).
- 5) 藤原英道, 里 達雄, 神尾彰彦, 日本金属学会誌, **59**, 502 (1995).
- 6) R. Monzen, Y. Kawaguchi and T. Mori, *Acta Metall.*, **30**, 965 (1982).
- 7) 門前亮一, 朝岡純也, 北 和久, 北川和夫, 日本金属学会誌, **62**, 363 (1998).
- 8) 堀 茂徳, 佐治重興, 伸銅技術研究会誌, **9**, 201 (1970).
- 9) A. Boltax, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218**, 812 (1960).
- 10) M. F. Ashby and L. M. Brown, *Phil. Mag.*, **8**, 1083 (1963).
- 11) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", p.480 (1965) Butterworths.
- 12) 日本伸銅協会, "銅および銅合金の基礎と工業技術", p.451 (1994).
- 13) A. Sato, S. Onaka, R. Monzen, K. Kitagawa and T. Mori, *Acta Metall.*, **32**, 655 (1984).
- 14) M. F. Ashby, "Physics of Strength and Plasticity", p.113 (1969) The M. I. T. Press.
- 15) P. B. Hirsch and F. J. Humphreys, "Physics of Strength and Plasticity", p.189 (1969) The M. I. T. Press.
- 16) F. J. Humphreys, *Acta Metall.*, **25**, 1323 (1977).
- 17) J. R. Porter and F. J. Humphreys, *Metal Sci.*, **13**, 83 (1979).
- 18) F. J. Humphreys, *Metal Sci.*, **13**, 136 (1979).
- 19) R. Sandström, *Z. Metallk.*, **71**, 681 (1980).
- 20) L. Addicks, *Trans. AIME*, **36**, 18 (1906).
- 21) 堀 茂徳, 田井英男, 片山博彰, 伸銅技術研究会誌, **20**, 205 (1981).
- 22) 日本銅センター, "銅と技術", p.1 (1970).
- 23) D. K. Crampton, H. L. Burghoff and J. T. Stacy, *Trans. AIME*, **143**, 228 (1941).
- 24) C. S. Smith, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175**, 15 (1948).