

# ホワイトペーパー ナノインデンテーション原理



オレンジサイエンス合同会社



#### 連絡先情報

オレンジサイエンス合同会社 横浜市中区新港 2-2-1 横浜ワールドポーターズ 6 階 Tel: 045-670-2560 Mail: <u>info@orangescience.co.jp</u> URL: https://www.orangescience.co.jp/

#### 発送先住所

Optics11 De Boelelaan 1081 1081 HV Amsterdam The Netherlands

### 企業情報

Optics11 B.V. KvK/CC: 52469417 VAT: NL850459734B01 Amsterdam, NL Optics11 Piuma ホワイトペーパー。 2017 年 10 月発行.

弊社製品に関する詳細情報 に関しては弊社ウェブサイ トを参照してください。



# ナノインデンテーションによる(生体)材料の

# マイクロ機械的特性の測定

1

1.	はじめに	2
2.	弹性特性	4
	除荷曲線分析:オリバー・ファー・モデル	4
	負荷曲線分析:ヘルツ・モデル	
3.	粘弹性特性	6
	クリープ	
	応力緩和	
	ナノ動的機械分析(ナノ DMA)	
	ナノイプシロンドット法(ナノ εM)	7
4.	参考資料	8

.

ナノインデンテーションによる(生体) 材料のマイクロ機械的特性の測定

.

G. Mattei, N. Looze, E.J. Breel – 2017 年 8 月, Optics11 B.V., Amsterdam, NL

機械的特性は、科学および工学の多くの分野 のための材料の特性化における重要なパラメ ーターである。それらは材料の挙動、品質ま たは性能に関する直接的な情報を提供する。 材料の機械的挙動の特性化、特に典型的な細 胞長尺度での特性化は、生体材料工学および ヒト組織工学の分野においてますます重要に なっている。なぜなら、主に、細胞微小環境 の機械的特性は、メカノトランスダクション メカニズム (機械的刺激を生化学的シグナ ルに変換すること)を通じた細胞の機能と 挙動の調節に重要な役割を果たすことが知ら れているからである。利用可能な機械的試験 技術の中で、ナノインデンテーションは生物 組織と(生体)材料のマイクロ機械的特性を 特徴付けるのに適しており、広く使用されて いる。本ホワイトペーパーは、ナノインデン テーションの重要な側面を説明し、ナノイン デンテーションデータの最も一般的なモデル 化と解釈を要約する。

## 1. はじめに

引張および圧縮試験、圧子押し込み(インデ ンテーション)、剪断レオメトリ、動的機械 分析、および超音波ベースの手法は、バルク 材料機械特性または局所材料機械特性のいず れかを究明するための方法の幾つかの例に過 ぎない[1]。これらの方法の中で、ナノインデ ンテーションは、幾つかの理由で、生物組織 および(生体)材料の機械的特性に関する新 たな技術である[2,3]。何よりも、この方法は、 局所(小規模)の圧子押し込みが可能なので、 材料の異質性を評価できる。それは、材料の 階層的マルチスケール組織の調査を可能にす る[4]。ほとんどの古典的方法と対照的に、そ れは試験前に広範囲のサンプルの準備を必要 としない。さらに、ナノインデンテーション は、非常に小さい力と変位の測定を可能にし、 一般的にそれぞれ、µN-mN および nm-µm の 範囲である[5]。ナノインデンテーション法は、 少量の材料しか必要としないので、特に貴重 なサンプルに適している[6]。さらに、実験の 時間尺度、圧子先端形状、および荷重条件を 変更することにより、多様な変形モードを研 究できる。ナノインデンテーションはサンプ ルに非常に小さい力をかけるので、その技術 は、ハイドロゲル[8]のような柔らかい生体材 料[7]に適している。ハイドロゲルの曲げやす く高次に水和された性質のために、マクロス ケール技術を使用してハイドロゲルを特徴付 けることは難題である。最後に、細胞微小環

境の機械的特性は、メカノトランスダクショ ン[10-12]を介した(病理)生理学的細胞の機 能と挙動の調節に重大な役割を果たしている ことが知られており、また、病理組織および 老化組織は、変化した機械的特性を示すこと が知られているので[1]、この方法は、スマー ト骨格設計に関する生物医学的意味合いでも、 または潜在的な診断ツール[9]としても魅力的 になりうる。

一般的に、圧子押し込み試験は、圧子プロー ブがサンプルの表面に接触せず、わずか上に あるときに開始する。サンプルの表面に圧子 の先端が接触するようになるまで、圧子が接 近する。この時点で、負荷フェーズ(図 1) が開始する。荷重(P)と表面変位(または 圧子押し込み、h)が記録される間、サンプ ルは圧子押し込みプローブによって押されて いる。

市販のナノインデンターは、荷重制御モード (すなわち、サンプルに加える力を制御する) または押し込み制御モード(すなわち、試験 中の表面変位を制御する)のいずれかで操作 できる。それは、荷重ベースの接触判定方法 を使用して、 $S = \partial P / \partial h$ を瞬時に読み取るこ とにより、サンプルにかかる小さい力、また は見かけの剛性のわずかな変化のいずれかを 測定する(図 1)[13]。大半のナノインデンタ ーは、自動化された x-y ステージが備わって おり、サンプル表面の上側での幾つかの測定 と、サンプルの局所機械的特性の空間マッピ ングを可能にする[14]。ユーザーが設定した



最大荷重または押し込み深さに到達するとき、 除荷フェーズが開始し、圧子の先端が引っ込 み始める。先端がサンプルとの接触を失う瞬 間に、除荷フェーズが終了し、圧子押し込み サイクルが完了する。

#### 図1-荷重-変位曲線

接近フェーズの間、変位の増加とともにゼロ 荷重が測定される。負荷フェーズは接触点に 達した後に開始する。場合によっては、圧子 の先端を引き下げるプルオン粘着力のために、 負の荷重がこの段階で記録される可能性があ る。この現象は「スナップイン」と呼ばれる。 ほとんどの報告書は、接触点を、先端がぴっ たりとはまって接触する(snap into contact) 荷重曲線上の位置として定義する[15]。しか しながら、そのスナップイン接触は、柔らか い生物組織やハイドロゲルを試験するとき、 荷重-変位曲線上では明確に見えないので、 その接触点を識別するために別の定義が必要 である。



#### 図 2 -球状圧子先端を使ったサンプル押し込 みの略図

カウフマンらは、除荷曲線上の最小の力の点 として、接触点を決定することを提案した [16]。他の研究では、接触点を、負荷がかか っている間に、荷重-変位曲線の横座標と荷

重が交差する最後の地点として定義する [3,17,18]。この定義により、スナップイン接 触が明確にわからないときでも、またはゼロ 荷重あたりでノイズがあるときでも、初期接 触点の固有の識別が可能である。最終的なサ ンプルのクリープまたは応力緩和を調査する ために、荷重保持フェーズまたは変位保持フ ェーズ(圧子制御モードに依存する)を、負 荷フェーズと除荷フェーズの間に設定できる (セクション3を参照)。変位保持フェーズ は、図1の負荷曲線の最後に示されている。 その後、除荷フェーズが開始し、圧子の先端 と材料表面の間の粘着力により負の荷重が再 び記録される可能性がある。これは「スナッ プアウト」と呼ばれる現象である。負荷押し 込みサイクルは、圧子の先端がサンプル表面 との接触を失うときに終了する。時間(t)にわ たり記録される実験P-hデータ(図 2)は、 材料の機械的特性を導出するために、さまざ まなモデルで分析される。導出される機械的 パラメーターの例は、弾性、弾塑性、粘弾性、 または多孔質粘弾性である[19]。圧子押し込 み試験を実施する前に、測定の結果にかなり の役割を果たす可能性がある幾つかの要因に 注意する必要がある。

たとえば、圧子先端の有効接触面積は、サン プルの表面の粗さとトポグラフィーに大きく 依存する。したがって、誤りを避けるため、 明確に定義され、局所的に平らなサンプルで 実施することが重要である。サンプルは、押 し込みの間に横方向の移動を避けるため、し っかりと固定する必要がある。適切な厚さを 有していることも必要であり、それは一般的 に、押し込み深さの 10 倍超である。このよ うな方法では、基質の特性が、測定の結果に 大きく影響しないことを確信できる。これら の要因は、実験前に検討しなければならない 数例でしかない。一部に試料については、粘 弾性効果または粘着力に対してより深い考察 を必要とする、さらに精巧なアプローチが必 要な場合がある。したがって、サンプルの機 械的特性の推定における主要な誤りを避ける ために、サンプルに関する基礎的な知識が必 要である。

以下のセクションは、球状プローブを使って 取得したナノインデンテーションデータにお ける、弾性または粘弾性いずれかのマイクロ 機械的特性を導出するために最も広く使用さ れている幾つかの方法について、実践的概要 を提供することをねらいとしている。

# 2. 弹性特性

• • • • • • • • • . . . . .

.

.

. .

. •

.

. .

. .

除荷曲線分析:オリバー・ファー・モデル 1992 年[20]に紹介され 2004 年[21]に改訂され たオリバー・ファー・モデルは、弾塑性接触 モデルに基づいており、圧子押し込み試験か らの3つの主要なパラメーター、すなわち、 ピーク圧子力 (Pmax)、ピーク圧子変位 (*h<sub>max</sub>*)、除荷勾配または除荷時剛性(*S* = *∂P/∂h*)を使用する(図 1)。さらに、それ は最終押し込み深さ(h<sub>f</sub>)および接触深さ (h<sub>c</sub>)を使用して、接触半径を求める。球状 圧子に対するこのモデルの等式は、以下のと おりである。

$$P = \frac{4}{3}\sqrt{(R) \cdot E \cdot (h - hf)^{3/2}}$$
(1)

$$S = \frac{\Delta P}{\Delta h} = 2\sqrt{(R) \cdot E \cdot (h - hf)^{1/2}}$$
(2)

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1} \tag{3}$$

この方法に使用される半径(R)は、等式 3 によって示されているように有効半径であり、 圧子半径(R<sub>1</sub>)と接触半径(R<sub>2</sub>)の組み合わ せから得られる。実験中に接触半径を直接測

定することは難しい。代わりに、接触半径は、 測定された最大変位(h<sub>max</sub>)と最終変位(h<sub>f</sub>) を用いて接触深さ(h<sub>c</sub>)を計算することによ り概算できる。

 $h_c = h_{max} - \frac{\epsilon \cdot P_{max}}{s}$  (4)  $\epsilon$ =0.75 は球状圧子用

 $h_c = \frac{h_{max} - h_f}{2} \tag{5}$ 

負荷曲線分析:ヘルツ・モデル オリバー・ファーの手法で使用されている古 典的荷重-変位曲線の除荷部分の代わりに、 負荷部分を使用することは、生物組織または (生体) 材料のような柔らかいサンプルに対 して、はるかに適している。特に、曲線の負 荷部分から導出される機械的特性は、未使用 材料の機械的特性を代表するものであり、測 定のために選択された最大負荷(または変位) に関係なく、定モジュラス値を返す。反対に、 除荷曲線から取得されるモジュラス値は、サ ンプルの線形弾性(または粘弾性)領域を通 り越すときに予測されるように、最大押し込 み荷重(または変位)の増加とともに増加す る傾向がある[22]。さらに、除荷中に、弾性 変位のみが回復することが想定されているの で[21]、除荷曲線に基づく方法は、粘弾性材 料の試験には適していない。

球状先端を使って収集されたナノインデンテ ーションデータの負荷部分の分析は一般に、 線形弾性および等方性材料反応を想定した、 ヘルツ・モデル(図 2)に基づいている[23]。 荷重Pは以下のように表される。

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} R^{1/2} h^{3/2} \tag{6}$$

. . . . . . . . .

. . . . . .

ここでRは球状圧子先端の半径であり、hは貫 入深さであり、 $E_{eff}$ は、以下のように、圧子 および試料の有効複合弾性係数を表す。

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - {v'}^2}{E'}$$
(7)

等式 7 では、E' および v' はそれぞれ、圧子 の係数およびポアソン比を表し、残りの項は サンプルの係数およびポアソン比を表す。固 い球状圧子については、スネドン[24]は、接 触の円の上および下の平面の弾性変位は等し く、h/2によって提供されることを示した。h は以下のとおりである。

$$h = \frac{a^2}{R} \tag{8}$$

ここでaは、押し込み中の接触半径を表す (図 2)。等式 1 と 3 を組み合わせると以下 のようになる。

$$\frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_{eff} \left(\frac{a}{R}\right) \tag{9}$$

等式 9 の左側は、圧子押し込み応力( $\sigma_{ind}$ ) または平均接触圧力と呼ばれ、右側のa/Rは、 圧子押し込みひずみ( $\varepsilon_{ind}$ )を表す[25]。 柔らかい材料、すなわち $E' \gg E$ の場合、等 式7は、以下のように概算できる。

$$\frac{1}{E_{eff}} \approx \frac{1 - v^2}{E} \tag{10}$$

結果として、サンプルの弾性係数は以下のよ うに導出できる。

.

•

• • • •

$$E = \frac{3(1-v^2)P}{4R^{1/2}h^{3/2}} \tag{11}$$

5

# 3. 粘弹性特性

#### クリープ

クリープ試験は、定荷重をかけて、粘弾性現 象による変位の時間経過に伴う変化を測定す ることに基づいている。球状圧子により加え られるステップ荷重(P<sub>0</sub>、時間経過に伴い一 定)の下での材料の等価クリープコンプライ アンスを入手するために、ヘルツ・タイプの 粘弾性理論を使用でき、以下のとおりである [26]。

$$J_{eff}(t) = \frac{4}{3} \frac{R^{\frac{1}{2}}}{P_0} h(t)^{\frac{3}{2}}$$
(12)

E'≫ Eの柔らかい材料の場合、 接触クリー プコンプライアンスは以下のようになる。

$$J(t) = \frac{4}{3(1-v^2)} \frac{R^{\frac{1}{2}}}{P_0} h(t)^{\frac{3}{2}}$$
(13)

最後に、*J(t)*は、材料の機械的挙動を説明す る粘弾性定数(すなわち、スプリングおよび ダッシュポット値)を導出するために、古典 的集中定数レオロジーモデル(たとえば、一 般化マックスウェルモデル)に適合させるこ とができる[27]。

#### 応力緩和

応力緩和は、二重のクリープ試験とみなすこ とができる。それは、一定ステップ圧子押し 込み入力 ( $h_0$ ) に対応した、時間経過に伴う 負荷緩和の測定で構成されている。 $E' \gg E$ を想定すると、緩和弾性率は以下のように表 すことができる。

$$E(t) = \frac{3(1-v^2)P(t)}{4R^{1/2}h_0^{3/2}}$$
(14)

そして、クリープコンプライアンスとして粘 弾性定数を導出するため、 最終的に集中型モ デルに適合させることができる[27]。特に、 一般的には、 $E(t) \neq 1/J(t)$  であるが、t = 0の場合はE(0) = 1/J(0)である。



図 3 - 重要なパラメーターを含むクリープ (左側)と応力緩和(右側)の略図

#### ナノ動的機械分析(ナノ-DMA)

動的機械分析(DMA)は、ほぼ 20 年間にわ たり、ナノインデンテーション実験で適用さ れている粘弾性特性化のための技術である。 それは、周波数がfで、振幅がそれぞれhot たはPoである変位または荷重の周期的(正弦 波)入力の適用、および、その結果の荷重ま たは変位応答の測定に基づいている。入力振 動の振幅が十分に小さい場合、測定値は材料 線形粘弾性領域(LVR)内で検討できるので、 得られる応答は、i)入力振幅に関係なく、ii) 同じ入力周波数(f)を持つ正弦波で、iii)位 相遅れゆがある。位相遅れは、純粋な弾性材 料については o<sup>o</sup>であり、純粋な粘着性材料に ついては goº であり、粘弾性材料については o°と go°の間である。所定の周波数に対し て得られる実験データは、等式 15 および 16 に従い、周波数に依存した貯蔵弾性率(E') および損失弾性率(E")を計算するときに使 用できる[28,29]。

$$\frac{E'(f)}{(1-v^2)} = \frac{P_0}{h_0} \cos(\phi) \frac{1}{\sqrt{hR}}$$
(15)

6 optics11.com

$$\frac{E''(f)}{(1-v^2)} = \frac{P_0}{h_0} \sin(\phi) \frac{1}{\sqrt{hR}}$$
(16)

最終的に、貯蔵弾性率および損失弾性率の周 波数スペクトルは、[17]に説明されていると おり、機械的挙動を表す材料粘弾性定数を導 出するために、集中定数レオロジーモデルに 適合させることができる。

#### ナノイプシロンドット法 (ナノ-**ɛM**)

広く使用されているにもかかわらず、粘弾性 特性を特徴付けるための上記の技術は、荷重 (クリープ)または変位(応力緩和)ステッ プ入力または圧子振動を開始するための、小 さいけれども測定可能な初期接触力の確立に 依存し、それはかなりのプレストレスを引き 起こし、柔らかい(生体)材料および生物組 織に害を及ぼす場合がある[1,17]。

イプシロンドット法(*ɛM*, [18])から発生し たナノ-*ɛ*Mは、さまざまな一定ひずみ速度で 実施され、サンプルに接触することなく、ト リガー作用の必要性なしに、*P*-*h*の取得を 開始するクイックナノインデンテーション測 定を通じて、プレストレスがない状態で、材 料粘弾性特性を特徴付けることができる。 この方法は、ヘルツの接触モデルに基づいた、 圧子押し込み応力とひずみの新しい定義を導

入する(それぞれ、等式 12 および 13)。

$$\sigma_{ind} = \frac{P}{R\sqrt{hR}} \tag{17}$$

$$\varepsilon_{ind} = \frac{4}{3(1-v^2)} \left(\frac{h}{R}\right) \tag{18}$$

それには、以下のような幾つかの利点がある。

 倍数因子を必要とすることなく、比率 *σ*<sub>ind</sub> / ε<sub>ind</sub> が直接サンプル係数Eを返す

. . . . . . . . .

. . . . . . . . .

(かなり柔らかい材料の場合、E' ≫E)。

 一定の圧子押し込みひずみ速度(*ɛ̂ind*) は、押し込み(*h*)に依存しないが、 圧子速度(*ĥ*)にのみ依存する。実際 に、一定の圧子速度を使うことによっ て、表面の変位は、単に、*h* = *ĥ*・*t*に よって与えられる。したがって、以下 のようになる。

$$\dot{\varepsilon}_{ind} = \frac{\partial \varepsilon_{ind}}{\partial t} = \frac{4}{3(1-v^2)} \left(\frac{\dot{h}}{R}\right)$$

$$= \mathrm{i}\mathrm{K}\mathrm{k}\mathrm{p}\mathrm{-}\mathrm{E}$$
(19)

それゆえ、ナノ- $\epsilon$ Mによって要求される定数  $\epsilon_{ind}$ での圧子押し込み応力およびひずみの時 系列は、等式 14 に従って望ましい $\epsilon_{ind}$ を確保 するために適切な圧子速度( $\dot{h}$ )を設定する ことにより、容易に取得できる。次に、それ ぞれ等式 12 および 13 に従って、実験荷重 (P)と変位(h)データから $\sigma_{ind}$ および $\epsilon_{ind}$ を計算できる。その後、材料の機械的挙動を 説明する粘弾性定数を導出するために、サン プル LVR(すなわち、応力がひずみに比例し て増加する領域)内のさまざまな一定のひず み速度で取得される応力時間データセットを、 ティレラなどによって報告されているように [18]、所定の集中定数レオロジーモデルにグ ローバルに適合させることができる。

.

7

# 4. 参考資料

- G. Mattei, A. Ahluwalia, Sample, testing and analysis variables affecting liver mechanical properties: A review, Acta Biomater. 45 (2016) 60–71. doi:10.1016/j.actbio.2016.08.055.
- [2] M.L. Oyen, Nanoindentation of biological and biomimetic materials, Exp. Tech. 37 (2013) 73–87. doi:10.1111/j.1747-1567.2011.00716.x.
- [3] G. Mattei, G. Gruca, N. Rijnveld, A. Ahluwalia, The nanoepsilon dot method for strain rate viscoelastic characterisation of soft biomaterials by spherical nanoindentation, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 50 (2015) 150–159. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.06.015.
- [4] J.L. Cuy, A.B. Mann, K.J. Livi, M.F. Teaford, T.P. Weihs, Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel, Arch. Oral Biol. 47 (2002) 281– 291. doi:10.1016/S0003-9969(02)00006-7.
- [5] E. Gentleman, R.J. Swain, N.D. Evans, S. Boonrungsiman, G. Jell, M.D. Ball, T.A. V Shean, M.L. Oyen, A. Porter, M.M. Stevens, Comparative materials differences revealed in engineered bone as a function of cell-specific differentiation., Nat. Mater. 8 (2009) 763–70. doi:10.1038/nmat2505.
- [6] S.E. Olesiak, M. Sponheimer, J.J. Eberle, M.L. Oyen, V.L. Ferguson, Nanomechanical properties of modern and fossil bone, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 289 (2010) 25–32. doi:10.1016/j.palaeo.2010.02.006.
- [7] A. Karimzadeh, M.R. Ayatollahi, Mechanical properties of biomaterials determined by nano-indentation and nanoscratch tests, in: Nanomechanical Anal. High Perform. Mater., Springer, 2014: pp. 189–207.
- [8] M.L. Oyen, Mechanical characterisation of hydrogel materials, Int. Mater. Rev. 59 (2013) 44–59. doi:10.1179/1743280413Y.0000000022.
- C. Albert, J. Jameson, J.M. Toth, P. Smith, G. Harris, Bone properties by nanoindentation in mild and severe osteogenesis imperfecta., Clin. Biomech. (Bristol, Avon). 28 (2013) 110–6. doi:10.1016/j.clinbiomech.2012.10.003.
- [10] D.E. Ingber, Cellular mechanotransduction: putting all the pieces together again, FASEB J. 20 (2006) 811–827. doi:10.1096/fj.05-5424rev.
- [11] G. Mattei, C. Ferretti, A. Tirella, A. Ahluwalia, M. Mattioli-Belmonte, Decoupling the role of stiffness from other hydroxyapatite signalling cues in periosteal derived stem cell differentiation, Sci. Rep. 5 (2015) 10778. doi:10.1038/srep10778.
- [12] G. Mattei, C. Magliaro, S. Giusti, S.D. Ramachandran, S. Heinz, J. Braspenning, A. Ahluwalia, On the adhesioncohesion balance and oxygen consumption characteristics of liver organoids, PLoS One. 12 (2017) e0173206. doi:10.1371/journal.pone.0173206.
- [13] J.D. Kaufman, C.M. Klapperich, Surface detection errors cause overestimation of the modulus in nanoindentation on soft materials, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2 (2009) 312–317. doi:10.1016/j.jmbbm.2008.08.004.
- [14] G. Constantinides, K.S. Ravi Chandran, F.-J. Ulm, K.J. Van Vliet, Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation, Mater. Sci. Eng. A. 430 (2006) 189–202. doi:10.1016/j.msea.2006.05.125.
- [15] Y. Cao, D. Yang, W. Soboyejoy, Nanoindentation Method

for Determining the Initial Contact and Adhesion Characteristics of Soft Polydimethylsiloxane, J. Mater. Res. 20 (2011) 2004–2011. doi:10.1557/JMR.2005.0256.

- [16] J.D. Kaufman, G.J. Miller, E.F. Morgan, C.M. Klapperich, Time-dependent mechanical characterization of poly(2hydroxyethyl methacrylate) hydrogels using nanoindentation and unconfined compression., J. Mater. Res. 23 (2008) 1472–1481. doi:10.1557/JMR.2008.0185.
- G. Mattei, A. Tirella, G. Gallone, A. Ahluwalia, Viscoelastic characterisation of pig liver in unconfined compression, J. Biomech. 47 (2014) 2641–2646. doi:10.1016/j.jbiomech.2014.05.017.
- A. Tirella, G. Mattei, A. Ahluwalia, Strain rate viscoelastic analysis of soft and highly hydrated biomaterials, J. Biomed. Mater. Res. Part A. 102 (2014) 3352–3360. doi:10.1002/jbm.a.34914.
- [19] M.L. Oyen, R.F. Cook, A practical guide for analysis of nanoindentation data, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2 (2009) 396–407. doi:10.1016/j.jmbbm.2008.10.002.
- [20] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [21] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, J. Mater. Res. 19 (2004) 3–20. doi:10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [22] S. Pathak, S.R. Kalidindi, C. Klemenz, N. Orlovskaya, Analyzing indentation stress-strain response of LaGaO3 single crystals using spherical indenters, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2213–2220. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.009.
- [23] J.S. Field, M.V. Swain, Determining the mechanical properties of small volumes of material from submicrometer spherical indentations, J. Mater. Res. 10 (1995) 101–112. doi:10.1557/JMR.1995.0101.
- [24] I.N. Sneddon, The relaxation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, Int. J. Eng. Sci. 3 (1965) 47–57.
- [25] J.S. Field, M.V. Swain, A simple predictive model for spherical indentation, J. Mater. Res. 8 (1993) 297–306. doi:10.1557/JMR.1993.0297.
- [26] H. Lu, B. Wang, J. Ma, G. Huang, H. Viswanathan, Measurement of Creep Compliance of Solid Polymers by Nanoindentation, Mech. Time-Dependent Mater. 7 (2003) 189–207. doi:10.1023/B:MTDM.0000007217.07156.9b.
- [27] K.I. Schiffmann, Nanoindentation creep and stress relaxation tests of polycarbonate: Analysis of viscoelastic properties by different rheological models, Int. J. Mater. Res. 97 (2006) 1199–1211. doi:10.3139/146.101357.
- [28] E.G. Herbert, W.C. Oliver, G.M. Pharr, Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids, J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008) 74021. doi:10.1088/0022-3727/41/7/074021.
- [29] H. van Hoorn, N.A. Kurniawan, G.H. Koenderink, D. lannuzzi, Local dynamic mechanical analysis for heterogeneous soft matter using ferrule-top indentation, Soft Matter. 12 (2016) 3066–3073. doi:10.1039/C6SM00300A.