黒鉛とニッケルの固相接合

西田 智幸 末吉 秀一

鹿児島大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 597-603
© 2000 The Japan Institute of Metals

Solid State Bonding of Graphite to Nickel

Tomoyuki Nishida and Hidekazu Sueyoshi

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

Graphite was bonded to Ni under a compressive stress range from 3 to 33 MPa in a vacuum over a temperature range from 973 to 1273 K using a RF-induction furnace. The influence of joining conditions on the bending strength of the graphite/Ni joint, and changes of microstructure and hardness near the joining interface of Ni, were investigated. Thermal stress induced in the joint was estimated with a finite element method. On the basis of these results the influence of thermal stress on the bending strength of the joint as examined.

Completion of the graphite/Ni joint depends on both the compressive stress and the joining temperature. Good solid state bonding becomes feasible under low compressive stress in case of higher joining temperatures. Axisymmetric thermoelastic finite element analysis suggests that maximum tensile thermal stress is induced at a distance of 0.64 mm from the joining interface on the surface of the graphite and is increased with increasing joining temperatures. The position of fracture in a bending test corresponds approximately to that of the maximum tensile thermal stress. A part of the thermal stress in practical joints is relaxed and less than that calculated by finite element method. The bending strength of the joint increases with decreasing residual tensile stress on the surface of graphite. Relaxation of maximum tensile thermal stress depends on the amount of carbon atoms which diffuse into Ni. This may be related to the changes in plasticity of Ni and graphite, that is, the changes in the amounts of C super-saturately dissolved in Ni and the point defects introduces in graphite.

(Received March 13, 2000; Accepted June 19, 2000)

Keywords: graphite, nickel, solid state bonding, thermal stress, stress relief, finite element analysis, diffusion of carbon

1. 緒 言

炭素を成分とする黒鉛や C/C コンポジットは原子力産業、航空宇宙産業、電子産業、環境関連産業など種々の分野で広く使われている。しかしこれらは脆性材料であるため、装置や機器に使用する場合、金属材料と組合わされたハイブリッド構造体として用いられることが多い。黒鉛や C/C コンポジットと金属の接合法としては、機械的接合が一般的であり、一部核融合炉の分野でろう付けが検討されているに過ぎない¹⁾。これらを接合することによって両者の優れた特性を生かすことができれば、高性能の装置や機器の開発に新しい展望が開けるものと期待される。

筆者らは先に黒鉛と機械構造用炭素鋼の固相接合について調べ、オーステナイト相が接合に密接に関係していることを明らかにした²⁾。このように黒鉛と炭素鋼の接合においては、 A_1 変態点より高い温度でしか良好な接合体は得られない。しかし、このような高温での接合では、冷却時に大きな熱応力が発生し、接合体の強度低下の原因にもなっている^{2,3)}。筆者らは、さらに黒鉛とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の固相接合についても調べた⁴⁾。その結果、SUS304 は室温までオーステナイト相が存在できるので、比較的低温でも黒鉛との接合が可能であることが明らかになっ

た。また、このような黒鉛/炭素鋼、黒鉛/SUS304 の固相接合においては、黒鉛側から金属側へ拡散移動する総 C 量がある値に達したときに熱応力が最も緩和され、接合体の曲げ強度も最大となることが明らかになった。しかし黒鉛や C/C コンポジットと金属の固相接合については、系統的に調べた報告はほとんど見当たらず、まだ不明な点が多い。

近年、黒鉛や C/C コンポジットは、優れた高温特性を生かした利用が多くなってきている。金属系高温材料としては、これまで主に Ni 基超合金が用いられてきたが、今後黒鉛や C/C コンポジットと Ni 基超合金との接合も重要になると予想される。そこで本研究では、Ni 基超合金との接合を試みる前に、まずその素地金属である Ni と黒鉛との固相接合について検討を行った。

2. 実験方法

供試材料としては、純度 99.9 mass%, ヤング率 10 GPa, ボアソン比 0.16, 熱膨張係数 $5.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の黒鉛(日本カーボン社製)と、純度 99.0 mass%, ヤング率 210 GPa, ボアソン比 0.29, 熱膨張係数 $1.65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の Ni (大同スペシャルメタル社製)を用いた。試験片の形状は、黒鉛は直径 5 mm, 長さ 31 mm の円柱, Ni は直径 5 mm, 長さ 25 mm の円柱である。接合面を黒鉛は #3000 のエメリー

紙研磨後乾式によるバフ研磨, Ni はダイヤモンドによるバフ研磨後それぞれアルコール中で超音波洗浄した。

接合装置の概略図を Fig. 1 に示す。黒鉛と Ni を高周波誘導加熱コイルの中央にセットし, 4×10^{-3} Pa 以下の真空中, 3~33 MPa の圧縮応力下で加熱温度と保持時間を種々に変えて接合を行った。接合後そのままの状態(直径 5 mm, 長さ 56 mm の円柱の接合体)で四点曲げ試験(上部支点間距離: 10 mm, 下部支点間距離: 30 mm, クロスヘッド速度: 0.05 mm/min)を行い, 接合体の強度を評価した。なお曲げ試験は 3 本行い, その平均値を曲げ強度とした。また接合界面に垂直な Ni 側の縦断面の組織を光学顕微鏡を用いて観察するとともに, 硬さ分布をマイクロビッカース硬さ計で測定した(荷重 0.49 N)。

一方, 接合温度から室温まで冷却したときに生じる熱応力を有限要素法を用いて弾性解析した。解析には汎用プログラム I-DEAS を用いた。接合体の寸法は直径 5 mm, 長さ 30 mm (黒鉛: 15 mm, Ni: 15 mm) の円柱とし, 軸対称モデルで解析した。軸対称モデルにおける要素分割(総要素数 14720)を模式的に Fig. 2 に示す。熱応力は接合界面近傍の表面に集中するので, その付近の要素分割を細かくした。なお熱応力解析に必要な物性値は黒鉛側と Ni 側で常に一定とした。

3. 実験結果および考察

3.1 黒鉛単体の曲げ強度

黒鉛は脆性材料であるので, 強度のばらつきが大きいことが予想される。そこで表面の傷に十分注意を払い, 27 本の試験片の曲げ試験を行い, 脆性材料の破壊強度評価に使用されるワイブル分布から統計的な平均曲げ強度を求めた。その結果を Fig. 3 (縦軸の F は累積破壊確率) に示す。ワイブル係数は 23.2 であり, 本実験で用いた黒鉛は強度のばらつきが小さいことがわかる。曲げ強度の平均値は 64.1 MPa であっ

Fig. 1 Schematic diagram of the joining system using a RF-induction.

た。

3.2 接合体の曲げ強度

保持時間を 3.6 ks と一定にして温度を 973~1273 K, 圧縮応力を 3~33 MPa に変化させて接合実験を行った。黒鉛/炭素鋼, 黒鉛/SUS304 の接合においては, 両者が強固に接合された場合, 黒鉛側に引張りの熱応力が残るため, 曲げ試験の際黒鉛側で破断した^{2,4)}。本研究においては, 接合条件によっては接合されていないものや曲げ試験の際低い応力で接合界面から破断したものもあった。このように全く接合されなかった場合を×印, 局所的に接合され, 曲げ試験の際接合界面から破断した場合を△印, 強固に全面接合され曲げ試

Fig. 2 Schematic illustration of axisymmetric thermoelastic finite element analysis.

Fig. 3 Estimation of the bending strength of graphite in the Weibull plot.

験の際黒鉛側で破断した場合を○印で表し、これらの結果を接合条件に対してプロットした図を Fig. 4 に示す。図中の曲線に示されるように、接合温度が高い場合、小さな圧縮応力でも強固に接合されるが、接合温度が低い場合、圧縮応力を大きくしなければ強固に接合されないことがわかる。このことは、強固に接合するためには、接合面同士が十分密着するための圧縮応力と原子の拡散が活発になるための温度が重要であることを示唆している。

13 MPa の圧縮応力下で接合したときの接合体の曲げ強度と保持時間の関係を Fig. 5 に示す。なお図中に黒鉛単体の曲げ強度を点線、そのばらつきの範囲を破線でそれぞれ併記した。曲げ試験における接合体の破壊位置は、いずれも接合界面ではなく、黒鉛の接合界面近傍であった。このことは、黒鉛と Ni の界面同士が強固に接合されていることを示唆している。Fig. 5 を見ると、接合温度が 1073 K の場合、接合体の曲げ強度は黒鉛単体の強度より低くなっている。1173 K の場合、接合体の曲げ強度は、保持時間が長くなるほど黒鉛単体の強度に近づき、7.2 ks では黒鉛単体の強度にほぼ等しい。しかし 1273 K になると、保持時間が長くなるほど接合体の曲げ強度は低下する様相を示している。このように、接合体の強度は、接合温度だけでなく保持時間にも依存する。

3.3 Ni の接合界面付近の組織および硬さの分布

平衡状態図⁵⁾によると Ni 中の C の固溶限は小さい(1273 K で 0.26 mass%) が、加熱中に C 原子は黒鉛から Ni 側へ拡散移動すると考えられる。そこでフィックの第 2 法則⁶⁾を初期濃度(入手したままの状態の Ni 中の C 濃度)0.02 mass%, 界面濃度は Ni 中の C の固溶限という境界条件のもとで解くと、C 濃度分布は次式で表される。

$$C = 0.02 + (C_1 - 0.02) \{1 - \operatorname{erf}(z/2\sqrt{Dt})\} \quad (1)$$

ここで z は接合界面からの距離、 C は z の位置における C

濃度(mass%), C_1 は接合界面の C 濃度(mass%), D は Ni 中における C の拡散係数(C 濃度に依存しない定数と仮定する), t は保持時間, erf はガウスの誤差関数である。また、 D の値は次式より求められる。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで D_0 は振動数因子、 Q は Ni 中における C の拡散の活性化エネルギー、 T は温度、 R は気体定数である。ただし、 D_0 と Q の値は、 $D_0 = 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 144 \text{ kJ/mol}$ ⁷⁾を用いた。式(1)を基に描いた C 濃度分布曲線の例を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) は接合温度一定(1273 K)で保持時間を変えたときの C 濃度分布を示す。保持時間が長くなるほど内部まで C 原子が拡散し、濃度勾配がなだらかになることがわかる。Fig. 6(b) は保持時間一定(7.2 ks)で接合温度を変えたときの C 濃度分布を示す。接合界面の C 濃度は接合温度によって異なるが、濃度勾配にそれほど大きな変化は見られない。

平衡状態図⁵⁾によると、室温における平衡安定相は Ni と黒鉛である。したがって接合後室温まで冷却する過程で過飽和状態にある C 原子は黒鉛として析出すると予想される。

Fig. 4 Relationship between joining state and joining condition for 3.6 ks of keeping time.

Fig. 5 Relationship between the bending strength of graphite/Ni joints and keeping time under compressive stress of 13 MPa. The dotted and dashed lines show the bending strength of graphite and its deviation, respectively.

Fig. 6 Variation of carbon concentration distribution with the joining conditions.

このことを確認するため、接合界面に垂直な縦断面をダイヤモンドによるバフ研磨後、腐食せずに光学電子顕微鏡で観察した。1例を Fig. 7 に示す。左側の黒い部分が黒鉛、それより右側の白い部分が Ni である。この写真に示されるように、接合界面付近に黒鉛の析出は認められなかった。このことより、C 原子は過飽和な状態で固溶している可能性が高いと考えられる。

接合界面に垂直な縦断面の腐食(蒸留水、硝酸、塩酸、過酸化水素混合溶液を使用)後の光学顕微鏡組織を Fig. 8 に示

Fig. 7 Optical microstructure of the longitudinal section of graphite/Ni joint bonded by heating at 1273 K for 7.2 ks.

Fig. 8 Optical microstructure of the longitudinal section of graphite/Ni joints bonded by heating (a) at 1073 K for 1.8 ks, (b) at 1073 K for 7.2 ks, (c) at 1173 K for 7.2 ks and (d) at 1273 K for 7.2 ks, respectively.

す。左端の黒い部分(約 150 μm)が黒鉛, その右側が Ni である。Fig. 8(a)と(b)を比べるとわかるように, 接合時間が長くなるほど Ni の結晶粒径は大きくなっている。また保持時間が同じ場合(Fig. 8(b), (c)および(d)), 接合温度が高くなるほど Ni の結晶粒径は大きくなっている。これらの結果は, 接合中の加熱によって結晶粒の粗大化が起ることを示している。Fig. 8を見ると, 表面からある深さの位置に表面と平行に強く腐食された部分(黒色部)が認められる。Fig. 6によると, これらの深さは, C 濃度が 0.05 mass% 付近のところに位置している。

接合界面に垂直な縦断面の Ni 側の硬さ(荷重 0.49 N)分布を Fig. 9 に示す。なお図中には C 濃度分布(Fig. 6 参照)も併記した。1073 K で接合した場合, 接合界面から約 300 μm の深さまで, 1273 K で接合した場合, 約 1500 μm の深さまで, 硬さは素地硬さより高くなっている。このように接合温度が高いほど硬さの高い領域も深くなる傾向が見られた。これらの深さは, C 原子の拡散深さとよく対応している。このことより, Ni 中への C 原子の過飽和固溶が硬さ上昇の要因の 1 つになっていると考えられる。しかし, 1273 K で接合した場合, 約 600 μm より表面に近い部分では硬さの上昇が著しくなり, 200 μm 付近で最高値を示し, それより表面近くでは硬さが低下している。このような不規則な硬さの変化は, C 原子の過飽和固溶だけでなく, 他の要因も関与していることを示唆している。これらの硬さ変化の原因については後述する。

Fig. 9 Vickers hardness and carbon concentration of longitudinal section of graphite/Ni joints.

3.4 有限要素法による熱応力の評価

接合体に生じる熱応力を有限要素法を用いて弾性解析した。本研究では, Ni の接合界面近傍の組織変化を考慮せずに, 黒鉛と Ni が直接接合しているものとして解析を行った。

1073 K と 1273 K で接合したときの接合界面付近の接合体表面の z 軸方向の応力分布を Fig. 10 に示す。黒鉛側には引張応力, Ni 側には圧縮応力が生じることがわかる。Ni 側の最大圧縮応力は, 接合温度が高いほど大きくなっている。一方, 黒鉛側においては, 接合界面から約 0.64 mm 離れた位置で引張応力が最大となっている。この最大引張応力のかかる位置は, 接合温度によらず一定である。曲げ試験の際に破壊が起こる位置は, この最大引張応力のかかる位置とほぼ対応していた。このことは, 接合体の曲げ強度が最大引張熱応力と密接に関係していることを示唆している。

Fig. 11 に黒鉛の表面に生じる最大引張熱応力 σ_{zFMAX} と接合温度の関係を示す。これを見ると, 接合温度が高いほど黒鉛表面に生じる最大引張応力は直線的に増すことがわかる。これは接合温度が高くなるほど室温との温度差が大きくなることに起因する。

3.5 熱応力の緩和

Fig. 5 において, 黒鉛単体の強度から接合体の強度を引いた値は, 実際に黒鉛の表面に残留している熱応力を意味する。有限要素法で得られた黒鉛の表面の最大引張熱応力 σ_{zFMAX} と実際に残留している残留熱応力 σ_{zR} の接合条件に

Fig. 10 Thermal stress distribution on the surface of graphite/Ni joints. σ_{zF} shows longitudinal stress calculated with a finite element method.

Fig. 11 Relationship between the maximum longitudinal stress on the surface of graphite, σ_{zFMAX} , and joining temperature.

よる変化を Fig. 12 に示す。いずれの接合条件においても σ_{zR} の値は σ_{zFMAX} の値より小さくなっている。このことは、有限要素法で計算された最大引張熱応力がそのまま残留するわけではなく、何らかの作用で熱応力が緩和されたことを意味している。そこで次にこの熱応力の緩和について検討する。

Fig. 10(a)によると、1073 K で接合した場合、Ni の接合界面から深さ約 300 μm までの領域では、150 MPa 以上の圧縮の熱応力がかかることになる。耐力とビッカース硬さの間にはほぼ直線関係が成立することが知られており⁸⁾、これをもとにこの領域の耐力を見積もると 150 MPa 以上と予想されるので、この圧縮熱応力によって塑性変形が起こると考えられる。また Fig. 10(b)によると、1273 K で接合した場合、接合界面から深さ約 600 μm までの領域には 150 MPa 以上の圧縮熱応力がかかることになる。したがって 1273 K での接合においても同様にこの領域は塑性変形すると予想される。Fig. 9 において、1073 K で接合した場合、接合界面から約 300 μm の深さまで、1273 K で接合した場合、接合界面から約 600 μm の深さまでの硬さが素地硬さより上昇したのは、この塑性変形による加工硬化と C 原子が過飽和に固溶したことによる固溶硬化の 2 つの作用によると考えられる。また、1273 K で接合した場合、600 μm より深い領域で硬さが上昇しているのは、固溶硬化によるものであり、逆に 200 μm より接合界面に近づくにつれて硬さが低下しているのは、界面付近では C 原子の過飽和度が高く硬さの上昇が大きくなること、圧縮熱応力が低下すること (Fig. 10 参照)、Ni の変形が黒鉛によって拘束されること等によって Ni の変形が抑制され、加工硬化の寄与が小さくなったためと考えられる。したがって 1273 K で接合したときの界面付近の硬さは主に固溶硬化によると考えられる。1173 K での接合でも 1273 K と同様の硬さ変化を示した。ただし硬さが最大になる位置は 1273 K より接合界面側にシフトしていた。これは 1173 K の方が固溶硬化は小さいが圧縮熱応力も小さいことに起因している。1073 K において接合界面近くで硬さの低下がみられなかったのは、硬さが最大になる位置がさらに接合界面側に移動したためと考えられる。以上ような Ni 側の塑性変形は、黒鉛側に生じる最大引張熱応力の緩和

Fig. 12 Changes in the maximum longitudinal stress on the surface of graphite, σ_{zFMAX} , and σ_{zR} with the joining conditions.

和に寄与すると考えられる。

一方、黒鉛側の変形による最大引張熱応力の緩和も考えられる。例えば黒鉛の性質が異方性を示すことはよく知られている。六方晶系の黒鉛では、a 軸方向すなわち基底面は共有結合、c 軸方向は結合力の小さなファンデルワールス結合からなることが原因と言える。そのため拡散速度も異方性を示し、結果的に層間に多くの点欠陥が導入される。例えば黒鉛と炭素鋼の接合においては、黒鉛から炭素鋼へ拡散移動する総 C 量がある程度少ない場合、総 C 量が多いほど黒鉛中の点欠陥が多くなるので、黒鉛が変形しやすくなって熱応力の緩和も促進されるが、総 C 量がかなり多くなると黒鉛中の点欠陥も多くなり、Fe 原子の黒鉛側への拡散も容易になるため、黒鉛中の点欠陥はむしろ減少し、結果的に熱応力は緩和されにくくなる。したがって最大引張熱応力の緩和にとって、最適な総 C 量が存在することになる²⁾。この現象は、黒鉛と SUS304 の固相接合においても認められた⁴⁾。

Fig. 13 Relationship between stress relief ratio R_s , that is, $(\sigma_{zFMAX} - \sigma_{zR}) / \sigma_{zFMAX}$ and the amount of carbon atoms which diffuse into nickel, V_c .

そこで本研究でも、このC原子の拡散の観点から最大引張熱応力の緩和について検討してみる。C原子が濃度勾配をもって分布するかわりに、接合界面から深さ z_m まで一定濃度をもって蓄積されていると仮定すると、式(1)より z_m は次式で表される²⁾。

$$z_m = 1.1 \sqrt{Dt} \quad (3)$$

これより黒鉛からNi側へ拡散移動した総C量は次式で表される。

$$V_c = (C_1 - 0.02) \cdot z_m = 1.1 \sqrt{Dt} \cdot (C_1 - 0.02) \quad (4)$$

ここで V_c は総C量(m^3)である。

一方、最大引張熱応力の緩和の程度を次式で表すことにする²⁾。

$$R_s = (\text{最大引張熱応力の緩和量} / \sigma_{zFMAX}) \times 100 \\ = ((\sigma_{zFMAX} - \sigma_{zR}) / \sigma_{zFMAX}) \times 100 \quad (5)$$

ここで R_s は最大引張熱応力の緩和率(%)を示す。 R_s と V_c の関係をFig. 13に示す。黒鉛/炭素鋼²⁾、黒鉛/SUS304⁴⁾の固相接合の場合と同様、 R_s はある総C量で最大となり、これを超えると逆に減少する傾向が見られる。このことは、先に述べたように、CとNiの相互拡散に伴って形成される黒鉛中の点欠陥が、最大引張熱応力の緩和と密接に関係していることを示唆している。

しかし前述のように、Niの塑性変形によっても熱応力は緩和されると考えられる。そこで接合体強度の接合条件による変化(Fig. 5)を最大引張熱応力の緩和と関連づけて検討してみる。例えば比較的低い温度で短時間保持した場合、C原子の過飽和固溶によるNiの強度上昇はそれほど大きくはないが、Niに生じる圧縮熱応力が小さいので、最大引張熱応力の緩和に対するNiの塑性変形による寄与は小さい。また黒鉛からNi側へ拡散する総C量も少ないので、黒鉛の変形による寄与も小さい。したがって、最大引張熱応力の緩和はほとんど期待できず、結果的に接合体の強度が低下したものと考えられる。一方、高温で長時間保持した場合、C原子の過飽和固溶によるNiの強度上昇は比較的大きいが、Niに生

じる圧縮熱応力は増大するので、最大引張熱応力の緩和に対するNiの塑性変形による寄与は大きくなる。しかし、黒鉛からNi側へ拡散する総C量が多くなりすぎてNi原子の黒鉛中への拡散も容易になるので、黒鉛の変形による寄与はむしろ小さくなり、結果的に接合体の強度が低下したと考えられる。そしてNiと黒鉛の変形による寄与が最も大きくなるような接合条件のとき、接合体の強度も最大になったと考えられる。このように、黒鉛とNiの固相接合においては、黒鉛とNiの双方における変形が相互に関係しあって最大引張熱応力が緩和されていると考えられる。 R_s と V_c の関係(Fig. 13)にばらつきが見られたのは、このことによるのであろう。

4. 結 論

黒鉛とNiを真空中3~33 MPaの圧縮応力下で温度および保持時間を種々に変えて固相接合し、接合体の曲げ強度、接合界面近傍のNiの組織および硬さ分布を調べるとともに、有限要素法を用いて熱応力を評価した。そしてそれらの結果を基に接合体の強度に及ぼす熱応力の影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 接合温度が高い場合、小さな圧縮応力でも強固に接合されるが、接合温度が低い場合、圧縮応力を大きくしなければ強固に接合されない。

(2) 熱応力を有限要素法を用いて弾性解析したところ、Ni側には圧縮の熱応力が発生すること、黒鉛の表面の接合界面から約0.64 mmの位置に最大引張熱応力が発生し、それは接合温度が高くなるほど増大すること、最大引張熱応力のかかる位置と曲げ試験の際に破壊が起こる位置はほぼ対応していることが明らかになった。

(3) 実際の接合体では、Niや黒鉛が変形することによって熱応力が緩和される。そのため、黒鉛の表面に残留している最大引張熱応力は、有限要素法で求めた値より小さい。またこの残留している最大引張熱応力が小さいほど接合体の強度は高くなる。

(4) 黒鉛の変形による最大引張熱応力の緩和は、黒鉛からNi側へ拡散する総C量に密接に関係している。

文 献

- 1) *New Comprehensive Bibliography on Joining Technology*, Ed. by K. Nishiguchi, Sangyou Gijitu Service Center, (1994), pp. 1075-1083.
- 2) H. Sueyoshi, N. Fukuda and T. Nishida: *Mater. Trans., JIM*, **39**(1998), 1084-1092.
- 3) H. Sueyoshi, M. Tabata, Y. Nakamura and R. Tanaka: *J. Materials Science*, **27**(1992), 1926-1932.
- 4) T. Nishida and H. Sueyoshi: *J. Japan Inst. Metals*, **63**(1999), 1212-1217.
- 5) *CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS*, Ed. by M. Hansen, K. Anderko, McGraw-Hill, (1958), pp. 374-376.
- 6) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, (1963), pp. 6.
- 7) *A Data Book on Metals*, Ed. by The Japan Institute of Metals, Maruzen, (1974), pp. 24-29.
- 8) T. Yoshizawa: *Hardness testing methods and applications*, Syokabo, (1977), pp. 286-290.