インデンテーション法による粘弾性特性の評価と
時間—温度換算則の適用*坂上 賢一^{*1}, 岡崎 信平^{*2}, 小川 武史^{*1}Evaluation of Viscoelastic Characteristics by Indentation Technique
and Application of Time-Temperature Superposition PrincipleKenichi SAKAUE^{*3}, Shimpei OKAZAKI and Takeshi OGAWA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Aoyama Gakuin University,
5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara-shi, Kanagawa, 229-8558 Japan

Indentation technique was applied to evaluate the viscoelastic characteristic of a polymeric material. In addition, time-temperature superposition principle was used to obtain the master curve of the viscoelastic characteristics. In the present study, load controlled indentation test with a Berkovich indenter was performed on Polypropylene (PP). The results showed that the measured penetration depth exhibits typical creep behavior of viscoelastic materials. The viscoelastic and plastic deformation can be separated from the measured penetration depth through the shape measurement of impression by using AFM. Creep compliance estimated by the viscoelastic deformation are in good agreement with that obtained by tensile creep test. Moreover, the master curves evaluated by indentation and tensile creep test were corresponding over a wide range of the reduced time. This fact means that indentation is useful technique for the measurement of viscoelastic characteristics of polymeric materials.

Key Words: Viscoelasticity, High Polymer Materials, Material Testing, Creep, Indentation, Creep Compliance, Time-Temperature Superposition Principle

1. 序 論

高分子材料は、優れた成形性および電気絶縁性等の特徴から、工業界のあらゆる分野で利用されている。しかし、高分子材料は粘弾性を有しており、その力学特性は時間、温度に著しく依存する。そのため、高分子材料を工業的用途で活用するためには、力学特性の時間依存性を評価した上で製品の寿命予測などの信頼性評価を行う必要がある。従来、粘弾性体の力学特性評価は、クリープ試験などを長時間行うことによって取得してきたが、近年では、試験片形状の制約が少ないインデンテーション試験によって粘弾性特性を取得する試みがなされている^{(1)~(10)}。また、インデンテーション試験から粘弾性体の力学特性を評価するための理論が構築されている^{(11)~(13)}。しかし、信頼性評価に有用な粘弾性特性の評価には至っていない。

粘弾性体の力学特性をインデンテーション試験によって評価した多くの研究は、粘弾性特性の評価に要した時間が短く、その結果、製品の寿命予測などに必

要な 10^4 秒から 10^6 秒に及ぶ広い時間領域の粘弾性特性の評価には至っていない。一般的に、このような広い時間領域の粘弾性特性を評価するには異なる温度で得られる粘弾性特性に、時間—温度換算則を適用してマスター曲線をつくる⁽¹⁶⁾。しかしながら、インデンテーション試験からマスター曲線を構築する方法については研究されていないばかりか、インデンテーション法を用いて異なる温度における高分子材料の粘弾性特性を取得した例はほとんどない。

さらに、広い時間領域の粘弾性特性を評価する場合には、粘弾性体の力学特性が大きく変化する温度条件下、すなわちクリープや応力緩和の時間依存性が顕著な条件下でインデンテーション試験を行う必要がある。しかし、既存の研究では、時間依存性が小さいポリカーボネートや PMMA などの粘弾性特性を室温下で評価したものが多く、粘弾性体の力学特性が大きく変化する温度条件下でインデンテーション試験が有効であるか否かは確かめられていない。このようなことから、インデンテーション試験によって、数桁に及ぶ広い時間領域の粘弾性特性を取得する方法については確立されていない。

本研究は、粘弾性体にインデンテーション試験を行

* 原稿受付 2008 年 12 月 18 日。

^{*1} 正員, 青山学院大学理工学部機械創造工学科(☎ 229-8558 相模原市淵野辺 5-10-1)。^{*2} 正員, 青山学院大学大学院理工学研究科理工学専攻。

E-mail: sakaue@me.aoyama.ac.jp

Fig. 1 Specimen geometry for tensile creep test.

Fig. 2 Time variations of strain measured by creep tests.

Fig. 3 Creep compliances of the test material at different temperature measured by tensile creep tests.

い、単軸引張クリープ試験によるクリープコンプライアンスと同じ粘弾性特性を評価する方法について示すものである。一連の結果から、インデンテーション試験で求められたクリープコンプライアンスに時間-温度換算則が適用できる場合、広い時間領域にわたって粘弾性特性を取得できることを示す。

2. 供試材の単軸引張における粘弾性特性

供試材は、市販のポリプロピレン樹脂 (Polypropylene, PP) であり、厚さ 3mm の板状に成形されたもの

Fig. 4 Master curves of creep compliances based on the reference temperature of 313 K.

Fig. 5 Time-temperature shift factor of the test material.

を使用した。この供試材の単軸負荷下における粘弾性特性を得るため、引張試験片を図 1 の形状に加工した。加工した試験片には成形時の残留応力を除去するための熱処理を施した。熱処理は、353K で 12 時間保持した後、6 時間かけて室温まで炉冷した。

供試材の粘弾性特性は、単軸引張クリープ試験によって得られるクリープコンプライアンスから評価した。クリープ試験では 5.5MPa のステップ荷重を、試験片の長手方向に加えた。これらの試験片に生じるひずみは、ひずみゲージ (ゲージ長: 2mm) を用いて測定した。クリープ試験によって得られたひずみ ε の時間変動を図 2 に示す。また、得られた供試材のクリープコンプライアンス $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma$ (σ : 応力) を図 3 に示す。これらの図中には、298K から 333K までの各温度で引張クリープ試験によって得られた結果が示されている。

図 4 は、図 3 の $J(t)$ に時間-温度換算則を適用して得られる基準温度 $T_0 = 313\text{K}$ のマスター曲線を示し

Fig. 6 Geometry of indenters. (a) Berkovich indenter. (b) Conical indenter.

ている。マスター曲線の構築には、図5の時間-温度移動因子を使用した。図4に示すように、供試材のクリープコンプライアンスは 10^7 秒までの時間領域に至るまで3倍程度変化し、明確な時間依存性を示す。

3. クリープコンプライアンスの評価方法

インデンテーション試験では、一般的に、図6(a)のような三角錐圧子を材料表面に押し込み、押し込み力 F と押し込み深さ h を連続的に取得して材料の力学特性を評価する。この三角錐圧子は押し込み深さと投影面積の関係が等しい円錐圧子(図6(b))と見なすことができる⁽¹⁴⁾。そのため、三角錐圧子を用いたインデンテーション試験から粘弾性体の特性係数を評価する際の基礎式は、Sneddonによる円錐圧子押し込み問題の弾性解⁽¹⁵⁾と、線形弾性問題と線形粘弾性問題との対応原理⁽¹⁶⁾によって与えられる。

剛体の円錐圧子を弾性体平面に押し込むとき、押し込み力 F と押し込み深さ h の関係は次式で与えられる。

$$h^2 = \frac{\pi(1-\nu^2) \cot \alpha}{2E} F \quad (1)$$

ここで、 E 、 ν はそれぞれ弾性体のヤング率とポアソン比、 α は図6(b)に示す円錐圧子の角度である。式(1)の弾性解と対応原理から、剛体の円錐圧子を粘弾性体平面に押し込むときの関係式は次式で与えられる。

$$h^2(t) = \frac{\pi(1-\nu^2) \cot \alpha}{2} \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{dF(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2)$$

ここで、 $J(t)$ は粘弾性体のクリープコンプライアンス、 $F(t)$ は押し込み力であり、ともに時間の関数で与えられる。

インデンテーション試験の負荷形式としてステップ負荷を用いる場合、押し込み力 $F(t)$ はステップ保持力 F_0 とステップ関数 $H(t)$ を用いて $F(t) = F_0 H(t)$ で表わされる。これを式(2)に代入することで、クリープコンプライアンス $J(t)$ は

$$J(t) = \frac{2}{\pi(1-\nu^2)F_0 \cot \alpha} h^2(t) \quad (3)$$

となる。

Fig. 7 Schematic diagram of (a) input indentation force and (b) response penetration depth.

4. 試験方法

本研究では、インデンテーション試験機に(株)島津製作所製高温超微小硬度計 DUH-W201を使用する。圧子には、図6(a)に示す稜間角 θ が 115° の三角錐圧子(バーコビッチ圧子)を用いる。この三角錐圧子と等価な円錐圧子(図6(b))の α は 70.3° である。試験片には、引張試験に使用した材料から厚さ1.5 mmに研磨したものを使用した。試験片表面には温度測定のため、素線径0.2 mmの熱電対を取り付けた。

インデンテーション試験の負荷形式は、図7(a)のようなステップ負荷である。ステップ保持力 F_0 は100 mN、保持時間は約1000秒、ステップ負荷の立ち上がり時間は約8秒である。負荷保持後は約8秒間かけて除荷し、その後、試験機のドリフト補正機能により微小な押し込み力1 mNを約1000秒間保持する。

このような試験を行ったときの、粘弾性体の押し込み深さ h の時間変動を図7(b)に示す。ステップ負荷後の押し込み力保持部では、時間とともに h が増大するクリープ変形が現れる。一方、除荷後の微小な押し込み力の保持部では、時間とともに h が減少していく。式(3)によるクリープコンプライアンスの評価は、ステップ負荷直後の押し込み力保持部から行う。

先端が鋭利な三角錐圧子によるインデンテーション試験では、押し込み力が小さい場合においても、塑性変形により試験片表面に圧痕が付与される。そのため、実際の試験で計測される押し込み深さは粘弾性変形と塑性変形の和となる。一方、クリープコンプライアンスの評価に用いる式(3)では、負荷により生じる押し込み

Fig. 8 Time variation of penetration depth at various temperature conditions.

深さは全て粘弾性変形によるものと仮定している。したがって、式(3)からクリープコンプライアンスを評価するには、計測された押し込み深さから塑性変形量を引いた粘弾性変形のみを求める必要がある。本研究では、塑性変形量の推定を試験後の圧痕形状から行う。圧痕形状の計測に用いる原子間力顕微鏡 (AFM) には、(株) キーエンス製ナノスケールハイブリッド顕微鏡 VN-8000 を使用する。

本研究では、インデンテーション試験から得られた結果に時間-温度換算則を適用し、広い時間領域にわたってクリープコンプライアンスを求めるため、試験は異なる温度条件で行う。各温度条件でインデンテーション試験は5回行い、それらの結果から押し込み深さ h と時間 t の関係 ($h-t$ 曲線) の平均的な試験結果を求める。その後、その平均的な試験結果とほぼ同じ $h-t$ 曲線が得られるまで試験を繰り返し、得られた試験について AFM を用いた圧痕形状の計測を行う。時間-温度換算則の観点から、各温度の物理時間において試験後の経過時間を等しくするため、インデンテーション試験後の試験片は試験条件と同じ温度に保った恒温槽内で保管する。また、圧痕形状計測のために恒温槽から取り出す時間は、最大 15 分とした。

5. 試験結果

5.1 押し込み深さ・圧痕形状の時間変化 図8にインデンテーション試験から得られた押し込み深さ h と時間 t の関係 ($h-t$ 曲線) を示す。図8からわかるように、100 mN の押し込み力保持部では h が増大するクリープ変形が発生し、除荷後、1 mN の微小な押し込み力の保持部では時間とともに h が回復する現象が現れている。また、温度が高くなるにしたがって、 h が増加していることがわかる。試験終了時に大きく h が残留し

ているのは、塑性変形によるものである。

ここで注目すべきは、 $t=2000$ s において押し込み深さが依然として変化しており、定常状態に至っていないことである。この挙動は、温度が高くなるにつれ顕著になる。これは、ステップ負荷の保持時間と同程度の時間では粘弾性による変形は完全に回復しないことを意味している。

AFM を用いた圧痕形状計測結果の一例として、313K の結果を図9に示す。図9(a) は試験終了から15分後の形状、図9(b) は24時間後の形状であり、それぞれ高さの空間微分表示と圧痕の稜線に沿った断面の高さ分布を示している。図からわかるように、圧痕の最大深さが試験15分後は $2.70 \mu\text{m}$ であるのに対し、24時間後は $2.43 \mu\text{m}$ であり、試験終了後15分から24時間の間、明らかに押し込み深さが回復していることがわかる。

AFM により計測した圧痕の最大深さの時間変動を図10に示す。どの試験温度においても、試験終了から24時間経過した後の圧痕最大深さは、ほとんど変化していないことから、24時間経過した時点で粘弾性による押し込み深さの回復は完了したと考えられる。したがって、24時間経過後の圧痕の最大深さから、図8に示した $h-t$ 曲線において粘弾性変形のための押し込み深さがわかる。図10は、圧痕最大深さは温度が高くなるにしたがって、わずかに増加している。このことは、使用した供試材の降伏条件が温度に依存することを意味している。

5.2 クリープコンプライアンス AFM を使用した圧痕形状の計測によって $h-t$ 曲線の粘弾性変形成分が求められることから、式(3)を用いたクリープコンプライアンスの評価が可能になる。 $h-t$ 曲線の押し込み力保持部の押し込み深さと長時間経過後の圧痕最大深さとの差を、式(3)に代入することで得られたクリープコンプライアンス $J(t)$ を図11に示す。ここで、長時間経過後の圧痕最大深さは図10の24時間経過後の値を用いた。図11には、図3のデータを併記してある。各試験温度において、引張試験とインデンテーション試験によって取得された $J(t)$ は一つの同じ曲線上にプロットされていることがわかる。このことから、インデンテーション試験によって、 $J(t)$ を正しく評価できたといえる。

インデンテーション試験によって得られた $J(t)$ に対し、時間-温度換算則を適用して得られるマスター曲線を図12に示す。また、その際に使用した時間-温度移動因子を図13に示す。これらの図中には引張試験によって得られた結果を併記してある。図12、13

Fig. 9 Shapes of impressions measured by AFM (a) at 15 minutes and (b) at 24 hours after indentation test at a temperature of 313K.

Fig. 10 Time variation of the maximum depth of impressions after indentation test.

Fig. 11 Creep compliances of the test material at different temperatures measured by indentation tests.

から、インデンテーション試験によって引張試験とほぼ同じマスター曲線が取得できることがわかる。

本研究では、インデンテーション法によるクリープコンプライアンスの評価に際し、計測された押し込み深さから圧痕深さを引くことで、粘弾性変形のための押し込み深さを求めた。このような方法で、粘弾性変形のための押し込み深さが正しく評価できる場合、熱可塑性樹脂・熱硬化性樹脂のいずれについても、インデンテーショ

ン試験は粘弾性特性の評価に対して有用な方法であるといえる。

6. 結 論

インデンテーション試験中の粘弾性変形を、押し込み深さの時間変動と試験後の圧痕深さから正確に評価することができる場合、インデンテーション試験によってクリープコンプライアンスを求めることができる。

Fig. 12 Master curve of creep compliance estimated by indentation tests.

Fig. 13 Time-temperature shift factor for the estimation of the master curve in Fig. 13.

さらに、時間-温度換算則が適用できる場合、引張クリープ試験とほぼ同じマスター曲線を取得することができる。これらの結果は、インデンテーション試験が粘弾性体のマスター曲線取得に対して有用な方法であることを示している。

文 献

- (1) Cheng, L. Xia, X., Yu, W., Scriven, L.E. and Gerberich, W.W., Flat-punch indentation of viscoelastic material, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, Vol.38, No.1, (2000), pp.10-22.
- (2) Lu, H., Wang, B., Ma, J., Huang, G. and Viswanathan, H., Measurement of creep compliance of solid polymers by nanoindentation, *Mech. Time-Depend. Mater.*, Vol.7, No.3-4, (2003), pp.189-207.
- (3) Oyen, M.L. and Cook, R.F., Load-displacement behavior during sharp indentation of viscous-elastic-plastic materials, *J. Mater. Res.*, Vol.18, No.1, (2003), pp.139-150.
- (4) Huang, G., Wang, B. and Lu, H., Measurements of viscoelastic functions of polymers in the frequency-domain using nanoindentation, *Mech. Time-Depend. Mater.*, Vol.8, No.4, (2004), pp.345-364.
- (5) Odegard, G.M., Gates, T.S. and Herring, H.M., Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation, *Exp. Mech.*, Vol.45, No.2, (2005), pp.130-136.
- (6) Huang, G. and Lu, H., Measurement of Young's relaxation modulus using nanoindentation, *Mech. Time-Depend. Mater.*, Vol.10, No.3, (2006), pp.229-243.
- (7) Oyen, M.L., Analytical techniques for indentation of viscoelastic materials, *Philos. Mag.*, Vol.86, No.33-35, (2003), pp.5625-5641.
- (8) Schffmann, K.I., Nanoindentation creep and stress relaxation tests of polycarbonate: Analysis of viscoelastic properties by different rheological models, *Int. J. Mater. Res.*, Vol.97, No.9, (2006), pp.1199-1211.
- (9) Huang, G and Lu, H., Measurements of two independent viscoelastic functions by nanoindentation, *Exp. Mech.*, Vol.47, No.1, (2007), pp.87-98.
- (10) Oyen, M.L., Sensitivity of polymer nanoindentation creep measurements to experimental variables, *Acta Materialia*, Vol.55, No.11, (2007), pp.3633-3639.
- (11) Cheng, Y.-T., and Cheng, C.-M., General relationship between contact stiffness, contact depth, and mechanical properties for indentation in linear viscoelastic solids using axisymmetric indenters of arbitrary profiles, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.87, No.11, (2005), 111914.
- (12) Cheng, Y.-T., Wangyang, N. and Cheng, C.-M., Nonlinear analysis of oscillatory indentation in elastic and viscoelastic solids, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.97, No.7, (2006), 075506.
- (13) Liu, C.-K., Lee, S., Sung, L.-P. and Nguyen, T., Load-displacement relations for nanoindentation of viscoelastic materials, *J. Appl. Phys.*, Vol.100, No.3, (2006), 033503.
- (14) Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation Second Edition*, (2004), Springer.
- (15) Sneddon, I.N., The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. 3, (1965), pp.47-57.
- (16) Christensen, R.M., *Theory of Viscoelasticity Second Edition*, (2003), Dover.