超高純度アルミニウムの強度および変形特性の 微視的評価

吉田 昌史^{1,*} 李木 経孝² 遠藤 敏郎² 前田 裕司² 紀 隆雄²

¹広島国際学院大学大学院工学研究科

²広島国際学院大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 9 (2006), pp. 735-740

© 2006 The Japan Institute of Metals

Nanoscale Evaluation of Strength and Deformation Properties of Ultrahigh-Purity Aluminum

Masashi Yoshida^{1,*} Tsunetaka Sumomogi², Toshiro Endo², Hiroshi Maeta² and Takao Kino²

¹Graduate School of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University, Hiroshima 739-0321

²Faculty of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University, Hiroshima 739-0321

In order to investigate the strength and the deformation properties of metals in nearly perfect crystal, nanoindentation test is performed on aluminum samples with the various purities: 99.9999% (6N), 99.99% (4N) and 99% (2N). It is widely known that the strength decreases with increasing the purity of metals. In nanoscale, however, the strength has been revealed to close the ideal shear strength, because the area in nanoscale is expected to behave as a perfect crystal.

In this study, the nanoindentation system that is able to obtain indentation load vs. penetration depth curves is employed. The experiment is performed on ultrahigh-purity aluminum (99.9999%), and on high-purity aluminum (99.99%) and purity aluminum (99%) so as to discuss the relationship between the purity level and the mechanical properties at room temperature. It is revealed that penetration depth decreases with increasing purity, and the critical shear stress estimated from the experimental results indicates the value close to the ideal shear strength. These results suggest that a perfect crystal is harder than an imperfect crystal. Furthermore, the indentation load vs. penetration depth curves indicate the discontinuous deformation of the metals. It is considered that these discontinuities are caused by the existence of impurities or the initiation and the multiplication of dislocations in these samples.

(Received April 18, 2006; Accepted June 21, 2006)

Keywords: ultrahigh-purity aluminum, nanoindentation, perfect crystal, ideal shear strength, discontinuous deformation, purity dependence

1. 緒 言

微視的領域の評価法であるナノインデンテーションに関する研究は、国内外で多数報告されており、いずれも微視的な領域での材料特性を評価することが可能であることを示している^{1,2)}。また、Au, Ag, Al など純金属単結晶について押込み深さの減少に伴い硬さが増大することが多数報告されており、微視的領域での押込み試験では、圧子下は完全結晶状態に近い場合、その強度は理論強度に近づくことが報告されている²⁻⁶⁾。微視的な押込み試験における変形挙動と転位の関係に関する議論もされつつあり、微視的領域では巨視的領域での振る舞いとは異なることが明らかとなってきた^{2,4,6-8)}。しかしながら、これらの試験で用いられている材料の純度は 99.99% 程度であり、既存の欠陥の影響を大きく受ける可能性が高く、完全結晶状態の強度および変形機構を試験しているとは言い難い。

前報⁹⁾では、帯溶融法により精製した純度 99.9999% (6N)

の超高純度アルミニウムと市販材料である純度 99.99% (4N)、純度 99% (2N) のアルミニウムについて、微視的領域の評価としてナノインデンテーション試験、巨視的領域の評価として引張試験および硬さ試験を行い、微視的領域と巨視的領域における機械的特性を比較検討した。その結果、巨視的領域では純度の向上とともに引張強さおよび硬さが低下することが認められた。これに対し、初期転位や結晶粒界の影響が無い微視的領域でのナノインデンテーション試験では、純度の向上とともに押込み深さは浅くなり、ナノメートルオーダーの変形領域では高純度アルミニウムである 6N、4N の方が 2N より硬くなる結果を得た。また、圧痕体積中に占める不純物の占有体積を見積もった。6N の圧痕体積中に含まれる不純物数は 0 個ないし 1 個であり、理想結晶状態で試験を行っていることを明らかにし、理想結晶になると硬くなることを示唆した。さらに、超高純度アルミニウムである 6N について、押込み深さおよび圧痕形状の経時変化を調べた結果、時間経過に伴う押込み深さの減少が確認された。

そこで、本研究では超高純度アルミニウムの微視的領域における強度および変形特性を詳細に検討するため、負荷および除荷過程での押込み荷重と押込み量の関係が得られるナノ

* 広島国際学院大学大学院生 (Graduate Student, Hiroshima Kokusai Gakuin University)

インデンテーション試験装置を用いて、超高純度アルミニウムについて、理想結晶状態に近い微小領域の試験を行った。前報の結果⁹⁾と比較検討し、微視的領域における超高純度アルミニウムの強度および変形特性について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料⁹⁾

帯溶融精製により純度 99.999% (5N)、残留抵抗比が約 5000 である素材から残留抵抗比約 30000、純度 99.9999% (6N) の超高純度アルミニウムを精製した。また、機械的特性と純度の関係を調べるために、市販の高純度アルミニウム 99.99% (4N) と純アルミニウム 99% (2N) も準備した。試験片形状は 10 mm × 10 mm × 1 mm である。すべての試験片は電解研磨を行った後、圧力 2×10^{-5} Pa の真空中において 500°C、5 時間の焼鈍を行った。6N と 4N においては 500°C から 90°C まで炉冷した後、90°C と 300°C の間でサイクル焼鈍を 8 回行った。

以上の一連の処理をした後、6N、4N および 2N の試料について塩酸と硝酸の混合液で化学エッチングを行い、走査型電子顕微鏡によりエッチピットの観察を行った。算出した転位密度は 6N が $1 \times 10^7 \text{ m}^{-2}$ であり、4N が $1 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ であった。2N の場合は、試料表面が全面腐食しており転位密度の見積もりはできなかったが、その密度は 4N に比べ数桁高いものと推定される。

2.2 試験領域

本試験で用いた試料の転位の平均間隔は、走査型電子顕微鏡を用いたエッチピットの観察により、6N では約 300 μm 、4N では約 30 μm である。2N においては、全面腐食によりその間隔は不明であるが、数 μm 程度と考えられる。ここで、試験領域と不純物分布および初期転位間隔の関係について検討する。押し込み最大荷重約 40 μN でナノインデンテーション試験を行ったときの押し込み深さと圧痕の辺の長さから圧痕体積を求めると、圧痕体積中に存在する不純物の平均個数は、6N では 0 ないし 1 個、4N では約 25 個、2N では約 24000 個である⁹⁾。ナノインデンテーション試験では、変形領域が nm オーダーと極めて小さいため、圧子直下における 6N の試験領域は初期転位や不純物の影響がほとんど無い完全結晶領域と考えられる。これに対し、4N では初期転位の影響はほとんど無いと考えられるが、不純物はある程度存在しており、2N では初期転位の影響を受けるとともに不純物が多量に存在している。このように、ナノインデンテーションで超高純度金属を調べることにより理想結晶状態の機械的特性を見出すことができるものと考えられる。

2.3 ナノインデンテーション試験

試験には、SPM システム (NanoScope III, Digital Instrument) に TriboScope (Hysitron) を付加したものを使用した。同装置の中で、押し込み前後の試料表面の形状が nm レベルの分解能で観察できるとともに、数十 μN レベルの極小荷重で押し込み試験が可能であり、Fig. 1 に示すように負荷過程

Fig. 1 Indentation load vs. penetration depth curve in nanoindentation.

および除荷過程の押し込み荷重と押し込み量の関係を得ることができる。ナノインデンテーションに用いた圧子は対稜角が 90° の三角錐形状であり、先端曲率半径は 75 nm と推定される。この先端曲率半径については、カタログ値 75 nm と示されている。さらに、標準試料である溶融石英に対し押し込み試験を行い、最大荷重と押し込み深さの関係から、先端曲率半径を経験的に推定する手法から裏付けをした。

押し込み試験を行う際は、必ず試料表面状態を SPM で観察し、平滑な領域であることを確認した。6N、4N および 2N いずれの純度の試料でも最大高さ粗さは、試料の観察領域 (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) の範囲では 3 nm 程度であった。押し込み最大荷重は 50 μN から 80 μN 、負荷速度は 4 $\mu\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$ 、最大荷重点での保持時間は 0 秒であり、それぞれの荷重点での押し込みを 7 回ないし 10 回行った。ただし、既に存在する圧痕の影響を避けるために、圧痕の一边の 5 倍以上離れた箇所を試験した。

3. 実験結果

3.1 微視的領域の強度特性

Fig. 2 に押し込み最大荷重 50 μN で各種純度アルミニウムをナノインデンテーション試験した結果の一例を示す。前報の結果⁹⁾と同様に押し込み深さは、2N よりも高純度である 6N、4N の方が最大荷重点における押し込み深さおよび除荷後の残留押し込み深さともに浅くなっている。Fig. 3 に示す各最大荷重点における押し込み深さと純度の関係に着目すると、いずれの押し込み最大荷重点においても純度の向上とともに押し込み深さが浅くなっており、高純度である 6N および 4N の方が 2N よりも硬い特性が現れている。圧痕形成に関わる微視的領域では高純度のものを完全結晶とみなすことができるので、その特性である理想強度に近づき「硬い」という特性が現れたと考えられる。

3.2 微視的領域の変形特性

次に、押し込み初期および押し込み負荷過程に着目する。Fig. 2 より押し込み初期では荷重約 10 μN から約 20 μN の間で急

Fig. 2 The indentation load vs. penetration depth curves for indentation into aluminums with various purities.

Fig. 3 The relationship between penetration depth and purities at each indentation load.

激な押し込み深さの増加が見られる。また、押し込み負荷過程では押し込み荷重の増加と共に押し込み深さは連続的に増加しておらず、不連続的な変形挙動を示している。この不連続性の要因は、酸化膜の破壊¹⁰⁾、試料表面の付着物³⁾、転位の発生^{2,4,6,7)}などの議論がされているが、分子動力学法などの解析結果⁸⁾から、転位の形成や多重発生によるものが支配的と考えられている。しかしながら、ナノメーター領域での変形機構は十分に明らかになっていないのが現状である。

ここで、6N について押し込み最大荷重 50 μN と 19 μN (左上) の試験結果を Fig. 4 に示す。押し込みの初期である押し込み深さ約 6 nm、押し込み荷重約 20 μN の点に着目する。押し込み荷重が増加するとともに押し込み深さは単調に増加するのではなく、急激に押し込み深さが約 20 nm も増加している。これについては既に多くの報告があり、この現象は材料の降伏によるものと考えられている^{2,3,6,7)}。押し込み最大荷重 19 μN (左上) では、押し込み負荷と押し込み除荷の過程はほぼ一致する。また、押し込み後には圧痕は観察されなかった。これらの結果を一見すると、急激な押し込み深さの増加が起こるまでの初期段階は弾性的な変形を示し、ある荷重に達すると材料が降伏して塑性的な変形により急激な押し込み深さの増加を示してい

Fig. 4 Deformation behavior induced by nanoindentation on the 6N sample.

る。ここでは、現状の測定精度による試験結果について定量的な扱いをするために、急激な押し込み深さの増加を材料の降伏とみなし、その直前までの変形は弾性域とみなして考察を進める。

4. 考 察

4.1 降伏応力

Fig. 4 の試験結果より、押し込み初期での急激な押し込み深さの増加は降伏と判断できる。ここで、Fig. 5 に各純度アルミニウムの降伏荷重と押し込み負荷速度の関係を示す。なお一つのプロットは 5 回以上の試験結果の平均値である。4N と 6N の降伏荷重は 2N のそれよりも高い。4N、6N の初期転位間隔はそれぞれ 30 μm 、300 μm であり、試験領域内には初期転位が存在していない理想結晶状態にある。このため、転位を発生させるために高い応力が必要となり、4N、6N の方が 2N よりも降伏荷重が高くなったものと考えられる。これは、微視的領域においては、高純度は高強度であるという事実の主因と考えられる。また、6N、4N および 2N のどの純度のアルミニウムにおいても、押し込み負荷速度の増加にともない降伏荷重は増加しており、降伏荷重は押し込み負荷速度の影響を受けている。押し込み負荷速度と降伏荷重や硬さの関係については C. A. Schuh ら¹¹⁾、N. R. Moody ら¹²⁾ の報告がある。押し込み負荷速度の増加とともに降伏荷重および硬さが増加することを示し、この原因として、熱活性過程や圧痕周囲の盛り上がり高さに関する議論がなされているが、今後より詳細に検討する必要がある。

すべての試験結果について降伏荷重の平均値は、6N では約 21 μN 、4N では約 19 μN 、2N では約 17 μN となる。この降伏荷重より、各純度アルミニウムの最大せん断応力を求めてみる。降伏荷重までは圧子と試料は弾性接触しており、Hertz 理論から、最大応力 P_m は次の式で表される¹³⁾。

$$P_m = \left(\frac{6P_Y E^*}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

P_Y は降伏が生じたときの荷重 (μN)、 R は圧子先端曲率半

Fig. 5 The yield load P_Y vs. loading rate $\dot{P}$ for various purity aluminums.

径(nm)であり, その曲率半径は 75 nm とした. E^* は圧子と試料の等価ヤング率(GPa)であり, 次の式で得られる¹³⁾.

$$E^* = \left[\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1}, \quad (2)$$

ここでは, 試料のヤング率 E_s を 70 GPa とし, 試料のポアソン比 ν_s は 0.3 とした. また, ダイヤモンド圧子のヤング率 E_i は 1000 GPa, ポアソン比 ν_i は 0.07 とした¹⁴⁾. これらの値により等価ヤング率 E^* は 71 GPa となる.

次に, 圧子直下における試料中の最大せん断応力 $\tau_{\max}$ は以下の式で表される¹³⁾.

$$\tau_{\max} = 0.31P_m. \quad (3)$$

降伏が生じたときの荷重および式(3)より得られた最大せん断応力 $\tau_{\max}$ を Table 1 に示す. 本試験で得られた最大せん断応力は 4.4~4.8 GPa であり, 引張試験などで得られるマクロ的な最大せん断応力 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ GPa¹⁵⁾ と比べると非常に大きい. 剛性率 μ から求めることにより得られる最大せん断応力 $\mu/2\pi$ は 4.2 GPa である. 本試験で得られた最大せん断応力は $\mu/2\pi$ に近い値を示しており, 理想強度に近い. また, 純度の向上とともに最大せん断応力は増加している. このように, ナノオーダーでの点接触における性質は, 巨視的領域で観察している性質とは大きく異なると推定される. さらに, 材料の降伏は最大せん断応力が臨界せん断応力に達したときに生ずる. 最大せん断応力が生ずる箇所は, 接触点直下から離れた弾性体内部であることが知られており, 半無限体表面の円形領域に作用する分布荷重によってその深さは以下の式により求めることができる¹³⁾.

$$z = 0.47a, \quad (4)$$

ここで, z は試料表面から最大せん断応力が生じる箇所まで

の距離である. a は接触円半径であり, 次式より求めることができる¹³⁾.

$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR}{2E^*}}. \quad (5)$$

これらにより, 最大せん断応力が発生して降伏が始まる箇所の深さは試料表面から, いずれの試料においても約 10 nm の箇所で降伏が始まる. このことは, 降伏現象は表層の影響によるものではなく, 材料そのものの性質であると言える.

本試験での試験領域は, 6N では初期転位の影響が無く, 不純物の影響はほとんど無い. このため, 6N では押し込みによる初期転位の導入が困難であるという完全結晶の特性, つまり, 理想強度が現れたものと考えられる. さらに, 試験領域の結晶状態は, 純度の向上とともに理想的な状態となるので, 2N, 4N, 6N の順に最大せん断応力が増加したと考えられる. また, この降伏現象は, 最大せん断応力が理想強度に近づいたときに生じるものと考えられる.

4.2 ヤング率

W. C. Oliver ら¹⁶⁾の解析では押し込み除荷過程の勾配からヤング率を求める. また, 面積関数は圧子先端形状のみで定めると仮定している. しかしながら, 特に 100 nm 以下で柔らかい材料を試験するときには誤差が大きくなる¹⁷⁻²⁰⁾. 押し込みに用いる圧子の形状が幾何学的な理想形状から離れていき, 球状と三角錐形状の両者の効果が入り, 解析は極めて困難なものとなる.

本試験においては, 押し込み初期の押し込み深さの急激な増加の直前までは, 弾性域とみなしているから, この押し込み初期の勾配によりヤング率を求める. また, 押し込み初期で解析を行うため, 圧子形状は球状圧子と仮定した. 押し込み荷重 P と押し込み深さ h の関係は以下の式で与えられ²¹⁾,

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h^{3/2}, \quad (6)$$

式(6)から, 等価ヤング率は以下の式で与えられる²¹⁾.

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}}, \quad (7)$$

ここで, dP , dh はそれぞれ荷重と押し込み深さの増加量となる. また, A は接触投影面積であり, 圧子形状を球と仮定するため, 面積は以下の式で表す.

$$A = \pi a^2. \quad (8)$$

等価ヤング率と試料のヤング率の関係は式(2)である.

本試験における Fig. 4 に示す押し込み初期の勾配から, ヤング率 85~90 GPa が得られた. 一方, 最大荷重点以降の除荷曲線から求めた結果では, ヤング率は純度の向上に伴い増加する傾向を示している²²⁾. 通常, ヤング率は材料固有の値であり, 純度の変化によりその値が大きく変化することは考え難い. しかしながら, 不純物の存在により格子緩和が誘起されるため, 純度の変化によりヤング率が変化するものと考えられる. この点は, 今後詳細に検討していく予定である.

4.3 変形挙動

次に, 押し込み負荷過程中的変形挙動に着目する. どの純度のアルミニウムにおいても, 押し込み負荷過程では, 不連続的

Table 1 Experimental values of yield load and the estimated critical shear stress for various purity aluminum.

	Yield load $P_Y/\mu\text{N}$	Estimated critical shear stress $\tau_{\max}/\text{GPa}$
6N	21	4.8
4N	19	4.6
2N	17	4.4

な変形挙動を示しており、ある荷重で急激な押し込み深さの増加が見られる。Fig. 6 に押し込み最大荷重 30 μN で 6N に試験を行ったときの結果を示す。押し込み初期には約 28 μN の押し込み荷重で急激な押し込み深さの増加が見られ、降伏現象によるものと考えられる。その後の押し込み荷重と除荷過程に着目すると、双方の過程が一致している。この結果から、微視的領域における不連続変形挙動は、弾性変形と塑性変形が交互に繰り返す変形過程であると考えられる。Fig. 7 に 6N と超精密旋盤により試料表面を切削加工した 2N について、ナノインデンテーション試験を行った結果を示す。切削加工条件は、切削速度 447 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 、送り速度 0.05 $\text{mm}\cdot\text{rev}^{-1}$ 、切込み 4 μm 、工具は単結晶ダイヤモンドの R バイトを用いた。切削加工を行った 2N の試料では、押し込み初期での押し込み深さの急激な増加は見られない。その後若干、押し込み深さの急激な増加が見られるが、その増加量は少なく、ほぼ連続変形となっており、巨視的な変形挙動の振る舞いに近づいている。このように、押し込み深さの急激な増加は、既に存在する不純物濃度や転位密度に大きく依存する。

不純物は転位の移動を妨げるものであり、不純物が多い試料では、転位の移動距離が短くなり、押し込み深さの急激な増

加の量は減少するものと考えられる。試験領域内に転位や不純物が存在しない理想結晶状態の場合は、押し込みによる初期転位の導入に高い応力が必要となり、臨界せん断応力が理想強度に近づいたとき、押し込み深さの急激な増加が起こる。切削加工された 2N の降伏荷重は 6 μN であり、6N の降伏荷重 19 μN よりも低い。この結果は、理想結晶状態において、転位を発生させるために高い応力が必要であることを示した結果である。

5. 結 言

完全結晶状態に近い微小領域の強度および変形特性を明らかにするため、99.9999% (6N)、99.99% (4N)、99% (2N) の各種純度アルミニウムに微視的領域の評価法であるナノインデンテーション試験を行い、次の結果を得た。

(1) 前報で得られた試験結果の再現性を確認するため、負荷および除荷過程の押し込み荷重と押し込み量の関係を求めた。この結果、前報の試験結果と同様に、いずれの押し込み荷重においても純度の向上とともに押し込み深さが浅くなった。高純度である 6N および 4N の方が 2N よりも硬い特性が現れることを確認した。

(2) 押し込み初期における押し込み深さの急激な増加は試料が降伏をしたためである。降伏したときの押し込み荷重より最大せん断応力を求めた結果、理想強度に近い結果となった。また、純度の向上とともにこの最大せん断応力は高くなる。これは、完全結晶状態では強度が高くなることを示唆するものである。

(3) 微視的領域での変形挙動は不連続であり、弾性変形から塑性変形に移り、その後は交互にこれらの変形が繰り返されているということが明らかとなった。

(4) 試料表面を切削加工した 2N を試験すると、ある一定荷重における急激な押し込み深さの増加は消失し、ほぼ連続的な変形挙動を示した。微視的領域での変形挙動は、不純物濃度や転位密度に大きく影響を受けることが明らかとなった。

本研究で使用した超高純度アルミニウムは、本学のハイテク・リサーチ・センターに設置された装置を用いて精製された試料であり、同技術職員である藤井和行氏に謝意を表します。

文 献

- 1) T. Sawa, Y. Akiyama, A. Shimamoto and K. Tanaka: J. Mater. Res. **14** (1999) 2228–2232.
- 2) A. M. Minor, J. W. Morris, Jr. and E. A. Stach: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 1625–1627.
- 3) S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lilleodden and W. W. Gerberich: Phys. Rev. **55** (1997) 57–60.
- 4) J. D. Kiely, K. F. Jarausch, J. E. Houston and P. E. Russell: J. Mater. Res. **14** (1999) 2219–2227.
- 5) S. G. Pharr and W. C. Oliver: J. Mater. Res. **4** (1989) 97–101.
- 6) A. Gouldstone, H. J. Koh, K. Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos and S. Suresh: Acta. Mater. **48** (2000) 2277–2295.
- 7) T. Ohmura, K. Tsuzaki and F. Yin: Mater. Trans. **46** (2005) 2026–2029.
- 8) K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip and S. Suresh: Phys. Rev. B **67** (2003) 104105, 1–15.

Fig. 6 Indentation load vs. penetration depth curve for the 6N sample at a maximum indentation load of 30 μN .

Fig. 7 Indentation load vs. penetration depth curves for 6N and machined 2N aluminum.

- 9) T. Sumomogi, M. Yoshida, M. Nakamura, H. Osono and T. Kino: Mater. Trans. JIM. **46**(2005) 1996–2002.
- 10) D. E. Kramer, K. B. Yoder and W. W. Gerberich: Philos. Mag. A. **81**(2001) 2033–2058.
- 11) C. A. Schuh and A. C. Lund: J. Mater. Res. **19**(2004) 2152–2158.
- 12) N. R. Moody, A. Strojny, D. Medlin, S. Gurthrie and W. W. Gerberich: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **522**(1998) 281–286.
- 13) S. P. Timoshenko and J. N. Goodier: *Theory of Elasticity Third Edition*, (Kosaido, Japan, 1970) pp. 398–402.
- 14) K. Ebihara: *Rikankenpyo*, (Chronological Scientific Tables, Japan, 1988) p. 444.
- 15) D. A. Didenko and V. V. Pustovalov: J. Low. Temp. Phys. **11**(1973) 65–76.
- 16) W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res. **7**(1992) 1564–1583.
- 17) J. C. Hay, A. Bolshakov and G. M. Pharr: J. Mater. Res. **14**(1999) 2296–2305.
- 18) T. Sawa and K. Tanaka: J. Mater. Res. **16**(2001) 3084–3096.
- 19) F. M. Borodich, L. M. Keer and C. S. Korach: Nanotechnology **14**(2003) 803–808.
- 20) K. W. McElhaney, J. J. Vlassak and W. D. Nix: J. Mater. Res. **13**(1998) 1300–1306.
- 21) Anthony. C. Fischer-Cripps: *Nanoindentation*, (Springer, New York, 2002) pp. 40–43.
- 22) M. Yoshida, T. Sumomogi, T. Endo, H. Maeta and T. Kino: Proceedings of 12th International Conference on Ultra High Purity Base Metals, Nagasaki, Japan, November 7–11 (2005) in press.