

Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Gerth Johlitz

Saarbrücken

2008

Tag der Einreichung: 13.06.2008
Tag des Kolloquiums: 19.09.2008

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Uli Müller
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels
Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart
Prof. Dr.-Ing. Alexander Lion

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit ist das Ergebnis meiner Forschungstätigkeit am Lehrstuhl für Technische Mechanik der Universität des Saarlandes, an dem ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels tätig bin.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und akademischen Lehrer Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels, der mich während meiner Promotionszeit stets gefördert und unterstützt hat. Seine vielfältigen Ideen zur Konzeptionierung von Lösungsansätzen haben entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Ebenso hat mich das vertraute persönliche Verhältnis über die Arbeit hinaus stets motiviert und angetrieben.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken und für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes. Prof. Possart hat entscheidend dazu beigetragen, mir die polymerphysikalischen Aspekte nahezubringen und war stets für Diskussionen und Anregungen bereit.

Nun möchte ich meinem dritten Gutachter, Herrn Prof. Dr.-Ing. Alexander Lion, meinen ganz persönlichen Dank für das Interesse an meiner Arbeit aussprechen. Die Veröffentlichungen von Prof. Lion haben maßgeblich dafür gesorgt, dass ich ein Verständnis für die Modellierung viskoelastischer Materialien entwickeln konnte. Prof. Lion hat mich ebenso unterstützt und war stets bereit, meine auftretenden Fragen telefonisch oder auch im persönlichen Gespräch zu beantworten.

An dieser Stelle gilt mein ganz besonderer Dank meinen beiden studentischen Mitarbeitern Tobias Scheffer und Katrin Speicher, die mich bei Konstruktionsaufgaben und der Durchführung und Auswertung der Experimente unterstützt haben und deren engagiertes und verlässliches Arbeiten maßgeblich zum Erfolg der Experimente beigetragen hat.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Institutskolleginnen und Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute und fruchtbare Zusammenarbeit in der Gruppe. Insbesondere möchte ich die Kollegen Prof. Dr.-Ing.

Holger Steeb, Dipl.-Ing. Ralf Jänicke und Dipl.-Ing Nadine Koprowski und Dipl. Biol. Jan Batal hervorheben, zu denen sich auch über die Arbeit hinaus ein ganz persönliches Verhältnis eingestellt hat. So wurden in etlichen Diskussionsrunden sowohl fachliche als auch ganz private Dinge besprochen und analysiert.

Schließlich gilt mein ganz persönlicher Dank meiner Frau Asha und meinen beiden Kindern Joana und Janet, die mich immer verständnisvoll begleitet und mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Saarbrücken, im Juli 2008

Michael Johlitz

Zusammenfassung

Klebstoffe haben heutzutage eine große Bedeutung in wichtigen Wirtschaftsbranchen, wie z. B. im Automobilbau, im Schienenfahrzeugbau, in der Luft- und Raumfahrttechnik, im Maschinenbau und in der Elektrotechnik/Elektronik, so dass ein großes Interesse daran besteht, das mechanische Verhalten geklebter Werkstoffe durch geeignete Modelle zu erfassen und über Simulationen Voraussagen in Bezug auf den Einsatzbereich und die Einsatzfähigkeit treffen zu können.

In der vorliegenden Arbeit geht es um die Modellierung von Klebungen aus Polyurethan. Diese Klebungen zeigen, je nach Schichtdicke, ein unterschiedliches mechanisches Verhalten unter Belastung. Dieses mechanische Verhalten wird in entsprechenden Experimenten (Schub- und Zugversuche) charakterisiert.

Auf der theoretischen Seite wird ein auf den experimentellen Datenpool gestütztes, erweitertes kontinuumsmechanisches Materialmodell entwickelt und numerisch umgesetzt. Die eingeführten Material- und Modellparameter werden über die Parameteridentifikation anhand der experimentellen Daten bestimmt.

Zum Abschluss wird die Tauglichkeit des Modells durch eine zusätzliche Anwendungsmöglichkeit im Bereich gefüllter Polymere demonstriert.

Abstract

Adhesives are widely used in many important branches of industrial applications, i. e. in automotive, aeronautical, electrical and mechanical engineering. Thus, it is of major importance to describe the mechanical behaviour of such adhesive joints appropriately in order to prognosticate their behaviour with respect to the application area and the utilisability.

The present work deals with the modelling of polyurethane bonds. These bonds show a significantly different mechanical behaviour depending on their thickness. Experimental investigations (shear and uniaxial tension tests) are performed to characterise the mechanical properties.

On the theoretical side, an extended continuum mechanical model which is based on the experimental data is developed and numerically implemented. The introduced material and model parameters are determined via the parameter identification according to the experimental data.

Concluding, the model's efficiency is demonstrated by presenting further possible applications in the range of filled polymers.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	7
3	Kontinuumsmechanische Grundlagen	15
3.1	Kinematik	16
3.2	Bilanzgleichungen	24
3.3	Materialtheorie	28
4	Präparation und Versuchsstände	33
4.1	Polyurethan als verwendetes Material	33
4.2	Präparation der Scherproben	36
4.3	Präparation der Zugproben	41
4.4	Aufbau und Durchführung des Scherversuches	42

4.4.1	Der experimentelle Aufbau	42
4.4.2	Kalibrierung der Maschinengeschwindigkeit	45
4.4.3	Kontinuumsmechanische Beschreibung des Scherversuches	46
4.4.4	Analytische Lösung des Mooney-Rivlin Materialgesetz .	48
4.5	Aufbau und Durchführung des Zugversuches	50
4.5.1	Der experimentelle Aufbau	50
4.5.2	Die Durchführung und Steuerung des Versuches	52
4.5.3	Kontinuumsmechanische Beschreibung des Zugversuches	55
4.5.4	Analytische Lösung des Mooney-Rivlin Materialgesetz für den Zugversuch	57
5	Experimente	59
5.1	PUR-Klebungen auf nicht anodisiertem Al-Substraten	60
5.1.1	Scherversuche an PUR-Klebungen unterschiedlicher Dicke auf nicht anodisierten Aluminiumsubstraten . . .	60
5.1.2	Zugversuche an delaminierten PUR-Klebungen unterschiedlicher Dicke aus dem Scherversuch und Vergleich mit dem Scherversuch	63
5.2	Einfluss der Nachbehandlung	65
5.2.1	Scherversuche	66
5.2.2	Zugversuche	69

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	iii
5.3 Steifigkeitsentwicklung von PUR-Substanzproben	71
5.3.1 Steifigkeitsentwicklung der Grund- und Viskoelastizität	71
5.3.2 Vergleich der Steifigkeitsentwicklung aus Zug- und Scherversuch	75
5.4 PUR-Klebungen auf anodisierten Al-Substraten	77
5.4.1 Vorkonditionierung	78
5.4.2 Versuche zur Grundelastizität	79
5.4.3 Versuche mit konstanten Dehnraten	80
5.4.4 Relaxationsexperimente	82
5.5 Zugversuche an PUR-Substanzproben	84
6 Modellierung und Numerik	91
6.1 Ein erweitertes Materialmodell	91
6.2 Numerische Umsetzung	105
7 Parameteridentifikation und Simulation	113
7.1 Identifikation und Simulation Scherversuch	115
7.2 Identifikationen und Simulationen für den Zugversuch	122
7.2.1 Identifikation der Grundelastizität und Viskoelastizität des PUR aus den nicht anodisierten Klebungen	122

7.2.2	Analytischer Vergleich von viskoelastischem Scher- und Zugversuch	124
7.2.3	Identifikation der Parameter für die PUR-Substanzproben	126
8	Modellierung von gefüllten Polymeren	129
8.1	Motivation und Ziel	129
8.2	Konstitutivtheorie	131
8.3	Festlegung des REV's	135
8.4	Numerische Beispiele	138
8.4.1	Variation des Füllerradius	138
8.4.2	Variation der Füllerkonzentration	140
9	Zusammenfassung und Ausblick	143
9.1	Darstellung der erzielten Ergebnisse	143
9.2	Ausblick auf künftige Arbeiten	145

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse des Forschungsprojektes „Thermomechanische Modellierung dünner Polymerschichten“ zusammen, welches ein Gemeinschaftsprojekt des Lehrstuhls für Technische Mechanik, Universität des Saarlandes (Leitung: Prof.-Dr. Ing. S. Diebels) und des Lehrstuhls für Adhäsion und Interphasen in Polymeren, Universität des Saarlandes (Leitung: Prof. Dr. rer. nat. W. Possart) ist.

Das spezielle Anwendungsgebiet dieser Arbeit bzw. des bearbeiteten Projektes ist die Berechnung und Auslegung des mechanischen Verhaltens von Klebungen und Beschichtungen für anspruchsvolle, komplexe Anwendungen. Für die Praxisanwendung muss das Berechnungsverfahren hinreichend einfach sein und auf Materialgesetzen basieren, die mit vertretbarem experimentellen Aufwand für Klebungen und polymere Beschichtungen ermittelt werden. Als wesentlichen wissenschaftlichen Fortschritt bietet der hier entwickelte Lösungsweg die Möglichkeit, die Viskoelastizität (bisher wurde in der Literatur nur elastisches oder elastoplastisches Verhalten diskutiert) und die mechanische Randschicht/Interphase¹ bei finiten Deformationen zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein elastomeres Polyurethan (PUR) unter-

¹Die Begriffe Randschicht und Interphase werden in der Arbeit synonym verwendet.

sucht. Auf Polyurethanen basieren Klebstoffe, Beschichtungen und Anstriche, deren große Bedeutung in wichtigen Wirtschaftsbranchen (vor allem im Automobilbau, im Schienenfahrzeugbau, in der Luft- und Raumfahrttechnik, im Maschinenbau, in der Elektrotechnik/Elektronik) rasch weiter wächst. Die Resultate des Projektes haben Modellcharakter für die Lösung des in diesen Anwendungsfeldern heute zentralen Problems der adäquaten Erfassung und Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Materialverbunden und gestatten die numerische Bestimmung der schichtdickenabhängigen Parameter, die zur Zeit zur Charakterisierung von Verbundsystemen herangezogen werden.

Die Arbeit beinhaltet alle Stützpfiler der Kontinuumsmechanik und zeigt deren Interaktionen auf:

Auf der einen Seite die experimentelle Mechanik, welche die Auslegung, Konzeption und Durchführung der Versuche beinhaltet und auf der anderen Seite eine Materialtheorie, die die beobachteten Phänomene zu beschreiben vermag. Zwischen Experiment und Theorie steht die Parameteridentifikation als Verbindungsglied. Weiterhin muss noch die numerische Mechanik in Form der Methode der finiten Elemente genannt werden, da ohne sie eine Lösung der zu behandelnden Randwertprobleme in vielen Fällen nicht möglich wäre.

Nach der Einleitung und einem Überblick über den Stand der Forschung werden die in dieser Arbeit verwendeten kontinuumsmechanischen Grundlagen kurz und prägnant dargestellt. Sie liefern das Fundament, auf dem alle nachfolgenden Kapitel aufbauen. Im Anschluss daran werden die Probenpräparation sowie die Konzeption und Steuerung der verschiedenen Versuchseinrichtungen vorgestellt. Dieses Kapitel wird in der vorliegenden Arbeit mit Bezug auf die polymerphysikalischen Aspekte nur knapp gefasst, da der Fokus auf den Experimenten, der Modellierung, der numerischen Umsetzung und der Parameteridentifikation liegt. Eine ausführlichere Beschreibung der Probenpräparation und Steuerung der Versuche sowie eine intensivere Beleuchtung der polymerphysikalischen Aspekte ist in der Dissertation von Dipl.-Biol. Jan Batal vom Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren zu finden, die zeitnah mit dieser Arbeit erscheinen wird. Im Kapitel Experimente werden diverse Datensätze aus Scher- und Zugversuchen bereitgestellt, die durch ein erweitertes kontinuumsmechanisches Modell abgebildet werden sollen. Dieses Modell wird detailliert eingeführt, thermomechanisch konsistent formuliert und numerisch umgesetzt. Im Anschluss daran werden

die Material- und Modellparameter durch geeignete Optimierungsverfahren angepasst. Danach werden mehrere Simulationen mit dem ermittelten Parametersatz durchgeführt, die die Tauglichkeit des phänomenologischen Materialmodells unter Beweis stellen. Letztendlich wird in einem weiteren Kapitel eine Anwendungsmöglichkeit des erweiterten Modells in Bezug auf gefüllte Polymere vorgestellt und diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf bevorstehende Aktivitäten und Erweiterungen.

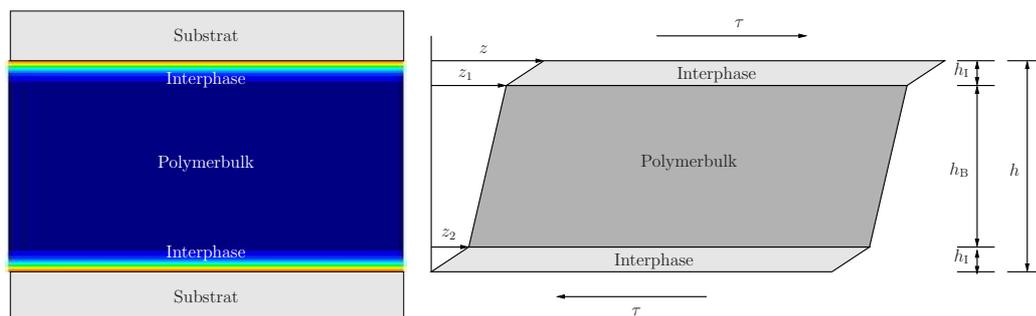


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer fertigen Klebung mit Interphase (links) und effektives Deformationsbild dieser Klebung (rechts)

Bevor nun die Ergebnisse der letzten drei Jahre detailliert dargestellt werden, soll der zu untersuchende Sachverhalt motiviert und beleuchtet werden. Wir untersuchen die mechanischen Eigenschaften von Klebungen aus Polyurethan unter der Variation der Schichtdicke h der Klebung. Dabei wird die Klebung nicht als homogenes Kontinuum angesehen. Es wird vielmehr die Entstehung von Interphasen in der Nähe des Substrates vorausgesetzt (siehe Abb. 1.1, links), die in ihren mechanischen Eigenschaften stark von den Eigenschaften des Polymerbulks² abweichen können abhängig von der Kombination Polymer-Substrat und der zugehörigen Oberflächenbehandlung der Substrate.

Die Dicke der Interphasen hat somit Einfluss auf das globale Verhalten der Klebung: Bei Variation der Schichtdicke entstehen Maßstabeffekte, die kontinuumsmechanisch und phänomenologisch beschrieben werden sollen. Der hier beschriebene Grundgedanke bzw. vorliegende Sachverhalt soll nun im weiteren kurz mathematisch erklärt werden. Dazu geht man von einem De-

²Bulk: gedachte, unendlich ausgedehnte Phase, in der folglich die Struktur und die Eigenschaften nicht durch die Phasengrenzen beeinflusst werden.

formationsbild der Klebung aus, wie es in Abbildung 1.1, rechts gegeben ist. Aus Gleichgewichtsgründen ist die Schubspannung τ in der kompletten Klebung homogen. Unter den Annahmen des einfachen Schubversuches und eines linearen Spannungs-Scherungsverlaufes (Geradengleichung, wie sich im Verlauf der Arbeit herausstellen wird) können die Konstitutivgleichungen und kinematischen Beziehungen in der Klebung angegeben werden. Für die gesamte Klebung ergibt sich aus Abbildung 1.1 die Konstitutivgleichung

$$\tau = \mu_{\text{eff}} \gamma_{\text{eff}} \quad (1.1)$$

mit dem effektiven Schubmodul μ_{eff} und der effektiven Scherung γ_{eff} , die der kinematischen Beziehung

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{z}{h_{\text{B}} + 2h_{\text{I}}} = \frac{z}{h} \quad (1.2)$$

folgt. Für die Interphase können so analog die Gleichungen

$$\tau = \mu_{\text{I}} \gamma_{\text{I}}, \quad \gamma_{\text{I}} = \frac{z - z_1}{h_{\text{I}}} = \frac{z_2}{h_{\text{I}}} \quad (1.3)$$

abgeleitet werden. Dabei wird der inhomogene Verlauf der Steifigkeit in der Interphase über deren Dicke verschmiert und somit in eine effektive, homogene Steifigkeitsverteilung mit dem korrespondierenden Schermodul μ_{I} umgerechnet. Letztendlich ergibt sich für den Polymerbulk der Gleichungssatz

$$\tau = \mu_{\text{B}} \gamma_{\text{B}}, \quad \gamma_{\text{B}} = \frac{z_1 - z_2}{h_{\text{B}}} \quad (1.4)$$

mit dem Schubmodul μ_{B} in dieser Schicht. Aus Gleichung (1.4) folgt unter Zuhilfenahme von Gleichung (1.3) die Beziehung

$$z_1 = h_{\text{B}} \gamma_{\text{B}} + z_2 = h_{\text{B}} \gamma_{\text{B}} + h_{\text{I}} \gamma_{\text{I}}. \quad (1.5)$$

Außerdem lässt sich aus Gleichung (1.3) unter Berücksichtigung des Ergeb-

nisses aus Gleichung (1.5) der mathematische Zusammenhang

$$z = h_I \gamma_I + z_1 = 2 h_I \gamma_I + h_B \gamma_B \quad (1.6)$$

herleiten. Unter Einbeziehung der Konstitutivgleichungen (1.2) und (1.3) wird die Beziehung

$$z = \left(\frac{h_B}{\mu_B} + 2 \frac{h_I}{\mu_I} \right) \tau \quad (1.7)$$

hergeleitet. Diese Gleichung wird nach τ umgeformt. Über einen Koeffizientenvergleich mit dem Konstitutivgesetz (1.1) für die gesamte Schicht h wird der Term

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_B \mu_I h}{\mu_I (h - 2 h_I) + \mu_B 2 h_I} \quad (1.8)$$

für den effektiven Schubmodul μ_{eff} der Klebung ermittelt. Nun werden die beiden angesprochenen Grenzfälle dünner und dicker Schichten untersucht. Für den Fall der dünnen Klebungen gilt $h \approx 2 h_I$, da kein Bulkmaterial vorhanden ist. Diese Grenzwertbetrachtung wird in Gleichung (1.8) eingesetzt und der effektive Schubmodul ergibt sich zu

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_B \mu_I 2 h_I}{\mu_B 2 h_I} = \mu_I. \quad (1.9)$$

Damit ist mathematisch gezeigt, dass dünne Klebschichten von den mechanischen Eigenschaften der Interphase dominiert werden. Die gleichen mathematischen Betrachtungen lassen sich auch für den inversen Fall durchführen. Für dicke Klebschichten $h \gg h_I$ ergibt sich der effektive Schubmodul unter der Annahme $h_I = \text{konstant}$ zu

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_B \mu_I h}{\mu_I h} = \mu_B. \quad (1.10)$$

Damit ist ebenso mathematisch gezeigt, dass dicke Klebschichten von den

mechanischen Eigenschaften des Polymerbulks dominiert werden. Der inhomogene Aufbau der Klebschicht führt bei Änderungen der Dicke zu Änderungen der effektiven Eigenschaften (Maßstabeffekt).

Somit ist das Ziel dieser Arbeit klar definiert:

Es sollen Scherversuche an unterschiedlich dicken Klebungen durchgeführt werden, um den mathematisch skizzierten Sachverhalt experimentell herauszuarbeiten. Die Experimente schließen sowohl finite Deformationen als auch viskoelastisches Materialverhalten ein. Die experimentellen Ergebnisse des Scherversuches an dicken Klebungen (Bulkverhalten) sollen weiterhin durch Zugversuche an Substanzproben (Proben ohne Interphasen) bestätigt werden.

Auf der theoretischen Seite soll ein erweitertes kontinuumsmechanisches Modell entwickelt werden, welches die experimentell beobachteten Effekte, insbesondere die in der Klebung auftretenden Maßstabeffekte, abzubilden vermag und zudem abwärtskompatibel zur klassischen Kontinuumsmechanik ist.

Kapitel 2

Stand der Forschung

Im Bereich der Materialmodellierung gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Modellierung gummielastischer, quasi-inkompressibler Materialien beschäftigen, und zwar ziehen sich diese Arbeiten durch die letzten 100 Jahre. Eine vollständige Aufzählung aller erschienenen Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet kann und soll aufgrund der Vielzahl der Veröffentlichungen nicht erfolgen. Die Materialmodellierung bzw. Materialbeschreibung kann allgemein in zwei große Gruppen eingeteilt werden: Auf der einen Seite die Materialmodelle, die phänomenologisch bzw. makroskopisch sind, und auf der anderen Seite Materialmodelle, die mikromechanisch motiviert sind.

Schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts haben sich Wissenschaftler mit der Modellierung der Hyperelastizität von gummiartigen Materialien bei finiten Deformationen beschäftigt. An dieser Stelle müssen die Arbeiten von Treloar genannt werden [145, 146, 147, 149, 148]. In den ersten Arbeiten [145, 146] beschäftigt sich der Autor mit der molekularen Netzwerktheorie und den daraus resultierenden mikromechanischen Ansätzen der Formulierung von Hyperelastizitätsgesetzen. Hierbei muss im Allgemeinen zwischen einer Gaußschen und einer Nicht-Gaußschen Netzwerktheorie unterschieden werden. Es werden Ansätze von Wall [153] und Kuhn [76] verglichen im Hinblick auf die Aussagefähigkeit der Modelle in Bezug auf Streckungen und einfache Scherungen

[145]. In der Arbeit von 1943 [146] vergleicht Treloar dann die mikromechanisch motivierte Molekulartheorie mit dem rein phänomenologischen, mathematischen Ansatz der Energiefunktion von Mooney [97] und arbeitet die Gemeinsamkeiten heraus. Das Paper von 1954 [149] stellt das 4-Ketten Flory-Zehner-Modell vor und vergleicht es mit dem Modell von Kuhn und Grün [77]. Eine umfassende und ausführliche Darstellung vieler bis dahin erscheinener Materialmodelle ist in Treloars Übersichtsartikel aus dem Jahre 1976 zu finden [148]. Hier werden nochmals statistisch und mikromechanisch motivierte Ansätze rein phänomenologischen Ansätzen gegenübergestellt, und deren Tauglichkeit wird anhand der Anpassung an diverse experimentelle Datensätze aufgezeigt. Dabei werden auf der phänomenologischen Seite Ansätze der Verzerrungsenergiefunktion in Invarianten- und Eigenwertdarstellungen diskutiert.

Die Beispiele für Materialmodelle in Invariantendarstellung stützen sich auf einen Reihenansatz in verschiedenen Potenzen für die ersten beiden Hauptinvarianten der zugehörigen Deformationstensoren. Da die Inkompressibilität des Materials vorausgesetzt wird, ist die dritte Hauptinvariante konstant und daher nicht von Bedeutung. Bei diesen Modellen müssen neben den Arbeiten von Mooney [97] (mit dem eingebetteten Fall des Neo-Hooke-Materialmodells) die Arbeiten von Rivlin et al. [115, 116, 117], das Modell von Gent [46] und das von Yeoh und Flemming [158] genannt werden. Auf der Seite der in Eigenwerten formulierten Verzerrungsenergiefunktionen ist exemplarisch das Ogden-Modell zu nennen [103], welches sich durch sein hohes Maß an Nichtlinearität und der damit verbundenen guten Anpassung an experimentelle Daten auszeichnet.

Während die Gaußsche Netzwerktheorie im Bereich finiter Deformationen das Materialverhalten nur unbefriedigend beschreibt, führt die Nicht-Gaußsche Netzwerktheorie basierend auf der Langevin-Kette auch bei großen Deformationen zu guten Ergebnissen. Ein gutes Beispiel für die Entwicklung eines Materialmodells auf der Basis der Langevin-Funktion ist das 1993 veröffentlichte Arruda-Boyce-Modell [6], welches sich über nur zwei Materialparameter anpassen lässt.

Eine sehr interessante Arbeit ist z. B. der Übersichtsartikel von Marckmann und Verron [90]. Hierin werden 20 hyperelastische Materialmodelle aufgeführt, verglichen und an experimentellen Daten von Treloar angepasst. Anschließend wird ein Ranking durchgeführt. Die aufgeführten Modelle sind

sowohl phänomenologisch, z. B. Mooney [97], Shariff [135], Ogden [103], als auch mikroskopisch motiviert, z. B. Kaliske und Heinrich [66] oder Miehe et al. [95].

Neben der Modellierung der Grundelastizität sind für Polymere die viskoelastischen Eigenschaften, die sich im zeitabhängigen Materialverhalten zeigen, von zentraler Bedeutung. Auch auf diesem Gebiet gibt es ebenso eine Vielzahl von Veröffentlichungen und Modellierungsvorschlägen.

Als erste Arbeiten zu diesem Themengebiet müssen die von Coleman et al. genannt werden [30, 29, 31], die sich mit den Grundlagen der linearen Viskoelastizitätstheorie bzw. mit der Beschreibung von Materialien mit schwindendem Gedächtnis beschäftigt hat. Dazu werden Geschichtsfunktionale eingeführt, die in Abhängigkeit der Belastungsvorgeschichte ein zeitabhängiges Materialverhalten beschreiben können. Weitere ausführliche Beschreibungen diesbezüglich sind u. a. in dem Lehrbuch von Haupt [54] zu finden.

In Bezug auf das finite viskoelastische Materialverhalten, welches in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung ist, sind in den letzten 30 Jahren viele Modellierungsvorschläge gemacht worden. Hier sollen exemplarisch ein paar Autoren namentlich aufgezählt werden, die in besonderem Maße dazu beigetragen haben, das finite viskoelastische Modellierungskonzept voranzutreiben. Diese Autoren sind nach Meinung des Verfassers Chadwick [27], Alts [2], Haupt und Lion [54, 55, 56], Miehe et al. [48, 93, 94, 95, 96], Keck [70], Reese [110], Reese & Govindjee [111, 112], Reese & Wriggers [113], Lion [81, 82, 83, 84], Sedlan [134], Amin et al. [3, 4, 5], Laiarinandrisana [78], Boyce et al. [6, 11, 20], Besdo und Ihlemann [62, 12] und andere.

Das Konzept der Modellierung geht dabei von der Einführung von internen Variablen aus, für die Evolutionsgleichungen entwickelt werden, die das zeitabhängige Materialverhalten beschreiben. Diese internen Variablen können sowohl vom Spannungstyp, siehe z. B. Lion [81] oder Kaliske et al. [67], als auch vom Deformationstyp sein. Hierzu wird beispielsweise auf die Arbeiten von Lubliner [87], Lion [82, 83, 84], Reese & Govindjee [111, 112], Keck [70] und Sedlan [134] verwiesen. In der vorliegenden Arbeit wird das Konzept der inneren Variablen vom Deformationstyp umgesetzt, und zwar direkt angelehnt an die Arbeiten von Lion [84] und Sedlan [134].

Der nach Mullins benannte Entfestigungseffekt jungfräulicher gefüllter Elastomerproben unter zyklischer Belastung [100, 50] tritt bei den in dieser

Arbeit untersuchten, ungefüllten Polymerproben aus Polyurethan nicht auf. Ebenso wenig weist das untersuchte Material eine von der Belastungsvorgeschichte abhängige Relaxationszeit auf, die als Thixotropie-Effekt verstanden wird. Aus diesem Grunde werden der Mullins Effekt und der Thixotropie-Effekt hier auch nicht weiter diskutiert. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle z. B. auf die Habilitationsschrift von Lion [84] und die darin zitierte Literatur diesbezüglich verwiesen.

Die genannten Modelle sind im Rahmen der klassischen Kontinuumsmechanik formuliert. Da diese Ansätze nicht über eine interne Länge verfügen, sind sie skaleninvariant und können somit keine Maßstabeffekte beschreiben.

Um den Einfluss der Mikrostruktur bei der Materialmodellierung zu berücksichtigen, werden daher die so genannten erweiterten Kontinua angewendet. Dabei ist als erstes die mikromorphe Theorie zu nennen, wie sie z. B. bei Eringen et al. zu finden ist [65, 39]. Dabei wird jedem materiellen Punkt des Kontinuums selbst wieder ein Kontinuum mit unendlich vielen Freiheitsgraden angehängt. Die mikropolare Theorie stellt dann einen Sonderfall dar, bei dem der materielle Punkt als starrer Körper betrachtet wird [38]. Diese Theorie ist identisch mit der Cosserat-Theorie [32], die ebenfalls immer noch Bestandteil vieler Forschungsaktivitäten ist. Neben diesen erweiterten Kontinua existieren zudem Integral- und Gradientenkontinua. Bei beiden Kontinua bleibt das Verschiebungsfeld die Primärvariable, die Erweiterungen finden lediglich in den konstitutiven Ansätzen statt, vgl. hierzu die Textbücher von Eringen [40] oder die Ausführungen in der Habilitation von Diebels [33] und die darin zitierte Literatur. Die in dieser Arbeit vorkommende, erweiterte kontinuumsmechanische Materialtheorie basiert auf der Einführung von skalaren Strukturparametern, die die Eigenschaften der mikrostrukturellen Effekte global beschreiben ohne auf die Mikrostruktur selbst im Detail eingehen zu müssen. Das Konzept wird in den Arbeiten von Capriz [25, 26], Svendsen [141, 142] oder Steeb et al. [139] angewendet.

Im Bereich der Parameteridentifikation existieren u. a. gradientenbasierte Optimierungsverfahren und gradientenfreie Verfahren. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Identifikationsverfahren ist ein gradientenfreies Optimierungsverfahren und basiert auf Evolutionstrategieverfahren, wie sie in den Arbeiten von Rechenberg [109] und Schwefel [133] zu finden sind. Dabei werden nach biologischen Prinzipien aus einer zufällig erzeugten oder gewählten Elternparametergeneration Nachkommen erzeugt, die in der nächsten Gene-

ration als Elternparametervektoren dienen. Alternativ dazu gibt es die gradientenbasierten Verfahren, wie z. B. die Arbeit von Hestens und Stiefel [59] oder Polak und Ribiere [106]. Die gradientenbasierten Verfahren haben den Vorteil, dass sie schneller konvergieren als die gradientenfreien Verfahren. Der Nachteil liegt allerdings in der Tatsache, dass die Verfahren problem-spezifisch immer neu umgesetzt werden müssen und auch in lokale Minima laufen können. In der Dissertation von Scheday [123] werden die Verfahren gegenübergestellt und verglichen. Eine Anwendung der gradientenbasierenden Verfahren in Bezug auf metallische Werkstoffe ist u. a. auch in der Habilitation von Mahnken [88] zu finden.

Die Verwendung von Klebstoffen nimmt in der heutigen Zeit immer mehr zu und ist aus vielen Bereichen der Industrie nicht mehr wegzudenken, z. B. im Automobilbau oder in der Luft- und Raumfahrttechnik.

In den bisherigen nationalen Arbeiten zur Modellierung von Klebungen, vgl. u. a. Schlimmer et al. [71, 132, 131, 130, 124, 126, 129, 127, 89, 125, 128], wird die Bildung der Randschichten/Interphasen mit ihrer Auswirkung auf das makroskopische Verhalten des Materialverbundes nicht berücksichtigt. Messung und Simulation sehen die Klebung als ein homogenes, isotropes Kontinuum mit hyperelastisch-plastischem Materialverhalten ohne auf die Randschicht/Interphase näher einzugehen, d. h. die Materialparameter werden als Funktion der Schichtdicke aufgefasst. Dieses Vorgehen hat weiterhin Grenzen bei der Beschreibung dynamischer Beanspruchungen, weil die Viskoelastizität nicht berücksichtigt wird.

Untersuchungen an Modellklebungen verschiedener Epoxid-Metall- und Polyurethan-Metallsysteme zeigen je nach Materialkomposition unterschiedlich ausgeprägte Randschichten/Interphasen, welche sich sowohl chemisch als auch kalorimetrisch vom Bulk unterscheiden und sich mechanisch in Form von Maßstabeffekten äußern [13, 17, 18, 19, 28, 42, 75, 118, 150].

Die Ausprägung dieser Randschichten/Interphasen kann in vernetzten Systemen besonders stark sein. Die Ursache der Randschichtenbildung/Interphasenbildung ist nach wie vor nicht im Detail verstanden. Sie kann auf vielfältigen, z. T. sich überlagernden Mechanismen beruhen [17].

Aufgrund der materialspezifisch unterschiedlichen Ergebnisse kann von einem direkten Einfluss des jeweiligen Substrates und dessen Oberflächenbeschaffenheit auf die Dicke der Randschicht/Interphase ausgegangen werden. Deshalb ist im Einzelfall zu prüfen, inwieweit die technische Verwendbarkeit

solcher Materialverbunde insbesondere im Hochleistungseinsatz, wie z. B. im Automobil- und Flugzeugbau, von den mechanischen Eigenschaften dieser Grenzschicht zwischen Polymer und Substrat beeinflusst wird.

Der Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) der Universität des Saarlandes hat zahlreiche Arbeiten zum Thema Interphasenbildung in vernetzenden Polymersystemen auf metallischen Substraten durchgeführt [10, 43, 69, 107, 108, 122] und damit maßgeblich zum heutigen Wissensstand auf diesem Gebiet beigetragen. Die jüngsten Ergebnisse zeigen, dass sogar in einem Epoxidsystem, welches bis dahin als weitgehend homogen betrachtet worden ist, deutlich ausgeprägte Inhomogenitäten im Bereich von Grenzflächen auftreten [35, 74, 92, 156]. Diese auf verschiedenen Metallen (Au, Al, Cu) untersuchten Eigenschaften der Interphase sind substratspezifisch differenzierbar.

So konnten im verwendeten Epoxidsystem je nach Substrat ein veränderter chemischer Umsatz [156], Phasenseparation [92], die Änderung der Glasübergangstemperatur [43, 42] und Änderungen des effektiven mechanischen Moduls [99, 108] nachgewiesen werden. Dabei ist gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Krüger das Brioullin-Spektroskopieverfahren auf verschiedene Klebsysteme angewendet worden. Dieses Verfahren erlaubt es, Steifigkeitsänderungen in Klebungen im Hochfrequenzbereich zu erfassen [121, 75].

Auch die Arbeitsgruppe von Roche hat sich mit der Interphasenbildung in Epoxidsystemen beschäftigt [17, 18, 19]. Dabei ist ein ähnliches Epoxidsystem wie in der Arbeitsgruppe von Possart am LAIP untersucht worden. Das Epoxid ist auf dünnen Substratplatten aufgebracht worden. Die Schichtdicke wurde variiert. DSC-Messungen haben hierbei deutliche Veränderungen in der Glasübergangstemperatur gezeigt [7]. Weiterhin ist ein Maßstabeffekt auch mechanisch in Form eines Drei-Punkt-Biegeversuchs nachgewiesen worden [119, 18].

Der Begriff der Interphase wird ebenso bei der Beschreibung von gefüllten Polymeren verwendet. Hier entsteht die Interphase als eine Schicht rund um die Einschlüsse (Füller) und kann je nach Füller- oder Polymermatrix-Material die unterschiedlichsten mechanischen Eigenschaften beinhalten [136].

Das Materialverhalten von gefüllten Polymeren wird entweder rein phänomenologisch auf der Kontinuumsskala oder aber auf der Mikroskala beschrieben. Die makroskopische theoretische Beschreibung stützt sich auf

kontinuumsmechanische Modelle [11, 12, 85, 96], die das gefüllte Polymer als eine homogene Mischung aus der Polymermatrix und dem Füller ansehen. Dabei können Füllervariationen in Bezug auf eine Veränderung der Volumenanteile oder Größe nicht als variable Parameter mit in die Modellierung einfließen.

Mikromechanische Modelle werden durch Kettenstatistiken motiviert [16] und können explizit erweitert werden, um Füllstoffe zu berücksichtigen [16, 21, 45, 58, 72, 144].

Aus genereller Sicht ist es möglich mikromechanische Modelle heranzuziehen, um die effektiven Materialparameter von inhomogenen Materialien wie Kompositen und gefüllten Polymeren zu bestimmen. Es werden dazu in der Literatur verschiedene Homogenisierungsmethoden diskutiert [52, 60, 102, 140], die die mikromechanischen Eigenschaften in geeigneter Weise auf die makroskopische Skala transformieren. Werden analytische Methoden zur Bestimmung von effektiven Materialeigenschaften berücksichtigt [51, 157], so ist dies immer mit der Beschränkung auf kleine Deformationen und linearem Materialverhalten verbunden.

Eine Generalisierung auf finites, nichtlineares Materialverhalten wird durch die Einführung von numerischen Homogenisierungsmethoden erlangt. In diesem Fall wird ein repräsentatives Volumenelement (RVE) [102] oder ein Test-Volumenelement (TVE) [61] gewählt, und die effektiven Parameter werden numerisch bestimmt [159]. Oberflächeneffekte bzw. eine Interaktion der Polymermatrix mit den Füllern, die sich in Form einer Interphase um die Füllstoffe äußert, können bei den vorgestellten Techniken nicht umgesetzt werden und werden vernachlässigt.

Shen und Li [136] erweiterten die klassische analytische Lösung von Eshelby [41] und verwendeten zur Modellierung von gefüllten Polymeren ein Drei-Phasenmodell, welches aus dem Polymerbulk, der Interphase und dem Füllstoff besteht. Dabei wird angenommen, dass die Interphase eine homogene Region finiter Dicke ist mit differierenden Materialeigenschaften vom Polymerbulk. Auf der Skala des RVE wird die Interphase auch phänomenologisch berücksichtigt [47, 91, 104].

Mikromechanisch betrachtet ist die Interphase eine inhomogene Schicht, deren mechanische Eigenschaften erheblichen Einfluss auf das makroskopische Verhalten des gefüllten Polymers haben [101, 104, 120, 151, 152]. Dieser Einfluss ist zum einen abhängig vom verwendeten Füllstoffgehalt [68, 105] und zum anderen wird er erst dann sichtbar, wenn das Verhältnis der internen Fülleroberfläche zum Füllervolumen entsprechend groß wird [104, 136].

Kapitel 3

Kontinuumsmechanische Grundlagen

Dieses Kapitel soll die für die Arbeit benötigten Grundlagen der Kontinuumsmechanik in kompakter Form bereitstellen. Dazu werden die verwendeten kontinuumsmechanischen Größen bzw. Symbole eingeführt. Die drei Stützpfeiler einer kontinuumsmechanischen Theorie sind die Kinematik, die Bilanzgleichungen und als Verbindungselement die Konstitutivgleichungen, die den Zusammenhang zwischen Deformationen auf der einen Seite und Spannungsmaßen auf der anderen Seite herstellen. Auf die Konstitutivgleichungen soll speziell im Kapitel der Materialmodellierung im Rahmen der finiten Viskoelastizitätstheorie eingegangen werden. Hier soll nur ein allgemeiner Überblick über die Prinzipien der Materialtheorie gegeben und der 2. Hauptsatz in Form der Clausius-Duhem-Ungleichung bereitgestellt werden.

3.1 Kinematik

Die Kinematik beschäftigt sich mit der Beschreibung der Bewegung und der Deformation von materiellen Körpern. Der materielle Körper wiederum besteht aus unendlich vielen materiellen Punkten, welche Träger der physikalischen Einheit sind. Der atomistische Aufbau des Körpers wird dabei nicht berücksichtigt. Um die Bewegung des materiellen Körpers zu beschreiben, werden sogenannte Konfigurationen eingeführt (siehe Abb. 3.1). Es werden zur Veranschaulichung zwei benachbarte materielle Punkte X und Y betrachtet. Deren Abstand wird in der undeformierten Lage (Referenzkonfiguration, $t = t_0$) als $d\mathbf{X}$ und in einer beliebigen deformierten Lage (Momentankonfiguration, $t > t_0$) als $d\mathbf{x}$ bezeichnet. Der Ortsvektor des materiellen Punktes X in der Referenzlage wird mit \mathbf{X} bezeichnet, derjenige in der momentanen Lage mit \mathbf{x} .

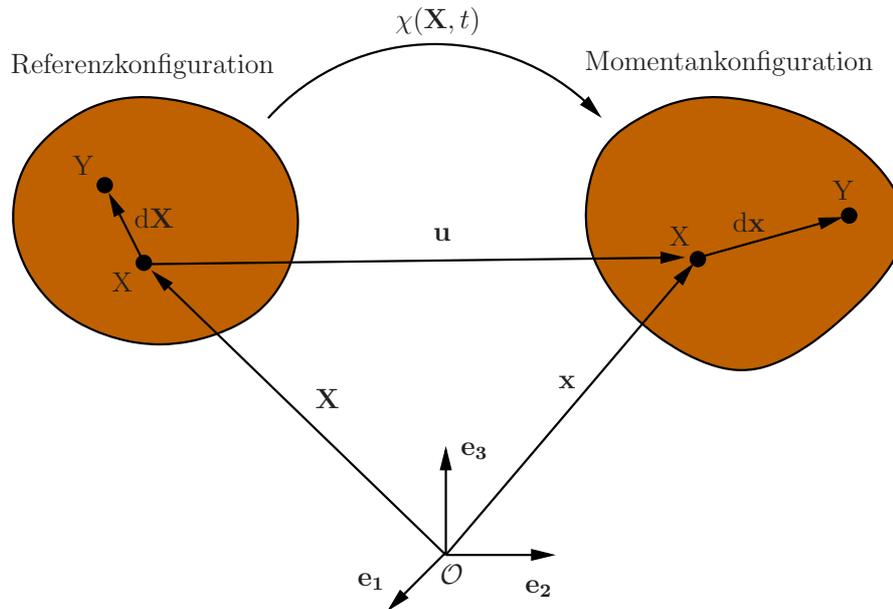


Abbildung 3.1: Referenz- und Momentankonfiguration

Die bijektive Bewegungsfunktion $\chi(\mathbf{X}, t)$ eines materiellen Punktes X ist

gegeben durch

$$\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t), \quad \mathbf{X} = \boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t). \quad (3.1)$$

Sie verknüpft ein-eindeutig die Ausgangsposition \mathbf{X} mit der aktuellen Position \mathbf{x} .

Die Ableitungen der Bewegungsfunktion nach der Zeit liefern die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des materiellen Punktes in Lagrangescher Darstellung

$$\dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \frac{d\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{X}, t), \quad \ddot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \frac{d^2\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{dt^2} = \mathbf{a}(\mathbf{X}, t). \quad (3.2)$$

Ersetzt man in (3.2) den Ortsvektor \mathbf{X} durch die inverse Bewegungsfunktion (3.1₂) so erhält man die Eulersche (räumlicher) Darstellung

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \dot{\mathbf{x}}(\boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t), t), \quad \mathbf{a}(\mathbf{x}, t) = \ddot{\mathbf{x}}(\boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t), t). \quad (3.3)$$

Durch Bildung der totalen Ableitung von (3.3₂) kann man die materielle Beschleunigung in Eulerscher Darstellung direkt berechnen. Die Beschleunigung zerfällt dabei in einen lokalen und einen konvektiven Anteil

$$\mathbf{a}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \quad (3.4)$$

Der Gradient stellt die Ableitung nach dem Ortsvektor \mathbf{x} dar

$$\text{grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{x}}, \quad (3.5)$$

das später verwendete Symbol $\text{div}(\bullet)$ ist der zugehörige Divergenzoperator. Im Gegensatz dazu wird die Ableitung nach dem Ortsvektor \mathbf{X} mit

$$\text{Grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{X}} \quad (3.6)$$

bezeichnet.

Der Verbindungsvektor zwischen der Position \mathbf{X} zum Zeitpunkt t_0 und der Position \mathbf{x} zum Zeitpunkt t definiert den Verschiebungsvektor des materiellen Punktes $\mathbf{X}(\mathbf{x}, t)$

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}. \quad (3.7)$$

Die Ableitung der Bewegungsfunktion nach dem Ortsvektor \mathbf{X} der Referenzkonfiguration liefert den Deformationsgradienten

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{x} = \mathbf{I} + \text{Grad } \mathbf{u}, \quad (3.8)$$

der materielle Linienelemente $d\mathbf{X}$ der Referenzkonfiguration in Linienelemente $d\mathbf{x}$ der aktuellen Konfiguration abbildet

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}. \quad (3.9)$$

Der eingeführte zweistufige Tensor \mathbf{I} ist der Identitätstensor. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass ein einfacher Skalarpunkt zwischen mathematischen Größen eine einfache Verjüngung und ein Doppelpunkt eine zweifache Verjüngung der entsprechenden Tensoren nach sich zieht. Weiterhin bezeichnet \mathbf{I} die Identität zweiter Stufe. Für den Deformationsgradienten existiert die polare Zerlegung

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (3.10)$$

in einen eigentlich orthogonalen Tensor \mathbf{R} und einen Strecktensor \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} . Führt man die Spektralzerlegung des Deformationsgradiententensors durch, so ergeben sich die Hauptstreckungen λ_i mit $i = 1, 2, 3$ als Eigenwerte der Strecktensoren \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} . Die Strecktensoren \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} lassen sich durch Vorwärts- bzw. Rückwärtsrotation ineinander überführen

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}^T, \quad \mathbf{U} = \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}. \quad (3.11)$$

Die Determinante $\det \mathbf{F}$ wird als Jacobi-Determinante J bezeichnet. Sie bildet

Volumenelemente der Referenz- in die Momentankonfiguration ab

$$dv = J dV. \quad (3.12)$$

Zudem lässt sich über einige Rechenschritte die Vorschrift für den Transport von Flächenelementen herleiten zu

$$da = (\det \mathbf{F}) \mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A}. \quad (3.13)$$

Da die spektrale Zerlegung des Deformationsgradienten ein mathematisch schwieriges Unterfangen darstellt, werden Deformationsmaße eingeführt, die die Quadrate von Linienelementen der jeweiligen Konfigurationen aufeinander abbilden. Damit wird die Starrkörperrotation aus dem Deformationsmaß eliminiert. Auf diesem Wege lassen sich der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}^2 \quad (3.14)$$

als Maß der Referenzkonfiguration und der linke Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2 \quad (3.15)$$

als Deformationsmaß der Momentankonfiguration ableiten. Bildet man weiterhin die Differenz der Quadrate von Linienelementen mit Bezug auf die jeweilige Konfiguration, so ergibt sich in der Referenzkonfiguration der Green-Lagrangesche Verzerrungstensor

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad (3.16)$$

bzw. in der Momentankonfiguration der Euler-Almansische Verzerrungstensor

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}). \quad (3.17)$$

Diese Operation wird vollzogen, damit die entstehenden Verzerrungstensoren in der undeformierten Lage dem Nulltensor entsprechen. Die Tensoren \mathbf{E} und \mathbf{A} lassen sich über die mathematischen Tensorprodukte „push forward“ bzw. „pull back“ ineinander überführen

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \mathbf{E} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}. \quad (3.18)$$

Neben dem Deformationsgradienten und den daraus ableitbaren Deformations- und Verzerrungstensoren benötigt man zur Beschreibung des viskosen Materialverhaltens auch Deformationsgeschwindigkeiten¹. Man erhält je nach Darstellung den materiellen Geschwindigkeitsgradienten

$$\dot{\mathbf{F}} = \text{Grad } \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{X}} \quad (3.19)$$

und den räumlichen Geschwindigkeitsgradienten

$$\mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}}. \quad (3.20)$$

Gemäß der Kettenregel der Differentiation besteht zwischen den beiden Größen der Zusammenhang

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1}. \quad (3.21)$$

Der räumliche Geschwindigkeitsgradient gestattet es, die Änderungsgeschwindigkeit eines Linienelementes anzugeben

$$(\mathrm{d}\mathbf{x})^\dot{} = \mathbf{L} \cdot \mathrm{d}\mathbf{x}. \quad (3.22)$$

Zerlegt man den räumlichen Geschwindigkeitsgradienten in einen symmetri-

¹Bemerkung: Es werden bei der Darstellung keine Unterschiede zwischen Funktion und Funktionswert gemacht, $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{X}, t) = \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}$

schen und einen schiefsymmetrischen Anteil

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}, \quad (3.23)$$

so ergeben sich die Deformationsgeschwindigkeit

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) = \mathbf{D}^T \quad (3.24)$$

und der Wirbeltensor

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = -\mathbf{W}^T. \quad (3.25)$$

Bildet man weiterhin die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors, so findet man folgenden Zusammenhang

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}^{T-1} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}. \quad (3.26)$$

Zwischen der materiellen Verzerrungsrate $\dot{\mathbf{E}}$ und der Deformationsgeschwindigkeit \mathbf{D} gelten wiederum die Regeln des „push forward“ bzw. „pull back“. Außerdem lässt sich zeigen, dass die Deformationsgeschwindigkeit \mathbf{D} genau der oberen Lie-Ableitung des Almansitensors \mathbf{A} entspricht

$$\mathbf{D} = \overset{\Delta}{\mathbf{A}} = \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{L}. \quad (3.27)$$

Im Falle der finiten viskoelastischen Materialmodellierung wird der Deformationsgradient \mathbf{F} multiplikativ aufgespalten in einen elastischen Anteil \mathbf{F}_e und einen inelastischen Anteil \mathbf{F}_i . Diese Aufspaltung wurde zuerst im Rahmen der finiten Plastizitätstheorie von Kröner [73] und Lee [80, 79] vorgeschlagen. Damit wird eine fiktive Zwischenkonfiguration eingeführt (siehe Abb. 3.2), die ihre eigenen Verzerrungstensenoren beinhaltet. Zwischen den Konfigurationen bestehen wiederum die mathematischen Beziehungen des „push forward“ bzw. „pull back“. Auf der Zwischenkonfiguration entsteht der Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}$, der sich aus dem Vorwärtstransport des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors \mathbf{E} mit dem inelastischen Anteil \mathbf{F}_i des Deformationsgra-

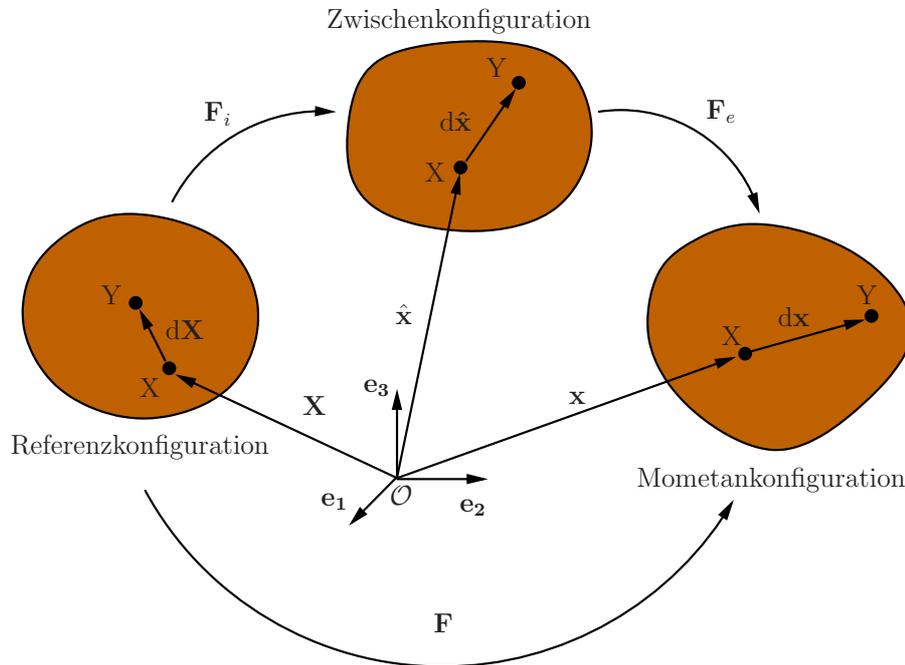


Abbildung 3.2: Einführung einer fiktiven Zwischenkonfiguration

dienten,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}, \quad (3.28)$$

oder aus dem Rücktransport des Almansischen Verzerrungstensors mit dem elastischen Anteil \mathbf{F}_e ,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}_e, \quad (3.29)$$

auf die Zwischenkonfiguration ergibt. Führt man die genannten Operationen aus, so lässt sich der Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}$ der Zwischenkonfiguration aufspalten in einen elastischen Anteil $\mathbf{\Gamma}_e$ vom Green-Lagrange-Typ und einen inelastischen Anteil $\mathbf{\Gamma}_i$ vom Almansi-Typ

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_i \quad (3.30)$$

mit

$$\mathbf{\Gamma}_e = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}) \quad \text{und} \quad \mathbf{\Gamma}_i = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}). \quad (3.31)$$

Mit den Definitionen

$$\mathbf{C}_e := \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e \quad \text{und} \quad \mathbf{B}_i^{-1} := \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \quad (3.32)$$

werden der rechte elastische Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{C}_e bzw. der inverse linke inelastische Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{B}_i^{-1} als Deformationsmaße der Zwischenkonfiguration definiert. Analog erhält man auf der Referenzkonfiguration den rechten inelastischen Deformationstensor \mathbf{C}_i und auf der Momentankonfiguration den linken elastischen Deformationstensor \mathbf{B}_e

$$\mathbf{C}_i := \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i, \quad \mathbf{B}_e := \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T. \quad (3.33)$$

Die Verwendung der einzelnen kontinuumsmechanischen Größen wird in den Kapiteln der Materialmodellierung näher erläutert. Im Weiteren verfährt man analog mit den Raten der entsprechenden Verzerrungstensenoren. Es ergibt sich die obere Lie-Ableitung $\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}$ des Verzerrungstensors $\mathbf{\Gamma}$ auf der Zwischenkonfiguration, indem man beispielsweise die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors $\dot{\mathbf{E}}$ auf die Zwischenkonfiguration transformiert

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{F}_i)^{\cdot} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \dot{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{L}_i. \quad (3.34)$$

Hierin beschreibt der Tensor

$$\mathbf{L}_i = \dot{\mathbf{F}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \quad (3.35)$$

den inelastischen Geschwindigkeitsgradienten. Man kann weiterhin zeigen, dass auch die obere Lie-Ableitung des Verzerrungstensors auf der Zwischen-

konfiguration in eine elastische und eine inelastische Rate

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} = \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e + \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i \quad (3.36)$$

aufgespalten werden kann, wobei der inelastische Geschwindigkeitsanteil eine rein inelastische Größe ist,

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_i + \mathbf{L}_i^T) = \dot{\mathbf{\Gamma}}_i + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_i + \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{L}_i \quad (3.37)$$

und der elastische Geschwindigkeitsanteil sowohl aus elastischen als auch aus inelastischen Größen gebildet wird, vgl. u. a. Sedlan [134]

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e = \dot{\mathbf{\Gamma}}_e + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{L}_i. \quad (3.38)$$

Es gelten im Übrigen die gleichen Transformationsvorschriften wie bei den Verzerrungstensenoren. Somit kann man durch Rückwärtstransport der Rate des inelastischen Verzerrungstensors $\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i$ auf die Referenzkonfiguration die inelastische Rate des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors aus der Rate des inelastischen Green-Lagrangischen Verzerrungstensors $\dot{\mathbf{E}}_i$ bestimmen

$$\dot{\mathbf{C}}_i := (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i) \dot{\quad} \quad (3.39)$$

Da alle weiteren Verzerrungsraten im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung finden, werden sie im Weiteren auch nicht aufgeführt. Details zu diesen Überlegungen finden sich z. B. in Haupt [53].

3.2 Bilanzgleichungen

Die in der Kontinuumsmechanik verwendeten Bilanzen werden axiomatisch eingeführt. Da alle Bilanzgleichungen dieselbe Form haben, soll im Weiteren

von einer Masterbilanz ausgegangen werden. Diese Masterbilanz bilanziert allgemein die zeitliche Änderung einer mit der Dichte ρ multiplizierten physikalischen Größe ψ mit dem Fluss $\boldsymbol{\varphi}$ dieser Größe über den Körperperrand $\partial\mathcal{B}$, einem Zufuhrterm σ und einem Produktionsterm $\hat{\psi}$. In Gleichungsform heißt dies

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\partial\mathcal{B}} \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x}, t) da + \int_{\mathcal{B}} \sigma(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) dv. \quad (3.40)$$

Unter Voraussetzung der Stetigkeit und stetigen Differenzierbarkeit der Felder gelangt man nach der Anwendung des Reynoldsschen Transporttheorems

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\psi}(\mathbf{x}, t) dv \quad (3.41)$$

und des Gaußschen Integralsatzes zu der lokalen Aussage für den materiellen Punkt

$$\rho \dot{\psi} = \operatorname{div} \boldsymbol{\varphi} + \sigma + \hat{\psi}. \quad (3.42)$$

Auf diesem Wege erhält man mit der Wahl $\psi = 1$, $\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}$, $\sigma = \hat{\psi} = 0$ die Massenbilanz

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (3.43)$$

mit ρ als Dichte der Momentankonfiguration. Daraus kann die Gleichung $\rho = \rho_0 J^{-1}$ für den Transport der Dichte zwischen der Referenzkonfiguration ρ_0 und der der Momentankonfiguration durch Integration abgeleitet werden. Analog leitet man aus der Masterbilanz die klassische Impulsbilanz in räumlicher Darstellung her

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}. \quad (3.44)$$

Man benötigt das Cauchy-Theorem

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \quad (3.45)$$

und den Cauchyschen Spannungstensor \mathbf{T} sowie die Fernwirkungskraft \mathbf{b} . Von der physikalischen Interpretation ist der Cauchy-Spannungstensor ein Maß der aktuellen Konfiguration und bezieht somit die aktuelle Kraft auf das aktuelle Flächenelement. Formuliert man hingegen die Impulsbilanz in materieller Darstellung

$$\rho_0 \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \text{Div } \mathbf{P} + \rho_0 \mathbf{b} \quad (3.46)$$

und führt einen Vergleich der Darstellungen der Impulsbilanzen in räumlicher und materieller Darstellung durch, so erhält man den 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor

$$\mathbf{P} = (\det \mathbf{F}) \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}, \quad (3.47)$$

der die aktuelle Kraft auf das Flächenelement der Referenzkonfiguration bezieht. Die Spannungstensoren werden im weiteren Verlauf der Arbeit sukzessive an den entsprechenden Stellen eingeführt.

Die Auswertung der Drallbilanz führt auf die Beziehung

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T, \quad (3.48)$$

die aussagt, dass der verwendete Spannungstensor symmetrisch ist. Diese Bedingung wird im Weiteren durch die Wahl entsprechender Konstitutivgesetze automatisch erfüllt.

Als Nächstes wird die Bilanz der inneren Energie eingeführt. Aus der allgemeinen Energiebilanz (1. Hauptsatz der Thermodynamik), die besagt, dass sich die Energie eines materiellen Körpers durch die an ihm verrichtete mechanische und thermische Leistung ändert, wird durch Separation der Bilanz der kinetischen Energie die innere Energiebilanz

$$\rho \dot{\varepsilon} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \text{div } \mathbf{q} + \rho r \quad (3.49)$$

hergeleitet. Die in der Bilanz auftretenden Größen sind die Spannungsleistung $\mathbf{T} : \mathbf{D}$, die Wärmeflussdichte \mathbf{q} und die innere Strahlungswärme ρr . An dieser Stelle wird nach dem Konzept der dualen Variablen [53, 57] die spezifische Spannungsleistung eingeführt, die unabhängig von der Wahl der Konfiguration sein muss. So ergibt sich mit Bezug auf die Referenz- und Momentankonfiguration

$$\frac{1}{\rho_0} \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{\rho} \mathbf{T} : \mathbf{D}. \quad (3.50)$$

Hierin beschreibt $\bar{\mathbf{T}}$ den 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor, der die konjugierte Spannung zur Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{E}}$ ist und sich aus der Rechenvorschrift

$$\bar{\mathbf{T}} = (\det \mathbf{F}) \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}, \quad (3.51)$$

berechnen lässt.

Als letzte Gleichung bzw. Ungleichung wird die Bilanz der Entropie aufgestellt, die besagt, dass die Entropieproduktion $\hat{\eta}$ in einem materiellen Körper nicht negativ sein darf. Mit der Wahl

$$\varphi_\eta = -\frac{\mathbf{q}}{\theta} \quad (3.52)$$

für den Entropiefluss und

$$\sigma_\eta = \frac{\rho r}{\theta} \quad (3.53)$$

für die Entropiezufuhr erhält man

$$\rho \dot{\eta} + \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) - \frac{\rho r}{\theta} = \hat{\eta} \geq 0. \quad (3.54)$$

Dazu sind die Symbole $\dot{\eta}$ für die Entropieänderung und θ für die absolute Temperatur eingeführt worden. Im späteren Verlauf der Arbeit soll diese Ungleichung in Form des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik näher untersucht

werden.

Eine detaillierte Diskussion zum Konzept der Masterbilanz und der Ableitung der individuellen Bilanzen findet sich u. a. in [1, 33, 36].

3.3 Materialtheorie

Die in den vorangegangenen Abschnitten formulierten kinematischen Beziehungen und Bilanzgleichungen sind allgemeingültig, d. h. sie gelten unabhängig von der Art des Materials. In der Materialtheorie sollen nun die Konstitutivgleichungen bestimmt werden, die den Zusammenhang zwischen der Deformation und den wirkenden Kräften darstellen. Die gesuchten Materialgesetze sind die Auswirkungsfunktionen

$$\mathcal{R} \{ \Psi, \eta, \mathbf{T}, \mathbf{q} \}, \quad (3.55)$$

die als Funktionale der Bewegung $\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ und der Temperatur θ gesucht werden. Anstelle der allgemeinen Funktionale werden in der Regel die konstitutiven Gleichungen als Funktionen von Ableitungen von $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ und θ formuliert.

Dabei wird die freie Helmholtzsche Energie Ψ in Form der Legendre Transformation eingeführt

$$\Psi = \varepsilon - \theta \eta. \quad (3.56)$$

Diese Gleichung wird nach der Entropie η aufgelöst, zeitlich abgeleitet, und dann in die Entropiebilanz eingesetzt. Damit ergibt sich aus (3.54) die Clausius-Duhem-Ungleichung

$$-\rho \dot{\Psi} - \rho \eta \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \text{grad} \theta + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0. \quad (3.57)$$

Da im weiteren Verlauf dieser Arbeit isotherme Prozesse mit $\theta = \text{konst.}$ vorausgesetzt werden, folgt aus der Clausius-Duhem-Ungleichung die Clausius-

Planck-Ungleichung

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0. \quad (3.58)$$

Als einzige Prozessvariable wird im Fall der Hyperelastizität der linke Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{B} gewählt. Bildet man die Zeitableitung der freien Energiefunktion $\Psi(\mathbf{B})$, so entsteht nach Anwendung der Kettenregel der Ausdruck

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \dot{\mathbf{B}}. \quad (3.59)$$

Der Ausdruck $\dot{\mathbf{B}}$ kann durch Ausführung der materiellen Zeitableitung in den Zusammenhang

$$\dot{\mathbf{B}} = (\mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T) \dot{=} 2 \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \cdot \mathbf{B} = 2 \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} \quad (3.60)$$

umgeformt werden. Dieser Zusammenhang wird nun wieder in den 2. Hauptsatz unter Ausnutzung der Tensorvorschrift

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : 2 \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} = 2 \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \mathbf{D} \quad (3.61)$$

eingesetzt. Die Auswertung der Entropieungleichung erfolgt nach der Argumentation von Coleman und Noll [31]. Sie besagt, dass jeder Prozess vollständig durch den Wert der Prozessvariablen charakterisiert wird und damit von der zeitlichen Änderung der Prozessvariablen unabhängig sein muss. Diese Annahme führt automatisch auf die Form der Konstitutivgleichung für den Cauchyschen Spannungstensor im Fall der Hyperelastizität

$$\mathbf{T} = 2 \rho \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}}. \quad (3.62)$$

Alternativ gibt es zu diesem Auswertungskonzept noch das von Müller und Liu [98, 86]. Hierbei werden die Bilanzen mit Lagrange-Multiplikatoren versehen und dem Entropieprinzip hinzugefügt. Die Bilanzen werden als Zwangs-

bedingungen angesehen, die den thermodynamischen Prozess einschränken und die zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren werden im Rahmen der Auswertung bestimmt. Dieses Verfahren ist damit wesentlich aufwendiger, die Lösung hat allerdings in vielen Fällen einen allgemeineren Charakter als die von Coleman und Noll. In dieser Arbeit wird jedoch ausschließlich die Auswertung nach Coleman und Noll [31] angewendet.

Zur Wahl der freien Energiefunktion muss man also, wie oben beschrieben, den entsprechenden Satz von Prozessvariablen festlegen. Es bietet sich an, die freie Energiefunktion in Invarianten des linken bzw. rechten Cauchy-Green-Tensors zu wählen, vgl. hierzu die Theorie isotroper Tensorfunktionen [14, 138, 154, 155]. Damit ist die Skalarwertigkeit der freien Energiefunktion und die damit verbundene Objektivität automatisch gewahrt. Alternativ kann man auch die freie Energiefunktion in Eigenwerten der entsprechenden verwendeten Tensoren formulieren. Da dieser Weg aber die Spektralzerlegung des jeweiligen Tensors nach sich zieht, soll im Weiteren darauf verzichtet werden. Die drei Hauptinvarianten eines symmetrischen Tensors ergeben sich bei der Aufstellung der charakteristischen Gleichung

$$\lambda^3 - \text{I}_{\mathbf{B}} \lambda^2 + \text{II}_{\mathbf{B}} \lambda - \text{III}_{\mathbf{B}} = 0, \quad (3.63)$$

die aus der Behandlung des Eigenwertproblems (hier z. B. für den linken Cauchy-Greenschen Deformationstensor \mathbf{B})

$$(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \det(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad (3.64)$$

entsteht. Die Hauptinvarianten sind durch

$$\begin{aligned} \text{I}_{\mathbf{B}} &= \text{tr } \mathbf{B} = \mathbf{B} : \mathbf{I}, \\ \text{II}_{\mathbf{B}} &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{B} : \mathbf{I})^2 - \mathbf{B}^T : \mathbf{B} \right), \\ \text{III}_{\mathbf{B}} &= \det \mathbf{B} = (\det \mathbf{F})^2 \end{aligned} \quad (3.65)$$

gegeben. Die drei Hauptinvarianten des linken und rechten Cauchy-Green Deformationstensors sind gleich, da sich die Tensoren, wie im vorletzten Abschnitt gezeigt, durch Vorwärts- bzw. Rückwärtsrotation ineinander überführen lassen.

Im 2. Hauptsatz kommt die freie Energiefunktion Ψ als abgeleitete Größe vor. Aus diesem Grund sind die Ableitungen der Invarianten nach der Prozessvariablen von Nöten. Sie ergeben sich nach der Anwendung der Differentiationsregeln der Tensorrechnung zu

$$\begin{aligned}\frac{\partial I_{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{B}} &= \mathbf{I}, \\ \frac{\partial II_{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{B}} &= I_{\mathbf{B}} \mathbf{I} - \mathbf{B}, \\ \frac{\partial III_{\mathbf{B}}}{\partial \mathbf{B}} &= (\det \mathbf{B}) \mathbf{B}^{-T}.\end{aligned}\tag{3.66}$$

Bei der Berechnung weiterer Invarianten oder zur mathematischen Behandlung von Tensoren höherer Potenz ist das Theorem von Cayley-Hamilton

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} - I_{\mathbf{B}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} + II_{\mathbf{B}} \mathbf{B} - III_{\mathbf{B}} \mathbf{I} = 0\tag{3.67}$$

von enormer Bedeutung. Es besagt, dass jeder Tensor seine charakteristische Gleichung erfüllt. Mit ihm kann man höhere Potenzen von Tensoren als Summe von Tensoren niedrigerer Potenz in Verbindung mit den Invarianten darstellen.

An dieser Stelle soll schon vorweggenommen werden, dass das verwendete Material ein quasi-inkompressibles Materialverhalten bei Raumtemperatur zeigt. Das ist gleichbedeutend mit der Volumenkonstanz des Probenkörpers. Dies hat zur Folge, dass die dritte Invariante III des Deformationstensors zu 1 wird ($\det \mathbf{F} = 1$). Mathematisch ist das gleichbedeutend mit der Aussage $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$.

Die freie Energiefunktion kann als Funktion der ersten zwei Hauptinvarianten I und II gewählt werden. Die Inkompressibilität wird dann über die Einführung eines Lagrange-Multiplikators p erzwungen, der dem Entropieprinzip hinzugefügt wird,

$$p \mathbf{I} : \mathbf{D} - \rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0,\tag{3.68}$$

und sich aus Zwangsbedingungen berechnen lässt. In (3.68) ist für $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$ der mathematisch äquivalente Ausdruck $\mathbf{I} : \mathbf{D}$ eingesetzt worden. Von der

physikalischen Interpretation entspricht der Lagrange-Parameter p gerade dem auf den inkompressiblen Körper aufgebrachten hydrostatischen Druck. Da die Grundelastizität bei der viskoelastischen Materialmodellierung eine große Rolle spielt, weil hier für die Experimente noch einfach analytische Lösungen hergeleitet werden können, sollen an dieser Stelle die resultierenden Gleichungen der Grundelastizität kurz dargestellt werden. Die allgemeine Konstitutivgleichung des Cauchyschen Spannungstensors \mathbf{T} für inkompressible Materialien ergibt sich aus dem totalen Differential der freien Energiefunktion $\Psi(\mathbf{I}_{\mathbf{B}}, \mathbf{II}_{\mathbf{B}})$ nach den ersten zwei Invarianten des linken Cauchy-Greenschen Deformationstensors und anschließender Anwendung des Satzes von Cayley-Hamilton zu

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2J^{-1}\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{I}_{\mathbf{B}}} \mathbf{B} - 2J^{-1}\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{II}_{\mathbf{B}}} \mathbf{B}^{-1}. \quad (3.69)$$

Alternativ kann man die Darstellung natürlich auch auf die Referenzkonfiguration beziehen bzw. dort aufstellen

$$\bar{\mathbf{T}} = -pJ\mathbf{C}^{-1} + 2\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{I}_{\mathbf{C}}} \mathbf{I} + 2\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{II}_{\mathbf{C}}} (\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{I} - \mathbf{C}). \quad (3.70)$$

Damit entsteht ein Konstitutivgesetz, welches den Zusammenhang zwischen dem 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor und dem rechten Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{C} beschreibt. Die Formulierung der Inkompressibilität über die Einführung des Lagrange-Parameters ist numerisch aufwändig und wird deshalb in vielen Fällen umgangen, indem man die freie Energiefunktion in allen drei Invarianten formuliert. Dazu fügt man der freien Energiefunktion zusätzlich einen Term hinzu, der nur von der 3. Invarianten der Prozessvariablen abhängt, und nutzt den somit entstandenen volumetrischen Erweiterungsterm als Penaltyterm, um quasi inkompressibles Verhalten abzubilden, vgl. z. B. [137]. Die genaueren Details diesbezüglich und eine Anwendung werden im Abschnitt 6.1 erläutert.

Kapitel 4

Probenpräparation, experimentelle Aufbauten und allgemeine Beschreibung der Versuche

4.1 Polyurethan als verwendetes Material

Das verwendete Polyurethan wird aus drei kommerziellen Monomeren der Firma Bayer AG[®] hergestellt. Es handelt sich dabei um Desmodur CD[®] (modifiziertes Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat), sowie eine Mischung aus Desmophen 2060BD[®] (lineares Polypropylenetherdiol) und Desmophen 1380BT[®] (trifunktionelles Polypropylenetherpolyol).

Der Hauptbestandteil des Desmodur CD[®] (Härter) ist Diphenylmethan-4,4'-

Diisocyanat (MDI, siehe Abb. 4.1), weitere Additiva sind TEP (Triethylphosphat zur Katalyse, Brandhemmung, Viskositätseinstellung) und Uretonimin (UI, zur Kristallisationshemmung und als zweite Ursache für Netzwerkknoten, siehe Abb. 4.2).

Das Desmophen 2060 BD[®] (Harz) ist lineares Polypropylenetherdiol und wird kurz Diol genannt (Strukturformel, siehe Abb. 4.3).

Desmophen 1380 BT[®] (Harz) ist Polypropylenethertriol und wird kurz Triol genannt (Strukturformel siehe Abb. 4.4). Die Trifunktionalität des Triols sorgt dafür, dass es auch Netzwerkknoten im Polyurethan produziert. Das Polyurethan entsteht durch Polyaddition dieser vier Monomere: MDI, UI, Diol und Triol.

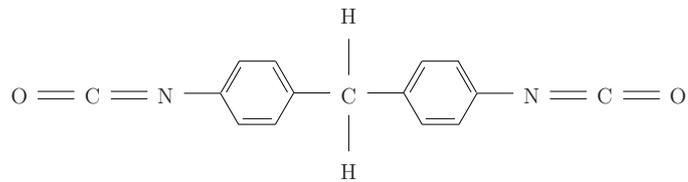


Abbildung 4.1: Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat

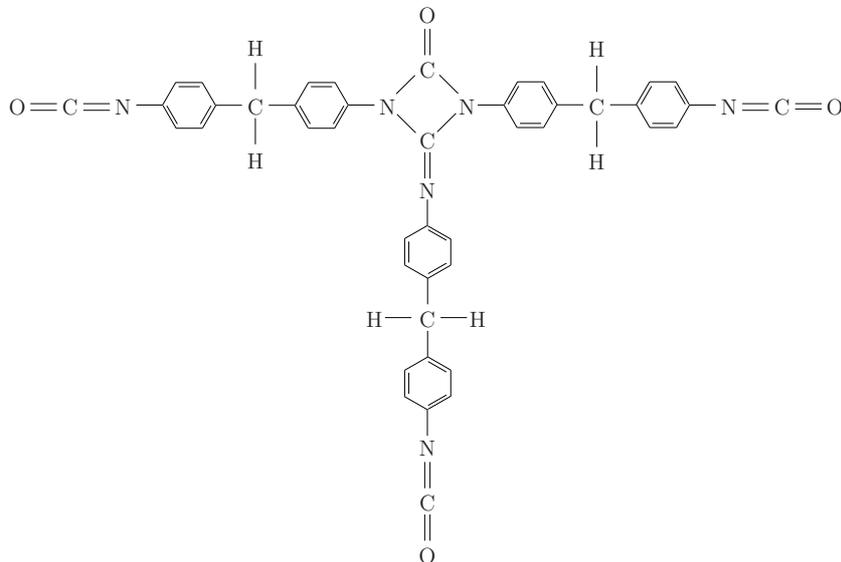
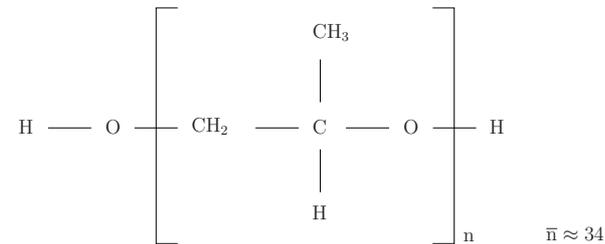
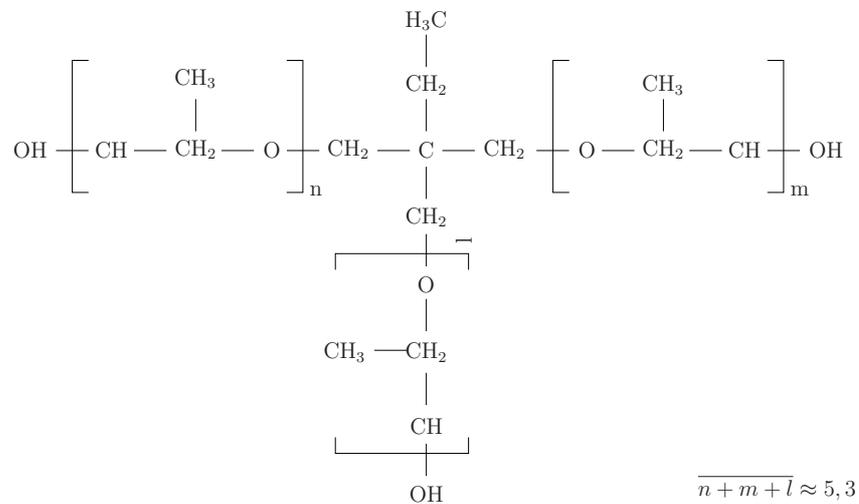


Abbildung 4.2: Uretonimin

Abbildung 4.3: Polpropylenetherdiol, \bar{n} = mittlerer PolymerisationsgradAbbildung 4.4: Polypropylenethertriol, $\overline{n + m + l}$ = mittlerer Polymerisationsgrad

Die Abbildung 4.5 zeigt die Grundreaktion dieser Addition von Isocyanat- und Alkoholgruppe zu Urethangruppe.

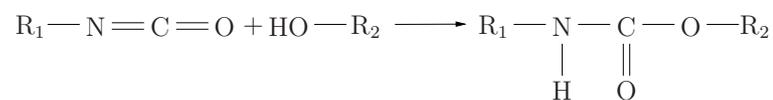


Abbildung 4.5: Addition von Isocyanat- und Alkoholgruppen zu Urethan

Die Reaktion des Diols mit MDI resultiert in linearen Ketten. Sowohl das Triol als auch das UI vermögen aufgrund ihrer Trifunktionalität eine Vernet-

zung auszubilden. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Polymers über das Mischungsverhältnis zwischen Triol und Diol einzustellen. Das in der Arbeit verwendete Verhältnis der Hydroxylgruppen aus Triol:Diol von 80:20 und der entsprechenden stöchiometrischen Menge an Isocyanatgruppen ist in seinen chemischen, thermischen und molekulardynamischen Eigenschaften in Vorarbeiten am LAIP untersucht worden.

Das entstehende Polymer ist bei Raumtemperatur (RT) weich-elastisch (Glasübergangstemperatur $T_g \approx 2^\circ\text{C}$) mit deutlich viskoelastischem Anteil. Alle Präparationsschritte werden im Handschuhkasten unter Schutzgasatmosphäre ausgeführt (Argon oder getrocknete Luft). Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten bei etwa 2 Umdrehungen/s in einem Becherglas gerührt und anschließend zehn Minuten im Vakuum entgast. Anschließend wird das Gemisch zu Proben verarbeitet und über 72 h bei RT vernetzt. Ein Teil der Proben wird anschließend über einen Zeitraum von 4 h bei 90°C nachvernetzt, um die Isocyanatgruppen vollständig umzusetzen.

Es zeigt sich aber an Scher- und Zugproben, dass diese Nachvernetzung nicht zu der erforderlichen Konstanz der mechanischen Eigenschaften führt. Deshalb werden im weiteren Verlauf der experimentellen Untersuchungen verschiedene Nachbehandlungsmöglichkeiten der RT-vernetzten Proben untersucht und gegenübergestellt, wie das Kapitel 5 zeigen wird. Letztendlich kristallisiert sich heraus, dass eine Lagerung der Klebproben und der Substanzproben (Zugproben) von 6 Wochen im Handschuhkasten bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre zu vergleichbaren und reproduzierbaren experimentellen Ergebnissen im Scher- und Zugversuch führt.

4.2 Präparation der Scherproben

Das Substratmaterial für die Probenherstellung ist Aluminium AlMg3. Aus 20 mm starken Platten werden die Rohlinge der Länge 190 mm und der Breite 100 mm gefräst und bereits mit den entsprechenden Durchgangslöchern und Gewindebohrungen versehen (Abb. 4.6, links). Durch Funkenerosion werden

die Rohlinge punktsymmetrisch in zwei Hälften getrennt, welche später an den dafür vorgesehenen Trennflächen mit Polyurethan zur Scherprobe verklebt werden. Abbildung 4.6, rechts, zeigt ein Paar der zu fügenden Blöcke.

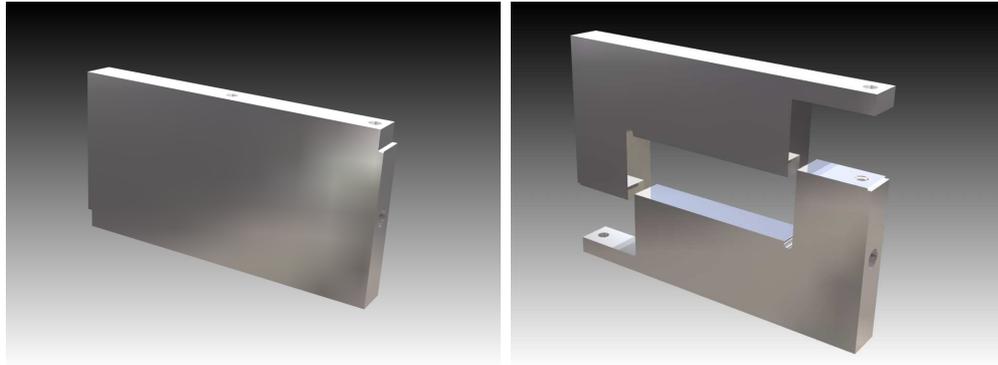


Abbildung 4.6: Rohteil (links), Paar der zu fügenden Scherblöcke (rechts)

Die Paare werden einheitlich mit Schlagzahlen nummeriert, um Fehlpaarungen zu vermeiden, und anschließend mindestens 15 Minuten in Aceton ultraschallgereinigt. Nach der Trocknung folgt der Beizvorgang bei RT in zwei Schritten:

- a) 10 Minuten in 1-molarer wässriger NaOH und Spülen mit destilliertem Wasser,
- b) 1 Minute in 25%-iger wässriger HNO₃ und anschließendes Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknung.

Der erhaltene Oberflächenzustand ist durch eine geschlossene, circa 2 – 3 nm dicke, relativ glatte Aluminiumoxidschicht gekennzeichnet, die an ihre Oberfläche adsorbiertes Wasser und Kohlenstoffkontaminationen aus der Atmosphäre trägt.

Als ein zweiter Substratzustand sollen poröse Oberflächen betrachtet werden, die durch Anodisieren aus dem gebeizten Zustand erzeugt werden. Dazu werden die gebeizten Probenteile an den nicht zu anodisierenden Stellen mit Klebstreifen abgeklebt und mit Aluminiumschrauben am Anodisierschwert befestigt. Die aufgebaute Anodisationsanlage (siehe Abb. 4.7, links) verfügt

über eine großflächige Kathode (Aluminium), welche parallel zu den Klebflächen am Grund der aus Kunststoff bestehenden Anodisierwanne liegt. Die Anodisierwanne selbst ist umgeben von einer weiteren, größeren Kunststoffwanne. Der dazwischenliegende Hohlraum wird von Leitungswasser durchströmt, um die entstehende Wärme abführen zu können.

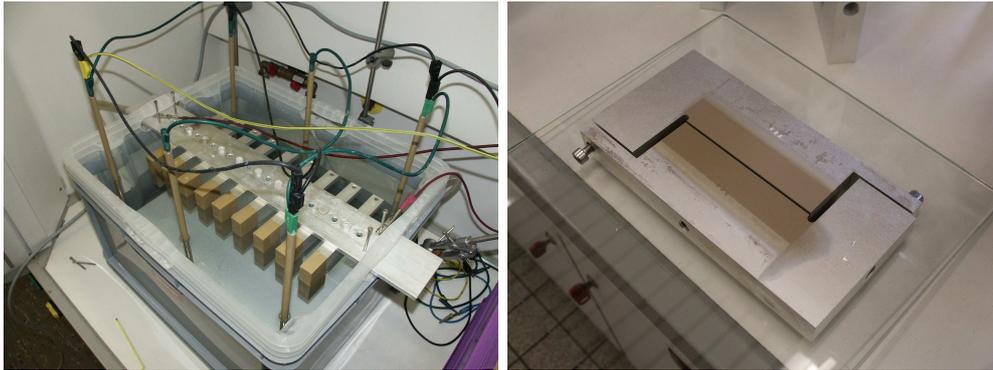


Abbildung 4.7: Anodisierung (links), zum Kleben vorbereitete Probe (rechts)

Das zur Verfügung stehende Labornetzteil (Rhode & Schwarz[®]) erreicht bei einer Spannung von 40 V maximal 25 A. Diese Leistung reicht aus, um 9 Probenhälften in 2 Stunden zu anodisieren. Hierzu werden die Probenkörper am Anodisierschwert als Anode angeschlossen, die innere Wanne mit dem Elektrolyten (5%-ige wässrige Oxalsäure) gefüllt, bis die zu anodisierenden Flächen benetzt sind, und das Netzteil eingeschaltet. Der Wasserstrom zwischen den Wannen wird so reguliert, dass die Temperatur im Bad 40 °C nicht überschreitet.

Nach der Anodisation, d. h. nach der elektrischen Oxidation des Aluminiums, werden die Proben unter fließendem Wasser abgespült und in destilliertem Wasser gelagert. Es folgt dann eine zweistufige Ultraschallreinigung mit destilliertem Wasser und Ethanol für jeweils 15 Minuten bei Raumtemperatur, um den Elektrolyten aus den entstandenen Poren der Oxidschicht zu entfernen und diese für das Polyurethan beim Fügen zugänglich zu machen. Wasser und Ethanol wiederum werden durch Trocknung über Nacht bei 120 °C in Vakuum aus den Poren entfernt. Abbildung 4.8 gibt zwei Ansichten der anodisierten Oberfläche einer Probe im Raster-Elektronen-Mikroskop (REM). Die mittlere Dicke des porösen Aluminiumoxides beträgt ca. 30 μm , wobei die REM-Aufnahmen neben den Nanoporen eine erhebliche Mikrorauigkeit

zeigen. Zudem trägt die Oxidoberfläche auch wieder adsorbiertes Wasser und Kohlenstoffkontaminationen.

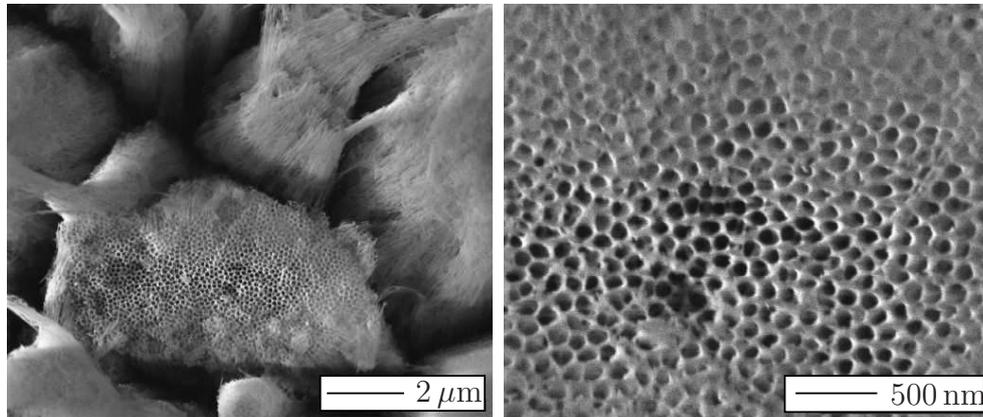


Abbildung 4.8: Aufnahmen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop

Das Kleben der Probenhälften zu Scherproben ist dann für den anodisierten und den nicht anodisierten Fall identisch.

Die Probenhälften werden gemäß ihrer Nummerierung sortiert und auf einer gereinigten Glasoberfläche arrangiert (Abb. 4.7, rechts). Zwischen die Flächen neben den Schraubendurchgangslöchern kommen Spacer mit der Stärke, welche später die Klebfuge haben soll. Die Schrauben werden mit dem Inbusschlüssel angezogen und die relative Lage der Hälften damit fixiert. Die Klebfläche beträgt 100 mm x 20 mm.

Die Proben werden an 2 Positionen am Klebfugenrand unter dem Messmikroskop (Quadra-Check[®]) mikrometergenau vermessen. Bei mangelnder Parallelität kann durch weiteres Anziehen oder Lösen der entsprechenden Schraube der Spalt korrigiert werden (Abb. 4.9, links). Die ermittelten Spaltbreiten werden mit einem Folienstift direkt auf die Proben geschrieben¹. Abschließend wird die Klebfuge mit einem Klebstreifen auf drei Seiten abgedichtet, so dass der Spalt der liegenden Probe von oben befüllt werden kann. Die vorbereiteten Proben werden in den Handschuhkasten eingeschleust und dort

¹Hier zeigt sich bereits die für Eloxaloberflächen bekannte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Auf anodisierten Flächen ist die Entfernung der Schrift auch mit Aceton nicht mehr möglich.

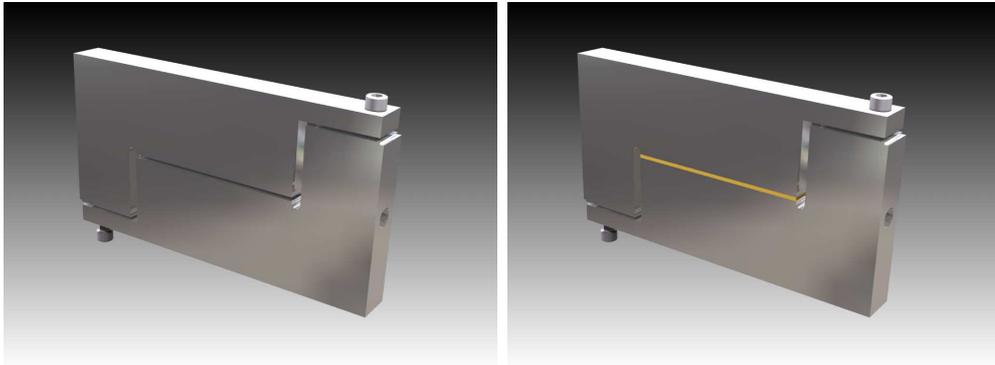


Abbildung 4.9: Einstellen der Fugenbreite mit Spacern und Fixierung der Blöcke mit M6-Schrauben an den dafür vorgesehenen Gewindelöchern (links) und Befüllung der Klebfuge mit dem frischen Ansatz des Polyurethans (rechts)

über Nacht ein weiteres Mal getrocknet, bevor sie schließlich mit der PUR-Mischung verklebt werden.

Der gemäß Abschnitt 4.1 hergestellte, flüssige Monomeransatz wird mit einer Dosierpipette in den Spalt gefüllt. Alle Proben werden zweimal in der Schleuse des Handschuhkastens vakuumentgast, um Luftblasen in der Klebung zu verhindern, und es wird ggf. etwas vom flüssigen Monomeransatz in die Klebzone nachgefüllt. Die Oberseite des Spaltes wird zuletzt mit einem ausgeheizten Silikonstreifen abgedeckt, um den Überstand zu verdrängen und eine glatte Außenkante der Klebung zu gewährleisten. Abbildung 4.9, rechts, zeigt eine fertige, mit Polyurethan befüllte nichtanodisierte Klebprobe.

Nach einer 6-wöchigen Lagerung bei Raumtemperatur im Handschuhkasten unter trockener Luft werden die Proben 1 h bei 50 °C im Ofen getempert und anschließend von Schrauben, Spacern und Silikonstreifen befreit. Nach dieser Zeit hat sich ein stationärer Zustand der Klebung in Bezug auf das mechanische Verhalten eingestellt. Die Temperung ist eine Vorsichtsmaßnahme, um eventuell vorhandene Reste an Isocyanatgruppen zur chemischen Reaktion zu bewegen.

Die Vorteile der verwendeten Präparationsmethode liegen in der mikrometerpräzisen Einstellung und Messung der Spaltbreiten, sowie der schnellen und

sicheren Fixierung der Spaltbreiten während des Fügens bei Gewährleistung von maximaler Parallelität (Fehler $< 1,5\%$).

4.3 Präparation der Zugproben

Einhundert Gramm des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Reaktionsansatzes werden auf einer nivellierten Polydimethylsiloxan-Oberfläche (voll vernetztes Elastosil 625, Wacker GmbH[®]) unter Schutzgasatmosphäre (im Handschuhkasten bei RT) ausgegossen. Die Zähigkeit zu diesem Zeitpunkt, d. h. ca. 25 - 30 Minuten nach Reaktionsbeginn, ergibt reproduzierbar eine Schichtdicke von 1,4–1,6 mm. Anfangs sind die Proben nach 5 Tagen aus dem Handschuhkasten ausgeschleust worden und dann bei 90 °C 4 h im Ofen nachvernetzt worden. Wie die experimentellen Ergebnisse des Kapitels 5 zeigen werden, brachte dieses Vorgehen hervorragende, reproduzierbare Ergebnisse. Allerdings konnten die Materialparameter aus dem Zugversuch nicht mit den Werten in Einklang gebracht werden, die der Scherversuch an Bulk-Klebungen (Klebschichtdicke 2000 μm) ergab. Deshalb gingen wir im weiteren Verlauf der Probenherstellung von dieser künstlichen Nachvernetzung ab und ließen die Proben stattdessen 6 Wochen im Handschuhkasten liegen, bevor sie letztendlich ausgeschleust wurden. Wie sich noch zeigen wird, haben auch diese Proben einen stationären mechanischen Zustand erreicht.

Aus den Polyurethanplatten werden mit einer Kniehebelpresse und einem genormten Werkzeug Schulterproben (Stegbreite 4 mm) in Anlehnung an ISO 527-2:1996 Typ 5A gestanzt (Abb. 4.10).

Um Videoextensiometrie während des Zugversuches zu ermöglichen, werden mit einer schwarzen Siebdruckfarbe quadratische Markierungen der Seitenlänge 2 mm auf die Zugproben aufgebracht (Abb. 4.10). Das geschieht unter Verwendung einer dazu angefertigten, aufzuklebenden Schablone (Details siehe Abschnitt 4.5). Alle Proben werden nummeriert, beschriftet und mit einer Mikrometerschraube in ihrer Breite und Dicke vermessen.

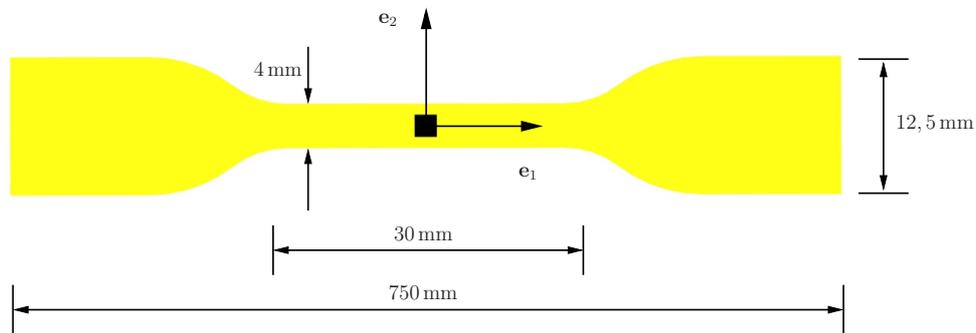


Abbildung 4.10: Schulterproben nach ISO 527-2:1996 Typ 5A

4.4 Aufbau und Durchführung des Scherversuches

4.4.1 Der experimentelle Aufbau

Zur Durchführung der Scherversuche steht das Rahmenschergerät RS5 der Firma GIESA GmbH[®] zur Verfügung (siehe Abb. 4.11). Das RS5 hat einen verfügbaren Kraftbereich von 10 kN und einen Spindelantrieb mit einem Bereich der Vorschubgeschwindigkeit von 0,0001 mm/min bis 10 mm/min in axialer Richtung. Die höchstmögliche Abtastrate für Weg und Kraft liegt bei 1 s^{-1} . Die Wegsteuerung des Rahmenschergerätes erfolgt über eine kommerzielle mitgelieferte Software der Firma GeoLab[®]. Da die Erfassung der Messdaten für Kraft und Weg mittels der Software Labview[®] von National Instruments[®] umgesetzt werden soll, um eine möglichst präzise und bequeme Datenerfassung und Auswertung zu ermöglichen, wird das Rahmenschergerät um das „High-Rate-Kit“ (HRK) erweitert, welches unter der Leitung von Jan Batal vom Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren entwickelt worden ist.

Das HRK erweitert die Abtastrate auf bis zu 100 s^{-1} für die Messung von Kraft und Weg. Der Weg von bis zu 10 mm wird über einen induktiven Wegaufnehmer (Typ RDP 94042) mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ gemessen.

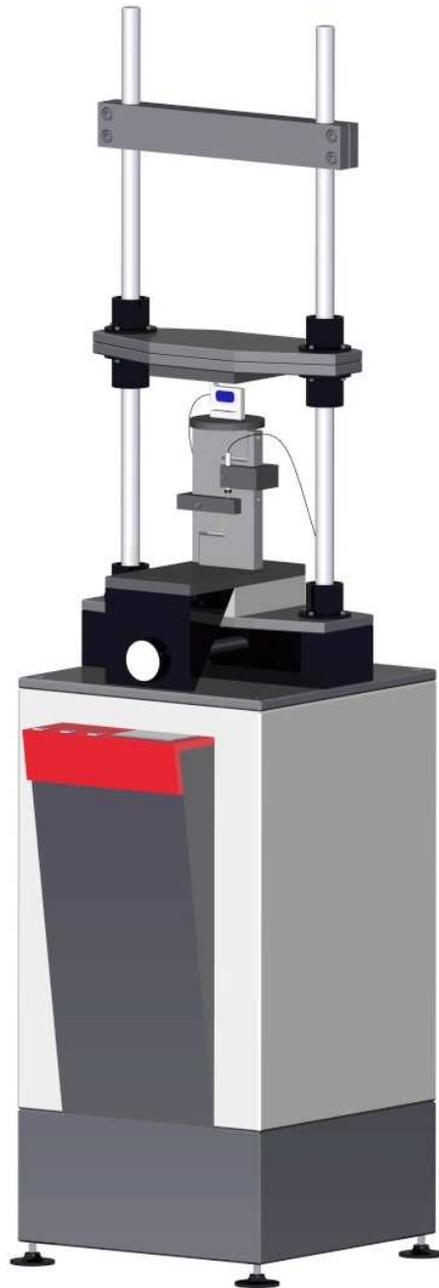


Abbildung 4.11: Aufbau des Rahmenschergerätes

Für die Kraftmessung steht ein Doppelbiegebalken (KD 9363s) der Firma ME-Messsysteme mit einer Maximalkraft von 10 kN und einer Genauigkeit von 0,1 % zur Verfügung. Das HRK wurde für die Geometrie der Scherproben (siehe Abschnitt 4.2) konzipiert. Das Rahmenschergerät dient in diesem Aufbau nur als Antrieb.

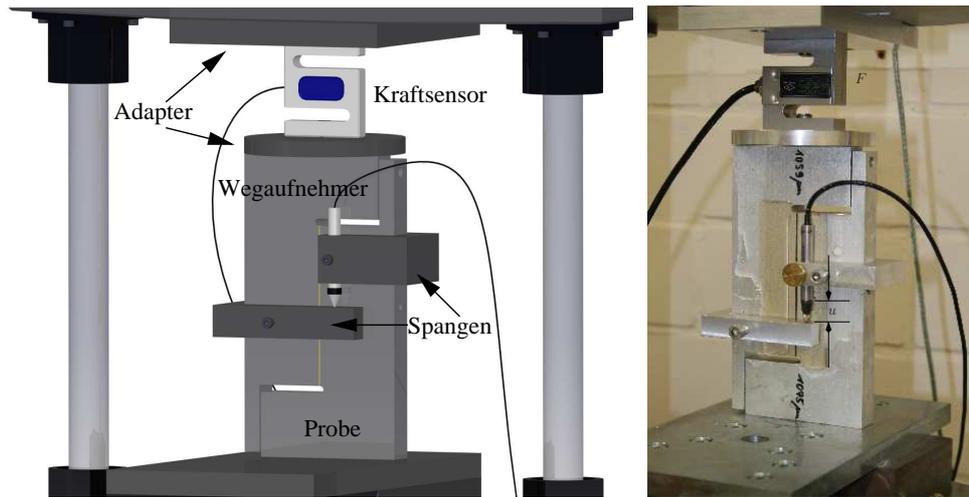


Abbildung 4.12: Detailaufbau Scherversuch mit Klebprobe

Zum HRK gehören zwei Adapterplatten. Eine verbindet den Kraftsensor mit der Traverse des Scherrahmens und die zweite verbindet die anzuschraubende Probe mit dem Kraftsensor (Abb. 4.12). Die Fläche, über welche die Krafteinleitung stattfindet, bleibt dank dieser Adapterscheiben immer gleich, unabhängig vom Auslauf des Gewindes der Befestigungsschraube und des damit verbundenen relativen Drehwinkels zwischen Probe und Kraftsensor.

Die Wegmessvorrichtung wird mittels zweier Spangen über Inbusschrauben direkt an der Scherprobe fixiert. Die Spangen werden so angebracht, dass sich der Kontaktpunkt des Wegensors auf der unteren Spange von diesem während der Messung wegbewegt (Abbildung 4.12, rechts). Während die Verschiebung über den spindelgetriebenen Antrieb des RS5 über die Software GeoLab[®] gesteuert wird, wird die relative Verschiebung u der Aluminiumblöcke direkt auf der Probe gemessen. Die effektive Scherung γ_{eff} ergibt sich aus

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{u}{h} \quad (4.1)$$

mit der Klebschichtdicke h , die während der Scherung konstant ist, weil die

Fügeteile fest eingespannt sind. Es handelt sich um eine effektive Scherung, da die Funktion $u(x, t)$ über $x \in [0, h]$ einen inhomogenen Verlauf aufweisen wird. Diese Inhomogenität kann experimentell nicht erfasst werden, weil das dazu benötigte technische Equipment (ortsauflösende Feldmessmethoden) nicht vorhanden ist. Des Weiteren ergibt sich die Scherspannung τ als Quotient aus der gemessenen Kraft f und der Klebfläche $A = 20 \text{ cm}^2$. Beide Maße γ_{eff} und τ gehen in die Parameteridentifikation ein.

4.4.2 Kalibrierung der Maschinengeschwindigkeit

Für die Versuche sind möglichst konstante Scherraten über den Deformationsbereich erforderlich. Es hat sich aber herausgestellt, dass die an der RS5 eingestellte Vorschubgeschwindigkeit v_G nicht der Scherrate $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ der Probe entspricht. Deshalb ist eine Kalibrierung notwendig. Dazu wird für eine gegebene Klebschichtdicke h die Vorschubgeschwindigkeit v_G gewählt und $u(t)$ mit dem HRK direkt auf der Probe gemessen. Die effektive Scherrate ergibt sich aus

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \frac{\dot{u}}{h}. \quad (4.2)$$

Um alle Proben mit denselben Scherraten untersuchen zu können, werden Testmessungen an allen Kategorien von Schichtdicken vollzogen, die folgenden empirischen Zusammenhang zwischen Vorschubgeschwindigkeit v_G , angestrebter Scherrate $R_{\text{gew.}}$ und Schichtdicke h zu Tage bringen:

$$v_G \left[\frac{\text{mm}}{\text{min}} \right] = \frac{R_{\text{gew.}} [\text{s}^{-1}]}{1,698} \cdot \frac{h [\mu\text{m}] \cdot 60 \left[\frac{\text{s}}{\text{min}} \right]}{1000 [\mu\text{m}/\text{mm}]} \cdot 4,688 \exp \left(-\frac{h [\mu\text{m}]}{445,127 [\mu\text{m}]} \right). \quad (4.3)$$

Diese mathematische Beziehung lässt es zu, dass alle verschiedenen Klebschichtdicken unter gleichen Scherraten geprüft werden können. Die Schichtdickenabhängigkeit ist von der Anschauung her auch nicht weiter verwunderlich, weil unsere Proben aufgrund ihrer unterschiedlichen Steifigkeit der Maschine einen unterschiedlichen Widerstand entgegenbringen.

Der Bereich der Vorschubgeschwindigkeit des RS5 ermöglicht Scherraten von $0,00004 \text{ s}^{-1}$ bis hin zu $0,04 \text{ s}^{-1}$. Damit ist der am Rahmenschergerät für

Messungen mögliche Geschwindigkeitsbereich voll ausgeschöpft.

4.4.3 Kontinuumsmechanische Beschreibung des Scherversuches

Der experimentell durchzuführende Scherversuch ist so angelegt, dass er durch einen einfachen Schubversuch (homogener Deformationszustand) beschrieben werden kann. Dieser beinhaltet das entgegengesetzte Gleiten zweier in einem konstanten Abstand zueinander stehenden Ebenen [15]. Die Größe u bezeichnet dabei die aufgebrachte Verschiebung in \mathbf{e}_1 -Richtung (vgl. Abb. 4.13) und der Winkel φ steht mit der Scherung γ in folgendem Zusammenhang:

$$\gamma := \tan \varphi = \frac{u}{h}. \quad (4.4)$$

Aus der Skizze 4.13 ist ersichtlich, dass die Höhenkonstanz für finite Deformationen erzwungen werden muss. Dies ist im Rahmen der numerischen Umsetzung einfach möglich, indem man den entsprechenden Freiheitsgrad in \mathbf{e}_2 -Richtung sperrt bzw. die entsprechende Dirichlet-Randbedingung vorschreibt. Im oben beschriebenen Scherversuch wird $h = \text{konstant}$ erreicht, indem zum Einen die Klebprobe am oberen Ende durch die Verschraubung fixiert wird. Zum Anderen wird die Einspannung am unteren Ende über den Anpressdruck und die damit verbundene Reibkraft zwischen Aluminiumfügeteil der Probe und Stahlplatte der Maschine realisiert. Die im einfachen Schubversuch unterstellte Homogenität der Deformation ist an den freien Rändern der Klebprobe natürlich nicht gegeben. Diese Störung wird durch die Probengeometrie der Klebschicht (Länge 100 mm und maximale Höhe 2,2 mm) minimiert. Auch die Spannung kann in guter Näherung als homogen angenommen werden.

Im kontinuumsmechanischen Sinne wird der Schubversuch wie folgt beschrieben:

Die Bewegungsfunktion des Scherkörpers lässt sich mit Bezug auf die aktuelle

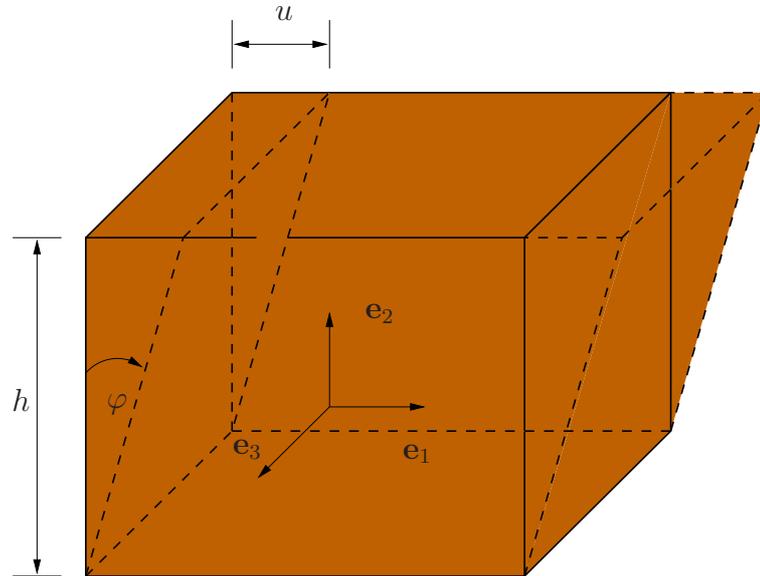


Abbildung 4.13: Einfacher Schubversuch als homogener Deformationszustand

Konfiguration \mathbf{x} angeben als

$$x_1(\mathbf{X}, t) = X_1 + X_2 \tan \varphi(t), \quad x_2(\mathbf{X}, t) = X_2, \quad x_3(\mathbf{X}, t) = X_3. \quad (4.5)$$

Der Deformationsgradient \mathbf{F} lässt sich über die partielle Ableitung des Ortsvektors der Momentankonfiguration \mathbf{x} nach dem Ortsvektor der Referenzkonfiguration \mathbf{X} bilden

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{u} + \mathbf{I}, \quad (4.6)$$

bzw. in Komponentenschreibweise

$$F_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j}. \quad (4.7)$$

Somit folgen für den Deformationsgradienten \mathbf{F} , dem transponierten Deformationsgradienten \mathbf{F}^T sowie für die Inverse \mathbf{F}^{-1} die folgenden Darstellungen

in Matrizenform:

$$\mathbf{F} \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^T \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^{-1} \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4.8)$$

4.4.4 Analytische Lösung des Mooney-Rivlin Materialgesetzes

Zur Bildung der analytischen Lösung des Scherversuches für die Grundelastizität wird das inkompressible Mooney-Rivlin-Materialgesetz [97] verwendet, denn Vorversuche haben gezeigt, dass die Grundelastizität des beschriebenen PUR durch diese Konstitutivgleichung adäquat beschrieben werden kann. Die Gleichung für die Cauchy-Spannung in Abhängigkeit der Deformation lautet in Tensorform

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu\left(\frac{1}{2} + \beta\right)\mathbf{B} - \mu\left(\frac{1}{2} - \beta\right)\mathbf{B}^{-1}, \quad (4.9)$$

mit dem Schermodul μ und dem weiteren Materialparameter β , der der Bedingung $-0.5 \leq \beta \leq 0.5$ folgt. Es wird noch der linke Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{B} und seine Inverse \mathbf{B}^{-1} benötigt:

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \hat{=} \begin{bmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^{-1} \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4.10)$$

Da einfacher Schub volumenerhaltend ist, wird die Nebenbedingung $\det \mathbf{F} = 1$ erfüllt. Schreibt man die relevanten Komponenten des Materialgesetzes aus, so folgt aus der Spannungsfreiheit in Querrichtung $T_{33} = 0$, für den Druckterm p die Bedingung:

$$p = 2\mu\beta. \quad (4.11)$$

Für die Schubspannungskomponente ist auffallend, dass sie nicht von β abhängt. Sie folgt zu

$$T_{12} = \mu \gamma, \quad (4.12)$$

was die analytische Lösung des Versuches in Form einer Schergeraden widerspiegelt. Mit dem gewonnenen Ausdruck des Druckterms folgen die Cauchy-Spannungskomponenten T_{11} bzw. T_{22} zu

$$T_{11} = \mu \gamma^2 \left(\frac{1}{2} + \beta \right), \quad T_{22} = -\mu \gamma^2 \left(\frac{1}{2} - \beta \right). \quad (4.13)$$

In dieser Lösung ist das Neo-Hooke-Materialgesetz, als Sonderfall $\beta = 0,5$ enthalten. Es wird sofort ersichtlich, dass für $T_{11} = \mu \gamma^2$ und für $T_{22} = 0$ folgen. Die Normalspannungskomponente T_{11} wird demnach erst bei finiten Deformationen eine Rolle spielen, die Normalspannungskomponente T_{22} ist für Materialmodelle, die nur in der ersten Invarianten der Prozessvariablen formuliert werden, nicht abbildbar.

Für unseren Fall des Scherversuches ist der PUR-Klebstoff fest an das als in guter Näherung starr anzusehende Aluminium gebunden. Ob eine Normalspannungskomponente in T_{22} Richtung vorliegt, kann experimentell nicht nachgewiesen werden. Es wird mit der Annahme $T_{22} = 0$ weitergearbeitet und das Polyurethan wird im Scherversuch an der Klebung als Neo-Hookesches Material mit $\beta = 0,5$ angesehen.²

Gleichung (4.12) wird in den bisher eingeführten Messgrößen reformuliert zu

$$\tau = \mu_{\text{eff}} \gamma_{\text{eff}}. \quad (4.14)$$

Demnach kann die effektive Schersteifigkeit der Klebproben direkt aus der Steigung der Schergeraden für die Grundelastizität bestimmt werden.

²Die Zugversuche an Bulkproben bestätigen das Neo-Hookesche Verhalten des PUR.

4.5 Aufbau und Durchführung des Zugversuches

4.5.1 Der experimentelle Aufbau

Im Scherversuch ergibt sich das mechanische Verhalten des verwendeten Polyurethans im Bulk aus der Analyse der dicksten Klebschichten. Diese Resultate sollen durch Zugversuche an ausgestanzten Substanzproben verifiziert werden.

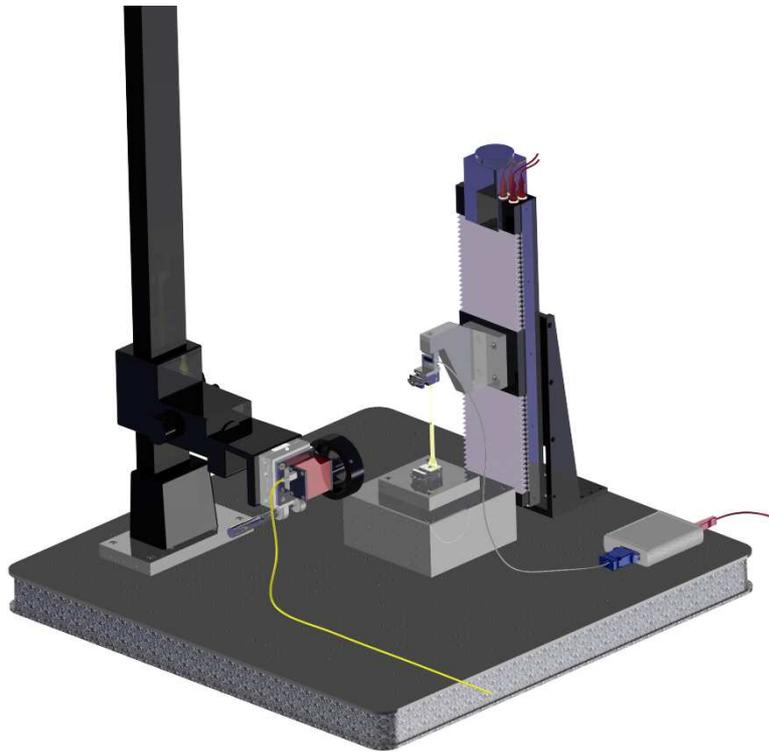


Abbildung 4.14: Aufbau der Zugmaschine mit eingespannter Schulterprobe

Basis für die entwickelte und aufgebaute Zugmaschine bildet das früher am

LAIP entwickelte Messsystem APTERYX (Eigenname) [8, 9]. Bei dem hier verwendeten System handelt es sich um ein einaxiales Kraft-Weg-Messsystem (siehe Abbildungen 4.14 und 4.15).

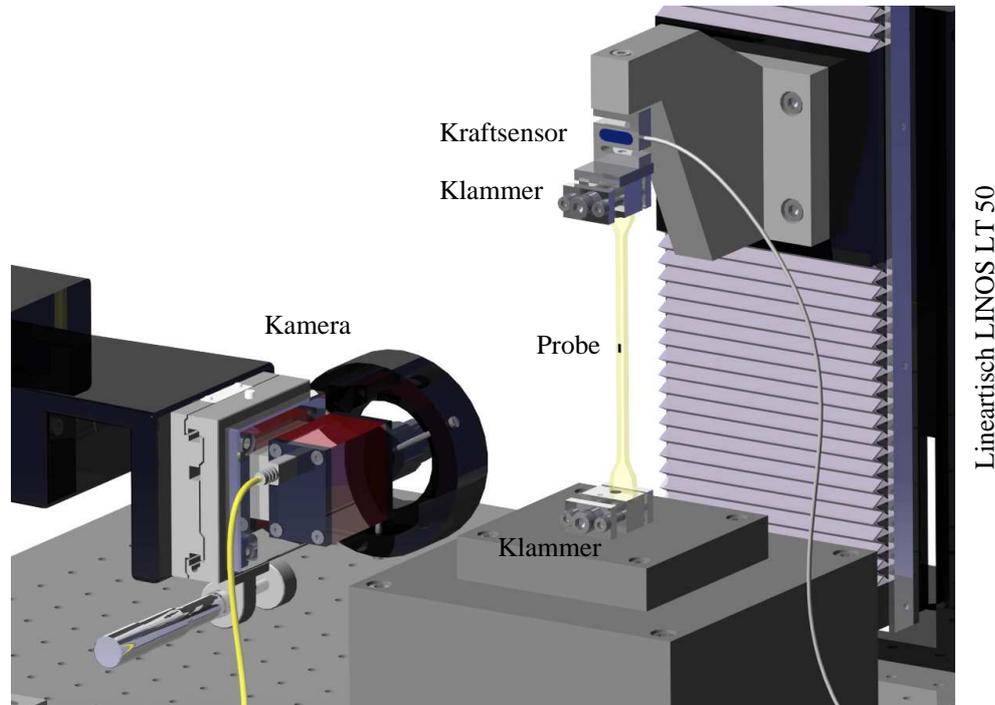


Abbildung 4.15: Detail des Aufbaues zum einaxialen Zugversuch

Die Proben werden an beiden Enden mit Klemmen befestigt und von einem vertikal angebrachten Lineartisch LINOS LT 50[®] gedehnt, mit dem auch der Maschinenweg gemessen wird. Die Probenhalterungen sind mit Anschlägen versehen, so dass die Proben immer gleich eingespannt werden können. Der spindelgetriebene Lineartisch hat eine Positioniergenauigkeit im μm -Bereich. Die eigentliche lokale, berührungslose Dehnungsmessung übernimmt jedoch ein Kamerasystem. Während der Messung werden die transparenten Proben beleuchtet, wodurch die aufgetragenen Farbmarkierungen einen guten Kontrast bilden. Die Bewegung und Deformation dieser Markierungen (Abb. 4.16) wird mit der Videokamera erfasst und die Dehnung wird mit Hilfe der Videoanalyse-Software NI Vision Development System[®] berechnet. Zur Kraftmessung werden verschiedene Doppelbiegebalken der Fir-

ma ME-Messsysteme[®] verwendet, die einen Einsatzbereich von bis zu 100 N ermöglichen. Krafteinleitung und Ausleitung in die Probe erfolgen dabei zentrisch durch die Befestigung an den dafür vorgesehenen Gewindebohrungen. Bei den hier durchgeführten Messungen wird der Kraftsensor KD24S mit einem Nennkraftbereich von ± 20 N (Genauigkeit laut Hersteller 0,1 %) verwendet. Er liefert ein Spannungssignal, welches über den Verstärker GSV-USB[®] der Firma ME-Messsysteme[®] an die Software Labview[®] weitergegeben und dort in einen Kraftwert umgerechnet wird. Die Maschinensteifigkeit spielt zwar wegen der direkten Dehnungsmessung an der Probe eine untergeordnete Rolle, ist aber dennoch mit Hilfe einer Edelstahlprobe zu $2,8 \mu\text{m}/\text{N}$ ermittelt worden und liegt damit im einstelligen Promillebereich des maximal berücksichtigten Maschinenweges.

4.5.2 Die Durchführung und Steuerung des Versuches



Abbildung 4.16: Messfeld der Schulterproben (undeformiert links und deformiert rechts)

Vorversuche zeigen, dass das verwendete Polyurethan ein ausgeprägtes viskoelastisches Materialverhalten aufweist (Abb. 4.17). Da die Schädigung des Materials ausgeschlossen werden soll, wird ein Deformationsbereich von maximal 50 % festgelegt. Um die Effekte der Grundelastizität und der Viskoelastizität voneinander trennen zu können, müssen folgende Randbedingungen eingehalten werden. Zur Beschreibung der Grundelastizität werden Relaxationsversuche (Treppenversuche, siehe Abb. 4.17, links) und Zugversuche mit niedriger Deformationsrate herangezogen. Die Relaxationsversuche zeigen, dass eine Haltezeit von 180 s ausreicht (siehe Abb. 4.17, rechts), um die viskoelastischen Effekte abklingen zu lassen und somit eine Aussage zur Grundelastizität machen zu können.

Bei diesen Treppenversuchen wird durch Bildauswertung mittels der kommerziellen Software (NI Vision Development System[®]) und deren Implementie-

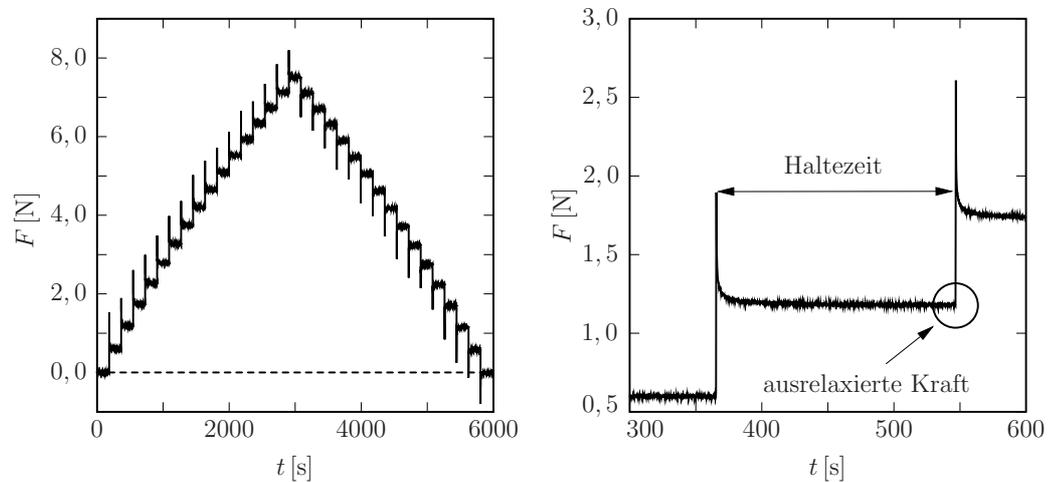


Abbildung 4.17: Treppenversuch zur Bestimmung der Grundelastizität (links) und Detail einer Haltephase (rechts)

rung in das Steuerungsprogramm die Streckung λ_1 in Zugrichtung ermittelt. Sie ergibt sich aus

$$\lambda_1 = \frac{l}{l_0}, \quad (4.15)$$

wobei l die Länge der aufgetragenen Probenmarkierung in der Momentan-konfiguration (Abb. 4.16, rechts) und l_0 deren Länge in der undeformierten Lage (Referenzkonfiguration) (Abb. 4.16, links) beschreibt. Die Streckung in Longitudinalrichtung wird für den ausrelaxierten Zustand und eine hinreichende Anzahl von Proben bei Raumtemperatur untersucht und liefert einen mittleren relativen Fehler von $\pm 0,322\%$, der die hohe Reproduzierbarkeit der Messungen belegt (Abb. 4.18, links). An diesen experimentellen Daten wird der Zusammenhang zwischen der Streckung λ_1 und dem Maschinenweg U als Geradengleichung zu

$$\lambda_1 = 1,0 + 0,0267 \text{ mm}^{-1} * U \quad (4.16)$$

mit einer mittleren prozentualen Abweichung von $\pm 0,256\%$ an die gemittelten experimentellen Werte bestimmt. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt

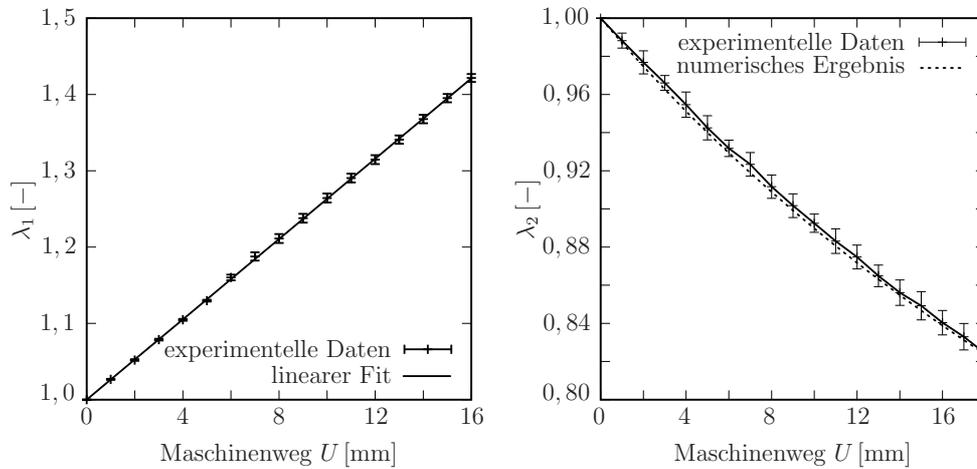


Abbildung 4.18: Streckung λ_1 über Maschinenweg U (links) und Streckung λ_2 über Maschinenweg U (rechts)

darin, dass, bei Kenntnis des Zusammenhangs (4.16) zwischen Streckung und Maschinenweg, die Bildauswertung (z. B. bei der Viskoelastizität) nicht mehr erforderlich ist.

Außerdem ist mit dem gleichen Analyseverfahren die Breitenänderung λ_2 als Funktion des Maschinenweges U bestimmt worden (Abbildung 4.18, rechts). Mit diesen Ergebnissen und der ebenfalls experimentell bestätigten Annahme, dass die Breiten- und Dickenänderung der Probe identisch sind (isotropes Materialverhalten, wie es für das amorphe PUR erwartet werden kann), werden die Versuche ausgewertet. An dieser Stelle kann geprüft werden, ob das PUR inkompressibel ist. Aus der Inkompressibilitätsbedingung

$$\det \mathbf{F} = \lambda_1 \lambda_2^2 = 1 \quad (4.17)$$

folgt

$$\lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \quad (4.18)$$

und mit Gleichung (4.16)

$$\lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{1,0 + 0,026 \text{ mm}^{-1} * U}}. \quad (4.19)$$

Das Ergebnis dieser Funktion ist in Abbildung 4.18, rechts als numerisches Ergebnis eingezeichnet. Die perfekte Übereinstimmung mit der gemessenen Funktion $\lambda_2(U)$ beweist, dass das verwendete Polyurethan als inkompressibel modelliert werden darf. Fortan findet damit lediglich die Auswertung der Streckung λ_1 in Zugrichtung Berücksichtigung. Die Cauchy-Spannungskomponente T_{11} ergibt sich aus dem Verhältnis von aktueller Kraft F zu aktueller Fläche A , wobei die aktuelle Fläche über die Beziehung

$$A = A_0 \lambda_2^2 = A_0 \lambda_1^{-1} \quad (4.20)$$

ausgerechnet wird. Die Komponente der 1. Piola-Kirchhoff-Spannung P_{11} folgt als Quotient der aktuellen Kraft F und der Referenzfläche A_0 . Letztendlich wird noch die Komponente des linken Cauchy-Green-Deformationstensors B_{11} verwendet, die aus dem mathematischen Zusammenhang

$$B_{11} = \lambda_1^2 \quad (4.21)$$

folgt. Alle genannten kontinuumsmechanischen Messgrößen werden über das selbstgeschriebene Steuer- und Datenerfassungsprogramm des Zugversuches synchron zur Messung abgespeichert und verwaltet.

4.5.3 Kontinuumsmechanische Beschreibung des Zugversuches

Die Beschreibung des Zugversuches soll mit einer Spannungs-Deformations-Beziehung erfolgen, die auf der aktuellen Konfiguration lebt. Dazu wird, wie oben beschrieben, die Komponente des Cauchy-Spannungstensors T_{11} als

Funktion des entsprechenden Deformationsmaßes B_{11} verwendet. Das homogene Deformationsfeld ist durch die Probengeometrie in Probenmitte gegeben (Abb. 4.10). Nach dem St. Venantschen Prinzip werden die Einspanneffekte und die damit verbundenen Inhomogenitäten dort abgeklungen sein.

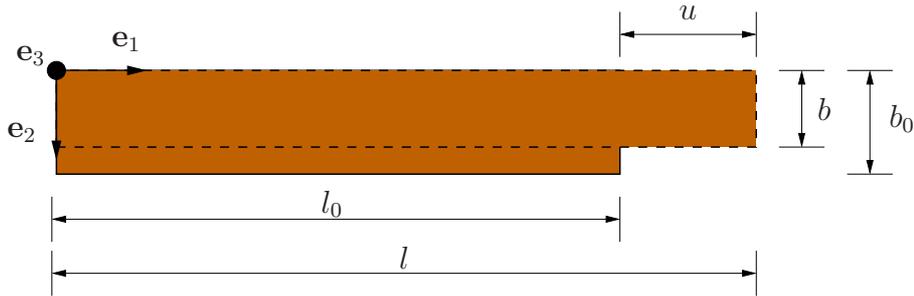


Abbildung 4.19: Zugversuch als homogener Deformationszustand

Im kontinuumsmechanischen Sinne wird der Versuch wie folgt beschrieben: Die Bewegungsfunktion lässt sich mit Bezug auf die aktuelle Konfiguration angeben als (vgl. Abb. 4.19)

$$x_1(\mathbf{X}, t) = \frac{l(t)}{l_0} X_1, \quad x_2(\mathbf{X}, t) = \frac{b(t)}{b_0} X_2, \quad x_3(\mathbf{X}, t) = \frac{d(t)}{d_0} X_3. \quad (4.22)$$

Der Deformationsgradient \mathbf{F} lässt sich, wie beim Scherversuch, über die partielle Ableitung des Ortsvektors der Momentankonfiguration \mathbf{x} nach dem Ortsvektor der Referenzkonfiguration \mathbf{X} berechnen. Unter Berücksichtigung der Isotropie des Materialverhaltens, d. h. $b/b_0 = d/d_0$, und unter Nutzung der Tatsache, dass der Zugversuch einen Hauptachsenzustand beschreibt, lässt sich der direkte Zusammenhang zwischen den Deformationsgrößen und den Streckungen λ_i , $i = 1, 2, 3$ herstellen.

$$\lambda_1 = \frac{l}{l_0} \quad \lambda_2 = \frac{b}{b_0} = \lambda_3 = \frac{d}{d_0}. \quad (4.23)$$

Somit folgen für den Deformationsgradienten \mathbf{F} , seine Transponierte \mathbf{F}^T sowie

für seine Inverse \mathbf{F}^{-1} die folgenden Darstellungen in Matrizenform:

$$\mathbf{F} \hat{=} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^T \hat{=} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^{-1} \hat{=} \begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda_2} \end{bmatrix}. \quad (4.24)$$

Der Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{B} und seine Inverse \mathbf{B}^{-1} ergeben sich zu:

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \hat{=} \begin{bmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^{-1} \hat{=} \begin{bmatrix} \lambda_1^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2^{-2} \end{bmatrix}. \quad (4.25)$$

4.5.4 Analytische Lösung des Mooney-Rivlin Materialgesetz für den Zugversuch

Für den Zugversuch lässt sich die analytische Lösung der Spannungs-Deformations-Antwort für die Grundelastizität analog zum Scherversuch berechnen. Ausgehend vom Konstitutivgesetz (4.9) wird der unbekannte Druckterm p aus der Spannungsfreiheit der Ränder orthogonal zur Belastungsrichtung, d. h. in T_{22} - oder T_{33} -Richtung, ermittelt und in die Gleichung für die Normalspannungskomponente T_{11} in axialer Belastungsrichtung eingesetzt

$$T_{11} = \mu \left(\frac{1}{2} + \beta \right) \left(B_{11} - \frac{1}{\sqrt{B_{11}}} \right) - \mu \left(\frac{1}{2} - \beta \right) \left(\frac{1}{B_{11}} - \sqrt{B_{11}} \right). \quad (4.26)$$

Bei der im Abschnitt 7 näher spezifizierten Parameteridentifikation stellt sich heraus, dass der Parameter β zu 0,5 gesetzt werden muss, um einen physikalisch sinnvollen Fit zu erreichen. Somit ergibt sich als Sonderfall des Mooney-Rivlin-Ansatzes das Neo-Hooke-Materialgesetz

$$T_{11} = \mu \left(B_{11} - \frac{1}{\sqrt{B_{11}}} \right) \quad (4.27)$$

als analytische Lösung für das Polyurethan auch im Zugversuch. Dabei steht μ für den Schermodul im PUR-Bulk.

Kapitel 5

Experimente

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit den durchgeführten Zug- und Scherexperimenten. Insbesondere werden unterschiedliche Oberflächenbehandlungen bei den Aluminiumsubstraten (anodisiert und nicht anodisiert) auf ihre mechanische Auswirkung hin untersucht. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Nachbehandlungsart und deren Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse sowie der Vergleich von identifizierten Materialparametern aus dem Zugversuch mit denen aus dem Scherversuch.

Der Grund dieser Studien liegt darin, dass die mechanischen Eigenschaften von dicken Klebproben und Substanzproben anfangs stark voneinander abgewichen sind, nach den grundsätzlichen theoretischen Überlegungen jedoch übereinstimmen müssen. Zugversuche an Polyurethansubstanzproben, die 72 h bei RT nachvernetzt und dann für 4 h bei 90 ° C nachbehandelt wurden, brachten ein reproduzierbares mechanisches Verhalten, das sich in einem Schermodul der Grundelastizität von $\mu = 1,30$ MPa äußerte. Leider wich das mechanische Verhalten der dicken Klebproben enorm ab, obwohl der gleiche Prozess der Herstellung und Nachbehandlung angewendet worden ist. Der Schubmodul liegt hier bei durchschnittlich 1,65 MPa. Die Diskrepanz sollte verstanden und konnte beseitigt werden, wie sich im Verlauf des Kapitels zeigen wird.

Aus diesen genannten Gründen sind neben der Art der Oberflächenbehandlung Lagerungs- und Nachbehandlungszeit sowie die Nachbehandlungstemperatur variiert worden.

5.1 Untersuchungen von PUR-Klebungen auf nicht anodisierten Aluminiumsubstraten

5.1.1 Scherversuche an PUR-Klebungen unterschiedlicher Dicke auf nicht anodisierten Aluminiumsubstraten

Als erster experimenteller Arbeitspunkt werden Klebproben aus Polyurethan mit dem Mischungsverhältnis von Triol zu Diol von 80:20 hergestellt. Als Substrat werden nicht anodisierte Aluminiumblöcke verwendet. Der untersuchte Schichtdickenbereich liegt zwischen $100 \mu\text{m}$ und etwas über $2000 \mu\text{m}$. Die Proben liegen nach der Befüllung 72 h im Handschuhkasten bei RT und werden dann für 1 h bei 50°C im Ofen nachbehandelt. Es soll ein Scherwinkel von ca. $26,7^\circ$ angestrebt werden. Das entspricht einer Scherung von $\gamma_{\text{eff}} = 0,5$.

Als erstes werden alle Proben einer Vorkonditioniermaßnahme in Form von zyklischen Tests unterzogen. Es zeigt sich, dass dabei gerade die Proben mit den größeren Klebschichtdicken zur Delamination neigen. Der Grund dafür ist in der relativ glatten Oberfläche der Fügeiteile zu suchen. Aus diesem Grund wird die Scherung für diese zyklische Tests auf maximal $\gamma_{\text{eff}} = 0,25$ reduziert, was einem Scherwinkel von ca. $14,04^\circ$ entspricht. Bei späteren Versuchsreihen werden die zuerst angestrebten Werte dann aber eingehalten. Es werden mehrere Vorkonditionierungszyklen bei einer Rate von $0,04 \text{ s}^{-1}$ gefahren.

5.1. PUR-KLEBUNGEN AUF NICHT ANODISIERTEM AL-SUBSTRATEN61

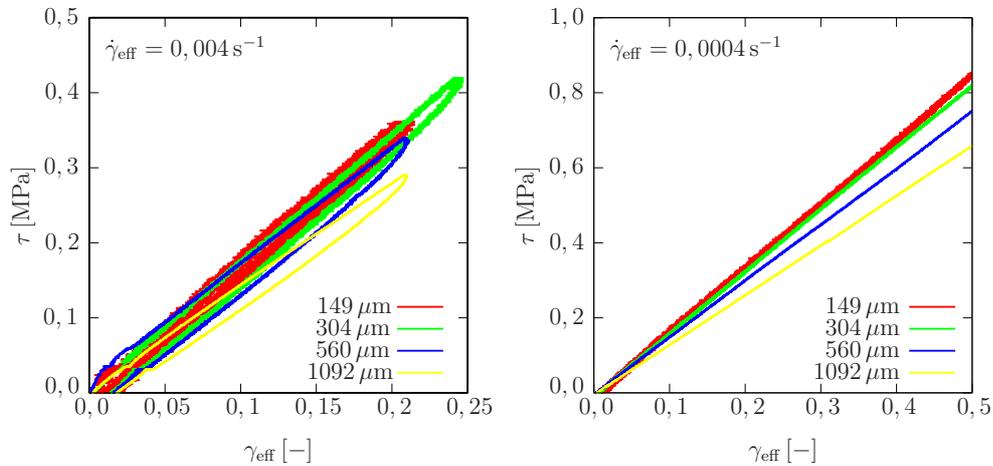


Abbildung 5.1: Vorkonditionierung von Scherproben unterschiedlicher Schichtdicke bei einer Belastungsrate von $0,004 \text{ s}^{-1}$ und einem Probenalter von 1 Woche (links); Scherversuche mit konstanten Scherraten von $0,0004 \text{ s}^{-1}$ (Grundelastizität) (rechts)

In Abbildung 5.1, links, ist die effektive Scherspannung τ als Funktion der effektiven Scherung γ_{eff} dargestellt. Die Materialantwort weist auf Grund der auftretenden Hysterese auf viskoelastisches Materialverhalten hin. Mit genauerer Betrachtung stellt man fest, dass in dem betrachteten Deformationsbereich kein Mullins-Effekt zu erkennen ist, der sich in der Steifigkeitsabnahme der Spannungs-Deformationskurven bemerkbar machen müsste. Weiterhin ist aber tendenziell zu erkennen, dass ein Maßstabseffekt der Form „dünnere ist steifer“ vorliegt.

Um diese Vermutung zu bestätigen, werden Proben verschiedener Schichtdicken bei konstanten Scherraten getestet. Die Abbildungen 5.1, rechts und 5.2 zeigen die drei Spannungs-Scherungsdiagramme für unterschiedliche Klebschichtdicken bei unterschiedlichen Raten, und zwar beginnend bei der Grundelastizität ($0,0004 \text{ s}^{-1}$) und dann über zwei Dekaden (von $0,0004 \text{ s}^{-1}$ bis hin zu $0,04 \text{ s}^{-1}$) das viskoelastische Verhalten.

Die Rate von $0,0004 \text{ s}^{-1}$ wird als Grundelastizität deklariert, da diese und die darunterliegende Rate von $0,00004 \text{ s}^{-1}$ kein zeitabhängiges Materialverhalten zeigten. An den Ergebnissen ist eindeutig ein auftretender Maßstabseffekt der

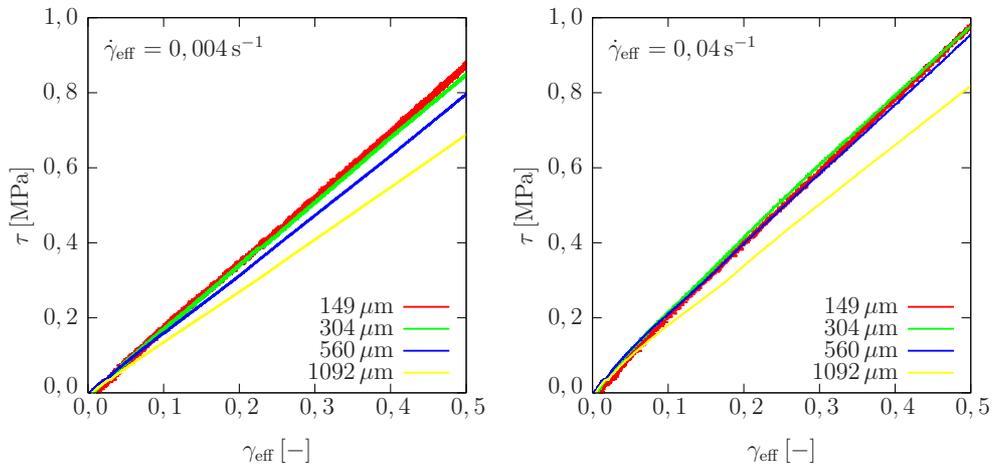


Abbildung 5.2: Scherversuche mit konstanten Scherraten $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$ bei einem Probenalter von 1 Woche

Form „dünnere ist steifer“ zu erkennen.

Bei der Wiederholung der Messung nach mehreren Wochen zeigt sich jedoch, dass das Material nachversteift. So wird in den laufenden Wochen nur die Grundelastizität auf ihren Versteifungseffekt hin untersucht.

Es stellt sich heraus, dass das Material nach ca. 6 Wochen einen nahezu stationären Zustand besitzt. Folglich werden die Proben im Alter von 6 Wochen nochmals getestet. Da die Ursache der Nachversteifung zu diesem Zeitpunkt noch nicht verstanden war, wird lediglich die Grundelastizität untersucht, und die Proben werden bei diesen Versuchen auseinander geschert bzw. delaminiert, um mit den Al-Blöcken neue Proben herzustellen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 5.3, links zu sehen. Die Interpretation hierzu folgt im nächsten Absatz.

5.1.2 Zugversuche an delaminierten PUR-Klebung unterschiedlicher Dicke aus dem Scherversuch und Vergleich mit dem Scherversuch

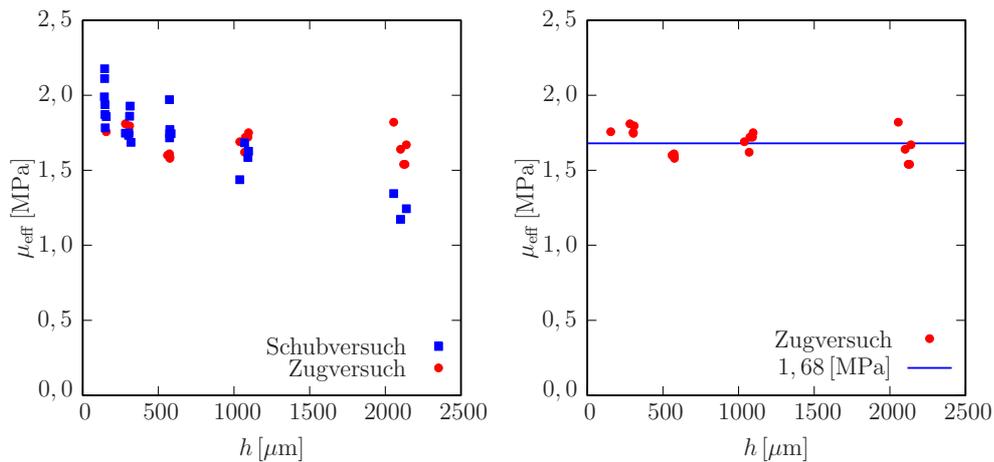


Abbildung 5.3: Steifigkeitsvergleich (derselben Proben) aus Scher- und Zugversuch für die Grundelastizität bei verschiedenen Schichtdicken (links); Steifigkeit der Grundelastizität aus dem Zugversuch aus delaminierten Scherproben (rechts)

Aus den delaminierten Klebschichtproben werden Zugproben ausgestanzt, die dann im Zugversuch getestet werden. Abbildung 5.3, links zeigt die Ergebnisse aus dem Scherversuch und dem Zugversuch für die Grundelastizität. Unter Verwendung des Neo-Hookeschen Stoffgesetzes wird der Materialparameter μ_{eff} ermittelt und gegen die Schichtdicke der Probe geplottet. Die Ergebnisse der Scherproben weisen den Maßstabeffekt „dünner ist steifer“ auf, die Ergebnisse der selben Proben aus dem Zugversuch nicht.

Die Steifigkeiten der Schichtdicken von über $2000 \mu\text{m}$ aus dem Scherversuch müssen bei der Interpretation des Ergebnisses herausgenommen werden, da bei diesen Schichtdicken die Steifigkeitsabnahme infolge von lokaler Delamination während des Versuchs entstanden ist, so dass die entsprechenden Schubversuche zu weich ausfallen.

Die Abbildung 5.3, rechts zeigt nur das Ergebnis des Zugversuchs. Die Ergebnisse lassen eine interessante Schlussfolgerung zu. Es scheint so, dass der Maßstabeffekt, der in den Klebproben auftritt, ein reiner Eigenspannungszustand ist, da der Effekt „dünner ist steifer“ im Zugversuch völlig verschwunden ist. Dieser Eigenspannungszustand entsteht vermutlich infolge Schwindspannungen während des Aushärtprozesses. Eine Interphase, die durch eine chemische Reaktion während des Abbindevorgangs des Klebstoffes entstehen könnte, wird somit in diesem System ausgeschlossen.

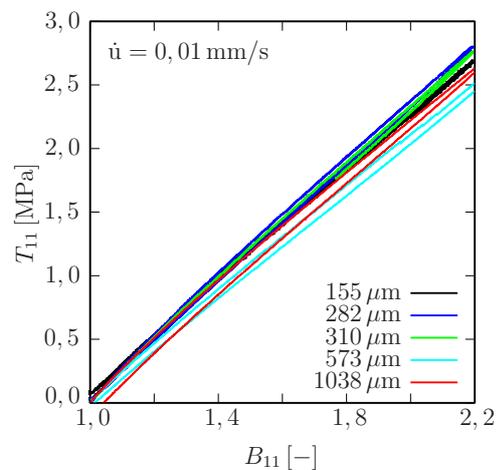


Abbildung 5.4: Zugversuche an Polyurethanproben aus delaminierten Klebungen für die Maschinenvorschubgeschwindigkeit von 0,01 mm/s (Grundelastizität)

Weiterhin werden die delaminierten Scherproben im Zugversuch ebenso über mehrere Dekaden von Deformationsgeschwindigkeiten getestet, wie aus den Abbildungen 5.4 bzw. 5.5 zu erkennen ist. Hierbei wird die Komponente T_{11} des Cauchy-Spannungstensors \mathbf{T} über die Deformationskomponente B_{11} des linken Cauchy-Green Deformationstensors \mathbf{B} aufgetragen.

Es ist nach wie vor bei allen Maschinengeschwindigkeiten kein Maßstabeffekt zu erkennen. Bei der kleinsten Vorschubgeschwindigkeit von 0,01 mm/s wird zwar eine leichte Hysterese bemerkt, die aber bei diesen Voruntersuchungen vernachlässigt wird. Demnach wird diese Vorschubgeschwindigkeit der Grundelastizität des Materials zugeordnet. An der Stelle, an der dann die Polyurethansubstanzproben ausgiebig untersucht werden, wird aber noch

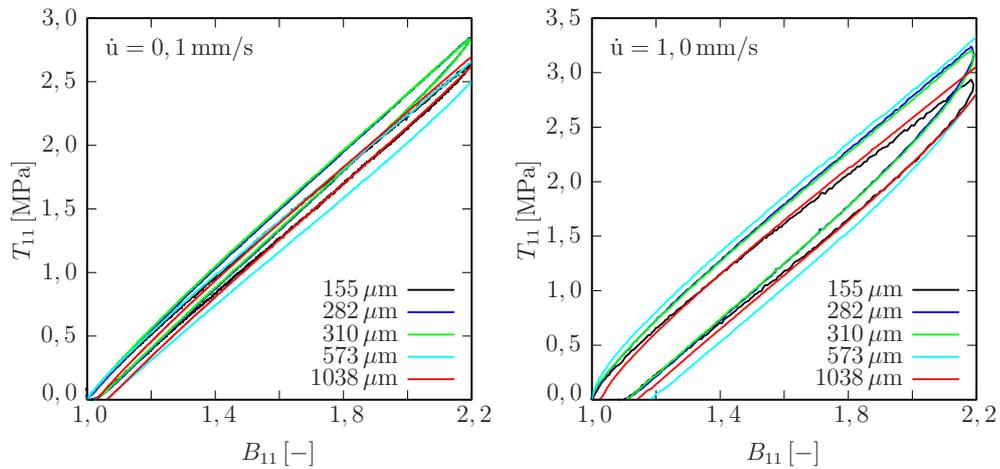


Abbildung 5.5: Zugversuche an Polyurethanproben aus delaminierten Klebungen für die Maschinenvorschubgeschwindigkeiten von 0,1 mm/s und 1,0 mm/s (Viskoelastizität)

eine niedrigere Dekade bei der Materialmodellierung berücksichtigt werden.

5.2 Untersuchung des Einflusses der Art der Nachbehandlung auf die Proben

Aufgrund der im vorherigen Kapitel erläuterten Erkenntnisse in Bezug auf die Nachversteifung der Scherproben soll in diesem Abschnitt die Steifigkeitsentwicklung des verwendeten Polyurethans für zwei verschiedene Nachbehandlungsarten untersucht werden.

Es werden Scherversuche an Klebungen großer Schichtdicke und Zugversuche an Polyurethansubstanzproben über einen Zeitraum von 80 Tagen durchgeführt. Dabei stehen sich die Nachbehandlungen 1 h bei 50 °C und 4 h bei 90 °C gegenüber. Gleichzeitig soll überprüft werden, ob der Nachversteifungseffekt auch bei den hergestellten Zugproben auftreten kann.

Weiterhin kann auch eine Aussage darüber getroffen werden, inwieweit die Annahme, dass dicke Klebungen dem Bulkmaterial bzw. Substanzmaterial entsprechen, gerechtfertigt ist.

5.2.1 Scherversuche

In diesem Unterabschnitt werden dicke Klebproben ab $1000\ \mu\text{m}$ Schichtdicke über einen Zeitraum von 80 Tagen untersucht. Die Herstellung der Proben verläuft wie zuvor. Die Proben werden nach einer Woche aus dem Handschuhkasten geholt und dann im Ofen bei $1\ \text{h}\ 50^\circ\text{C}$ bzw. $4\ \text{h}\ 90^\circ\text{C}$ nachbehandelt. Anschließend werden sie in zwei- oder mehrwöchigen Abständen im Rahmenschergerät getestet.

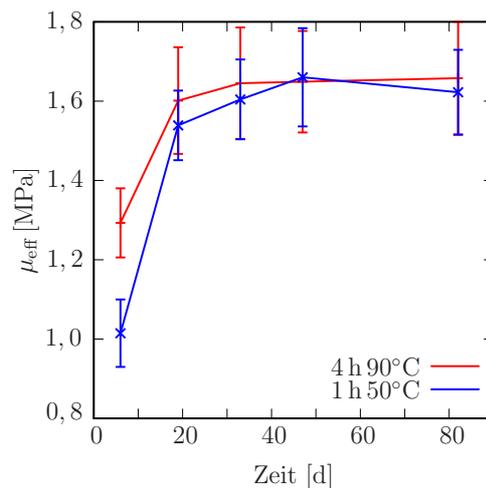


Abbildung 5.6: Effektive Schermoduln der Grundelastizität für die Nachbehandlungsarten $1\ \text{h}$ bei 50°C und $4\ \text{h}$ bei 90°C

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse aus diesen Versuchen in Bezug auf die Grundelastizität. Aufgetragen ist die effektive Steifigkeit über den Testzeitpunkt nach Entnahme der Probe aus dem Handschuhkasten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anfangssteifigkeiten des Materials für beide Nachbehandlungsarten unterschiedlich sind. Der effektive Schermodul μ_{eff} der Nachbehandlungsart $1\ \text{h}$ bei 50°C liegt bei etwa $1,0\ \text{MPa}$, der der Nachbehand-

lungsart 4 h bei 90°C ungefähr um die 1,3 MPa. Die Abweichungen liegen somit bei ca. 30%.

Während weiterer 6 Wochen nähern sich beide Nachbehandlungsarten jedoch dem gleichen Plateaubereich und können ab einem Alter von 40 Tagen als konstant angesehen werden. Der effektive Schermodul μ_{eff} liegt dann im Bereich von 1,65 MPa. Insgesamt ist also eine enorme Steifigkeitszunahme in den ersten Wochen nach der Probenherstellung zu vermerken.

Es lässt sich schlussfolgern, dass die Art der Nachbehandlung in Bezug auf die angewendeten Temperaturen einen Einfluss auf den Startwert der Steifigkeit und auf den Verlauf hat, nicht aber auf den Endwert nach einer Zeit von über vierzig Tagen.

Um ebenso eine Aussage in Bezug auf das mikrostrukturelle Materialverhalten machen zu können, welches sich in der Viskoelastizität widerspiegelt, werden nun Versuche für die Scherraten von $0,0004\text{s}^{-1}$, $0,004\text{s}^{-1}$ und $0,04\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Die Spannungs-Scherungsantworten aus den Abbildungen 5.7 zeigen, dass sowohl für die eine als auch für die andere Nachbehandlungsart eine Steifigkeitssteigerung stattfindet.

Vergleicht man die einzelnen Deformationsraten untereinander, so fällt auf, dass die mit 4 h bei 90°C nachbehandelten Klebungen ein wenig steifer sind als die mit 1 h bei 50°C nachbehandelten. Zudem kann man aus den Daten erkennen, dass die viskoelastische Materialantwort hin- und herpendelt in Bezug auf die Steifigkeit. Es findet beispielsweise eine Versteifung bis ca. 5 Wochen statt und dann gibt das Material mikrostrukturell leicht nach. Da kein hinreichend großer Datensatz erzeugt worden ist, um diesbezüglich Interpretationen zuzulassen, soll dem angesprochenen Verhalten nicht weiter nachgegangen werden. Vielmehr sollen die erhaltenen Ergebnisse mit denen aus den Zugversuchen verglichen werden.

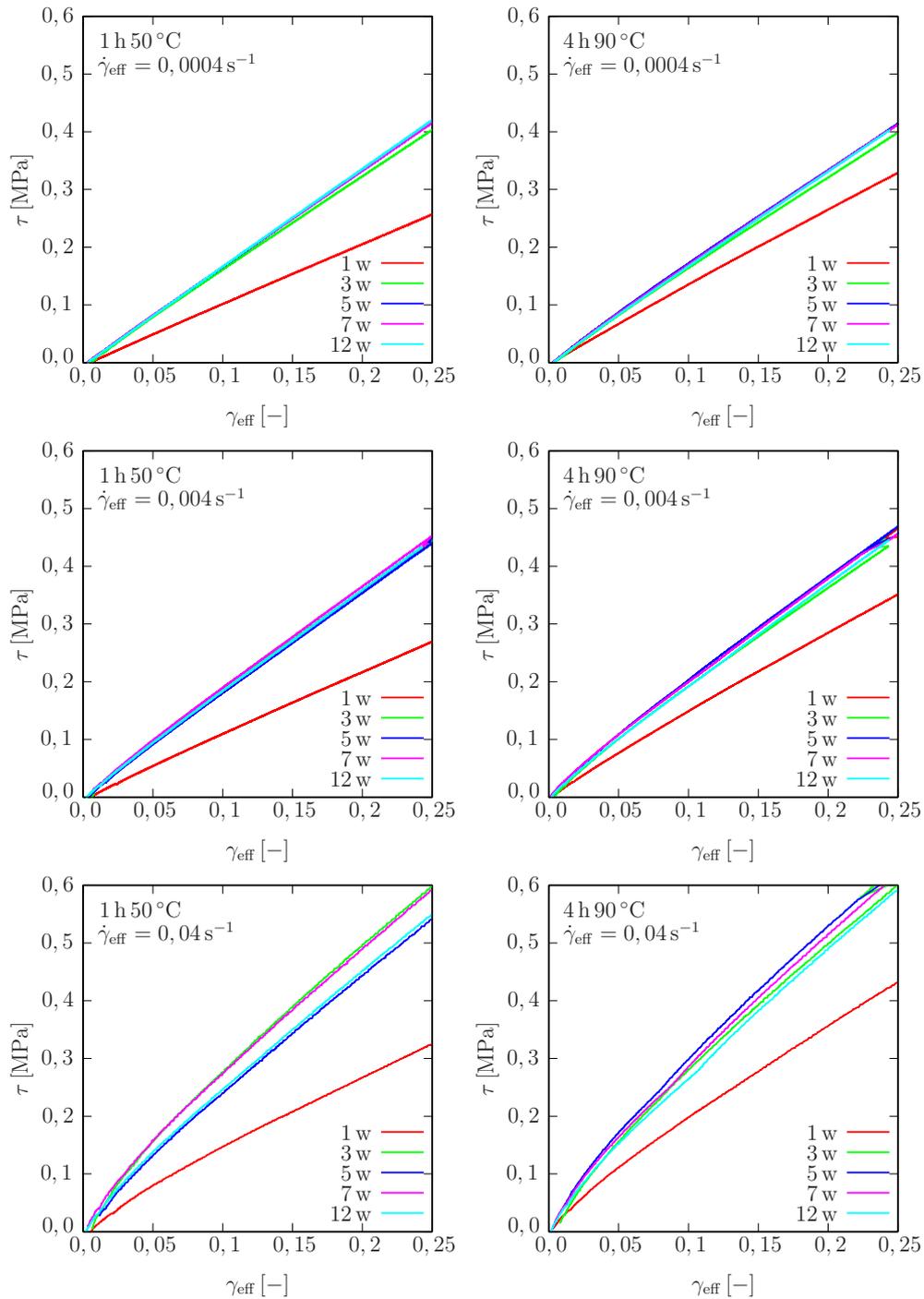


Abbildung 5.7: Scherspannungen über effektive Scherung für die Nachbehandlungsarten 1 h bei 50 °C und 4 h bei 90 °C bei verschiedenen Scherraten über einen Testzeitraum von 12 Wochen

5.2.2 Zugversuche

Parallel zu den Scherdaten werden die gleichen Nachbehandlungsarten auf die Zugproben angewendet. Es werden Zugproben der Nachbehandlungsart 1 h bei 50 °C und 4 h bei 90 °C auf der Zugmaschine mit den Vorschubgeschwindigkeiten 0,01 mm/s, 0,1 mm/s und 1,00 mm/s getestet. Dazu ist das Polyurethan gemäß Arbeitsvorschrift und Mischungsverhältnis hergestellt worden und nach einer Lagerung von einer Woche im Handschuhkasten der jeweiligen Nachbehandlungsart unterzogen worden. In den nachfolgenden Tagen werden die Proben in der Zugmaschine, wie oben beschrieben, getestet.

Die Abbildungen 5.8 zeigen die Spannungs-Deformationsantworten für die unterschiedlichen Deformationsgeschwindigkeiten und Nachbehandlungsarten. Das Ergebnis ist beeindruckend. Beide Nachbehandlungsarten liefern im Rahmen der Messgenauigkeit das gleiche Ergebnis. Weiterhin zeigen die Ergebnisse keinerlei Nachversteifungseffekte und sind bereits nach einer Woche so konstant, dass die Proben lediglich über einen Zeitbereich von fünf Wochen untersucht werden. Der einzige kleine Unterschied liegt in der größten Deformationsrate (Abb. 5.8, unten). Hier ist zu erkennen, dass die Spannungs-Dehnungsantwort des bei 4 h 90 °C nachbehandelten Materials etwas über der des bei 1 h 50 °C nachbehandelten Materials liegt. Ob sich dieser Effekt mit zunehmender Deformationsgeschwindigkeit noch weiter ausbildet, kann hier nicht untersucht werden, da die vorhandene Zugmaschine nur plausible Ergebnisse bis zu einer Maschinengeschwindigkeit von 1,0 mm/s zulässt.

Vergleicht man aber die Schermoduln des auskonvergierten Zugversuchs mit den auskonvergierten Schermoduln aus den dicken Schichten des Scherverversuchs, so ist bereits in der Grundelastizität ein enormer Steifigkeitsunterschied erkennbar. Während der Schermodul $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{B}}$ bei den auskonvergierten dicken Scherproben bei durchschnittlich 1,65 MPa gelegen hat, so liegt der durchschnittliche Schermodul aus dem Zugversuch bei 1,20 MPa, ein Steifigkeitsunterschied von ca. 27,3%.

Es stellt sich nun die Frage, warum die Klebproben und die Zugproben so unterschiedlich in ihrem mechanischen Verhalten sind. Warum steifen die Klebungen nach und die Substanzproben nicht? Warum zeigen die Klebproben bei unterschiedlicher Nachbehandlung ein anfangs unterschiedliches Nachver-

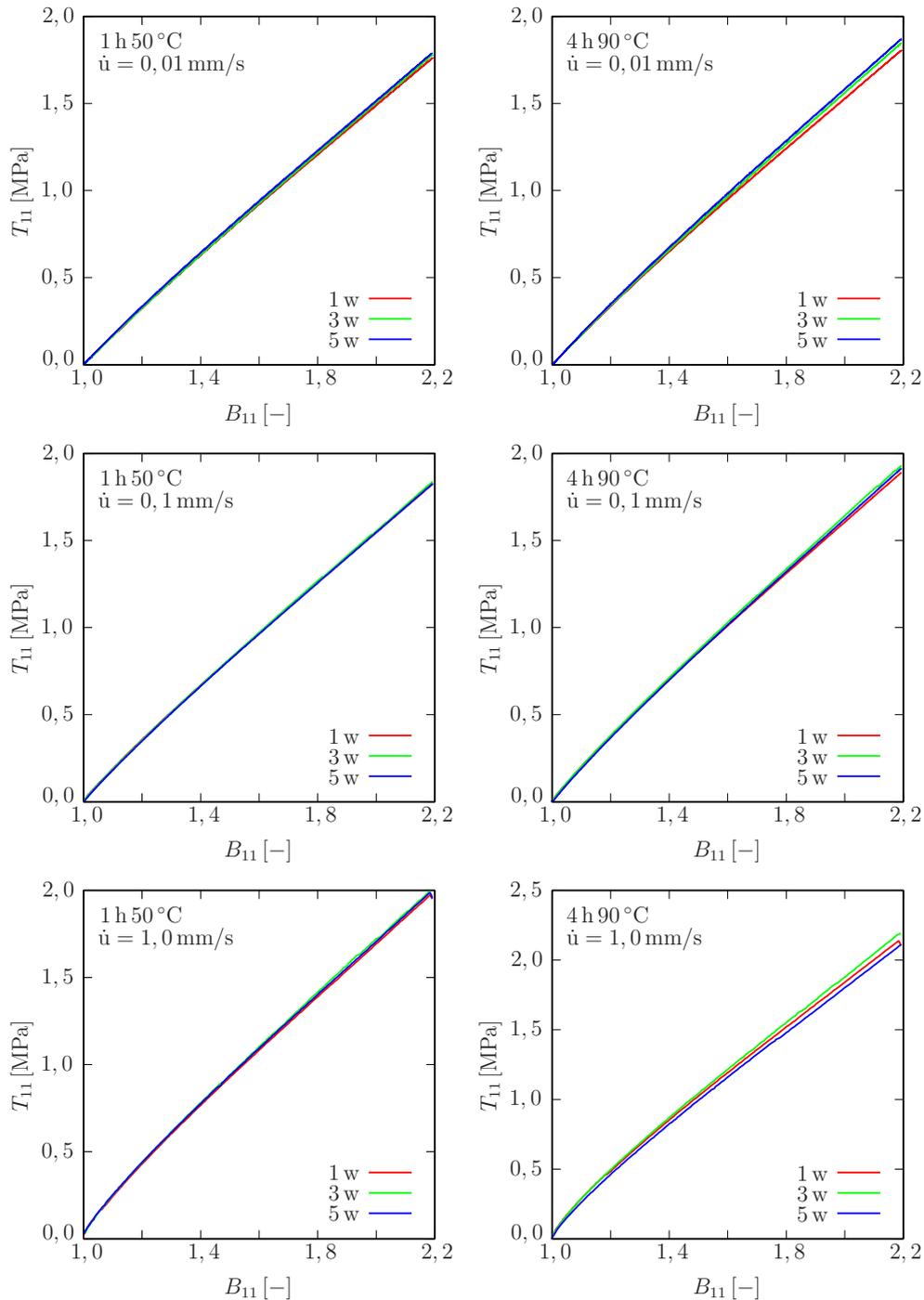


Abbildung 5.8: Zugversuche für die Nachbehandlungsarten 1 h bei 50°C und 4 h bei 90°C bei verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten über einen Testzeitraum von 5 Wochen

5.3. STEIFIGKEITSENTWICKLUNG VON PUR-SUBSTANZPROBEN 71

steifungsverhalten und warum zeigen die Polyurethan-Substanzproben dieses Verhalten nicht? Warum liegen die auskonvergierten Schermoduln des Scherversuchs und Zugversuchs soweit auseinander? Die Antwort auf all diese Fragen wird im nächsten Abschnitt gegeben.

5.3 Steifigkeitsentwicklung von PUR-Substanzproben

5.3.1 Steifigkeitsentwicklung der Grund- und Viskoelastizität

Dem im vorangegangenen Kapitel festgestellten Sachverhalt soll nun weiter experimentell auf den Grund gegangen werden.

Dazu wird folgendes Programm umgesetzt:

Es wird, wie zuvor, gemäß der Arbeitsvorschrift, ein Polyurethanansatz 80:20 hergestellt, der im Handschuhkasten unter Schutzgasatmosphäre nachvernetzen kann. Die damit hergestellten Polyurethanplatten der Schichtdicke von 1 – 2 mm, aus denen die Zugproben ausgestochen werden, werden während der kompletten Dauer der Versuchsreihe im Handschuhkasten gelagert. Jede Woche wird im Handschuhkasten ein Stück der Platte abgeschnitten und ausgeschleust, gerade soviel Material, dass daraus drei Zugproben ausgestanzt werden können. Diese Zugproben werden ohne Verzögerung in der Zugmaschine bei drei verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten getestet. Damit werden ihre Grundelastizität und das viskoelastische Materialverhalten untersucht. Die Proben werden absichtlich nicht nachbehandelt. Nachdem die Proben dann nach dem Testprogramm mindestens einen Tag in der klimatisierten Raumluft des Messlabors gelegen haben, wird das gleiche Testprogramm nochmals vollzogen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit Bezug auf die Grundelastizität

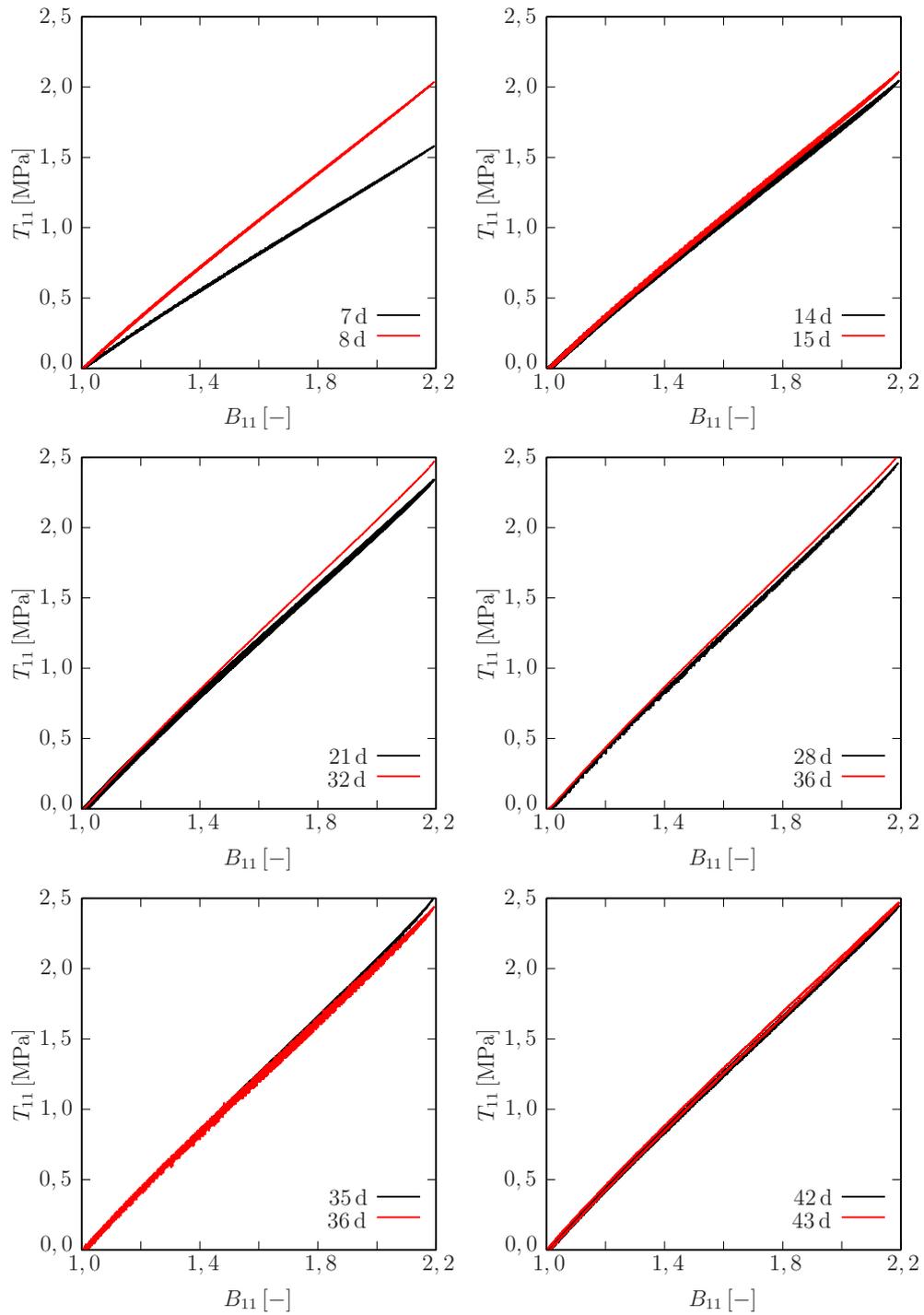


Abbildung 5.9: Steifigkeitsentwicklung von Polyurethansubstanzproben über einen Zeitraum von 42 Tagen (Grundelastizität)

5.3. STEIFIGKEITSENTWICKLUNG VON PUR-SUBSTANZPROBEN⁷³

des Materials sind in den Abbildungen 5.9 dargestellt. Die Spannungs-Deformationskurven der drei durchgeführten Proben sind nahezu deckungsgleich, so dass auf einen Fehlerbalken verzichtet werden kann, zumal die Streuung hier nicht im Fokus der Untersuchungen stand. Die Abbildungen zeigen jeweils das mechanische Verhalten der Grundelastizität als Mittelwert der drei untersuchten Proben in Bezug auf den Testzeitpunkt. Nach sieben Tagen im Handschuhkasten hat das Material eine mechanische Steifigkeit, ausgedrückt über den Schermodul μ , von 1,0 MPa (sieben Tage). Dieselben Proben werden einen Tag später nochmals getestet. Jetzt liegt die Steifigkeit bereits bei 1,3 MPa (acht Tage), das entspricht einer Zunahme von 30 % innerhalb von 24 Stunden. Die Versteifung der mechanischen Materialantwort über Nacht nimmt mit zunehmender Lagerungszeit der Testproben im Handschuhkasten ab. Um eine Steifigkeitszunahme zu beobachten, ist beispielsweise bei einer 21 Tage alten Probe schon eine Lagerungszeit von weiteren elf Tagen an der Luft notwendig (Ergebnis 32 Tage). Die Gesamtsteifigkeit der Grundelastizität nimmt jedoch kontinuierlich zu. Sie erreicht ihren Maximalwert nach ca. 5–6 Wochen und ist dann konstant. Der ermittelte Schermodul liegt im Bereich von 1,62 – 1,68 MPa.

Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus dem Scherversuch an dicken Klebungen. Die Annahme, dass dicke Klebungen das Bulkverhalten des Materials wiedergeben, scheint also gerechtfertigt zu sein. Ebenso existiert bereits ein erster Interpretationsansatz des beobachteten Sachverhaltes. Die Proben haben nach einer Woche einen Vernetzungsgrad von ca. 96 %. Die im Material vorkommenden bzw. verbliebenen freien Diisocyanat-Gruppen, die noch nicht reagiert haben, reagieren chemisch mit der Feuchte aus der Luft zu Harnstoff. Dieser Harnstoff führt aufgrund seiner Struktur zur Versteifung des Materials.

Das Materialverhalten wird nicht nur für die Grundelastizität untersucht. Es werden ebenso Zugversuche mit den Maschinengeschwindigkeiten von 0,01 mm/s, 0,1 mm/s und 1,0 mm/s gemacht, wobei anfangs die kleinste Maschinengeschwindigkeit mit der Grundelastizität in Verbindung gebracht wird.

Die Ergebnisse der einzelnen Geschwindigkeiten sind für die untersuchte Zeit in den Abbildungen 5.10 dargestellt. In diesen Abbildungen sind nur Proben aufgeführt, die direkt aus dem Handschuhkasten kommend getestet wor-

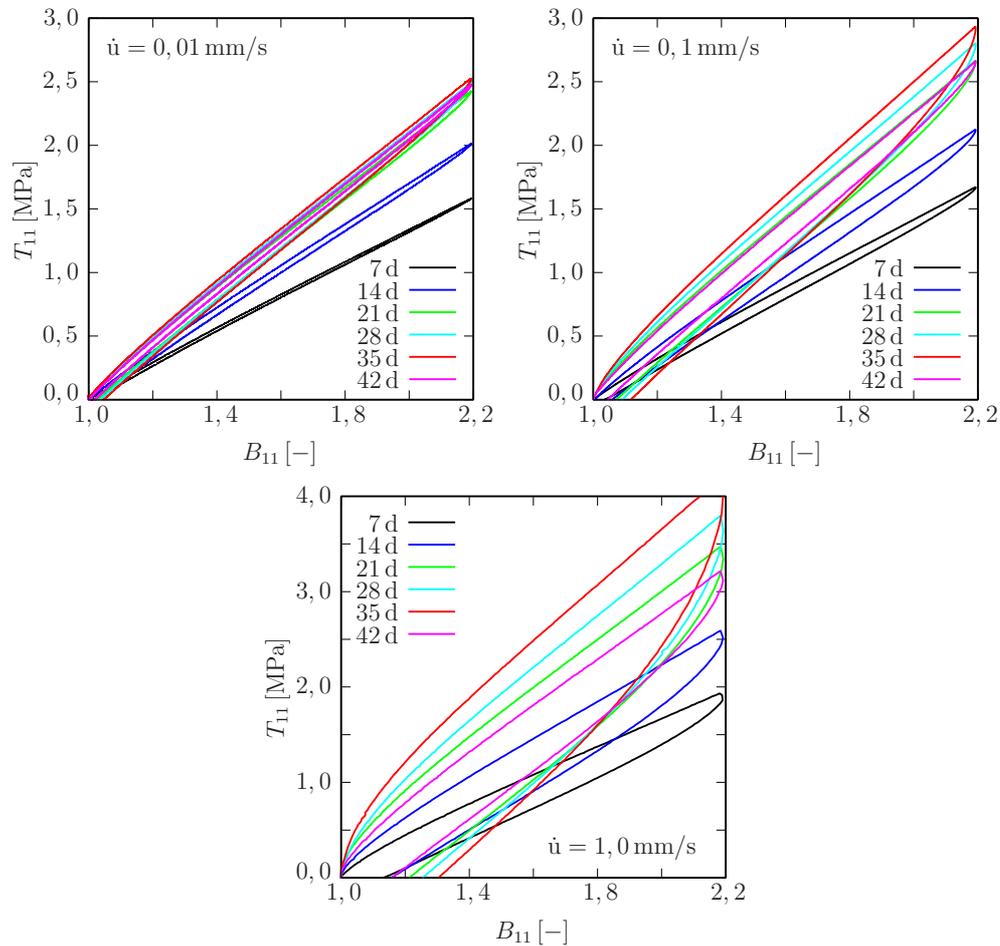


Abbildung 5.10: Steifigkeitsentwicklung von Polyurethanzugproben über einen Zeitraum von 42 Tagen (Viskoelastizität)

den sind. Die wiederholten Tests nach einer gewissen zeitlichen Luftlagerung werden hier nicht berücksichtigt, damit der Fokus rein auf die Lagerzeit im Handschuhkasten und der damit verbundenen Steifigkeitsentwicklung gelegt werden kann. Die Ergebnisse der Abbildungen 5.10 bestätigen den im vorangegangenen Abschnitt beobachteten Sachverhalt.

Die Proben steifen im Handschuhkasten nach und sind in ihrem mechanischen Verhalten nach ca. sechs Wochen konstant. In Bezug auf die Probenherstellung bedeutet dies, dass das Material sechs Wochen im Handschuhkasten

5.3. STEIFIGKEITSENTWICKLUNG VON PUR-SUBSTANZPROBEN⁷⁵

liegen muss, bevor es getestet werden kann. Ab der sechsten Woche kann das Material an der Luft gelagert werden, und es sind keine weiteren messbaren Steifigkeitsveränderungen zu vermerken.

Auf zwei Punkte muss man aber noch hinweisen. Der erste Punkt betrifft die Grundelastizität. Nach bereits zwei Wochen zeigt die kleinste Deformationsgeschwindigkeit eine kleine Hysterese, die sich zum Zeitpunkt von sechs Wochen hin weiter aufweitet. Ob die Rate von 0,01 mm/s für die Beschreibung der Grundelastizität präzise genug ist, muss im Einzelfall geprüft werden. Die Ausgleichskurve durch die Hystereseschleife bei dieser Geschwindigkeit spiegelt jedoch die Grundelastizität in guter Näherung wieder und wird auch in allen Voruntersuchungen so verwendet. Des Weiteren ist an den zwei anderen Deformationsgeschwindigkeiten zu erkennen, dass das viskoelastische Materialverhalten bis hin zur 5. Woche ansteift und dann wieder abfällt. Eine Interpretation diesbezüglich kann hier aber nicht gegeben werden.

5.3.2 Vergleich der Steifigkeitsentwicklung aus Zug- und Scherversuch

Als letzter Arbeitspunkt der Steifigkeitsentwicklung von Scher- und Zugproben werden die Ergebnisse der Zugversuche aus den delaminierten Scherproben (Abb. 5.4 und 5.5) mit den Ergebnissen der Zugproben nach der 42-tägigen Lagerung im Handschuhkasten (Abb. 5.10) verglichen.

Die Spannungs-Deformationsdiagramme der Abbildung 5.11 zeigen das Materialverhalten für die unterschiedlichen Deformationsgeschwindigkeiten. Es ist zu erkennen, dass die Kurven aus den delaminierten Scherproben mehr streuen als die direkt hergestellten Zugproben aus gegossenen PUR-Platten. Die Ergebnisse der Zugproben liegen tendenziell immer im unteren Streubereich der Ergebnisse aus den Zugproben aus delaminierten Scherproben. Man kann aber dennoch sagen, dass die unterschiedlichen Präparationsarten bzw. Herstellungsarten der Zugproben auf das gleiche Resultat im mechanischen Verhalten des Materials führen.

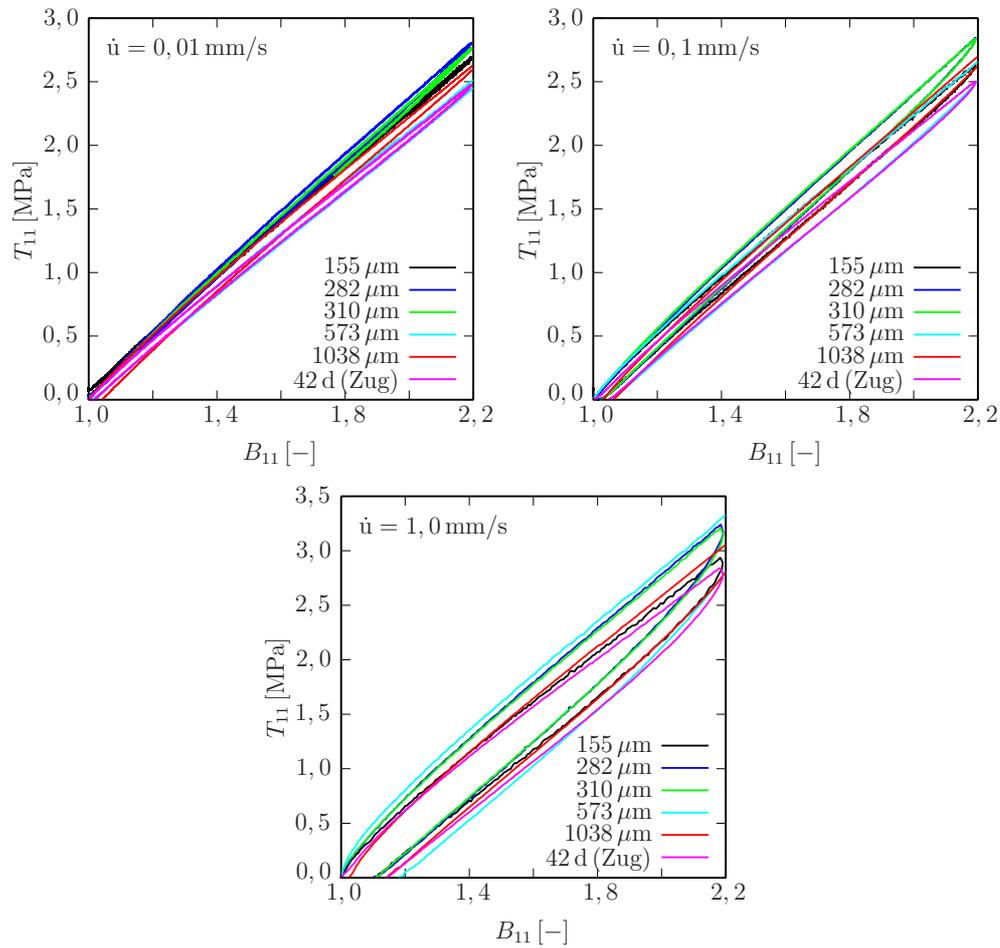


Abbildung 5.11: Vergleich der Steifigkeit von Polyurethanzugproben (6 Wochen Handschuhkasten) und Proben aus delaminierten Klebungen (Probenalter mindestens 6 Wochen) aus Abb. 5.4 und 5.5 für die Grundelastizität und die Viskoelastizität

Abschließend lässt sich folgendes Gesamturteil über die durchgeführten experimentellen Untersuchungen bilden:

- Das Material muss sechs Wochen im Handschuhkasten gelagert werden, damit sowohl der Zugversuch als auch der Scherversuch das gleiche mechanische Materialverhalten abbilden können.

- Bei richtiger Vorbehandlung bzw. Lagerung sind die Ergebnisse, die an dicken Schichten im Schubversuch gewonnen werden, mit den Ergebnissen aus den Zugversuchen in Bezug auf die Materialsteifigkeit identisch.

5.4 Scherversuche an PUR-Klebungen unterschiedlicher Dicke auf anodisierten Aluminiumsubstraten

Aufgrund der in den letzten Abschnitten erzielten Erkenntnisse werden Polyurethanklebungen auf anodisierten Aluminiumsubstraten hergestellt, die nach ihrer Präparation sechs Wochen im Handschuhkasten liegen, bevor sie dem Testprogramm unterzogen werden. Mit der Anodisierung wird eine technisch relevante Kleboberfläche geschaffen, die nicht mehr zu lokalen Delaminationen neigt, wie zuvor die dicken Schichten der nicht anodisierten Scherproben. Die Proben werden nach der Lagerung im Handschuhkasten für 1 h bei 50 °C nachbehandelt. Diese Nachbehandlung ist eine reine Vorsichtsmaßnahme, um eventuell vorhandene Isocyanat-Gruppen zur chemischen Reaktion zu bewegen.

Die Experimente werden als Scherversuch durchgeführt, wobei angenommen wird, dass sich die Klebschichtdicke während des Versuchs nicht ändert. Dabei wird an den Klebproben der Schichtdicken von 80 μm bis hin zu 2200 μm das folgende Programm durchgeführt:

- Zyklische Versuche zur Vorkonditionierung der Proben
- Quasi-statische Versuche zur Ermittlung der Grundelastizität
- Versuche bei unterschiedlichen konstanten Scherraten zur Erfassung der viskoelastischen Materialeigenschaften
- Relaxationsexperimente bzw. Bauteilexperimente

5.4.1 Vorkonditionierung

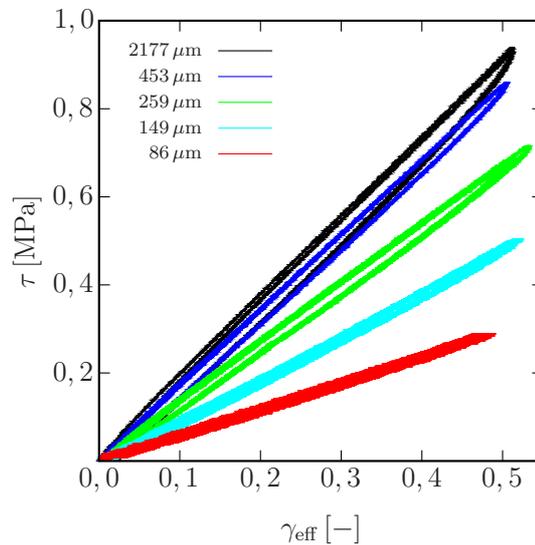


Abbildung 5.12: Zyklische Versuche mit $0,004 \text{ s}^{-1}$ an Klebungen unterschiedlicher Schichtdicken. Je Klebschichtdicke zeigen die Kurven die Überlagerung von mindestens 3 Zyklen.

Zur Vorkonditionierung werden die Klebungen bei einer Scherrate von $0,004 \text{ s}^{-1}$ zyklisch im untersuchten Deformationsbereich be- und entlastet. Dabei werden anfangs acht Zyklen gefahren. Der untersuchte Deformationsbereich entspricht einer effektiven Scherung von $\gamma_{\text{eff}} = 0,5$, also einem Scherwinkel von $26,7^\circ$.

Ein Mullins-Effekt in Form einer Steifigkeitsabnahme nach dem ersten Zyklus kann dabei nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund werden pro Probe lediglich drei Belastungszyklen als Vorkonditionierung gefahren. Abbildung 5.12 zeigt, dass die Zyklen der einzelnen Proben sehr gut übereinander liegen. Da es sich um ein nicht-gefülltes Polymer handelt, liegt die Nicht-Existenz eines Mullins-Effektes auf der Hand.

Die Ergebnisse der zyklischen Tests zeigen einen enorm ausgeprägten Maßstabeffekt der Form „dünner ist weicher“. Dieser Effekt ist sowohl in der Grundelastizität als auch im zeitabhängigen Materialverhalten (Viskoelastizität) zu erkennen. In der Grundelastizität ist er an der unterschiedlichen

Steigung der Spannungs-Scherungsgeraden erkennbar (wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird) und im viskoelastischen Verhalten zeigt sich der Maßstabeffekt in der Größe der Hysterese, die bei gleichbleibender Scherrate schichtdickenabhängig ist. Der genaueren Analyse dieses Zusammenhanges sind die nächsten Abschnitte gewidmet.

5.4.2 Versuche zur Grundelastizität

Zur Erfassung der Grundelastizität werden zunächst die zwei niedrigsten Scherraten für unterschiedliche Schichtdicken verglichen. Wie bereits erwähnt, hat sich herausgestellt, dass sowohl die Scherrate von $0,00004\text{ s}^{-1}$ als auch die Scherrate von $0,0004\text{ s}^{-1}$ das gleiche Materialverhalten zeigen, nämlich eine Spannungs-Scherungsantwort in Form einer Geraden. Da kein zeitabhängiges Materialverhalten angeregt wird, wird im weiteren Verlauf bei der Bestimmung der Materialparameter der Grundelastizität nur noch die Rate von $0,0004\text{ s}^{-1}$ berücksichtigt.

Die Abbildung 5.13 zeigt die effektiven Schermoduln aller Proben über der Schichtdicke in Bezug auf die Grundelastizität. Es ist deutlich erkennbar, dass ein ausgeprägter Plateaubereich vorliegt. Der zugehörige Plateauwert, der als Bulkwert interpretiert wird, liegt auskonvergiert bei $\mu_{eff} = 1,70\text{ MPa}$. Ab einer Schichtdicke von ca. $500\text{ }\mu\text{m}$ ist der Graph stark gekrümmt und es wird mit kleiner werdenden Schichtdicken ein ausgeprägter Maßstabseffekt der Form „dünner ist weicher“ sichtbar.

Um die spätere Identifikation der Materialparameter in Bezug auf das noch einzuführende erweiterte Materialmodell zu erleichtern, wird hier Gebrauch von einer nichtlinearen Regression gemacht, welche den Datensatz in guter Näherung über eine Hyperbelfunktion approximiert:

$$\mu_{eff} = 1,7\text{ MPa} \left(1,0 - \frac{99,1\text{ }\mu\text{m}}{1,7\text{ h}} \right) \quad (5.1)$$

Diese Funktion ist das beste Ergebnis der über das kommerzielle Tool OriginPro[®] gesteuerten Datenanalyse.

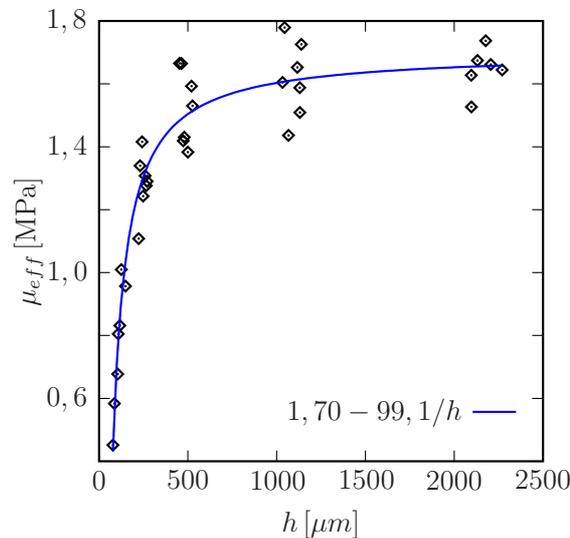


Abbildung 5.13: Effektive Schermoduln über Schichtdicke und mathematische, nichtlineare Regression

5.4.3 Versuche mit konstanten Dehnraten

Als nächster Arbeitspunkt sind die konstanten Scherraten abzuarbeiten. Hier stellt sich nach eingehender Analyse heraus, dass das Rahmenschergerät die angestrebte konstante Deformationsrate erst nach einer gewissen Anfangszeit aufbringen bzw. konstant halten kann. Dieser nichtlineare Anfangsbereich muss in der Simulation als zeitlich nichtlineare Dirichlet-Randbedingung mit eingearbeitet werden. Dies ist aber problemlos möglich, da alle Größen wie die Spannung- und Scherung sowie die in der Scherung beinhaltete Verschiebung der Al-Blöcke als Funktionen der Zeit während des Versuchs aufgezeichnet werden. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Nichtlinearität der Spannung-Scherungskurven bei der großen Deformationsrate ausgeprägter ist als bei der kleineren Deformationsrate.

Die Abbildungen 5.14 zeigen jeweils das Spannungs-Scherungsverhalten von unterschiedlich dicken Klebungen. Dabei wird das Deformationsverhalten über drei Dekaden der Scherrate analysiert, und zwar von $0,0004\text{ s}^{-1}$ (Grundelastizität), $0,004\text{ s}^{-1}$ bis hin zu $0,04\text{ s}^{-1}$. Hier ist zunächst qualitativ die gleiche Form des viskoelastischen Materialverhaltens zu erkennen.

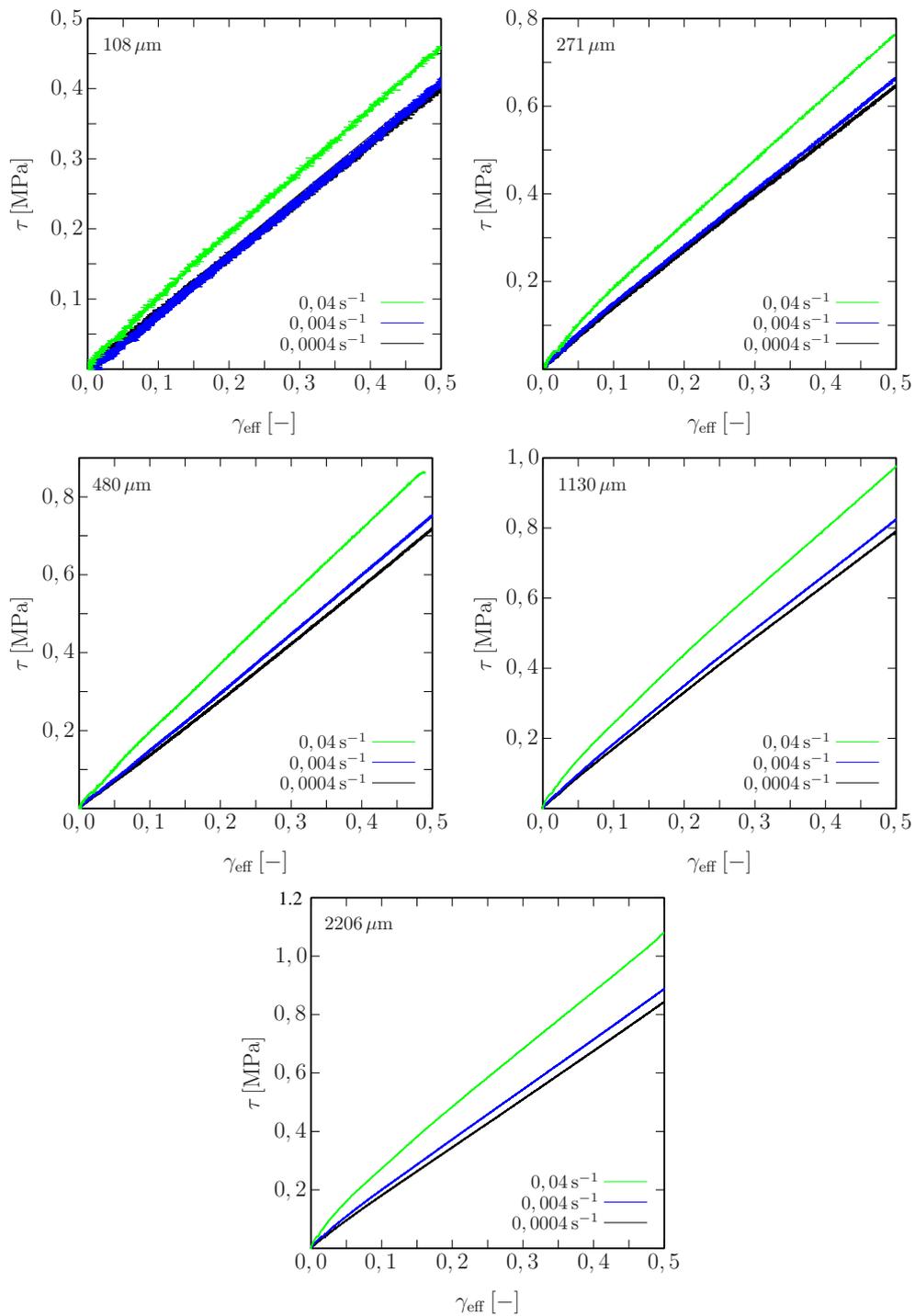


Abbildung 5.14: Versuche an Klebungen unterschiedlicher Schichtdicken mit den konstanten Scherraten von $0,0004 \text{ s}^{-1}$ (Grundelastizität), $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$

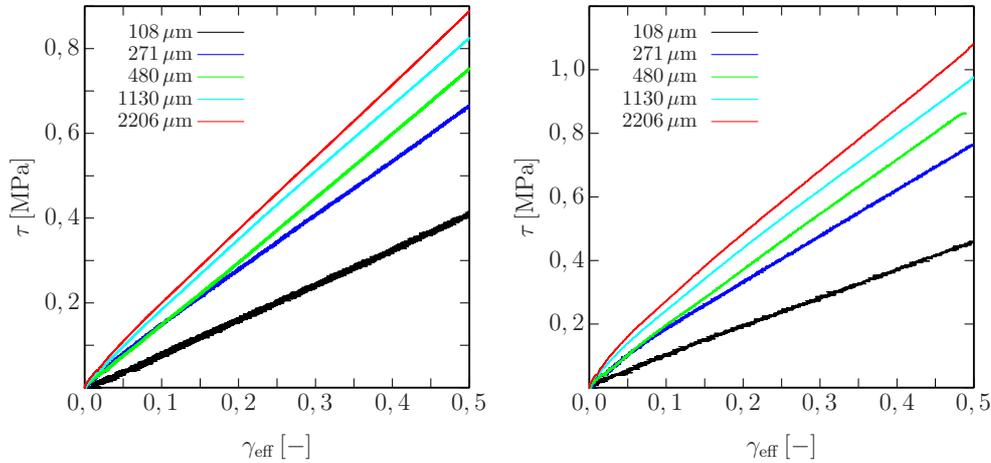


Abbildung 5.15: Versuche an Klebungen unterschiedlicher Schichtdicken mit den konstanten Scherraten von 0.004 s^{-1} (links) und 0.04 s^{-1} (rechts)

Im Weiteren werden, wie in Abbildung 5.15 dargestellt, die zwei Scherraten untersucht, die für das zeitabhängige Materialverhalten ausschlaggebend sind. Hierzu werden die effektiven Gesamtspannungen $\tau = \tau_{\text{eq}} + \tau_{\text{neq}}$ über die effektiven Scherungen γ_{eff} in Abhängigkeit von der Schichtdicke geplottet. An dieser Stelle sieht man neben dem Maßstabeffekt weiterhin, dass die Ergebnisse der beiden verwendeten Scherraten zueinander skalieren.

5.4.4 Relaxationsexperimente

Zur Erfassung des Relaxationsverhaltens der Klebproben wird ein Scherungsniveau von $\gamma_{\text{eff}} = 0,5$ angefahren. Das entspricht einem Scherwinkel von ca. $26,7^\circ$. Dies geschieht mit der schnellstmöglichen Maschinenvorschubgeschwindigkeit und entspricht einer Scherrate von $0,04 \text{ s}^{-1}$. Anschließend wird die Maschine gestoppt und das Spannungsverhalten gegenüber der Zeit aufgetragen.

Abbildung 5.16, links, zeigt das Spannungs-Zeitverhalten für drei unterschiedliche Klebschichtdicken. Das Relaxationsverhalten ist qualitativ gleich, der Spitzenwert am Anfang ist bei den dünnen Klebschichtdicken aber nied-

riger, was den Maßstabseffekt bestätigt.

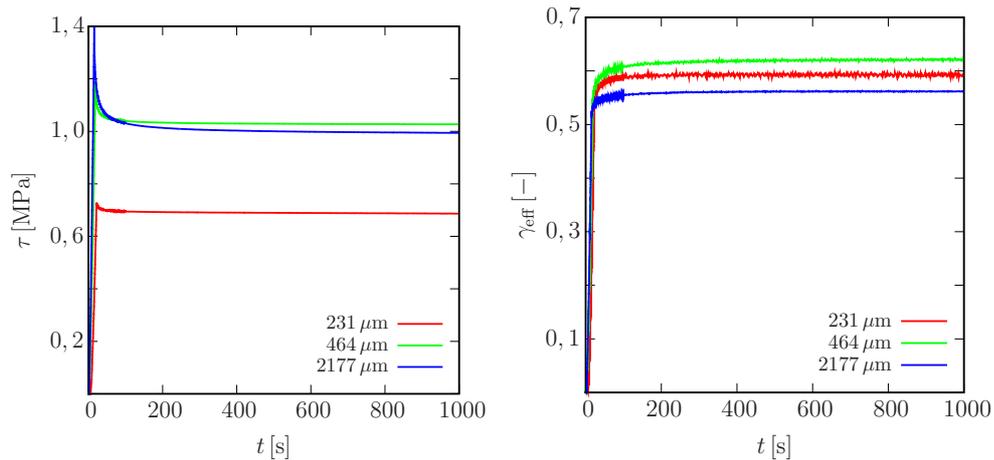


Abbildung 5.16: Relaxationsverhalten unterschiedlich dicker Klebproben

Hier muss klar gesagt werden, dass kein reines Relaxationsexperiment vorliegt, obwohl die Maschine weggesteuert arbeitet. Es liegt ein weiterer Effekt vor, der dem Relaxationsexperiment überlagert wird. Dieser wird sichtbar, wenn man die effektive Scherung der Klebfuge gegenüber der Zeit aufträgt (Abb. 5.16, rechts). Auch die Scherung γ_{eff} zeigt bei angehaltener Maschine ein zeitabhängiges Verhalten. Die Ursache hierfür liegt vermutlich im Aufbau des Versuches bzw. an der Maschine. Es ist möglich, dass die Maschine die aufgebachte relative Verschiebung der Al-Blöcke nicht konstant halten kann. Daher soll das Experiment nicht zur Identifizierung der Materialparameter herangezogen werden.

Aufgrund des vorliegenden Sachverhaltes und der zudem technisch schwierigen Umsetzung dieses Versuches (Abruptes Abstoppen der Maschine) sind auch lediglich diese drei Proben im Hinblick auf ihr Relaxationsverhalten experimentell untersucht worden.

5.5 Zugversuche an PUR-Substanzproben

Mit den in diesem Kapitel aufgezeigten, durchgeführten Voruntersuchungen und Analysen soll nun das Substanzmaterial genauer untersucht werden. Dazu werden sechs Zugproben aus den hergestellten Polyurethanplatten untersucht. Diese Platten verbleiben über einen Zeitraum von sechs Wochen im Handschuhkasten bei RT, bevor die Proben ausgeschleust und ausgestanzt und dem folgenden Testprogramm unterzogen werden:

- Zyklische Versuche zur Vorkonditionierung der Proben und zur Erfassung der Hysterese
- Relaxationsexperimente bei unterschiedlichen Dehnungsniveaus
- Quasi-statische Versuche zur Ermittlung der Grundelastizität
- Versuche bei unterschiedlichen konstanten Deformationsgeschwindigkeiten zur Erfassung der viskoelastischen Materialeigenschaften

Als erster Arbeitspunkt sind die Vorkonditionierungsmaßnahmen zu nennen, die in Abbildung 5.17 dargestellt sind. Die Zugproben werden jungfräulich in die Halterungen der Maschine eingespannt und anschließend weggesteuert bis zum maximalen Dehnungsniveau von ca. 50 % zyklisch belastet. Das entspricht einem maximalen Maschinenweg von 18 mm. Dabei werden bis zu sieben Zyklen je Probe und Maschinengeschwindigkeit gefahren. Die kleinste Maschinengeschwindigkeit von 0,01 mm/s, die einer Deformationsrate von $\dot{\lambda}_1 = 0,026 * 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ entspricht (Abb. 5.17, oben links), zeigt keine sichtbare Hysterese und auch keine Steifigkeitsabnahme in Form eines Mullins Effektes. Diese Spannungs-Deformations-Kurve ist der Grundelastizität des Materials zuzuordnen.

Das gleiche Verhalten in Bezug auf das Nicht-Vorhandensein eines Mullins-Effektes lässt sich der nächst höherliegenden Maschinengeschwindigkeit von 0,1 mm/s ($\dot{\lambda}_1 = 0,026 * 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) zuordnen (Abb. 5.17, oben rechts). Bei diesen Zyklen ist aber eine leichte Hysterese zu erkennen, die schon im Bereich dieser Deformationsgeschwindigkeit auf viskoelastisches Materialverhalten schließen lässt.

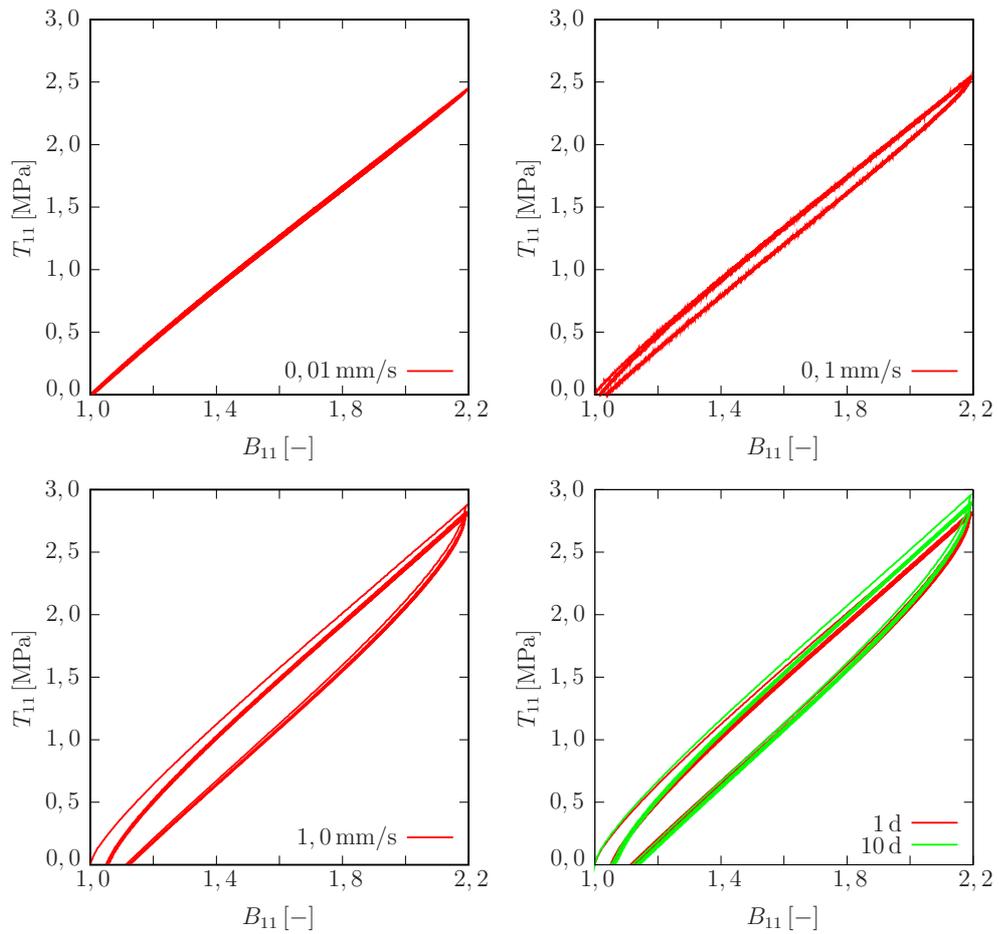


Abbildung 5.17: Zyklische Versuche zur Vorkonditionierung der Polyurethansubstanzproben bei unterschiedlichen Deformationsgeschwindigkeiten (oben und unten, links) sowie Untersuchung der entstehenden Steifigkeitsabnahme bei der schnellsten Rate (unten, rechts)

Als letzte Geschwindigkeit wird die mit der Maschine und Datenerfassung schnellstmögliche Deformationsgeschwindigkeit von $1,0 \text{ mm/s}$ ($\dot{\lambda}_1 = 0,026 * 10^0 \text{ s}^{-1}$) untersucht (Abb. 5.17, unten links). Hier zeigt sich, dass das Material nach dem ersten Zyklus eine leichte Steifigkeitsabnahme zu verzeichnen hat. Um die Ursache dieses Effektes genauer zu spezifizieren, wird der gleiche Versuch nach 10 Tagen nochmals wiederholt (Abb. 5.17, unten rechts). Es zeigt sich beim Vergleich dieser beiden Kurven nach einem und zehn Tagen, dass diese leichte Steifigkeitsabnahme in guter Näherung reversibel ist und diese experimentelle Beobachtung der Viskoelastizität des Materials zugeordnet werden kann. Dieser Effekt entsteht dadurch, dass die Deformationsgeschwindigkeit so hoch ist, dass die Relaxationszeiten größer sind als die Versuchsdauer. Eine konstante Hysterese stellt sich also erst nach dem ersten Zyklus ein.

Als nächster Versuch werden Relaxationsexperimente durchgeführt. Dazu werden die Zugproben mit der Deformationsgeschwindigkeit von $1,0 \text{ mm/s}$ auf das zu erreichende Dehnungsniveau gefahren und die Maschine wird dann gestoppt.

Abbildung 5.18, links, zeigt das Spannungs-Zeit-Verhalten einer Probe für verschiedene Dehnungsniveaus in Form des zurückgelegten Maschinenweges von 6 mm , 12 mm und 18 mm . Das entspricht zugehörigen Dehnungen von $15,6 \%$, $31,2 \%$ bzw. $46,8 \%$. Jedes Dehnungsniveau hat seinen eigenen Spitzenwert und auskonvergierten Endwert. Das Relaxationsverhalten wird für einen Zeitraum von 1000 s aufgezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Relaxationsverhalten unabhängig von der Dehnung für alle drei Kurven qualitativ gleich verläuft. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der ausrelaxierte Endwert zu jedem Dehnungsniveau schon nach ca. 180 s in guter Näherung erreicht wird. Aus diesem Grund wird die Haltezeit auf diese besagten 180 s festgesetzt. Das Relaxationsverhalten ist demnach unabhängig vom aufgebrauchten Deformationssprung.

Ein thixotroper Effekt kann bei diesem Material im allgemeinen ausgeschlossen werden, da kein ratenabhängiges Relaxationsverhalten vorliegt, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben.

Als nächster Arbeitsschritt wird die Grundelastizität analysiert, d. h. der Teil des Materialverhaltens, der zeitunabhängig ist. Hierzu wird die kleinste

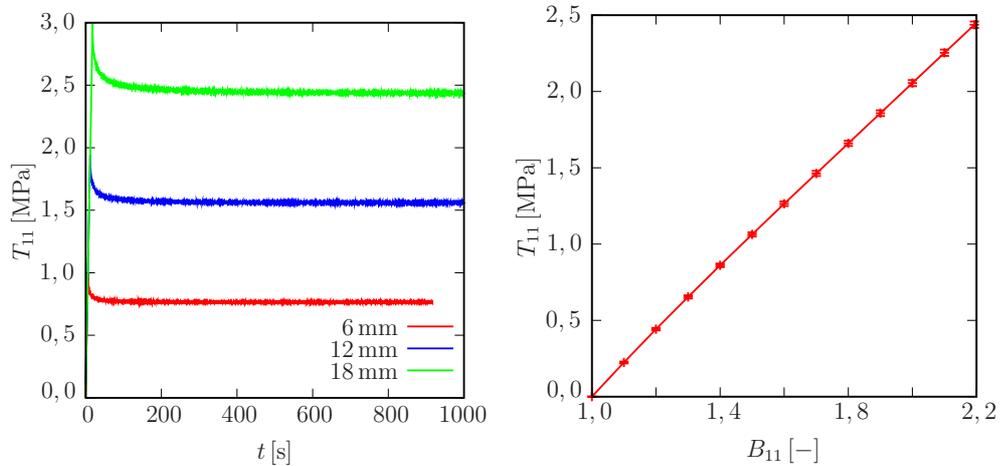


Abbildung 5.18: Relaxationsversuche für unterschiedliche Dehnungsniveaus (links) und mittlere Spannungs-Deformationskurve für die Grundelastizität (rechts)

Maschinengeschwindigkeit von 0,01 mm/s herangezogen, die in den Untersuchungen zur Vorkonditionierung gezeigt hat, dass in diesem Fall das Materialverhalten zeitunabhängig ist. Alle sechs Proben werden mit dieser Deformationsgeschwindigkeit bis zu einer maximalen Dehnung von 46,8 % belastet. Anschließend wird mit den Regeln der Statistik der Mittelwert und die Standardabweichung der Messdaten gebildet und als Spannungs-Deformations-Graph geplottet (Abb. 5.18, rechts). Die minimalen Fehlerbalken (Standardabweichung) zeigen deutlich die hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und sprechen außerdem für eine sorgfältige Probenpräparation.

Die nun folgenden Experimente beschäftigen sich mit dem viskoelastischen Materialverhalten des PUR. Hierzu werden zyklische Zugversuche mit den vier verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten von 0,001 mm/s bis zu 1,0 mm/s durchgeführt (Abb. 5.20). Anschließend werden die Belastungspfade der einzelnen Proben für die verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten statistisch ausgewertet und als Spannungs-Deformations-Diagramm ausgewertet (Abb. 5.19). Hierin wird wiederum die Cauchy-Spannungskomponente T_{11} gegenüber der Deformationskomponente B_{11} des linken Cauchy-Greenschen Deformationstensors \mathbf{B} geplottet. Die Graphen zeigen deutlich das viskoelastische Verhalten des verwendeten Materials, d. h.

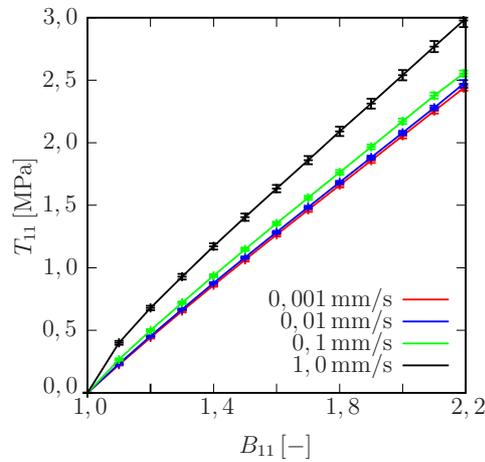


Abbildung 5.19: Spannungs-Deformationskurven für die Viskoelastizität: Vergleich des experimentellen Datensatzes mit der Simulation

es wird ein Anstieg der Nichtgleichgewichtsspannung mit zunehmender Dehnrates beobachtet. Auch bei den verschiedenen Ergebnissen zur Viskoelastizität ist die Reproduzierbarkeit der Messungen immer noch hervorragend, auch wenn die Standardabweichung mit zunehmender Dehnrates etwas anwächst.

Die Ergebnisse der monotonen Belastungspfade sollen zur Anpassung des viskoelastischen Materialmodells dienen, während die zyklischen Versuche in Abbildung 5.20 als Verifikationsexperimente fungieren.

In diesen Versuchen wird zudem die langsamste Deformationsgeschwindigkeit von 0,001 mm/s untersucht. Diese zeigt genau wie die darüber liegende Deformationsgeschwindigkeit von 0,01 mm/s kein zeitabhängiges Materialverhalten, denn die durch geeignete Verfeinerung des Graphen sichtbare leichte Hysterese bei der Deformationsrate von 0,01 mm/s ist vernachlässigbar.

Mit dem hier präsentierten experimentellen Datensatz ist es möglich, das viskoelastische Bulkverhalten des Polyurethans unter einaxialem Zug adäquat zu beschreiben.

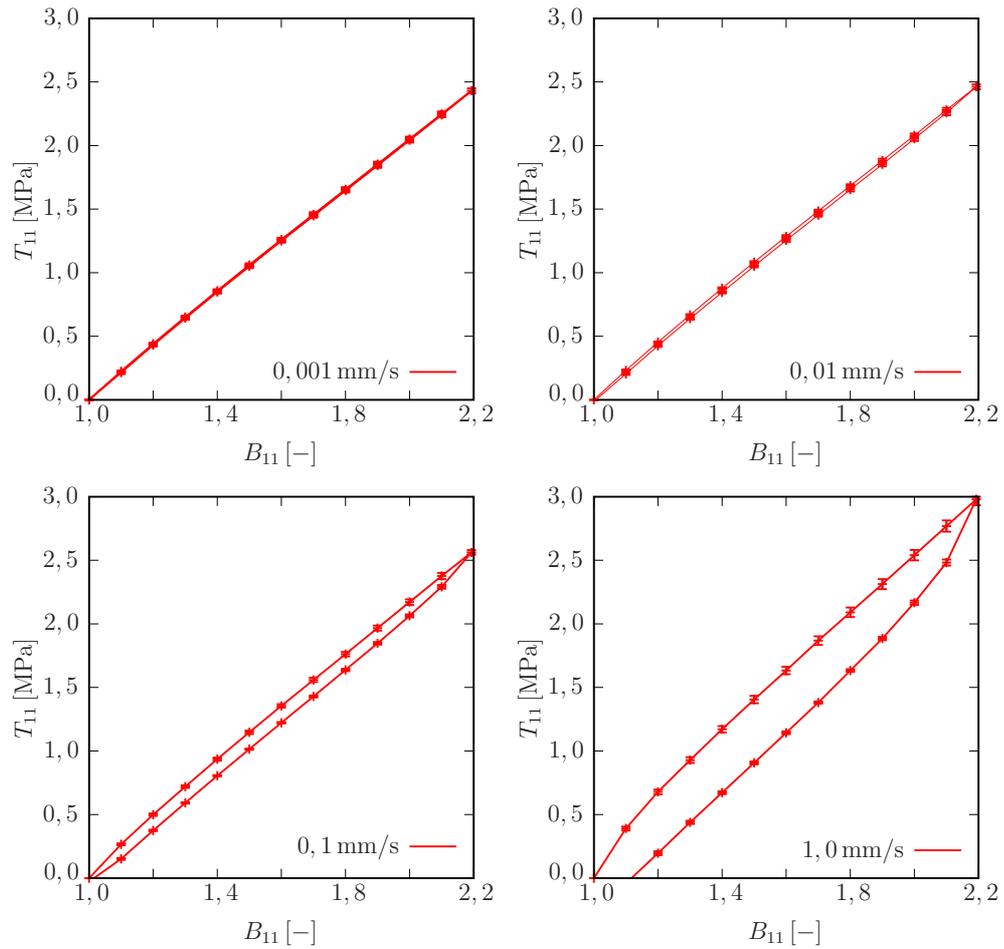


Abbildung 5.20: Spannungs-Deformationskurve für zyklische Versuche bei konstanten Deformationsraten

Kapitel 6

Materialmodellierung und numerische Umsetzung

6.1 Ein erweitertes kontinuumsmechanisches Materialmodell zur Beschreibung von Maßstabeffekten in Klebungen

In diesem Kapitel wird ein erweitertes, phänomenologisches, kontinuumsmechanisches Modell vorgestellt, welches in der Lage ist, den experimentell beobachteten Sachverhalt adäquat wiederzugeben. Dieses soll im Rahmen einer finiten viskoelastischen Materialbeschreibung erfolgen. Die dazu benötigte Theorie soll im Weiteren allgemein hergeleitet werden, wobei dann im Anschluss eine Spezifizierung im Hinblick auf isotherme Bedingungen und quasi-statische Prozesse (Vernachlässigung von Trägheitstermen infolge kleiner Beschleunigungen), sowie die Vernachlässigung von Fernwirkungskräften folgt.

Der Ausgangspunkt der theoretischen Modellbildung ist die Einführung eines abstrakten, dimensionslosen, skalarwertigen Strukturparameters $\kappa(\mathbf{x}, t)$. Dieser Strukturparameter $\kappa(\mathbf{x}, t)$ ist neben dem Verschiebungsfeld $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ ein weiterer Freiheitsgrad und erlaubt es, den Aufbau einer Klebung formal im Sinne eines Phasenüberganges zu modellieren.

Im Speziellen beschreibt $\kappa(\mathbf{x}, t)$ einen kontinuierlichen Übergang von einem Bulkmaterial zu einem Interphasenmaterial bzw. Randschichtmaterial mit anderen Eigenschaften. Im Gegensatz zur Theorie interner Variablen folgt der Strukturparameter keiner Evolutionsgleichung, er ist vielmehr eine Feldfunktion, für die zugehörige Randbedingungen vorgeschrieben werden können. Folglich kann die Existenz von so genannten Interphasen bzw. Randschichten durch die Wahl der Randbedingung gesteuert werden. Mit der Einführung des Strukturparameters $\kappa(\mathbf{x}, t)$ wird unter Verwendung der allgemeinen Master-Bilanzgleichung (3.40) eine Bilanz postuliert

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho k \dot{\kappa}(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{S}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} da + \int_{\mathcal{B}} \sigma_{\kappa}(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \hat{\kappa}(\mathbf{x}, t) dv. \quad (6.1)$$

Unter Voraussetzung der Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Feldfunktion, sowie der Anwendung des Reynoldsschen Transporttheorems

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho k \dot{\kappa}(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\mathcal{B}} \rho k \ddot{\kappa}(\mathbf{x}, t) dv \quad (6.2)$$

und des Gaußschen Integralsatzes

$$\int_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{S}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} da = \int_{\mathcal{B}} \operatorname{div} \mathbf{S} dv \quad (6.3)$$

gelangt man zur lokalen Bilanz des Strukturparameters

$$\rho k \ddot{\kappa} = \operatorname{div} \mathbf{S} + \sigma_{\kappa} + \hat{\kappa}, \quad (6.4)$$

vergleichbar mit der „balance of equilibrated forces“ [49]. In Gleichung (6.4) beschreibt $\rho k \ddot{\kappa}$ den Trägheitsterm (Der Parameter k sorgt dafür, dass κ di-

mensionslos sein darf ohne die physikalischen Einheiten zu verletzen.), \mathbf{S} den vektorwertigen Fluss von κ , σ_κ den Zufuhrterm und $\hat{\kappa}$ den Produktionsterm [34, 139].

$\kappa(\mathbf{x}, t)$ selbst ist eine Größe, die im Rahmen eines Randwertproblems numerisch bestimmt wird und im Weiteren zwischen den Werten 0 und 1 liegen soll. Für die Primärvariable κ werden im weiteren Verlauf der Arbeit Dirichlet-Randbedingungen vorgeschrieben.¹ Im physikalischen Sinne beschreibt der Strukturparameter einen Phasenübergang von der Interphase/Randschicht ($\kappa := 1$) zur Bulkphase ($\kappa := 0$).

Mit der Bilanz (6.4) ergibt sich eine erweiterte Energiebilanz, wie sie in den Arbeiten von Capriz [25], Svendsen [141, 142] und Steeb et. al [139] zu finden ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} (\rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{1}{2} \rho k \dot{\kappa}^2) dv &= \int_{\partial \mathcal{B}} (-\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \dot{\kappa}) da \\ &+ \int_{\mathcal{B}} (\rho r + \rho \mathbf{b} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \sigma_\kappa \dot{\kappa}) dv. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Es wird angenommen, dass alle Terme der Bilanz des Strukturparameters bis auf den Produktionsterm $\hat{\kappa}$ einen Beitrag zur Energiebilanz liefern. Unter Ausnutzung des Reynoldischen Transporttheorems

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} (\rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{1}{2} \rho k \dot{\kappa}^2) dv = \int_{\mathcal{B}} (\rho \dot{\varepsilon} + \rho \ddot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \rho k \ddot{\kappa} \dot{\kappa}) dv \quad (6.6)$$

und nach der Anwendung des Gaußschen Integralsatzes für den Term der Flussgrößen

$$\int_{\partial \mathcal{B}} (-\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \dot{\kappa}) da = \int_{\mathcal{B}} \operatorname{div}(-\mathbf{q} + \mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \mathbf{S} \dot{\kappa}) dv \quad (6.7)$$

¹Grundsätzlich können auch Neumann-Randbedingungen vorgeschrieben werden. Von dieser Möglichkeit wird hier aber kein Gebrauch gemacht.

wird mit der gleichen Argumentation wie zuvor die allgemeine, lokale Form der erweiterten Energiebilanz durch die Gleichung

$$\rho \dot{\varepsilon} + \rho \ddot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \rho k \ddot{\kappa} \dot{\kappa} = \operatorname{div}(\mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{q} + \mathbf{S} \dot{\kappa}) + \rho \mathbf{b} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \sigma_{\kappa} \dot{\kappa} + \rho r \quad (6.8)$$

aufgestellt. In dieser Bilanz sind die kinetische und die innere Energie nur in Summe enthalten. Zur Separation werden die Identitäten

$$\operatorname{div}(\mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{x}}) = \operatorname{div} \mathbf{T}^T \cdot \dot{\mathbf{x}} + \mathbf{T}^T : \operatorname{grad} \dot{\mathbf{x}} \quad (6.9)$$

mit $\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$, $\operatorname{grad} \dot{\mathbf{x}} = \operatorname{grad} \mathbf{v} = \mathbf{L}$, sowie

$$\operatorname{div}(\mathbf{S} \dot{\kappa}) = \operatorname{div} \mathbf{S} \dot{\kappa} + \mathbf{S} \cdot \operatorname{grad} \dot{\kappa} \quad (6.10)$$

genutzt, die es ermöglichen, dass die mit $\dot{\mathbf{x}}$ multiplizierte Impulsbilanz

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \rho \mathbf{b} \cdot \dot{\mathbf{x}} \quad (6.11)$$

sowie die mit $\dot{\kappa}$ multiplizierte Bilanz für den Strukturparameter

$$\rho k \ddot{\kappa} \dot{\kappa} = \operatorname{div} \mathbf{S} \dot{\kappa} + \sigma_{\kappa} \dot{\kappa} + \hat{\kappa} \dot{\kappa} \quad (6.12)$$

extrahiert werden können. Es verbleibt die erweiterte Bilanz der inneren Energie

$$\rho \dot{\varepsilon} = -\operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r + \mathbf{T} : \mathbf{D} + \mathbf{S} \cdot \operatorname{grad} \dot{\kappa} - \hat{\kappa} \dot{\kappa}, \quad (6.13)$$

mit der Spannungsleistung

$$\mathbf{T} : \mathbf{L} = \mathbf{T} : \mathbf{D} + \mathbf{T} : \mathbf{W} = \mathbf{T} : \mathbf{D}. \quad (6.14)$$

Der Summand $\mathbf{T} : \mathbf{W}$ ist identisch Null, da das zweifache Skalarprodukt des symmetrischen Cauchyschen Spannungstensors \mathbf{T} mit dem schiefssymmetrischen Anteil \mathbf{W} des räumlichen Deformationsgradienten \mathbf{L} zu Null wird. Die

Kopplung der erweiterten Bilanz der inneren Energie und der Entropiebilanz unter Ausnutzung der Legendre Transformation für die freie Energiefunktion Ψ (Gleichung (3.56)) führt zur erweiterten Clausius-Duhem-Ungleichung

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} + \mathbf{S} \cdot \text{grad } \dot{\kappa} - \hat{\kappa} \dot{\kappa} - \rho \eta \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \text{grad } \theta \geq 0. \quad (6.15)$$

Da im weiteren Verlauf der Arbeit nur isotherme Prozesse betrachtet werden, werden die temperaturabhängigen Terme zu Null, da das Temperaturfeld weder zeitabhängig ist ($\dot{\theta} = 0$), noch einen Gradienten besitzt ($\text{grad } \theta = \mathbf{0}$). Aus der Clausius-Duhem-Ungleichung folgt die Clausius-Planck-Ungleichung für den isothermen Fall

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} + \mathbf{S} \cdot \text{grad } \dot{\kappa} - \hat{\kappa} \dot{\kappa} \geq 0. \quad (6.16)$$

An dieser Stelle sollen die anfangs angesprochenen Punkte der Vernachlässigung von Trägheitstermen und von Zufuhrtermen bzw. Fernwirkungstermen umgesetzt werden. Im Rahmen dieses Mehrfeldproblems werden die klassische Impulsbilanz und die Bilanz des Strukturparameters gelöst. Unter Vernachlässigung von Trägheitstermen $\rho k \ddot{\kappa} = 0$ bzw. $\rho \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$ (quasi-statische Bedingungen) und von Zufuhrtermen ($\sigma_{\kappa} = 0$) bzw. von Fernwirkungskräften ($\rho \mathbf{b} = \mathbf{0}$) ergibt sich die Bilanz des Strukturparameters zu

$$\text{div } \mathbf{S} + \hat{\kappa} = 0 \quad (6.17)$$

und die klassische Impulsbilanz in der Form

$$\text{div } \mathbf{T} = \mathbf{0}. \quad (6.18)$$

Beide Gleichungen (6.17) und (6.18) müssen noch mit konstitutiven Gleichungen für die Größen \mathbf{S} , $\hat{\kappa}$ und \mathbf{T} ergänzt werden. Dieses soll nun im Rahmen einer erweiterten, finiten viskoelastischen Materialmodellierung vollzogen werden.

Die Umsetzung der finiten Viskoelastizität in dieser vorliegenden Arbeit beruht auf dem Konzept der deformationswertigen, inneren Variablen. Die hier

präsentierte Theorie stützt sich weitestgehend auf die Arbeiten von Lion [81, 82, 83, 84], Sedlan [134], Reese et al. [110, 111, 112, 113, 114], Lubliner [87] und Le Tallec [143].

Ausgangspunkt der kontinuumsmechanischen Überlegungen ist ein rheologisches Modell der linearen Viskoelastizitätstheorie (Abb. 6.1), bei dem ein Federelement mit n Feder-Dämpferelementen (Maxwell-Elemente) parallel geschaltet wird. Während die einzelne Feder die Grundelastizität des Materials widerspiegelt, können die Maxwell-Elemente beliebig komplexes viskoelastisches Materialverhalten abbilden. Im physikalischen Sinne approximieren die Maxwell-Elemente das kontinuierliche Relaxationsspektrum des viskoelastischen Materials an diskreten Stützstellen. Folglich kann noch so komplexes viskoelastisches Materialverhalten durch eine ausreichende Anzahl an Maxwell-Elementen wiedergegeben werden.

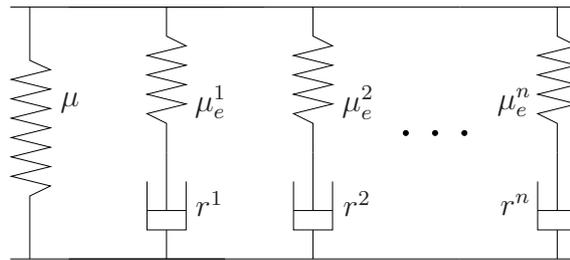


Abbildung 6.1: Rheologisches Modell der Viskoelastizität mit n Maxwell-Elementen. Jede Feder ist vom nichtlinearen Neo-Hooke Typ.

Um diesen Sachverhalt kontinuumsmechanisch im Rahmen einer finiten Theorie abzubilden, startet man mit der anfangs eingeführten multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradiententensors \mathbf{F} für jedes Maxwell-Element in einen elastischen Anteil \mathbf{F}_e^j und einen inelastischen Anteil \mathbf{F}_i^j .

Die multiplikative Aufspaltung des Deformationsgradienten wurde zuerst in der Kristallplastizität eingeführt [73, 80, 79], in der sie inkompatible Deformationszustände von plastischen Materialien beschreibt.

Hier ist diese Annahme rein konstitutiv. Physikalisch kann man sich die Zwischenkonfiguration so vorstellen, dass die Feder in den einzelnen Maxwell-Elementen lokal entlastet wird.

So wird für jedes Maxwell-Element eine fiktive Zwischenkonfiguration ein-

geführt, in der der auf dieser Konfiguration definierte Deformationstensor $\mathbf{\Gamma}^j$ in einen elastischen $\mathbf{\Gamma}_e^j$ und einen inelastischen Anteil $\mathbf{\Gamma}_i^j$ zerfällt, Gl. (3.30). Somit kann die additive Aufspaltung der Deformation aus dem eindimensionalen rheologischen Modell direkt formal übertragen werden. Diese formale Übertragung des rheologischen Modells, die in der linearen Viskoelastizitätstheorie ohne Probleme funktioniert, versagt in einer finiten Theorie ohne Zwischenkonfiguration, da z. B. eine additive Aufspaltung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors \mathbf{E} auf der Referenzkonfiguration in elastische und inelastische Anteile nach der Transformation auf die Momentankonfiguration nicht mehr gegeben ist.

Somit ergeben sich Deformations- und Spannungsmaße in der Referenz-, Zwischen- und Momentankonfiguration, von denen die im weiteren Verlauf verwendeten Deformationstensoren kurz aufgelistet werden sollen. Für weitere Details, die die Kinematik betreffen, wird der interessierte Leser auf Kapitel 3 bzw. auf die zitierte Literatur verwiesen.

Da im Weiteren die Spannungs-Deformationsbeziehungen mit Bezug auf die Momentankonfiguration beschrieben werden sollen, werden die dort operierenden Deformationstensoren zur Modellierung herangezogen. Die inelastischen, rechten Cauchy-Green-Deformationstensoren $\mathbf{C}_i^j := \mathbf{F}_i^{jT} \cdot \mathbf{F}_i^j$ beschreiben die inelastische Deformation der Dämpfer in den Maxwell-Elementen mit Bezug auf die Referenzkonfiguration, die elastischen, linken Cauchy-Green-Deformationstensoren $\mathbf{B}_e^j := \mathbf{F}_e^j \cdot \mathbf{F}_e^{jT}$ die Deformation der Federn in den Maxwell-Elementen bezogen auf die Momentankonfiguration. Dabei besteht zwischen den Deformationstensoren \mathbf{C}_i^j und \mathbf{B}_e^j der Zusammenhang

$$\mathbf{B}_e^j = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \cdot \mathbf{F}^T. \quad (6.19)$$

Die zweistufigen Tensoren \mathbf{C}_i^j dienen in diesem Kontext als innere Variablen, deren Entwicklung über konstitutiv motivierte Evolutionsgleichungen beschrieben wird.

Die zur Materialmodellierung benötigten Konstitutivgleichungen müssen in einem thermomechanisch konsistentem Rahmen entwickelt werden. Hierzu wird die Entropiebilanz in Form der erweiterten Clausius-Planck-Ungleichung herangezogen. Folglich muss die spezifische freie Helmholtzsche Energiefunk-

tion Ψ definiert bzw. aufgestellt werden. Bevor das allerdings getan werden und die Auswertung des 2. Hauptsatzes folgen kann, werden die Prozessvariablen zu

$$\mathcal{S} = \{\mathbf{B}, \mathbf{B}_e^j, \kappa, \text{Grad } \kappa\} \quad (6.20)$$

gewählt. Die Wahl der Prozessvariablen \mathbf{B} und \mathbf{B}_e^j in Bezug auf die finite Viskoelastizität ist Standard, die Erweiterung auf den Part, den der Strukturparameter einnehmen soll, wird hier möglichst einfach gehalten und ist vergleichbar mit dem des Phasenfeldproblems in den Arbeiten von Cahn und Hilliard [23, 22, 24] oder mit der thermomechanischen Kopplung $(\theta, \text{grad } \theta)$. Hier wird der Gradient mit Bezug auf die Referenzkonfiguration gewählt, um die additive Trennung der konstitutiven Anteile nach der Entropieauswertung zu gewährleisten und keine ungewollten Kopplungen zu erzeugen.

Für das vorliegende Problem ergeben sich die Antwortfunktionen zu

$$\mathcal{R} = \{\Psi, \mathbf{T}, \mathbf{S}, \hat{\kappa}\}. \quad (6.21)$$

Es wird angenommen, dass die Auswirkungsfunktionen explizit nur von den Prozessvariablen \mathcal{S} abhängen, eine Abhängigkeit von Zeit und Ort erfolgt implizit über die entsprechende Abhängigkeit der Prozessvariablen.

Die freie Helmholtzsche Energiefunktion wird konstitutiv in einen Gleichgewichtsanteil Ψ_{eq} und in $j = 1, \dots, n$ Nichtgleichgewichtsanteile Ψ_{neq}^j aufgespalten. Der Gleichgewichtsanteil beschreibt die Grundelastizität und die Nichtgleichgewichtsanteile das ratenabhängige viskoelastische Materialverhalten. Diese additive Aufspaltung der freien Energiefunktion führt automatisch auf die additive Aufspaltung des verwendeten Spannungstensors in einen Gleichgewichtsanteil und n Nichtgleichgewichtsanteile

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{eq}} + \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_{\text{neq}}^j. \quad (6.22)$$

Das hat zur Folge, dass die beiden Prozessvariablen \mathbf{B} und \mathbf{B}_e^j disjunkt voneinander bei der Entwicklung des 2. Hauptsatzes betrachtet werden

können. Zusätzlich findet eine Aufspaltung der freien Energiefunktion in einen Bulkanteil \mathbf{B} und einen Interphasenanteil \mathbf{I} statt. Des Weiteren gibt es Anteile Ψ^S , die von dem Strukturparameter κ und seinem Gradienten $\text{Grad } \kappa$ abhängen sowie Kopplungsterme. Die Details diesbezüglich werden in den kommenden Seiten eingeführt und erklärt. Die additive Aufspaltung kann aus den vorangegangenen Überlegungen wie folgt aufgestellt werden

$$\Psi = \Psi_{\text{eq}}^{\mathbf{B},\mathbf{I}}(\mathbf{B}, \kappa) + \sum_{j=1}^n \Psi_{\text{neq}}^{\mathbf{B},\mathbf{I}}(\mathbf{B}_e^j, \kappa) + \Psi^S(\kappa, \text{Grad } \kappa). \quad (6.23)$$

Bildet man das totale Differential der freien Energiefunktion nach den Prozessvariablen, so ergibt sich der folgende Ausdruck

$$\begin{aligned} \dot{\Psi} &= \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\mathbf{B},\mathbf{I}}(\mathbf{B}, \kappa)}{\partial \mathbf{B}} : \dot{\mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}^{\mathbf{B},\mathbf{I}}(\mathbf{B}_e^j, \kappa)}{\partial \mathbf{B}_e^j} : \dot{\mathbf{B}}_e^j \\ &+ \frac{\partial \Psi(\mathbf{B}, \mathbf{B}_e^j, \kappa, \text{Grad } \kappa)}{\partial \kappa} \dot{\kappa} + \frac{\partial \Psi(\mathbf{B}, \mathbf{B}_e^j, \kappa, \text{Grad } \kappa)}{\partial \text{Grad } \kappa} \cdot \text{Grad } \dot{\kappa}. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Um das totale Differential in die Clausius-Planck-Ungleichung einsetzen zu können, muss noch der Zusammenhang zwischen der materiellen Zeitableitung des elastischen Deformationstensors \mathbf{B}_e^j und der räumlichen Deformationsgeschwindigkeit \mathbf{D} mathematisch hergestellt werden. Die Beziehung zwischen materieller Zeitableitung des linken Cauchy-Green-Deformationstensors \mathbf{B} und der Deformationsgeschwindigkeit wurde schon in Gleichung (3.60) hergeleitet. Ausgehend von der Gleichung (6.19) wird die materielle Zeitableitung des Tensors \mathbf{B}_e^j gebildet

$$\dot{\mathbf{B}}_e^j = (\mathbf{F} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \cdot \mathbf{F}^T) \dot{\quad}. \quad (6.25)$$

Die Anwendung der Produktregel der Differentiation führt auf

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{B}}_e^j &= 2 \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \cdot \mathbf{B}_e^j - 2 \mathbf{F}_e^j \cdot \frac{1}{2} (\mathbf{L}_i^j + (\mathbf{L}_i^j)^T) \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T \\ &= 2 \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_e^j - 2 \mathbf{F}_e^j \cdot \overset{\Delta}{(\mathbf{\Gamma})}_i^j \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Der erste Anteil ist derjenige, der bei der Entropieauswertung den Nichtgleichgewichtsspannungen zugeordnet wird. Für den zweiten Anteil, der die inelastische objektive Rate $(\overset{\Delta}{\Gamma})_i^j$ des Verzerrungstensors $\mathbf{\Gamma}_i^j$ der Zwischenkonfiguration beinhaltet, werden im Anschluss an die Entropieauswertung Evolutionsgleichungen entwickelt. Des Weiteren wird der Gradient des Strukturparameters noch auf die momentane Konfiguration bezogen, um die Entropieauswertung zu ermöglichen,

$$\text{Grad } \dot{\kappa} = \mathbf{F}^T \cdot \text{grad } \dot{\kappa}. \quad (6.27)$$

Die Entropiegleichung ergibt sich nach ein paar Rechenschritten zu

$$\begin{aligned} & \left(\mathbf{T} + p \mathbf{I} - 2 J^{-1} \rho_0 \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \Psi_{eq}^{B,I}}{\partial \mathbf{B}} - \sum_{j=1}^n 2 J^{-1} \rho_0 \mathbf{B}_e^j \cdot \frac{\partial \Psi_{neq}^{B,I}}{\partial \mathbf{B}_e^j} \right) : \mathbf{D} \\ & + \left(-\hat{\kappa} - J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \kappa} \right) \dot{\kappa} + \left(\mathbf{S} - J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \text{Grad } \kappa} \cdot \mathbf{F}^T \right) \cdot \text{grad } \dot{\kappa} \quad (6.28) \\ & + \sum_{j=1}^n 2 J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi_{neq}^{B,I}}{\partial \mathbf{B}_e^j} : \mathbf{F}_e^j \cdot (\overset{\Delta}{\Gamma})_i^j \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T \geq 0. \end{aligned}$$

Dabei wurde der Entropiegleichung ein Lagrange Multiplikator p beigefügt, der die Forderung nach Inkompressibilität des Materialverhaltens $\text{div } \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{I} : \mathbf{D} = 0$ sicherstellt. Die Auswertung der Entropiegleichung nach der Argumentation von Coleman & Noll [31] führt auf den folgenden allgemeinen Satz von konstitutiven Gleichungen für die Cauchy-Spannung

$$\mathbf{T} = -p \mathbf{I} + 2 J^{-1} \rho_0 \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \Psi_{eq}^{B,I}}{\partial \mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n 2 J^{-1} \rho_0 \mathbf{B}_e^j \cdot \frac{\partial \Psi_{neq}^{B,I}}{\partial \mathbf{B}_e^j}, \quad (6.29)$$

für den vektorwertigen Flussterm \mathbf{S} aus der Bilanzgleichung des Strukturparameters κ

$$\mathbf{S} = J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \text{Grad } \kappa} \cdot \mathbf{F}^T \quad (6.30)$$

und letztendlich für den Produktionsterm

$$\hat{\kappa} = -J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \kappa}. \quad (6.31)$$

Bis hierhin sind die Materialgleichungen so allgemein gehalten worden, dass jedes inkompressible Materialgesetz eingefügt werden kann, eine Erfüllung des Dissipationsprinzips aber immer gewährleistet wird.

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll das Materialgesetz nun spezifiziert werden. Wie schon im Kapitel der Ergebnisse der Experimente beschrieben, hat es sich herausgestellt, dass das Polyurethan mit Hilfe eines einfachen Neo-Hookeschen-Materialmodells adäquat angepasst werden kann.

Der Startpunkt ist nochmals die freie Energiefunktion, deren Aufteilung in der folgenden Gleichung detailliert dargestellt wird:

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi &= \rho_0 \Psi_{eq}^B(\mathbf{I}_B, \kappa) &+& \rho_0 \Psi_{eq}^I(\mathbf{I}_B, \kappa) \\ &+ \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{neq}^B(\mathbf{I}_{B_e^j}, \kappa) &+& \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{neq}^I(\mathbf{I}_{B_e^j}, \kappa) \\ &+ \rho_0 \Psi^S(\kappa, \text{Grad } \kappa). \end{aligned} \quad (6.32)$$

Es werden Kopplungsterme zwischen der ersten Invarianten \mathbf{I}_B des linken Cauchy-Green-Deformationstensors \mathbf{B} und dem Strukturparameter κ selbst angenommen, und zwar sowohl in der Grundelastizität als auch im viskoelastischen Verhalten. Als Konstitutivgesetz wird dementsprechend sowohl für die einzelne nichtlineare Feder der Grundelastizität als auch für die n Federn in den Maxwell-Elementen ein konstitutiver Ansatz vom Neo-Hooke-Typ [115] verwendet, da dieser das beobachtete Verhalten abzubilden vermag. Die Anteile werden für die Bulkphase B und die Interphase I im Einzelnen

wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned}
\rho_0 \Psi_{eq}^B(\mathbf{I}_B, \kappa) &= (1 - \kappa) \frac{1}{2} \mu_B (\mathbf{I}_B - 3), \\
\rho_0 \Psi_{eq}^I(\mathbf{I}_B, \kappa) &= \kappa \frac{1}{2} \mu_I (\mathbf{I}_B - 3), \\
\sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{neq}^B(\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j}, \kappa) &= \sum_{j=1}^n (1 - \kappa) \frac{1}{2} \mu_B^j (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3), \\
\sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{neq}^I(\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j}, \kappa) &= \sum_{j=1}^n \kappa \frac{1}{2} \mu_I^j (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3), \\
\rho_0 \Psi^S(\kappa, \text{Grad } \kappa) &= \frac{1}{2} \alpha \kappa^2 + \frac{1}{2} \beta (\text{Grad } \kappa)^2.
\end{aligned} \tag{6.33}$$

Für den Anteil Ψ^S werden quadratische Terme in κ und in seinem Gradienten $\text{Grad } \kappa$ zu Grunde gelegt. Auch dieses Vorgehen ist wiederum analog zum Vorgehen beim Phasenfeldmodell in der Arbeit von Cahn und Hillard [23].

Die eingeführten Materialparameter bzw. Modellparameter sind die Schermoduln der Grundelastizität des Bulks μ_B und der Interphase μ_I , sowie die Schermoduln der zugehörigen Feder im j -ten Maxwell-Elementen für die Bulkphase μ_B^j und die Interphase μ_I^j , sowie die Modellparameter α und β . Hier wird deutlich sichtbar, dass die Feldfunktion $1 \geq \kappa(\mathbf{x}, t) \geq 0$ zwischen den unterschiedlichen Materialsteifigkeiten der Grundelastizität μ_I bzw. μ_B und zwischen den Materialsteifigkeiten des viskoelastischen Verhaltens μ_I^j bzw. μ_B^j interpoliert. Die spezielle Aufteilung des Strukturparameters in die Anteile $(1 - \kappa)$ und κ kann demzufolge im Sinne einer Mischungsregel angesehen werden.

Die Auswertung der Clausius-Planck-Ungleichung gemäß der Argumentation von Coleman & Noll [31] führt auf die konstitutive Gleichung für den Cauchy-

Spannungstensor

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= -p \mathbf{I} + J^{-1} [(1 - \kappa) \mu_{\mathbf{B}} + \kappa \mu_{\mathbf{I}}] \mathbf{B} \\ &+ \sum_{j=1}^n J^{-1} [(1 - \kappa) \mu_{\mathbf{B}}^j + \kappa \mu_{\mathbf{I}}^j] \mathbf{B}_e^j, \end{aligned} \quad (6.34)$$

der in Gleichgewichtsspannungen und Nichtgleichgewichtsspannungen zerfällt, sowie eine Gleichung für die vektorwertige Flussgröße

$$\mathbf{S} = J^{-1} \beta \text{Grad } \kappa \cdot \mathbf{F}^T = J^{-1} \beta (\mathbf{F}^T \cdot \text{grad } \kappa) \cdot \mathbf{F}^T = J^{-1} \beta \mathbf{B} \cdot \text{grad } \kappa \quad (6.35)$$

und für den Produktionsterm von κ

$$\hat{\kappa} = -J^{-1} \left[\alpha \kappa + \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{I}} - \mu_{\mathbf{B}}) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) + \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{I}}^j - \mu_{\mathbf{B}}^j) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3) \right]. \quad (6.36)$$

Nach der Auswertung verbleibt die Dissipationsrestungleichung

$$\sum_{j=1}^n 2 J^{-1} \rho_0 \frac{\partial \Psi_{neq}^{\mathbf{B}, \mathbf{I}}}{\partial \mathbf{B}_e^j} : \mathbf{F}_e^j \cdot (\hat{\mathbf{\Gamma}}_i^j) \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T \geq 0 \quad (6.37)$$

aus der in Anlehnung an die Arbeiten von Sedlan [134] und Lion [84] n Evolutionsgleichungen für die inelastischen Deformationsraten entwickelt werden. Dazu formt man die Restungleichung um zu

$$\sum_{j=1}^n J^{-1} \mathbf{C}_e^j [(1 - \kappa) \mu_{\mathbf{B}}^j + \kappa \mu_{\mathbf{I}}^j] : (\hat{\mathbf{\Gamma}}_i^j) \geq 0 \quad (6.38)$$

wobei mit

$$\mathbf{C}_e^j = \mathbf{F}_e^j \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T \quad (6.39)$$

der elastische rechte Cauchy-Greensche Deformationstensor der Zwischen-

konfiguration eingeführt wird. Die Dissipationsungleichung wird insbesondere erfüllt, wenn die beiden vorkommenden Tensoren in den einzelnen Summanden in (6.38) koaxial zueinander sind. Analog zu der Arbeit von Sedlan [134] wird diese Ungleichung durch die Einführung einer skalaren Proportionalitätskonstanten $\eta^j \geq 0$ erfüllt, die ein Maß für die Viskosität des Materials ist. Man kann weiterhin zeigen, dass die Evolutionsgleichung eine deviatorische Form haben muss, was sich über die Inkompressibilitätsnebenbedingung

$$\det \mathbf{F} = \det \mathbf{F}_i = \det \mathbf{F}_e = 1 \quad (6.40)$$

und die daraus resultierenden Aussage

$$\text{tr}(\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}})_i^j = 0 \quad (6.41)$$

herleiten lässt. Unter Einführung der Relaxationszeiten

$$r_B^j = \frac{\mu_B^j}{\eta^j} \quad \text{bzw.} \quad r_I^j = \frac{\mu_I^j}{\eta^j} \quad (6.42)$$

ergeben sich die Gleichungen

$$(\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}})_i^j = J^{-1} \left[(1 - \kappa) \frac{1}{r_B^j} + \kappa \frac{1}{r_I^j} \right] \left[\mathbf{C}_e - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{C}_e) \mathbf{I} \right]. \quad (6.43)$$

Durch Rücktransformation auf die Referenzkonfiguration mit dem „pull back“ der inelastischen Deformationsgeschwindigkeit der Zwischenkonfiguration [134]

$$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}}_i^j = (\mathbf{F}_i^j)^T \cdot (\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}})_i^j \cdot \mathbf{F}_i^j \quad (6.44)$$

erhält man schließlich die Evolutionsgleichungen

$$\dot{\mathbf{C}}_i^j = 2 J^{-1} \left[(1 - \kappa) \frac{1}{r_B^j} + \kappa \frac{1}{r_I^j} \right] \left[\mathbf{C} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{C} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1}) \mathbf{C}_i^j \right]. \quad (6.45)$$

In diesen Gleichungen stehen jeweils $j = 1, \dots, n$ Relaxationszeiten r_{B}^j für den Bulk bzw. r_{I}^j für die Interphase. Die Tensoren $\dot{\mathbf{C}}_i^j$ sind die zeitlichen Änderungen der inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensoren \mathbf{C}_i^j . Auch an den Evolutionsgleichungen sieht man wieder die Aufteilung in die zwei Phasenanteile. Der Strukturparameter κ interpoliert zwischen den Relaxationseigenschaften der beiden Phasenanteile.

In den Konstitutivgleichungen wurden eine Reihe von Materialparametern bzw. Modellparametern eingeführt, nämlich $\mu_{\text{B}}, \mu_{\text{I}}, \mu_{\text{B}}^j, \mu_{\text{I}}^j, \alpha, \beta, r_{\text{B}}^j, r_{\text{I}}^j$, ($j = 1, \dots, n$), die im weiteren Verlauf dieser Arbeit strategisch für die durchgeführten Messungen ermittelt werden.

Das hier präsentierte Modell zur Erfassung von Maßstabeffekten in Klebungen ist in den FEM-Code PANDAS [37] implementiert worden. Die aufgeführten Evolutionsgleichungen werden dort mittels eines lokalen Newton-Verfahrens und eines impliziten Zeitintegrationsverfahrens auf der Referenzkonfiguration numerisch gelöst. Da die Jacobi-Determinante für inkompressibles Materialverhalten $J = J^{-1} = 1$ beträgt, soll sie im weiteren Verlauf bei der numerischen Umsetzung nicht mehr berücksichtigt werden. Die Details dazu sind im nächsten Abschnitt angegeben.

6.2 Numerische Umsetzung mit der Finiten Elemente Methode

Da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der experimentellen und modellierungstechnischen Seite zu finden ist, soll in diesem Abschnitt nur kurz auf die numerische Umsetzung der Gleichungen eingegangen werden.

Die zu untersuchenden und in der FEM zu implementierenden Bilanzen sind die Impulsbilanz und die Bilanz des skalaren Strukturparameters unter der Berücksichtigung von Randbedingungen. Diese Bilanzen haben für den quasi-statischen, isothermen Grenzfall unter Vernachlässigung von Fernwirkungs-

kräften das folgende Aussehen:

$$\operatorname{div} \mathbf{T} = \mathbf{0}, \quad \operatorname{div} \mathbf{S} + \hat{\kappa} = 0. \quad (6.46)$$

Für beide Lösungsvariablen \mathbf{u} und κ können sowohl Dirichlet- als auch Neumann-Randbedingungen auf dem Rand Γ vorgeschrieben werden

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \bar{\mathbf{u}} \text{ auf } \Gamma_D^u \quad \text{und} \quad \mathbf{t} = \bar{\mathbf{t}} \text{ auf } \Gamma_N^u, \\ \kappa &= \bar{\kappa} \text{ auf } \Gamma_D^\kappa \quad \text{und} \quad s = \bar{s} \text{ auf } \Gamma_N^\kappa \end{aligned} \quad (6.47)$$

mit

$$\Gamma_D^u \cup \Gamma_N^u = \Gamma_D^\kappa \cup \Gamma_N^\kappa = \partial B, \quad \Gamma_D^u \cap \Gamma_N^u = \Gamma_D^\kappa \cap \Gamma_N^\kappa = \emptyset. \quad (6.48)$$

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die zum Strukturparameter κ korrespondierenden Dirichlet-Randbedingungen an der Kontaktfläche zum Substrat zu $\bar{\kappa} = 1$ angenommen werden. Im übertragenen Sinne bedeutet dies, dass an dieser Stelle der Klebung nur Interphasenmaterial vorhanden ist. Der Gegenwert, $\kappa = 0$, steht für den Polymerbulk.

Die schwache (integrale) Form der Bilanzen (6.46) erhält man durch die Multiplikation mit den Testfunktionen $\delta \mathbf{u}$ bzw. $\delta \kappa$ und anschließender Integration über das Volumen zu

$$\int_B \mathbf{T} : \operatorname{grad} \delta \mathbf{u} \, dv = \int_{\partial B} \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta \mathbf{u} \, da, \quad (6.49)$$

bzw.

$$\int_B \mathbf{S} \cdot \operatorname{grad} \delta \kappa \, dv = \int_{\partial B} \bar{s} \delta \kappa \, da + \int_B \hat{\kappa} \delta \kappa \, dv. \quad (6.50)$$

Dabei wird vom Gaußschen Integralsatz und der Existenz der Cauchy-

Theoreme

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \quad \text{und} \quad \mathbf{s} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \quad (6.51)$$

Gebrauch gemacht. Zusätzlich kommt zu diesen beiden Gleichungen noch die numerische Umsetzung der Inkompressibilität hinzu, die über die geometrische Nebenbedingung $\det \mathbf{F} = 1$ gegeben ist, und die in der schwachen Form der Gleichung

$$\int_B (\det \mathbf{F} - 1) \delta p \, dv = 0 \quad (6.52)$$

genügt. Dazu geht man davon aus, dass der in der Entropieauswertung zugeführte Lagrange-Parameter p dem auf den inkompressiblen Körper aufgetragenen hydrostatischen Druck entspricht. Die Testfunktion δp in (6.52) kann somit als Druckvariation interpretiert werden.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die globale Lösung der Bilanzen und der zugehörigen, geometrisch nichtlinearen Gleichungen mit Hilfe der numerischen Tangente durchgeführt wird, die im FEM-Programm PANDAS [37] als Option vorhanden ist. Das hat den Vorteil, dass die Gleichungen nicht konsistent linearisiert werden müssen. Der Nachteil liegt allerdings in der höheren Berechnungszeit bei komplexeren Problemstellungen. Auf lokaler Ebene werden die entwickelten Evolutionsgleichungen allerdings formal linearisiert, wie sich im Verlauf des Abschnittes noch zeigen wird.

Die numerische Umsetzung der schwachen Formen der Bilanzen in Bezug auf das erweiterte, viskoelastische, inkompressible Materialmodell erfolgt über eine Taylor-Hood-Element-Formulierung. Dabei werden, wie in Abbildung 6.2 beschrieben, quadratische Ansatzfunktionen für das Verschiebungsfeld \mathbf{u} und lineare Ansatzfunktionen sowohl für den Druck p als auch für den Strukturparameter κ verwendet. Diese Wahl der Ansatzfunktionen liegt in der Lösbarkeit des entstehenden Gleichungssystems begründet. Sollte der Block des Druckterms (Nullblock) im Gleichungssystem größer werden als der des Verschiebungsfeldes, so ist die Invertierbarkeit der Steifigkeitsmatrix nicht mehr gegeben.

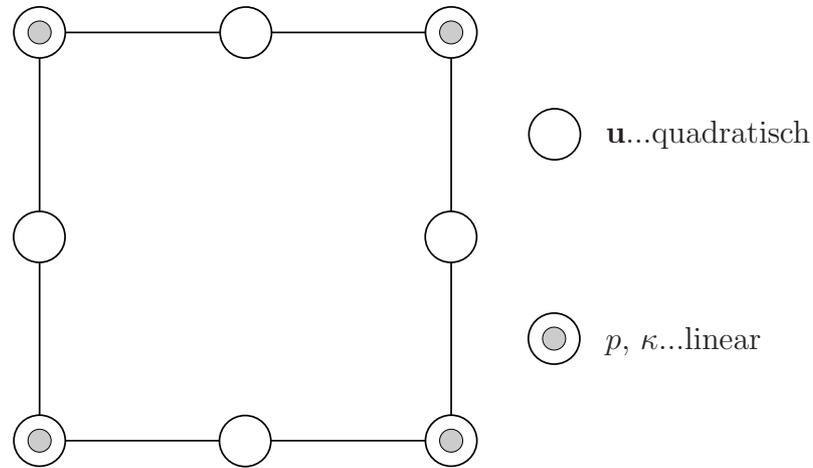


Abbildung 6.2: Das verwendete Element

Mit den konstitutiven Beziehungen aus den Gleichungen (6.35) und (6.36) lässt sich unter Zuhilfenahme der Bilanz des Strukturparameters (6.17) eine Helmholtz-Differentialgleichung für den Strukturparameter κ aufstellen

$$\begin{aligned} \beta \operatorname{div}(\mathbf{B} \cdot \operatorname{grad} \kappa) - \alpha \kappa &= \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{I}} - \mu_{\mathbf{B}}) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) \\ &+ \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{I}}^j - \mu_{\mathbf{B}}^j) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3). \end{aligned} \quad (6.53)$$

Auch die entstehende Helmholtz-Differentialgleichung lässt sich aus der Gleichung des stationären Phasenfeldproblems motivieren [23]. Nach Meinung des Autors ist es nicht möglich eine geschlossene analytische Lösung für das gekoppelte finite viskoelastische Problem zu erstellen. Es ist jedoch eine analytische Lösung der linearen Helmholtz-Differentialgleichung (6.53) für das korrespondierende eindimensionale Schubproblem untersucht worden. Diese analytische Untersuchung der besagten Gleichung hat gezeigt, dass die Lösung für den Strukturparameter aus einem homogenen Anteil besteht, der die Überlagerung zweier Exponentialfunktionen beinhaltet und einem additiven inhomogenen Lösungsanteil. So lässt sich letztendlich über die zusätzlichen Modellparameter α und β die Feldfunktion $\kappa(\mathbf{x}, t)$ in der Art einstellen, dass sie zwischen den mechanischen Steifigkeiten von Inter-

phase und Polymerbulk in der Klebung interpoliert. Wie sich im Verlauf der Parameteridentifikation für das Schubproblem noch herausstellen wird, ist dieser inhomogene Lösungsanteil von untergeordneter Rolle (genau wie beim Phasenfeldproblem).

Es soll nun das Hauptaugenmerk auf die numerische Lösung der Evolutionsgleichungen gelegt werden. Diese sind geometrisch nichtlinear und werden über ein implizites Euler-Verfahren in der Zeit in Kombination mit einem lokalen Newton-Verfahren im Raum an jedem Gaußpunkt im Rahmen des Randwertproblems gelöst. Ausgehend vom typischen Ansatz des Euler-Rückwärts-Verfahrens für die Rate des inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors

$$\dot{\mathbf{C}}_i^j(t_{n+1}) \approx \frac{\mathbf{C}_i^j(t_{n+1}) - \mathbf{C}_i^j(t_n)}{\Delta t} \quad (6.54)$$

entsteht die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{C}_i^j(t_{n+1}) - \mathbf{C}_i^j(t_n)}{\Delta t} &= 2 \left[(1 - \kappa(t_{n+1})) \frac{1}{r_B^j} + \kappa(t_{n+1}) \frac{1}{r_I^j} \right] \\ &\left[\mathbf{C}(t_{n+1}) - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{C}(t_{n+1}) \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1}(t_{n+1})) \mathbf{C}_i^j(t_{n+1}) \right] \end{aligned} \quad (6.55)$$

zur Bestimmung des inelastischen Deformationstensors \mathbf{C}_i^j zum Zeitpunkt t_{n+1} . Die daraus berechnete Funktion

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\mathbf{C}_i^j(t_{n+1})) &= \mathbf{C}_i^j(t_{n+1}) - \mathbf{C}_i^j(t_n) \\ &- 2 \Delta t \left[(1 - \kappa(t_{n+1})) \frac{1}{r_B^j} + \kappa(t_{n+1}) \frac{1}{r_I^j} \right] \\ &\left[\mathbf{C}(t_{n+1}) - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{C}(t_{n+1}) \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1}(t_{n+1})) \mathbf{C}_i^j(t_{n+1}) \right] = \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

muss im Rahmen des Newton-Verfahrens gelöst werden. Diese Funktion ist nichtlinear in \mathbf{C}_i^j und muss formal linearisiert werden. Das geschieht über die

Entwicklung in eine Taylorreihe und dem Abbruch nach dem linearen Glied

$$\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})) + \frac{\partial \mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1}))}{\partial (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})} : ((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}) - (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})) = \mathbf{0}. \quad (6.57)$$

Dabei steht der Buchstabe k für den Iterationsindex im Newton-Verfahren. Die Differenz des zu linearisierenden Maßes zwischen der $(k + 1)$ -ten und k -ten Iteration wird abkürzend

$$\Delta (\mathbf{C}_i^j(t_{n+1})) = (\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}) - (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1}) \quad (6.58)$$

genannt und ist das Inkrement, über dessen Minimierung der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die partielle Ableitung der tensorwertigen Funktion \mathbf{f} nach dem Tensor 2. Stufe ergibt einen Tensor 4. Stufe und ist im übertragenen Sinne so etwas wie eine tangentiale Steifigkeit \mathbf{K}_T . Nach einigen Rechenschritten bzw. tensoriellen Umformungen ergibt sie sich zu

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_T &= \frac{\partial \mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1}))}{\partial (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})} \\ &= \left[1 + \frac{2}{3} \Delta t \left[(1 - \kappa(t_{n+1})) \frac{1}{r_B^j} + \kappa(t_{n+1}) \frac{1}{r_I^j} \right] \right. \\ &\quad \left. \text{tr} (\mathbf{C}(t_{n+1}) \cdot (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})) \right] \mathbf{I}^4 \\ &\quad - \frac{2}{3} \Delta t \left[(1 - \kappa(t_{n+1})) \frac{1}{r_B^j} + \kappa(t_{n+1}) \frac{1}{r_I^j} \right] \\ &\quad [(\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1}) \otimes [((\mathbf{C}_i^j)^{-T})^k(t_{n+1}) \cdot \mathbf{C}(t_{n+1}) \cdot ((\mathbf{C}_i^j)^{-T})^k(t_{n+1})]] . \end{aligned} \quad (6.59)$$

Dabei wird mit dem Symbol \mathbf{I}^4 der vierstufige Identitätstensor

$$\mathbf{I}^4 = (\mathbf{I} \otimes \mathbf{I})^T \quad (6.60)$$

eingeführt. Das Inkrement bzw. der Korrektur $\Delta (\mathbf{C}_i^j(t_{n+1}))$ wird über die

Invertierung des Tensors 4. Stufe \mathbf{K}_T berechnet

$$\Delta(\mathbf{C}_i^j(t_{n+1})) = -\mathbf{K}_T^{-1} : \mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})). \quad (6.61)$$

Mit diesem Inkrement wird der Tensor $(\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})$ unter Ausnutzung von (6.58) upgedatet auf den Tensor $(\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1})$. Anschließend wird das Residuum $\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1})) = \mathbf{0}$ geprüft. Hierzu muss ein geeignetes Konvergenzkriterium gewählt werden. In dieser Arbeit wird die Norm des Tensors $\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}))$ gebildet und als Abbruchkriterium der Wert 10^{-8} gewählt. Damit ist der Genauigkeit der Lösung genüge getan.

$$\|\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}))\| = \sqrt{\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1})) : \mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}))} \leq 10^{-8}. \quad (6.62)$$

Der Ablauf einer solchen Iteration soll nun kurz aufgelistet werden:

1. Wähle als Startwert für $(\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})$ den zuletzt abgespeicherten Wert $\mathbf{C}_i^j(t_n)$.
2. Berechne $\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1}))$.
3. Berechne die tangentielle Steifigkeit \mathbf{K}_T .
4. Löse das zugehörige Gleichungssystem (6.61) und bestimme das Inkrement $\Delta(\mathbf{C}_i^j(t_{n+1}))$.
5. Update der Lösung: Berechne mit $\Delta(\mathbf{C}_i^j(t_{n+1}))$ einen neuen Startwert $(\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1})$ unter Ausnutzung von Gleichung (6.58).
6. Berechne die Norm $\|\mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}))\|$ und prüfe das Konvergenzmaß. Ist das Abbruchkriterium nicht erreicht, setze mit $(\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t_{n+1}) \Rightarrow (\mathbf{C}_i^j)^k(t_{n+1})$ einen neuen Startwert und starte erneut bei Punkt 2.

Damit ist die numerische Umsetzung der erweiterten finiten Viskoelastizität vollständig und es kann im nächsten Kapitel mit der Parameteridentifikation begonnen werden.

Kapitel 7

Parameteridentifikation und Simulation

Im Rahmen der Parameteridentifikation muss ein inverses Problem gelöst werden. Die Materialparameter sollen unter der Zwangsbedingung ermittelt werden, dass die Ergebnisse aus der Simulation der experimentellen Versuchsabläufe mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Zur Lösung der inversen Problemstellung wird eine Zielfunktion in Form eines Qualitätskriteriums für die Übereinstimmung von Simulation und Experiment eingeführt. Die Zielfunktion $f(\mathbf{p})$ in Abhängigkeit vom Parametervektor \mathbf{p} ist als die Summe der Fehlerquadrate von Simulation zu Experiment formuliert und wird bezüglich der Materialparameter minimiert [123]. In mathematischer Form ausgedrückt lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt darstellen:

$$f(\mathbf{p}) := \|\mathbf{T}^{\text{num}}(\mathbf{p}) - \mathbf{T}^{\text{exp}}\| \longrightarrow \text{MIN}. \quad (7.1)$$

In dieser Gleichung steht

$$\mathbf{T}^{\text{exp}} = [T^{\text{exp}_1}, T^{\text{exp}_2}, \dots]^T \quad (7.2)$$

für die im Versuch bestimmten, experimentellen Werte und die Werte

$$\mathbf{T} = [T^{\text{num}_1}, T^{\text{num}_2}, \dots]^T \quad (7.3)$$

werden mit dem umgesetzten Modell numerisch über die Lösung des jeweiligen Randwertproblems bestimmt. Um die Fehlerquadratsumme auswerten zu können, müssen \mathbf{T}^{exp} und \mathbf{T}^{num} an denselben Stützstellen ausgewertet werden. Ist das nicht der Fall, so muss in geeigneter Weise interpoliert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Lösungsansatz für das Optimierungsproblem eine gradientenfreie Optimierungsmethode gewählt [123, 133]. Der entscheidende Vorteil eines gradientenfreien Verfahrens ist, dass es als *Black Box* auf die unterschiedlichsten Problemklassen und Materialmodelle angewandt werden kann, ohne eine aufwändige Berechnung der Sensitivitäten durchzuführen, die bei Gradientenverfahren benötigt werden.

Das Verfahren lässt sich wie folgt beschreiben:

Mit Hilfe eines iterativen Algorithmus, basierend auf Evolutionsstrategien, wird nach dem optimalen Parametersatz gesucht. Bei diesem Algorithmus wird zunächst ein Startvektor (Eltern) für die Modellparameter gewählt.

Mittels eines Zufallszahlengenerators werden durch Veränderung des Elternvektors mehrere Vektoren (Nachkommen) generiert [109, 133]. Im nächsten Schritt wird das Randwertproblem (RWP) für die unterschiedlichen Nachkommen ausgewertet, und die Vektoren mit den besten Zielfunktionswerten werden als Eltern für die nächste Generation verwendet.

Der Vorteil dieses Algorithmus ist, dass er auch bei Funktionen mit unsteptigen partiellen Ableitungen sehr robust ist, da er nur die Auswertung der Zielfunktion benötigt, nicht aber der Gradienten. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit, dass er in ein lokales Minimum konvergiert, geringer als bei den gradientenbasierten Verfahren, da die Suche von unterschiedlichen Startvektoren aus beginnt. Im Gegensatz zu gradientenbasierten Verfahren ist der Rechenaufwand jedoch höher.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Identifikationsprozeduren und anschließenden Simulationen schließen sowohl den Scherversuch- als auch den Zugversuch ein. Als erstes wird der experimentelle Datensatz des Scherversuches behandelt, der den Maßstabeffekt der Form „kleiner ist weicher“ beinhaltet.

Anschließend werden zusätzlich die Ergebnisse der Substanzproben aus dem Zugversuch herangezogen, um die Ergebnisse aus den dicksten Scherpoben zu verifizieren, welche das Bulkverhalten des Materials widerspiegeln.

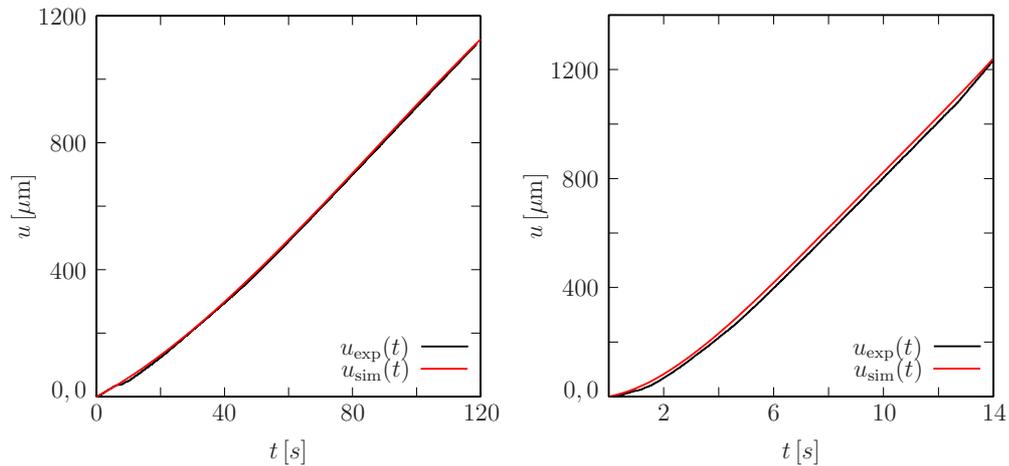


Abbildung 7.1: Experimentelle und numerische inhomogene Verschiebungsrandbedingungen $u(t)$ der dicken Schichten für die Scherraten von $0,004 \text{ s}^{-1}$ (links) und $0,04 \text{ s}^{-1}$ (rechts)

7.1 Identifikationen und Simulationen für den Scherversuch

Für den in dieser Arbeit ermittelten Datensatz aus Abschnitt 5.4 werden eine Reihe von Materialparametern bzw. Modellparametern eingeführt, nämlich $\mu_B, \mu_I, \mu_B^j, \mu_I^j, \alpha, \beta, r_B^j, r_I^j$, ($j = 1, \dots, n$), deren Bedeutung in Kapitel 6.1 erklärt worden ist. Diese sind im weiteren Verlauf dieser Arbeit strategisch zu ermitteln.

Die Strategie bei der Parameteridentifikation in Bezug auf das erweiterte kontinuumsmechanische Modell sieht die folgenden Schritte vor:

Als erstes werden die Materialparameter der Grundelastizität für den Bulk

μ_B und für die Interphase μ_I bestimmt. Dazu werden die dicksten Schichten zur Ermittlung des Bulk-Schermoduls μ_B ($\kappa = 0$ in der kompletten Klebung) herangezogen und die dünnsten Schichten zur Ermittlung des Interphasen-Schermoduls μ_I ($\kappa = 1$ in der kompletten Klebung). Die Schermoduln lassen sich aus der Steigung der jeweiligen Geraden aus dem Spannungs-Scherungsdiagramm bei minimalen Geschwindigkeiten (Grundelastizität) ablesen und ergeben sich zu $\mu_B = 1,70$ MPa und $\mu_I = 0,6$ MPa.

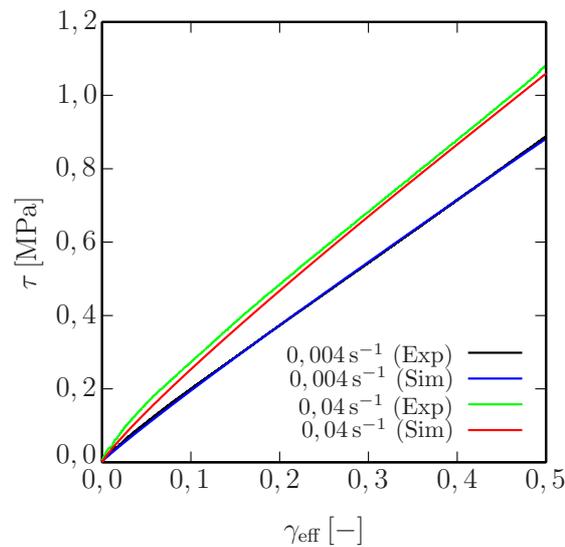


Abbildung 7.2: Vergleich von Simulation und Experiment an dicken Klebungen (hier $2206 \mu\text{m}$) mit den Scherraten von $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$

Der zweite Schritt liegt in der Aufgabe, die viskoelastischen Eigenschaften des Bulkmaterials zu bestimmen. Dazu werden die dicksten Schichten herangezogen. Unter der Annahme, dass die dicksten Schichten das Bulkverhalten repräsentieren, wird für den Strukturparameter die Bedingung $\kappa \equiv 0$ im gesamten Gebiet gesetzt.

Es hat sich gezeigt, dass in dem untersuchten Scherratenbereich von $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$ zwei Maxwell-Elemente ausreichend sind, um das viskoelastische Verhalten der Klebprobe gut abzubilden. Das Relaxationsverhalten wird, wie schon in [64] beschrieben, in einzelne Dekaden aufgeteilt. Bei den hier durchgeführten Scherversuchen werden durch die möglichen Belastungsraten zwei Dekaden angeregt, für die je ein Maxwell-Element angesetzt wird.

Die inhomogene Verschiebungsfunktion $u(t)$, die das Rahmenschergerät während der Messung auf die Probe aufbringt, wird direkt auf der Probe gemessen und als experimenteller Datensatz abgespeichert (Abb. 7.1). Somit wird die Möglichkeit geschaffen, die Verschiebungsfunktion $u(t)$ durch einen polynomialen Ansatz zu fitten und als inhomogene Randbedingung in die Simulation bzw. in die Parameteridentifikation einzubringen.

Die Abbildung 7.1 zeigt den experimentellen Datensatz $u(t)$ und die Approximation, wie sie in die Parameteridentifikation eingeht. Im Einzelnen lauten die Funktionen

$$u(t)_{\text{sim}} = 0,001 \frac{\text{mm}}{\text{s}^2} (5,38555 t + 0,06157 \text{s}^{-1} t^2 - 2,35544 * 10^{-4} \text{s}^{-2} t^3) \quad (7.4)$$

für die Rate von $0,004 \text{s}^{-1}$ im Zeitbereich $0 \leq t \leq 120 \text{s}$ und

$$\begin{aligned} u(t)_{\text{sim}} &= 0,001 \frac{\text{mm}}{\text{s}^2} (18,20715 t + 13,25322 \text{s}^{-1} t^2 \\ &\quad - 0,92406 \text{s}^{-2} t^3 + 0,02404 \text{s}^{-3} t^4) \end{aligned} \quad (7.5)$$

für die Rate von $0,04 \text{s}^{-1}$ im Zeitbereich $0 \leq t \leq 14 \text{s}$.

Da es sich um ein homogenes Randwertproblem handelt, reicht die Betrachtung eines Gauss-Punktes für die Parameteridentifikation aus. Die Abbildung 7.2 zeigt, dass die im Anschluss an die Parameteridentifikation durchgeführten Simulationen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Datensätzen sind. In den Diagrammen ist jeweils die effektive Schubspannung τ über der effektiven Scherung γ_{eff} geplottet. Die identifizierten Parameter der Maxwell-Elemente ergeben sich zu $\mu_{\text{B}}^1 = 1,949 \text{MPa}$, $\mu_{\text{B}}^2 = 0,417 \text{MPa}$, $r_{\text{B}}^1 = 2,883 \text{s}$, $r_{\text{B}}^2 = 92,556 \text{s}$.

Das gleiche Vorgehen wird im dritten Schritt für die viskoelastischen Eigenschaften der Interphase an den dünnsten Proben vollzogen ($\kappa = 1$ in der kompletten Klebung). Auch hier wird ein homogenes Problem gelöst, für das zwei Maxwell-Elemente angesetzt werden.

Die Verschiebungsfunktion bei dieser Probe ist fast linear, was sich auch an

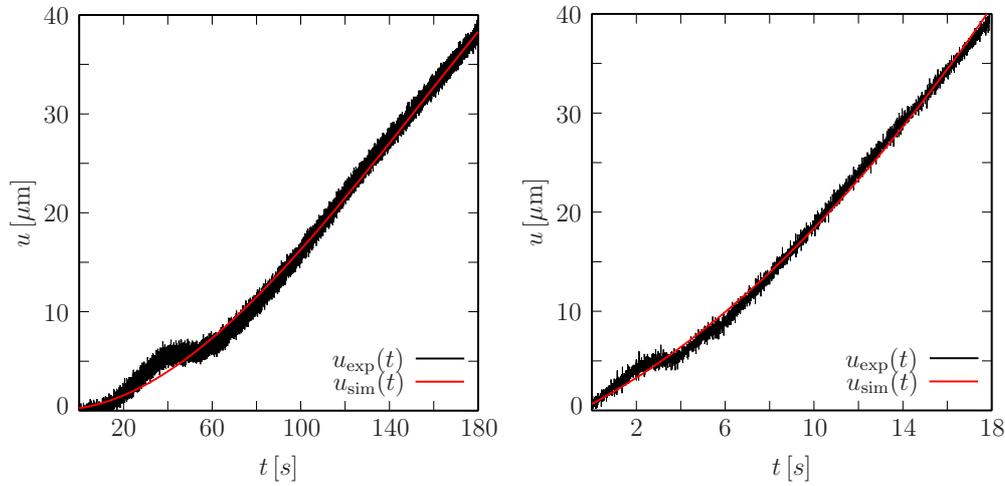


Abbildung 7.3: Experimentelle und numerische inhomogene Verschiebungsrandbedingungen $u(t)$ der dünnen Schichten für die Scherraten von $0,004 \text{ s}^{-1}$ (links) und $0,04 \text{ s}^{-1}$ (rechts)

der Spannungs-Scherungsantwort direkt ablesen lässt, siehe Abb. 7.3. Das hat mit der Tatsache zu tun, dass die dünnen Klebungen viel weicher sind als die dicken Klebungen und somit der Maschine einen geringeren Widerstand entgegensetzen. Trotzdem werden auch für diesen Fall die beiden inhomogenen Verschiebungsfunktionen experimentell ermittelt und gefittet. Es ergeben sich für die Deformationsrate von $0,004 \text{ s}^{-1}$ die Funktion

$$\begin{aligned}
 u(t)_{\text{sim}} &= 0,001 \frac{\text{mm}}{\text{s}^2} (0,24429 \text{ s}^1 + 0,0341 t \\
 &\quad + 0,00161 \text{ s}^{-1} t^2 - 3,46984 * 10^{-6} \text{ s}^{-2} t^3)
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

im Zeitbereich $0 \leq t \leq 170 \text{ s}$ und für die Rate von $0,04 \text{ s}^{-1}$ die Funktion

$$u(t)_{\text{sim}} = 0,001 \frac{\text{mm}}{\text{s}^2} (0,65821 \text{ s}^1 + 1,20672 t + 0,0565 \text{ s}^{-1} t^2) \tag{7.7}$$

im Zeitbereich $0 \leq t \leq 17 \text{ s}$. Beide funktionalen Verläufe gehen wiederum in die Parameteridentifikation als inhomogene Dirichlet-Randbedingung ein.

Im gesamten Feld wird zur Identifikation der Interphaseneigenschaft der Wert des Strukturparameters zu $\bar{\kappa} \equiv 1$ vorgeschrieben.

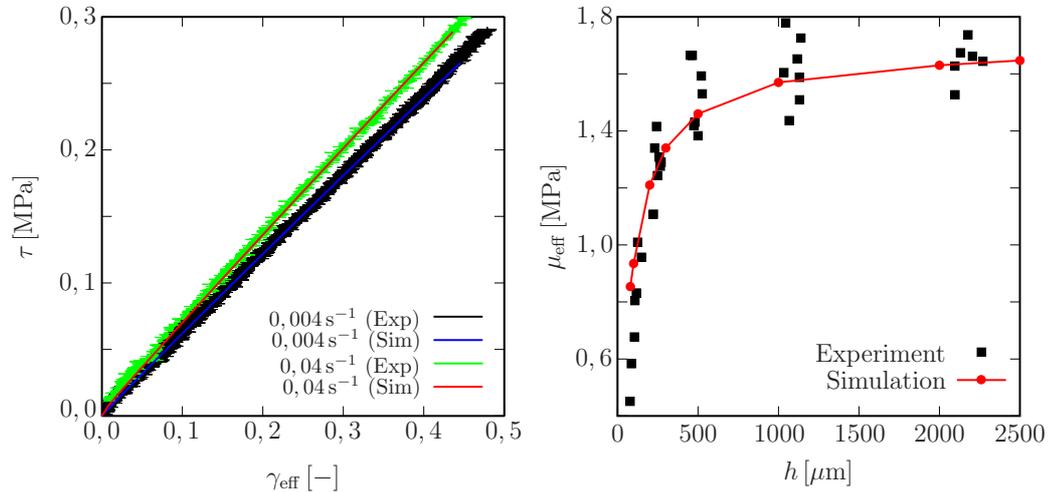


Abbildung 7.4: Vergleich von Simulation und Experiment an dünnen Klebungen (hier $86 \mu\text{m}$) mit den Scherraten von $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$ (links). Vergleich von Simulation und Experiment: Effektiver Schermodul μ_{eff} [MPa] über Klebschichtdicke h [μm] für die Grundelastizität (rechts).

Auch in Abbildung 7.4, links, zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den experimentellen Datensätzen und den zugehörigen Simulationen. Die identifizierten Parameter der Maxwell-Elemente für die Interphase sind $\mu_1^1 = 0,295 \text{ MPa}$, $\mu_1^2 = 0,089 \text{ MPa}$, $r_1^1 = 2,894 \text{ s}$, $r_1^2 = 92,296 \text{ s}$.

Vergleicht man den erhaltenen viskoelastischen Parametersatz der Interphase (dünne Schicht) mit dem des Bulks (dicke Schicht), so ist interessanterweise zu erkennen, dass die Relaxationszeiten schichtdickenunabhängig sind. Das viskoelastische Verhalten der betrachteten Klebungen unterscheidet sich lediglich in den Steifigkeiten/Schermoduln der Federn in den jeweiligen Maxwell-Elementen.

Als nächster Arbeitspunkt kommt das erweiterte Modell ins Spiel. Jetzt werden die beiden eingeführten Parameter α und β anhand des beobachteten Maßstabeffektes angepasst. Dazu wird der Datensatz der schichtdickenabhängigen Grundelastizität (Abb. 5.13) herangezogen.

In die Parameteridentifikation fließen sieben inhomogene Randwertprobleme der Schichtdicken von $100\ \mu\text{m}$, $200\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$, $400\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $1000\ \mu\text{m}$ und $2000\ \mu\text{m}$ ein, die im Rahmen einer gekoppelten Mehrfeld-Finite-Element-Rechnung gelöst werden. Die zugehörigen experimentellen Werte der effektiven Schermoduln μ_{eff} werden dabei aus der nichtlinearen Regressionsgleichung aus Abbildung 5.13 ermittelt.

Die Viskoelastizität wird bei diesem Teil der Identifikationsprozedur nicht berücksichtigt. Bei der Identifikation hat sich herausgestellt, dass die Lösung für den Strukturparameter nur vom Verhältnis der Modellparameter α und β abhängt. Diese Tatsache ist ausführlich im Abschnitt 6.1 anhand der Lösung der Helmholtz-Differentialgleichung erläutert worden. Aus diesem Grund wird $\beta = 1, 0\ \text{N}$ gesetzt. Damit bleibt das zu lösende Problem weiterhin von den physikalischen Einheiten her konsistent. Im folgenden wird die Parameteridentifikation vollzogen, und der Parameter α wird zu $657, 0\ \text{MPa}$ identifiziert.

Schaut man sich den Vergleich von experimentellen Datensatz der Grundelastizität mit den Ergebnissen der Simulation aus dem erweiterten Modell in Abbildung 7.4, rechts, an, so ist festzustellen, dass auch hier eine ordentliche Übereinstimmung zu finden ist. Lediglich der Bereich von Schichtdicken unter $100\ \mu\text{m}$ wird nur qualitativ richtig erfasst. Da die Streuung in diesem Bereich aber auch am Größten ist, darf das vorliegende Ergebnis durchaus als sehr ordentlich bewertet werden. Die Konvergenz in Richtung noch dickerer Schichten ($h \geq 2200\ \mu\text{m}$) zum Wert $\mu_{\text{eff}} = 1, 7\ \text{MPa}$ ist simuliert und bestätigt worden. Das erweiterte Modell lässt eine Extrapolation in einen noch dickeren Schichtdickenbereich zu [63].

Der letzte Schritt bei der Parameteridentifikation ist die Vereinigung des experimentellen viskoelastischen Datensatzes mit der Simulation auf Basis des erweiterten Modells. Hierzu werden Simulationen an Klebschichtdicken von $108\ \mu\text{m}$ bis hin zu $2206\ \mu\text{m}$ für die Scherraten von $0, 004\ \text{s}^{-1}$ und $0, 04\ \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Alle vorher identifizierten Material- und Modellparameter werden nun eingesetzt und berücksichtigt. Für den Strukturparameter κ wird lediglich die Dirichletrandbedingung an den Übergängen zum Substrat zu $\bar{\kappa} = 1$ vorgegeben.

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind mit dem dazugehörigen experimen-

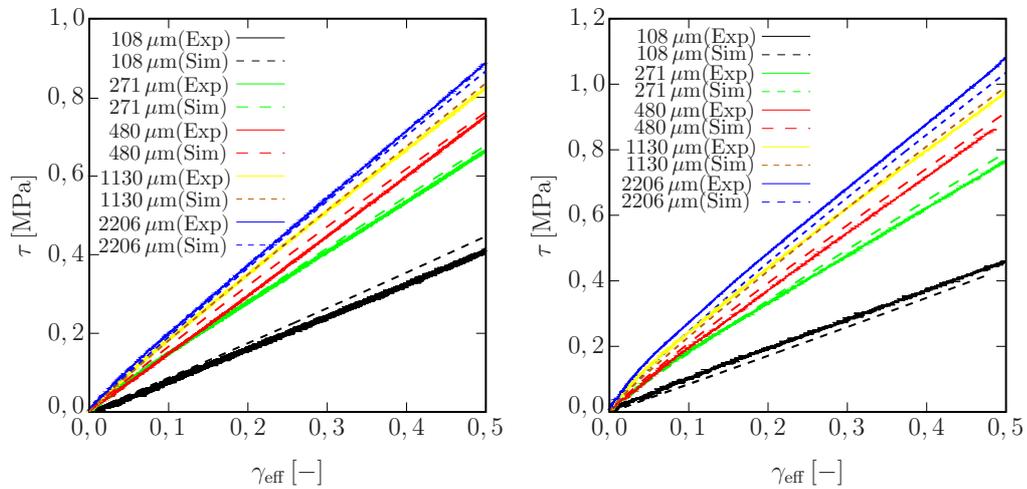


Abbildung 7.5: Vergleich des experimentellen viskoelastischen Datensatzes mit der Simulation am erweiterten Modell mit den Scherraten von $0,004 \text{ s}^{-1}$ und $0,04 \text{ s}^{-1}$ an Schichtdicken von $108 - 2206 \mu\text{m}$.

tellen Datensatz in den Abbildungen 7.5 für die entsprechende langsame Scherrate (links) und schnellere Scherrate (rechts) dargestellt. Hier lässt sich ebenso wie schon vorher bei allen anderen Ergebnissen sagen, dass eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Simulationen vorhanden ist. Aus diesem Grund wird von einer weiteren Anpassung der Parameter des erweiterten Modells abgesehen. Das hat im Hinblick auf die Parameteridentifikation die Auswirkung, dass diese viel weniger zeitintensiv ist. Eine weitere Anpassung der Viskoelastizität in Bezug auf das erweiterte Modell hätte auf Grund der Vielzahl der inhomogenen Randwertprobleme einen enormen Zeitaufwand bedeutet.

Als Abschluss soll eine kurze Zusammenfassung und Beurteilung des sequentiellen Vorgehens erfolgen:

- Mit den dünnen Klebschichten werden die viskoelastischen Eigenschaften der Interphase erfasst.
- Mit den dicken Klebschichten werden die viskoelastischen Eigenschaften für den Bulk erfasst.

- Über den Maßstabeffekt in der Grundelastizität werden die zusätzlichen Modellparameter α und β bestimmt.
- Der erhaltene Satz an Modell- und Materialparametern erlaubt es das viskoelastische Verhalten aller Schichtdicken als „Extrapolation“ richtig zu beschreiben.

Alles in allem ist das Modell in der Lage alle wesentlichen Effekte richtig zu erfassen und abzubilden.

7.2 Identifikationen und Simulationen für den Zugversuch

7.2.1 Identifikation der Grundelastizität und Viskoelastizität des PUR aus den nicht anodisierten Klebungen

Der nächste Punkt der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Bulkverhalten des verwendeten Polyurethans. Hierzu werden als erstes die experimentellen Daten der Zugversuche aus den delaminierten, nicht anodisierten Scherproben untersucht. Dieser Datensatz (vgl. Abb. 5.3) wird aufbereitet und als Spannungs-Deformation-Kurve mit Fehlerbalken geplottet. Anschließend wird der zu bestimmende Materialparameter μ_B mit der analytischen Lösung für das Neo-Hooke Stoffgesetz unter Verwendung des kommerziellen Fitting Tools der Software Origin Pro[®] zu 1,68 MPa bestimmt. Damit hat der hier ermittelte Schermodul eine Abweichung von weniger als 2 % vom Schermodul der dicken Klebschichten.

Die Abbildung 7.6 zeigt eine sehr gute Korelation zwischen den experimentellen Daten und der zugehörigen Simulation des Zugversuchs. Der aus den

7.2. IDENTIFIKATIONEN UND SIMULATIONEN FÜR DEN ZUGVERSUCH¹²³

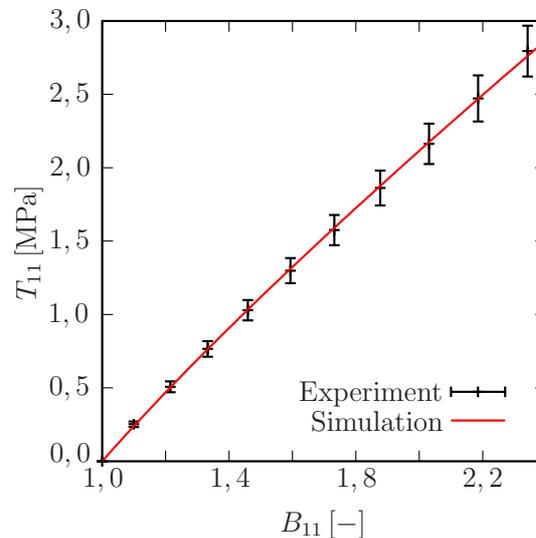


Abbildung 7.6: Vergleich des experimentellen Datensatzes der Grundelastizität aus den delaminierten Scherproben mit der Simulation.

dicken anodisierten Scherproben ermittelte Bulkwert wird bestätigt.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass auf diese Weise auch die Qualität der Versuche bestätigt wird. Dem Autor ist aus der Literatur nicht bekannt, dass Parameter in finiten Modellen aus unterschiedlichen Versuchstypen mit einer Genauigkeit bestimmt werden können, wie es hier der Fall ist.

Nun soll das viskoelastische Materialverhalten analysiert werden. Dazu werden die in Abschnitt 7.1 identifizierten Materialparameter der Viskoelastizität für den Bulk (dicke Schichten) verwendet. Für die Grundelastizität wird der zuvor ermittelte Bulkwert von 1,68 MPa zu Grunde gelegt. Die Ergebnisse der Simulation in Bezug auf den Datensatz der zyklischen Versuche (Abb. 5.5) sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Das linke Bild zeigt das Resultat für die Dehnrates von $0,0027 \text{ s}^{-1}$ (entspricht der Maschinengeschwindigkeit $\dot{u} = 0,1 \text{ mm/s}$), das rechte Bild beinhaltet die Ergebnisse für die Dehnrates von $0,027 \text{ s}^{-1}$ (entspricht der Maschinengeschwindigkeit $\dot{u} = 1,0 \text{ mm/s}$).

Beide Simulationsresultate zeigen eine recht ordentliche Übereinstimmung mit den experimentellen Datensatz. Die Verifikation kann als gelungen ange-

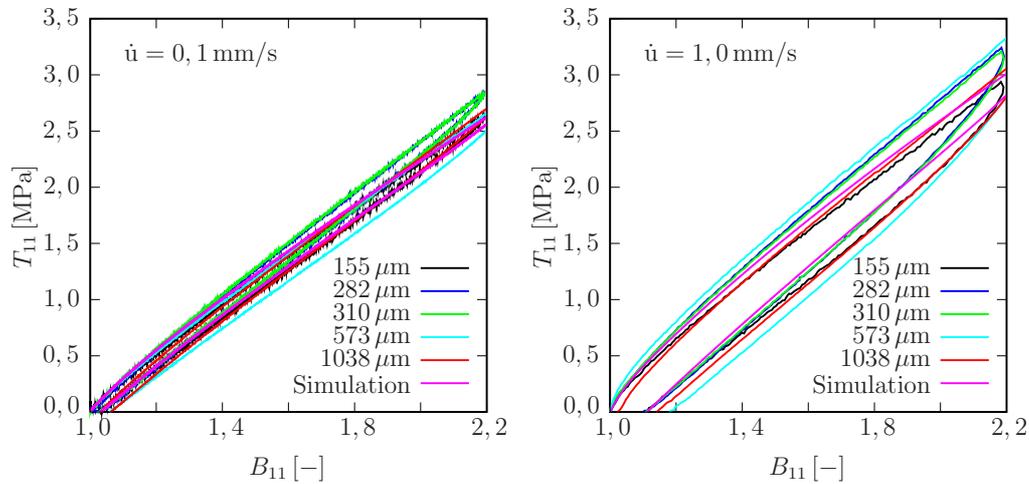


Abbildung 7.7: Viskoelastische zyklische Zugversuche verschiedener delaminierter Proben aus nicht anodisierten Klebungen für die Maschinengeschwindigkeit $\dot{u} = 0,1 \text{ mm/s}$ (entspricht einer Dehnrage von $0,0027 \text{ s}^{-1}$, links) und der Maschinengeschwindigkeit $\dot{u} = 1,0 \text{ mm/s}$ (entspricht der Dehnrage $0,027 \text{ s}^{-1}$, rechts): Vergleich von Experiment und Simulation.

sehen werden, obwohl die identifizierten Materialparameter aus einem ganz anderen Versuch (Scherversuch) verwendet werden.

7.2.2 Analytischer Vergleich von viskoelastischem Scher- und Zugversuch

Um diesbezüglich ein besseres Verständnis zu schulen, soll an dieser Stelle ein analytischer Vergleich von Scher- und Zugversuch erfolgen. Dazu wird die Spektralzerlegung des linken Cauchy-Green-Tensors

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \hat{=} \begin{bmatrix} 1 + \gamma_{\text{eff}}^2 & \gamma_{\text{eff}} & 0 \\ \gamma_{\text{eff}} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.8)$$

7.2. IDENTIFIKATIONEN UND SIMULATIONEN FÜR DEN ZUGVERSUCH¹²⁵

für den Deformationszustand des Scherversuchs durchgeführt. Es ergibt sich die Diagonalform von \mathbf{B} aus der Hauptachsentransformation zu

$$\mathbf{B}^D \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(2 + \gamma_{\text{eff}}^2 - \gamma_{\text{eff}}\sqrt{4 + \gamma_{\text{eff}}^2}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(2 + \gamma_{\text{eff}}^2 + \gamma_{\text{eff}}\sqrt{4 + \gamma_{\text{eff}}^2}) \end{bmatrix}. \quad (7.9)$$

Zieht man weiterhin die Wurzel aus den Eigenwerten von \mathbf{B} , so erhält man die Eigenwerte des linken Strecktensors \mathbf{U} als Funktion der Scherung γ_{eff} . In Bezug auf die Grundelastizität des Materials lässt sich damit die Aussage treffen, dass der zur Deformation des Scherversuchs korrespondierende Hauptachsenzustand ein biaxialer Deformationszustand ist, der in die eine Richtung eine maximale Streckung von ca. 28 % und in die andere Richtung eine Stauchung von maximal 22 % aufweist (jeweils korrespondierend zu $\gamma_{\text{eff}} = 0,5$).

Weiterhin wird nun die Spektralzerlegung der zeitlichen Änderung des Deformationstensors

$$\overset{\Delta}{\mathbf{B}} \hat{=} \begin{bmatrix} 2\gamma_{\text{eff}}\dot{\gamma}_{\text{eff}} & \dot{\gamma}_{\text{eff}} & 0 \\ \dot{\gamma}_{\text{eff}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.10)$$

durchgeführt. Es ergeben sich die Eigenwerte bzw. es ergibt sich die Diagonalform zu

$$(\overset{\Delta}{\mathbf{B}})^D \hat{=} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{\text{eff}}\dot{\gamma}_{\text{eff}} - \sqrt{1 + \gamma_{\text{eff}}^2}\dot{\gamma}_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{\text{eff}}\dot{\gamma}_{\text{eff}} + \sqrt{1 + \gamma_{\text{eff}}^2}\dot{\gamma}_{\text{eff}} \end{bmatrix}. \quad (7.11)$$

Auch hier kann ein Bezug zwischen Scher- und Zugversuch für das viskoelastische Materialverhalten hergestellt werden. Für den Scherratenbereich $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ von $0,0004 \text{ s}^{-1}$ bis hin zu $0,04 \text{ s}^{-1}$ und einem Deformationszustand γ_{eff} von 0 bis 0,5 ergeben sich für den Hauptachsenzustand korrespondierende Dehnraten, die einen zweiachsigen Zug-Druckzustand beinhalten. Diese zum

Scherversuch zugehörigen Dehnraten liegen zwar in der gleichen Dekade wie die Dehnraten aus dem Zugversuch ($0,00027\text{ s}^{-1}$ bis $0,027\text{ s}^{-1}$), können aber im extremalen Fall (größte Deformation und höchste Rate) bis zum dreifachen Wert in der Rate abweichen. Es lässt sich aus diesen analytischen Ergebnissen die Schlussfolgerung ziehen, dass der Scherversuch aufgrund seiner Biaxialität in Hauptachsenform der aussagekräftigere Versuch ist im Hinblick auf die Beschreibung des Materialverhaltens.

7.2.3 Identifikation der Parameter für die PUR-Substanzproben

Als letzte Verifikation werden zum Abschluss die Polyurethansubstanzproben untersucht. Dazu wird der in Kapitel 5.5 vorgestellte Datensatz verwendet.

Die Parameteridentifikation für die Grundelastizität ergibt sich nach der Anwendung des im oberen Abschnitt erwähnten kommerziellen Fitting Tools der Software Origin Pro[®] zu $\mu_B = 1,58\text{ MPa}$ bei einem Fehlermass von $\pm 0,00011$. Dieser Wert liegt um 6 % unter dem Wert aus Abbildung 7.6. Vergleicht man den Wert mit dem Bulkwert der dicken Schichten aus dem Scherversuch (Abb. 7.4, rechts), so liegen die Schermoduln um ca. 4 % auseinander. Ein sehr ordentliches Resultat, wenn man die unterschiedliche Herkunft bzw. Herstellung und Testung der Proben zu Grunde legt. Das Ergebnis für die Grundelastizität ist in Abbildung 7.8, oben links dargestellt.

Abbildung 7.8, oben rechts, zeigt die Ergebnisse von Simulation und Experiment für die Belastungspfade der Maschinengeschwindigkeiten von $\dot{u} = 0,01\text{ mm/s}$ bis $\dot{u} = 1,0\text{ mm/s}$ (entspricht den Dehnraten von $0,00027\text{ s}^{-1}$ bis $0,027\text{ s}^{-1}$). Auch hier lässt sich die Aussage machen, dass die aus dem Scherversuch für dicke Schichten identifizierten Materialparameter der beiden Maxwell-Elemente eine gute Übereinstimmung mit dem viskoelastischen, experimentellen Datensatz liefern. Lediglich im finiten Deformationsbereich sind leichte Abweichungen zu erkennen.

Weiterhin werden noch Simulationen für Relaxationsexperimente (Abb. 7.8,

7.2. IDENTIFIKATIONEN UND SIMULATIONEN FÜR DEN ZUGVERSUCH127

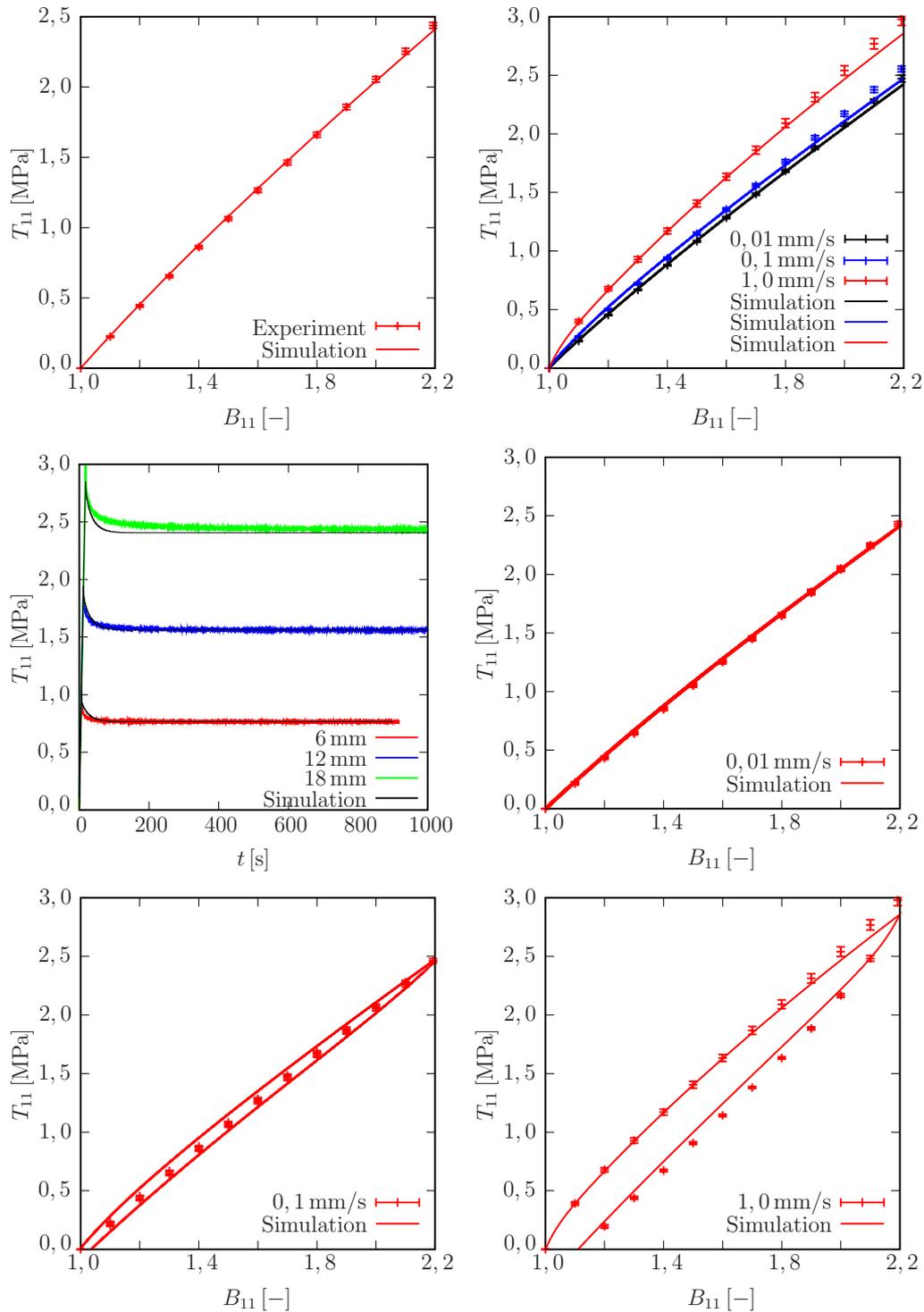


Abbildung 7.8: Grundelastizität (oben, links), viskoelastisches Materialverhalten (oben, rechts), Relaxationsversuche (mitte, links) und zyklische Zugversuche (mitte, rechts sowie unten) bei unterschiedlichen Dehnraten: Vergleich von Simulation und Experiment für die PUR-Substanzproben.

mitte links) und für zyklische Versuche (Abbildungen 7.8, mitte rechts und unten) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Simulationen zu den Relaxationsexperimenten zeigen, dass der ausrelaxierte Endwert erreicht wird und dass das Relaxationsverhalten adäquat abgebildet werden kann. Selbst der Peak-Wert am Anfang des Versuches wird gut getroffen. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass der Anfangswert nicht als Sprung in der Simulation aufgebracht wird, sondern analog zum Experiment mit der höchst möglichen Maschinengeschwindigkeit von $\dot{u} = 1,0 \text{ mm/s}$.

Die zyklischen Ergebnisse, welche den Belastungspfad aus Abbildung 7.8, oben rechts, beinhalten, zeigen auch im Entlastungsbereich ordentliche Übereinstimmungen mit den Experimenten. Alles in allem lässt sich die Aussage machen, dass dicke Klebschichten und Polyurethansubstanzproben das gleiche viskoelastische Materialverhalten aufweisen.

Kapitel 8

Modellierung von gefüllten Polymeren

8.1 Motivation und Ziel

Dieses Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit einer möglichen Anwendung des erweiterten Modells in Bezug auf das mechanische Verhalten von nanogefüllten Polymeren. Es ist aus der Literatur bekannt [101, 104, 120, 151, 152], dass die Füllpartikel an den Grenzen zum Matrixmaterial Interphasen ausbilden, die in ihrem mechanischen Verhalten stark von denen des Matrixmaterials abweichen können.

Die Abbildung 8.1, links, zeigt die Umgebung eines solchen Füllstoffpartikels aus den Anteilen Polymerbulk B und Interphase I. Der Partikel selber besteht meist aus Kohlenstoff und ist in seinen mechanischen Eigenschaften um ein vielfaches steifer als der Polymerbulk¹. Es wird angenommen,

¹Es sind aber auch Füllstoffe denkbar, die eine geringere Steifigkeit als die Polymermatrix haben.

dass die Interaktionszone des Füllstoffpartikels mit seiner Umgebung von der Dicke her konstant und unabhängig vom Füllerradius ist. So ist leicht ersichtlich, dass der Volumenanteil des entstehenden Interaktionsmaterials zwischen Füller und Matrix, der Interphase, nur von der Größe der Oberfläche des Füllers abhängig ist. Das bedeutet, dass bei gleichbleibender Füllerkonzentration bzw. bei gleichbleibendem Fülleranteil n^F im Material, kleinere Füllerradien bzw. Durchmesser zu einer größeren Oberfläche führen und somit der volumenspezifische Anteil der entstehenden Interphase überproportional anwächst (siehe Abbildung 8.1, rechts).

In dieser Arbeit sollen die Variation der Füllerkonzentration n^F und des Füllerradius r am repräsentativen Volumenelement numerisch mit dem erweiterten Modell untersucht werden. Dabei sollen die entstehenden Maßstabseffekte am Beispiel des Zug- und Schubversuches für die Grundelastizität bei finiten Deformationen herausgearbeitet werden.

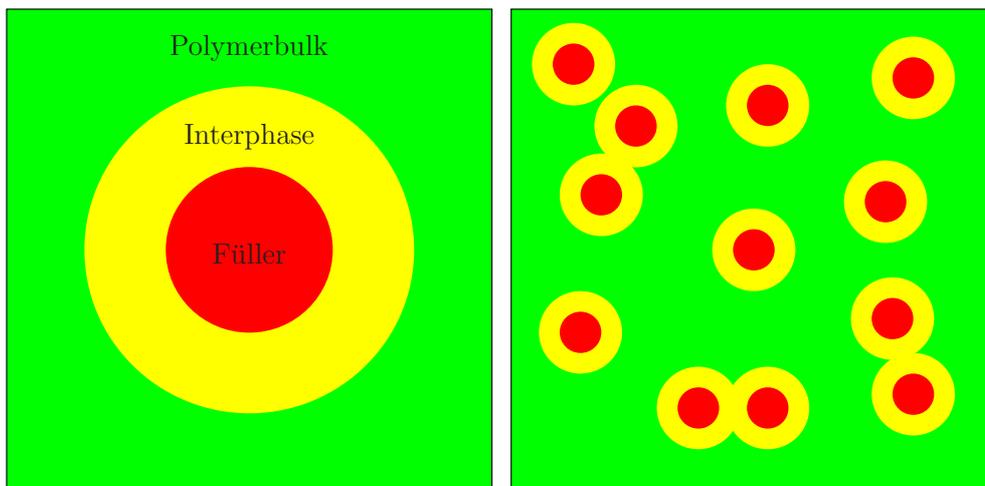


Abbildung 8.1: Aufbau der Umgebung eines Füllstoffpartikels aus Füller, Interphase und Polymerbulk (links) und Auswirkungen der Variation des Füllerradius (rechts)

8.2 Konstitutivtheorie

Bevor die numerischen Untersuchungen durchgeführt werden können, muss zunächst der konstitutive Rahmen abgesteckt werden. Ein gefülltes Polymer besteht im Allgemeinen aus dem Polymerbulk und den Füllstoffpartikeln (Kohlenstoffpartikel). Die entstehende Interphase zwischen den Kohlenstoffpartikeln und dem Polymerbulk soll, wie oben beschrieben, mit in die Berechnungen einfließen. Hierzu wird das in Kapitel 6 vorgestellte erweiterte Modell im Hinblick auf die Grundelastizität verwendet.

Für die konstitutive Beschreibung des Polymerbulks mit der Interphase als Übergang zum Füller wird für die freie Energiefunktion Ψ ein konstitutiver Split in einen Bulk- und einen Interphasenanteil veranschlagt. Außerdem werden, analog wie zuvor im Kapitel 6, quadratische Energieanteile des Strukturparameters κ und seines Gradienten Grad κ gewählt. Es wird ebenso analog wie zuvor eine Kopplung zwischen Strukturparameter κ und der ersten Invarianten des linken Cauchy-Green Tensors $\mathbf{I}_{\mathbf{B}}$ angenommen

$$\Psi = \Psi^{\mathbf{B}}(\mathbf{I}_{\mathbf{B}}, \kappa) + \Psi^{\mathbf{I}}(\mathbf{I}_{\mathbf{B}}, \kappa) + \Psi^{\mathbf{S}}(\kappa, \text{Grad } \kappa). \quad (8.1)$$

Damit sind die Prozessvariablen für diesen Teil der Modellierung zu

$$\mathcal{S} = \{ \mathbf{B}, \kappa, \text{Grad } \kappa \} \quad (8.2)$$

festgelegt. Das Materialverhalten wird über die Einführung eines volumetrischen Erweiterungsterms als nahezu inkompressibel modelliert, wie sich im Verlauf der Entwicklung der Konstitutivgleichungen noch zeigen wird.

Für den Füller selber wird an Stelle der Bilanz des Strukturparameters die Zwangsbedingung $\bar{\kappa} = 1$ eingeführt, die zusätzlich zur Impulsbilanz für diesen Teil des Materials numerisch umzusetzen ist. Damit wendet man einen numerischen Trick an, der es erlaubt, mit Hilfe von inneren Randbedingungen an den Füllerrändern zum Polymerbulk zu rechnen. Als Prozessvariable bleibt dann für diesen Teil der Modellierung lediglich der linke Cauchy-Green Tensor \mathbf{B} übrig.

Nach der totalen Differentiation der freien Energiefunktion Ψ folgt die Clausius-Planck-Ungleichung

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{T} - 2 \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \rho \Psi}{\partial \mathbf{B}} \right) : \mathbf{D} + \left(\mathbf{S} - \frac{\partial \rho \Psi}{\partial \text{Grad } \kappa} \cdot \mathbf{F}^T \right) \cdot \text{Grad } \dot{\kappa} \\ + \left(-\hat{\kappa} - \frac{\partial \rho \Psi}{\partial \kappa} \right) \dot{\kappa} \geq 0. \end{aligned} \quad (8.3)$$

An dieser Stelle muss im Ansatz der freien Energiefunktion das zu verwendende makroskopische Materialgesetz näher spezifiziert werden. Um den für diese Materialklasse typischen S-Schlag im Spannungs-Deformationsverhalten abbilden zu können, wird an Stelle des bisher verwendeten Neo-Hooke Modells ein Arruda-Boyce-Materialmodell gewählt [6, 20]. Dieses mikromechanisch motivierte 8-Ketten-Modell wird mit einem kompressiblen Erweiterungsterm nach Simo & Taylor [137] ergänzt, der als Penalty-Term fungiert. Die Spannungsfreiheit in der undeformierten Lage wird durch einen zusätzlichen eingeführten Term sichergestellt. Für den Materialteil des Polymerbulks und der Interphase ergeben sich die Anteile der freien Energiefunktion zu

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi^{\text{B}}(\mathbf{I}_{\text{B}}, \kappa) &= (1 - \kappa) \left[\mu_{\text{B}} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\text{B}} - 3) + \frac{1}{20 n_{\text{B}}} (\mathbf{I}_{\text{B}}^2 - 9) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{1050 n_{\text{B}}^2} (\mathbf{I}_{\text{B}}^3 - 27) - \ln \left(1 + \frac{3}{5 n_{\text{B}}} + \frac{99}{175 n_{\text{B}}^2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \lambda_{\text{B}} ((J - 1)^2 + (\ln J)^2) \right] \end{aligned} \quad (8.4)$$

und

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi^{\text{I}}(\mathbf{I}_{\text{B}}, \kappa) &= \kappa \left[\mu_{\text{I}} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\text{B}} - 3) + \frac{1}{20 n_{\text{I}}} (\mathbf{I}_{\text{B}}^2 - 9) + \frac{1}{1050 n_{\text{I}}^2} (\mathbf{I}_{\text{B}}^3 - 27) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \ln \left(1 + \frac{3}{5 n_{\text{I}}} + \frac{99}{175 n_{\text{I}}^2} \right) \right] + \frac{1}{2} \lambda_{\text{I}} ((J - 1)^2 + (\ln J)^2) \right]. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Der große Vorteil des Arruda-Boyce-Modells gegenüber zum Beispiel einem Ogden-Modell liegt in der Tatsache, dass das Arruda-Boyce-Modell ledig-

lich über zwei Materialparameter $\mu_{B,I}$ und $n_{B,I}$ für den Polymerbulk und die Grenzschicht verfügt. Weiterhin entfällt die beim Ogden-Modell nötige Spektralzerlegung des linken Cauchy-Greenschen Tensors. Bei der Entwicklung der inversen Langevin-Funktion [149] in eine Taylorreihe werden in diesen Untersuchungen nur die ersten drei Glieder berücksichtigt. Das geschieht lediglich aus Übersichtlichkeitsgründen und mindert die Qualität der zu zeigenden Effekte in keiner Weise.

Weiterhin wird für den Anteil des Strukturparameters und seines Gradienten der bereits verwendete Ansatz

$$\rho_0 \Psi^S(\kappa, \text{Grad } \kappa) = \frac{1}{2} \alpha \kappa^2 + \frac{1}{2} \beta (\text{Grad } \kappa)^2 \quad (8.6)$$

gewählt.

Die Füller können sich in ihrem grundsätzlichen Verhalten vom Polymer unterscheiden und einem beliebigen Spannungs-Dehnungsverhalten folgen. Hier wird zur Modellierung der Füllstoffe der gleiche Ansatz des Arruda-Boyce-Modells gewählt, der das folgende Aussehen hat

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi^F(I_{\mathbf{B}}) &= [\mu_F \left[\frac{1}{2} (I_{\mathbf{B}} - 3) + \frac{1}{20 n_F} (I_{\mathbf{B}}^2 - 9) + \frac{1}{1050 n_F^2} (I_{\mathbf{B}}^3 - 27) \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(1 + \frac{3}{5 n_F} + \frac{99}{175 n_F^2} \right) \right] + \frac{1}{2} \lambda_F ((J - 1)^2 + (\ln J)^2). \end{aligned} \quad (8.7)$$

Damit folgen die Materialparameter für den kompletten Bereich der Struktur zu

$$\mu_F, \mu_B, \mu_I, n_F, n_B, n_I, \lambda_F, \lambda_B, \lambda_I, \alpha, \beta. \quad (8.8)$$

Die Differentiation der freien Energiefunktion nach den Prozessvariablen und die anschließende Auswertung der Clausius-Planck-Ungleichung liefert die Konstitutivgleichungen für den Polymerbulk mit Interphase in der Form der

Gleichung für den Cauchy-Spannungstensors

$$\begin{aligned}
\mathbf{T} &= (1 - \kappa) \lambda_{\mathbf{B}} \left[(J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right] \mathbf{I} + \kappa \lambda_{\mathbf{I}} \left[(J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right] \mathbf{I} \\
&+ (1 - \kappa) \left[J^{-1} \mu_{\mathbf{B}} \left(1 + \frac{1}{5 n_{\mathbf{B}}} \mathbf{I}_{\mathbf{B}} + \frac{11}{175 n_{\mathbf{B}}^2} \mathbf{I}_{\mathbf{B}}^2 \right) \mathbf{B} \right. \\
&- \left. J^{-1} \mu_{\mathbf{B}} \left(1 + \frac{3}{5 n_{\mathbf{B}}} + \frac{99}{175 n_{\mathbf{B}}^2} \right) \mathbf{I} \right] \\
&+ \kappa \left[J^{-1} \mu_{\mathbf{I}} \left(1 + \frac{1}{5 n_{\mathbf{I}}} \mathbf{I}_{\mathbf{B}} + \frac{11}{175 n_{\mathbf{I}}^2} \mathbf{I}_{\mathbf{B}}^2 \right) \mathbf{B} \right. \\
&- \left. J^{-1} \mu_{\mathbf{I}} \left(1 + \frac{3}{5 n_{\mathbf{I}}} + \frac{99}{175 n_{\mathbf{I}}^2} \right) \mathbf{I} \right], \tag{8.9}
\end{aligned}$$

und für den Produktionsterm des Strukturparameters

$$\begin{aligned}
\hat{\kappa} &= -J^{-1} \alpha \kappa - J^{-1} \frac{1}{2} (\lambda_{\mathbf{I}} - \lambda_{\mathbf{B}}) [(J - 1) + (\ln J)^2] \\
&- J^{-1} \mu_{\mathbf{I}} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) + \frac{1}{20 n_{\mathbf{I}}} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}}^2 - 9) + \frac{1}{1050 n_{\mathbf{I}}^2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}}^3 - 27) \right. \\
&- \left. \ln J \left(1 + \frac{3}{5 n_{\mathbf{I}}} + \frac{99}{175 n_{\mathbf{I}}^2} \right) \right] \\
&- J^{-1} \mu_{\mathbf{B}} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) + \frac{1}{20 n_{\mathbf{B}}} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}}^2 - 9) + \frac{1}{1050 n_{\mathbf{B}}^2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}}^3 - 27) \right. \\
&- \left. \ln J \left(1 + \frac{3}{5 n_{\mathbf{B}}} + \frac{99}{175 n_{\mathbf{B}}^2} \right) \right]. \tag{8.10}
\end{aligned}$$

Weiterhin erhält man nach (6.30) für den Flussterm \mathbf{S} des Strukturparameters den Zusammenhang

$$\mathbf{S} = J^{-1} \beta \mathbf{B} \cdot \text{grad } \kappa. \tag{8.11}$$

Für den Füller ergibt sich analog

$$\begin{aligned}
 \mathbf{T} &= \lambda_F \left[(J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right] \mathbf{I} \\
 &+ \left[J^{-1} \mu_F \left(1 + \frac{1}{5 n_F} \mathbf{I}_B + \frac{11}{175 n_F^2} \mathbf{I}_B^2 \right) \mathbf{B} \right. \\
 &\left. - J^{-1} \mu_F \left(1 + \frac{3}{5 n_F} + \frac{99}{175 n_F^2} \right) \mathbf{I} \right].
 \end{aligned} \tag{8.12}$$

Damit sind alle benötigten konstitutiven Gleichungen bereitgestellt und die numerischen Untersuchungen können begonnen werden.

8.3 Festlegung des repräsentativen Elementarvolumen (REV)

Zur Festlegung der Größe des repräsentativen Volumenelementes werden Studien verschiedener Elementarvolumen im Scher- und Zugversuch getestet. Abbildung 8.2 zeigt die drei verwendeten unterschiedlichen Randwertprobleme, die unter der Ausnutzung von periodischen Randbedingungen berechnet werden. Ausgehend von einem Füllpartikel mit umgebenden Polymerbulk wird die Lage dieses Partikels statistisch gestört. Der maximale Abstand des Füllstoffpartikels zum Rand ist dabei zu $0,1r$ restringiert. So können sich die Füllstoffpartikel nicht überschneiden, aber über die umgebende Interphase interagieren. An die untersuchten Einheitszellen werden anschließend die gleichen Zellen systematisch angehängt (Abb. 8.2, rechts) und es werden die gleichen Schub- und Zugtests vollzogen.

An dieser Stelle wird der folgende Parametersatz nach Tabelle 8.1 festgelegt:

μ_F [MPa]	μ_B [MPa]	μ_I [MPa]	n_F [-]	n_B [-]	n_I [-]
10,0	1,7	3,4	2,0	2,0	2,0
λ_F [MPa]	λ_B [MPa]	λ_I [MPa]	β [N]	α [MPa]	
10,0	10,0	10,0	1,0	600	

Tabelle 8.1: Verwendete Materialparameter

Damit wird ein fünffacher Steifigkeitsunterschied zwischen Füller und Polymerbulk und ein doppelter Steifigkeitsunterschied zwischen Polymerbulk und Interphase postuliert. Weiterhin wird zwischen den Schermoduln $\mu_{F,B,I}$ und den zugehörigen Laméparametern $\lambda_{F,B,I}$ ebenso ein vielfacher Steifigkeitsunterschied angenommen, um nahezu inkompressibles Materialverhalten widerzuspiegeln. Auf eine weitere Versteifung der Füllstoffpartikel wird verzichtet, da die verwendete Elementformulierung quasi starre Partikel mit umgebendem weichen Polymerbulk aufgrund der entarteten Elementverzerrung im Übergangsbereich nicht abzubilden vermag.

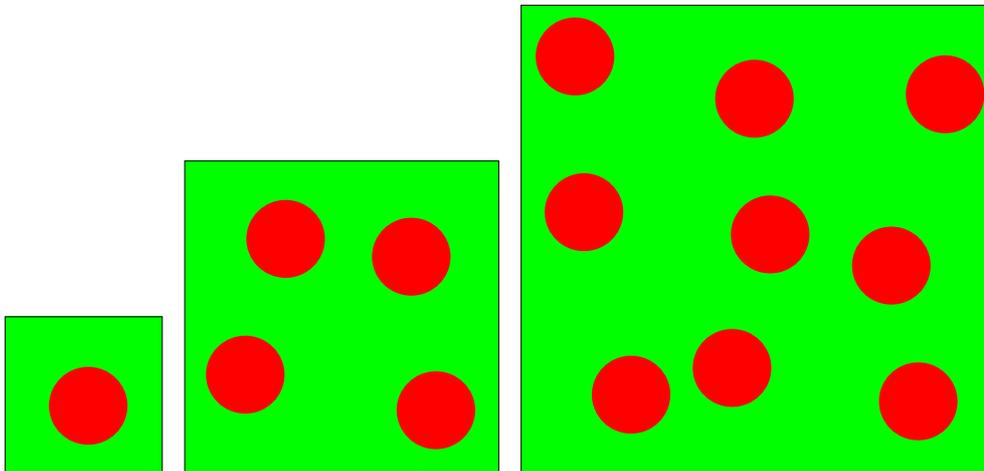


Abbildung 8.2: Aufbau einer statistisch gestörten Einheitszelle (links) und sukzessive Fortpflanzung dieser Zelle in der Ebene (Mitte und rechts)

Die Schubversuche werden genauso wie die Zugversuche unter finiten Deformationen ausgeführt, d. h. für die Schubversuche wird eine Scherung von $\gamma_{\text{eff}} = 0,5$ angesetzt (das entspricht einem Scherwinkel von $26,7^\circ$) und für die Zugversuche werden 150% Dehnung als Deformationsmaß angesetzt.

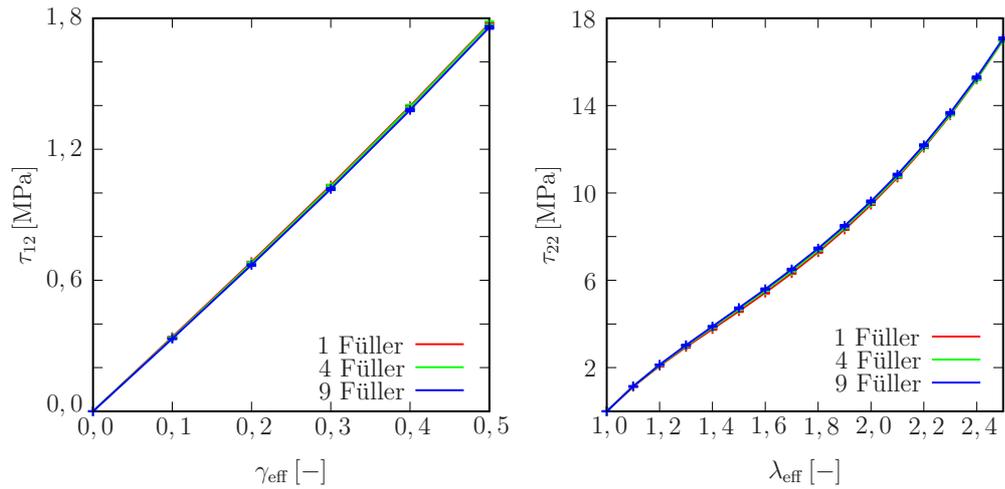


Abbildung 8.3: Schub- und Zugberechnungen zum repräsentativen Volumenelement bei einem Füllergehalt von $n^F = 20\%$

Die Abbildung 8.3, links, zeigt die erzielten Ergebnisse aus den Schubversuchen für die oben genannten verschiedenen Elementarvolumen in Form der effektiven Spannung τ_{12} als Funktion der effektiven Scherung γ_{eff} . Abbildung 8.3, rechts, zeigt die Ergebnisse aus den Zugversuchen. Hier sind ebenso die unterschiedlichen repräsentativen Volumen getestet worden und die effektiven Spannungen in Zugrichtung τ_{22} über die effektiven Streckungen in derselben Richtung λ_{eff} geplottet worden. Der Füllergehalt beträgt $n^F = 20\%$.

Sowohl die Daten aus dem Schubversuch als auch die Daten aus dem Zugversuch zeigen, dass eine sehr geringe Abweichung der Lösungen untereinander zu erkennen ist. Die Lösung ist für den Fall des ersten verwendeten Elementarvolumens schon soweit auskonvergiert, dass das zugehörige Volumen als repräsentatives Volumenelement fungieren kann. Die Standardabweichung in Form des geringen Fehlerbalkens weist zudem darauf hin, dass das Problem gutmütig gestellt ist und die einzelne Elementarzelle für die weiteren Untersuchungen ausreicht.

8.4 Numerische Beispiele

Nach der Festlegung des repräsentativen Volumenelementes (REV) werden in diesem Abschnitt weitere numerische Untersuchungen vollzogen. Es wird zum Einen eine konstante Füllerkonzentration von $n^F = 20\%$ angenommen, und der Füllerradius wird variiert. Alternativ wird ein konstanter Füllerradius vorausgesetzt und der Volumenanteil des Füllers wird variabel gehalten.

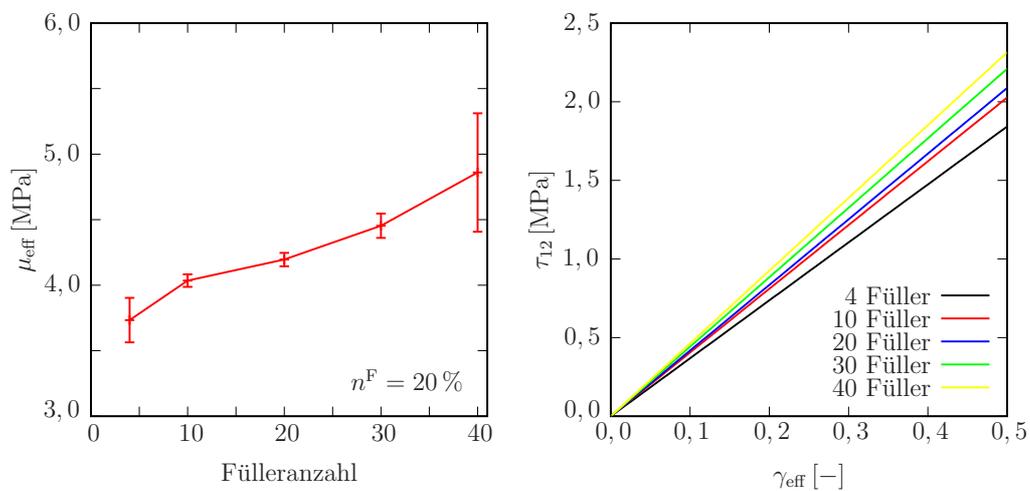


Abbildung 8.4: Effektiver Schermodul μ_{eff} über Füllernzahl (links) und finite Scherversuche für unterschiedliche Füllernzahlen (rechts), beides für die gleiche konstante Füllerkonzentration von $n^F = 20\%$

8.4.1 Variation des Füllerradius

Zuerst werden die Versuche mit konstantem Fülleranteil $n^F = 20\%$ wie folgt umgesetzt:

In numerischen Schubversuchen und Zugversuchen werden Rechnungen mit verschiedenen Füllerradien durchgeführt, so dass zwischen 4 und 40 Füllstoffpartikel im REV zu finden sind. Die Lage der einzelnen Füllstoffpartikel wird dabei statistisch gestört, so dass sich Partikel nicht überschneiden, aber über die Ausbildung der Interphase interagieren können.

Die Simulationen werden zum einen im Bereich kleiner Deformationen durchgeführt, um den effektiven Schermodul μ_{eff} bzw. den effektiven Elastizitätsmodul E_{eff} zu bestimmen. Diese Untersuchung wird für jede statistisch verteilte Anordnung der Partikel vollzogen. Zum Anderen wird für jede untersuchte Anzahl von Partikeln das Randwertproblem, das den Mittelwert der statistischen Auswertung beinhaltet, für finite Deformationen gerechnet (Abb. 8.4, rechts bzw. Abb. 8.5, rechts).

Die Abbildungen aus dem Schubversuch (Abb. 8.4, links) und aus dem Zugversuch (Abb. 8.5, links) zeigen beide den zu erwartenden Effekt, nämlich einen Maßstabeffekt der Form „kleinere Partikel erzeugen eine Versteifung“. Dieser Effekt liegt bei gleichbleibender Füllerkonzentration in der Größe der Oberfläche der Partikel in Verbindung mit der entstehenden Interphase begründet. Es ist mit der Zunahme der Anzahl der Partikel eine Steifigkeitszunahme von über 20 % aus den Schub- und Zugdatensätzen abzulesen. Dieser Effekt bestätigt sich ebenso unter finiten Deformationen (Abb. 8.4 bzw. 8.5, rechts).

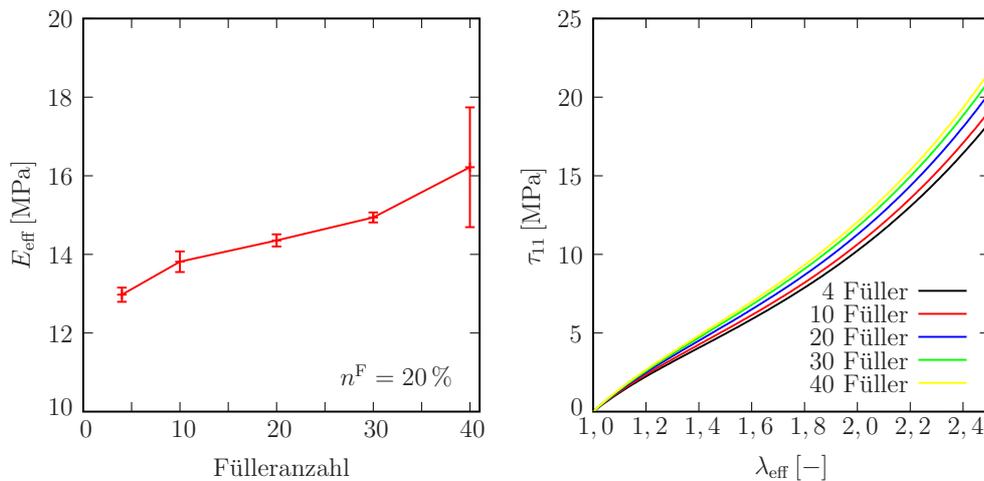


Abbildung 8.5: Effektiver Elastizitätsmodul E_{eff} über Füllernzahl (links) und finite Zugversuche für unterschiedliche Füllernzahlen (rechts), beides für die gleiche Füllerkonzentration von $n^F = 20\%$

Um ein Gefühl für den Strukturparameter κ und seine Interaktion in Bezug auf das gesamte Materialverhalten des REV zu bekommen, werden in Abbildung 8.6 Isolinienplots des klassischen Ansatzes eines zweikomponentigen

Materialies (links) mit dem Verlauf der Interaktion des Strukturparameters auf dasselbe verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Strukturparameter an der Grenzfläche zu den Füllstoffpartikeln den Wert $\kappa = 1,0$ einnimmt und dann über eine gewisse Breite, die Interphase, abfällt auf den Polymerbulkwert $\kappa = 0,0$. Ebenso ist der Überlagerungseffekt bei benachbarten Partikeln in Folge der entstehenden Interphase zu erkennen.

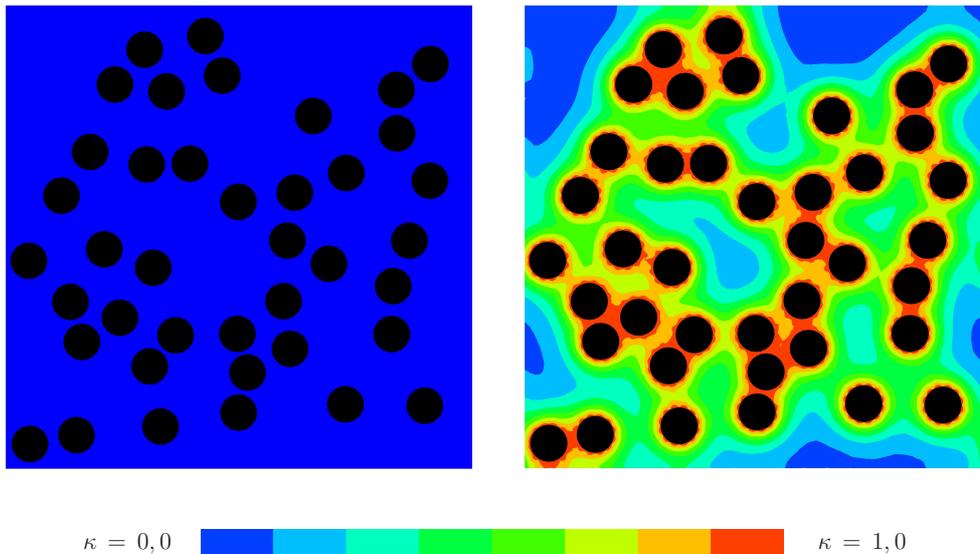


Abbildung 8.6: Klassischer Isolinienplot der Struktur links und mit dem erweiterten Modell bzw. der Primärvariablen κ (rechts)

8.4.2 Variation der Füllerkonzentration

Als nächstes numerisches Beispiel wird der Radius der Füllstoffpartikel konstant gehalten, und die Füllerkonzentration wird variiert. Dabei wird der Volumenanteil des Füllstoffes zwischen 4 % und 20 % variiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8.7 für den Schubversuch und in den Abbildungen 8.8 für den Zugversuch dargestellt.

Sowohl der Verlauf des effektiven Schermoduls über der Füllerkonzentration aus Abbildung 8.7, links, als auch der Verlauf des effektiven Elastizitätsmoduls über der Füllerkonzentration aus Abbildung 8.8, links, zeigen

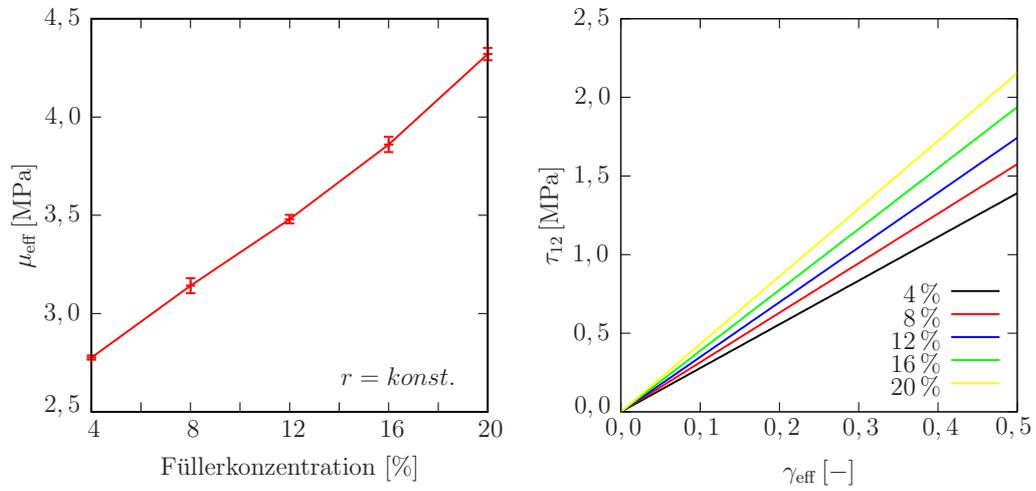


Abbildung 8.7: Effektiver Schermodul μ_{eff} über Füllerkonzentration (links) und finite Scherversuche für unterschiedliche Füllerkonzentrationen (rechts), beides für den gleichen Füllerradius r

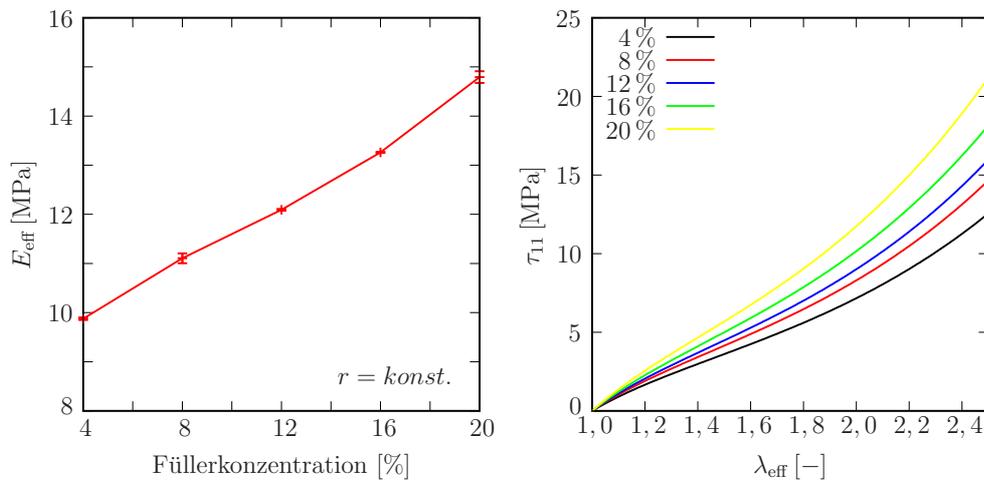


Abbildung 8.8: Effektiver Elastizitätsmodul E_{eff} über Füllerkonzentration (links) und finite Zugversuche für unterschiedliche Füllerkonzentrationen (rechts), beides für den gleichen Füllerradius r

beide den Versteifungseffekt des REV mit zunehmendem Füllergehalt. Hier werden nun zwei Effekte überlagert. Zum einen versteift das Material auf-

grund der Tatsache, dass der Füllstoffgehalt vergrößert wird. Zum anderen wird diesem Effekt der Versteifungseffekt aus den entstehenden Interphasen überlagert, da mehr Partikel mehr Interphasen erzeugen, die das Polymerbulk in ihrer Umgebung versteifen.

Beide Datensätze aus Schub- und Zugversuch werden wiederum statistisch ausgewertet, nachdem jeweils sechs verschiedene gestörte Randwertprobleme berechnet worden sind. Anschließend wird ein Repräsentant je Konzentrationsverhältnis für finite Deformationen im Schub- und Zugbereich geplottet (Abb. 8.7, rechts und 8.8, rechts). Diese Simulationen bestätigen den vorher analysierten Versteifungseffekt mit zunehmender Füllerkonzentration.

Fazit: Alles in allem bietet das entwickelte, erweiterte Modell auch die Möglichkeit auf andere Anwendungsfälle, in denen Maßstabeffekte herausgearbeitet werden sollen.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erfassung des Einflusses von Randschichten/Interphasen auf das mechanische Verhalten von Klebungen.

Auf der experimentellen Seite sind aus einem elastomeren Polyurethan (PUR) Zugproben und Klebungen unterschiedlicher Schichtdicke auf Aluminium und auf anodisiertem Aluminium in Form von Scherproben hergestellt worden.

Mit einaxialen Zugversuchen und Scherversuchen an dicken Klebschichten ist das viskoelastische Bulkverhalten bei Raumtemperatur (RT) bestimmt worden. Für diesen Zweck sind spezielle hochgenaue Messgeräte entwickelt und vorhandene Messvorrichtungen adaptiert worden. Die Ergebnisse der unterschiedlichen makroskopischen Versuche haben sich wechselseitig bestätigt und zu einem finiten viskoelastischen Materialmodell des PUR im Bulk geführt.

An unterschiedlich dicken Klebungen auf anodisierten Aluminiumprüfkörpern sind Scherversuche mit verschiedenen Dehnraten durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind abhängig von der Schichtdicke, d. h. sie zeigen ausgeprägte Maßstabeffekte der Form „dünner ist weicher“.

Weiterhin ist das Aushärteverhalten bzw. Steifigkeitsverhalten von Klebungen und Substanzproben (Zugproben) in Abhängigkeit der Nachbehandlungsart untersucht worden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das verwendete PUR eine Ruhezeit von 6 Wochen unter Schutzgasatmosphäre im Handschuhkasten benötigt, um einen mechanisch auskonvergierten Zustand in Bezug auf das Steifigkeitsverhalten zu gewährleisten.

In dem theoretischen Teil der Arbeit ist ein makroskopisches, viskoelastisches Stoffgesetz (Neo-Hooke), welches das beobachtete Materialverhalten abbilden kann, aus der Literatur aufgearbeitet und numerisch für finite Deformationen umgesetzt worden. Die Materialparameter des Modells sind durch geeignete Optimierungsverfahren, die auf Evolutionsstrategien basieren, anhand der experimentellen Daten bestimmt worden.

Zur Erfassung des Maßstabeffektes ist auf der Basis einer erweiterten Kontinuumstheorie das finite, viskoelastische, makroskopische Modell um einen skalarwertigen Strukturparameter ergänzt worden, der die geänderten Materialeigenschaften im Bereich der Randschicht/Interphase phänomenologisch beschreibt, ohne im Einzelnen auf die Mikrostruktur einzugehen. Auch dieses Modell ist für finite Deformationen entwickelt und numerisch umgesetzt worden. Durch die Wahl der Steifigkeitswerte für die Interphase in Bezug auf den Steifigkeitswert des Bulks können sowohl weiche als auch steife Randschichten abgebildet werden. Das Modell ist anhand des experimentellen Datensatzes für die Klebungen auf anodisierten Aluminiumsubstraten für die Grundelastizität und die Viskoelastizität angepasst worden. Die Abwärtskompatibilität des erweiterten Modells zum klassischen finiten viskoelastischen Materialgesetz ist dabei bestätigt worden.

Damit ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem derzeitigen Stand des Wissens erreicht worden, denn die konventionelle Modellierung von Klebungen setzt ein isotropes, homogenes Kontinuum über die gesamte Klebschichtdicke voraus, ohne auf die speziellen mechanischen Eigenschaften von Randschichten/Interphasen einzugehen.

9.2 Ausblick auf künftige Arbeiten

Die vorliegenden Ergebnisse aus den Experimenten an Klebungen mit unterschiedlich vorbehandelten Substraten zeigen diametrale Maßstabeffekte. Dieser Befund bedarf dringend genauerer mechanischer Untersuchungen auf mikroskopischer Ebene, die aber aufgrund ihrer Komplexität Gegenstand eines weiteren eigenständigen Projektes sein werden. Dabei sollen die dazu geeigneten Methoden, wie z. B. Raster-Kraft-Mikroskopie und Nanoindentation herangezogen werden.

Der Fokus des in dieser Arbeit vorgestellten Projektes liegt in der nächsten Bearbeitungsphase auf der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf Bulk und Klebung, wobei besonderes Augenmerk auf den Glasübergangsbereich gelegt werden soll. Für die Umsetzung der thermomechanischen Kopplung sollen in experimenteller Hinsicht Zug- und Scherversuche bei konstanten Temperaturen im Bereich von -50°C bis 100°C durchgeführt werden. Somit kann das mechanische Verhalten der Randschicht/Interphase im Glasübergangsbereich und im Glas untersucht und analysiert werden. Theoretisch bedeutet dies, dass die vorliegenden Modelle mit der Temperatur gekoppelt werden müssen.

Dieser Schritt ist wegen des charakteristischen thermomechanischen Materialverhaltens aller Polymere von zentraler Bedeutung. Da sich bei Temperaturänderungen die Relaxationszeiten des Polymers verändern, können durch die Berücksichtigung von Temperaturänderungen weitreichende Erkenntnisse über die viskoelastischen Eigenschaften des Polymers gewonnen werden, insbesondere können Ergebnisse in den Bereich höherer Dehnraten extrapoliert werden (Konzept der Masterkurve, Ferry [44]). Die Konstruktion der Masterkurve ist ein empirisches Verfahren. In verschiedenen isothermen Relaxationsversuchen werden effektive zeitabhängige Steifigkeiten im doppellogarithmischen Maßstab über der Zeit aufgetragen, aus welchen die Masterkurve bzgl. einer gewählten Referenztemperatur durch Horizontalverschiebung der isothermen Teilkurven konstruiert wird. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ist zugleich Voraussetzung für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, wie sie z. B. in der Automobilindustrie oder in der Luft- und Raumfahrttechnik zu finden sind.

Ein weiterer wichtiger zu untersuchender Aspekt ist der Einfluss des Substrates und seiner Oberflächenbeschaffenheit auf die Ausbildung der Interphase [35, 74, 92, 156]. Hierbei sollen die Versuche auf die für die Anwendungstechnik sehr interessanten Substrate Edelstahl und Glas erweitert werden. Ein wichtiges Merkmal des hier vorliegenden Modells diesbezüglich ist darin zu sehen, dass das zugrunde liegende Materialgesetz jederzeit verändert oder ersetzt werden kann, wenn es die experimentellen Resultate verlangen. Deshalb darf erwartet werden, dass das Modell grundsätzlich auf andere Verbunde und Beschichtungen angewendet werden kann.

Als Abrundung in Bezug auf die Untersuchungen des Bulkmaterials sind Biaxialversuche bei hohen Dehnraten geplant. Damit wird der Einfluss mehrachsiger Spannungszustände auf das Bulkverhalten studiert.

Außerdem soll und wird die Zusammensetzung und der Verlauf der Polyaddition des Polyurethans gezielt beeinflusst, um ebenfalls die mechanischen Eigenschaften der Klebung zu variieren.

Literaturverzeichnis

- [1] ALTENBACH, J. & H. ALTENBACH [1994]. *Einführung in die Kontinuumsmechanik*. B. G. Teubner, Stuttgart.
- [2] ALTS, T. [1979]. ‘On the energy-elasticity of rubber-like materials.’ *Prog. Coll. Pol. Sci. S.*, **66**, pp. 367–375.
- [3] AMIN, A., M. ALAM & Y. OKUI [2002]. ‘An improved hyperelasticity relation in modeling viscoelasticity response of natural and high damping rubbers in compression: experiments, parameter identification and numerical verification.’ *Mech. Mater.*, **34**, pp. 75–95.
- [4] AMIN, A., M. ALAM & Y. OKUI [2003]. ‘Measurement of lateral deformation in natural and high damping rubbers in large deformation uniaxial tests.’ *J. Test. Eval.*, **31(6)**, pp. 524–532.
- [5] AMIN, A., A. LION, S. SEKITA & Y. OKUI [2006]. ‘Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification.’ *Int. J. Plast.*, **22**, pp. 1610–1657.
- [6] ARRUDA, E. M. & M. C. BOYCE [1993]. ‘A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, pp. 389–412.
- [7] AUFRAY, M. & A. ROCHE [2007]. ‘Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation.’ *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, pp. 387–393.

- [8] BATAL, J. [2002]. *Möglichkeiten zur Messung der Haftkraft einer strukturierten Polymeroberfläche*. Studienarbeit, Universität des Saarlandes.
- [9] BATAL, J. [2004]. *Haftkraftmessung an biomimetisch strukturierten Polymeroberflächen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes.
- [10] BATAL, J., W. POSSART, U. MÜLLER, J. KRÜGER, M. JOHLITZ & S. DIEBELS [2006]. ‘Mechanical approach to the influence of the interphase on size effects of adhesive layers.’ *Proc. Poster, 'The 3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III), Beijing, PR China, 15.-18.10.06*, **3**, pp. 408–416.
- [11] BERGSTRÖM, J. S. & M. C. BOYCE [1998]. ‘Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **46**, pp. 931–954.
- [12] BESDO, D. & J. IHLEMANN [2003]. ‘A phenomenological constitutive model for rubberlike materials and its numerical applications.’ *Int. J. Plast.*, **19**, pp. 1019–1036.
- [13] BOCKENHEIMER, C., B. VALESKE & W. POSSART [2002]. ‘Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment.’ *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, pp. 349.
- [14] BOEHLER, J. P. [1987]. *Representations for isotropic and anisotropic non-polynomial tensor functions*, pp. 31–53. Springer Verlag, Wien.
- [15] BÖL, M. [2005]. *Numerische Simulation von Polymernetzwerken mit Hilfe der Finite-Element-Methode*. Ruhr-Universität Bochum, Mitteilung Nr. 135.
- [16] BÖL, M. & S. REESE [2006]. ‘Finite element modelling of rubber-like polymers based on chain statistics.’ *Int. J. Solids Structures*, **43**, pp. 2–26.
- [17] BOUCHET, J. & A. A. ROCHE [2002]. ‘The formation of epoxy/metal interphases: Mechanisms and their role in practical adhesion.’ *J. Adhesion*, **78**, pp. 799–830.

- [18] BOUCHET, J., A. A. ROCHE & P. HAMELIN [2002]. ‘Internal stresses, young’s modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminum alloy.’ *Thin Solid Films*, **355**, pp. 270–276.
- [19] BOUCHET, J., A. A. ROCHE & E. JACQUELIN [2002]. ‘How do residual stresses and interphase mechanical properties affect practical adhesion of epoxy diamine/metallic substrate systems?’ *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, pp. 1603–1623.
- [20] BOYCE, M. R. & E. M. ARRUDA [2000]. ‘Constitutive models for rubber elasticity: A review.’ *Rubber Chem. Technol.*, **73**, pp. 504–523.
- [21] BUECHE, F. [1961]. ‘Mullins effect and rubber-filler interaction.’ *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, pp. 271–281.
- [22] CAHN, J. W. [1958]. ‘Free energy of a nonuniform system II: Thermodynamic basis.’ *J. Chem. Phys.*, **30(5)**, pp. 1121–1124.
- [23] CAHN, J. W. & J. E. HILLIARD [1958]. ‘Free energy of a nonuniform system I: Interfacial free energy.’ *J. Chem. Phys.*, **28(2)**, pp. 258–267.
- [24] CAHN, J. W. & J. E. HILLIARD [1959]. ‘Free energy of a nonuniform system I: Nucleation in a two-component incompressible fluid.’ *J. Chem. Phys.*, **31(3)**, pp. 688–699.
- [25] CAPRIZ, G. [1980]. *Continua with Microstructures*, volume 35 of *Springer Tracts in Natural Philosophy*. Springer, New York.
- [26] CAPRIZ, G., P. PODIO-GUIDUGLI & W. WILLIAMS [1982]. ‘On balance equations for materials with affine structure.’ *Meccanica*, **17**, pp. 80–84.
- [27] CHADWICK, P. [1974]. ‘Thermo-mechanics of rubberlike materials.’ *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, **276**, pp. 371–403.
- [28] CHUNG, J., M. MUNZ & H. STURM [2005]. ‘Amine-cured epoxy surface morphology and interphase with copper: An approach employing electron beam lithography and scanning force microscopy.’ *J. Adhesion Sci. Technol.*, **19**, pp. 1263–1276.
- [29] COLEMAN, B. D. & M. E. GURTIN [1967]. ‘Thermodynamics with internal variables.’ *J. Chem. Phys.*, **47**, pp. 597–613.

- [30] COLEMAN, B. D. & W. NOLL [1961]. ‘Foundations of linear viscoelasticity.’ *Reviews of Modern Physics*, **33**, pp. 239–249.
- [31] COLEMAN, B. D. & W. NOLL [1963]. ‘The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **13**, pp. 167–178.
- [32] COSSERAT, E. & F. COSSERAT [1909]. *Théorie des corps déformables*. A. Hermann et Fils, Paris.
- [33] DIEBELS, S. [2000]. *Mikropolare Zweiphasenmodelle: Modellierung auf der Basis der Theorie Poröser Medien*. Habilitationsschrift, Institut für Mechanik (Bauwesen), Nr. II-4, Universität Stuttgart.
- [34] DIEBELS, S., M. JOHLITZ, H. STEEB, W. POSSART & J. BATAL [2007]. ‘A continuum-based model capturing size effects in polymer bonds.’ *J. Phys.: Conf. Ser.*, **62**, pp. 34–42.
- [35] DIEBELS, S., H. STEEB & W. POSSART [2005]. ‘Effects of the interphase on the mechanical behaviour of thin adhesive films - a modelling approach.’ in *W. Possart (ed.) Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 319–335.
- [36] EHLERS, W. [1996]. ‘Grundlegende Konzepte in der Theorie Poröser Medien.’ *Technische Mechanik*, **16**, pp. 63–76.
- [37] EHLERS, W. & P. ELLSIEPEN [1998]. ‘PANDAS: Ein FE-System zur Simulation von Sonderproblemen der Bodenmechanik.’ In *Finite Elemente in der Baupraxis: Modellierung, Berechnung und Konstruktion*, Beiträge zur Tagung FEM '98 an der TU Darmstadt am 5. und 6. März 1998, edited by P. Wriggers, U. Meißner, E. Stein & W. Wunderlich, pp. 431–400. Ernst & Sohn, Berlin.
- [38] ERINGEN, A. C. & E. S. SUHUBI [1964]. ‘Nonlinear theory of simple micro-elastic solids - I.’ *Int. J. Engng. Sci.*, **2**, pp. 189–203.
- [39] ERINGEN, C. [1976]. *Polar and Nonlocal Field Theories*, volume IV of *Continuum Physics*. Academic Press, Boston-New York.
- [40] ERINGEN, C. [1999]. *Microcontinuum Field Theories, Vol. I: Foundations and Solids*. Springer-Verlag, Berlin.

- [41] ESHELBY, J. D. [1951]. ‘The force on an elastic singularity.’ *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, **244**, pp. 87–112.
- [42] FATA, D. [2005]. *Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen – Vernetzung und Alterung*. Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [43] FATA, D., C. BOCKENHEIMER & W. POSSART [2005]. ‘Epoxyes on stainless steel - curing and aging.’ in *W. Possart (ed.) Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 479–505.
- [44] FERRY, J. D. [1980]. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
- [45] FURUTANI, Y., M. NAITO, W. LU & Y. TOMITA [2005]. ‘Evaluation of deformation behavior of carbon-black-filled rubber under cyclic straining.’ *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A*, **71**, pp. 1109–1115.
- [46] GENT, A. N. [1996]. ‘A new constitutive relation for rubber.’ *Rubber Chem. Technol.*, **69**, pp. 59–61.
- [47] GERLACH, S. & A. MATZENMILLER [2007]. ‘On parameter identification for material and microstructural properties.’ *GAMM-Mitt.*, **30**, pp. 481–505.
- [48] GÖKTEPE, S. & C. MIEHE [2005]. ‘A micro-macro approach to rubber-like materials. Part III: The micro-sphere model of anisotropic Mullins-type damage.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, pp. 2259–2283.
- [49] GOODMAN, M. A. & S. C. COWIN [1972]. ‘A continuum theory for granular materials.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **44**, pp. 249–266.
- [50] HARWOOD, J. A. C., L. MULLINS & A. R. PAYNE [1965]. ‘Stress softening in natural rubber vulcanizates Part II: Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers.’ *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, pp. 3011–3021.
- [51] HASHIN, Z. [1983]. ‘Analysis of composite materials – a survey.’ *J. Appl. Mech.*, **50**, pp. 481–505.

- [52] HASHIN, Z. & S. SHTRIKMAN [1963]. ‘A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, pp. 127–140.
- [53] HAUPT, P. [2000]. *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Springer-Verlag, Berlin.
- [54] HAUPT, P. [2000]. ‘On the dynamic behaviour of polymers under finite strains: constitutive modelling and identification of parameters.’ *Int. J. Solids Structures*, **37**, pp. 3633–3646.
- [55] HAUPT, P. & A. LION [2001]. ‘A generalisation of the Mooney-Rivlin model to finite linear viscoelasticity.’ In *Constitutive Models for Rubber*, edited by D. Besdo, R. H. Schuster & J. Ihlemann, pp. 57–64. Swets & Zeitlinger, London.
- [56] HAUPT, P. & A. LION [2002]. ‘On finite linear viscoelasticity of incompressible isotropic materials.’ *Acta Mech.*, **159**, pp. 87–124.
- [57] HAUPT, P. & C. TSAKMAKIS [1989]. ‘On the application of dual variables in continuum mechanics.’ *Continuum Mech. Therm.*, **1**, pp. 165–196.
- [58] HEINRICH, G. & M. KALISKE [1997]. ‘Theoretical and numerical formulation of a molecular based constitutive tube-model of rubber elasticity.’ *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **7**, pp. 227–241.
- [59] HESTENS, M. R. & E. STIEFEL [1952]. ‘Methods of conjugate gradients for solving linear systems.’ *Journal Research National Bureau of Standards*, **49**, pp. 409–436.
- [60] HILL, R. [1963]. ‘Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, pp. 357–372.
- [61] HUET, C. [1997]. ‘An integrated micromechanics and statistical continuum thermodynamics approach for studying the fracture behaviour of microcracked heterogeneous materials with delayed response.’ *Eng. Fract. Mech.*, **58**, pp. 459–556.
- [62] IHLEMANN, J. [2002]. *Kontinuumsmechanische Nachbildung hochbelasteter technischer Gummiwerkstoffe*. Dissertation, Universität Hannover.

- [63] JOHLITZ, M., S. DIEBELS, J. BATAL, H. STEEB & W. POSSART [2008]. ‘Size effects in polyurethane bonds: Experiments, modelling and parameter identification.’ *J. Mat. Sci.*. accepted.
- [64] JOHLITZ, M., H. STEEB, S. DIEBELS, A. CHATZOURIDOU, J. BATAL & W. POSSART [2007]. ‘Experimental and theoretical investigation of nonlinear viscoelastic polyurethane systems.’ *J. Mat. Sci.*, **42**, pp. 9894–9904.
- [65] KAFADAR, C. B. & C. ERINGEN [1971]. ‘Micropolar media - I: The classical theory.’ *Int. J. Engng. Sci.*, **9**, pp. 271–305.
- [66] KALISKE, M. & G. HEINRICH [1999]. ‘An extended tube-model for rubber elasticity: Statistical-mechanical theory and finite element implementation.’ *Rubber Chem. Technol.*, **72**, pp. 602–632.
- [67] KALISKE, M. & H. ROTHERT [1997]. ‘Formulation and implementation of three-dimensional viscoelasticity at small and finite strains.’ *Comp. Mech.*, **19**, pp. 228–239.
- [68] KALMYKOV, Y. B., N. V. DRAKIN & O. L. DUBRAVA [1989]. ‘Effect of filler size and concentration on the physicommechanical properties of a composite polymer material.’ *Mekhanika Kompozitnykh Materialov*, **2**, pp. 204–213.
- [69] KANZOW, J., F. FAUPEL, W. EGGER, P. SPERR, G. KÖGEL, C. WEHLACK, A. MEISER & W. POSSART [2005]. ‘Depth-resolved analysis of the ageing behavior of epoxy thin films by positron spectroscopy.’ in *W. Possart (ed.) Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 465–477.
- [70] KECK, J. [1998]. *Zur Beschreibung finiter Deformation von Polymeren, Experimente, Modellbildung, Parameteridentifikation und Finite-Elemente-Formulierung*. Dissertation, Bericht-Nr. I-5 des Instituts für Mechanik (Bauwesen), Lehrstuhl I, Universität Stuttgart.
- [71] KLAPP, O. & M. SCHLIMMER [1997]. ‘Ermittlung von Kennfunktionen für Klebstoffe unter mehrachsiger Beanspruchung.’ *Hrsg. K. Friedrich. Tagung Kaiserslautern, 17. 19.09.1997, Frankfurt, DGM Informationsgesellschaft mbH*, **17**, pp. 827–832.

- [72] KLÜPPEL, M. & J. SCHRAMM [2000]. ‘A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filler reinforced elastomer systems.’ *Macromol. Theory Simul.*, **9**, pp. 742–754.
- [73] KRÖNER, E. [1960]. ‘Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und eigenspannungen.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **4**, pp. 273–334.
- [74] KRÜGER, J., U. MÜLLER, R. BACTAVATCHALOU, D. LIEBSCHER, M. SANDER, W. POSSART, C. WEHLACK, J. BALLER & D. ROUXEL [2005]. ‘Mechanical interphases in epoxies as seen by nondestructive high-performance brillouin microscopy.’ in *W. Possart (ed.) Adhesion - Current Research and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2005*, pp. 125–142.
- [75] KRÜGER, J. K., W. POSSART, R. BACTAVACHALOU, U. MÜLLER, T. BRITZ, R. SANTUARY & P. ALNOT [2004]. ‘Gradient of the mechanical modulus in glass–epoxy–metal joints as measured by Brillouin microscopy.’ *J. Adhesion*, **80**, pp. 585–599.
- [76] KUHN, W. [1934]. ‘Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen.’ *Kolloid-Zeitschrift*, **68**, pp. 2–15.
- [77] KUHN, W. & F. GRÜN [1942]. ‘Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelberechnung hochelastischer Stoffe.’ *Kolloid-Zeitschrift*, **101**, pp. 248–271.
- [78] LAIARINANDRISANA, L., R. PIQUES & A. ROBISSON [2003]. ‘Experimental microelasticity of two porous solids.’ *Int. J. Plast.*, **19**, pp. 977–1000.
- [79] LEE, E. H. [1969]. ‘Elastic-plastic deformation at finite strain.’ *J. Appl. Mech.*, **36**, pp. 1–6.
- [80] LEE, E. H. & D. T. LIU [1967]. ‘Finite-strain elastic-plastic theory with application to plane-wave analysis.’ *J. Appl. Phys.*, **38(1)**, pp. 19–27.
- [81] LION, A. [1996]. ‘A constitutive model for carbon black filled rubber, experimental results and mathematical representation.’ *Continuum Mech. Thermodyn.*, **8**, pp. 153–169.

- [82] LION, A. [1997]. ‘On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **45**, pp. 1805–1834.
- [83] LION, A. [1997]. ‘A physically based method to represent the thermo-mechanical behaviour of elastomers.’ *Acta Mech.*, **123**, pp. 1–25.
- [84] LION, A. [2000]. *Thermomechanik von Elastomeren*. Berichte des Instituts für Mechanik der Universität Kassel (Bericht 1/2000). ISBN 3-89792-023-9.
- [85] LION, A. [2004]. ‘Phenomenological modelling of the material behaviour of carbon black-filled rubber in continuum mechanic.’ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **57**, pp. 184–190.
- [86] LIU, I. S. [1972]. ‘Method of Lagrangian multipliers for exploitation of the entropy principle.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **46**, pp. 131–148.
- [87] LUBLINER, J. [1985]. ‘A model of rubber viscoelasticity.’ *Mech. Res. Commun.*, **12**, pp. 93–99.
- [88] MAHNKEN, R. [1998]. *Theoretische und numerische Aspekte zur Parameteridentifikation und Modellierung bei metallischen Werkstoffen*. Habilitation, Institut für Baumechanik und Numerische Methoden F98/2, Universität Hannover.
- [89] MAHNKEN, R. & M. SCHLIMMER [2004]. ‘Numerical aspects for simulation of strength difference in elasto-plasticity for adhesive materials.’ *Int. J. Numer. Meth. Eng.*.
- [90] MARCKMANN, G. & E. VERRON [2006]. ‘Comparison of hyperelastic models for rubberlike materials.’ *Rubber Chem. Technol.*, **79**, pp. 835–858.
- [91] MATZENMILLER, A. & S. GERLACH [2006]. ‘Parameter identification of elastic interphase properties in fiber composites.’ *Composites*, **37**, pp. 117–126.
- [92] MEISER, A., C. WEHLACK & W. POSSART [2005]. ‘Chemical processes during ageing in ultra-thin epoxy films on metals.’ in W. Possart (ed.) *Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 445–463.

- [93] MIEHE, C. [1988]. *Zur numerischen Behandlung thermomechanischer Prozesse*. Dissertation, Institut für Baumechanik und Numerische Mechanik, Universität Hannover, Bericht-Nr. F88/6.
- [94] MIEHE, C. & S. GÖKTEPE [2005]. ‘A micro-macro approach to rubber-like materials. Part II: The micro-sphere model of finite rubber viscoelasticity.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, pp. 2231–2258.
- [95] MIEHE, C., S. GÖKTEPE & F. LULEI [2004]. ‘A micro-macro approach to rubber-like materials. Part I: The non-affine micro-sphere model of rubber elasticity.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **52**, pp. 2617–2660.
- [96] MIEHE, C. & J. KECK [2000]. ‘Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation.’ *J. Mech. Phys. Solids*, **48**, pp. 323–365.
- [97] MOONEY, M. [1940]. ‘A theory of large elastic deformation.’ *J. Appl. Phys.*, **11**, pp. 582–592.
- [98] MÜLLER, I. [1971]. ‘The coldness, a universal function in thermoelastic bodies.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **41**, pp. 319–332.
- [99] MÜLLER, U., D. LIEBSCHNER, M. SANDER, R. BACTAVATCHALOU, R. SANCTURAY, W. POSSART & J. KRÜGER [2005]. ‘Astonishingly long ranged mechanical interphases at polymer/solid boundaries.’ *Verhandl. Dt. Phys. Gesell., Reihe VI*, **40**, pp. 100.
- [100] MULLINS, L. & N. R. TOBIN [1965]. ‘Stress softening in rubber vulcanizates Part I: Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber.’ *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, pp. 2993–3009.
- [101] MUNZ, M. [2006]. ‘Evidence for a three-zone interphase with complex elastic-plastic behaviour: nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite.’ *J. Physics D: Appl. Phys.*, **39**, pp. 4044–4058.
- [102] NEMAT-NASSER, S. & M. HORI [1993]. *Micromechanics*. North-Holland, Amsterdam.

- [103] OGDEN, R. W. [1972]. ‘Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids.’ *Proc. R. Soc. Lond. A*, **326**, pp. 565–584.
- [104] PAPANICOLAOU, G. C., P. S. THEOCARIS & G. D. SPATHIS [1980]. ‘Adhesion efficiency between phases in fibre-reinforced polymers by means of the concept of boundary interphase.’ *Prog. Coll. Pol. Sci. S.*, **258**, pp. 1231–1237.
- [105] PÉREZ-CARILLO, L. A., M. PUCA, M. RABELERO, K. E. MEZA, J. E. PUIG, E. MENDIZÁBAL, F. LÓPEZ-SERRANO & R. G. LÓPEZ [2007]. ‘Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers.’ *Polymer*, **48**, pp. 1212–1218.
- [106] POLAK, E. & G. RIBIERE [1969]. ‘Note sur la convergence de methods de directions conjuges.’ *Revue francaise informat, Recherche Operationelle*, **16**, pp. 35–43.
- [107] POSSART, W. [2005]. *Adhesion - Current Research and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [108] POSSART, W., J. KRÜGER, C. WEHLACK, U. MÜLLER, C. PETERSEN, R. BACTAVATCHALOU & A. MEISER [2006]. ‘Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces.’ *Comptes Rendus Chimie*, **9**, pp. 60–79.
- [109] RECHENBERG, I. [1973]. ‘Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution.’ *Frommann-Holzboog, Stuttgart*.
- [110] REESE, S. [2001]. *Thermomechanische Modellierung gummiartiger Polymerstrukturen*. Habilitation, Bericht-Nr. F01/4 des Instituts für Baumechanik und Numerische Mechanik, Universität Hannover.
- [111] REESE, S. & S. GOVINDJEE [1998]. ‘Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers.’ *Mechanics of Time-Dependent Materials*, **1**, pp. 357–396.
- [112] REESE, S. & S. GOVINDJEE [1998]. ‘A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects.’ *Int. J. Solids Structures*, **35**, pp. 3455–3482.

- [113] REESE, S. & P. WRIGGERS [1997]. ‘A material model for rubber-like polymers exhibiting plastic deformation, computational aspects and a comparison with experimental results.’ *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, **148**, pp. 279–298.
- [114] REESE, S. & P. WRIGGERS [1999]. ‘Modelling of the thermo-mechanical material behaviour of rubber-like polymers – micromechanical motivation and numerical simulation.’ *In Constitutive Models for Rubber, edited by Dorfmann & Muhr, Balkema, Rotterdam*, pp. 13–21.
- [115] RIVLIN, R. S. [1948]. ‘Large elastic deformation of isotropic materials IV:Further developments of the general theory.’ *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, **A241**, pp. 379–397.
- [116] RIVLIN, R. S. [1948]. ‘Large elastic deformation of isotropic materials V:The problem of flexure.’ *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, **A195**, pp. 463–473.
- [117] RIVLIN, R. S. [1949]. ‘Large elastic deformation of isotropic materials VI:further results in the theory of torsion, shear and flexure.’ *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, **242**, pp. 173–195.
- [118] ROCHE, A. A., J. BOUCHET & S. BENTADJINE [2002]. ‘Formation of epoxy-diamine/metal interphases.’ *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, pp. 431–441.
- [119] ROCHE, A. A., P. DOLE & M. BOUZZIRI [1994]. ‘Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three point flexure tests.’ *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8 No. 6**, pp. 587–609.
- [120] SANADI, A. R. & R. V. SUBRAMANIAN [1991]. ‘The interphasial regions in interlayer fiber composites.’ *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, pp. 377–383.
- [121] SANCTUARY, R., R. BACTAVATCHALOU, U. MÜLLER, W. POSSART, P. ALNOT & J. KRÜGER [2003]. ‘Acoustic profilometry within polymers as performed by brillouin microscopy.’ *J. Physics D: Appl. Phys.*, **36**, pp. 2738–2742.

- [122] SANCTUARY, R., J. BALLER, J. KRÜGER, D. SCHAEFER, R. BACTAVATCHALOU, B. WETZEL, W. POSSART & P. ALNOT [2006]. ‘Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems.’ *Thermochem. Acta*, **445**, pp. 111–115.
- [123] SCHEDAY, G. [2003]. *Theorie und Numerik der Parameteridentifikation von Materialmodellen der finiten Elastizität und Inelastizität auf der Grundlage optischer Feldmessmethoden*. Dissertation, Bericht-Nr. I-11 des Instituts für Mechanik, Lehrstuhl I, Universität Stuttgart.
- [124] SCHLIMMER, M. [2003]. ‘Grundlagen zur Berechnung des mechanischen Verhaltens von strukturellen Klebverbindungen des Fahrzeugbaus.’ *Tagungsband 10. Paderborner Symposium Fügetechnik*, **10**.
- [125] SCHLIMMER, M. [2004]. ‘Berechnung und Auslegung von Klebverbindungen.’ *Adhäsion Kleben & Dichten*, **5**.
- [126] SCHLIMMER, M. [2004]. ‘Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile im Fahrzeugbau bei schwingender Beanspruchung.’ *Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik – 4. Kolloquium, Frankfurt*, pp. 85–87.
- [127] SCHLIMMER, M. & J. BORNEMANN [2004]. ‘Berechnung und Dimensionierung von Klebverbindungen mit der Methode der Finiten Elemente und experimentelle Überprüfung der Ergebnisse.’ *Forschungsbericht 1-2003, Schriftenreihe des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Kassel*.
- [128] SCHLIMMER, M., O. HAHN & O. D. HENNEMANN [2006]. ‘Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile im Fahrzeugbau bei schwingender Beanspruchung.’ *Proc. Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik - 6. Kolloquium 21./22. Februar 2006*, **6**.
- [129] SCHLIMMER, M., O. D. HENNEMANN & O. HAHN [2004]. ‘Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile für den Fahrzeugbau.’ *AiF*, **76**, pp. 63–67.
- [130] SCHLIMMER, M. & O. KLAPP [2002]. ‘Einfluss fertigungsbedingter Imperfektionen auf die mechanischen Verbindungseigenschaften von

- 1k-PUR-Klebung im Nutzfahrzeugbau.' *Forschungsbericht 1-2002 des Inst. f. Werkstofftechnik der Universität Kassel.*
- [131] SCHLIMMER, M. & M. MÜNCH [2000]. 'Zyklische Schubspannung- Gleitung- Beanspruchung von Klebverbindungen zur Schädigungsidentifikation und Lebensdauerabschätzung.' *Forschungsbericht 1-2000 des Inst. f. Werkstofftechnik der Universität Kassel.*
- [132] SCHLIMMER, M., K. REILING & O. KLAPP [1999]. 'Weiterentwicklung des Zugscherversuchs nach DIN 54451 zur Ermittlung der Tau-Gamma-Funktion von Klebschichten in einer einfach überlappten Klebverbindung.' *Forschungsbericht 1-1999.*
- [133] SCHWEFEL, H. P. [1995]. 'Evolution and optimum seeking.' *John Wiley & Sons, New York.*
- [134] SEDLAN, K. [2001]. *Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen, Experimentelle Untersuchung und Modellbildung.* Dissertation, Berichte des Instituts für Mechanik (2/2001), Universität Gesamthochschule Kassel.
- [135] SHARIFF, M. H. B. M. [2000]. 'Strain energy function for filled and unfilled rubberlike material.' *Rubber Chem. Technol.*, **73**, pp. 1–21.
- [136] SHEN, L. & J. LI [2005]. 'Homogenization of a fibre/sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic moduli of composites.' *Proc. R. Soc. A*, **461**, pp. 1475–1504.
- [137] SIMO, J. C. & R. L. TAYLOR [1982]. 'Penalty function formulations for incompressible nonlinear elastostatics.' *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, **35**, pp. 107–118.
- [138] SMITH, G. F. [1971]. 'On isotropic functions of symmetric tensors, skew-symmetric tensors, and vectors.' *Int. J. Engng. Sci.*, **9**, pp. 899–916.
- [139] STEEB, H. & S. DIEBELS [2004]. 'Modeling thin films applying an extended continuum theory based on a scalar-valued order parameter – Part I: Isothermal case.' *Int. J. Solids Structures*, **41**, pp. 5071–5085.

- [140] SUQUET, P. [1997]. *Continuum Micromechanics, CISM Courses and Lectures, Vol. 377*. Springer-Verlag, Berlin.
- [141] SVENDSEN, B. [1999]. ‘On the thermodynamics of thermoelastic materials with additional scalar degrees of freedom.’ *Continuum Mech. Therm.*, **4**, pp. 247–262.
- [142] SVENDSEN, B., K. HUTTER & L. LALOUI [1999]. ‘Constitutive models for granular materials including quasi-static frictional behaviour: Towards a thermodynamic theory of plasticity.’ *Continuum Mech. Therm.*, **4**, pp. 263–275.
- [143] TALLEC, P. L., A. KAISS & C. RAHIER [1994]. ‘Three-dimensional incompressible viscoelasticity in large strains: formulation and numerical approximation.’ *Int. J. Numer. Meth. Eng.*, **37**, pp. 1159–1186.
- [144] TOMITA, Y., W. LU, M. NAITO & Y. FURUTANI [2006]. ‘Numerical evaluation of micro- to macroscopic mechanical behavior of carbon-black-filled rubber.’ *Int. J. Mech. Sci.*, **48**, pp. 108–116.
- [145] TRELOAR, L. R. G. [1943]. ‘The elasticity of a network of long-chain molecules. I.’ *T. Faraday Soc.*, **39**, pp. 36–41.
- [146] TRELOAR, L. R. G. [1943]. ‘The elasticity of a network of long-chain molecules. II.’ *T. Faraday Soc.*, **39**, pp. 241–246.
- [147] TRELOAR, L. R. G. [1946]. ‘The elasticity of a network of long-chain molecules. III.’ *T. Faraday Soc.*, **42**, pp. 83–94.
- [148] TRELOAR, L. R. G. [1954]. ‘The mechanics of rubber elasticity.’ *Proc. R. Soc. Lond. A*, **351**, pp. 301–330.
- [149] TRELOAR, L. R. G. [1954]. ‘The photoelastic properties of short-chain molecular networks.’ *T. Faraday Soc.*, **50**, pp. 881–896.
- [150] VANLANDINGHAM, M. R., R. R. DAGASTINE, R. F. EDULJEE, R. L. MCCULLOUGH & J. W. J. GILLESPIE [1999]. ‘Characterization of nanoscale property variations in polymer composite systems: 1. experimental results.’ *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **30**, pp. 75–83.

- [151] VÖRÖS, G. & B. PUKÁNSZKY [2002]. ‘Modeling the effect of a soft interlayer on the stress distribution around fibers: Longitudinal and transverse loading.’ *Macromolecular materials and engineering*, **287**, pp. 139–148.
- [152] WACKER, G., A. K. BLEDZKI & A. CHATE [1998]. ‘Effect of interphase on the transverse youngs modulus of glass/exposy composites.’ *Composites: Part A*, **29A**, pp. 619–626.
- [153] WALL, F. T. [1942]. ‘Statistical thermodynamics of rubber ii.’ *J. Chem. Phys.*, **10**, pp. 485–488.
- [154] WANG, C.-C. [1970]. ‘A new representation theorem for isotropic functions: An answer to Professor G. F. Smith criticism of my paper on representation for isotropic functions. Part I. Scalar-valued isotropic functions.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **36**, pp. 166–197.
- [155] WANG, C.-C. [1970]. ‘A new representation theorem for isotropic functions: An answer to Professor G. F. Smith criticism of my paper on representation for isotropic functions. Part II. Vector-valued isotropic functions, symmetric tensor-valued functions, and skew-symmetric tensor-valued functions.’ *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **36**, pp. 198–223.
- [156] WEHLACK, C. & W. POSSART [2005]. ‘Chemical structure formation and morphology in ultrathin polyurethane films on metals.’ in *W. Possart (ed.) Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 71–88.
- [157] YANG, Q.-S. & W. BECKER [2004]. ‘A comparative investigation of different homogenization methods for prediction of the macroscopic properties of composites.’ *CMES*, **6**, pp. 319–332.
- [158] YEOH, O. H. & P. D. FLEMMING [1997]. ‘A new attempt to reconcile the statistical and phenomenological theories of rubber elasticity.’ *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, pp. 1919–1931.
- [159] ZOHDI, T. & P. WRIGGERS [2005]. *Introduction to Computational Micromechanics*. (Springer-Verlag, Berlin).