

[論文]

Mn添加したCu-Ni-Si合金の不連続析出物生成挙動

韓国材料研究所 極限素材研究部門 韓 承 傳
韓国材料研究所 極限素材研究部門 崔 恩 愛
江原大学 材料工学科 林 聖 煥
島根大学 材料エネルギー学部 千 星 聡*

Discontinuous Precipitating Behavior for Cu-Ni-Si Alloy With Mn Addition

Extreme Materials Institute, Korea Institute of Materials and Science Seung Zeon Han
Extreme Materials Institute, Korea Institute of Materials and Science Eun-Ae Choi
Department of Materials and Science, Gangwon University Sung Hwan Lim
Faculty of Materials for Energy, Shimane University Satoshi Semboshi

(Received March 11, 2024 ; Accepted May 12, 2024)

We investigated the age-induced precipitation behavior of Cu-4.0 wt.% Ni-1.1 wt.% Si alloy with 0.7 wt.% Mn addition, in comparison to that of the non-Mn added Cu-4.7 wt.% Ni-1.1 wt.% Si alloy. In the Cu-Ni-Si alloy without Mn addition, fine orthorhombic δ -Ni₂Si precipitates were dispersed within the matrix grains, and simultaneously the lamellar structures of δ -Ni₂Si and Cu laminates were coarsely developed at the grain boundaries. On the other hand, in the Cu-Ni-Si alloy with Mn addition, a small amount of Mn₆Ni₁₆Si₇ particles (commonly called as the G phase, cubic structure) with a size of less than 100 nm was formed at the grain boundaries, although the lamellar structures containing coarse δ -Ni₂Si laminates were significantly disappeared. As a result, the decrease in hardness after over-aging (peak-hardening aging) conditions was suppressed. DFT analysis showed that adding Mn to the Cu-Ni-Si alloy reduces the interfacial energy between the G phase and the Cu matrix. This supports the experimental fact that Mn addition to Cu-Ni-Si alloys promotes the formation of G phase at grain boundaries.

Keywords: Cu-Ni-Si alloy, heterogenous nucleation, discontinuous precipitation, G-phase, density functional theory

1. 緒言

Cu-Ni-Si合金は強度特性に優れ、導電性も比較的高いなどの特徴を有するため、電気・電子デバイス用部品を構成する導電材料として注目されている。本合金の強度特性は、時効処理によって大きさ10 nm以下の円板上微細 δ -Ni₂Si粒子が結晶粒内に高密度分散することにより高められる^{1)~4)}。よって、強度特性を更に向上するためには、析出物の分布や大きさ、形状を制御することが重要となる¹⁾。このためのアプローチとして、Ni、Si添加量を増やして微細 δ -Ni₂Si粒子の析出量を増加させ

ることが方策の一つとなる。しかし、単にNi、Siの添加量を増やしてもCu-Ni-Si合金の強度を期待通りに向上できるとは限らない。なぜなら、Ni、Si添加量の増加は結晶粒内の微細 δ -Ni₂Si粒子だけでなく、結晶粒界でのラメラ組織(粗大 δ -Ni₂SiとCu母相との積層組織)の不連続生成も助長するためである⁵⁾。粗大 δ -Ni₂Siはそれ自体の析出強化能が低いだけでなく、本来結晶粒内で微細 δ -Ni₂Si粒子の生成に寄与するはずの元素を相当量消費するため、微細 δ -Ni₂Si粒子の生成を目減りさせる。さらに、脆性な δ -Ni₂Siが粒界に粗大に形成すると応力負荷時に破壊の起点となり機械的特性を損なう。よって、Ni、Si含有量が高いCu-Ni-Si合金では、特に粒界からの不連続析出を抑制することが重要となる。

* 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060

Tel : 0850-32-6654

E-mail : ssemboshi@mat.shimane-u.ac.jp

Table 1 Nominal composition of alloys prepared in this study.

wt.%	Cu	Ni	Si	Mn
Cu-Ni-Si alloy	Bal.	4.75	1.13	-
Cu-Ni-Si-Mn alloy	Bal.	4.04	1.13	0.71

Mn、Ni、Siを含有する高合金銅では、これらの三元金属間化合物相 ($Mn_6Ni_{16}Si_7$ 相、通称「G相」) が粒界に形成されることが知られている⁶⁾⁷⁾。我々のグループでは、高Ni、Siを含むCu-Ni-Si合金でもMn添加すると、高合金銅と同様にG相が粒界に優先的に生成し、その結果、従来のラメラ状不連続析出が抑制される可能性があると考えた。つまり、標準生成エネルギーの試算からも、Mn添加によりCu-Ni-Si合金中にG相が生成すると予想される。G相は立方晶で格子状数 a が1.106 nmであり、Cu母相 ($a=0.361$ nm) とは整合性が低いが、結晶粒界などの構造欠陥上に不均一生成すると推察する。もしG相が結晶粒界上に生成すれば、粗大 δ -Ni₂Si含むラメラ組織の形成に影響を及ぼすはずである。

本研究では、高Ni、Si含有量のCu-4.7 Ni-1.1 Si合金 (wt.%) に対して、Niの一部をMnで置換した試料を作製した。本試料の時効析出および硬化挙動を評価し、Mn添加の効果を検討した。その結果、Mn添加した合金では、Mn添加なしの合金と同様に結晶粒内の微細 δ -Ni₂Siが連続析出した。結晶粒界では、従来の粗大 δ -Ni₂Siの不連続析出は生成されず、G相が粒状に不均一核生成した。これに起因して、ピーク時効後 (過時効) での機械的特性の低下は抑制できた。さらに、不均一核生成の相安定性を密度汎関数理論計算 (DFT) により検討した所、Mn添加したCu-Ni-Si合金の結晶粒界では δ -Ni₂Si相よりもG相の方が不均一核生成しやすいことを明示した。

2. 実験方法

純銅 (純度 99.99%)、純Si (99.9%)、純Ni (99.9%) および純Mn (99.9%) を Table 1 の組成になるよう秤量して、高周波溶解-鋳造にて合金インゴットを作製した。980°Cで1 h溶体化処理した後に水中へ急冷した。溶体化材から小片状試験片を切出した試料を450、500、550°Cで1~24 h等温時効に供した。

時効材の強度特性を評価するために、ビッカース硬さ試験を行った。ビッカース硬さ試験機 (HM210, Mitutoyo) にて、荷重100 gf、荷重負荷時間10秒の条件で測定した。導電率は抵抗測定器 (携帯用ダブルブリッジ2769, Yokokawa) による体積抵抗値を用いて算出した。時効材の微細組織観察および析出物の構造解析は光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEOL-2100F, JEOL、加速電圧: 200 keV) を使用した。時効析出物相 (斜方晶 δ -Ni₂Siおよび立方晶G- $Mn_6Ni_{16}Si_7$ 相) の相安定性を検討するために、密度汎関数理論 (DFT) を用いた第一原理計算を行った。プロジェクター補正波 (PAW) 擬ポテンシャル⁸⁾⁹⁾ は、カットオフエネルギーを450 eVとして

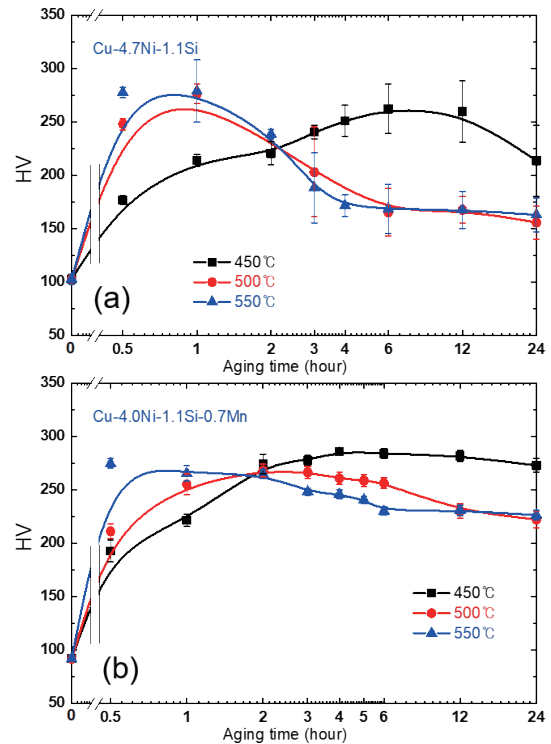


Fig. 1 Hardening behavior of (a) Cu-4.7 Ni-1.1 Si and (b) Cu-4.0 Ni-1.1 Si-0.7 Mn alloys isothermally aged at 450, 500, and 550°C.

展開した。交換相関ポテンシャルを導出するために Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^{10)~12)} にある Perdew-Burke-Ernzerhof 近似を使用した。Cu母相、 δ -Ni₂Si、G- $Mn_6Ni_{16}Si_7$ の体積エネルギー、およびCu母相/化合物相間の界面エネルギーに関する解析では、Monkhorst-Packメッシュを使用した k ポイントセットおよび各相に対して最適化した個別の k ポイントを導入した。共役勾配法の適用により、各原子にかかる残留力を0.01 eV/Å未満に減少させることができた。

3. 結果と考察

3.1 ビッカース硬さおよび導電率

Fig. 1に980°Cで1 h溶体化後に等温時効したCu-4.7 Ni-1.1 Si合金およびCu-4.0 Ni-1.1 Si-0.7 Mn合金 (以後、単にCu-Ni-Si合金およびCu-Ni-Si-Mn合金と記す) の時効硬化曲線を示す。どちらの合金も溶体化後 (時効時間 0 h) の硬さは約90 Hvであった。450~550°Cで時効すると、硬さは270 Hv以上に増加し、最高硬さ (ピーク硬さ) に達した。さらに長時間時効 (過時効) によって硬さは低下した。同温度での時効硬化曲線を比べると、Cu-Ni-Si-Mn合金では過時効 (時効時間24 h) での硬さの低下量が著しく小さい。特に、500°C時効材ではピーク硬度に到達する時間が遅れることも示された。

Cu-Ni-Si-Mn合金の溶体化後の導電率は13.5%IACSであり、Cu-Ni-Si合金溶体化材の導電率 (16.5%IACS) と比べて値が小さい。これは、NiよりもMnの方が、固溶時のCu母相の導電性低下に及ぼす寄与が大きいためである。Cu-Ni-Si-Mn合金を500°Cで3 h時効した試料

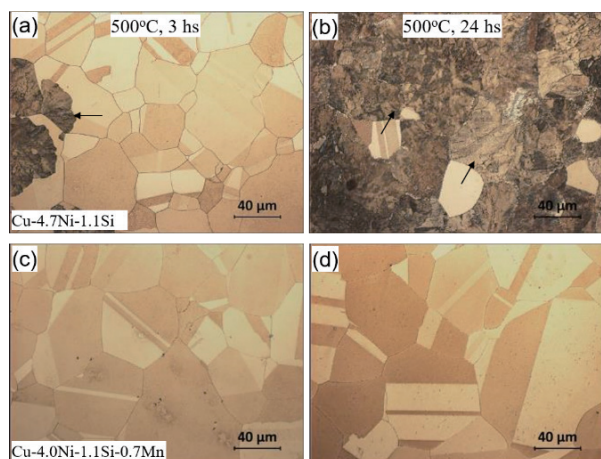


Fig. 2 Optical micrographs of the Cu-4.7 Ni-1.1 Si alloy aged for (a) 3 and (b) 24 hours, and the Cu-4.0 Ni-1.1 Si-0.7 Mn alloy aged for (c) 3 and (d) 24 hours. The arrows in (a) and (b) indicate discontinuous precipitates.

の導電率は25.6%IACS、24 hでは26.1%IACSであった。これは、Cu-Ni-Si合金の場合(3 h時効材で39.2%IACS、24 hでは41.1%IACS)と比べて変化量が少ない。これは、時効で生成する析出物量がCu-Ni-Si-Mn合金の方が少なかったことを示唆している。

3.2 組織観察

Mn添加によるCu-Ni-Si合金の高強度化の機構を検証するため、500°Cで3 hおよび24 h時効した試料の組織を光学顕微鏡で観察した⁴⁾。その結果をFig. 2に示す。Cu-Ni-Si合金では、ピーク時効時間をやや過ぎた試料(3 h)でラメラ状不連続析出物に占有された結晶粒が部分的に観察された(Fig. 2 (a) 矢印部)。24 h時効材では試料のほぼ全面に不連続析出が見られた(Fig. 2 (b))。このような不連続析出物の生成挙動は、他組成のCu-Ni-Si合金の析出挙動ともよく一致する¹³⁾。一方、3 hおよび24 h時効したCu-Ni-Si-Mn合金では、光学顕微鏡による観察からは第二相の生成は認められなかった(Fig. 2 (c, d))。

時効による組織変化、特に粒界付近での析出物の生成挙動を確認するために、TEM観察を行った。Fig. 3には500°Cで3 hおよび24 h時効したCu-Ni-Si合金のTEM写真を示す。ここで、Cu-Ni-Si合金はFig. 2 (b)のように大部分をラメラ状不連続析出物が占有しているが、結晶粒界付近の不均一核生成の挙動に検討するために、ラメラ状不連続析出物が発達していない部分に着目した。時効時間3 hのCu-Ni-Si合金では、結晶粒内に微細析出物(δ -Ni₂Si、斜方晶、格子定数 $a=0.499$ nm, $b=0.372$ nm, $c=0.706$ nm)が生成した(Fig. 3 (a))。

時効時間が24 hになると、結晶粒内の微細 δ -Ni₂Siはやや大きくなった。粒界では析出物相のない領域(Precipitation free zone: PFZ)の幅が広がった(Fig. 3 (b))。PFZには δ -Ni₂Siで同定される比較的粗大な塊状の析出物相も観察された(Fig. 3 (c)、(d))。つまり、Cu-Ni-Si合金では、ほとんどの粒界上にラメラ状ある

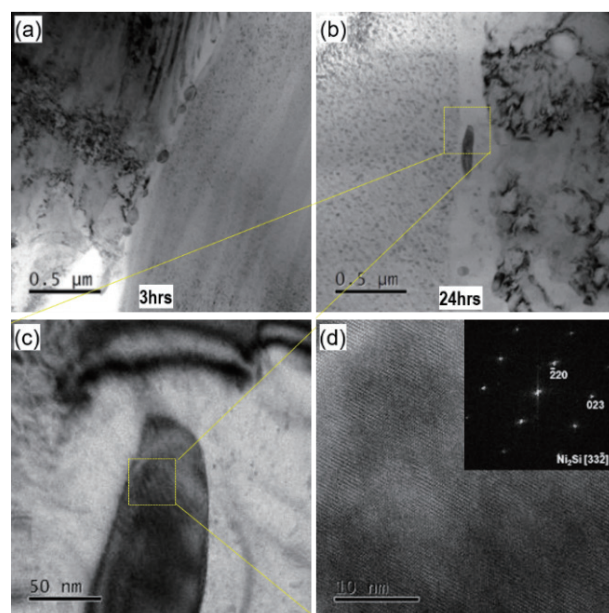


Fig. 3 Micrograph near a grain boundary of Cu-4.7Ni-1.1Si alloy aged at 500°C for 3 hours (a) and (b) 24 hours, and (c) and (d) enlarged images of (b), respectively.

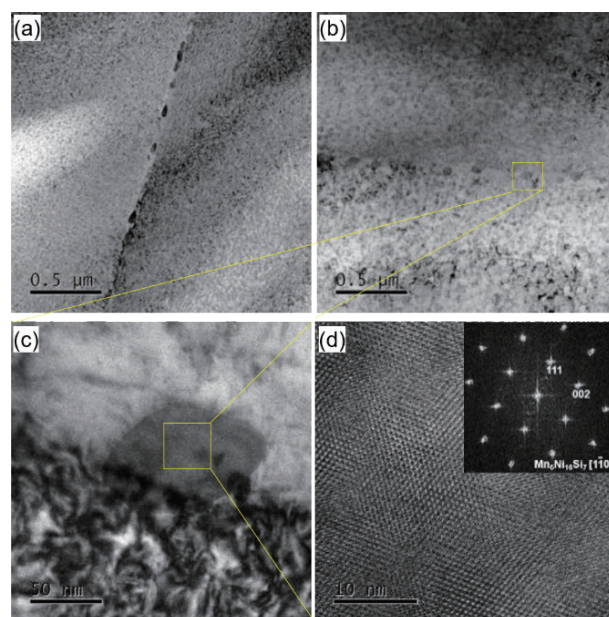


Fig. 4 Micrographs near a grain boundary of Cu-4.0Ni-1.1Si-0.7Mn alloy aged at 500°C for 3 hours (a) and (b) for 24 hours, and (c) and (d) enlarged images of (b), respectively.

いは比較的粗大な塊状の δ -Ni₂Siが生成される。

Fig. 4には500°Cで3 hおよび24 h時効したCu-Ni-Si-Mn合金のTEM写真を示す。3 h時効したCu-Ni-Si-Mn合金の結晶粒界ではPFZの幅はCu-Ni-Si合金よりも小さく、24 h時効してもその幅はあまり変化しない。PFZ内には、Cu-Ni-Si合金で粒界に見られた塊状 δ -Ni₂Siよりはサイズが小さい粒状のコントラスト(サイズ: ~50 nm)が見られる。制限視野回折図形(Fig. 4 (d)内)解析より、粒状コントラストは G -Mn₆Ni₁₆Si₇相(立方晶、

Table 2 Local compositions of the regions in Fig. 4 (b), which are obtained by TEM-EDS analysis.

Atomic%	Si	Mn	Ni	Cu
Matrix	8.09	0.65	18.04	73.21
Particle	13.23	14.79	34.23	37.74
Particle	11.23	11.66	25.48	51.63
Particle free zone	0.35	0.74	0.61	98.3

$a=1.106$ nm) と同定される. Table 2 に Fig. 4 (b) の特定領域での TEM-EDS 点分析値を示す. 粒状コントラストの Mn : Ni : Si 比は 6 : 16 : 7 に近く、相同定の結果と矛盾がない.

以上から、Cu-Ni-Si 合金の Ni の一部を Mn に置換したことでラメラ状 δ -Ni₂Si 不連続析出物は顕著に抑制されることが示された. Cu-Ni-Si-Mn 合金では粒界付近に G -Mn₆Ni₁₆Si₇ 相が形成されるものの、その体積分率やサイズ、頻度は小さく、Cu-Ni-Si 合金と比較して PFZ の幅も小さい. Mn 添加によりラメラ状 δ -Ni₂Si 不連続析出物の生成が抑制されるため、Cu-Ni-Si-Mn 合金では過時効材での硬さの低下が軽減されたといえる (Fig. 1). 応力負荷時に粒界が破断の起点となることも軽減されると見込まれる.

3.3 析出物の生成エネルギー

これまでの実験結果は、Mn 添加が Cu-Ni-Si 合金の結晶粒界での不連続析出物相の生成・成長に影響することを明示している. Cu-Ni-Si-Mn 合金では G -Mn₆Ni₁₆Si₇ 相は結晶粒界に沿って不均一生成する (Fig. 4). また、 G -Mn₆Ni₁₆Si₇ 相は時効時間が経過しても粒状のままで、ほぼ粗大化しない. この点は、Cu-Ni-Si 合金で生成するラメラ状 δ -Ni₂Si 析出物の生成・成長挙動と異なる.

Cu-Ni-Si-Mn 合金の粒界で G 相が生成することの妥当性を検証するために、DFT を用いて析出物相の凝集エネルギー、母相との界面エネルギーを第一原理計算により求めた. 更に、それらを合計した析出物生成エネルギーを析出物サイズに対してプロットすることを試みた.

まず、析出物相の凝集エネルギーを計算した. 凝集エネルギー (E_{coh}) は Cu 格子中の固溶原子が界面の影響を受けずに析出する時の必要エネルギーに対応する. 計算には Fig. 5 (a) に示す斜方晶 δ -Ni₂Si および立方晶 G -Mn₆Ni₁₆Si₇ の原子配置を使用した. E_{coh} は以下の式で計算される.

$$E_{\text{coh}} = (E_{(\text{Ni,Mn})_2\text{Si or Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7} - (n_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}} + n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} + n_{\text{Mn}}\mu_{\text{Mn}})) / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Si}} + n_{\text{Mn}}) \quad (1)$$

ここで、 $E_{(\text{Ni,Mn})_2\text{Si or Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7}$ は δ -(Ni,Mn)₂Si または G -Mn₆Ni₁₆Si₇ の生成エネルギー、 n_i は i 原子 (Ni, Si, Mn のいずれか) の数、 μ_i は i 原子 1 ケ当たり のポテンシャルエネルギーである. δ -(Ni,Mn)₂Si は δ -Ni₂Si の Ni サイトの一部が Mn に置換された相を表す. Mn 添加材では δ -Ni₂Si が Mn を含有する可能性をエネルギー的に検討するために δ -(Ni,Mn)₂Si の凝集エネルギーを試算した. 計算

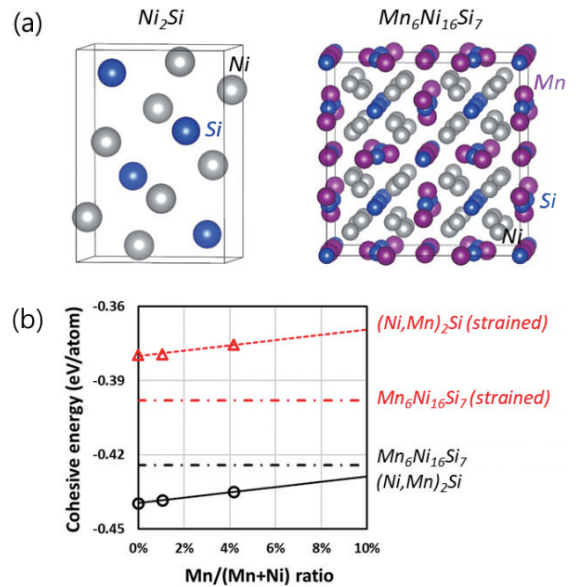


Fig. 5 Atomic structures of (a) δ -Ni₂Si and G -Mn₆Ni₁₆Si₇, and (b) the cohesive energy for δ -(Ni,Mn)₂Si as a function of Mn/(Mn+Ni) ratio, together with that for G -Mn₆Ni₁₆Si₇, without and with lattice strain from surround Cu matrix.

ではすべての E_{coh} が負の値となった. これは、Cu 母相内で δ -(Ni,Mn)₂Si または G -Mn₆Ni₁₆Si₇ が安定しており、析出しやすいことを意味する. Fig. 5 (b) には Mn/(Mn+Ni) 量比にともなう δ -(Ni,Mn)₂Si と G -Mn₆Ni₁₆Si₇ の E_{coh} 値を示す. Cu-Ni-Si 合金での不連続析出物相である δ -Ni₂Si の Ni サイトを Mn に置換すると E_{coh} 値は増加する. これは Mn 原子は δ -Ni₂Si 析出物に容易に置換されない、つまり δ -Ni₂Si に Mn は含有しないことを意味する.

また、通常の無拘束状態では δ -Ni₂Si は G -Mn₆Ni₁₆Si₇ よりも安定であるが (黒色)、Cu 母相中では母相/析出物相との間に格子不整合によるひずみが発生するため、 G -Mn₆Ni₁₆Si₇ が δ -Ni₂Si よりも安定となる (赤色). これは、Cu-Ni-Si-Mn 合金の結晶粒内の連続析出物は微細 δ -Ni₂Si であるという実験結果と整合していない. つまり、凝集エネルギーだけの議論では本合金の析出現象を説明することはできない.

次に、 δ -Ni₂Si および G -Mn₆Ni₁₆Si₇ の表面および界面エネルギー (E_{surf} , E_{int}) を試算した. ここで、表面エネルギー E_{surf} および界面エネルギー E_{int} は次式により求めた.

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}) / A \quad (2)$$

$$E_{\text{int}} = (E_{\text{Cu/ppt}} - (E_{\text{ppt}} + (E_{\text{prpt}} + E_{\text{Cu}}))) / A \quad (3)$$

ここで、 E_{slab} , E_{bulk} は周期スラブ (薄膜) とバルクの析出物 (δ -Ni₂Si, G -Mn₆Ni₁₆Si₇) の全エネルギー、 $E_{\text{Cu/ppt}}$ は Cu 母相と析出物相との界面エネルギー、 E_{ppt} , E_{Cu} はバルク状での析出物相および Cu 相の体積エネルギー、 A は表面積である. 界面エネルギーの計算結果を Fig. 6 に示す.

δ -Ni₂Si の E_{surf} は 1.8~2.0 J/m² であり、 G -Mn₆Ni₁₆Si₇

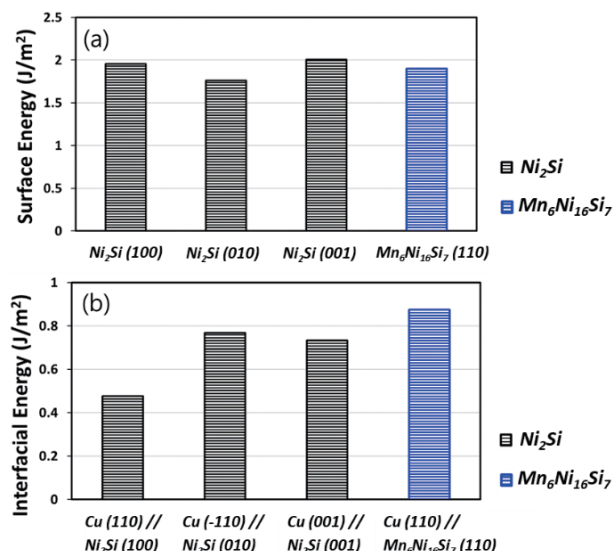


Fig. 6 (a) The surface energies for $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ and $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ and (b) the various interfacial energies between Cu// $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ and Cu// $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$.

相の E_{surf} も 1.9 J/m^2 で同程度である。しかし、Cu 母相中に $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ が生成する時の E_{int} は $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ の最低界面エネルギー (0.48 J/m^2) の 1.8 倍高い値となる。析出物生成の駆動力に対応する析出エネルギー E_{tot} は E_{coh} と E_{int} の合計である。以上の結果を用いて、合金の結晶粒内および結晶粒界での析出物生成エネルギーを算出した。Fig. 7 は、析出物の大きさに対する析出物相 ($\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) の凝集エネルギー、界面エネルギー、析出物生成エネルギーを示す。ここで、Cu 母相粒内および結晶粒界で $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ および $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ が析出するために、次の (i) ~ (iv) の仮定をしている。(i) Cu 母相粒内に $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ が析出するときの形状は円板状である。(ii) 結晶粒界上に $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ が生成するときには直方体状となる。つまり、Cu 母相と特定の面 (界面エネルギーが最小となる面) のみで生成する。(iii) 結晶粒界で $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ と Cu の界面エネルギーが $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ の平均表面エネルギーと同じである。(iv) $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 相は結晶構造の対称性が良い立方晶であるため、Cu 母相粒内および結晶粒径においてどの界面エネルギーも同等になる。

Cu 母相中での析出物生成エネルギー E_{tot} を算出したところ、結晶粒内で析出物が生成する場合 (Fig. 7 (a)) では、 $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ は界面エネルギーが顕著に大きいことに起因して、析出の活性化エネルギー E_a が $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ と比較して約 9 倍も高い。このため、 $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ は Cu 母相粒内には連続析出しにくいと説明できる。結晶粒界での不連続析出の場合 (Fig. 7 (b)) では、析出物は Cu とさまざまな界面関係を形成する。 $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 相は Cu と同じ立方晶であり構造的に類似しているため、粒界において不安定な界面を持ちにくく、 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ と比較して全体的な界面エネルギーが減少される。その結果、 $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 析出の活性化エネルギー E_a は $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ よりも 22% 低くなる。このため、結晶粒界では $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 相が優先的に形成されると解釈できる。以上の計算結果は

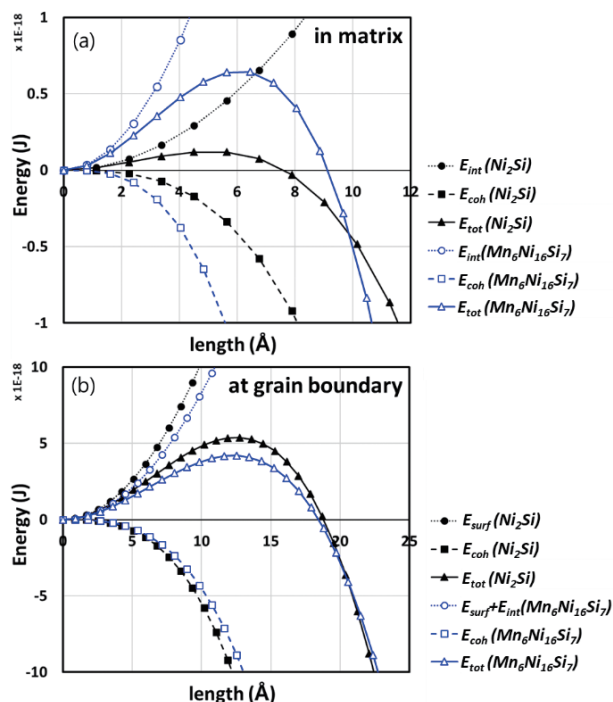


Fig. 7 The cohesive, interfacial (or surface) and total energies of $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ or $G\text{-Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ as a function of the precipitate's major axis length (a) in the matrix and (b) at the grain boundary.

実際の Cu-Ni-Si-Mn 合金での時効析出挙動と整合する。

4. 結言

Cu-4.7Ni-1.1Si 合金において Ni の一部を Mn 置換した試料の時効処理に伴う強度および微細組織変化を調べた。本研究では得られた主な知見を下記する。

- (1) Cu-Ni-Si 合金に Mn 添加すると、ピーク時効～過時効での硬さの低下が顕著に抑制される。
- (2) Cu-Ni-Si 合金に Mn 添加すると、ラメラ状 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ の不連続析出物の生成は抑制される。代わりに、粒界に $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 相 (G 相) で同定される大きさ 50 nm 程度の粒状析出物が生成する。
- (3) Cu-Ni-Si-Mn 合金を時効したとき、結晶粒内では円板上 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ の方が G 相よりも析出物生成エネルギーが小さい。一方、結晶粒界では $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ よりも G 相の方の析出物生成エネルギーが低い。この計算結果は実際の Cu-Ni-Si-Mn 合金での時効析出挙動と整合する。

謝辞

This work was supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grants funded by the Korean government (MSIP) (2022M3C1C8093916) and the Fundamental Research Program of the Korea Institute of Materials Science (PNKA140), and by the Technology Innovation Program (20010384, Development of ecofriendly copper alloy strip manufacturing technology with 900 MPa tensile strength and wear resistance of substitutes for CuBe alloy) funded by the Ministry of

Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea). This work was a cooperative program (2212SC0512) of Professional Development Consortium for Computational Materials Scientists in IMR, Tohoku University.

参考文献

- 1) S. Z. Han, E. -A. Choi, S. H. Lim, S. Kim and J. Lee : Prog. Mater. Sci., **117** (2021), 100720.
- 2) S. Z. Han, S. H. Lim, S. Kim, J. Lee, M. Goto, H. G. Kim, B. Han and K. H. Kim : Sci. Rep., **6** (2016), 30907.
- 3) S. Z. Han, E. -A. Choi, H. W. Park, S. H. Lim, J. Lee, J. H. Ahn, N. -M. Hwang and K. Kim : Sci. Rep., **7** (2017), 12195.
- 4) E. -A. Choi, S. Z. Han, J. H. Ahn, S. Semboshi, J. Lee and S. H. Lim : J. Jpn. Inst. Cu., **60** (2021), 293-297.
- 5) Y. Cao, S. Z. Han, E. -A. Choi, J. H. Ahn, X. Mi, S. Lee, H. Shin, S. Kim, and J. Lee : J. Alloys Compds. **843** (2020), 156006.
- 6) I. Shuro, H. H. Kuo, T. Sasaki, K. Hono, Y. Todaka and M. Umemoto : Mater. Sci. Eng. A, **552** (2012), 194-198.
- 7) D. J. M. King, P. A. Burr, S. C. Middleburgh, T. M. Whiting, M. G. Burke and M. R. Wenman : J. Nuclear Mater., **505** (2018), 1-6.
- 8) P. E. Blöchl : Phys. Rev. B, **50** (1994), 17953-17979.
- 9) G. Kresse and D. Joubert : Phys. Rev. B, **59** (1999), 1758-1775.
- 10) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : Phys. Rev. Lett., **77** (1996), 3865-3868.
- 11) G. Kresse and J. Hafner : Phys. Rev. B, **47** (1993), 558-561.
- 12) G. Kresse and J. Furthmüller : Phys. Rev. B, **54** (1996), 11169-11186.
- 13) S. Semboshi, S. Sato, A. Iwase, and T. Takasugi : Mater. Charact., **115** (2016), 39-45.