

# **Beitrag zur Beschreibung des mechanischen Langzeitdeformationsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Biologie und Werkstoffwissenschaften der

Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Tobias Naumann**

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums:	12.12.2012
Dekan:	Prof. Dr. Wilhelm F. Maier
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Walter Michaeli
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Akad. Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Joachim Schmitt





## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe (LPW) an der Universität des Saarlandes in den Jahren 2008 bis 2012.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel gilt mein besonderer Dank für den gewährten Forschungsfreiraum und die sehr gute Unterstützung sowie die konstruktiven Gespräche während meiner Forschungsarbeiten. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Walter Michaeli danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Allen Mitarbeitern am LPW möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die vielfältige kollegiale Unterstützung danken. Auch den Studien-, Diplom-, Master- und Bachelorarbeitern in meiner Arbeitsgruppe sowie den studentischen Hilfskräften möchte ich besonders danken. Ohne sie wäre die Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Ich danke meiner Frau Sabine, die mir stets Mut zugesprochen hat und mich in meiner Arbeit bestärkt hat. Hätte sie mir nicht den Rücken freigehalten, wäre meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Auch möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die stets für die erforderliche Abwechslung und Ablenkung von der Arbeit sorgten.

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.



## **Kurzzusammenfassung**

Die Finite Elemente Analyse (FEA) hat sich in den letzten Jahren als Werkzeug für die Bauteilauslegung fest etabliert. Die Berechnung des Langzeitverhaltens von Kunststoffbauteilen stellt hierbei immer noch eine große Herausforderung dar. Gängige FEA-Programme verfügen zwar über eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialmodellen, die jedoch nur bedingt in der Lage sind, die stark nichtlineare Zeit-, Temperatur- und Lastabhängigkeit des mechanischen Werkstoffverhaltens der Kunststoffe in guter Näherung darzustellen. Darüber hinaus stehen für die Berechnung oftmals nur wenige Werkstoffdaten zur Verfügung.

Diese Arbeit stellt eine Methode vor, mit der das mechanische Werkstoffverhalten von Kunststoffen über einen weiten Last-, Temperatur- und Zeitbereich abgebildet werden kann. Die Methode beinhaltet eine Erweiterung eines linear viskoelastischen Materialmodells sowie die Auswertung und Aufbereitung der Messdaten zu dessen Kalibrierung. Basierend auf umfangreichen Untersuchungen werden werkstoffgerechte Annahmen getroffen, die es ermöglichen, das Materialmodell bereits anhand von uniaxialen Zugkriechdaten ausreichend zu kalibrieren. Da diese Daten meist in Werkstoffdatenbanken hinterlegt sind, kann somit auf Basis dieser vorliegenden Daten, die gegebenenfalls durch Kurzzeitzugkriechdaten ergänzt werden müssen, eine verbesserte Berechnung des temperatur- und lastabhängigen Langzeitverhaltens von Kunststoffkomponenten erzielt werden.





## **Abstract**

In the past years the Finite Element Analysis (FEA) has established as a tool for the dimensioning of plastics parts. The simulation of the mechanical longterm behaviour with this tool is still a challenging task. Common FEA tools indeed offer a number of material models, but these models can not sufficiently represent the time, load and temperature dependency of the mechanical longterm behaviour of plastics. Furthermore, there are just few material data available in material databases to calibrate the material models.

This thesis presents a method to simulate the mechanical longterm behaviour of polymers over a wide range of time, temperature and load. The method includes a modification of a linear viscoelastic model and a procedure for the model calibration. On the basis of extensive experiments assumptions are made, which enable a calibration of the model on the basis of uniaxial tensional creep data, which are most of the time available in material data bases. Therefore an improvement of the simulation of plastics components can be achieved on the basis of available material data which, if necessary, are complemented by some shortterm creep data.



## **Inhalt**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Langzeitverhalten von Kunststoffen.....</b>	<b>5</b>
2.1	Viskoelastisches Werkstoffverhalten.....	5
2.2	Theorie des freien Volumens.....	8
2.3	Physikalische Alterung .....	10
2.3.1	Last- und Temperaturabhängigkeit der physikalischen Alterung .....	17
2.3.2	Zwischenfazit zur physikalischen Alterung .....	19
<b>3</b>	<b>Methoden zur Generierung von Langzeitdaten aus Kurzzeitversuchen</b>	<b>20</b>
3.1	Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV).....	20
3.2	Zeit-Spannungs-Verschiebungsprinzip.....	22
3.3	Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA).....	23
3.4	Bewertung und Diskussion der vorgestellten Methoden .....	24
<b>4</b>	<b>Beschreibung des mechanischen Langzeitverhaltens .....</b>	<b>27</b>
4.1	Kriechansätze .....	27
4.2	Viskoelastische Materialmodelle.....	28
4.2.1	Integrale Form .....	28
4.2.2	Differentielle Form.....	32
4.3	Zusammenfassung zum Stand der Technik.....	35
<b>5</b>	<b>Experimenteller Aufbau und allgemeine Beschreibung der Versuche</b>	<b>38</b>
5.1	Zugkriechversuche .....	38
5.2	Druckkriechversuche .....	42
5.3	Schubkriechversuche .....	44
5.3.1	Probekörpergeometrien .....	44
5.3.2	Validierung und Auswahl eines Probekörpers .....	47
5.4	Kriechversuche bei unterschiedlichen hydrostatischen Drücken.....	50
<b>6</b>	<b>Materialmodell zur Beschreibung des Langzeitverhaltens .....</b>	<b>53</b>
6.1	Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit.....	55

<b>6.2</b>	<b>Untersuchung der Zeit- und Lastabhängigkeit viskoelastischer Kenngrößen.</b>	<b>63</b>
6.2.1	Querkontraktionszahl .....	64
6.2.2	Kompressionsmodul.....	65
6.2.3	Verhalten unter Druck.....	69
<b>6.3</b>	<b>Zeit- und Lastabhängigkeit im Materialmodell .....</b>	<b>72</b>
6.3.1	Kompressionsmodul.....	72
6.3.2	Elastischer Schubmodulanteil $G_{\infty}$ .....	73
6.3.3	Prony-Koeffizienten $G_i$ und Relaxationszeiten $\tau_i$ .....	76
6.3.4	Verhalten unter Druck.....	76
<b>6.4</b>	<b>Formulierung des Materialmodells .....</b>	<b>78</b>
<b>6.5</b>	<b>Umrechnung von Kriechdaten in Relaxationsdaten.....</b>	<b>79</b>
<b>6.6</b>	<b>Kalibrierung .....</b>	<b>82</b>
<b>6.7</b>	<b>Validierung des Modells .....</b>	<b>89</b>
6.7.1	Uniaxialer Zugkriechversuch .....	89
6.7.2	Beispielbauteil 1 .....	91
6.7.3	Beispielbauteil 2.....	94
6.7.4	Biaxialversuche .....	96
6.7.5	Dynamische Versuche.....	98
<b>6.8</b>	<b>Temperaturabhängigkeit.....</b>	<b>99</b>
6.8.1	Iso Free Volume - Konzept.....	99
6.8.2	Iso Core Volume - Konzept .....	102
6.8.3	Reales thermisches Ausdehnungsverhalten des freien Volumens .....	104
6.8.4	Approximation für den Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens $\alpha_{fv}$ und den Anteils des freien Volumens bei der Glasübergangstemperatur $f_{Tg}$ .....	109
<b>6.9</b>	<b>Vergleich des entwickelten Ansatzes mit dem Schapery-Ansatz.....</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>Bestimmung des Alterungsverhaltens .....</b>	<b>118</b>
7.1	Bestimmung von $T_g$ .....	118
7.2	Bestimmung der Alterungsrate.....	122
7.2.1	Kriechversuche.....	122
7.2.2	Dilatometerversuche.....	126
7.3	Simulation des Alterungsverhalten.....	130
<b>8</b>	<b>Generierung von Langzeitkriechdaten aus Kurzzeitversuchen .....</b>	<b>133</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>139</b>

<b>10</b>	<b>Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>142</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>146</b>
<b>12</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>161</b>



# 1 Einleitung und Motivation

Das Langzeitverhalten von Kunststoffen stellt bei der Produktentwicklung von technischen Bauteilen eine große Herausforderung dar. Es werden geeignete Werkzeuge benötigt, die das spätere mechanische Verhalten des Bauteils voraussagen, damit die langfristige Funktion des Bauteils sichergestellt werden kann. In den letzten Jahren hat sich die FEM als Werkzeug für die Bauteilauslegung fest etabliert. Für die Anwendung der FEM ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation zu kennen. Bei metallischen Werkstoffen, die sich bei moderaten Belastungen linear elastisch verhalten, kann hierzu meist der Elastizitätsmodul und ein linear elastischer Ansatz verwendet werden. Bei Kunststoffen ist ein solcher einfacher Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation in der Regel nicht gegeben, da diese sich bereits bei Raumtemperatur und niedrigen Belastungen nichtlinear viskoelastisch verhalten. Dieses nichtlinear viskoelastische Verhalten äußert sich in einer Abhängigkeit des mechanischen Werkstoffverhaltens von der Belastungshöhe, der Belastungsgeschwindigkeit, der Belastungsdauer und der Temperatur und verursacht u.a. Phänomene wie Kriechen und Relaxation. Relaxation beschreibt die Abnahme der ursprünglich benötigten Kraft beim Aufbringen einer konstanten Dehnung. Kriechen beschreibt die Zunahme der Dehnung bei einer konstanten aufgetragenen Last. Zudem wird das mechanische Werkstoffverhalten der Kunststoffe durch Alterungseinflüsse während der Einsatzzeit maßgeblich beeinflusst.

Das besondere mechanische Werkstoffverhalten der Kunststoffe führt dazu, dass die Auslegung von Bauteilen in Hinblick auf das Langzeitverhalten eine sehr große Herausforderung darstellt. In gängigen FEA-Programmen stehen zwar linear viskoelastische Materialmodelle zur Verfügung, die oft sehr einfach anhand von Zugkriechdaten kalibriert werden können, jedoch kann das reale Werkstoffverhalten der Kunststoffe hiermit nur bedingt abgebildet werden. Dies kann anhand von Abbildung 1.1 verdeutlicht werden, welche für ein Polycarbonat Kriechkurven bei verschiedenen Spannungen und Temperaturen darstellt. Mit einem linear viskoelastischen Materialmodell kann lediglich eine dieser Kurven abgebildet werden. Der abbildbare Last- und Temperaturbereich ist daher sehr stark eingeschränkt. Dies führt dazu, dass viele Kunststoffbauteile in der betrieblichen Praxis unter der Anwendung von Sicherheitsfaktoren oft überdimensioniert oder schlimmstenfalls nicht ausreichend dimensioniert werden, wobei letzteres besonders kritisch ist und zu vorzeitigen Ausfällen führt.

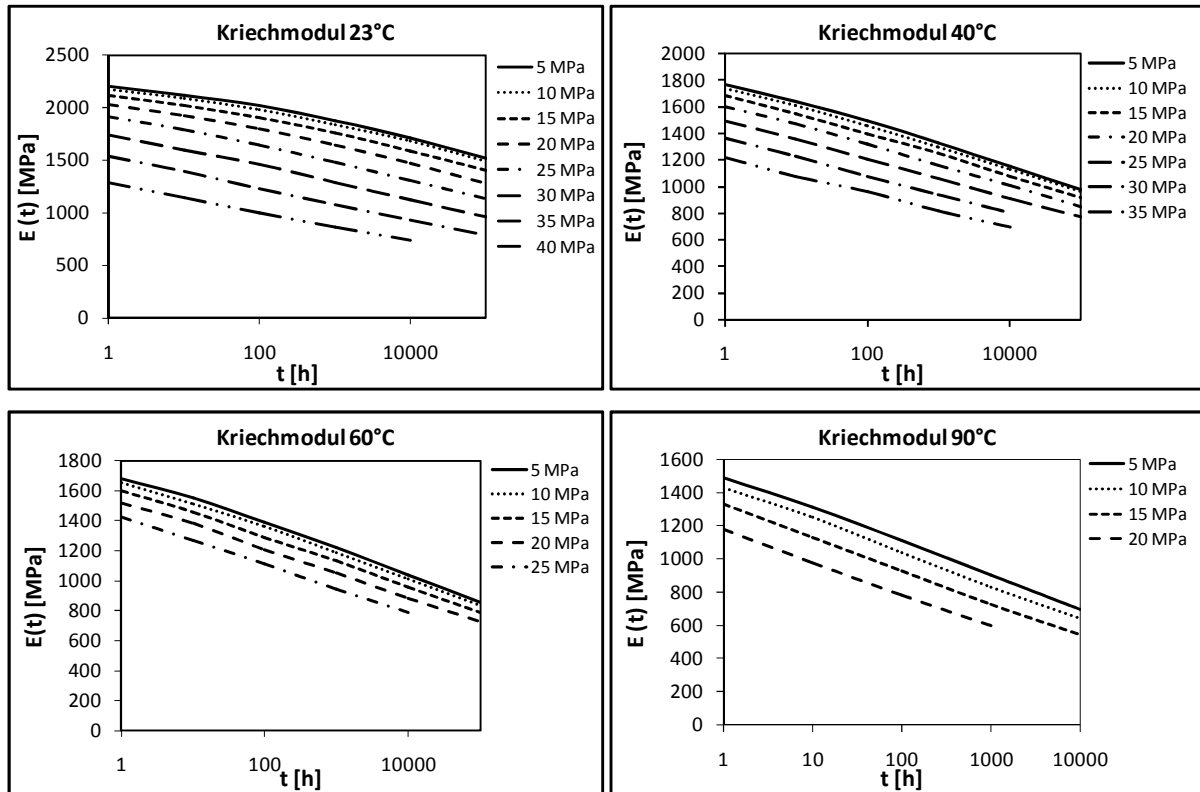


Abbildung 1.1: Zeit-, Last- und Temperaturabhängigkeit des mechanischen Langzeitverhaltens eines Polycarbonats [1]

In der Literatur existiert hingegen eine Vielzahl von Ansätzen, die das nichtlinear viskoelastische Werkstoffverhalten beschreiben. Auf einige dieser Materialmodelle wird in Kapitel 4 noch näher eingegangen. Diese Materialmodelle erlauben zwar die Erfassung breiter Last-, Zeit- und Temperaturbereiche, stellen jedoch enorme Anforderungen hinsichtlich der Parameterbestimmung. Eine Kalibrierung anhand von uniaxialen Kriechdaten, die meist in Werkstoffdatenbanken vorliegen, ist nicht mehr möglich. Häufig sind hierfür mehrere Versuche bei unterschiedlichen Lasten und Versuchsdauern nötig, die dem abzubildenden Zeitbereich von mehreren 1.000 Stunden entsprechen. Zudem werden teilweise Kriechversuche unter mehraxialer Belastung sowie Kriechversuche mit zugehörigem Rückstellverhalten benötigt. Vor dem Hintergrund, dass die Versuche bis zu 10.000 Stunden dauern, ist eine entwicklungsbegleitende Kennwertermittlung kaum realisierbar.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass ein geeignetes Materialmodell zur Beschreibung des Langzeitdeformationsverhaltens von Kunststoffen folgende Anforderungen erfüllen muss:

- Beschreibung der Lastabhängigkeit des Langzeitdeformationsverhaltens
- Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Langzeitdeformationsverhaltens
- Berücksichtigung von Alterungseffekten



- Beschreibung von mehrachsigen Spannungszuständen
- Kalibrierung anhand von vorliegenden Daten bzw. Minimierung des zusätzlichen Versuchsaufwandes zur Modellkalibrierung
- Anwendbarkeit in einem Standard FEM-Programm

Diese Anforderungen greift die vorliegende Arbeit auf. Es ist das Ziel, ein Materialmodell und eine Auswertemethodik zu entwickeln, mit denen das mechanische Langzeitdeformationsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen über einen weiten Zeit-, Last- und Temperaturbereich beschrieben werden kann. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der Modellparameter ist dabei so gering wie möglich zu halten. Die Modellparameter sind alleine auf der Basis von einachsigen Zugkriechversuchen zu bestimmen, die gegebenenfalls durch Kurzzeitversuche ergänzt werden. Auf diese Weise wird es ermöglicht, auf der Basis von vorliegenden Werkstoffdaten die Simulation des mechanischen Langzeitverhaltens in guter Näherung zum realen Werkstoffverhalten durchzuführen. Zunächst werden hierfür nur die Einflussfaktoren mechanische Belastung, Temperatur und physikalische Alterung berücksichtigt (s. Abbildung 1.2). Andere Einflussfaktoren wie Medien und UV-Strahlung sind stark abhängig von der jeweiligen Anwendung [2] und werden im Rahmen der Arbeit nicht berücksichtigt.

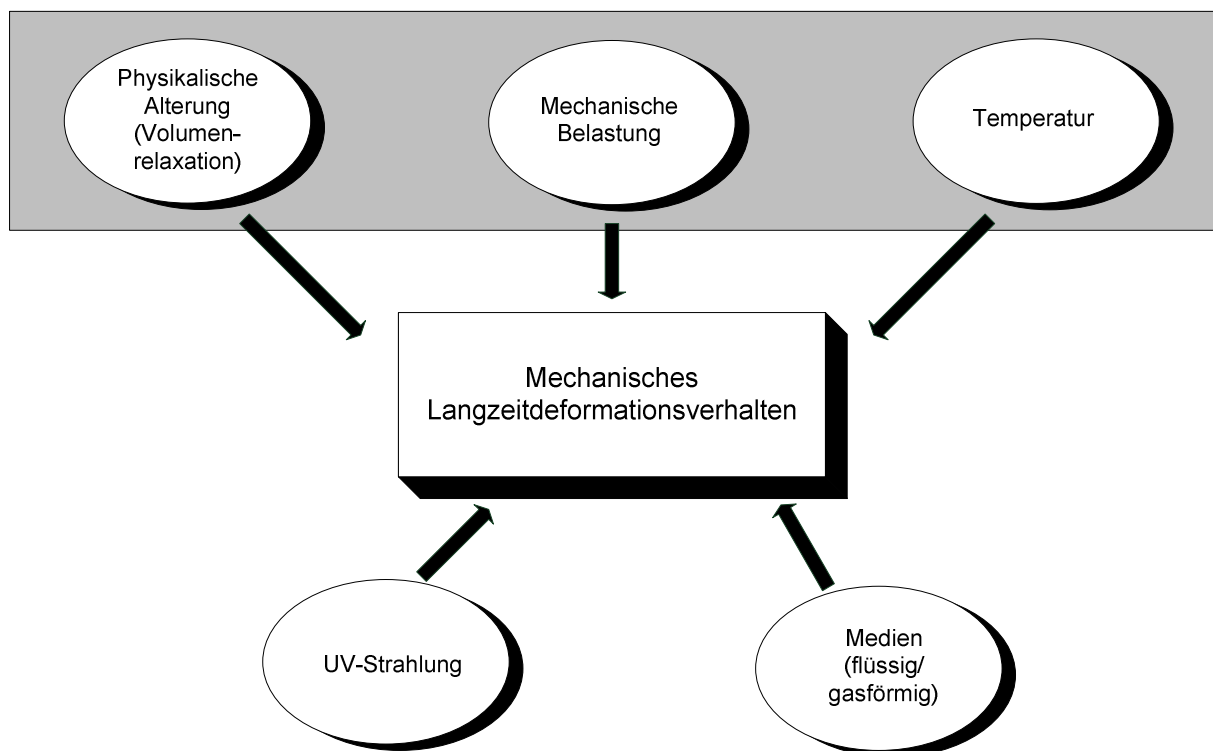


Abbildung 1.2: Einflussfaktoren auf das mechanische Langzeitdeformationsverhalten von Kunststoffen

Nach einer kurzen Beschreibung des mechanischen Langzeitdeformationsverhalten und der physikalischen Alterung von Kunststoffen im ersten Teil der Arbeit, folgt zunächst ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik und Wissenschaft im Bereich der Berechnung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen. Es werden außerdem einige Ansätze vorgestellt, die es ermöglichen, den Versuchsaufwand zur Bestimmung des Langzeitdeformationsverhalten zu reduzieren. Im Hauptteil der Arbeit wird dann ein Ansatz entwickelt, der eine Beschreibung des Langzeitdeformationsverhalten ermöglicht. Es werden zunächst einige Versuche zum mechanischen Langzeitdeformationsverhalten durchgeführt. Auf der Basis dieser Versuche werden werkstoffgerechte Annahmen für eine vereinfachte Bestimmung der Modellparameter getroffen und ein geeigneter Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit definiert. Im Anschluss wird der Ansatz erweitert, um so auch die Temperaturabhängigkeit des Langzeitdeformationsverhalten abbilden zu können. Nach einer ausführlichen Validierung des Ansatzes, wird im darauffolgenden Kapitel das Alterungsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen untersucht. Hierbei wird vor allem die Last- und Temperaturabhängigkeit der physikalischen Alterung betrachtet. Anschließend wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, Langzeitkriechdaten aus Kurzzeitversuchen zu generieren.

## 2 Langzeitverhalten von Kunststoffen

Das mechanische Langzeitverhalten von Kunststoffen wird im üblichen Anwendungsbereich durch das viskoelastische Werkstoffverhalten und durch Alterungseffekte bestimmt, die während des Gebrauchs auftreten. Diese Phänomene werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

### 2.1 Viskoelastisches Werkstoffverhalten

Die folgende Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens basiert auf den Ausführungen in [3]. Im Gegensatz zu Metallen verhalten sich Kunststoffe bei moderaten Belastungen nicht rein elastisch, sondern weisen ein mechanisches Verhalten auf, das als eine Mischform aus elastischem und viskosem Verhalten verstanden werden kann. Dieses so genannte viskoelastische Werkstoffverhalten äußert sich bei langzeitiger Belastung in Effekten wie Kriechen und Relaxation. Unter Kriechen wird die zeitabhängige Deformation nach dem Aufbringen einer konstanten Last verstanden. Relaxation beschreibt den zeitabhängigen Rückgang der Reaktionskraft nach dem Aufbringen einer zeitlich konstanten Deformation (s. Abbildung 2.1). Dieses Werkstoffverhalten weist zudem eine sehr stark nichtlineare Abhängigkeit von der Temperatur sowie von der Belastungsart und -höhe auf.

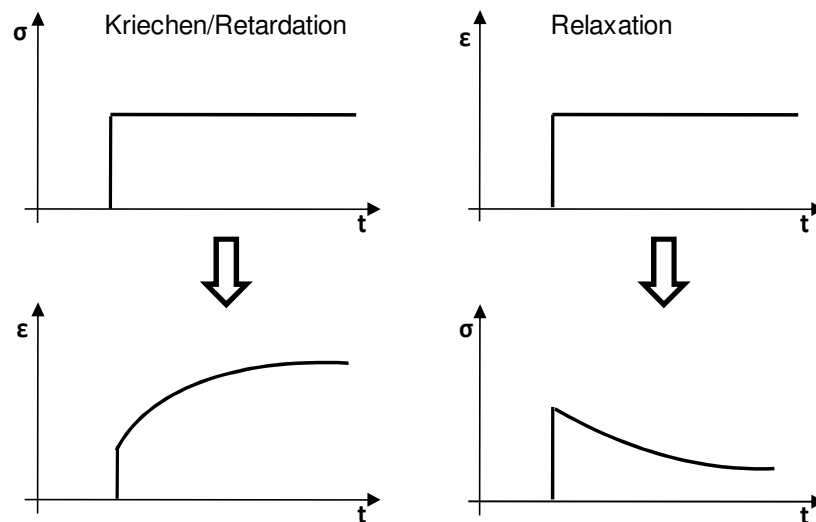


Abbildung 2.1: Kriechen/Retardation und Relaxation

Als Kenngröße zur Beschreibung dieses zeit-, last- und temperaturabhängigen Langzeitverhaltens wird meist der Kriechmodul oder der Relaxationsmodul verwendet. Einige Autoren verwenden statt der Modulwerte die Nachgiebigkeiten, die als Kehrwert der Modulwerte de-

finiert sind. Diese Kenngrößen werden in Kriechversuchen nach DIN EN ISO 899-1 [4] oder Relaxationsversuchen nach DIN 53441 [5] bestimmt. Aufgrund des geringeren Versuchsaufwandes wird allerdings meist der Kriechversuch dem Relaxationsversuch vorgezogen.

Der Kriechmodul errechnet sich als Quotient aus der konstanten aufgebrauchten Spannung  $\sigma$  und der temperaturabhängigen, sich zeitlich ändernden Dehnung  $\varepsilon(t, T)$ :

$$E_C(t, T) = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, T)} \quad 2.1$$

Die Kriechnachgiebigkeit ergibt sich als Kehrwert des Kriechmoduls zu:

$$J_C(t, T) = \frac{1}{E_C(t, T)} = \frac{\varepsilon(t, T)}{\sigma} \quad 2.2$$

Analog dazu berechnet sich der Relaxationsmodul als Quotient aus konstanter Dehnung  $\varepsilon$  und der temperaturabhängigen, sich zeitlich ändernden Spannung  $\sigma(t)$ :

$$E_R(t, T) = \frac{\sigma(t, T)}{\varepsilon} \quad 2.3$$

Für die Nachgiebigkeit folgt entsprechend:

$$J_R(t, T) = \frac{1}{E_R(t, T)} = \frac{\varepsilon}{\sigma(t, T)} \quad 2.4$$

Die Kriechdaten werden entweder als Kriechmoduldiagramm (Abbildung 2.2d) oder als isochrone Spannungs-Dehnungskurven dargestellt (Abbildung 2.2b). Hierbei werden die Dehnungen zu gleichen Zeiten von verschiedenen hoch belasteten Probekörpern abgelesen. Die isochronen Wertepaare von Spannung und Dehnung werden in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm eingetragen und durch Interpolation in einem Kurvenzug miteinander verbunden. Die so konstruierte „Isochrone“ verbindet also Spannungs-Dehnungs-Punkte bei gleicher Zeit für verschiedene Kriechspannungen.

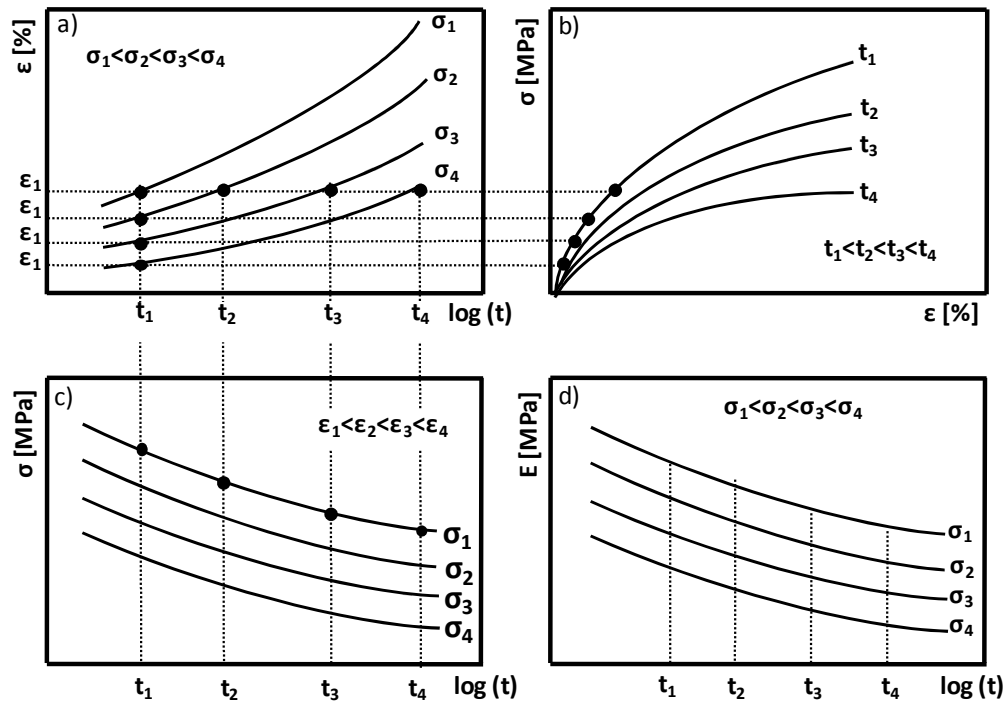


Abbildung 2.2: Erzeugung von Kriechmodulkurven und Isochronen Spannungs-Dehnungskurven aus Kriech- oder Relaxationsdaten

An den Isochronen lässt sich anschaulich die Grenze der linearen Viskoelastizität aufzeigen. So lange lineare Viskoelastizität vorliegt, also keine Lastabhängigkeit auftritt, hat die Isochrone die Form einer Geraden. In Abbildung 2.3 ist diese Grenze durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Wie an diesem Beispiel zu erkennen ist, ist die Annahme der linearen Viskoelastizität bei Kunststoffen nur für einen geringen Lastbereich zulässig.

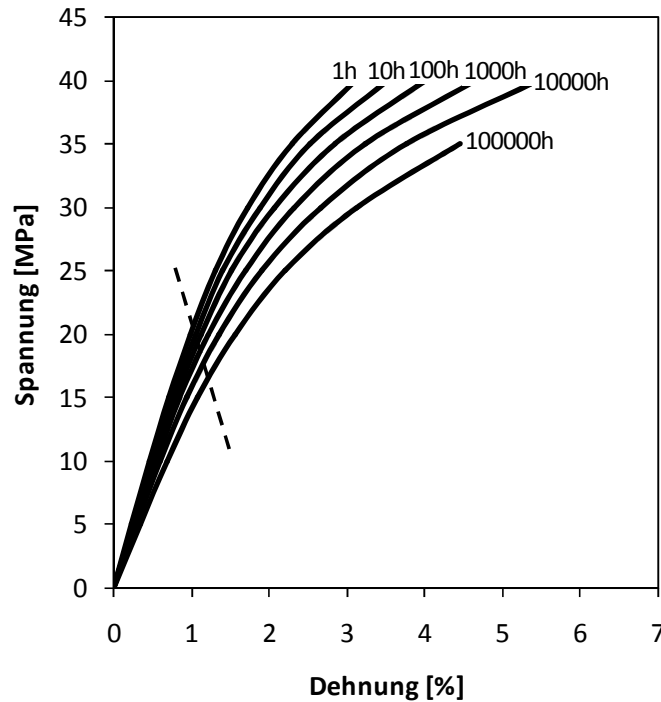


Abbildung 2.3: Isochrones Spannungs-Dehnungs-Diagramm, Polycarbonat [1]

## 2.2 Theorie des freien Volumens

Anhand der Theorie des freien Volumens kann veranschaulicht werden, welche molekularen Mechanismen für das in 2.1 beschriebene viskoelastische Werkstoffverhalten verantwortlich sind. Der Einfluss des freien Volumens auf das mechanische Verhalten von Kunststoffen wird in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben (z.B. [6-12]). Des Weiteren wird die Freie-Volumen-Theorie auch dazu verwendet, die physikalische Alterung, die Viskosität und den Glasübergang zu beschreiben (z.B. [13-16]). Im Folgenden wird eine Beschreibung der Theorie des freien Volumens auf der Basis von [17] und [18] vorgenommen.

Die Theorie des freien Volumens unterteilt das Gesamtvolumen von Kunststoffen in das Volumen, das von Molekülen besetzt ist, dem so genannten „besetzten Volumen“ und dem Volumen, das nicht von Molekülen besetzt ist, dem so genannten „freien Volumen“. Das freie Volumen sind Leerstellen in der molekularen Packung. Diese Fehlstellen entstehen, weil die dichtestmögliche Packung der Ketten von Kettenenden, Verschlaufungen und seitlichen Versetzungen verhindert wird [19]. Die molekulare Beweglichkeit, d.h. Möglichkeit zur Umlagerung einzelner Molekülsegmente, hängt maßgeblich vom Anteil des freien Volumens ab. Damit diese Platzwechselforgänge von Molekülen und Molekülsegmenten passieren können, muss zum einen genügend thermische Energie und zum anderen ausreichend freies Volumen

vorhanden sein. Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist sowohl genügend thermische Energie, als auch genügend freies Volumen vorhanden. Die Polymermoleküle können bei Änderung einer thermodynamischen Zustandsgröße schnell wieder ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen. Bei sinkender Temperatur sinkt auch der freie Volumenanteil. Bedingt durch die Abnahme des freien Volumens, nehmen auch die Beweglichkeit der Moleküle und die Geschwindigkeit ab, mit der sich das freie Volumen ändern kann. Die Glasübergangstemperatur stellt hierbei einen kritischen Grenzwert dar, bei dem die Mikrobrownsche Bewegung, also die freie Beweglichkeit der Atome um Einfachbindungen in der Hauptkette, zum Erliegen kommt. Beim Unterschreiten der Glasübergangstemperatur wird das freie Volumen im Werkstoff gewissermaßen eingefroren. Der Werkstoff befindet sich dann in einem thermodynamischen Ungleichgewicht, da mehr freies Volumen vorhanden ist, als es dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Im Glaszustand, also unterhalb der Glasübergangstemperatur, sind allerdings noch Bewegungen von Seitengruppen und kurzen Molekülsegmenten möglich. Diese molekularen Bewegungen sorgen dafür, dass der Kunststoff auch im Glaszustand immer noch eine gewisse Duktilität aufweist und nicht vollkommen versprödet.

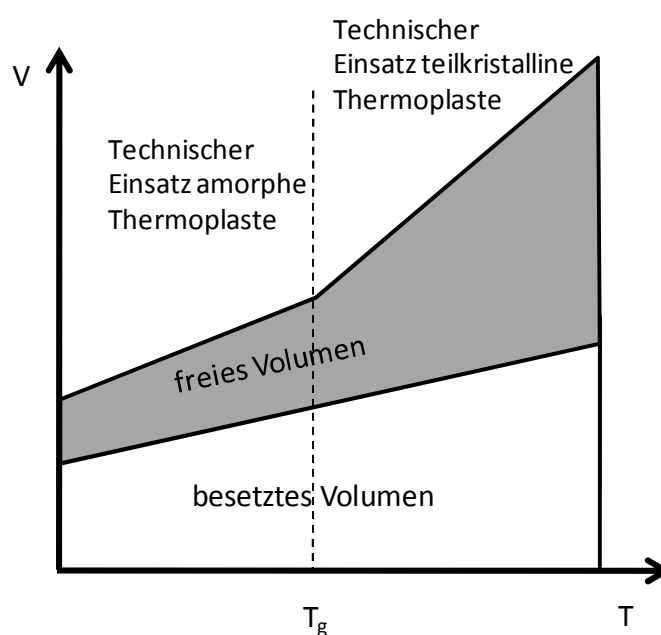


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit von Volumen und Temperatur bei amorphen Kunststoffen

Das Verhältnis zwischen freiem Volumen  $V_f$  und Gesamtvolumen  $V$  wird als freier Volumenanteil  $f$  bezeichnet [20]:

$$f = \frac{V_f}{V} \quad 2.5$$

Der Anteil des freien Volumens kann unter anderem durch eine mechanische Belastung verändert werden [11, 21]. Mit der zeitabhängigen Querkontraktionszahl  $\nu(t)$  und dem Zugkriechmodul  $E(t)$  bzw. der Zugdehnung  $\varepsilon(t)$  kann dieser Anteil berechnet werden zu:

$$\Delta f = \varepsilon(t)(1 - 2\nu(t)) = \frac{\sigma}{E(t)}(1 - 2\nu(t)) \quad 2.6$$

Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist, ändert sich der freie Volumenanteil auch durch eine Temperaturänderung [22]:

$$\Delta f = \alpha_{fv}(T_{ref} - T) \quad 2.7$$

Hierbei ist  $\alpha_{fv}$  der Temperatúrausdehnungskoeffizient des freien Volumens und  $T_{ref}$  die Referenztemperatur. Wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, ist dieser oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  wesentlich größer als unterhalb und kann in den jeweiligen Bereichen als annähernd linear angenommen werden [23].

Anhand von Gleichung 2.6 und 2.7 lässt sich die in Abschnitt 2.1 beschriebene Last- und Temperaturabhängigkeit des viskoelastischen Werkstoffverhaltens veranschaulichen. Abhängig von Temperatur und Last findet eine Änderung des freien Volumens statt, wodurch wiederum die molekulare Beweglichkeit beeinflusst wird. Diese Änderung der molekularen Beweglichkeit äußert sich makroskopisch in einem veränderten Kriech- und Relaxationsverhalten des Werkstoffs.

### 2.3 Physikalische Alterung

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, befindet sich der Werkstoff nach dem Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb des Glasübergangs in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand. Durch Platzwechselfvorgänge versucht der Werkstoff einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wobei der Anteil des freien Volumens weiter abnimmt (Abbildung 2.5). Diese Volumenrelaxation wird auch physikalische Alterung genannt. Das Phänomen der physikalischen Alterung wird vor allem von Struik detailliert untersucht, die folgenden Ausführungen basieren auf den in [14] beschriebenen Untersuchungen. Die Alterungseffekte, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, beschränken sich auf diese physikalische Alterung. Wenn im Folgenden also von Alterungseffekten gesprochen wird, ist die physikalische Alterung in Form von Volumenrelaxation gemeint.



Die physikalische Alterung findet bei amorphen Kunststoffen zwischen der Glasübergangstemperatur und der ersten Sekundärübergangstemperatur  $T_\beta$  statt. Diese sekundäre Übergangstemperatur wird in [23] als Temperatur beschrieben, bei der auch die Bewegungen der Seitenketten und kurzen Molekülsegmente zum Erliegen kommen. Dieser Bereich fällt bei den meisten Kunststoffen in den Temperaturbereich, der von technischem Interesse ist. Bei Polycarbonat ist dies beispielsweise zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $145^\circ\text{C}$  der Fall. Kommt es zu einer erneuten Überschreitung von  $T_g$ , kann der Kunststoff ein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen und die schon vorher abgelaufenen Alterungsvorgänge werden zurückgesetzt.

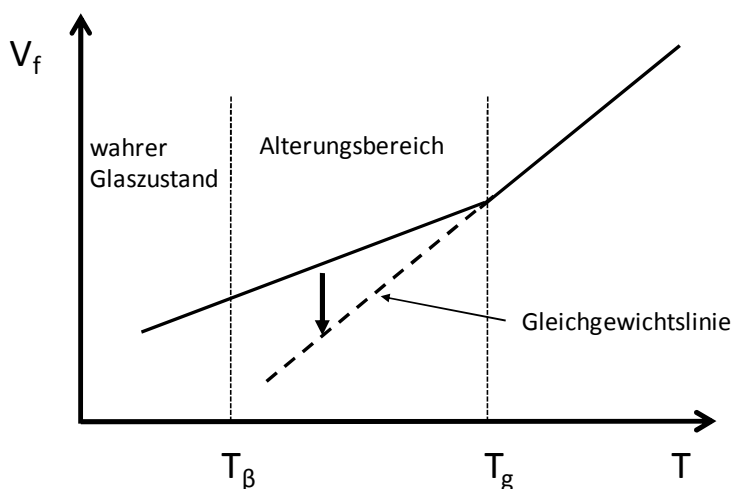


Abbildung 2.5: Alterung von Kunststoffen (nach [14])

Im Gegensatz zur physikalischen Alterung bei amorphen Kunststoffen, läuft der Alterungsvorgang bei teilkristallinen Polymeren aufgrund mehrerer Glasübergangstemperaturen unterschiedlich ab. Nach [24-27] bilden die teilkristallinen Werkstoffe neben einer kristallinen Phase zwei amorphe Phasen aus. Dabei wird von einem amorphen Bereich mit geringer Beweglichkeit der Moleküle in unmittelbarer Nähe der Kristallstruktur sowie einem amorphen Bereich mit höherer Beweglichkeit ausgegangen. Aufgrund dieser Mehrphasenzusammensetzung kommt es zu unterschiedlichen Alterungsvorgängen. In [24-27] werden vier Temperaturbereiche unterschieden, in denen die physikalische Alterung unterschiedlich abläuft.

1.  $T < T_g^L$ : Im Bereich unterhalb der unteren Glasübergangstemperatur  $T_g^L$  (gleichzusetzen mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ ) befinden sich die beiden amorphen Phasen im Glaszustand. Der Werkstoff verhält sich daher ähnlich wie ein rein amorphes Polymer, da beide amorphen Phasen ähnliche Relaxationszeiten und Alterungsraten aufweisen.

2.  $T \sim T_g^L$  : In der Nähe der unteren Glasübergangstemperatur tritt der amorphe Bereich mit hoher Beweglichkeit in den Glas-Gummi-Übergang ein. Die Alterung in diesem Bereich kommt zum Erliegen. Die Alterung im amorphen Bereich geringer Mobilität bleibt allerdings bestehen.
3.  $T_g^L < T < T_g^U$  : In dem Bereich zwischen den beiden Glasübergangstemperaturen findet weiterhin ausschließlich in der amorphen Phase mit geringer Beweglichkeit physikalische Alterung statt.
4.  $T > T_g^U$  : Oberhalb der oberen Glasübergangstemperatur  $T_g^U$  wird die komplette amorphe Phase gummiartig, die Alterungseffekte verschwinden vollständig.

So wie die Änderung des freien Volumens durch mechanische Belastung oder Temperatur die mechanischen Eigenschaften beeinflusst, führt auch die physikalische Alterung und die damit verbundene Abnahme des freien Volumens zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften. Durch die Abnahme des freien Volumens im Laufe der Zeit, ist eine Zunahme der Steifigkeit mit zunehmender Alterungszeit zu erwarten. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden anhand von Kriechversuchen überprüft, die nach unterschiedlichen Alterungszeiten an einem Probekörper durchgeführt werden. Die Kriechkurven zu den verschiedenen Alterungszeiten sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Kriechmodul mit zunehmender Alterungszeit zunimmt. In dem betrachteten Zeitraum von 48 Stunden bei 90°C beträgt diese Zunahme ca. 8%.

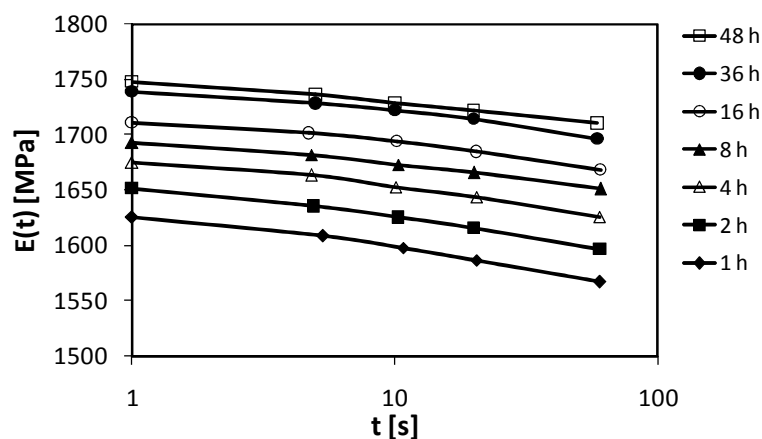


Abbildung 2.6: Kriechversuche an einem Polycarbonat zu verschiedenen Alterungszeiten bei 90°C

Diese zeitabhängige Änderung der Werkstoffeigenschaften muss vor allem dann berücksichtigt werden, wenn Langzeitdaten aus Kurzzeitversuchen abgeleitet werden. Abbildung 2.7

zeigt schematisch den Verlauf von Langzeitdaten im Vergleich zu Langzeitdaten, die aus Kurzzeitversuchen abgeleitet werden. Für kurze Versuchszeiten stimmen die Daten sehr gut mit den Langzeitdaten überein. Je größer jedoch die Versuchszeit ist, auf die extrapoliert wird, desto größer wird der in Abbildung 2.7 gezeigte Einfluss durch die physikalische Alterung des Werkstoffs und damit die Abweichung zu den Langzeitdaten. Dadurch, dass dieser Einfluss bei den Kurzzeitversuchen nicht mit berücksichtigt wird, wird mit den extrapolierten Daten eine höhere Kriechneigung bestimmt, als sie real vorliegt.

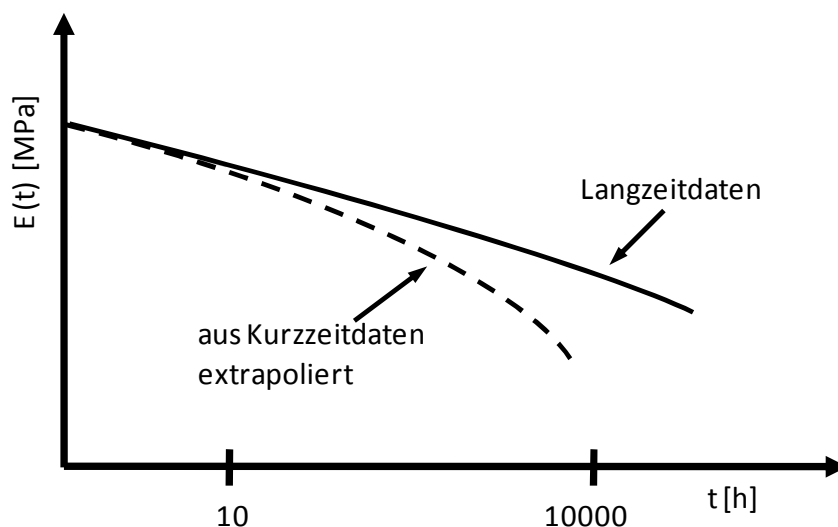


Abbildung 2.7: Vergleich von Langzeitkriechdaten mit Kriechdaten aus Kurzzeitversuchen ohne Berücksichtigung der physikalischen Alterung (nach [28])

In [14] wird eine Methode beschrieben, das Alterungsverhalten zu bestimmen und bei der Extrapolation der Daten zu berücksichtigen, um damit aus Kurzzeitversuchen eine genauere Aussage über das Langzeitverhalten von Kunststoffen zu erhalten. Eine Probe wird über  $T_g$  erhitzt und auf eine Alterungstemperatur abgekühlt. Die Alterungstemperatur wird konstant gehalten und nach verschiedenen Alterungszeiten werden Kriechversuche an der Probe durchgeführt. In Abbildung 2.8 ist dies schematisch für 3 Kriechversuche dargestellt. Es wird an der Probe über der Prüfzeit die zeitabhängige Probendehnung gemessen.

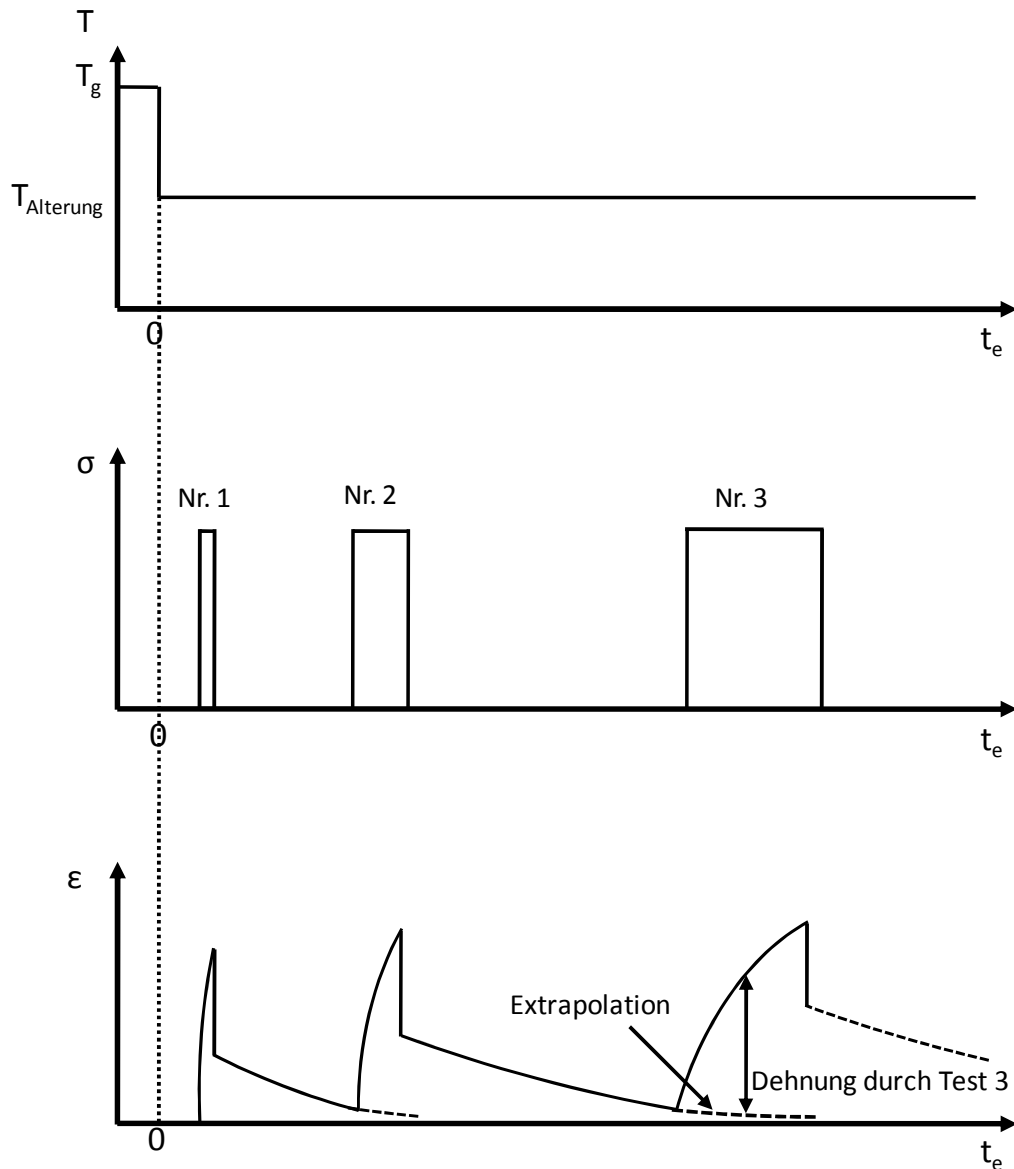


Abbildung 2.8: Versuchsprinzip zur Bestimmung der physikalischen Alterung nach [14]

Die daraus erhaltenen Kriechkurven werden in Kriechmodulkurven umgerechnet und in einem Diagramm aufgetragen. Durch eine horizontale Verschiebung auf der Zeitachse können die für die jeweilige Alterungszeit repräsentativen Kriechmodulkurven zu einer Masterkurve einer Referenzalterungszeit superponiert werden. Mathematisch bedeutet die Verschiebung der Einzelkurven auf der Zeitachse, dass die Zeiten bei jeder Alterungszeit mit dem jeweils davon abhängigen Verschiebungsfaktor  $a_{t_e}$  multipliziert werden.

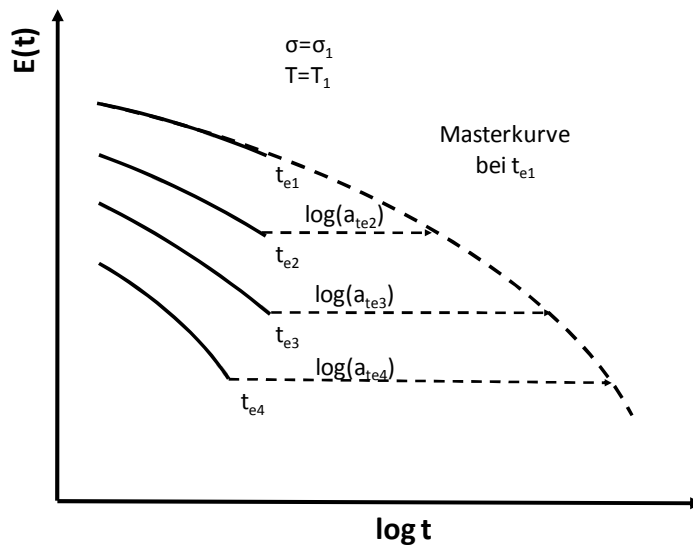


Abbildung 2.9: Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip

$$t = a_{te} \cdot t_{ref} \quad 2.8$$

Hierbei bezeichnet  $t$  die jeweilige Zeit, bei der eine Änderung der Eigenschaften aufgetreten ist und  $t_{ref}$  die Referenzzeit, nach der eine identische Änderung eingetreten ist. Aus den benötigten horizontalen Verschiebungsfaktoren kann die Alterungsrate  $\mu$  ermittelt werden (vgl. Abbildung 2.10). Sie ergibt sich aus der Steigung der Gerade, die in einem doppelt-logarithmischen Diagramm durch die Paare Alterungszeit  $t_e$  und dazugehörigem Verschiebungsfaktor  $a_{te}$  gegeben ist.

$$\mu = \frac{\partial \log(a_{te})}{\partial \log(t_e)} \quad 2.9$$

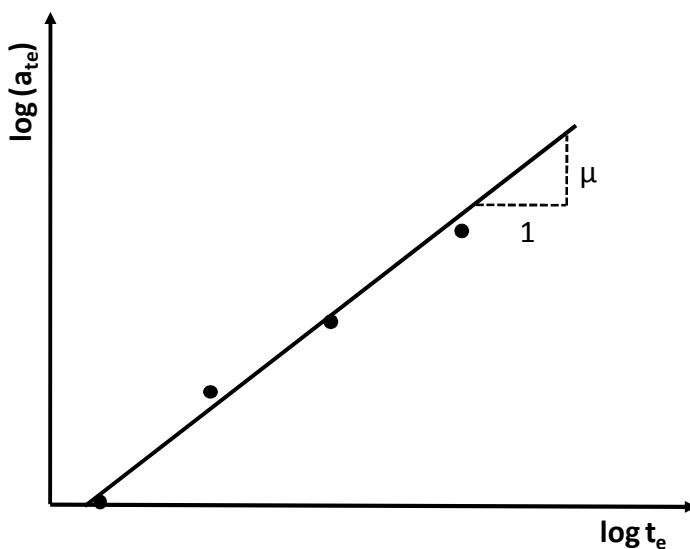


Abbildung 2.10: Bestimmung der Alterungsrate

Mithilfe der von Struik [14] eingeführten „effective time theory“ und der durch die Zeit-Alterungszeit-Superposition bestimmten Alterungsrate kann das progressive Altern während des Langzeitkriechvorgangs abgebildet werden. Hierzu wird ein sogenannter Beschleunigungsfaktor  $a(t)$  verwendet, der angibt, um wie viel schneller die Prozesse zu einer Zeit  $t$  ablaufen als im Referenzzustand.

$$a(t) = \left( \frac{t_e}{t_e + t} \right)^\mu \quad 2.10$$

Hierbei ist  $t_e$  die anfängliche Alterungszeit des Werkstoffs. Die Integration des Faktors über die Zeit führt zur effektiven Zeit  $\lambda(t)$ , die angibt, zu welchem Zeitpunkt der Werkstoff welchen tatsächlichen Alterungszustand aufweist.

$$\lambda(t) = \int_0^t a(\xi) d\xi \quad 2.11$$

Die Auswertung des Integrals wird über die Näherungsformel nach [14] berechnet:

$$\lambda(t, t_e, \mu) = \left( \frac{t_e}{1-\mu} \right) \left[ \left( \frac{t_e + t}{t_e} \right)^{\mu-1} - 1 \right] \text{ für } \mu < 1 \quad 2.12$$

$$\lambda(t, t_e, \mu) = t_e \cdot \ln \left( \frac{t_e + t}{t_e} \right) \text{ für } \mu = 1 \quad 2.13$$

Bei der Bestimmung des Langzeitverhaltens durch Kurzzeitversuche wird dann, wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt, bei der aus Kurzzeitdaten generierten Masterkurve, die Zeit  $t$  durch die effektive Zeit  $\lambda$  ersetzt.

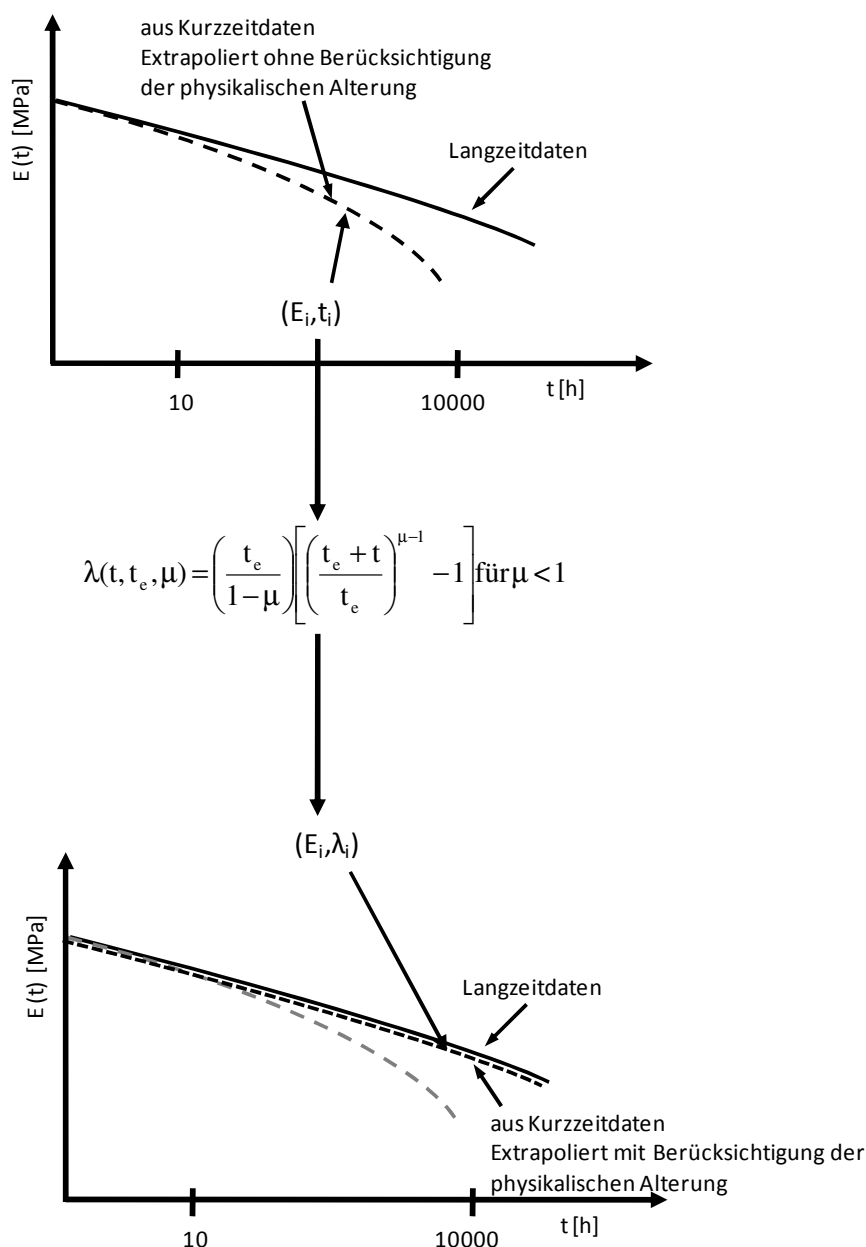


Abbildung 2.11: Funktionsprinzip der effective time theory

### 2.3.1 Last- und Temperaturabhängigkeit der physikalischen Alterung

Die physikalische Alterung wird durch unterschiedliche Umgebungseinflüsse beeinflusst, die auf den Kunststoff einwirken. Als wichtigste Einflussfaktoren sind vor allem die Temperatur und die mechanische Belastung zu nennen. In der Literatur werden dabei zwei gegensätzliche Meinungen vertreten, wie sich dieser Einfluss auswirkt (vgl. [8, 14, 29, 30]).

Die Abhängigkeit der Alterung von der Dehnung im nichtlinear viskoelastischen Bereich wird in [30] nachgewiesen. Es wird gezeigt, dass bei größer werdender Dehnung die Alterungsrate

sinkt, die Alterung somit langsamer abläuft. Diese Abhängigkeit von der Dehnung ist in [30] allerdings nicht im gesamten Temperaturbereich gegeben, sondern bei Polycarbonat beispielsweise nur bis ca. 110°C. Diese Ergebnisse werden auch von Struik [14] bestätigt, wonach im nichtlinear viskoelastischen Bereich die Alterungsgeschwindigkeit mit der Belastungshöhe abnimmt.

Struik zeigt ferner in [8], dass bei kurzzeitiger Deformation in Form eines Lastimpulses – sei es Zug-, Druck- oder Schubbelastung – der Status der physikalischen Alterung beeinflusst wird. Durch die Beaufschlagung mit einer Last wird freies Volumen „induziert“, was zu einem „Jüngerwerden“ des Werkstoffs führt, d.h. der Werkstoff wird in einen Zustand überführt, der weniger gealtert ist als der ursprüngliche. Die Alterungszeit wird somit geringer. Da die Alterung im Verhältnis zum freien Volumen steht, kann angenommen werden, dass sie nach einem kurzen Belastungsimpuls zurückgesetzt wird und dann schneller bis zu dem Zeitpunkt abläuft, an dem die beschleunigte und die ursprüngliche Volumenrelaxation den gleichen Wert annehmen.

In [29] wird von McKenna das gleiche Phänomen untersucht. In den Experimenten kann allerdings keine Verjüngung aufgrund von mechanischen Lasten nachgewiesen werden. Allerdings weist das Verhalten von glasartigen Werkstoffen, bezogen auf große Deformationen unterhalb der Fließgrenze (bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur), darauf hin, dass hohe mechanische Anregungen zu einer beschleunigten Alterung führen können, weil der Werkstoff sich verdichtet und somit das freie Volumen abnimmt. Die Abhängigkeit der Alterung bei teilkristallinen Polymeren von der Belastung kann im Bereich unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G^L$  mit der bei amorphen Polymeren gleichgesetzt werden [14].

Auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit gibt es gegensätzliche Aussagen in der Literatur. Von McKenna [30] wird angenommen, dass der Alterungskoeffizient von Polycarbonat temperaturabhängig ist. Dabei fällt der Wert der Alterung bei Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur sehr schnell bis fast auf Null ab, während er zwischen der Temperatur des zweiten Übergangs und einer Temperatur, die etwa 40°C unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt, stetig ansteigt. Im Gegensatz dazu geht Struik in [14] davon aus, dass sich die Alterung für Polycarbonat über einen weiten Temperaturbereich (-50°C bis 100°C) nicht ändert.



Das heißt, die Alterungsrate ist nahezu konstant auf dem Wert eins. Nahe der Glasübergangstemperatur fällt der Wert genau wie bei McKenna [30] schnell ab.

### **2.3.2 Zwischenfazit zur physikalischen Alterung**

In der Literatur existieren einige Veröffentlichungen, in denen nachgewiesen wird, dass die physikalische Alterung einen erheblichen Einfluss auf das Deformationsverhalten von Kunststoffen hat. Vor allem, wenn aus Kurzzeitversuchen Langzeitdaten erzeugt werden, kann eine Nichtberücksichtigung der physikalischen Alterung zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Struik stellt mit dem Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip einen Ansatz vor, der es ermöglichen soll, die physikalische Alterung in Langzeitdaten zu berücksichtigen, die aus Kurzzeitversuchen generiert werden. Fraglich ist hier, in wie weit die Annahme zutreffend ist, dass lediglich die Relaxationszeiten von der physikalischen Alterung beeinflusst werden. Außerdem ist die Frage ungeklärt, wie die physikalische Alterung durch Temperatur und mechanische Belastung beeinflusst wird. Hier existieren gegensätzliche Aussagen in der Literatur. Da Kunststoffe aber meist in einem weiten Temperatur- und Belastungsbereich eingesetzt werden, ist es wichtig zu wissen, inwiefern das Alterungsverhalten durch Temperatur und mechanische Belastungen beeinflusst wird.

Des Weiteren werden in Veröffentlichungen, die sich mit der physikalischen Alterung von Kunststoffen auseinandersetzen, meist Modellpolymere untersucht. Hierbei stellt sich die Frage, in wie weit sich die Aussagen zu der der physikalischen Alterung auf technische Polymere übertragen lassen, die durch eine Vielzahl weiterer Zuschlags- und Füllstoffe gekennzeichnet sind. Hierdurch bleibt die Frage bestehen, ob der tatsächliche Einfluss der physikalischen Alterung auf technische Polymere eventuell größer oder gar vernachlässigbar klein ist.

### 3 Methoden zur Generierung von Langzeitdaten aus Kurzzeitversuchen

Aufgrund der in Kapitel 2 beschriebenen mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen bedarf es eines hohen Prüfaufwands die zeit-, last- und temperaturabhängigen Langzeiteigenschaften zu erfassen. Wie in Kapitel 2.1 bereits gezeigt, werden hierfür meist Kriechversuche nach DIN EN ISO 899 [4] durchgeführt. Die übliche Versuchsdauer beträgt ca. 10.000 Stunden ( $\approx 14$  Monate). Aufgrund der hohen Last- und Temperaturabhängigkeit müssen die Versuche bei unterschiedlichen Lasten und Temperaturen durchgeführt werden. Dieser Prüfaufwand wird teilweise dadurch reduziert, indem versucht wird, das Langzeitverhalten aus Kurzzeitversuchen zu generieren. Hierfür werden in der Literatur verschiedene Ansätze beschrieben. Die am weitesten verbreiteten und für diese Arbeit relevanten Ansätze werden im Folgenden diskutiert.

#### 3.1 Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV)

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip ist eines der am häufigsten verwendeten Verfahren zur Bestimmung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen aus Kurzzeitdaten. Bei diesem Verfahren wird eine Versuchszeitreduzierung erreicht, indem temperaturabhängige Einzelkriechkurven entlang der Zeitachse auf eine Masterkriechkurve einer Referenztemperatur verschoben werden. Diese so erhaltene Masterkurve erstreckt sich über einen Zeitraum, der wesentlich größer ist als der der Einzelkurven (Abbildung 3.1).

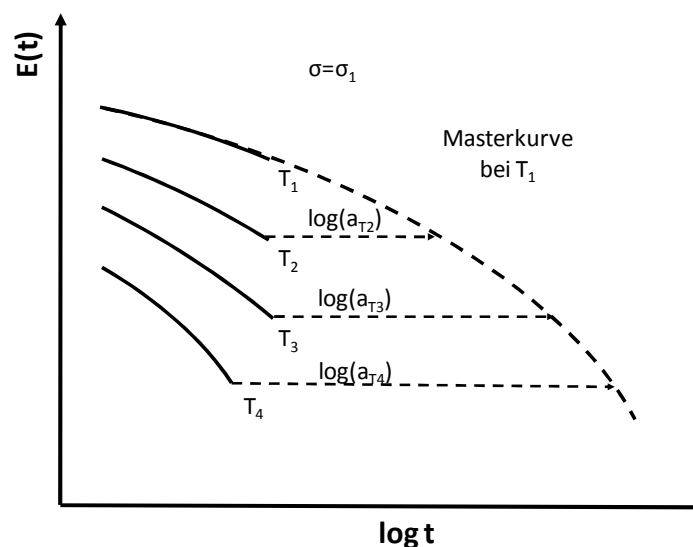


Abbildung 3.1: Funktionsweise des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips

Mathematisch bedeutet die Verschiebung der Eigenschaftskurven, dass die Zeiten bei jeder Temperatur mit einem davon abhängigen Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T$  multipliziert werden [2].

$$t = a_T \cdot t_0 \Leftrightarrow a_T = \frac{t}{t_0} \quad 3.1$$

Hierbei ist  $t$  die Zeit, nach der eine definierte Eigenschaftsänderung eingetreten ist, und  $t_0$  die Referenzzeit, nach der eine definierte identische Eigenschaftsänderung eingetreten ist. Die Beschreibung des Verschiebungsfaktors erfolgt in der Literatur meist durch den WLF-Ansatz (Gleichung 3.2) nach [15] oder den Arrhenius-Ansatz (Gleichung 3.3).

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad 3.2$$

$$\log(a_T) = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad 3.3$$

- T: absolute Temperatur  
 T<sub>0</sub>: absolute Referenztemperatur  
 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>: werkstoffabhängige Konstanten  
 R: allgemeine Gaskonstante  
 E<sub>A</sub>: Aktivierungsenergie

In einigen Arbeiten wird darauf hingewiesen, dass der Arrheniusansatz und der WLF-Ansatz nur für einen engen Temperaturbereich und nicht über Übergangsbereiche hinweg anwendbar sind [12, 31-33]. Neben diesen beiden Ansätzen existieren weitere, rein phänomenologische Ansätze wie z.B. der so genannte Arctan-Ansatz [34, 35].

In den meisten Publikationen, in denen das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip angewendet wird, erfolgt eine horizontale Verschiebung der Messdaten entlang der Zeitachse (z.B. [30, 32, 33, 35-38]). Eine zusätzlich notwendige vertikale Verschiebung entlang der Größenachse wird in weiteren Veröffentlichungen erkannt und beschrieben (z.B. [30, 39, 40]). Dieser vertikale Shift resultiert aus Dichteänderungen im Werkstoff unterhalb der Glasübergangstemperatur und ist definiert als ([28]):

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \quad 3.4$$

- T: Temperatur  
 T<sub>0</sub>: Referenztemperatur

- $\rho$ : Dichte des Werkstoffs bei der Temperatur  $T$   
 $\rho_0$ : Dichte des Werkstoffs bei der Referenztemperatur  $T_0$

Meist wird er allerdings ignoriert, da er nur schwer quantifiziert werden kann und nach Angabe der entsprechenden Autoren auch kleiner ist als der horizontale Shift [36, 37, 40-42]. Eine rein horizontale Verschiebung ist daher in manchen Fällen eine zulässige Vereinfachung, kann aber zu falschen Ergebnissen führen. In Abbildung 3.2 ist schematisch dargestellt, wie durch eine Vernachlässigung der vertikalen Verschiebung, der Fehler in der Vorhersage des Langzeitverhaltens entsteht. Durch die rein horizontale Verschiebung kann hier keine korrekte Masterkurve erzeugt werden. Für eine genaue Vorhersage des Langzeitverhaltens aus Kurzzeitversuchen ist daher neben der horizontalen Verschiebung auch unter Umständen die Einbeziehung einer vertikalen Verschiebung notwendig.

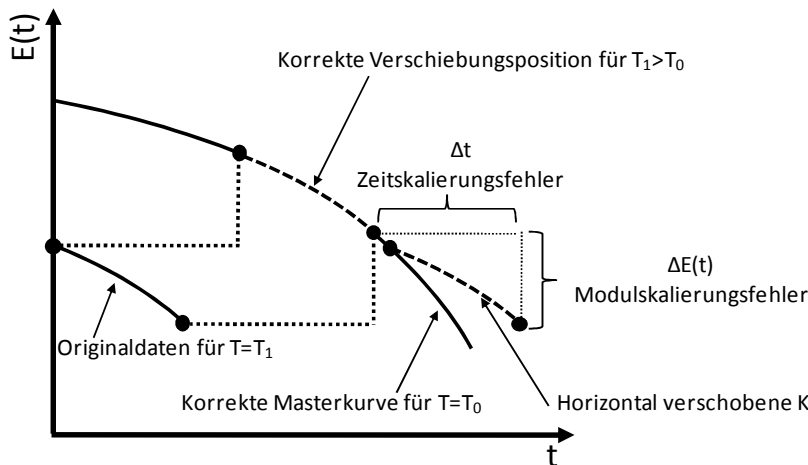


Abbildung 3.2: Potentieller Fehler bei der Vernachlässigung des vertikalen Shifts nach [28]

Für die Berechnung des Kriechmoduls bei einer Temperatur  $T$  ergibt sich dann mit dem vertikalen Verschiebungsfaktor  $b_T$  und dem horizontalen Verschiebungsfaktor  $a_T$  ([28]):

$$E_c(T_0, t) = b_T E_c(T, a_T \cdot t) \quad 3.5$$

### 3.2 Zeit-Spannungs-Verschiebungsprinzip

Im vorangegangenen Abschnitt wird erläutert, wie sich aus Versuchen bei unterschiedlichen Temperaturen eine Masterkurve für einen großen Zeitbereich ableiten lässt. Im Folgenden wird nach [28] eine Methode beschrieben mit der in analoger Weise aus Kurzzeitkriechversuchen bei unterschiedlichen Spannungen das Werkstoffverhalten für große Zeiten bestimmt werden kann. Das Verhalten bei hoher Spannung repräsentiert die Eigenschaften für lange

Zeiten, das bei niedrigen Spannungen für kurze Zeiten. Abbildung 3.3 zeigt die Verschiebung der einzelnen Kurven verschiedener Spannungen zu einer Masterkurve bei einer Referenzspannung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hier weitere Abhängigkeiten bestehen können, wie z.B. von der Temperatur, der Phasenumwandlungsbereichen und der Schädigung des Werkstoffs.

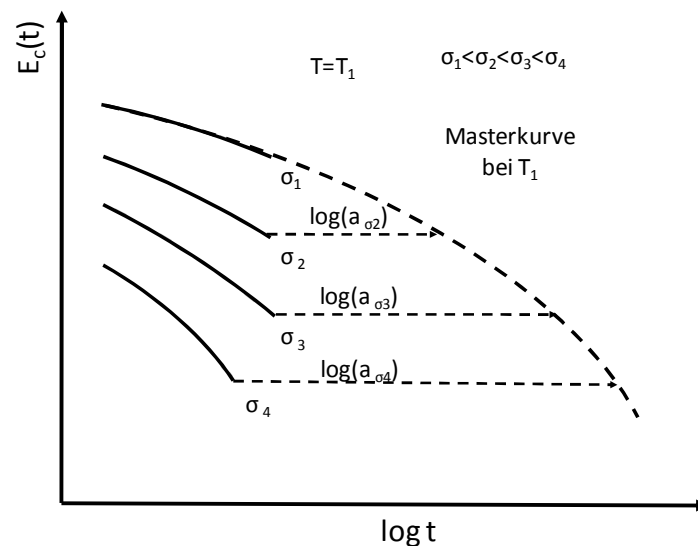


Abbildung 3.3: Zeit-Spannungs-Verschiebungsprinzip

### 3.3 Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA)

Mit einer Dynamisch-Mechanisch-Thermischen-Analyse (DMTA) kann das Verhalten des Werkstoffs im Frequenzbereich untersucht werden. Hierbei wird die Probe unter verschiedenen Frequenzen dynamisch-zyklisch belastet. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den Einfluss der Temperatur zu untersuchen und mittels Frequenz-Temperatur-Verschiebung auf einen größeren Frequenzbereich zu extrapolieren (Abbildung 3.4) (z.B. [43]). Mittels Fouriertransformation oder Näherungsformeln nach Ferry [39] und Schwarzl [44] werden die Ergebnisse aus dem Frequenzbereich in den Zeitbereich transformiert. Diese Methode wird meist für den linear viskoelastischen Bereich angewendet ([39, 44]) und liefert hier zuverlässige Werte.

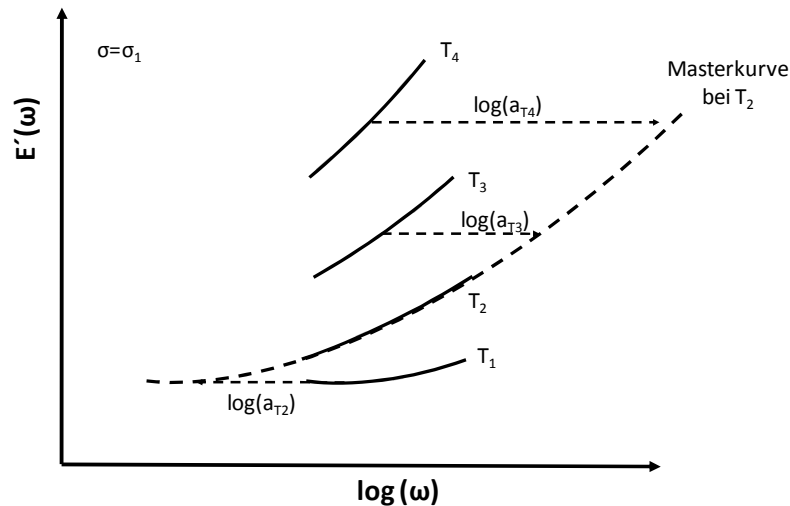


Abbildung 3.4: Frequenz-Temperatur-Verschiebungsprinzip

In [45] wird eine Methode vorgestellt, wie mittels DMTA das linear viskoelastische Verhalten und aus Kurzzeitkriechversuchen die Spannungsabhängigkeit bestimmt wird. In [46-48] werden von den gleichen Autoren Erweiterungen dieses Ansatzes erarbeitet, mit denen eine Charakterisierung des nichtlinear viskoelastischen Werkstoffverhaltens von dünnen Polyethylenfolien anhand von DMTA-Versuchen bei unterschiedlichen Lasten geschieht. In den Ansätzen erfolgt die Extrapolation allerdings nur über einen Zeitraum von maximal einem halben Jahr, was häufig nicht dem anwendungstechnischen Zeitbereich von Kunststoffen entspricht. Alterungseffekte und die Belastungsart werden nicht berücksichtigt. Eine weitere Einschränkung ist, dass die Versuche hier lediglich für Polyethylenfolien durchgeführt werden und eine Validierung des Ansatzes an anderen Kunststoffen aussteht.

### 3.4 Bewertung und Diskussion der vorgestellten Methoden

Verschiebungsprinzipien sind für Polymerwerkstoffe weit verbreitet, um das Langzeitverhalten von Kunststoffen aus Kurzzeitdaten abzuleiten. Wichtigste Grundvoraussetzung hierfür ist, dass der Werkstoff thermorheologisch einfach ist. Das heißt, dass sich mit der Temperatur nur die Geschwindigkeit ändert, mit der die Prozesse ablaufen, nicht aber die Art und die Anzahl der Prozesse. Somit ändert sich mit der Temperatur nicht die Form des Relaxationszeitpektrums, sondern nur die Lage entlang der Zeitachse [49].

Da die Ansätze zur Generierung von Langzeitdaten mit steigender Genauigkeit an Komplexität zunehmen, werden vereinfachende Annahmen getroffen, um die Handhabbarkeit zu erleichtern. Die Gültigkeit der jeweiligen Annahmen muss jedoch kritisch hinterfragt werden.

Besonders die oft zitierte WLF-Gleichung wird in [50] nur im Temperaturbereich von  $T_g < T < T_g + 50\text{K}$  als gültig beschrieben. Auch wenn eine Verschiebung über diese Grenzen hinaus anfangs noch stetige Masterkurven liefert, bleibt dennoch die Unsicherheit, ob diese dem realen Werkstoffverhalten entsprechen. Die jeweiligen oberen Grenzwerte variieren allerdings werkstoffabhängig. So wird das anwendbare Temperaturintervall der WLF-Gleichung in [51] als  $T_g < T < T_g + 100\text{K}$  beschrieben. Die untere Begrenzung entspricht jedoch immer der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Unterhalb dieser Temperatur wird der Arrhenius-Ansatz als mögliche Beschreibung genannt. Auch dieser besitzt Einschränkungen [2]. Schließlich darf die Annahme, dass die vertikale Verschiebung der Messkurven zur Generierung von Masterkurven eine unwesentliche Verbesserung der Ergebnisse bei beachtlicher Steigerung des Aufwandes liefert, nicht ungeprüft übernommen werden, da dies zu unzulässig hohen Fehlern in der Berechnung führen kann, was u.a. bereits O`Connell [52] anführt.

Die Ansätze für die Zeit-Spannungs-Verschiebung gründen auf der Annahme, dass die Werkstoffantworten sich überlagern lassen und somit die Variation eines Parameters eine Skalierung der Zeitachse bringt, die Form der Werkstoffantwort jedoch unverändert bleibt. Diese Annahme ist jedoch nur für geringe Belastungshöhen zutreffend. In [52] wird für PC außerhalb des linear viskoelastischen Bereichs gezeigt, dass die Masterkurven der Zeit-Spannungs-Verschiebung, von den Zeit-Temperatur-Verschiebungskurven abweichen, wobei für PMMA hingegen gute Ergebnisse erreicht werden. Diese Unvereinbarkeit von Temperatur- und Spannungsabhängigkeit für PC legt die Frage nahe, ob eines der beiden oder beide Prinzipien überhaupt gültig sind. Für höhere Temperaturen wird allerdings beschrieben, dass die Zeit-Temperatur- und die Zeit-Spannungskurve sich wieder annähern.

Alternativ zur Zeit-Spannungs-Verschiebung wird auch eine Zeit-Dehnungs-Verschiebung in [51] beschrieben. In diesem Ansatz wird das Problem von steigender tatsächlicher Spannung bei Einschnürung oder Inhomogenität der Werkstoffproben umgangen. Er ist jedoch mit höherem Aufwand auf der mathematischen, wie auch auf der anwendungstechnischen Seite verbunden. So erfordern die Rechnungen die Variation mehrerer Parameter. Die Messung und Regelung der Dehnung ist zudem weit aufwendiger wie eine Kraftregelung, die im einfachsten Fall mit einfachen Gewichten realisiert werden kann.

Der in Abschnitt 3.3 beschriebene Ansatz, das Langzeitverhalten aus dynamischen Versuchen abzuleiten, besitzt großes Potential, nichtlinear viskoelastisches Werkstoffverhalten alleine

aus Kurzzeitversuchen zu extrapolieren. Da sich die genannten Veröffentlichungen [45-48] jedoch auf ein Dünnschicht-Polymer beschränken, muss überprüft werden, ob sich die Ergebnisse auch auf andere technische Kunststoffe übertragen lassen. Des Weiteren ist zu überprüfen, auf welche Weise dieser Ansatz am besten auf den nichtlinear viskoelastischen Bereich erweitert werden kann, und in wie weit die Alterung bei dieser sehr großen Extrapolation der Versuchsdaten berücksichtigt werden muss. Da diese neben der Beeinflussung durch Temperatur und Spannung das Langzeitdeformationsverhalten ebenfalls beeinflusst. Sofern dies bei der Extrapolation nicht mit einbezogen wird, müssen die Ergebnisse hinterfragt werden.

In Abschnitt 2.3 wird der von Struik [14] entwickelte Ansatz vorgestellt, mit dem die physikalische Alterung in Langzeitdaten, die aus Kurzzeitdaten erzeugt werden, berücksichtigt werden kann. Dieser beruht ebenfalls auf der horizontalen Verschiebung von Kriechkurven zu einer Masterkurve. Auch hier muss deswegen die Gültigkeit dieses Ansatzes hinterfragt werden. Eine notwendige vertikale Verschiebung wird von Struik beobachtet, aber von ihm zur Vereinfachung vernachlässigt.

Neben diesen Ansätzen, die sich im Wesentlichen mit den Einflussfaktoren Last, Temperatur und physikalische Alterung befassen, existieren auch zeittraffende Methoden zur Untersuchung der chemischen Alterung (z.B. [53, 54]). Da der Fokus dieser Arbeit jedoch nicht auf der chemischen Alterung liegt, werden diese Ansätze im Folgenden nicht weiter betrachtet.



## 4 Beschreibung des mechanischen Langzeitverhaltens

In den folgenden Kapiteln werden Beschreibungsansätze zur Beschreibung des zeit-, last- und temperaturabhängigen Langzeitverhaltens von Kunststoffen vorgestellt. Aufgrund der Vielzahl der existierenden Ansätze können aber nicht alle detailliert beschrieben und analysiert werden. Es werden exemplarisch einige, häufig verwendete oder besonders charakteristische Ansätze herausgegriffen. Für eine detaillierte Beschreibung wird jeweils auf die angegebene Literatur verwiesen.

### 4.1 Kriechansätze

Kriechansätze finden in der Literatur und in der Praxis eine weite Verbreitung. In der Regel basieren diese Ansätze darauf, dass eine Approximationsfunktion anhand von einachsigen gemessenen Kriechdaten kalibriert wird, so dass diese Daten von der Funktion abgebildet werden können (z.B. [55-57]). In [58] ist eine Zusammenstellung von ca. 40 bekannten Kriechansätzen aufgeführt. Diese basieren auf parabolischen, exponentiellen, logarithmischen, hyperbolischen und weiteren trigonometrischen Approximationsfunktionen und unterscheiden sich zudem in der Berücksichtigung der Spannungsabhängigkeit.

Ein häufig verwendeter Kriechansatz ist beispielsweise der Bailey Norton Ansatz [59, 60], der ursprünglich für das Kriechen von Stählen bei hohen Temperaturen entwickelt wurde:

$$\dot{\epsilon} = k\sigma^p \quad 4.1$$

mit der Kriechrate  $\dot{\epsilon}$  der aufgetragenen Spannung  $\sigma$  und den Werkstoffkonstanten  $p$  und  $k$ . Auch der Findley Ansatz [61-63] findet in der Literatur eine sehr weite Verbreitung:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon^+ t^n \quad 4.2$$

mit den Werkstoffparametern  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon^+$  und  $n$ . Einige Publikationen beschreiben Erweiterungen dieses Ansatzes, mit denen dieses Modell über spannungsabhängige Ansatzparameter auf den nichtlinear viskoelastischen Bereich erweitert wird (z.B. [58, 64, 65]).

Manche dieser Ansätze, z.B. [66-68], schlagen eine Anpassung vom einachsigen auf den mehrachsigen Spannungszustand über eine zeitabhängige Querkontraktionszahl vor. In der Regel erfolgt eine solche Anpassung von Kennwerten an den mehrachsigen Spannungszustand aber nicht. Alternativ erfolgt, beispielsweise in [69, 70], die Beschreibung von mehrachsigen Spannungszuständen dadurch, dass die Funktionen mit mehrachsigen Kriechdaten

kalibriert werden. Da diese Daten in der Regel nicht in Werkstoffdatenbanken vorliegen und aufwendige Versuchsvorrichtungen sowie lange Versuchszeiten (ca. 10.000 Stunden) für die Bestimmung dieser Daten notwendig sind, gestaltet sich die Anwendung dieser Ansätze als schwierig.

Insgesamt beschreiben die Kriechansätze das Kriechverhalten bei konstant bleibender Last in guter Näherung und haben des Weiteren den Vorteil der einfachen Parameterbestimmung. Ein erheblicher Nachteil dieser Kriechmodelle ist allerdings, dass eine Be- und Entlastung nicht beschrieben werden kann, da der viskose Anteil als irreversibel betrachtet wird [71] und bei Entlastung erhalten bleibt, was nicht dem realen Werkstoffverhalten von Thermoplasten entspricht. Bei der Berechnung von wechselnden Beanspruchungen erweist es sich zudem als kritisch, dass diese irreversiblen Deformationsanteile als Funktion der Gesamtzeit formuliert sind [72].

## **4.2 Viskoelastische Materialmodelle**

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Kriechansätze decken lediglich das Kriechverhalten bei monotoner Last ab. Eine realistische Beschreibung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen kann jedoch nur gewährleistet sein, wenn das Deformationsverhalten für beliebige zeitliche Belastungsverläufe hinreichend genau abgebildet wird. Die hierzu notwendige Beschreibung des viskoelastischen Werkstoffverhaltens geschieht in der Literatur mit unterschiedlichen mathematischen Ansätzen in integraler oder differentieller Form. Aufgrund der Vielzahl der existierenden Veröffentlichungen auf diesem Gebiet, können im Folgenden nur die grundlegenden Ansätze mit einzelnen, exemplarischen Erweiterungen diskutiert werden.

### **4.2.1 Integrale Form**

Die integralen Ansätze der viskoelastischen Materialmodelle basieren auf dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip [73]. Dieses besagt, dass sich auch bei zeitabhängigen Werkstoffen Einzelwirkungen – beispielsweise Kriechverformungen – entsprechend der Einzellasten aufsummieren wie in Abbildung 4.1 prinzipiell veranschaulicht ist. Wird zum Zeitpunkt  $\tau_j$  ein diskreter Spannungssprung  $\Delta\sigma$  aufgebracht und konstant gehalten, so folgt ein zeitlicher Verlauf der Dehnung. Dieser Verlauf der Dehnung ist völlig unabhängig davon, wann der Span-

nungssprung aufgebracht wird. Auch bereits vorhandene oder zusätzlich hinzukommende Spannungen beeinflussen den Dehnungsverlauf nicht [74].

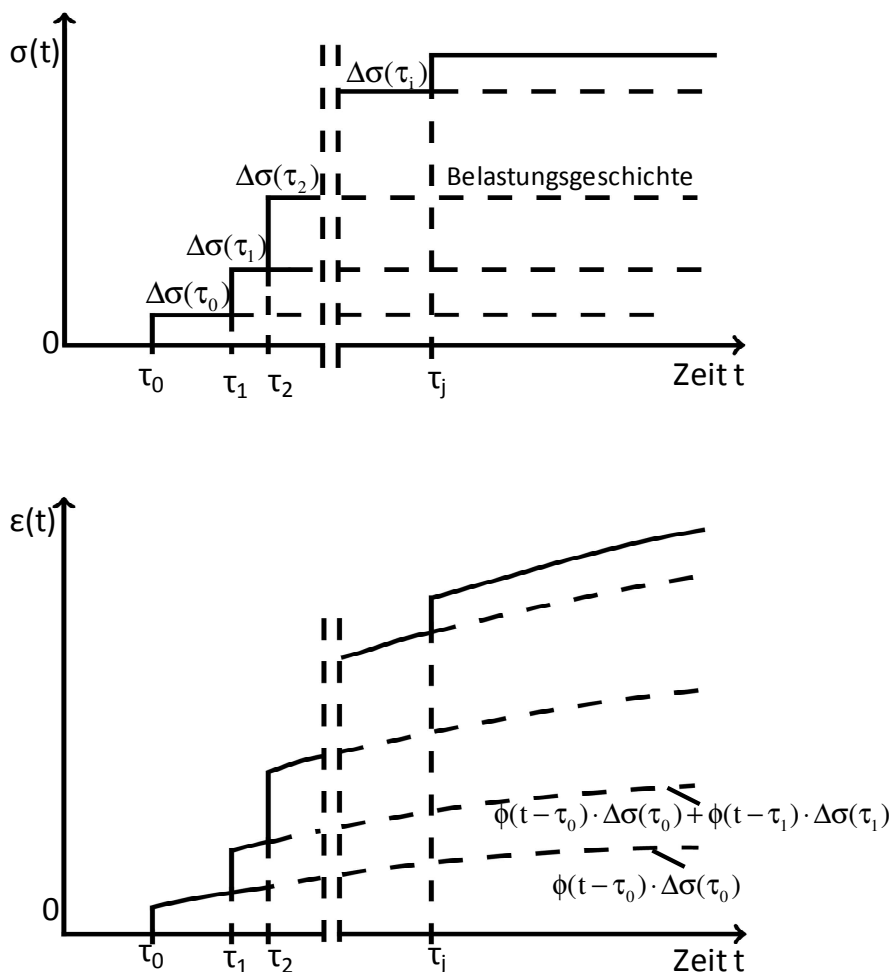


Abbildung 4.1: Boltzmannsches Superpositionsprinzip

$$\varepsilon(t) = \phi(t-\tau_0) \cdot \Delta\sigma(\tau_0) + \phi(t-\tau_1) \cdot \Delta\sigma(\tau_1) + \dots + \phi(t-\tau_j) \cdot \Delta\sigma(\tau_j) = \sum_{i=0}^j \phi(t-\tau_i) \Delta\sigma(\tau_i) \quad 4.3$$

- $\varepsilon(t)$ : Dehnung zur Zeit  $t$   
 $\Phi(t-\tau_i)$ : Kriechfunktion für den  $i$ -ten Einwirkzeitraum  
 $t$ : Zeit  
 $\tau$ : Zeitpunkt  
 $\Delta\sigma_i$ : Spannungsänderung

Wird ein zeitlicher Spannungsverlauf in Form von kleinen Spannungssprüngen  $\Delta\sigma$  vorgegeben, so folgt die zugehörige Dehnungsgeschichte  $\varepsilon(t)$  durch Summation der einzelnen Dehnungssprünge. Hierbei gilt für den einachsigen Fall mit der Kriechfunktion  $\Phi(t)$  und der Spannungsänderung  $\Delta\sigma_i$ :

$$\varepsilon(t) \approx \sum_{i=0}^j \Phi(t - \tau_i) \cdot \Delta\sigma_i \quad 4.4$$

Im Grenzfall infinitesimal kleiner Spannungssprünge ergibt sich aus Gleichung 4.4 folgende Integralgleichung:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \Phi(t - \tau) d\tau = \int_0^t \Phi(t - \tau) \cdot \frac{\partial\sigma(\tau)}{\partial\tau} d\tau \quad 4.5$$

Die Grundannahme linearer Viskoelastizität spiegelt sich hierbei darin wieder, dass die Kriechnachgiebigkeit nicht lastabhängig ist. Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, ist diese Annahme aber nur für geringe Lasten zulässig.

Ausgehend vom Boltzmannschen Superpositionsprinzip schlägt Leaderman [75] eine Erweiterung vor, die auch den nichtlinear viskoelastischen Bereich abdecken kann. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich die Abhängigkeiten von der Zeit und der Höhe der Beanspruchung faktorisieren lassen und nicht miteinander verknüpft sind. Formal betrachtet wird in dieser Erweiterung die Spannung unter dem Integral in Gleichung 4.5 durch eine Funktion der Spannung ersetzt. Die Dehnung wird dann berechnet durch:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \Phi(t - \tau) \frac{\partial f(\sigma)}{\partial\tau} d\tau \quad 4.6$$

Die mathematische Beschreibung des Verlaufs der Kriechfunktion  $\Phi(t-\tau)$  wird laut [76] am häufigsten über Exponential- oder Potenzfunktionen realisiert. Probleme entstehen hier beim Übergang zum mehrachsigen Spannungszustand, da die Beschreibungsansätze für die Kriechfunktion anhand von einachsigen Kriechkurven bestimmt werden, ohne eine Anpassung auf den mehrachsigen Spannungszustand vorzunehmen.

Von Green und Rivlin wird in [77, 78] eine weitere integrale Beschreibungsmöglichkeit für das nichtlinear viskoelastische Werkstoffverhalten formuliert. In diesem Ansatz wird eine ganz allgemeine Funktionalbeziehung betrachtet, in der der Deformationstensor zum Zeitpunkt  $t$  als ein Funktional der gesamten Spannungsgeschichte beschrieben wird [58]:

$$\varepsilon = \mathfrak{J}_{\tau=0}^t[\sigma(\tau)] \quad 4.7$$

Die Approximation durch eine Integralreihe führt mit den Konstanten  $K_1, K_2, K_3$  zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \int_0^t K_1(t-\tau) \dot{\sigma}(\tau) d\tau + \int_0^t \int_0^t K_2(t-\tau_1, t-\tau_2) [\dot{\sigma}(\tau_1) \dot{\sigma}(\tau_2) + \dot{\sigma}(\tau_2) \dot{\sigma}(\tau_1)] d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \int_0^t \int_0^t \int_0^t K_3(t-\tau_1, t-\tau_2, t-\tau_3) [\dot{\sigma}(\tau_1) \dot{\sigma}(\tau_2) \dot{\sigma}(\tau_3) + \dot{\sigma}(\tau_3) \dot{\sigma}(\tau_2) \dot{\sigma}(\tau_1)] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots \end{aligned} \quad 4.8$$

Aufgrund der Schwierigkeit, die hohe Anzahl von Parametern experimentell zu bestimmen, wird die Integralreihe meist nach drei Integralgliedern abgebrochen [28, 58]. Wird bereits nach dem ersten Glied abgebrochen, geht die Integralreihe wieder in Gleichung 4.5 über. Durch die gemischten Terme höherer Ordnung kann diese Mehrfachintegraldarstellung neben der Beschreibung des nichtlinear viskoelastischen Verhaltens auch die Wirkung von Spannungen in verschiedene Koordinatenrichtungen miteinander in Zusammenhang bringen [58].

Diese Art der Beschreibung wird vor allem in den 1960ern und 1970ern diskutiert und weiterentwickelt (z.B. [79-84]). Allerdings sind die langen Terme für den Anwender schwer überschaubar. Auch führt der sehr hohe experimentelle Aufwand zur Bestimmung der Modellparameter dazu, dass sich diese Beschreibungsansätze im praktischen Einsatz nicht bewährt haben [58, 76]. Auch in aktuelleren Publikationen werden sie nur selten angewendet und diskutiert.

Auf der Basis von thermodynamischen Überlegungen stellt Schapery in [85] eine weitere Formulierung der Integraldarstellung vor, die die Beschreibung des nichtlinear viskoelastischen Verhaltens ermöglicht. Von ihm wird in der Kriechfunktion  $\Phi(t-\tau_i)$  eine zusätzliche Spannungsabhängigkeit eingeführt, was dazu führt, dass im Gegensatz zum Leaderman Ansatz (Gleichung 4.6) so Zeit- und Spannungsabhängigkeit miteinander gekoppelt sind:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \phi(\sigma, t-\tau) \cdot \frac{\partial \sigma(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad 4.9$$

Diese Kopplung geschieht über die sogenannte „reduzierte Zeit“. Die Einführung dieser „reduzierten Zeit“ bewirkt eine spannungsabhängige Skalierung der Zeitachse, entsprechend dem Zeit-Spannungs-Verschiebungsprinzip aus Kapitel 3.2 :

$$\varepsilon(t) = g_0 \Phi_0 \sigma(t) + g_1 \int_0^t \Delta \Phi(\psi - \psi') \frac{\partial [g_2 \sigma(\tau)]}{\partial \tau} d\tau \quad 4.10$$

mit

$$\psi = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma} \quad \text{und} \quad \psi' = \psi(\tau) = \int_0^\tau \frac{dt'}{a_\sigma} : \quad \text{reduzierte Zeiten}$$

$a_\sigma$ : Zeit-Spannungs-Verschiebungs-Faktor

$g_0, g_1, g_2:$ 

spannungsabhängige Funktionen

Eine solche reduzierte Zeit spiegelt physikalisch betrachtet die Verschiebung des Relaxationszeitspektrums wider und wird von zahlreichen Autoren untersucht und erweitert (z.B. [47, 86-90]). Die spannungsabhängige Funktion  $g_0$  modelliert in diesem Ansatz die nichtlineare Elastizität. Eine größere elastische Rückstelldehnung wird von  $g_1$  abgebildet und die Funktion  $g_2$  resultiert für  $g_0=g_2$  in einer vertikalen Verschiebung des Kriechmoduls entlang der logarithmischen Dehnungsachse. Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip kann als Sonderfall dieses Modells aufgefasst werden für:

$$g_0=g_1=g_2=a_\sigma=1 \quad 4.11$$

Mit diesem von Schapery formulierten Ansatz kann das Langzeitdeformationsverhalten bei Be- und Entlastung, sowie bei stufenförmigen Belastungsprofilen berechnet werden. Eine Implementierung dieses Ansatzes in die FEM wird beispielsweise in [91] und [92] diskutiert. Die nichtlineare Viskoelastizität wird dort in Anhängigkeit von der von-Mises-Vergleichsspannung formuliert.

Nachteilig bei dem Beschreibungsansatz von Schapery ist vor allem, dass Kriechversuche mit dem dazugehörigen Rückstellverhalten für die Parameterbestimmung benötigt werden. Diese Daten sind meist nicht in Werkstoffdatenbanken hinterlegt, so dass diese Art der Werkstoffbeschreibung bislang ebenfalls keinen umfassenden Eingang in die industrielle Praxis gefunden hat [93].

#### 4.2.2 Differentielle Form

Neben der Beschreibung des viskoelastischen Werkstoffverhaltens in integraler Form, wird das zeitabhängige Werkstoffverhalten auch auf der Basis von Analogiebetrachtungen zum Deformationsverhalten von Feder-Dämpfer Modellen beschrieben. Grundlegende Feder-Dämpfer-Modelle sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Das reale Deformationsverhalten von Kunststoffen kann allerdings nicht mit diesen einfachen Modellen beschrieben werden. Aus diesem Grund werden auf deren Basis Reihen- oder Parallelschaltungen gebildet, um so das komplette Relaxationszeitspektrum der Kunststoffe besser abbilden zu können.



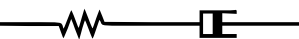
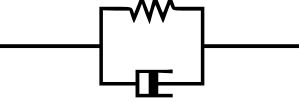
	Elastischer Festkörper	$\sigma = \varepsilon_F \cdot E$
	Viskose Flüssigkeit	$\sigma = \mu \cdot \dot{\varepsilon}_D$
	Maxwell-Element	$\sigma + \frac{\mu}{E} \dot{\sigma} = \mu \cdot \dot{\varepsilon}$
	Kelvin-Element	$\sigma + \frac{\mu}{E} \dot{\sigma} = \mu \cdot \dot{\varepsilon}$

Abbildung 4.2: Grundlegende mechanische Ersatzelemente

Die am häufigsten verwendeten Modelle sind hierbei das erweiterte Kelvin-Voigt-Modell und das erweiterte Maxwell-Modell, bzw. das Wiechert-Modell, welches das erweiterte Maxwell-Modell um eine parallel geschaltete Feder ergänzt. Ebenfalls häufig verwendet wird das 4-Parameter-Modell (Abbildung 4.3).

Das erweiterte Kelvin-Voigt-Modell besteht aus in Reihe geschalteten Kelvin-Voigt-Modellen (Abbildung 4.4), das erweiterte Maxwell-Modell aus parallel geschalteten Maxwellelementen (Abbildung 4.5). Für die Abbildung des komplexen Relaxationszeitspektrums, sind pro beschriebener Zehnerdekade ein bis zwei Elemente zu verwenden [28].

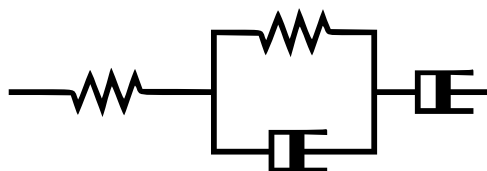


Abbildung 4.3: 4-Parameter Modell

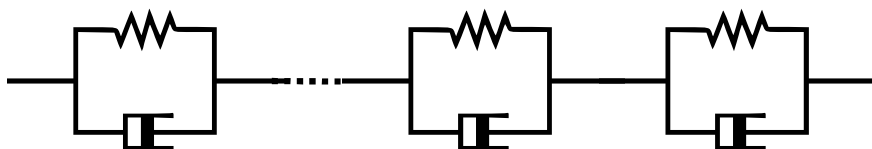


Abbildung 4.4: Kelvin-Voigt Modell

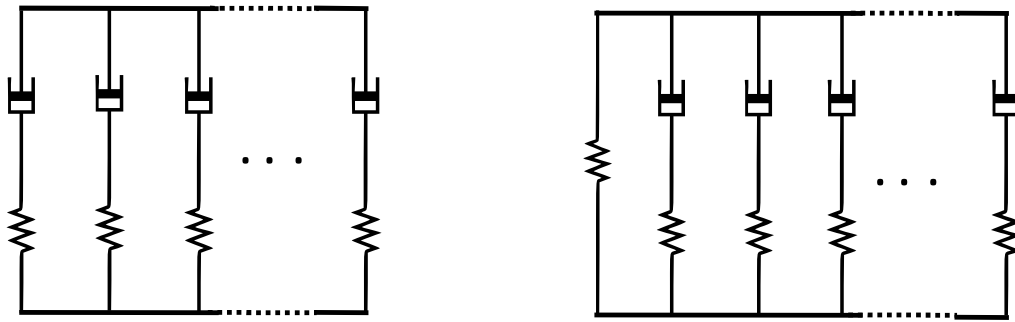


Abbildung 4.5: Erweitertes Maxwell-Modell (l) und Wiechert-Modell (r)

Der zeitabhängige Relaxationsmodul wird durch eine Prony-Reihe gebildet, so dass für die zeitabhängige Spannung folgt [94]:

$$\sigma(t) = \varepsilon \sum_{k=1}^n E_k \cdot e^{-\frac{t'}{\tau_k}} \quad 4.12$$

Mit den Relaxationszeiten  $\tau_k$  und den Federsteifigkeiten  $E_k$ . Bei einer zusätzlichen, parallel geschalteten Feder entwickelt sich Gleichung 4.12 zu:

$$\sigma(t) = \varepsilon \left( \sum_{k=1}^n E_k \cdot e^{-\frac{t'}{\tau_k}} + E_\infty \right) \quad 4.13$$

$E_\infty$  stellt hierbei den elastischen Anteil des Werkstoffs dar und entspricht im Ersatzmodell der Federsteifigkeit der einzelnen Feder. Die Gesamtsteifigkeit beim Wiechert-Modell fällt somit für große Zeiten immer auf einen konstanten Wert  $E_\infty$  ab, wohingegen die Steifigkeit des erweiterten Maxwell Modells für ausreichend große Zeiten immer auf Null abfällt.

Diese Modelle können, das linear viskoelastische Werkstoffverhalten abbilden. Die Abbildung des nichtlinear viskoelastischen Verhaltens erfordert eine zusätzliche Erweiterung, welche in einigen Ansätzen durch die Einführung von lastabhängigen Federsteifigkeiten oder Dämpferviskositäten realisiert ist [72].

In [57, 95] wird das Langzeitdeformationsverhalten unter einachsiger Beanspruchung untersucht. Die viskoelastischen Eigenschaften werden in drei Dehnungsanteile – elastisch, viskos und relaxierend – unterteilt, wobei jeder Dehnungsanteil jeweils unterschiedlich als zeit-, temperatur- und spannungsabhängig anzusehen ist. Das Deformationsverhalten wird in einem



4-Parameter-Modell abgebildet. Der viskoelastische Verformungsanteil wird durch den Findley-Ansatz beschrieben.

Die Beschreibung des nichtlinear viskoelastischen Deformationsverhaltens mit Feder-Dämpfer-Modellen ist in [96-100] durch eine nichtlineare Funktion in Abhängigkeit von der Spannung oder Dehnung realisiert. In [72] geschieht eine Erweiterung eines linear elastischen Ansatzes in Abhängigkeit des vorherrschenden Dehnungszustandes. Kalibrierdatenbasis sind Relaxationsversuche bei verschiedenen Dehnbeanspruchungen, anhand derer die dehnungsabhängigen Prony-Koeffizienten ermittelt werden.

Aufbauend auf [96] wird in [101-103] ein Modell entwickelt, das die nichtlinear viskoelastischen Eigenschaften unter mehrachsiger Belastung abbildet. Dieses so genannte 3D-Deformationsmodell ist ein 3D-Feder-Dämpfer-Modell, in dem sowohl ein Hookesches Element als auch ein spezieller spannungsabhängiger 3D-Dämpfer miteinander gekoppelt und parallel geschaltet sind. Die Kalibrierung geschieht über Kurzzeitzugversuche bei konstanten Dehngeschwindigkeiten. In [101] wird gezeigt, dass das grundsätzliche Werkstoffverhalten mit diesem Ansatz berechnet werden kann, allerdings ist das simulierte Relaxationsverhalten höher als im Experiment.

### **4.3 Zusammenfassung zum Stand der Technik**

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Materialmodellen, die eine Beschreibung des lastabhängigen Langzeitverhaltens von Kunststoffen erlauben, von denen im Rahmen dieser Arbeit nur exemplarisch einzelne Ansätze kurz in ihren wesentlichen Merkmalen angesprochen werden können. Erste veröffentlichte Materialmodelle, wie insbesondere von Schmachtenberg [96], erweitern linear-viskoelastische Materialmodelle um beanspruchungsabhängige Materialparameter. In [96] werden für die Dämpfer des Materialmodells lastabhängige Fließkurven anstelle einer konstanten Viskosität verwendet. Dieses Materialmodell ist ausgesprochen leistungsfähig in der Beschreibung uniaxialer Lastzustände. Eine numerisch stabile Erweiterung auf 3D-Beanspruchungen ist allerdings ausgesprochen schwierig. So versuchen verschiedene andere Ansätze, viskoelastische, lastabhängige Materialparameter direkt im Materialmodell zu integrieren (z.B. [76],[57]). Dazu wird die Lastabhängigkeit der Parameter mittels einer empirisch ermittelten, nichtlinearen Funktion in Abhängigkeit von Beanspruchungsgrößen beschrieben. Oftmals wird hierzu ein Spannungsmaß, wie beispielsweise

die von-Mises-Vergleichsspannung verwendet, deren Anwendbarkeit auf Kunststoffe eingeschränkt ist.

In der Literatur sind das Wiechert- bzw. Maxwell-Modell sowie das Schapery-Modell die am weitesten verbreiteten viskoelastischen Ansätze. Beide Modelle bieten Vorteile hinsichtlich der Universalität und der Kalibrierung. Der wesentliche Nachteil des thermodynamisch motivierten Schapery-Modells ist jedoch, dass zur Kalibrierung Daten zum Rückstellverhalten unbedingt erforderlich sind. Diese Daten sind jedoch meist nicht in Werkstoffdatenbanken hinterlegt. Aus diesem Grund ist hier ein größerer Versuchsaufwand notwendig, da hier nicht nur die sehr zeitaufwendigen Kriechversuche von bis zu 10.000 Stunden sondern auch das Rückstellverhalten über den gleichen Zeitraum benötigt wird. Aus diesem Grund erweist sich die Anwendung dieses Ansatzes für die Bauteilauslegung als schwierig. Auch der Mehrfachintegralansatz nach Green und Rivlin spielt eine untergeordnete Rolle, da hier ebenfalls ein erheblicher Aufwand zur Bestimmung der Modellparameter erforderlich ist. Dies spiegelt sich auch in der aktuellen Literatur wider, in der der Ansatz kaum noch diskutiert wird.

Sowohl bei den Kriechansätzen als auch bei den integralen und differentiellen Materialmodellen existieren Ansätze, bei denen die Erweiterung auf einen mehrachsigen Spannungszustand dadurch geschieht, dass die Modellparameter anhand von Kriechdaten unter mehrachsigen Spannungszuständen bestimmt werden. Diese Daten liegen in der Regel nicht vor, weswegen sich diese Art der Werkstoffbeschreibung ebenfalls nicht umfassend durchgesetzt hat. Das hat zur Folge, dass nach wie vor häufig einfache Modelle für die Bauteilauslegung zu Grunde gelegt werden, die das komplexe viskoelastische Werkstoffverhalten der Thermoplaste nur bedingt abbilden können [93, 104]. So wird die Dimensionierung von Bauteilen nicht selten anhand des linear elastischen Ansatzes gemacht, indem der Kurzzeitzugmodul durch der Kriechmodul ersetzt wird.

Es bleibt festzustellen, dass bei einem anwendungsnahen Ansatz für die Bestimmung der Modellparameter möglichst kein zusätzlicher Versuchsaufwand entsteht. Dennoch muss ein geeigneter Ansatz die starke Last- und Temperaturabhängigkeit des Langzeitverhaltens von Kunststoffen abbilden. Auch die in Kapitel 2.3 beschriebenen Alterungseffekte sollten von dem Modell abgedeckt werden. Hierzu ist es notwendig, geeignete Parameter zu finden, anhand derer die Abhängigkeiten des Deformationsverhalten von diesen Größen beschrieben werden kann. Da in der Regel nur Kriechdaten aus uniaxialen Zugversuchen zur Verfügung

stehen, sollte die Kalibrierung des Modells im Idealfall allein anhand dieser Daten geschehen. Damit auch für den mehrachsigen Belastungsfall sinnvolle Simulationsergebnisse erzeugt werden, müssen hier werkstoffgerechte Annahmen getroffen werden.

## **5 Experimenteller Aufbau und allgemeine Beschreibung der Versuche**

Die Entwicklung eines Ansatzes zur Beschreibung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen setzt voraus, dass das Langzeitdeformationsverhalten bei unterschiedlichen Belastungszuständen bekannt ist. Die Untersuchung dieser Werkstoffeigenschaften geschieht im Rahmen dieser Arbeit auf speziell entwickelten Prüfvorrichtungen. Durch ausführliche Versuchsreihen auf diesen Prüfvorrichtungen werden Erkenntnisse über das mechanische Langzeitverhalten gewonnen. Diese Erkenntnisse werden dann wieder genutzt, um werkstoffgerechte Annahmen und Vereinfachungen im Materialmodell zu formulieren und einfache Werkstoffprüfungen zu ermöglichen. Die verwendeten Prüfvorrichtungen werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

In der vorliegenden Arbeit werden die folgenden Werkstoffe untersucht:

- Polycarbonate (PC), Makrolon 2805, Bayer Material Science
- Polymethylmethacrylat (PMMA), Plexiglas 7N, Evonik Röhm GmbH
- Polypropylen (PP), PP 576, Sabic

### **5.1 Zugkriechversuche**

Die Zugkriechversuche werden an einem in [105] entwickelten und in [106-110] erweiterten Prüfgerät durchgeführt. Durch Gewichte werden die Proben mit der geforderten Kraft belastet. Die gleichmäßige und reproduzierbare Lastaufbringung wird durch einen elektromechanischen Hubzylinder realisiert. Das Funktionsprinzip des Prüfstandes sowie der Gesamtaufbau sind in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 dargestellt. Eine Einhaltung der geforderten Temperaturbedingungen nach DIN EN ISO 899-1 ist dadurch gewährleistet, dass der Prüfstand in einem temperierten Raum aufgebaut ist.

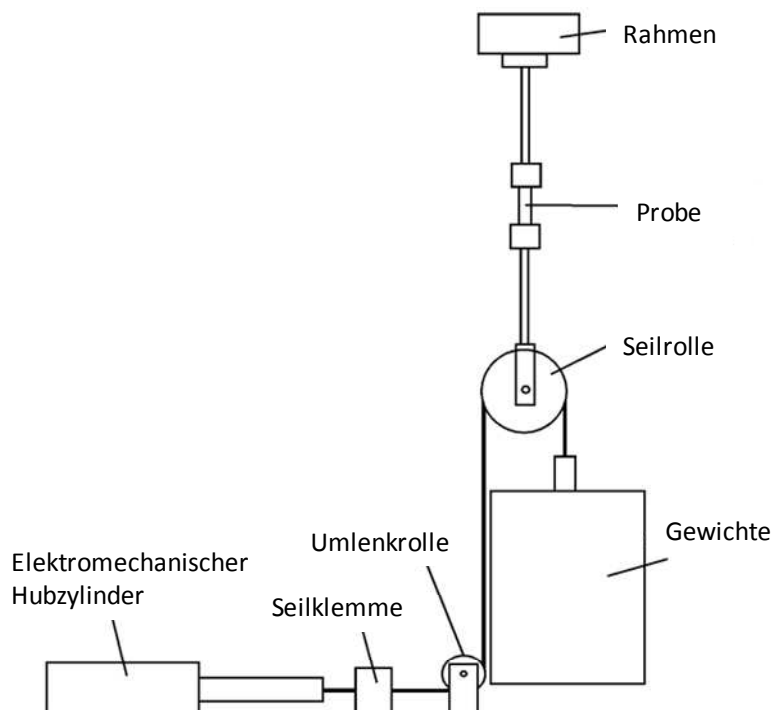


Abbildung 5.1: Funktionsprinzip Langzeitprüfstand

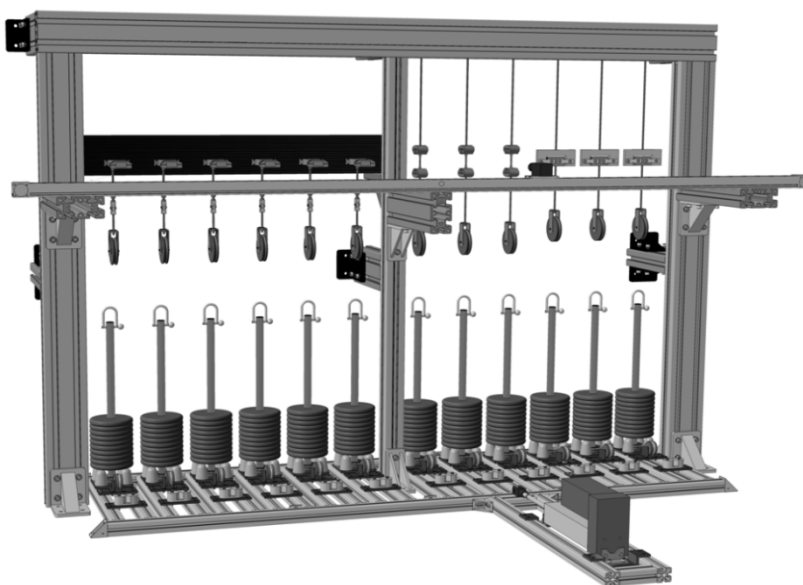


Abbildung 5.2: Langzeitprüfstand

Als Probekörper werden Standardzugprobekörper 1BA nach EN ISO 527 [111] verwendet. Die Dehnungsmessung geschieht optisch mittels zweier CCD Kameras, die auf einem Linearantrieb montiert, die einzelnen Proben zu vorgegebenen Zeiten anfahren. Durch die zeitgleiche Aufnahme von zwei Bildern an jedem Messpunkt wird die Auswertung in einem 3D-Deformationsmesssystem ermöglicht. Hierbei werden auch Bewegungen senkrecht zur Aufnahmeebene erkannt, die bei einem 2D-Messsystem nicht erfasst werden und somit zu Mess-

ungenauigkeiten führen können. Durch das Aufbringen eines stochastischen Sprühmusters auf der Probe besteht die Möglichkeit auch lokale Dehnungen mittels Grauwertkorrelation auszuwerten. Das Auswertesystem bietet bei dem realisierten Messaufbau eine Auflösung von  $0,7\mu\text{m}$ .

Weiterhin steht zur Auswertung der Kriechversuche eine selbst entwickelte [109] Routine zur Verfügung, die es ermöglicht, Messmarkierungen im aufgenommenen Bild zu setzen und so die technische Längs- und Querdehnung zu bestimmen.

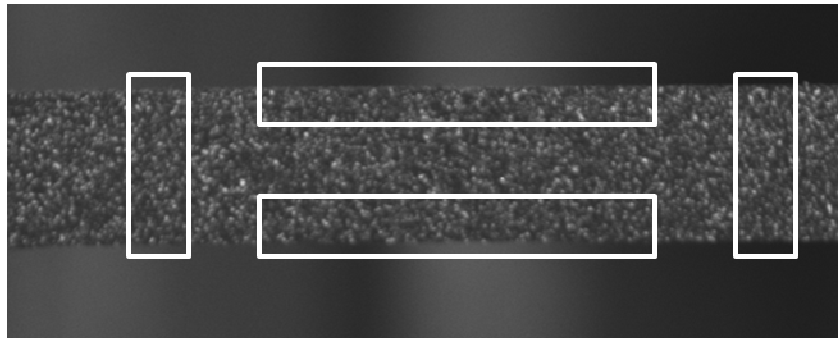


Abbildung 5.3: Auswertung der Längs- und Querdehnung mittels LPW-Routine

Für die Validierung des Messaufbaus am LPW (Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe) sind in Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.7 für verschiedene Lasten Kriechdaten, die mit dem beschriebenen System bestimmt wurden und Kriechdaten aus der CAMPUS-Datenbank [1] abgebildet. Die Versuchsergebnisse für das untersuchte PC stimmen in guter Näherung für alle vier Lasten mit den Daten aus der CAMPUS-Datenbank überein.

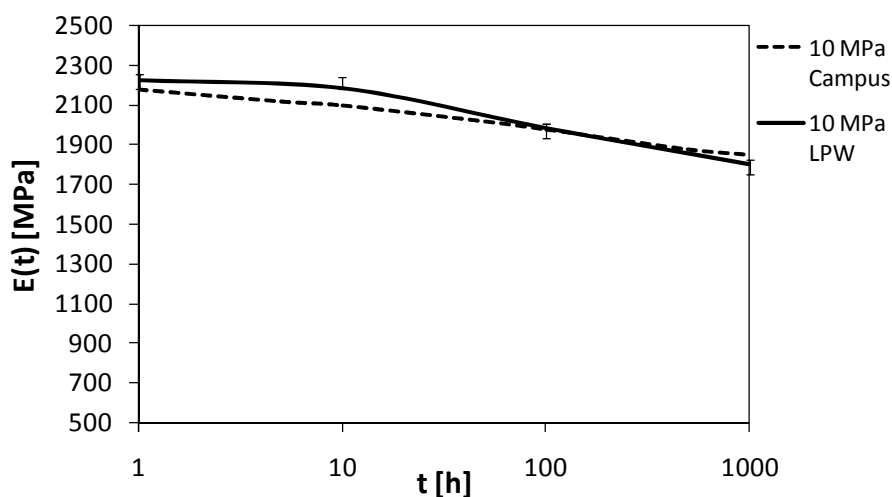


Abbildung 5.4: Vergleich Kriechdaten CAMPUS und LPW, PC, 10 MPa, 23°C

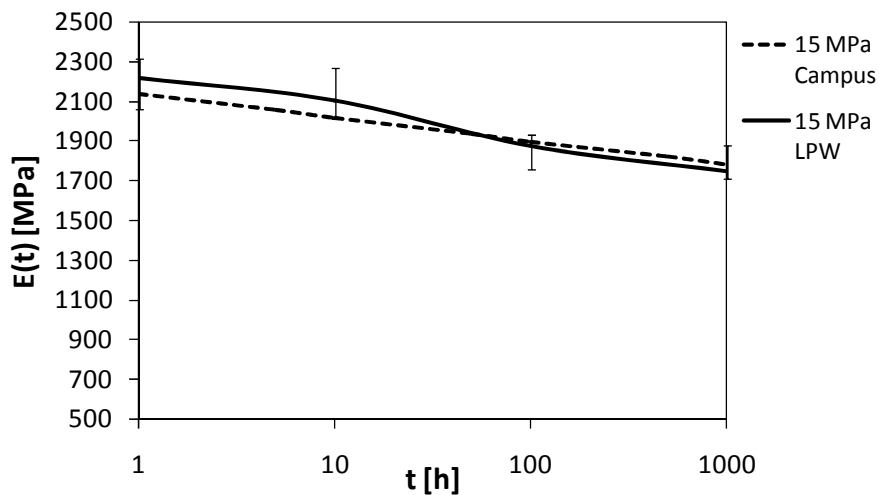


Abbildung 5.5: Vergleich Kriechdaten CAMPUS und LPW, PC, 15 MPa, 23°C

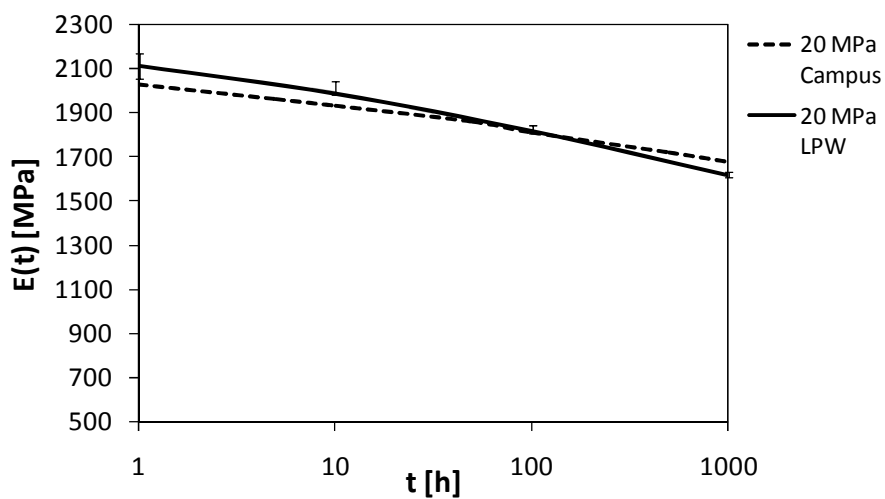


Abbildung 5.6: Vergleich Kriechdaten CAMPUS und LPW, PC, 20 MPa, 23°C

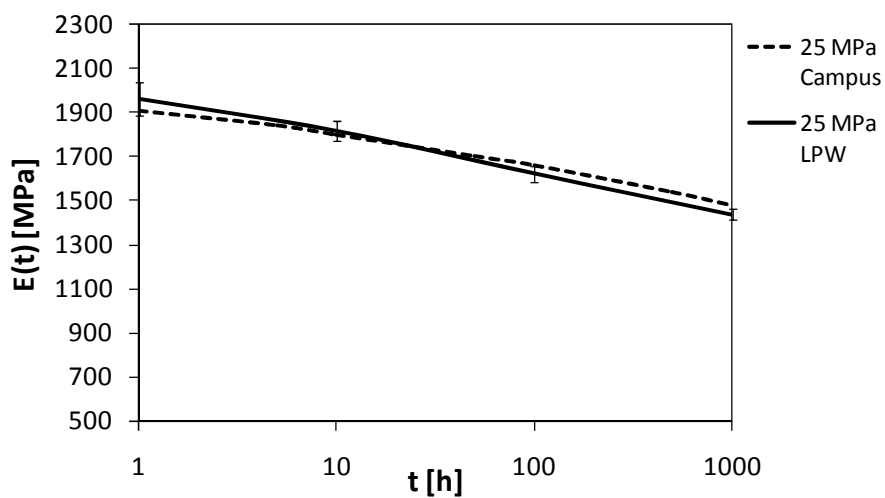


Abbildung 5.7: Vergleich Kriechdaten CAMPUS und LPW, PC, 25 MPa, 23°C

## 5.2 Druckkriechversuche

Druckversuche werden häufig an zylindrischen Probekörpern aus Vollmaterial durchgeführt, die zwischen zwei parallelen Platten gestaucht werden. Die zwischen den Platten und dem Probekörper auftretende Reibung führt zu einer konvexen Verformung des Probekörpers, die einen mehrachsigen Spannungszustand im Probekörper hervorruft. In der DIN ISO 604 und von Krumpholz [112] werden beispielsweise verschiedene Optimierungsmöglichkeiten vorgeschlagen, diese Reibung zu reduzieren. Dennoch kann dieser Effekt nie vollständig vermieden werden, weswegen im Rahmen dieser Arbeit nicht auf diese Probekörpergeometrie zurückgegriffen wird.

Alternativ zu den zylindrischen Probekörpern aus Vollmaterial werden in der Literatur auch Rohrprobekörper zur Durchführung von Druckversuchen verwendet (z.B.[58, 64]). Diese bieten den Vorteil, dass die Reibung im Einspannbereich keinen Einfluss auf den Spannungszustand in der Mitte des Rohres hat und dass so ein homogener uniaxialer Druckspannungszustand im Belastungsquerschnitt erreicht wird.

Auch Stabprobekörper mit Rechteckquerschnitt haben sich in der Literatur als geeignete Probekörpergeometrie für die Durchführung von Druckversuchen erwiesen [49] und werden in EN ISO 604:2003 [113] für die Durchführung von Druckversuchen empfohlen. Diese Probekörper können direkt aus dem mittleren Teil eines 1A Zugprobekörpers nach EN ISO 527 [111] entnommen werden. Auch in der vorliegenden Arbeit wird dieser in Abbildung 5.9 dargestellte Probekörper für die Druckkriechversuche verwendet. Für Polypropylen kann außerdem der in Abbildung 5.8 dargestellte Rohrprobekörper verwendet werden. Hierbei handelt es sich um einen Probekörper, der in [114] entwickelt wurde. An dem Probekörper können Zug-, Druck-, und Torsionsversuche sowie kombinierte Belastungen geprüft werden. Da das Prototypwerkzeug für ein PP ausgelegt wurde, kann für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit kein Probekörper für PC und PMMA hergestellt werden, da diese ein anderes Schwindungsverhalten als PP aufweisen.

Die Druckkriechversuche werden an dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Langzeitprüfstand durchgeführt. Für beide Probekörpervarianten wird der in Abbildung 5.10 dargestellte Aufbau der Belastungseinheit verwendet. Mit diesem Aufbau kann ein homogener Druckspannungszustand im mittleren Querschnitt realisiert werden. Die Auswertung der Versuche geschieht optisch mittels 3D-Grauwertkorrelation.



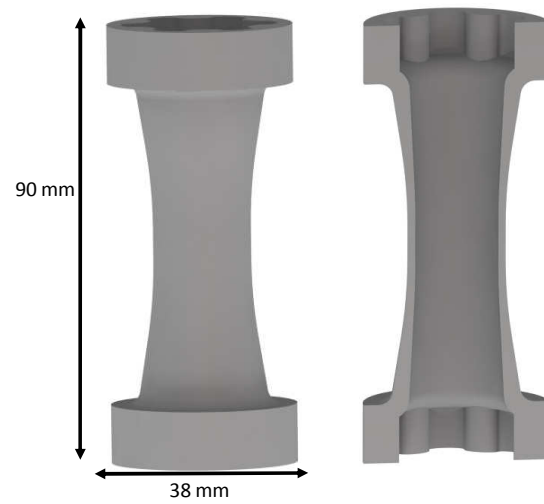


Abbildung 5.8: Universalprobekörper für Zug-, Druck- und Torsionsversuche

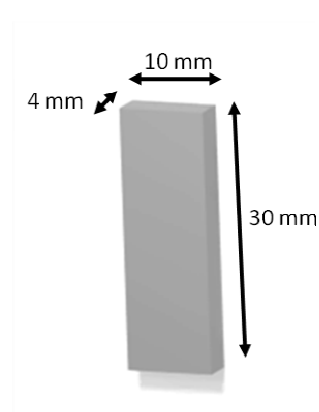


Abbildung 5.9: Stab-Druckprobekörper

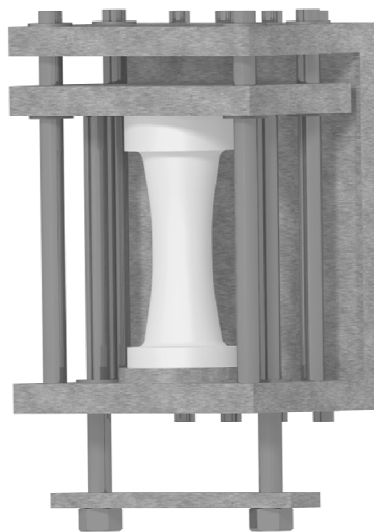


Abbildung 5.10: Aufbau Druckkriechversuch für Rohrprobekörper

### 5.3 Schubkriechversuche

Mehrere Arbeiten aus den letzten Jahrzehnten beschäftigen sich damit, eine geeignete Schubprobekörpergeometrie zu entwickeln (z.B.[115-119]). Dies ist damit zu begründen, dass große Schwierigkeiten bestehen, einen einheitlichen Schubspannungszustand in den Probekörpern zu erzielen. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst die Auswahl und Validierung eines geeigneten Probekörpers beschrieben. Die Auswahl des Probekörpers geschieht anhand der in der Literatur am weitesten verbreiteten Probekörpergeometrien.

#### 5.3.1 Probekörpergeometrien

Für den Aufbau der Schubversuche gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit besteht darin, die Versuche unter Torsionsbelastung eines Stabes oder eines dünnwandigen Rohres durchzuführen. Der allgemeine Aufwand zur Herstellung der entsprechenden Probekörper und die Komplexität des Versuchsaufbaus bedingen allerdings den seltenen Einsatz dieses Verfahrens ([120-122]). Mit Kerben versehene Probekörper stellen eine weitere Möglichkeit dar, einen möglichst einheitlichen Schubspannungszustand zu erzeugen. Hierbei wird zwischen zweifach gekerbten und v-gekerbten Probekörpern unterschieden, wobei in der Literatur diverse Modifikationen und Varianten vorliegen unter denen der Arcan- [123] und der Iosipescu-Probekörper [119] am häufigsten verwendet werden (vgl. Abbildung 5.11).

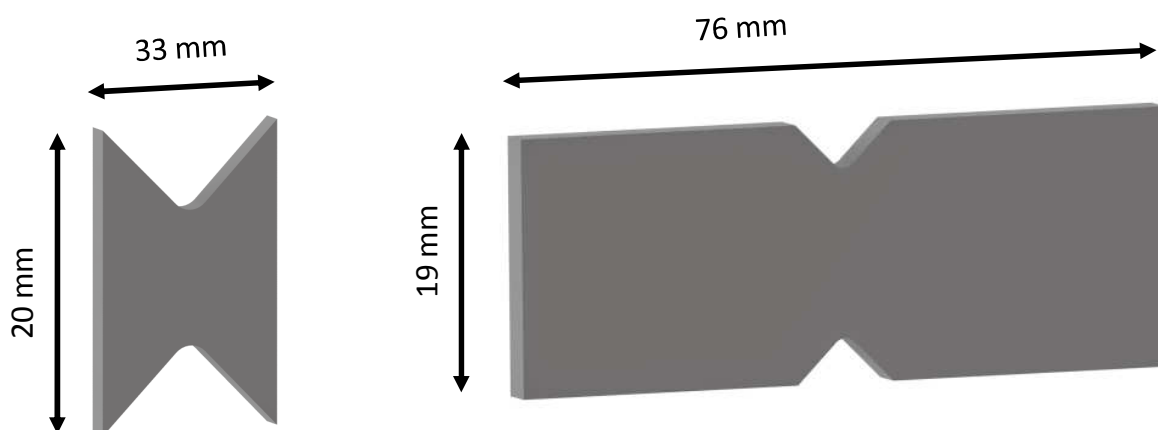


Abbildung 5.11: Arcan-Probekörper (l.) und Iosipescu-Probekörper (r.)

Die Arbeiten von Arcan et al. [123, 124] stellen grundlegende Methoden zusammen, um den Einfluss durch die Probengeometrie bei Schubversuchen zu minimieren. In frühen Veröffentlichungen von Arcan [123] werden so genannte S-Shape-Probekörper sowie der Arrowhead-Probekörper vorgestellt (Abbildung 5.12). Hierbei handelt es sich um die ersten von Arcan et

al. vorgestellten Probekörpergeometrien, die einen möglichst gleichförmigen Schubspannungszustand im belasteten Querschnitt erzielen sollen.

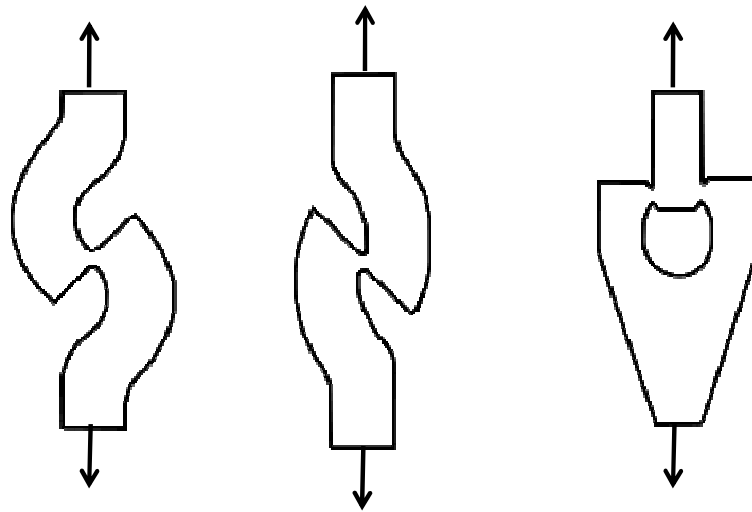


Abbildung 5.12: S-Shape (l.) und Arrowhead Probekörper (r.) [123]

Es wird von Arcan unter anderem die Forderung gestellt, dass die Form des Probekörpers so gestaltet werden muss, dass es sich bei allen koplanaren Ebenen zur Schubebene um Ebenen mit einheitlichem Schubspannungszustand handelt. Außerdem muss die Probengeometrie so ausgelegt sein, dass die Schubebene durch zwei am Probekörper angreifende Kräfte exakt so belastet wird, dass diese im Gleichgewicht stehen und somit keine zusätzliche Kraftaufbringung durch den Versuchsaufbau nötig ist [123]. Diese und weitere Forderungen setzen den Grundstein für den Schmetterlingsprobekörper, der auch in neueren Veröffentlichungen von Arcan dazu verwendet wird, das mechanische Verhalten unter Schubbeanspruchung zu bestimmen [121, 123-129]. Als Weiterentwicklung des von Arcan vorgestellten S-Shape-Probekörpers kann der in [130] entwickelte Probekörper angesehen werden (Abbildung 5.14).

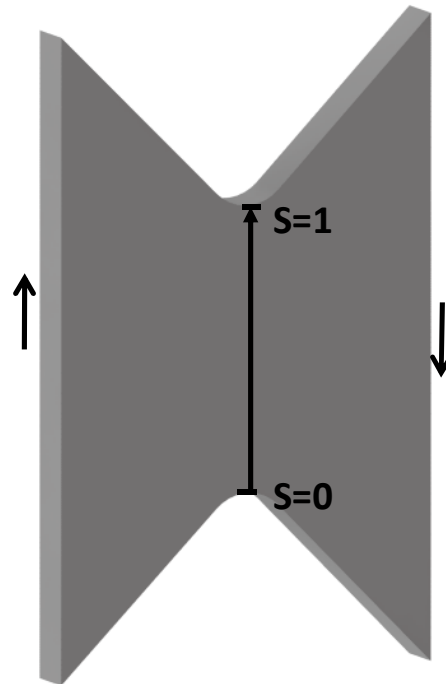


Abbildung 5.13: Arcan-Probekörper (Schmetterlingsprobekörper)

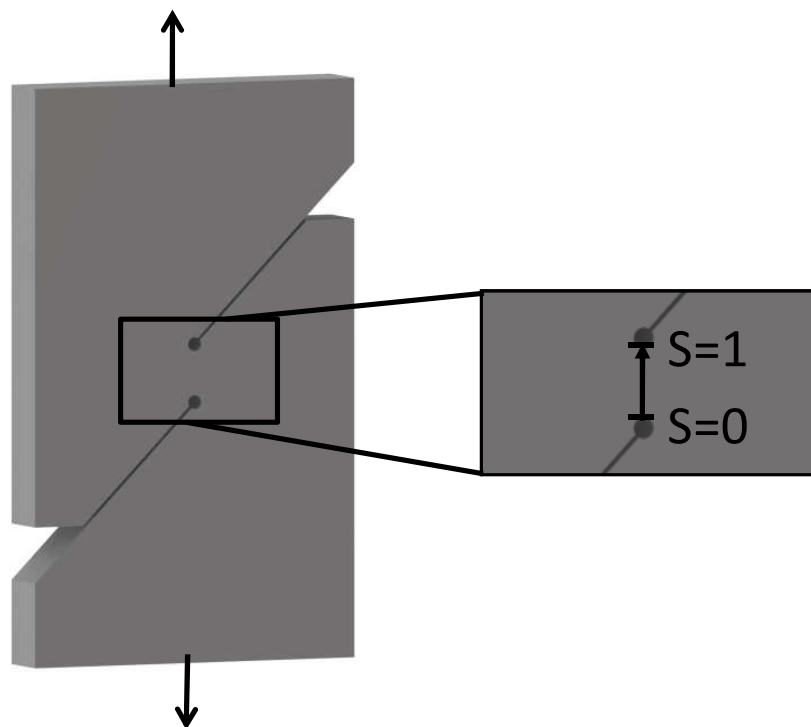


Abbildung 5.14: S-Shape-Probekörper

Ebenfalls weit verbreitet in der Literatur ist der Iosipescu-Probekörper, der in den frühen 1960er Jahren von N. Iosipescu ursprünglich zur Bestimmung des Schubmoduls von Metallen und anderer isotroper Werkstoffe vorgestellt wird. Zeitgleich werden auch die Arbeiten von

Arcan et al. veröffentlicht und es ist leicht ersichtlich, dass es sich bei beiden Probekörpergeometrien um sehr ähnliche Ansätze handelt [131]. Es werden allerdings - im Gegensatz zu Arcan, dessen Probekörper von Grund auf für Polymere gedacht sind - bereits nach kurzer Zeit erfolgreiche Versuche unternommen, den Iosipescu-Probekörper von Metallen an Polymere anzupassen [118, 132].

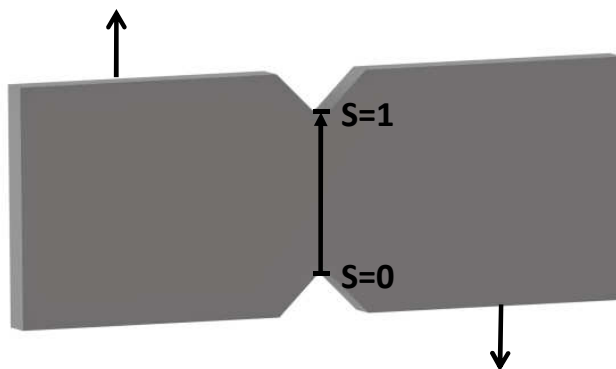


Abbildung 5.15: Iosipescu-Probekörper [116]

### 5.3.2 Validierung und Auswahl eines Probekörpers

Aufgrund der Vielfalt der in der Literatur beschriebenen Probekörpergeometrien und Versuchsaufbauten zur Durchführung von Schubversuchen wird im Folgenden eine Bewertung der Probekörper durchgeführt. Torsionsprobekörper werden nicht weiter betrachtet, da auch Schubkriechversuche an dem in 5.1 beschriebenen Langzeitprüfstand durchgeführt werden. Des Weiteren können die Zug- und Schubprobekörper im gleichen Werkzeug hergestellt werden und so sind evtl. vorhandene Fertigungseinflüsse beim Vergleich der beiden Belastungsarten im gleichen Maße vorhanden. Daher werden im Weiteren der Arcan-Probekörper (Abbildung 5.13), der S-Shape-Probekörper (Abbildung 5.14) und der Iosipescu-Probekörper (Abbildung 5.15) analysiert.

Zunächst wird untersucht, in wie weit sich ein idealer Schubspannungszustand mit den betrachteten Probekörpern realisieren lässt. Dazu wird ausgenutzt, dass sich der Spannungstensor in einen hydrostatischen Teil und einen isochoren Anteil unterteilen lässt:

$$\boldsymbol{\sigma} = p\mathbf{I} + \mathbf{S}_{\text{dev}} \quad 5.1$$

mit  $p$ : hydrostatischen Druck  $p$ ,  
 $\mathbf{I}$ : Einheitstensor  $\mathbf{I}$   
 $\mathbf{S}_{\text{dev}}$ : Spannungsdeviator

Der hydrostatische Anteil lässt sich beim uniaxialen Zugversuch mit der Spannung in 1-Richtung  $\sigma_{11}$  berechnen zu:

$$p = \frac{1}{3} \sigma_{11} \quad 5.2$$

Ein idealer Schubspannungszustand ist genau dann gegeben, wenn der hydrostatische Anteil gleich Null ist. Der Spannungstensor ist in diesem Fall:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{S}_{\text{dev}} \quad 5.3$$

Bei der Realisierung eines möglichst idealen Schubspannungszustandes ist es daher wichtig, dass der hydrostatische Spannungsteil möglichst gering ist. Aus diesem Grund wird als weiteres Auswahlkriterium verglichen, wie groß das Verhältnis von hydrostatischem Druck zur von-Mises-Spannung, als ein Maß für den deviatorischen Anteil, bei den einzelnen Probekörpern im Belastungsfall ist. Die von-Mises-Spannung ist über die Beziehung

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{S}_{\text{dev}} : \mathbf{S}_{\text{dev}}} \quad 5.4$$

definiert.

Die Simulation der Probekörper bei einer exemplarisch aufgebrachten Nennschubspannung von 10 MPa wird im FEA-Programm simuliert und im Belastungsquerschnitt ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

Bei allen drei Probekörpergeometrien liegt ein sehr geringer hydrostatischer Druck vor. Insgesamt ist beim der S-Shape Probekörper und beim Iosipescu-Probekörper ein gleichmäßigerer Verlauf als beim Arcan-Probekörper zu sehen. Das Verhältnis zwischen hydrostatischem Druck und von-Mises-Spannung ist beim Iosipescu-Probekörper noch etwas geringer.

Bei der Auswahl einer geeigneten Probekörpergeometrie ist außerdem wichtig, dass die analytisch berechnete Nenn-Schubspannung

$$\tau_{\text{ber}} = \frac{F}{A} \quad 5.5$$

der Spannung entspricht, die tatsächlich im Belastungsquerschnitt A vorliegt. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Größe  $s$  entspricht hierbei der relativen Länge des Belastungsquerschnitts (vgl. Abbildung 5.13 bis Abbildung 5.15). Das Verhältnis beim Iosipescu-Probekörper liegt sehr nahe bei eins und somit entspricht die berechnete Nenn-Schubspannung der tatsächlich vorliegenden Spannung. Bei den beiden anderen

Probekörpergeometrien ist die Nennspannung etwas höher als die tatsächlich auftretende Spannung.

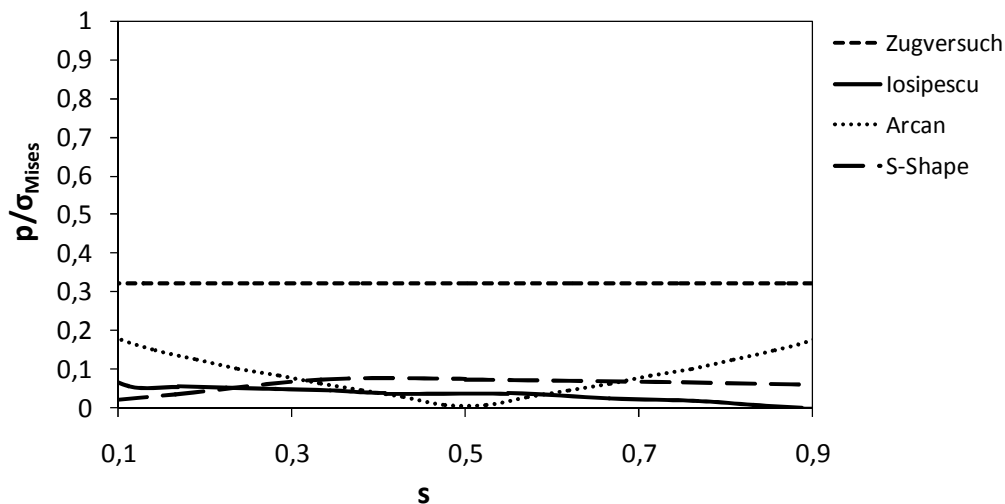


Abbildung 5.16: Verhältnis zwischen hydrostatischem Druck und von-Mises-Spannung bei verschiedenen Probekörpergeometrien

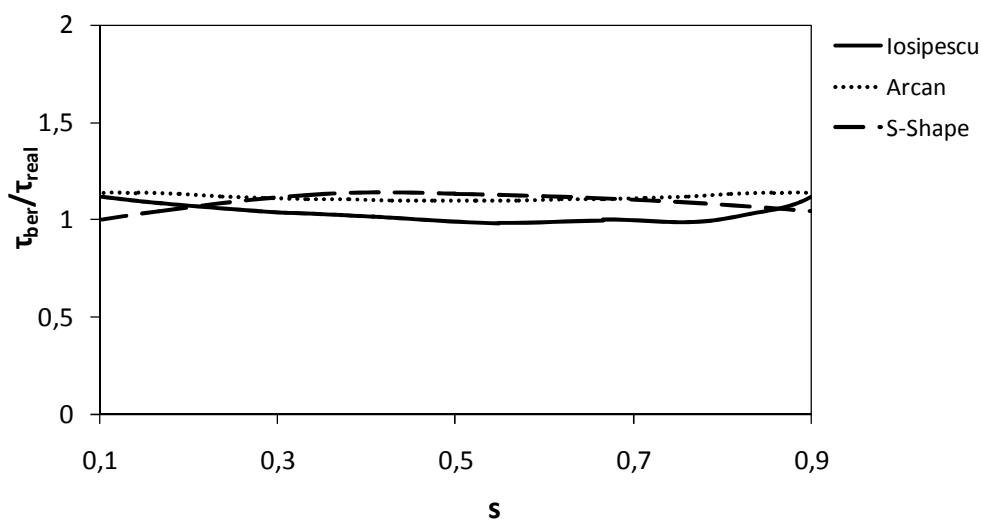


Abbildung 5.17: Verhältnis zwischen analytisch berechneter Spannung und real anliegender Spannung im Belastungsquerschnitt bei verschiedenen Probekörpergeometrien

Aufgrund dieser Ergebnisse werden die Schubversuche in dieser Arbeit an einem Iosipescu-Probekörper vorgenommen. Als Probeneinspannung wird die in Abbildung 5.18 dargestellte Vorrichtung verwendet, die es zusätzlich ermöglicht, Biaxialversuche durchzuführen. Die Auswertung der Versuche geschieht optisch mittels 3D-Grauwertkorrelation.

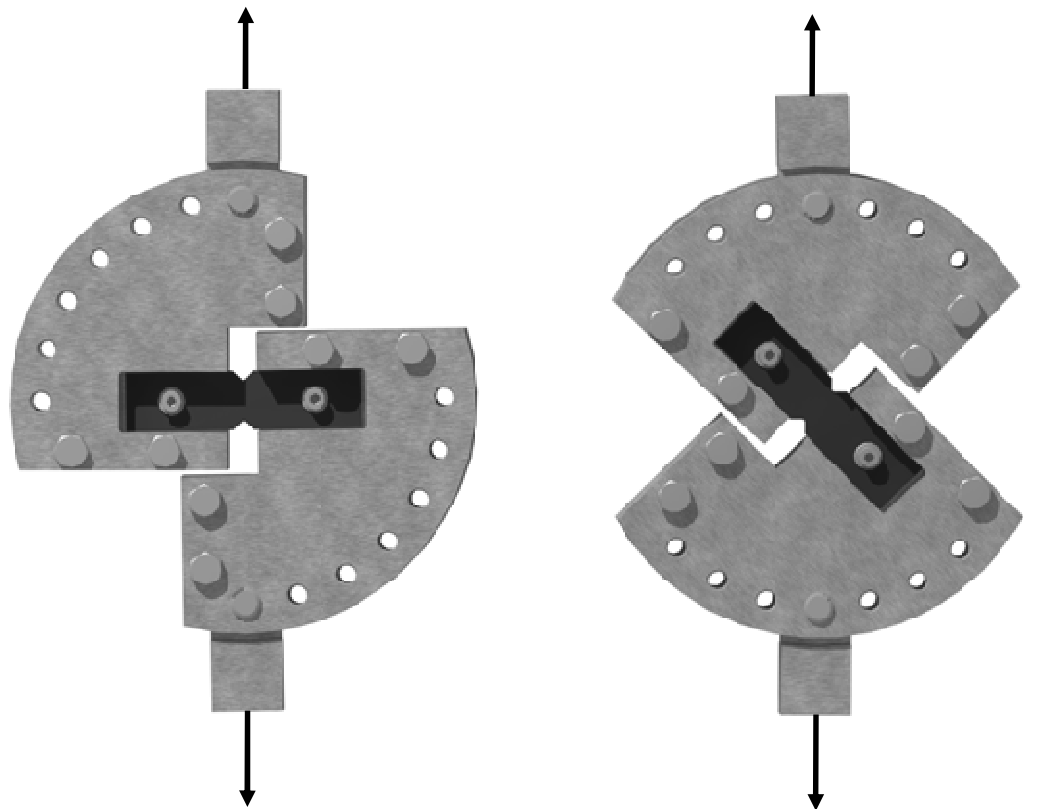


Abbildung 5.18: Iosipescu-Probekörper mit Einspannung (Belastung auf Schub (l.); Biaxiale Belastung (r.))

#### 5.4 Kriechversuche bei unterschiedlichen hydrostatischen Drücken

Der Einfluss des hydrostatischen Druckes auf das Kriechverhalten von Kunststoffen wird mit der in Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 dargestellten Vorrichtung untersucht. Dieser Prüfaufbau wird in [133] entwickelt, um die Kompressionseigenschaften von Elastomeren sowie deren mechanisches Verhalten unter unterschiedlichen Umgebungsdrücken zu untersuchen [134]. Durch die Ergänzung mit einer Kraftregelung ist es auch möglich, Kriechversuche unter verschiedenen Umgebungsdrücken durchzuführen.



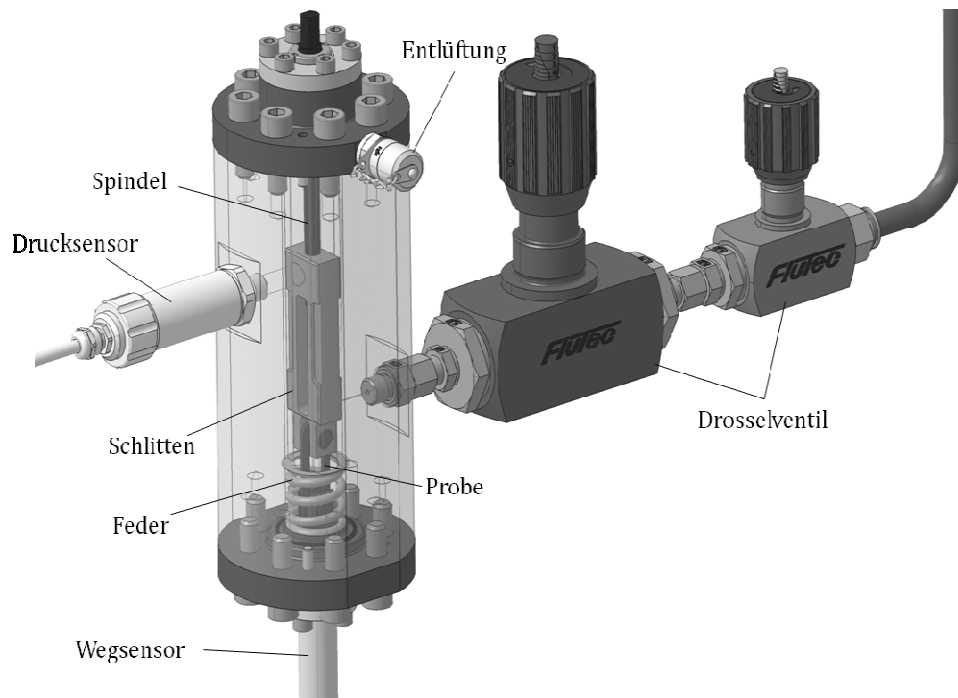


Abbildung 5.19: Aufbau Kompressionsprüfstand [133]

Der Druck (max. 300 bar) in der mit Wasser gefüllten Kammer wird durch eine Volumenreduzierung aufgebracht. Die Volumenreduzierung wird durch das Eindrehen von Drosselventilen und der damit verbundenen Querschnittsverengung im Ventil realisiert. Beim Aufbringen der Zugkraft  $F_z$  auf den Probekörper wird der Federteller durch den Motor gegen die Feder gezogen (s. Abbildung 5.20). Die Stauchung der Feder  $l_F$  wird über einen induktiven Wegaufnehmer mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 0,2\%$  gemessen und wird zusammen mit der Federkennlinie bzw. der Federkonstanten  $k$  verwendet, um die Kraft  $F_z$  zu berechnen.

$$F_z = k \cdot l_F \quad 5.6$$

Die Regelung sorgt dafür, dass  $l_F$  und damit die Kraft  $F_z$  konstant bleibt. Über einen Wegsensor im Motor wird die Gesamtdehnung  $l_{\text{ges}}$ , bestehend aus Federweg und Probendehnung, aufgenommen. Die Dehnung der Probe berechnet sich dann mit der Probenausgangslänge  $l_0$  zu:

$$\varepsilon = \frac{l_{\text{ges}} - l_F}{l_0} \quad 5.7$$

Während des Kriechversuchs herrscht ein konstanter hydrostatischer Druck in der Kammer, der vor Beginn einer Messung eingestellt wird.

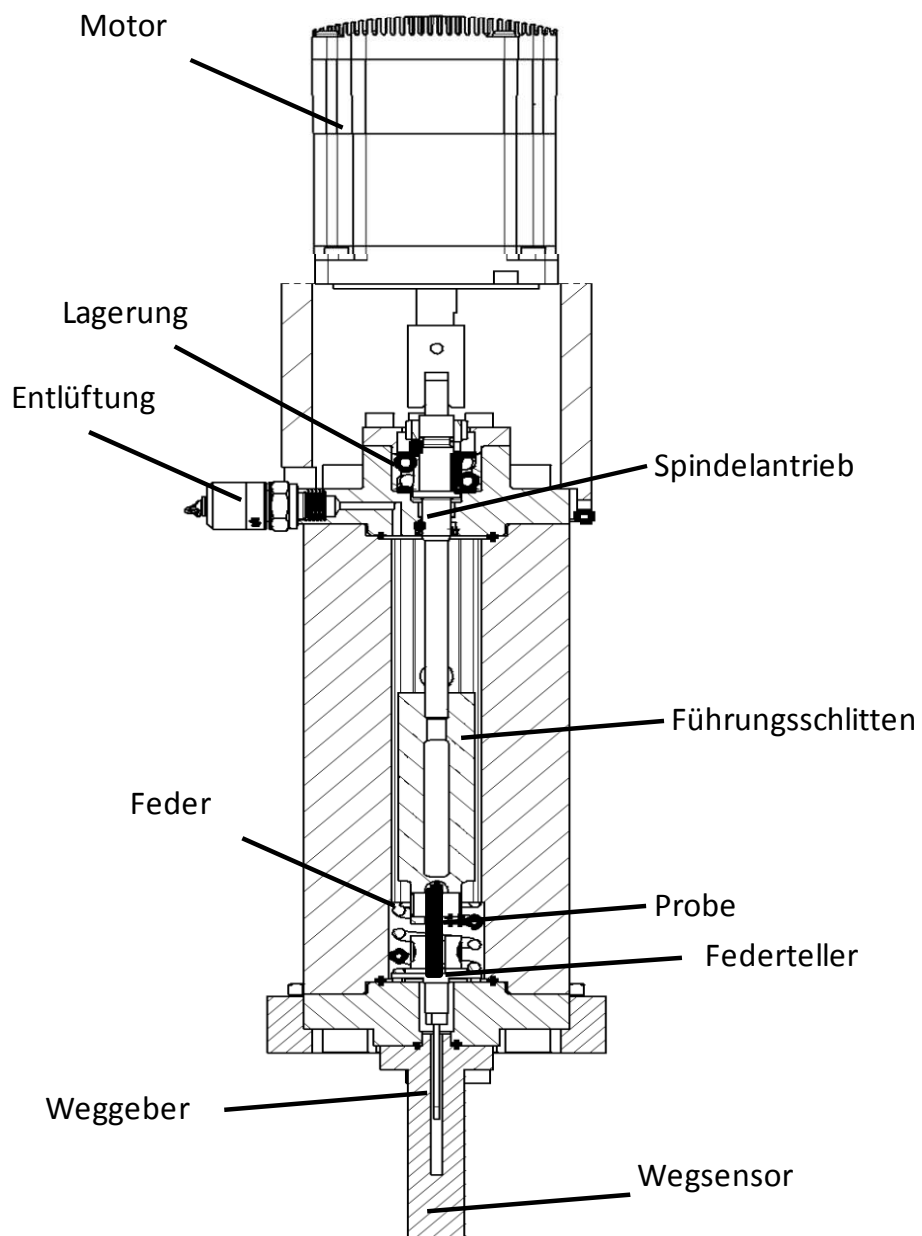


Abbildung 5.20: Schnittdarstellung Kompressionsprüfstand

## 6 Materialmodell zur Beschreibung des Langzeitverhaltens

Ausgangspunkt für den entwickelten Ansatz zur Beschreibung des Langzeitdeformationsverhalten von Kunststoffen ist das in Kapitel 4 beschriebene Wichert-Modell. Dieses Modell wird in der Literatur häufig zur Beschreibung des linear viskoelastischen Werkstoffverhaltens von Kunststoffen verwendet. Auch in gängigen FEA Programmen ist dieses linear viskoelastische Materialmodell meist hinterlegt.

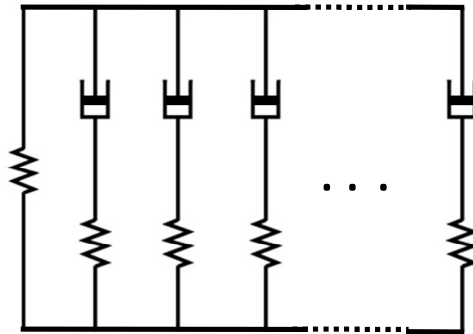


Abbildung 6.1: Wichert-Modell

Für  $n$  parallelgeschaltete Maxwellelemente gilt:

$$\sigma(t) = E_{\infty} + \int_0^t \sum_{k=1}^n E_k \cdot e^{-\frac{(t-t')}{\tau_k}} \cdot \dot{\epsilon} dt' \quad 6.1$$

für den dreidimensionalen Belastungsfall ergibt sich bei einem zeitunabhängigem Kompressionsmodul:

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} \sigma_{\text{vol}} + \mathbf{S}_{ij} = \delta_{ij} K \epsilon_{\text{vol}} + \int_0^t 2G(t-t') \dot{e}_{ij} dt' \quad 6.2$$

mit

$$G(t-t') = G_{\infty} + \sum_{k=1}^n G_k e^{-\frac{(t-t')}{\tau_k}} \quad 6.3$$

$G_{\infty}$ : elastischer Anteil des Schubmoduls

$G_k$ : Prony-Koeffizienten des Schubmoduls

$\mathbf{S}_{ij}$ : Spannungsdeviator

$K$ : Kompressionsmodul

$\delta_{ij}$ : Kronecker-Symbol

$\epsilon_{\text{vol}}$ : volumetrische Dehnung

$\sigma_{\text{vol}}$ : volumetrische Spannung

$e_{ij}$ : Dehnungsdeviator

Wie schon in Kapitel 4.2.2 beschrieben, ist dieses Modell in der Lage, eine einzige Kriechkurve abzubilden. Das heißt, es kann jeweils nur ein geringer Lastbereich mit dem Modell abgebildet werden. Dies wird mittels Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.4 verdeutlicht. Die Abbildungen zeigen Zugkriechkurven für die untersuchten Werkstoffe Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Selbst bei einer geringen Erhöhung der Last um ca. 5 MPa ist bei allen Werkstoffen eine deutliche Abnahme des Kriechmoduls zu beobachten (bis zu 20% bei PP). Eine geeignete Erweiterung des Materialmodells sowie die Entwicklung einer Methodik zur Modellkalibrierung werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

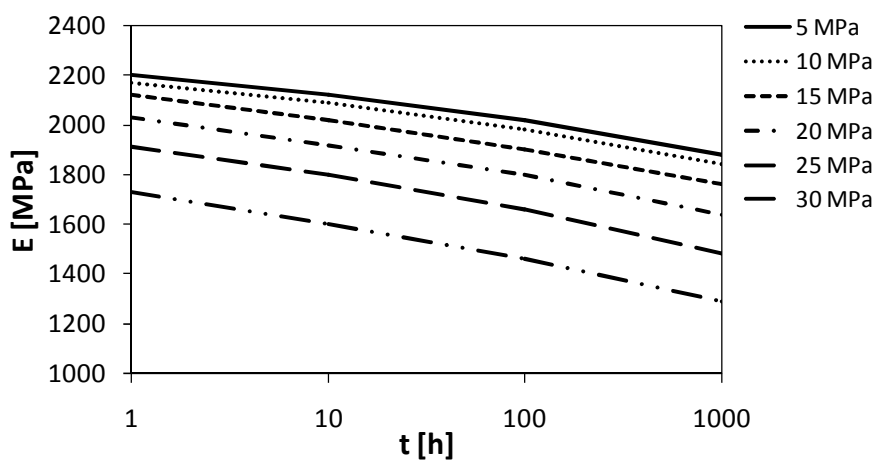


Abbildung 6.2: Zugkriechmodul Polycarbonat, 23°C

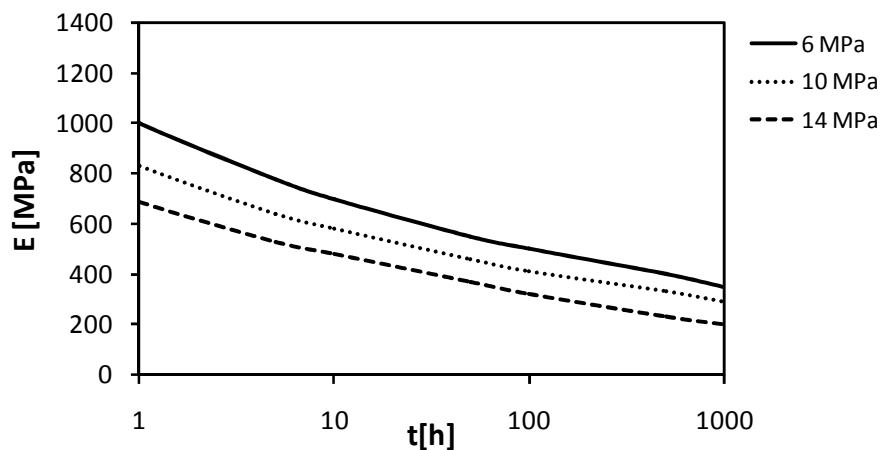


Abbildung 6.3: Zugkriechmodul Polypropylen, 23°C

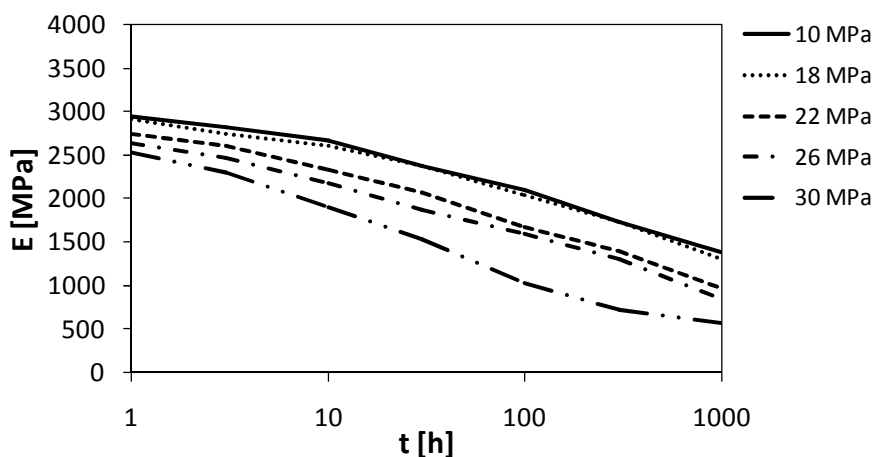


Abbildung 6.4: Zugkriechmodul Polymethylmethacrylat, 23°C

## 6.1 Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit

Einer der entscheidenden Punkte bei der Entwicklung eines nichtlinear viskoelastischen Modells ist die Definition eines geeigneten Parameters zur Beschreibung der Lastabhängigkeit. In bestehenden Ansätzen wird hier beispielsweise häufig die von-Mises-Vergleichsspannung oder -dehnung verwendet. Es stellt sich allerdings die Frage, inwiefern diese Vergleichsgrößen für Kunststoffe zulässig sind, da nach Gleichung 5.4 volumetrische Spannungs- oder Dehnungskomponenten nicht berücksichtigt werden.

In Kapitel 2.2 wird der Einfluss des freien Volumens auf das Deformationsverhalten von Kunststoffen beschrieben. Diese freie-Volumen-Theorie wird in der Literatur mehrfach aufgegriffen und diskutiert (z.B. [6, 30, 135]) und hat sich auch bei der Beschreibung von Viskosität, Glasübergang und physikalischer Alterung bewährt [13, 15, 16, 136, 137]. Das freie Volumen scheint also ein Parameter zu sein, der nicht nur die Lastabhängigkeit beschreiben kann, sondern auch weitere Effekte wie Temperatur- und Alterungseinflüsse. In [11, 21, 51, 138, 139] wird ferner ein direkter Einfluss der volumetrischen Dehnung unterhalb der Fließgrenze auf das freie Volumen beschrieben. Diese Annahme wird im Folgenden anhand von Experimenten überprüft.

In einem Experiment wird eine Probe in einem Dilatometer über die Glasübergangstemperatur erhitzt, dort für 20 Minuten gehalten und danach auf die Prüftemperatur abgekühlt. Bei der eingestellten Prüftemperatur wird für 48 Stunden die Volumendehnung des Probekörpers gemessen. Wie in Abbildung 6.5 zu erkennen ist, nimmt das Volumen im Laufe der Zeit ab,

obwohl die Probe vollständig unbelastet ist. Dieser Effekt wird auch als Volumenrelaxation oder physikalische Alterung bezeichnet ([14, 140]).

In einem zweiten Versuch wird eine andere Probe ebenfalls über  $T_g$  erhitzt und dort für 20 Minuten gehalten. Gemäß dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Prüfablauf, werden nach dem Abkühlen auf die Prüftemperatur bei verschiedenen Alterungszeiten Kurzzeitkriechversuche an der Probe durchgeführt. Abbildung 6.6 zeigt, dass die Steifigkeit des Kunststoffes mit zunehmender Alterungszeit zunimmt, was den Aussagen in Kapitel 2.3 entspricht.

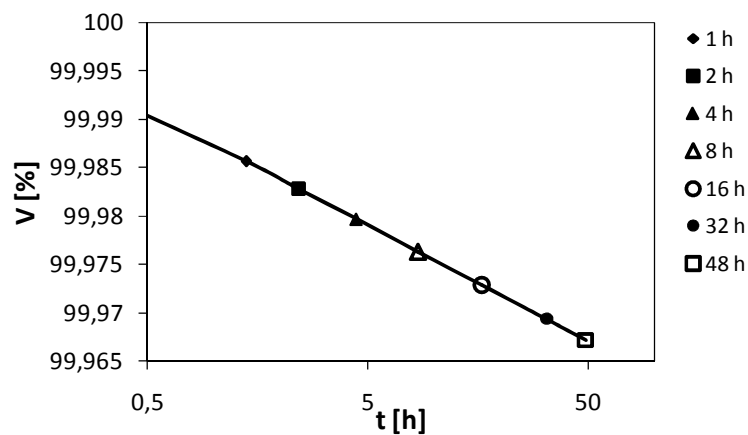


Abbildung 6.5: Dilatometerversuch an einer PC-Probe bei 70°C

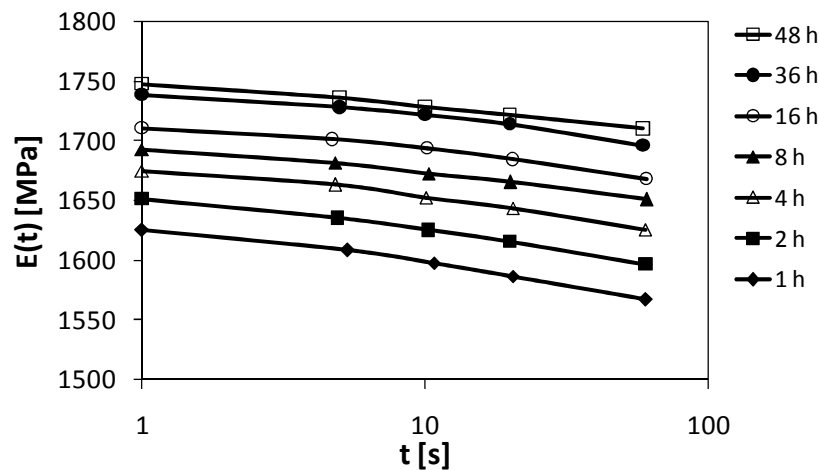


Abbildung 6.6: Kurzzeitkriechversuche nach verschiedenen Alterungszeiten an einer PC-Probe bei 70°C

Wird nun der Kurzzeitkriechmodul gegen das Volumen des Probekörpers aufgetragen, ist zu erkennen, dass diese beiden Größen miteinander korrelieren (Abbildung 6.7). Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass das freie Volumen einen erheblichen Einfluss auf das mechanische Verhalten von Kunststoffen hat.

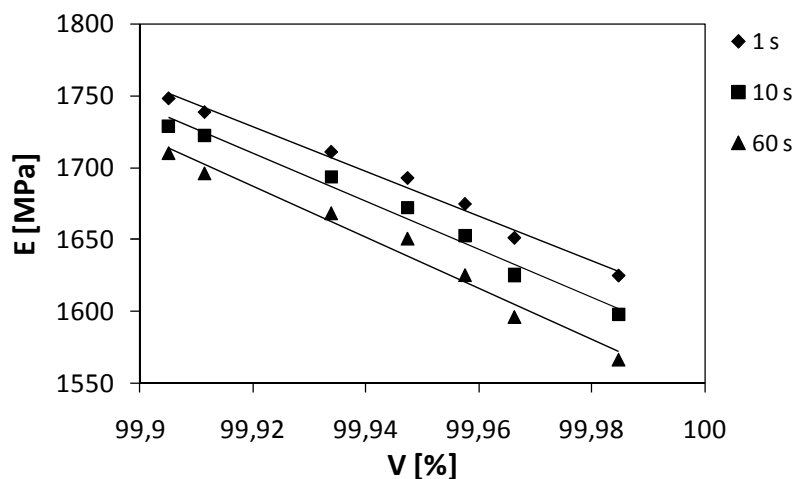


Abbildung 6.7: Korrelation von Volumen und Kriechmodul

Die Beobachtung, dass der Kriechmodul abhängig vom Volumen ist, führt zu der Annahme, dass der Kriechmodul eine direkte Funktion des hydrostatischen Druckes bzw. der damit korrelierenden Volumendehnung ist. Um diese Annahme zu überprüfen, werden im Folgenden Kriechversuche unter Zug und unter Schub durchgeführt. Da wie bereits in Kapitel 5.3 unter Schubbeanspruchung eine rein deviatorische Deformation vorliegt, ist zu erwarten, dass sich der Kriechmodul unter Zug- und unter Schubbelastung unterscheidet. Die Schubkriechversuche werden an dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Iosipescu-Probekörper durchgeführt. Die Zugkriechdaten werden über folgende Beziehung nach [23] umgerechnet damit ein direkter Vergleich mit den Messdaten aus den Schubversuchen möglich wird:

$$G(t) \approx \frac{E(t)}{2(1+\nu(t))} \quad 6.4$$

mit  $G(t)$ : Schubkriechmodul  
 $E(t)$ : Zugkriechmodul  
 $\nu(t)$ : Querkontraktionszahl

Als Vergleichsspannung wird bei diesen Versuchen vereinfachend die von-Mises-Spannung gewählt. Bei der Berechnung der von-Mises-Spannung wird der Einfluss des hydrostatischen Drucks nicht berücksichtigt. Es wird damit z.B. die Hypothese aufgestellt, dass ein mechanisches Werkstoffversagen nur infolge gestaltändernder und nicht aufgrund hydrostatischer Beanspruchungen resultiert [141]. Wenn also der hydrostatische Druck keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten hätte, müssten bei der Verwendung der von-Mises-Spannung als Vergleichsspannung bei Zug- und Schubkriechversuchen die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die Lastabhängigkeit im Zugversuch deutlich ausgeprägter als im Schubversuch ist. Vor allem für das untersuchte PC besteht zwischen den

Schub- und Zugdaten ein signifikanter Unterschied. Dies ist in etwas abgeschwächter Form auch bei den untersuchten PP und PMMA zu erkennen. Der maßgebliche Einfluss vom hydrostatischen Druck bzw. der volumetrischen Dehnung auf den Kriechmodul kann anhand dieser Versuchsergebnisse abgeleitet werden.

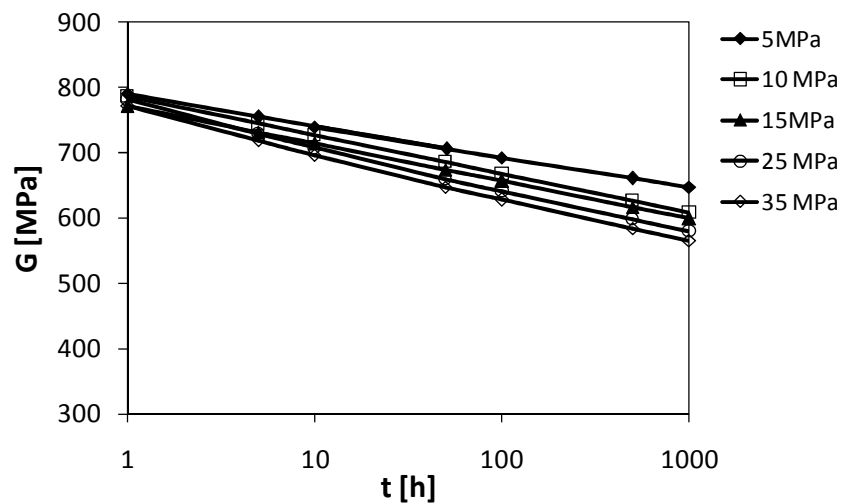


Abbildung 6.8: Kriechmodulkurven eines Polycarbonats gemessen im Schubkriechversuch bei 23°C

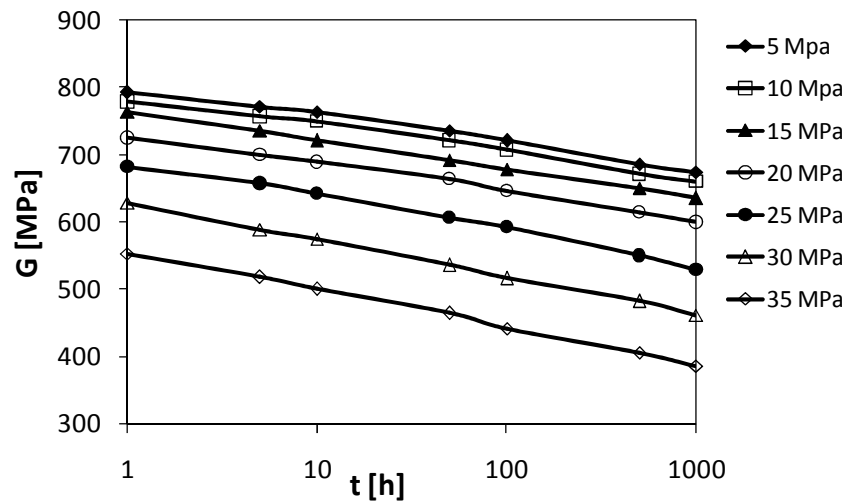


Abbildung 6.9: Kriechmodulkurven eines Polycarbonats gemessen im Zugkriechversuch bei 23°C



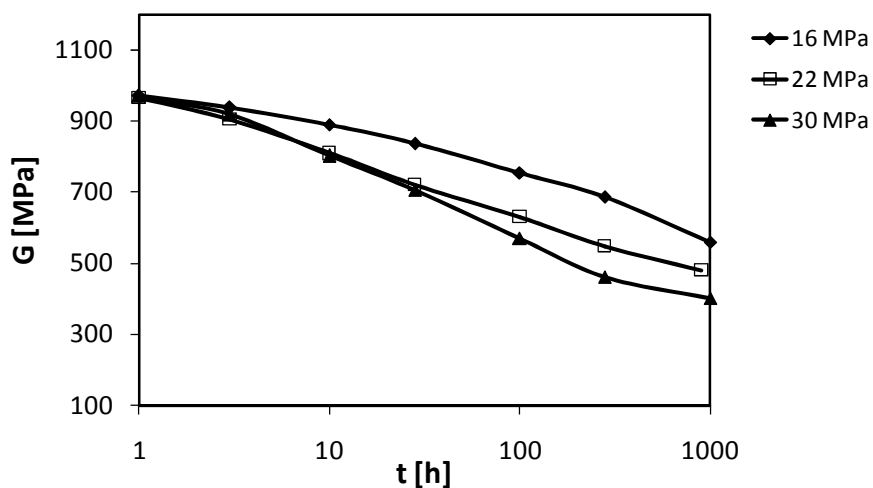


Abbildung 6.10: Kriechmodulkurven eines PMMA gemessen im Schubkriechversuch bei 23°C

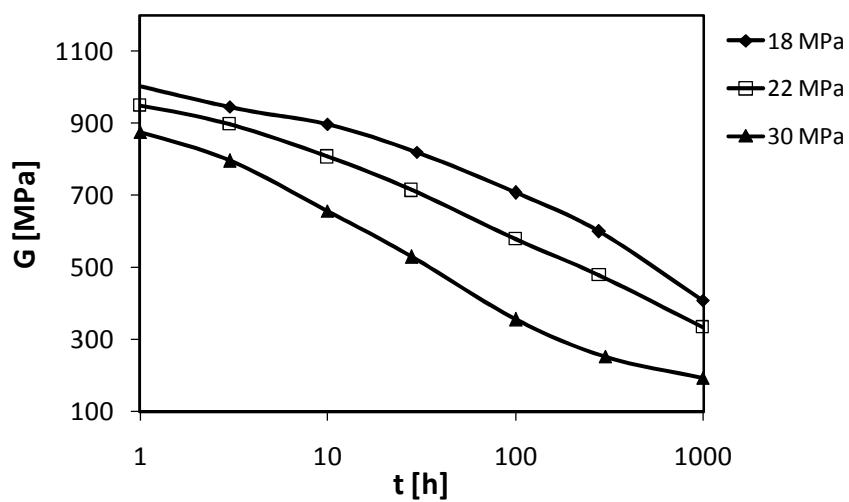


Abbildung 6.11: Kriechmodulkurven eines PMMA gemessen im Zugkriechversuch bei 23°C

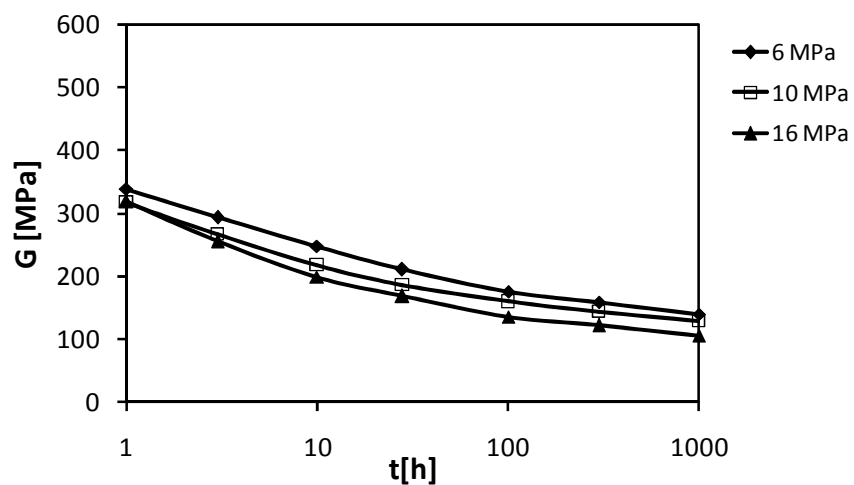


Abbildung 6.12: Kriechmodulkurven eines Polypropylens gemessen im Schubkriechversuch bei 23°C

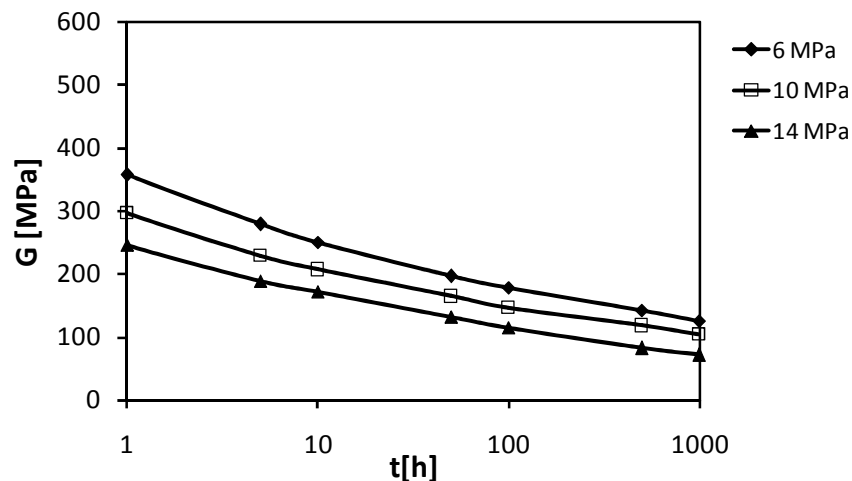


Abbildung 6.13: Kriechmodulkurven eines Polypropylens gemessen im Zugkriechversuch bei 23°C

Der Unterschied zwischen den Ergebnissen aus Zug- und Schubversuchen wird in Abbildung 6.14 bis Abbildung 6.16 verdeutlicht. In den Diagrammen ist jeweils die lastabhängige Änderung des Schubmoduls in Prozent zum exemplarisch ausgewählten Zeitpunkt 10 h aufgetragen, die über folgende Beziehung berechnet wird:

$$\Delta G(10h) = \frac{G(10h, \sigma_{\min}) - G(10h, \sigma)}{G(10h, \sigma_{\min})} \quad 6.5$$

mit  $\sigma_{\min}$  als kleinste untersuchte Spannung. Die Abbildungen zeigen, dass die prozentuale Änderung des Schubmoduls als Funktion der Lasthöhe unter Zugbelastung deutlich höher ist als unter Schubbelastung.

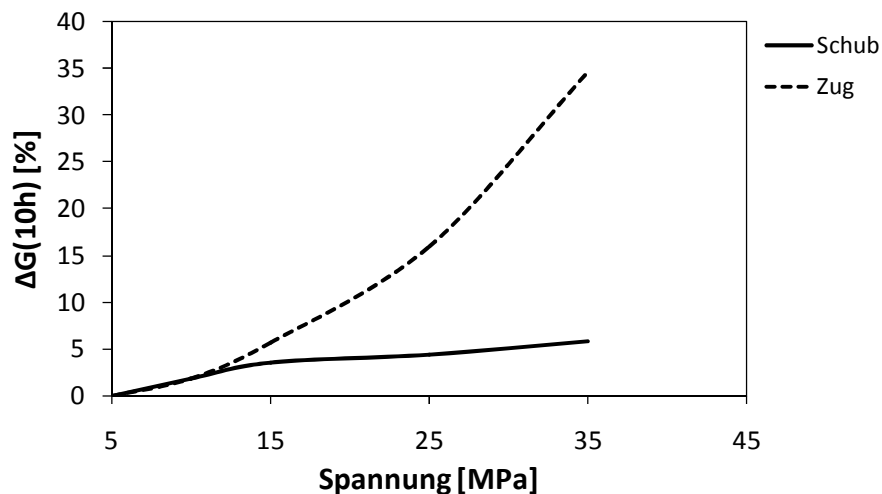


Abbildung 6.14: Vergleich lastabhängige Änderung des Schubmoduls bei Zug- und Schubbelastung (PC)

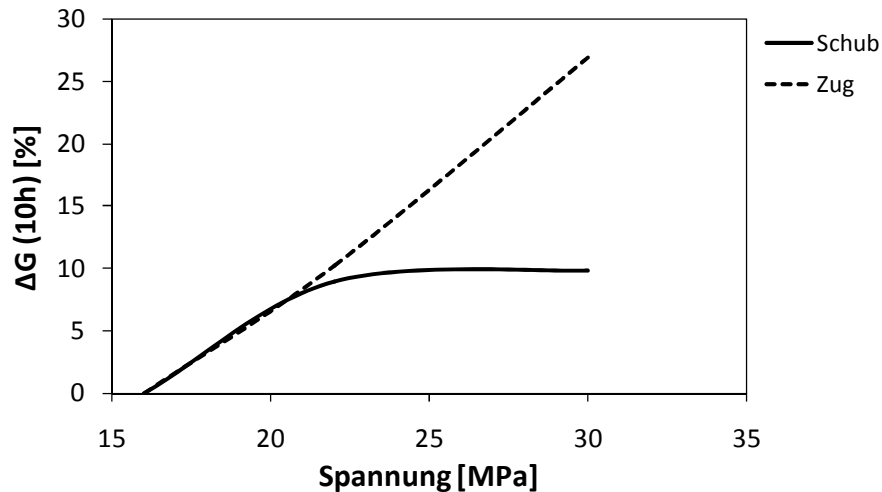


Abbildung 6.15: Vergleich lastabhängige Änderung des Schubmoduls bei Zug- und Schubbelastung (PMMA)

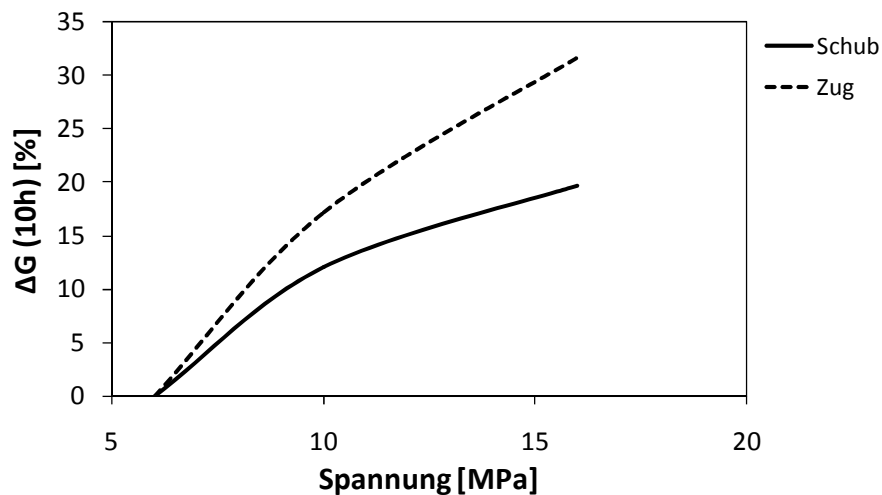


Abbildung 6.16: Vergleich lastabhängige Änderung des Schubmoduls bei Zug- und Schubbelastung (PP)

Weitere Untersuchungen zum Einfluss des hydrostatischen Drucks auf das Zugkriechverhalten werden in der in Kapitel 5.4 vorgestellten Prüfvorrichtung durchgeführt. Zugkriechversuche bei drei unterschiedlichen hydrostatischen Drücken an PMMA, PC und PP zeigen ebenfalls, dass der hydrostatische Druck das Kriechverhalten signifikant beeinflusst. Mit zunehmendem Umgebungsdruck steigt der Zugkriechmodul der geprüften Werkstoffe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 bis Abbildung 6.19 dargestellt.

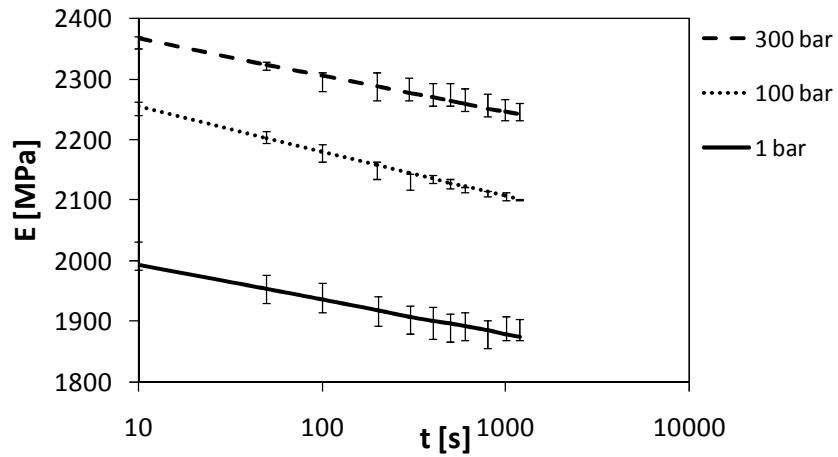


Abbildung 6.17: Kriechversuche bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken für ein PC bei 23°C

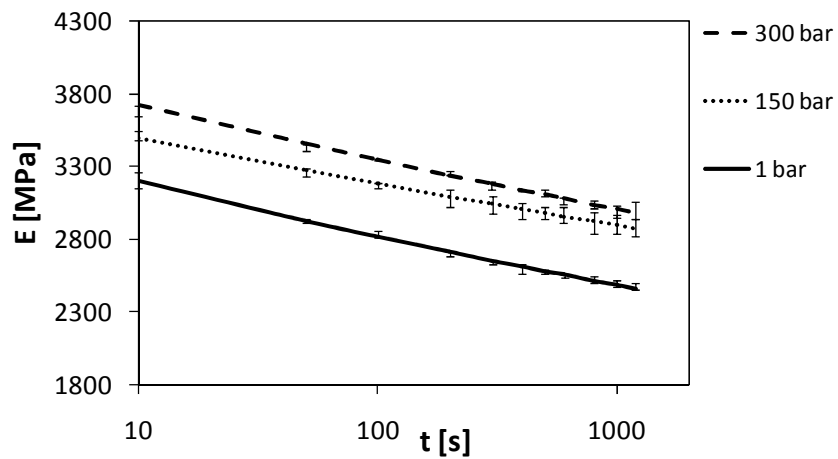


Abbildung 6.18: Kriechversuche bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken für ein PMMA bei 23°C

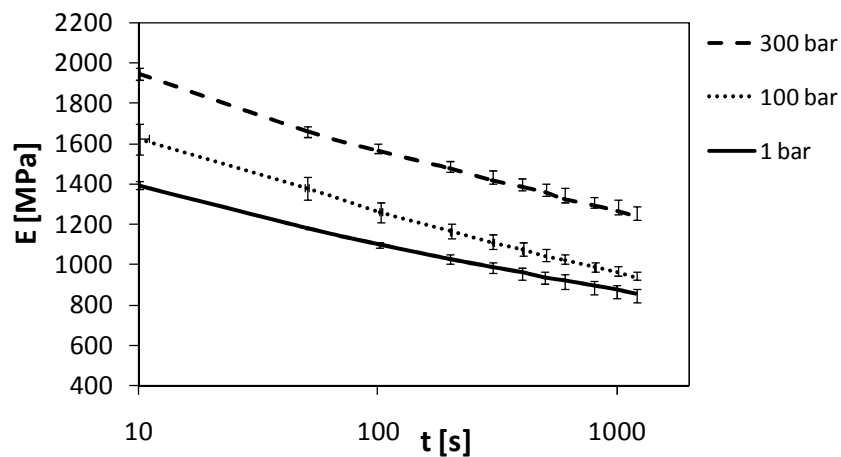


Abbildung 6.19: Kriechversuche bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken für ein PP bei 23°C

Die vorgestellten Ergebnisse weisen nach, dass der Kriechmodul vom hydrostatischen Druck bzw. der volumetrischen Dehnung abhängt, was sowohl für das teilkristalline PP als auch für die amorphen Werkstoffe PC und PMMA zu beobachten ist. Diese Ergebnisse bestätigen den

in Kapitel 2.2 beschriebenen Ansatz der freien Volumentheorie. Denn mit steigendem hydrostatischem Druck nimmt das freie Volumen ab und der Kriechmodul zu. Basierend auf diesen Ergebnissen, wird im entwickelten Materialmodell die Änderung des freien Volumens  $\Delta f$  als Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit verwendet.

$$\Delta f = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{\text{vol}} \quad 6.6$$

## 6.2 Untersuchung der Zeit- und Lastabhängigkeit viskoelastischer Kenngrößen

Für die 3D-Formulierung eines Materialmodells wird der Spannungstensor in einen volumetrischen und einen deviatorischen Anteil aufgeteilt, wie in Abbildung 6.20 anhand eines linear viskoelastischen Materialmodells gezeigt wird. Folglich müssen Kompressions- und Schubmodul aus dem vorliegenden uniaxialen Zugkriechmodul abgeleitet werden.

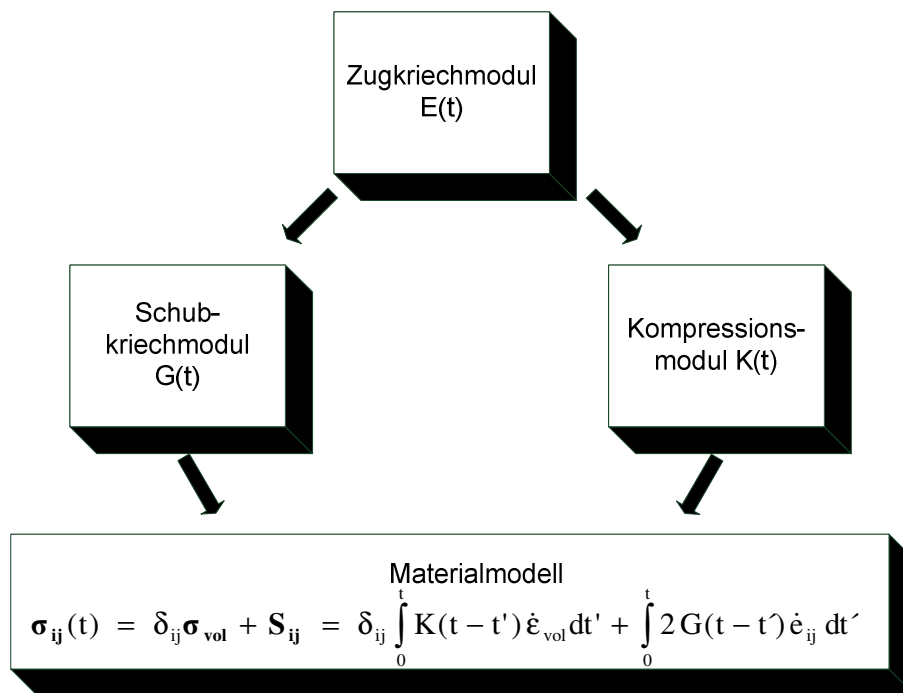


Abbildung 6.20: Bestimmung von Kompressions- und Schubmodul aus dem Zugkriechmodul

Die Bestimmung dieser beiden Größen anhand der vorliegenden Zugkriechdaten erfordert werkstoffgerechte Annahmen bezüglich der Zeit- und Lastabhängigkeit von Querkontraktionszahl, Kompressionsmodul und Schubmodul. In Abschnitt 6.1 wird bereits anhand von Versuchen gezeigt, dass sowohl Schub- als auch Zugmodul last- und zeitabhängig sind. Die Untersuchung der Zeit- und Lastabhängigkeit von Kompressionsmodul und Querkontraktionszahl wird im Folgenden beschrieben.

### 6.2.1 Querkontraktionszahl

Die Umrechnung des Zugkriechmoduls  $E$  in Kompressionsmodul  $K$  oder Schubmodul  $G$  kann über die Querkontraktionszahl  $\nu$  folgendermaßen geschehen [23]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad 6.7$$

$$K = \frac{E}{3-6\nu} \quad 6.8$$

Für die Umrechnung dieser Größen ist es wichtig, zu wissen, ob die Querkontraktionszahl eine Funktion der Last und der Zeit ist. Die Querkontraktionszahl kann direkt aus den Zugkriechversuchen bestimmt werden. Die Dehnung der Proben in Längs- und in Querrichtung wird mittels der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Methoden bestimmt. Durch die Beziehung

$$\nu(t, \sigma) = -\frac{\varepsilon_{22}(t, \sigma)}{\varepsilon_{11}(t, \sigma)} \quad 6.9$$

mit

$\varepsilon_{11}$ : Dehnung in Zugrichtung

$\varepsilon_{22}$ : Dehnung quer zur Zugrichtung

kann die Querkontraktionszahl zu jedem Zeitpunkt  $t$  und für jede geprüfte Spannung  $\sigma$  berechnet werden. In Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22 ist für PC und PP jeweils für 3 verschiedene Lasten der Verlauf der Querkontraktionszahl über der Zeit abgebildet.

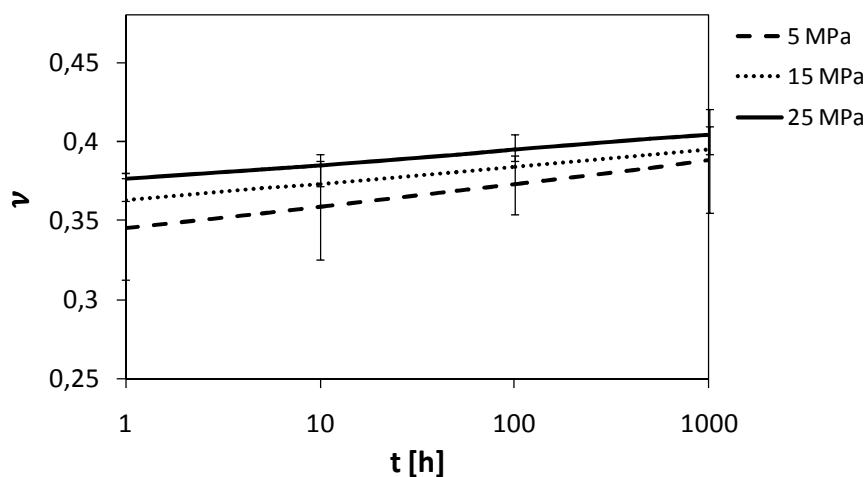


Abbildung 6.21: Querkontraktionszahl Polycarbonat bei 23°C

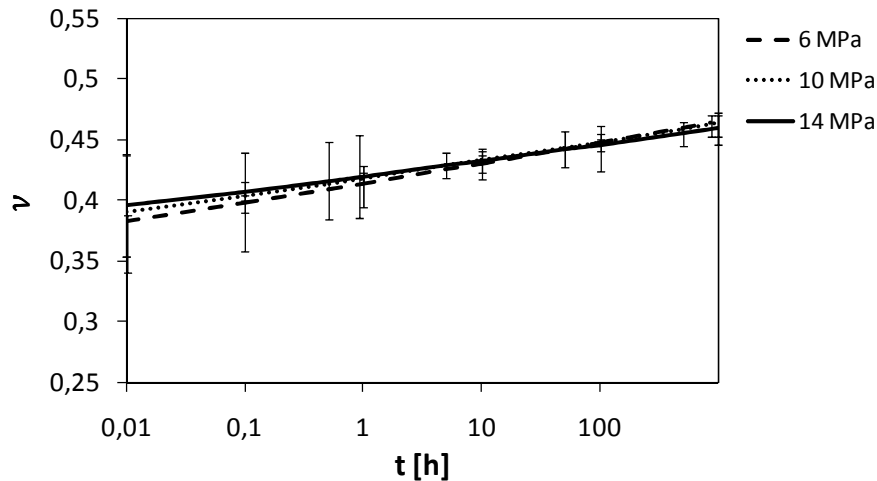


Abbildung 6.22: Querkontraktionszahl Polypropylen bei 23°C

Die Querkontraktionszahl nimmt mit der Belastungszeit während des Kriechversuchs zu. Zudem weist das Polycarbonat eine geringe Lastabhängigkeit auf. Beim PP ist im Rahmen der Messungenauigkeit keine Lastabhängigkeit zu erkennen. Bereits in frühen Veröffentlichungen, wie [142], wird eine Zeitabhängigkeit der Querkontraktionszahl erkannt. Auch in späteren Arbeiten, wie beispielsweise [33, 143-145], wird für einige Kunststoffe diese Zeitabhängigkeit experimentell nachgewiesen.

## 6.2.2 Kompressionsmodul

Über die Zeit- und Lastabhängigkeit des Kompressionsmoduls bestehen in der Literatur wenig konkrete Angaben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung des Kompressionsmoduls sehr aufwendig ist. Des Weiteren existieren keine genormten Versuche zur Bestimmung des Kompressionskriechverhaltens.

In [142] wird beschrieben, dass die Relaxationsvorgänge unter Kompression allgemein viel geringer sind, als die unter Scherung oder Zug. Auch in [146-150] wird diese Aussage bestätigt, indem für verschiedene Kunststoffe gezeigt wird, dass der Kompressionsmodul nur eine sehr geringe Zeitabhängigkeit aufweist. Van Krevelen [23] bezeichnet den Kompressionsmodul bei Kunststoffen sogar als den einzigen zeitunabhängigen Modul. Auch in [151] wird der Kompressionsmodul aufgrund der nur sehr schwach ausgeprägten Zeitabhängigkeit als nichtviskoelastische Größe bezeichnet.

Allgemein lässt sich die Zeitabhängigkeit des Kompressionsmoduls nach [142] mit der Zeitabhängigkeit der Querkontraktionszahl korrelieren indem folgende drei Fälle betrachtet werden:

**Fall 1:** Der Schubmodul ist zeitabhängig, der Kompressionsmodul zeitunabhängig bzw. die Zeitabhängigkeit des Kompressionsmoduls ist signifikant kleiner als die des Schubmoduls. Für die Berechnung der Querkontraktionszahl ergibt sich folgende Gleichung:

$$\nu(t) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E(t)}{3K} \right) \quad 6.10$$

In diesem Fall ist die Querkontraktionszahl eine stetig mit der Zeit ansteigende Größe, die aufgrund der Abnahme von  $E(t)$  gegen den Wert 0,5 konvergiert.

**Fall 2:** Der Schubmodul ist zeitunabhängig, der Kompressionsmodul ist zeitabhängig. Mit der Berechnung der Querkontraktionszahl über folgende Gleichung ist die Querkontraktionszahl eine mit der Zeit abfallende Größe die gegen den Wert -1 konvergiert, was für Kunststoffe physikalisch nicht möglich ist.

$$\nu(t) = \left( \frac{E(t)}{2G} \right) - 1 \quad 6.11$$

**Fall 3:** Die Zeitabhängigkeiten von Schub und Kompressionsmodul sind gleich. Aus folgender Gleichung folgt, dass die Querkontraktionszahl zeitlich konstant ist:

$$\nu = \left( \frac{3K(t) - 2G(t)}{6K(t) + 2G(t)} \right) \quad 6.12$$

Da bereits im vorherigen Kapitel anhand von Literaturquellen und Versuchen gezeigt wird, dass die Querkontraktionszahl mit der Zeit ansteigt, ist somit bereits implizit gezeigt, dass der Kompressionsmodul zeitunabhängig ist bzw. eine signifikant schwächer ausgeprägte Zeitabhängigkeit als der Schubmodul und der Zugmodul hat (Fall 1).

Eine weitere Verifizierung dieser Annahme wird im Folgenden durch die Berechnung des Kompressionsmoduls über die im vorherigen Abschnitt bestimmte Querkontraktionszahl und den Zugkriechmodul mit folgender Näherungsformel basierend auf Gleichung 6.10 durchgeführt:

$$K(\sigma) \approx \frac{E(t, \sigma)}{3 - 6\nu(t, \sigma)} \quad 6.13$$



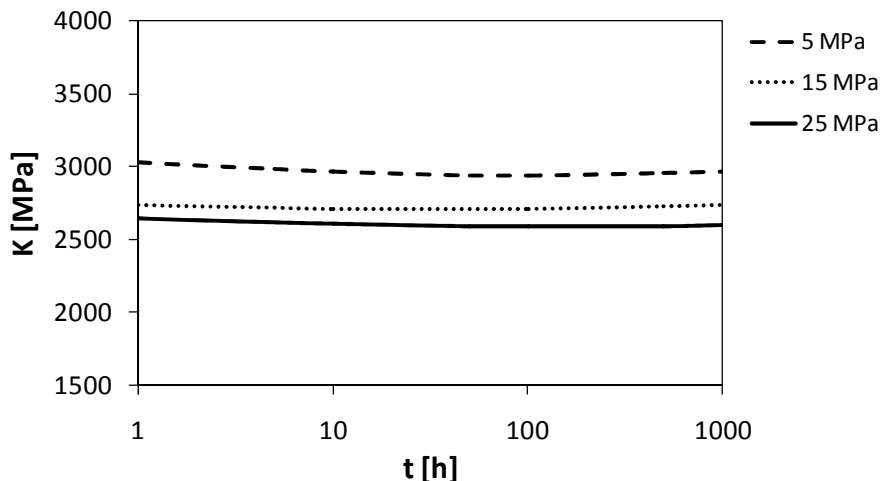


Abbildung 6.23: Kompressionsmodul Polycarbonat bei 23°C

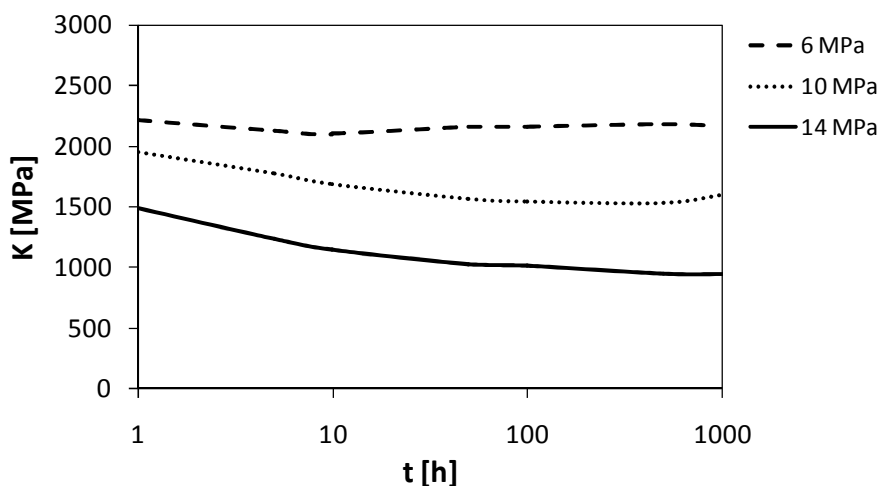


Abbildung 6.24: Kompressionsmodul Polypropylen bei 23°C

Beide Werkstoffe weisen eine deutliche Lastabhängigkeit des Kompressionsmoduls auf. Für das untersuchte Polycarbonat ist der Kompressionsmodul nahezu zeitunabhängig (Abbildung 6.23). Beim Polypropylen ist zwar eine zeitliche Abnahme des Kompressionsmoduls festzustellen (Abbildung 6.24), diese ist allerdings verglichen mit der Zeitabhängigkeit des Zug- und des Schubmoduls (s. Abschnitt 6.1), vor allem im Bereich niedriger bis mittlerer Belastungen, gering. Dies wird nochmal in Abbildung 6.25 und Abbildung 6.26 verdeutlicht. Hier ist die zeitabhängige Änderung des Kompressionsmoduls, des Zugkriechmoduls und des Schubkriechmoduls als Balkendiagramm dargestellt mit

$$\Delta K = \frac{K(1h, \sigma) - K(1000h, \sigma)}{K(1h, \sigma)} \quad 6.14$$

$$\Delta E = \frac{E(1h, \sigma) - E(1000h, \sigma)}{E(1h, \sigma)} \quad 6.15$$

$$\Delta G = \frac{G(1h, \sigma) - G(1000h, \sigma)}{G(1h, \sigma)} \quad 6.16$$

Für beide Werkstoffe kann festgestellt werden, dass die zeitliche Änderung des Kompressionsmoduls im betrachteten Zeitraum deutlich geringer ist als die zeitliche Änderung des Zug- und des Schubkriechmoduls. Selbst beim Polypropylen ist die zeitliche Änderung des Zugkriechmoduls bei der höchsten vorliegenden Belastung immer noch mehr als doppelt so groß als die des Kompressionsmoduls. Bei beiden Werkstoffen ist zu erkennen, dass die zeitliche Änderung von Schub- und Zugkriechmodul ähnlich groß sind.

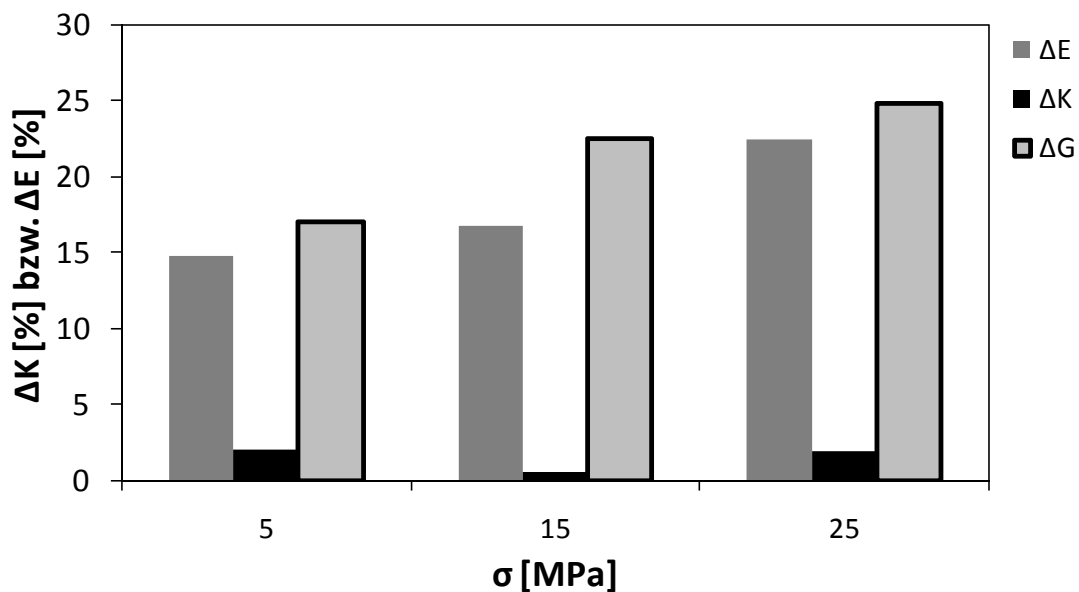


Abbildung 6.25: Vergleich der zeitabhängigen Abnahme von Zugkriechmodul und Kompressionsmodul bei 1000 h Belastungsdauer (PC, 23°C)

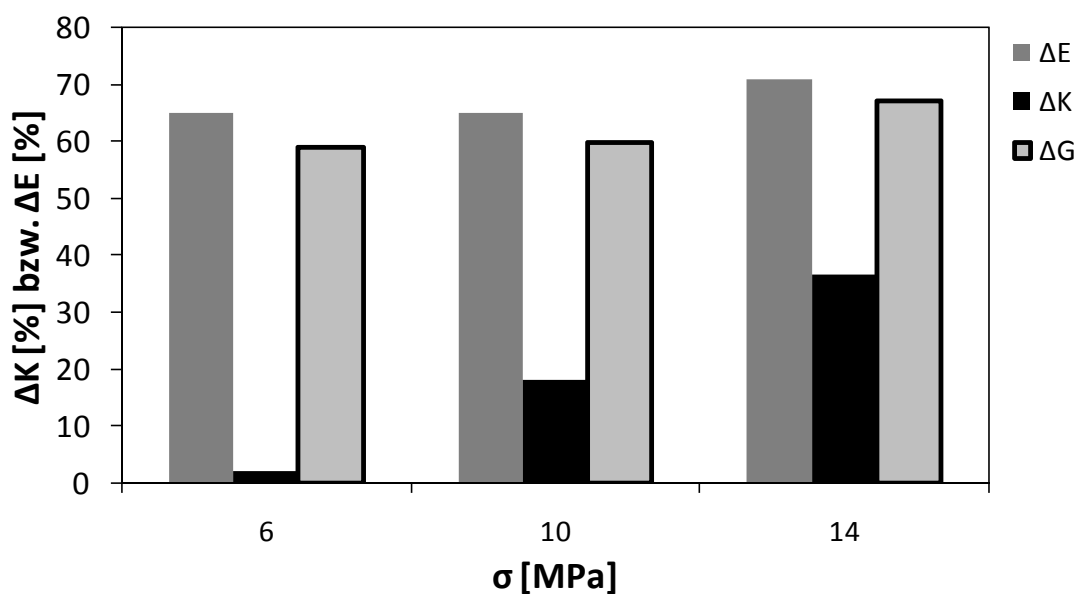


Abbildung 6.26: Vergleich der zeitabhängigen Abnahme von Zugkriechmodul und Kompressionsmodul bei 1000 h Belastungsdauer (PP, 23°C)

### 6.2.3 Verhalten unter Druck

Das Verhalten von Kunststoffen unter Zugbeanspruchung unterscheidet sich vom Verhalten unter Druckbeanspruchung [112]. Insgesamt sind aber nur wenige Informationen über das Kriechverhalten von Thermoplasten unter Druckbeanspruchung in der Literatur zu finden. In [58] wird von Wieser beispielsweise gezeigt, dass das Kriechverhalten im Druckbereich über einen sehr großen Lastbereich lastunabhängig ist. Sarabi zeigt in [64] zudem, dass das Kriechverhalten für kleine Lasten im Zug- und im Druckbereich identisch ist. Für eine weitere Untersuchung des Kriechverhaltens unter Druckbeanspruchung werden im Folgenden Druckkriechversuche durchgeführt. Als Probekörper wird bei diesen Versuchen der Stab mit Rechteckquerschnitt aus Abschnitt 5.2 verwendet. Für PP steht auch der in 5.2 beschriebene Rohrprobekörper zur Verfügung.

In Abbildung 6.27 bis Abbildung 6.29 sind die Versuchsergebnisse der Druckkriechversuche an vier verschiedenen Werkstoffen gezeigt. Die Versuchsergebnisse von den Versuchen am Rohrprobekörper sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Bei allen Werkstoffen wird eine signifikant kleinere Lastabhängigkeit für die Druckversuche festgestellt als bei den Zugversuchen in Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.4. Dies wird nochmal in Abbildung 6.31 bis Abbildung 6.33 verdeutlicht. Hier ist die prozentuale Änderung des Kriechmoduls bei 10 h in Abhängigkeit von der aufgetragenen Last dargestellt. Bei PP und PMMA ist eine deutlich stärkere Lastabhängigkeit unter Zug- als unter Druckbelastung zu erkennen. Bei PC ist die Lastabhängigkeit für kleinere Lasten im Druckbereich zunächst größer, dies hängt unter Umständen mit den relativ großen Messstreuungen für die kleinen Lasten im Druckbereich zusammen. Für große Lasten ist auch hier eine stärkere Lastabhängigkeit im Zugbereich festzustellen.

Des Weiteren ist zum Vergleich von Zug- und Druckkriechverhalten eine Zugkriechkurve in Abbildung 6.27 bis Abbildung 6.30 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Zug- und der Druckkriechmodul im Rahmen der Messungenauigkeiten sich nicht sehr stark unterscheiden. Für alle untersuchten Werkstoffe ergibt sich unter Druckbelastung ein etwas höherer Kriechmodul als unter Zugbelastung.

Die verhältnismäßig großen Messschwankungen, vor allem im Bereich kleiner Lasten, sind durch die nicht vollkommen gerade Auflagefläche der Stabprobekörper zu erklären. Hierdurch kann es zu einer nicht senkrechten Krafteinleitung und somit zu Abweichungen in der auftretenden Dehnung kommen.

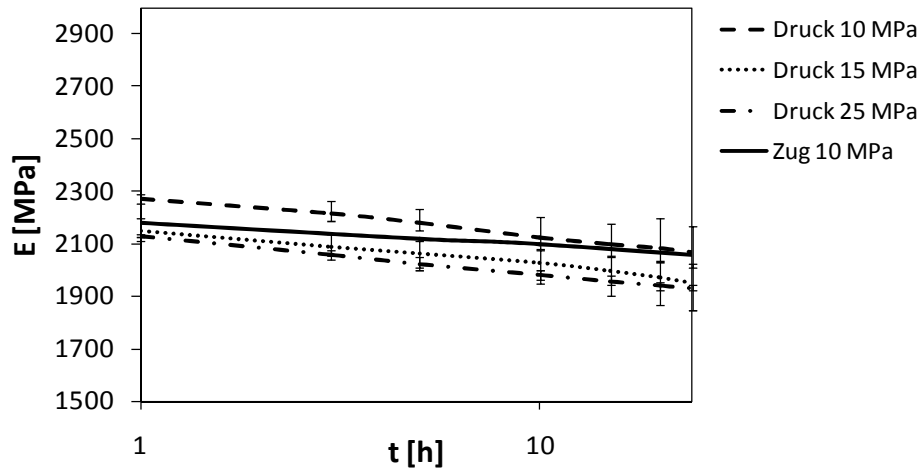


Abbildung 6.27: Druckkriechversuche an einem PC bei 23°C über 24 h (Stabprobekörper)

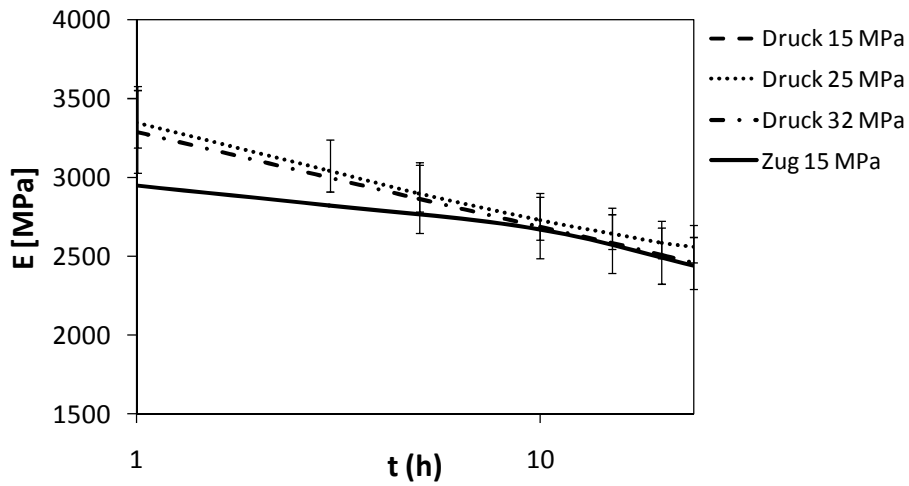


Abbildung 6.28: Druckkriechversuche an einem PMMA bei 23°C über 24 h (Stabprobekörper)

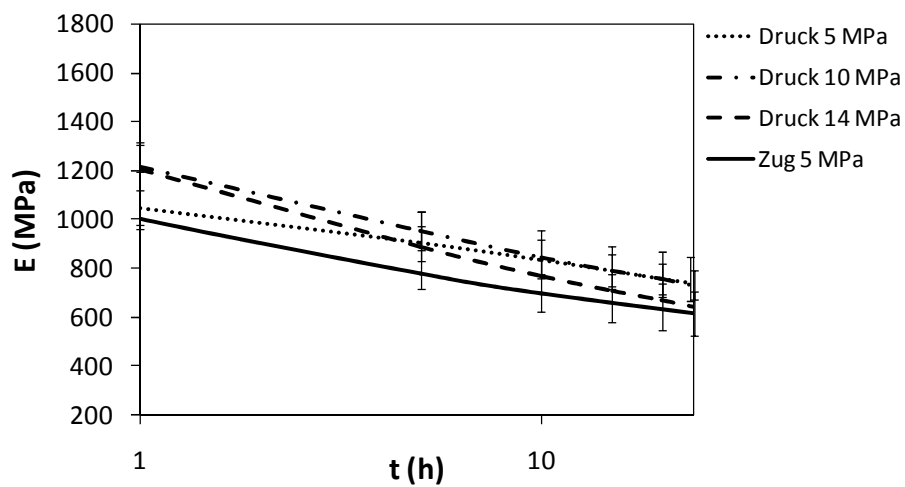


Abbildung 6.29: Druckkriechversuche an einem PP bei 23°C über 24 h (Stabprobekörper)

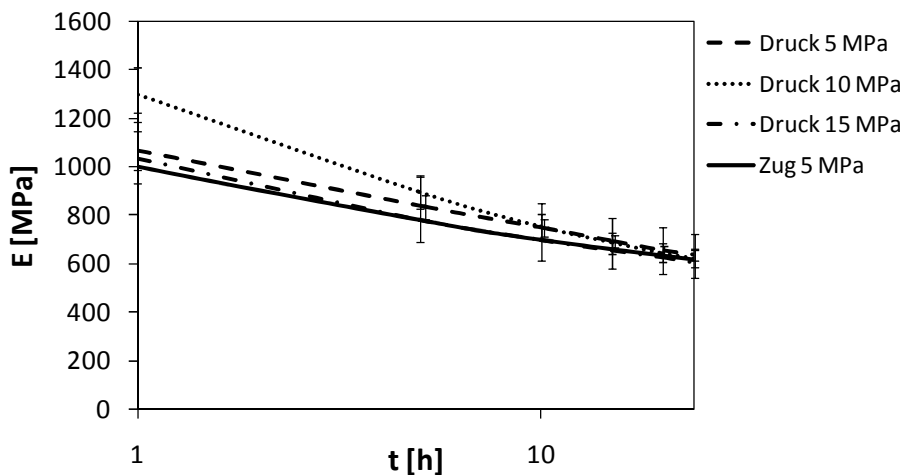


Abbildung 6.30: Druckkriechversuche an einem PP bei 23°C über 24 h (Rohrprobekörper)

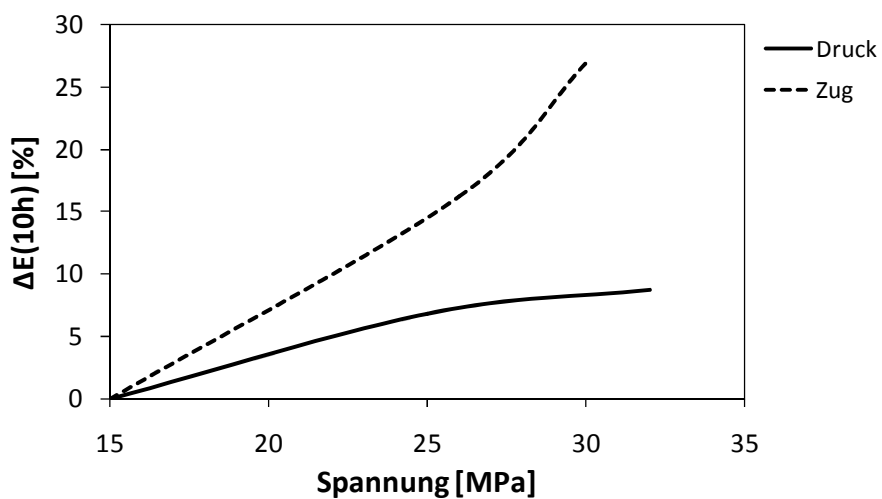


Abbildung 6.31: Vergleich lastabhängige Änderung des Kriechmoduls bei Zug- und Druckbelastung (PMMA, 23°C)

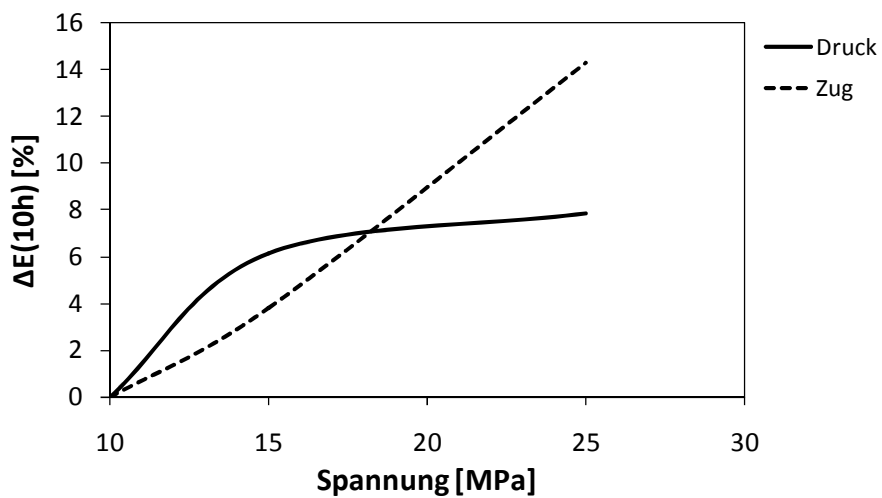


Abbildung 6.32: Vergleich lastabhängige Änderung des Kriechmoduls bei Zug- und Druckbelastung (PC, 23°C)

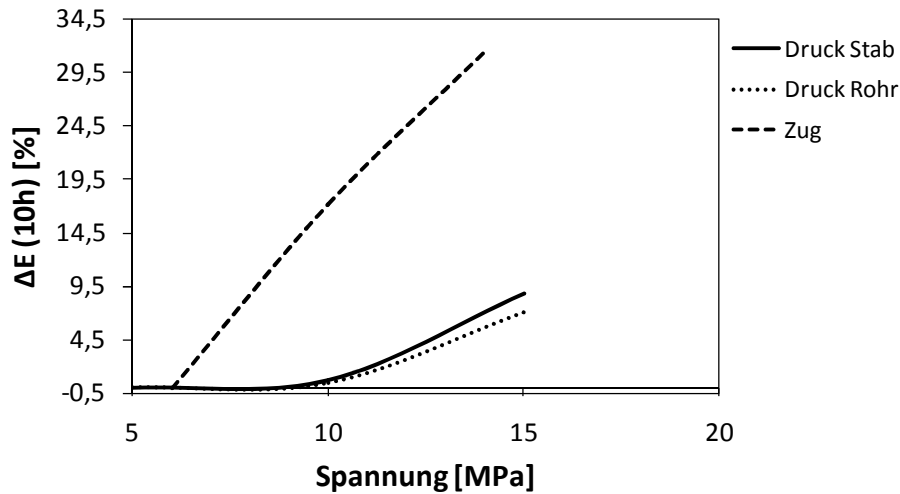


Abbildung 6.33: Vergleich lastabhängige Änderung des Kriechmoduls bei Zug- und Druckbelastung (PP, 23°C)

### 6.3 Zeit- und Lastabhängigkeit im Materialmodell

Auf der Basis der in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Versuchsergebnisse können im Folgenden Vereinfachungen bezüglich der Zeit- und Lastabhängigkeit der viskoelastischen Kenngrößen gemacht werden. Diese Vereinfachungen erlauben es, die Modellparameter anhand von Zugkriechdaten zu bestimmen.

#### 6.3.1 Kompressionsmodul

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, liegen selten Angaben über die Zeit- und Lastabhängigkeit des Kompressionsmoduls vor. Aus diesem Grund müssen hier vereinfachende, werkstoffgerechte Annahmen getroffen werden. Wie im vorherigen Kapitel anhand diverser Literaturquellen und eigener Versuche gezeigt, ist die Zeitabhängigkeit des Kompressionsmoduls sehr klein. Allerdings ist in den Versuchsergebnissen eine Lastabhängigkeit zu erkennen. Dies führt zur Definition eines zeitunabhängigen, aber lastabhängigen Kompressionsmoduls im vorliegenden Materialmodell. Die Lastabhängigkeit wird über die Änderung des freien Volumens  $\Delta f$  beschrieben. Für den Spannungstensor aus Gleichung 6.2 ergibt sich mit dem rein lastabhängigen Kompressionsmodul  $K(\Delta f)$ :

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} K(\Delta f) \varepsilon_{vol} + \int_0^t 2 \left( G_\infty + \sum_{k=1}^n G_k e^{-(t-t')/\tau_k} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} dt' \quad 6.17$$

### 6.3.2 Elastischer Schubmodulanteil $G_\infty$

Wie in Gleichung 6.17 ersichtlich, wird der Schubmodul im linear viskoelastischen Materialmodell durch eine Prony-Reihe beschrieben:

$$G(t) = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad 6.18$$

$G_\infty$  entspricht hierbei der parallelgeschalteten Feder im Feder Dämpfer-Modell. Diese Feder trägt der Tatsache Rechnung, dass sich bei Versuchen über einen endlichen Belastungszeitraum der Schubmodul einen endlichen Wert behält (s. Abbildung 6.34), während die Maxwell-Elemente für eine sehr große Zeit auf einen Modulwert nahe Null abfallen. Für den linear viskoelastischen Bereich ist die Annahme zutreffend, dass diese Federsteifigkeit konstant, also lastunabhängig, ist. In der Regel wird hier der Modulwert für den letzten gemessenen Zeitpunkt verwendet [141]. Im nichtlinear viskoelastischen Modell bedeutet ein konstantes  $G_\infty$ , dass alle Kurven für große Zeiten gegen den gleichen Modulwert konvergieren.

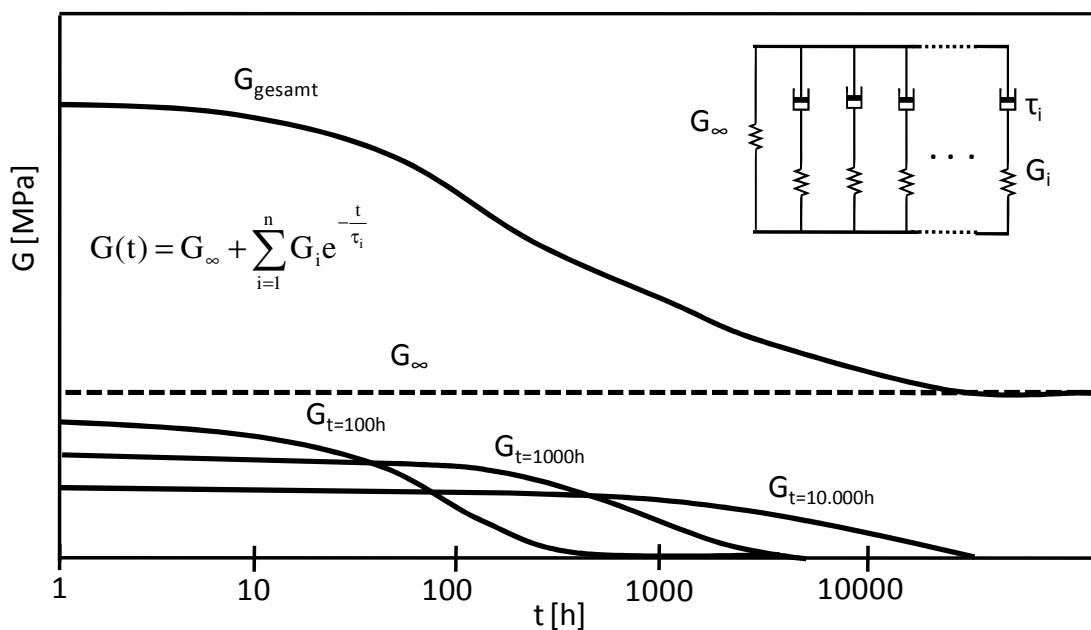


Abbildung 6.34: Approximation einer Kriechkurve durch eine Prony-Reihe (nach [141])

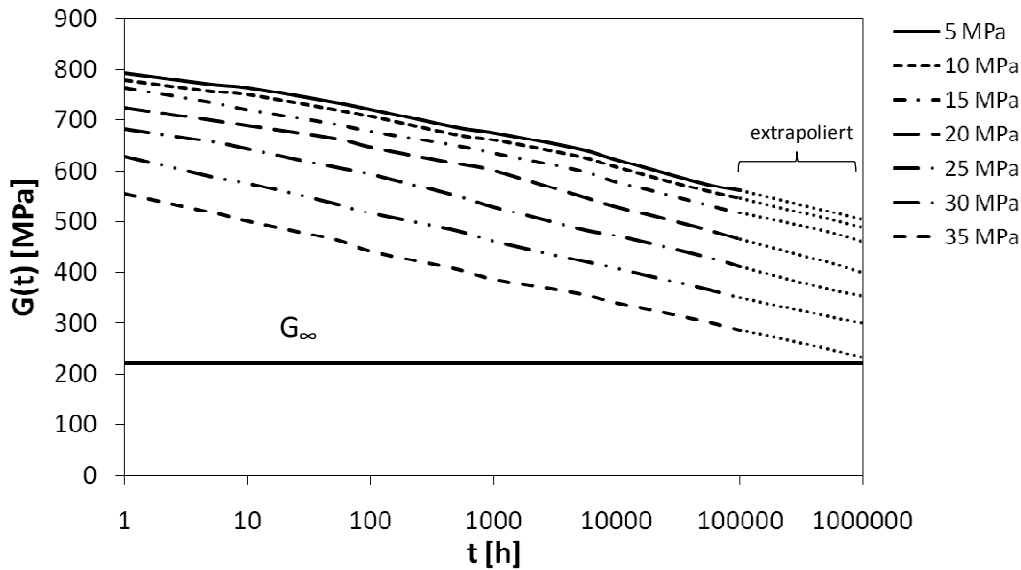


Abbildung 6.35: Kriechmodulkurven für ein Polycarbonat bei 23°C [1]

Abbildung 6.35 veranschaulicht diese Annahme an Kriechmodulkurven für ein Polycarbonat. Die Kriechdaten für diesen Werkstoff liegen für einen Zeitraum von 100.000 h vor ([1]). Es ist zu erkennen, dass die lastabhängigen Kriechmodulkurven für endliche Zeiten nicht gegen einen gleichen konstanten Wert konvergieren. Insbesondere bei einer in der Praxis durchaus üblichen Extrapolation der Kurven um eine Zehnerdekade ist dies ebenfalls nicht der Fall. Es ist immer noch eine ausgeprägte Lastabhängigkeit zu erkennen. Folglich wird  $G_\infty$  im Materialmodell lastabhängig formuliert, so dass aus Gleichung 6.17 für den Spannungsdeviator folgt:

$$S_{ij} = \int_0^t 2 \left( G_\infty(\Delta f) + \sum_{i=1}^n G_i e^{-(t-t')/\tau_k} \right) \dot{\epsilon}_{ij} dt' \quad 6.19$$

Es wird allerdings darauf hingewiesen, dass zum jetzigen Zeitpunkt dieses noch als mathematische phänomenologische Abhängigkeit zu sehen ist und nicht unbedingt auf physikalischer Grundlage basiert.

Bei einigen Werkstoffen können mit dem so modifizierten Materialmodell bereits sehr gute Simulationsergebnisse erzielt werden, wenn eine Lasterhöhung eine reine Verringerung des Kriechmoduls erzeugt, nicht aber einen anderen zeitlichen Verlauf. Wie in Abbildung 6.36 zeigt, ist dies beim betrachteten Polycarbonat der Fall. Die lastabhängigen Modulkurven liegen nach Abzug des lastabhängigen  $G_\infty$  nahezu aufeinander. Das bedeutet, dass hier keine zusätzliche Erweiterung des Materialmodells notwendig ist, da die Lastabhängigkeit bereits nahezu vollständig durch die Abhängigkeit von  $G_\infty$  und  $K$  vom freien Volumen beschrieben wird.



Diese einfache Beschreibung der Lastabhängigkeit ist allerdings nicht bei allen Kunststoffen möglich. Bei dem ebenfalls untersuchten POM (s. Abbildung 6.37) ist nach Abzug von  $G_\infty$  von den Kriechmodulkurven immer noch eine deutliche Lastabhängigkeit gegeben und der zeitliche Verlauf der Kurven mit steigender Last ändert sich merklich. Es ist also eine zusätzliche Erweiterung des Materialmodells notwendig, die im Folgenden entwickelt wird [152-154].

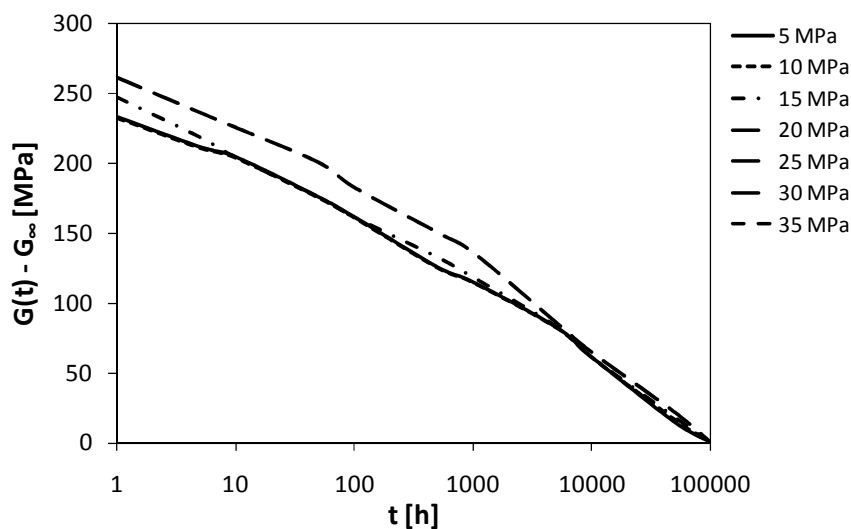


Abbildung 6.36: Schubkriechmodulkurven für ein PC bei 23°C nach Abzug des lastabhängigen  $G_\infty$

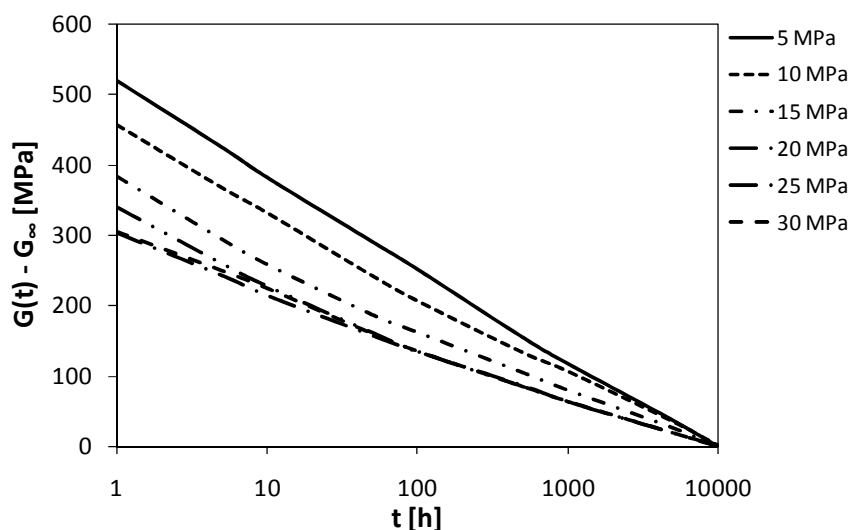


Abbildung 6.37: Schubkriechmodulkurven für ein POM bei 23°C nach Abzug des lastabhängigen  $G_\infty$

### 6.3.3 Prony-Koeffizienten $G_i$ und Relaxationszeiten $\tau_i$

Für eine weitere Modifikation des Materialmodells zur Beschreibung der vollständigen Lastabhängigkeit des Schubmoduls besteht die Möglichkeit, entweder die Relaxationszeiten oder die Prony-Koeffizienten lastabhängig zu definieren. Lastabhängige Relaxationszeiten führen zu einer lastabhängigen horizontalen Verschiebung der Kurven entlang der Zeitachse. Wie in Abbildung 6.37 zu erkennen ist, ist dieser Ansatz nicht zielführend, da sich die Kurven nicht horizontal deckungsgleich verschieben lassen. Vielmehr muss eine Anpassung der Relaxationsstärke über die Prony-Koeffizienten  $G_i$  vorgenommen werden, um eine vollständige Beschreibung der Lastabhängigkeit zu erreichen. Aus diesem Grund werden in einer weiteren Modifikation des Modells die  $G_i$  lastabhängig formuliert, die Relaxationszeiten bleiben lastunabhängig. Hierdurch ergibt sich für den Spannungsdeviator folgende Gleichung:

$$S_{ij} = \int_0^t 2 \left( G_\infty(\Delta f) + \sum_{i=1}^n G_i(\Delta f) e^{-(t'-t)/\tau_k} \right) \dot{\epsilon}_{ij} dt' \quad 6.20$$

Für den Spannungstensor folgt schließlich

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} K(\Delta f) \epsilon_{vol} + \int_0^t 2 \left( G_\infty(\Delta f) + \sum_{k=1}^n G_k(\Delta f) e^{-(t'-t)/\tau_k} \right) \dot{\epsilon}_{ij} dt' \quad 6.21$$

Des Weiteren vereinfacht die Annahme der lastunabhängigen Relaxationszeiten die numerische Handhabbarkeit der Tangentengleichung bei der Implementierung in numerische Berechnungsverfahren, wie z.B. FEM. Da die Relaxationszeiten im Gegensatz zu den Prony-Koeffizienten nicht als lineare Koeffizienten sondern als Exponenten auftreten, würden lastabhängige Relaxationszeiten zu umfangreicheren Gleichungen führen [93].

### 6.3.4 Verhalten unter Druck

Aufgrund der Tatsache, dass Kunststoffe im Druckbereich ein anderes Spannungs-Dehnungsverhalten aufweisen als im Zugbereich [112], muss im Materialmodell zwischen diesen Belastungsarten unterschieden werden. Da in den meisten Fällen aber nur Daten für den Zugbereich zur Verfügung stehen, ist für die Beschreibung des Druckbereichs eine Annahme zu treffen. Wie bereits in Kapitel 6.2.3 gezeigt wurde, weisen Kunststoffe im Druckbereich eine nur sehr geringe Lastabhängigkeit des Kriechverhaltens auf. Diese Beobachtungen werden gestützt durch die Ergebnisse in [58, 64], so dass sowohl Schub- als auch Kompressionsmodul im Druckbereich lastunabhängig formuliert. Für niedrige Lasten, d. h. im linear viskoelastischen Bereich, kann zudem beobachtet werden, dass Zug- und Druckbelastungen ähnliche Deformationen hervorrufen. Deswegen werden im Materialmodell für den gesamten Druckbe-

reich die Schub- und Kompressionsmodulwerte von kleinen Belastungen im Zugbereich verwendet. Für Schub- und Kompressionsmodul ergibt sich der in Abbildung 6.38 schematisch dargestellte Verlauf in Abhängigkeit vom freien Volumen.

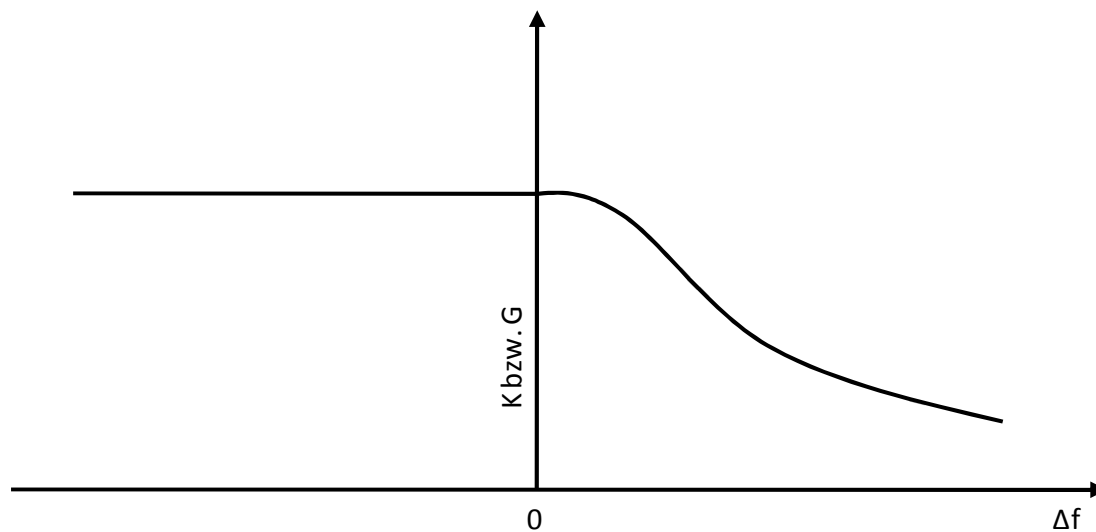


Abbildung 6.38: Schematischer Verlauf des Kompressions- und Schubmoduls im entwickelten Ansatz

## 6.4 Formulierung des Materialmodells

Zusammenfassend ergibt sich mit den in Kapitel 6.3 getroffenen Annahmen für das entwickelte Modell:

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} K(\Delta f) \varepsilon_{vol} + \int_0^t 2 \left( G_\infty(\Delta f) + \sum_{k=1}^n G_k(\Delta f) e^{-(t-t')/\tau_k} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} dt' \quad \text{für } \Delta f \geq 0 \quad 6.22$$

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} K \varepsilon_{vol} + \int_0^t 2 \left( G_\infty + \sum_{k=1}^n G_k e^{-(t-t')/\tau_k} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} dt' \quad \text{für } \Delta f < 0 \quad 6.23$$

mit der Änderung des freien Volumens  $\Delta f$  und der Volumendehnung  $\varepsilon_{vol}$

$$\Delta f = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{vol} \quad 6.24$$

Die Funktion zur mathematisch-phänomenologischen Beschreibung der Abhängigkeit von  $K$ ,  $G_\infty$  und  $G_k$  von der volumetrischen Dehnung unterliegt folgenden Anforderungen:

- Die Funktion muss eine gute Approximation für verschiedene Werkstoffe liefern, um so die Abhängigkeit der Größen vom freien Volumen in bestmöglicher Näherung darstellen zu können.
- Die Fallunterscheidung zwischen Zug- ( $\Delta f \geq 0$ ) und Druckbereich ( $\Delta f < 0$ ) erfordert eine Funktion, die eine Tangente mit der Steigung 0 für  $\Delta f = 0$  besitzt und dort stetig verläuft.
- Aufgrund der monotonen Abhängigkeit der einzelnen Größen von  $\Delta f$ , muss die Funktion für  $\Delta f \geq 0$  ebenfalls streng monoton sein.
- Eine effektive Implementierung des Materialmodells erfordert, dass die Funktion analytisch integrierbar ist.
- Da die vorliegenden Daten, die zur Kalibrierung genutzt werden, immer nur einen gewissen Bereich der Abhängigkeit vom freien Volumen beschreiben, muss eine sinnvolle Extrapolation möglich sein. Hierzu muss die Funktion für  $\Delta f \geq 0$  streng monoton fallend und immer größer Null sein.

Diese Anforderungen werden durch eine Summe von Gauß-Funktionen erfüllt:

$$y(x) = c + \sum_{k=1}^n a_k e^{-\left(\frac{x}{b_k}\right)^2} \quad 6.25$$

$c$ ,  $a_k$  und  $b_k$  sind hierbei Konstanten. Durch die Variation der Anzahl der Gauß-Glieder können beliebige Kurvenverläufe approximiert werden. Des Weiteren ist die Funktion streng monoton, strebt gegen einen konstanten Wert und die Steigung der Kurve bei  $\Delta f=0$  ist Null. Außerdem ist die Funktion analytisch integrierbar, was eine effektive Implementierung des Modells ermöglicht:

$$\int_0^x c + \sum_{k=1}^n a_k e^{-\left(\frac{x}{b_k}\right)^2} dx = cx + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n a_k \sqrt{\pi} b_k \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{b_k}\right) \quad 6.26$$

Hiermit ergibt sich für  $K(\Delta f)$ ,  $G_\infty(\Delta f)$  und  $G_i(\Delta f)$  in Gleichung 6.22 für  $\Delta f \geq 0$  [155]:

$$K(\Delta f) = c_K + \sum_{k=1}^n a_{Kk} e^{-\left(\frac{\Delta f}{b_{Kk}}\right)^2} \quad 6.27$$

$$G_\infty(\Delta f) = c_{G_\infty} + \sum_{k=1}^n a_{G_\infty k} e^{-\left(\frac{\Delta f}{b_{G_\infty k}}\right)^2} \quad 6.28$$

$$G_i(\Delta f) = c_{G_i} + \sum_{k=1}^n a_{G_i k} e^{-\left(\frac{\Delta f}{b_{G_i k}}\right)^2} \quad 6.29$$

Durch die Beschreibung der Lastabhängigkeit des Kompressionsmoduls und des Schubmoduls in Form dieser Gaussfunktionen, ist für beliebige Lastabhängigkeiten bei unterschiedlichen Werkstoffen eine sehr gute Approximation möglich. Dadurch, dass die Funktion integrierbar ist, ist eine effektive Implementierung des Materialmodells möglich [156].

## 6.5 Umrechnung von Kriechdaten in Relaxationsdaten

Im entwickelten Ansatz wird die Lastabhängigkeit in Abhängigkeit von der Änderung des freien Volumens bzw. der volumetrischen Dehnung beschrieben. Die Kalibrierung des Modells geschieht allerdings auf der Basis von Kriechdaten, die immer in Abhängigkeit der Spannung vorliegen. Daher ist eine Umrechnung der Kriechdaten in dehnungsabhängige Daten notwendig. In einem ersten Schritt werden hierzu zunächst die Modulkurven so umgerechnet, dass auf der y-Achse die Dehnung in 11-Richtung steht. Für den uniaxialen Fall gilt:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E(t)} \quad 6.30$$

Aus diesen Dehnungsverläufen über der Zeit kann ein isochrones Spannungs-Dehnungs-Diagramm generiert werden. Dieses dient dann wiederum dazu, zu konstanten Dehnungen die Spannungswerte bei verschiedenen Zeiten auszulesen, um Relaxationskurven zu erzeugen. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 6.40 dargestellt.

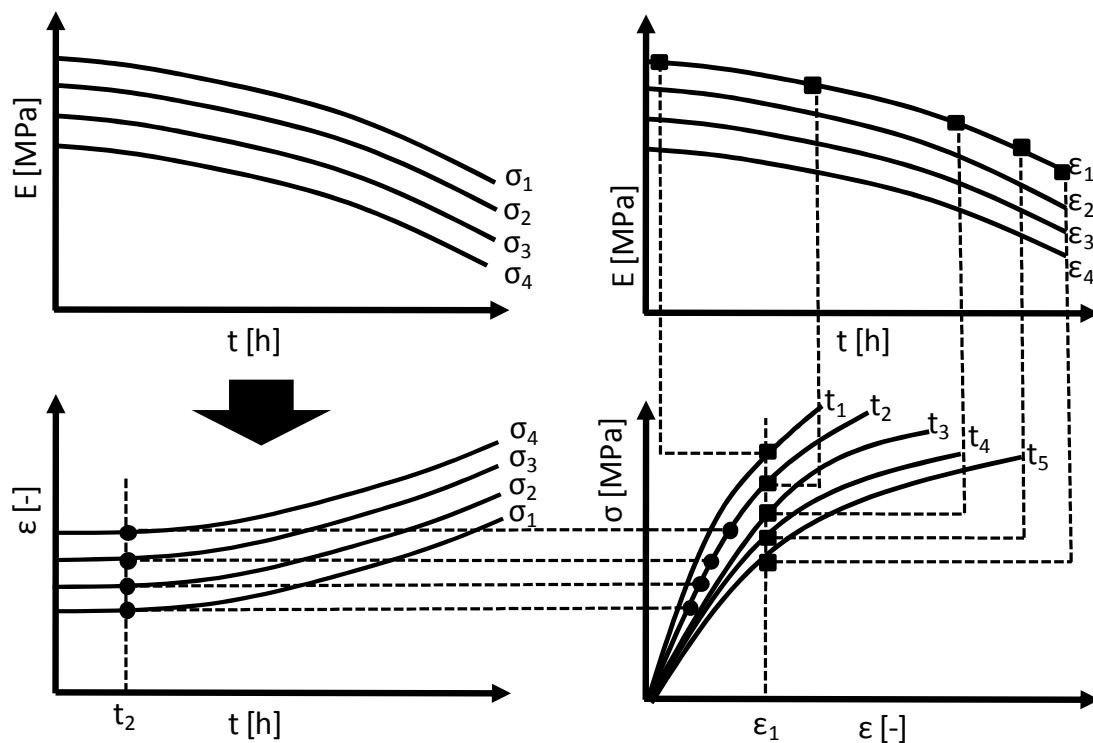


Abbildung 6.39: Umrechnung von Kriech- in Relaxationsdaten

Bei der so vorgenommenen Generierung von Relaxationsdaten aus Kriechversuchen wird implizit angenommen, dass das Kriechverhalten gleich dem Relaxationsverhalten ist und daher beide Daten ohne weiteres ineinander überführt werden können. Laut [157] und [158] ist dies jedoch nicht immer der Fall. In [158] wird daher eine Methode vorgestellt, mit der die Kriechmodulkurven so angepasst werden können, dass der Fehler bei der Umrechnung minimiert wird. Hierzu wird die Kriechfunktion doppelt logarithmisch aufgetragen und einzelne Kurvenabschnitte mit Geraden angenähert (Abbildung 6.40).

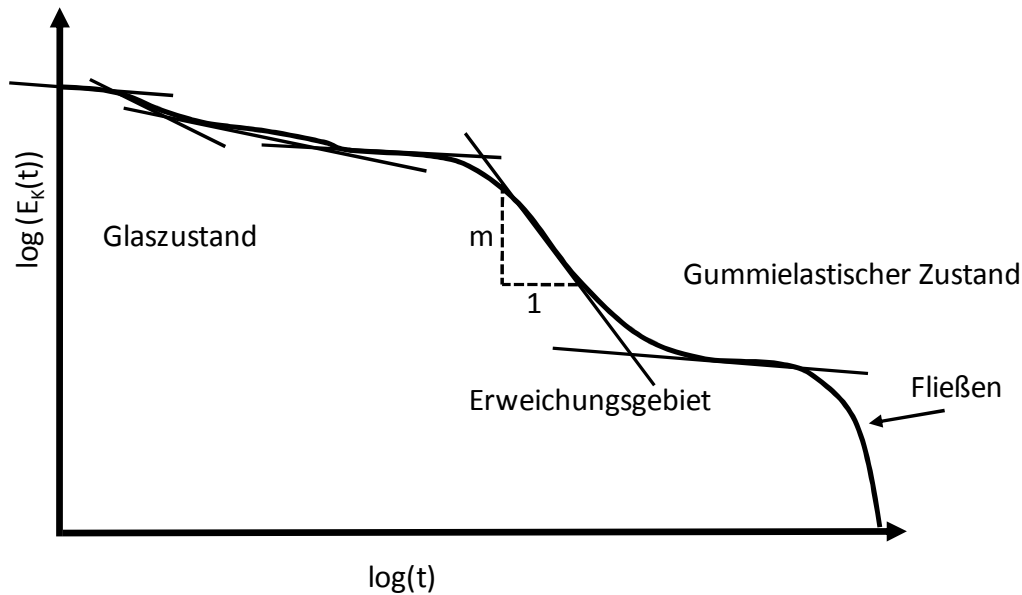


Abbildung 6.40: Approximation der Spannungsrelaxationsfunktion durch Geraden

Im jeweiligen Abschnitt gilt für die Spannungsrelaxationsfunktion

$$\log(E_R(t)) \cong m \log(t) + \log(\beta) \rightarrow E_R(t) = \beta t^{-m} \quad 6.31$$

Es kann gezeigt werden, dass für die Kriechnachgiebigkeitsfunktion gilt ([157, 158]):

$$\log(J_K(t)) \cong m \log(t) + \log(\alpha) \rightarrow J_K(t) = \alpha t^m \quad 6.32$$

Mit der Darstellung von  $E_R(t)$  und  $J_K(t)$  als Potenzfunktion mit den Funktionsparametern  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $m$ . In [157, 158] wird gezeigt, dass dieser Ansatz erfüllt ist unter der Nebenbedingung:

$$\alpha\beta = \frac{\sin(m\pi)}{m\pi} \quad 6.33$$

Somit kann die Näherung für das Produkt aus Kriechnachgiebigkeitsfunktion und Spannungsrelaxationsfunktion angegeben werden als

$$J_K(t)E_R(t) = \frac{\sin(m\pi)}{m\pi} \quad 6.34$$

Eine Berechnung des Korrekturfaktors  $\frac{\sin(m\pi)}{m\pi}$  für verschiedene technische Kunststoffe ist in

Tabelle 6.1 aufgelistet. Betrachtet werden jeweils Kriechkurven bei Raumtemperatur unter der höchsten, vorliegenden Spannung. Alle Werte liegen nahe eins. Der zu erwartende Fehler bei der Umrechnung von Kriech- in Relaxationsdaten ohne Korrekturfaktor beträgt also für den betrachteten Bereich nur wenige Prozent.

Werkstoff	Korrekturfaktor
PC	0,992
PMMA	0,988
POM	0,988
PBT	0,942
PP	0,963
PC-ABS	0,974

Tabelle 6.1: Korrekturfaktor bei der Umrechnung von Kriech- in Relaxationsdaten für verschiedene Werkstoffe

In Anhang A 3 wird für drei verschiedene Werkstoffe (PP, PC, PC/ABS) eine Validierung dieses Ansatzes durchgeführt. Auch die Ergebnisse der Validierung bestätigen, dass die Anwendung des Korrekturfaktors einen vernachlässigbaren Einfluss hat.

## 6.6 Kalibrierung

Für die Kalibrierung des Materialmodells anhand von uniaxialen Zugkriechdaten wurden in den letzten Kapiteln einige Annahmen getroffen, die im Folgenden nochmal zusammengefasst werden:

- Änderung des freien Volumens  $\Delta f$  als Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit
- Zeitabhängige Querkontraktionszahl
- Lastabhängiger und zeitunabhängiger Kompressionsmodul
- Beschreibung des Schubmoduls über eine Prony-Reihe mit lastunabhängigen Relaxationszeiten sowie lastabhängigem  $G_\infty$  und  $G_i$
- linear viskoelastisches Verhalten im Druckbereich ( $\Delta f < 0$ )

Bei der Bestimmung der Modellparameter wird in einem ersten Schritt aus den Kriechdaten ein spannungsabhängiger Kompressionsmodul  $K(\sigma)$  ermittelt werden. Dies geschieht über die Querkontraktionszahl  $\nu$  und der Zugkriechmodul  $E(t, \sigma)$  aus den Werkstoffdaten. Für die Abschätzung der Querkontraktionszahl kann folgende Näherungsformel herangezogen werden [93]:

$$\nu(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{5} \cdot \frac{E(t)}{E_0} \quad 6.35$$

Eine Validierung dieser Näherungsformel befindet sich im Anhang. Dabei wird untersucht ob die Verwendung von  $\nu_0$ , der Querkontraktionszahl zur kleinsten vorliegenden Zeit, oder von  $\nu_\infty$ , der Querkontraktionszahl zur größten vorliegenden Zeit, bessere Ergebnisse liefert. Es



wird gezeigt, dass in beiden Fällen gute Simulationsergebnisse erzielt werden können. Es kann also an dieser Stelle sowohl  $\nu_0$  als auch  $\nu_\infty$  verwendet werden.

Mit der berechneten Querkontraktionszahl und dem Zugkriechmodul kann dann ein lastabhängiger Kompressionsmodul berechnet werden über folgende Beziehungen:

$$K = \frac{E_0}{3 - 6\nu_0} \quad 6.36$$

oder

$$K = \frac{E_\infty}{3 - 6\nu_\infty} \quad 6.37$$

Aus dem rein lastabhängigen Kompressionsmodul  $K(\sigma)$  aus Gleichung 6.36 oder 6.37 berechnet sich eine zeitabhängige Querkontraktionszahl zu:

$$\nu(t) = \frac{3K(\sigma) - E(t, \sigma)}{6K(\sigma)} \quad 6.38$$

Für verschiedene Spannungen folgt aus den vorliegenden Kriechmodulkurven eine zeitlich verlaufende Dehnung gemäß:

$$\varepsilon_{11}(\sigma, t) = \frac{\sigma}{E(\sigma, t)} \quad 6.39$$

Die Änderung des freien Volumens berechnet sich aus der zeit- und spannungsabhängigen Dehnung  $\varepsilon_{11}$  für jede Kriechkurve und der entsprechenden Querkontraktionszahl:

$$\Delta f(\sigma, t) = \varepsilon_{11}(\sigma, t) \cdot (1 - 2\nu(t)) \quad 6.40$$

Mit dem zeitlichen Verlauf der volumetrischen Dehnung und der dazugehörigen Spannung einer Kriechkurve kann ein isochrones Spannungs-Dehnungs-Diagramm erzeugt werden, in dem auf der x-Achse die volumetrische Dehnung bzw. das damit direkt korrespondierende freie Volumen aufgetragen ist. Aus diesem Diagramm werden bei konstanten  $\Delta f$ -Werten die zugehörigen Spannungswerte auf den entsprechenden Isochronen ausgelesen.

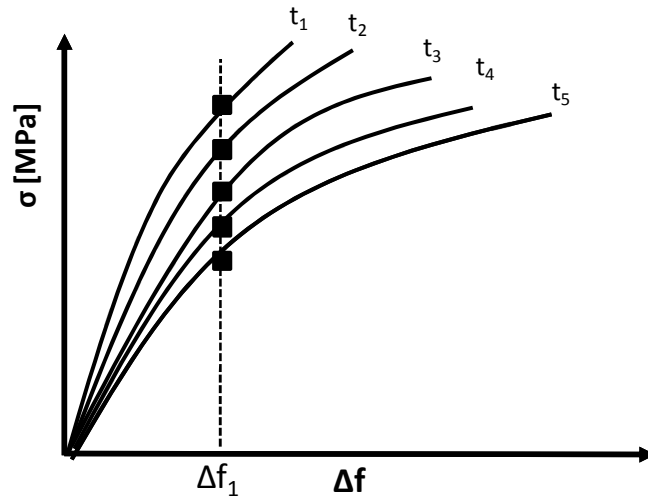


Abbildung 6.41: Auslesen von Spannungswerten zu konstanten  $\varepsilon_{\text{vol}}$ -Werten aus dem Isochronen-Diagramm

Mit dieser zeitlich verlaufenden Spannung und der zugehörigen konstanten volumetrischen Dehnung sowie der Querkontraktionszahl berechnet sich jeweils ein Verlauf für  $E(\Delta f, t)$ . Schub- und Kompressionsmodul in Abhängigkeit von der Änderung des freien Volumens ergeben sich über folgenden Zusammenhang:

$$K(\Delta f) = \frac{E(\Delta f, t)}{3 - 6\nu(t)} \quad 6.41$$

$$G(\Delta f, t) = \frac{E(\Delta f, t)}{2 + 2\nu(t)} \quad 6.42$$

Der Kompressionsmodul wird mittels nichtlinearer Regression durch eine Gaußfunktion (Gleichung 6.27) approximiert. Aus den lastabhängigen Schubmodulkurven wird zunächst  $G_{\infty}(\Delta f)$  als Schubmodulwert bei der größten vorliegenden Zeit bestimmt. Der verbleibende Anteil des Schubmoduls ( $G(\Delta f, t) - G_{\infty}(\Delta f)$ ) wird durch eine Prony-Reihe approximiert.

Wie in 6.3.3 beschrieben, sind auch die Prony-Koeffizienten  $G_k$  lastabhängig formuliert. Durch eine Approximation der Relaxationskurve der kleinsten betrachteten Last mit einer Prony-Reihe ergeben sich die Relaxationszeiten und die  $G_k$ . Für die weiteren Modulkurven werden mittels nichtlinearer Regression nur noch die  $G_k$  angepasst, die Relaxationszeiten bleiben konstant (s. Abbildung 6.48). Durch dieses Vorgehen ergeben sich die  $G_k$  in Abhängigkeit von der Änderung des freien Volumens, wobei die Relaxationszeiten lastunabhängig bleiben. Auch der Verlauf der  $G_k$  in Abhängigkeit vom freien Volumen wird durch eine Summe von Gauß-Funktionen approximiert (Gleichung 6.29).

In Abbildung 6.42 bis Abbildung 6.47 sind Approximationen für  $K(\Delta f)$ ,  $G_\infty(\Delta f)$  und  $G_i(\Delta f)$  für ein POM dargestellt. Für diesen Werkstoff wurden die entsprechenden Modellparameter bestimmt neben dem lastabhängigen  $K$  und  $G_\infty$  wurden auch vier lastabhängige Prony-Koeffizienten bestimmt. Alle Daten werden in sehr guter Näherung approximiert.

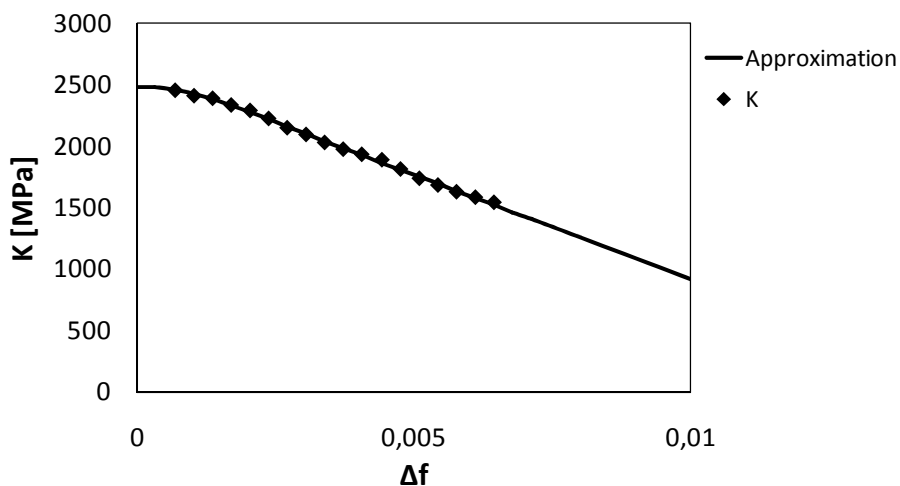


Abbildung 6.42: Approximation Kompressionsmodul, POM, 23°C

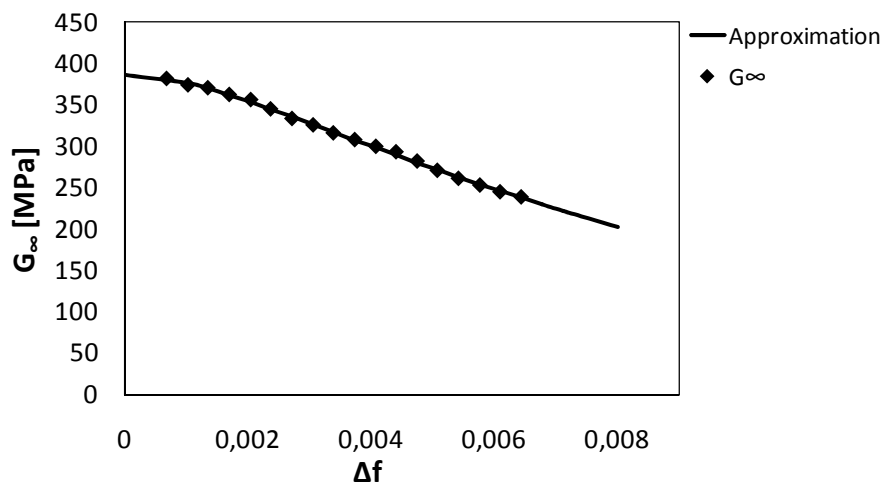
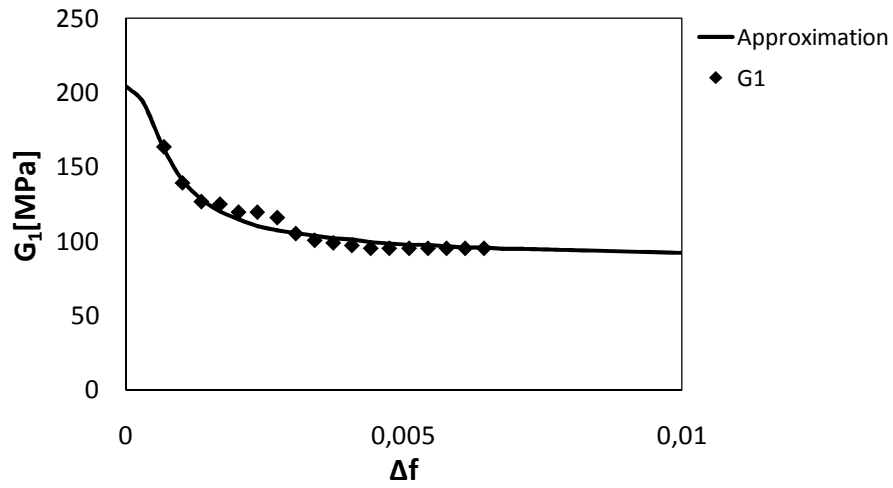
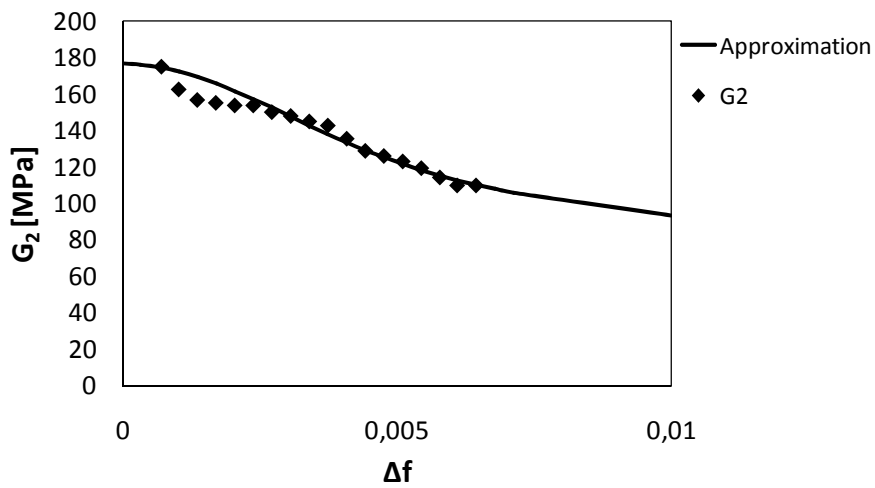
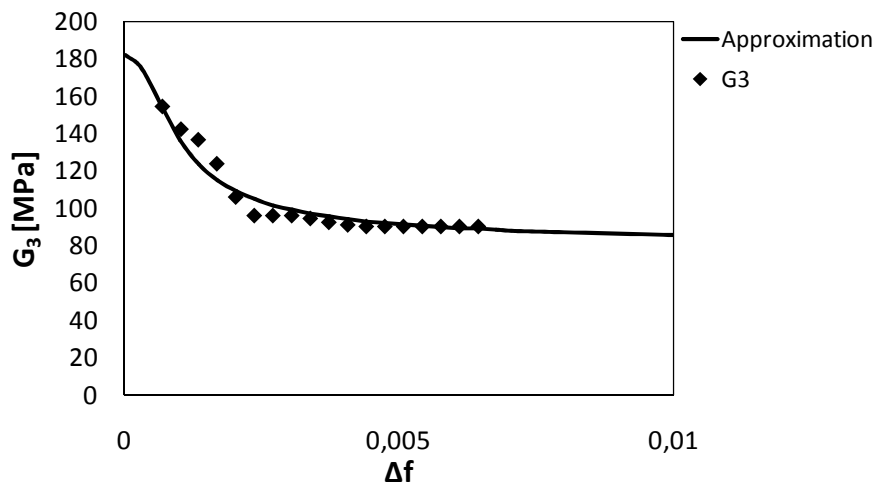


Abbildung 6.43: Approximation  $G_\infty$ , POM, 23°C

Abbildung 6.44: Approximation  $G_1$ , POM, 23°CAbbildung 6.45: Approximation  $G_2$ , POM, 23°CAbbildung 6.46: Approximation  $G_3$ , POM, 23°C

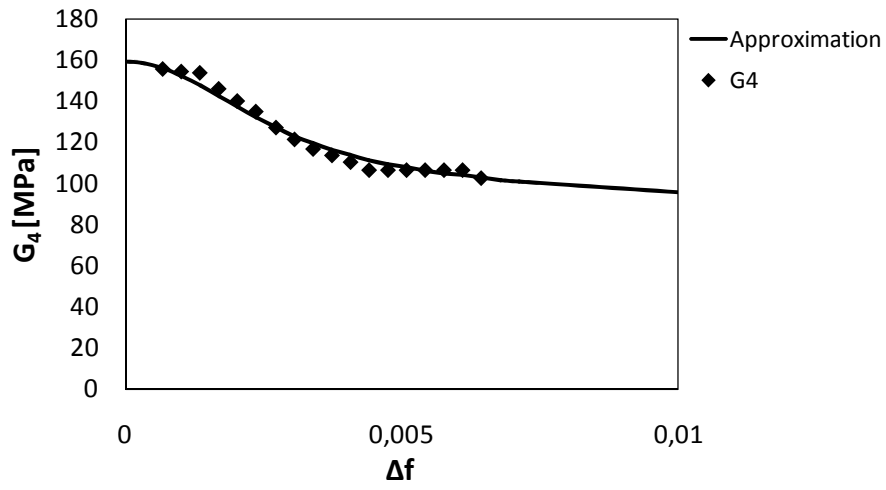


Abbildung 6.47: Approximation  $G_4$ , POM, 23°C

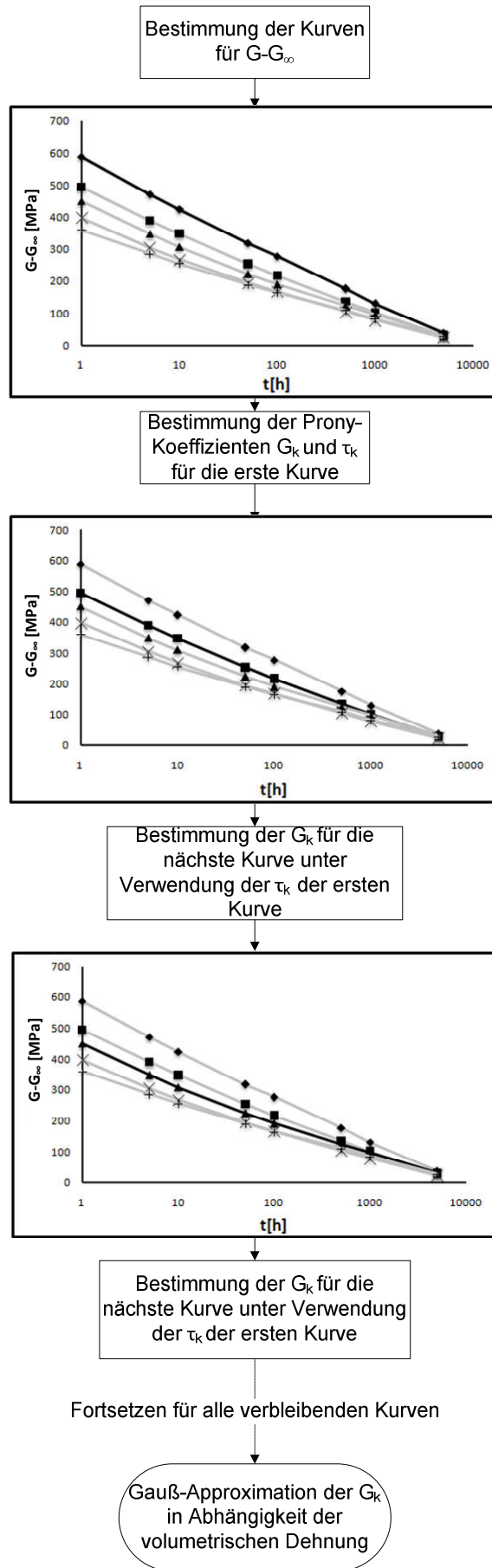


Abbildung 6.48: Vorgehen bei der Bestimmung der lastabhängigen Prony-Koeffizienten

Die beschriebene Methode zur Modellkalibrierung, erfordert Umrechnungen der Werkstoffdaten. Zu diesem Zweck wird ein Programm entwickelt, das eine vollständig automatisierte Parameterbestimmung anhand von Zugkriechdaten erlaubt. Der Aufbau und die Funktionsweise des Programms werden in Anhang A 1 beschrieben.

## **6.7 Validierung des Modells**

Die Belastbarkeit und Anwendungstauglichkeit des Ansatzes werden im Folgenden anhand von Simulationen unter verschiedenen Belastungszuständen an Probekörpern und Beispielbauteilen überprüft.

### **6.7.1 Uniaxialer Zugkriechversuch**

Für eine erste Validierung des Ansatzes werden Simulationen von uniaxialen Kriechversuchen für vier verschiedene Thermoplaste durchgeführt. Wie in Abbildung 6.49 bis Abbildung 6.52 zu erkennen ist, kann das Kriechverhalten der Werkstoffe unter uniaxialer Zugbelastung für alle Werkstoffe in guter bis sehr guter Näherung abgebildet werden. Dies gilt sowohl für die amorphen Werkstoffe PMMA und PC als auch für die teilkristallinen Werkstoffe POM und PP sowie für das Polymerblend PC/ABS.

Bei PC, POM und PC/ABS kann die Lastabhängigkeit über den kompletten Lastbereich bis 30 MPa abgebildet werden. Bei dem vorliegenden PP können nur Messungen bis 15 MPa über den entsprechenden Zeitraum durchgeführt werden, da es bei höheren Lasten zu plastischen Verformungen und später zum Bruch der Probe kommt. Dieses Verhalten kann mit dem vorliegenden Modell jedoch nicht mehr abgebildet werden.

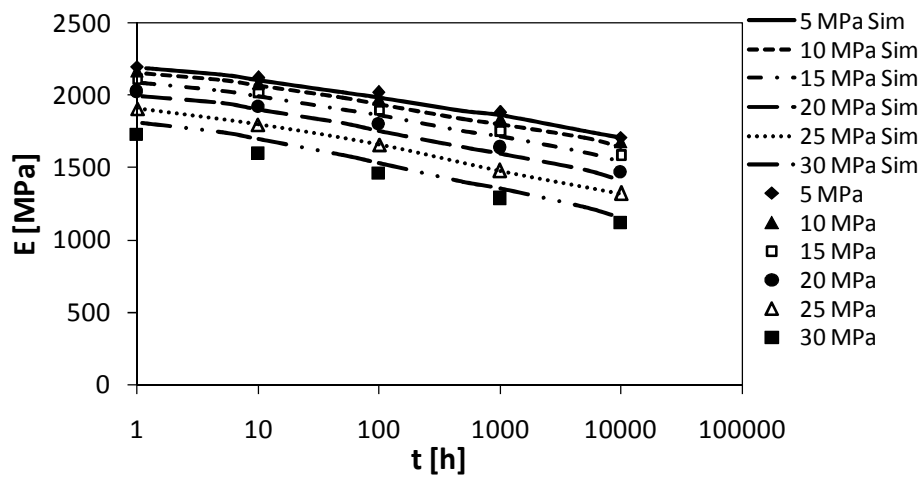


Abbildung 6.49: Vergleich Simulation und Versuch - einachsiger Zugkriechversuch PC, 23°C

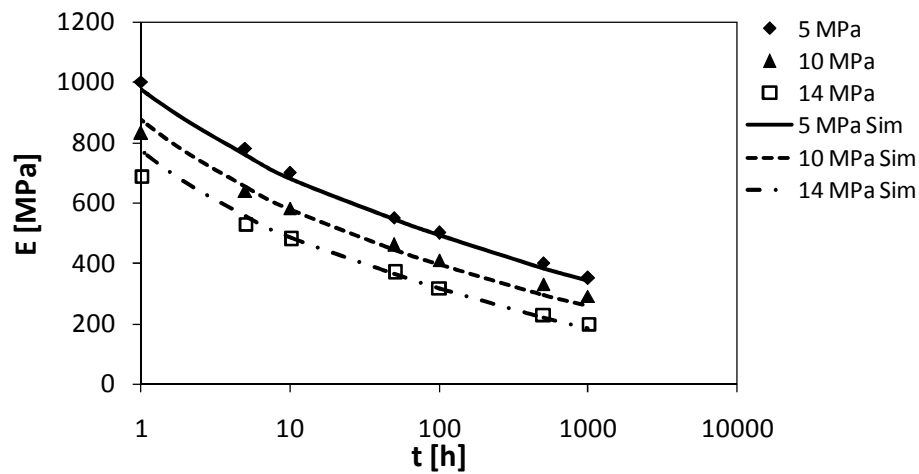


Abbildung 6.50: Vergleich Simulation und Versuch - einachsiger Zugkriechversuch PP, 23°C

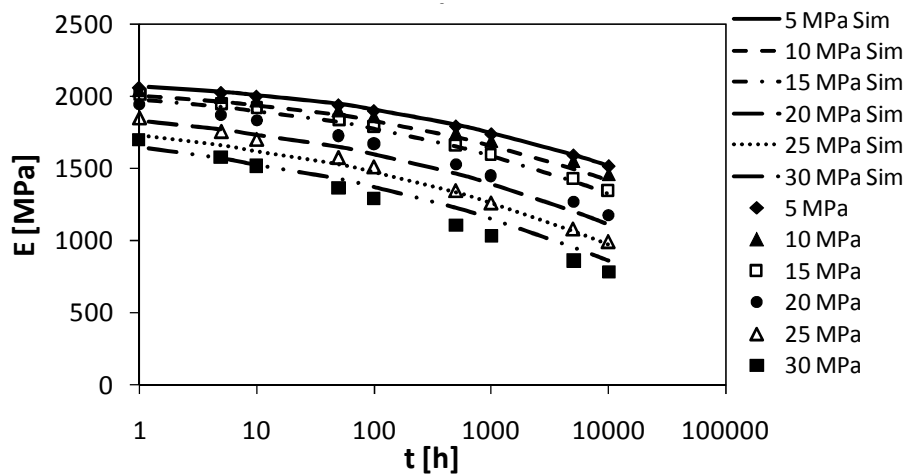


Abbildung 6.51: Vergleich Simulation und Versuch - einachsiger Zugkriechversuch PC/ABS, 23°C



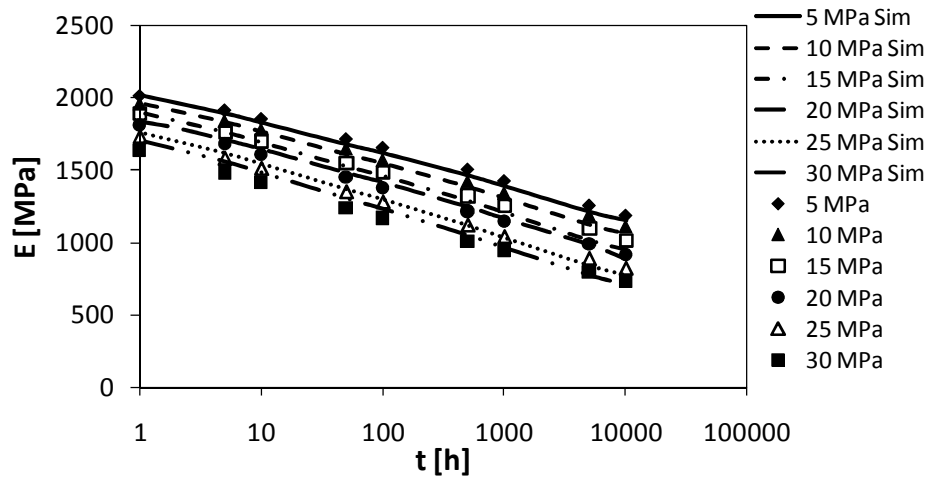


Abbildung 6.52: Vergleich Simulation und Versuch - einachsiger Zugkriechversuch POM, 23°C

### 6.7.2 Beispielbauteil 1

Kunststoffbauteile sind in der Praxis meist mehrachsigen Spannungszuständen ausgesetzt. Aus diesem Grund ist es zur Überprüfung der Praxistauglichkeit des Ansatzes und der Methodik wichtig, Simulationen an mehrachsig belasteten Bauteilen durchzuführen. Für die Validierung werden Kriechversuche über 1.000 Stunden an dem in Abbildung 6.53 gezeigten U-Träger durchgeführt. Das Bauteil wird durch eine Belastungseinheit auf Biegung und Torsion belastet. Der Versuch wird im FEA- Programm simuliert und mit den realen Versuchsergebnissen verglichen. Als Vergleichsgrößen dienen hier zum einen die Absenkung und zum anderen der Verdrehwinkel des Bauteils (s. Abbildung 6.54). Diese beiden Größen werden durch ein optisches Auswertesystem am Bauteil bestimmt. Die Ergebnisse für Bauteile aus PP und PC sind in Abbildung 6.55 bis Abbildung 6.58 dargestellt.

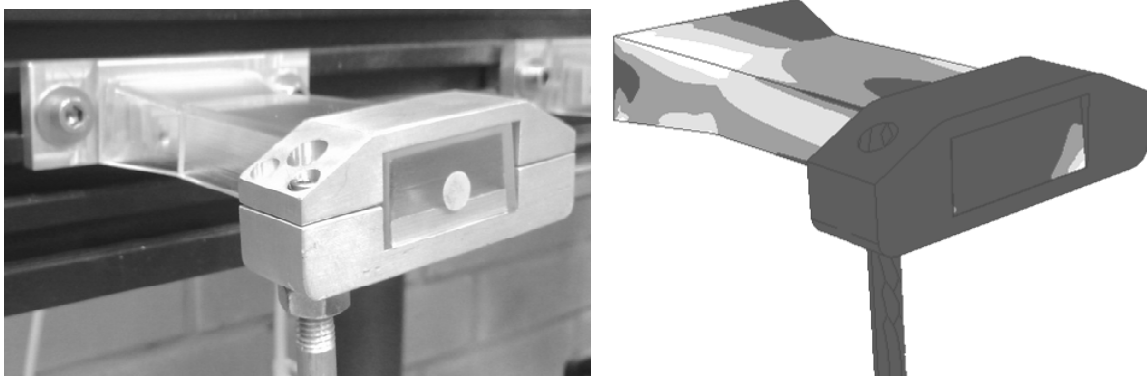


Abbildung 6.53: Beispielbauteil Versuchsaufbau (l) und Simulation (r)

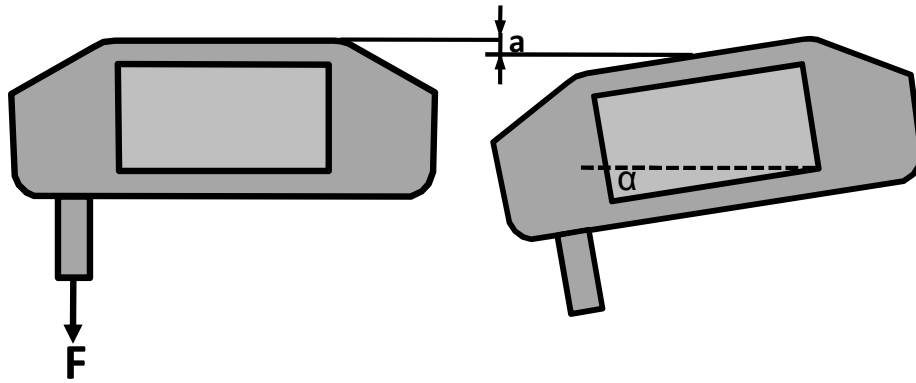


Abbildung 6.54: Auswertung am Beispielbauteil - Absenkung  $a$  und Verdrehwinkel  $\alpha$

Für Polycarbonat liegt die maximale Abweichung bei ca. 10% was im Bereich der Messschwankungen liegt. Bei Polypropylen liegen die maximalen Abweichungen mit ca. 20% etwas höher, was auf die ausgeprägtere Nichtlinearität des Werkstoffs zurückzuführen ist. Des Weiteren ist der Werkstoff deutlich weicher und duktiler als beispielsweise das Polycarbonat, was die sichere Einspannung des Bauteils im Kriechversuch erschwert. Die Annahme einer ideal festen Einspannung in der Simulation ist dann nicht mehr zutreffend, wodurch es zu Abweichungen zwischen Simulation und Versuch kommen kann. In Anbetracht der Tatsache, dass Fertigungseinflüsse und Maßtoleranzen am Bauteil in der Simulation ebenfalls nicht berücksichtigt werden, wird das reale Deformationsverhalten der Bauteile in der Simulation in sehr guter Näherung beschrieben.

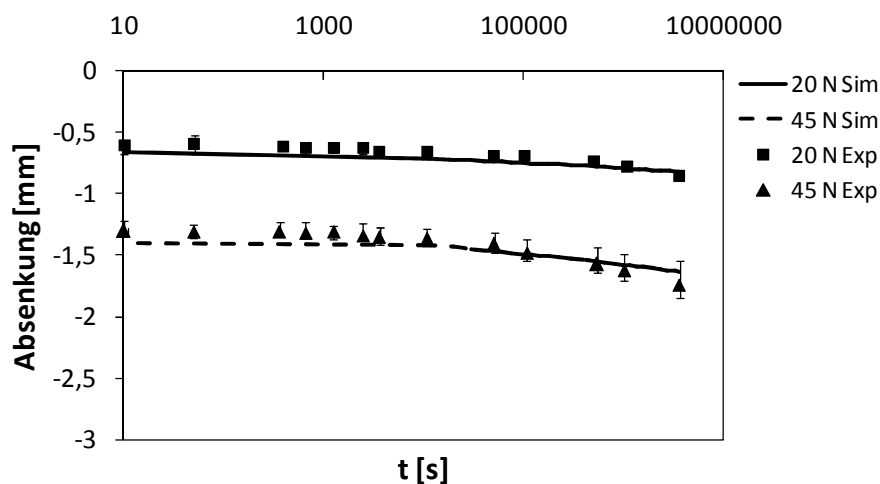


Abbildung 6.55: Vergleich Simulation und Versuch – Absenkung des Beispielbauteils aus Polycarbonat, 23°C

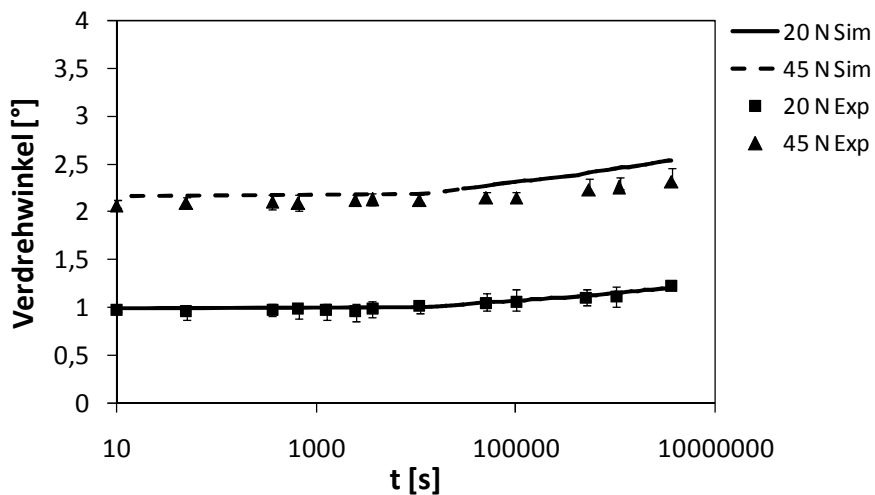


Abbildung 6.56: Vergleich Simulation und Versuch – Verdrehwinkel des Beispielbauteils aus Polycarbonat, 23°C

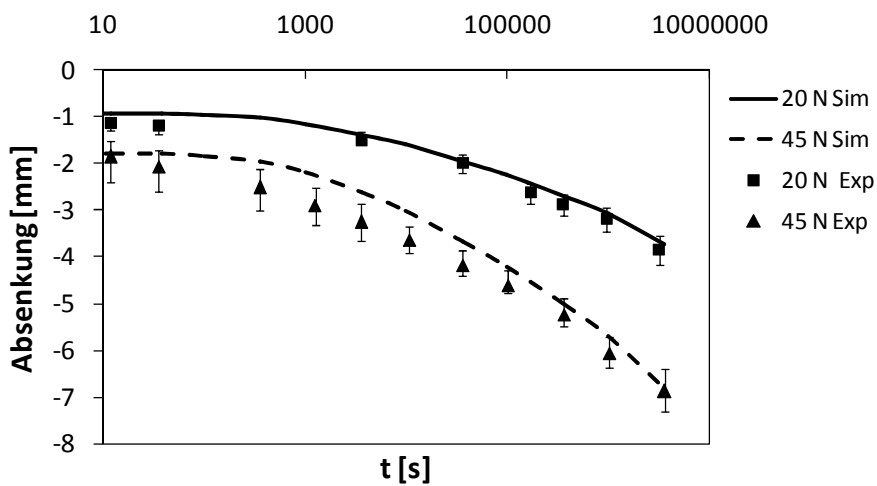


Abbildung 6.57: Vergleich Simulation und Versuch – Absenkung des Beispielbauteils aus Polypropylen, 23°C

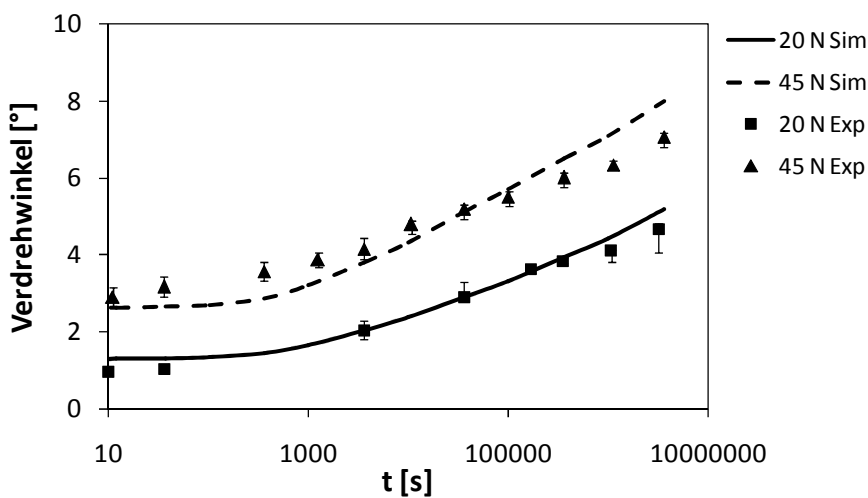


Abbildung 6.58: Vergleich Simulation und Versuch – Absenkung des Beispielbauteils aus Polypropylen, 23°C

### 6.7.3 Beispielbauteil 2

Eine zweite Validierung des entwickelten Ansatzes unter mehrachsiger Belastung wird an einem Modell eines Pedals durchgeführt. Das Pedal wird in der in Abbildung 6.59 dargestellten Vorrichtung durch eine am vorderen Ende angreifende Gewichtskraft über 1.000 Stunden belastet. Durch die angreifende Gewichtskraft entsteht im Pedal ein mehrachsiger Spannungszustand. In der Simulation wird überprüft, in wie weit das mechanische Deformationsverhalten des Pedals abgebildet werden kann. Als Werkstoffe werden PP und PMMA verwendet. Es werden jeweils zwei Laststufen mit je drei Proben geprüft.

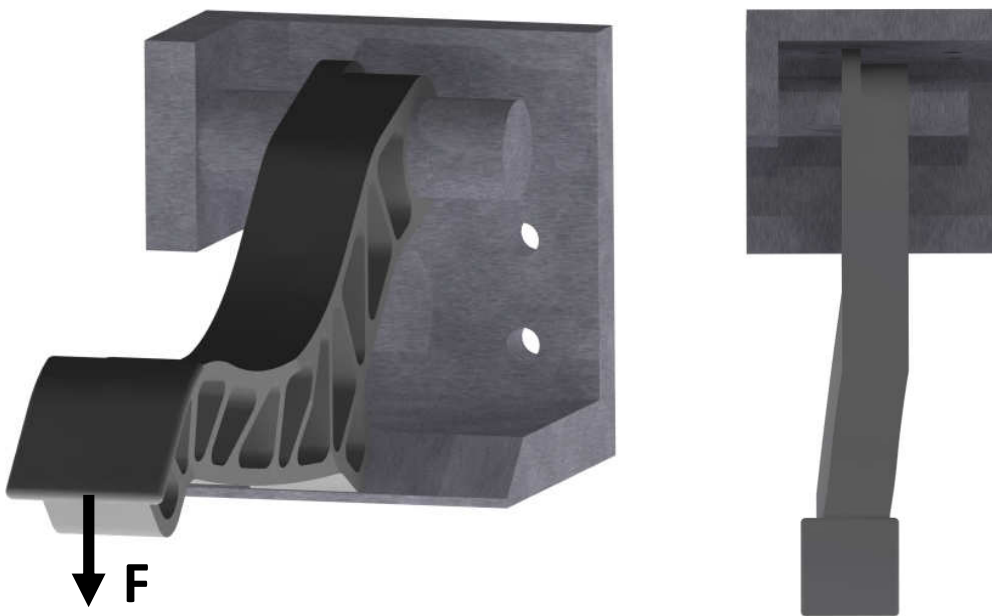


Abbildung 6.59: Versuchsaufbau Pedal

Der Vergleich der Messergebnisse mit den Simulationsergebnissen ist in Abbildung 6.60 dargestellt. Die maximale Abweichung zwischen Simulation und Experiment beträgt sowohl bei PMMA als auch bei PP ca. 15-20%. Wie schon bei dem Beispielbauteil im vorherigen Abschnitt, weist das Pedal fertigungsbedingte Maß- und Gestaltabweichungen auf, die in der Simulation nur bedingt berücksichtigt werden können. Aufgrund dieser Tatsache sind die auftretenden Abweichungen als gering zu bewerten. Das Langzeitdeformationsverhalten des Bauteils kann also in sehr guter Näherung durch den entwickelten Ansatz und das Materialmodell abgebildet werden.

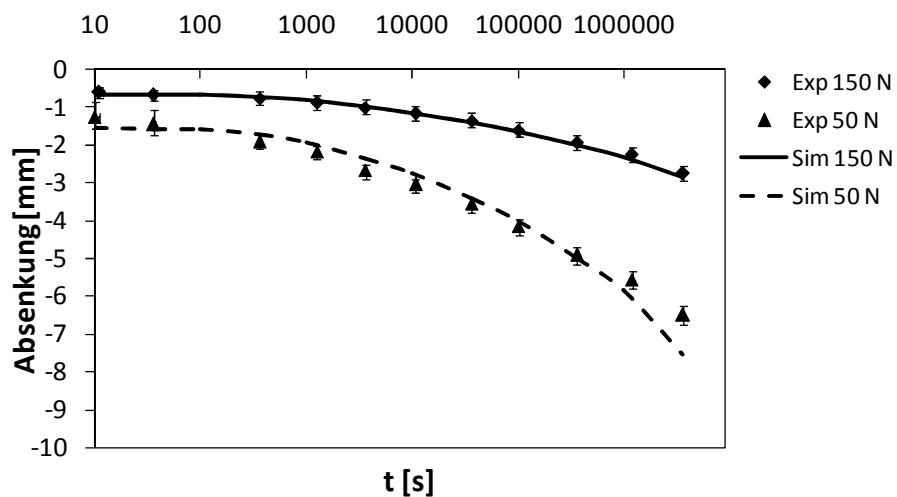


Abbildung 6.60: Vergleich Simulation und Experiment, Polypropylen, 23°C

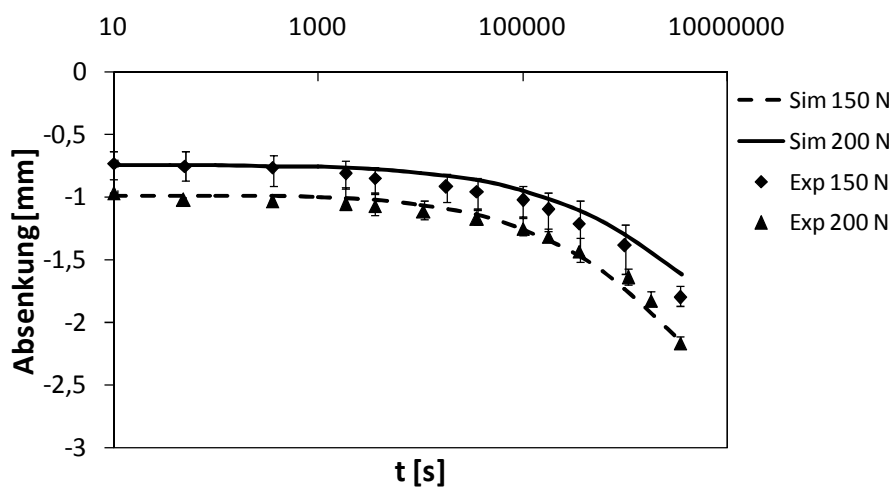


Abbildung 6.61: Vergleich Simulation und Experiment, PMMA, 23°C

#### 6.7.4 Biaxialversuche

Eine weitere Validierung des entwickelten Ansatzes wird an Kriechversuchen unter biaxialer Belastung durchgeführt. Als Probekörper wird der in Abschnitt 5.3 beschriebene Iosipescu-Probekörper verwendet. Der Versuchsaufbau mit Probenklemme ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Durch diese Belastungsvorrichtung wird der Probekörper gleichzeitig auf Zug und Schub belastet. Für die Werkstoffe PP, PMMA und PC werden jeweils Versuche über 250 Stunden bei zwei verschiedenen Lasten durchgeführt. Als Vergleichsgröße wird die zeitabhängige Schubdehnung  $\varepsilon_{xy}(t)$  im Belastungsquerschnitt verwendet. Der Vergleich zwischen Simulation und Versuch ist in Abbildung 6.63 bis Abbildung 6.65 dargestellt.

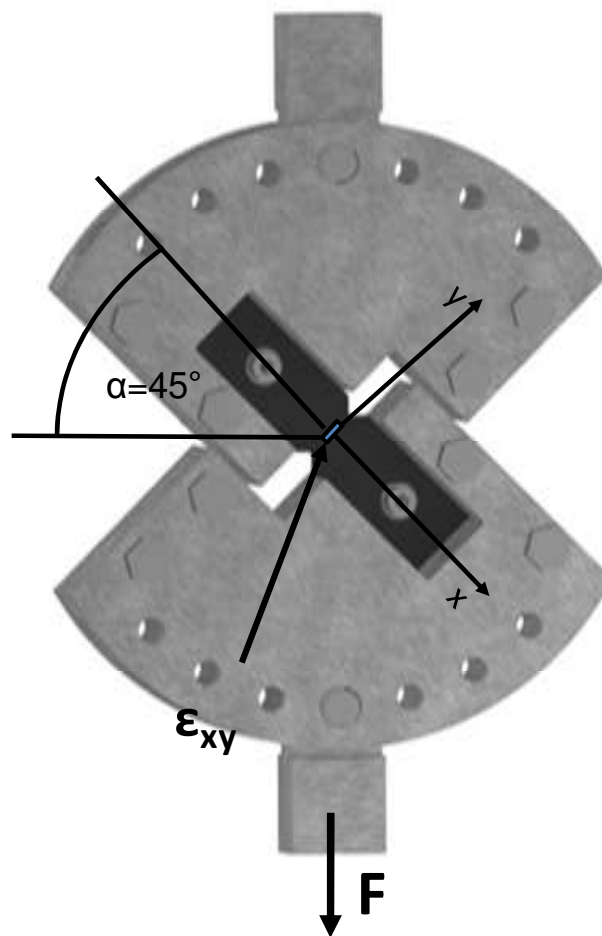


Abbildung 6.62. Aufbau Biaxialversuch am Iosipescu-Probekörper

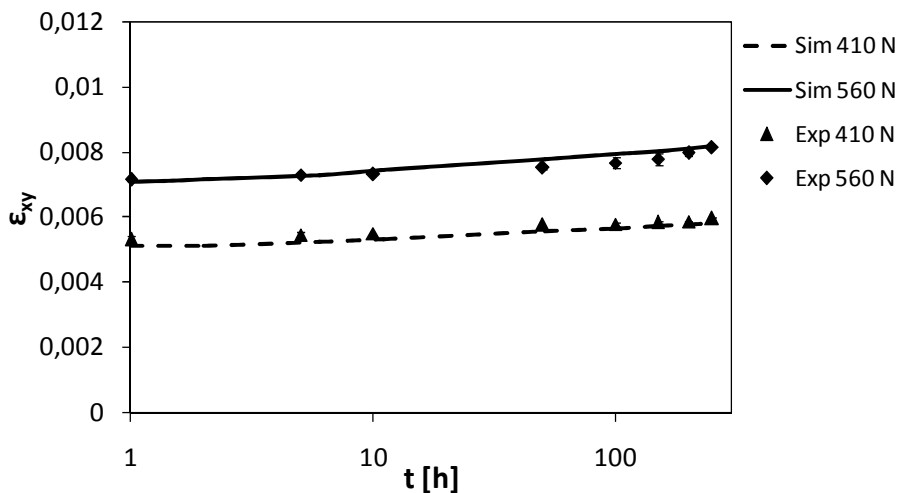


Abbildung 6.63: Vergleich Simulation und Biaxialversuch, Polycarbonat, 23°C

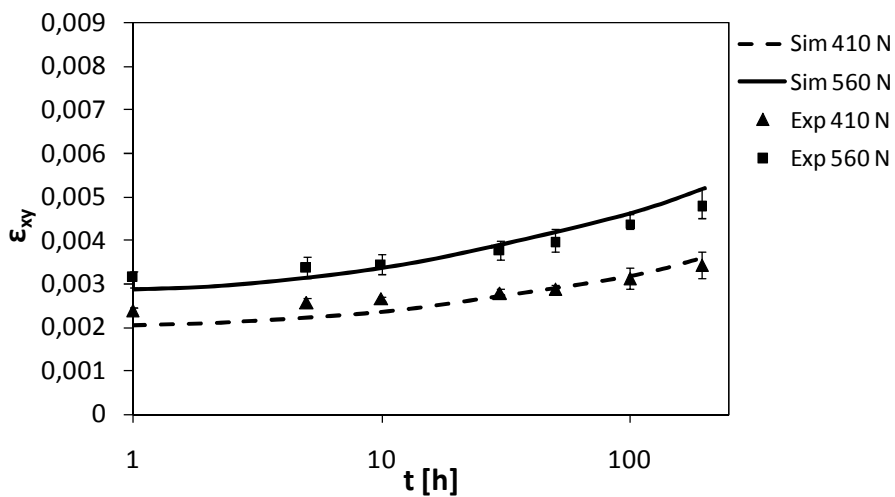


Abbildung 6.64: Vergleich Simulation und Biaxialversuch, PMMA, 23°C

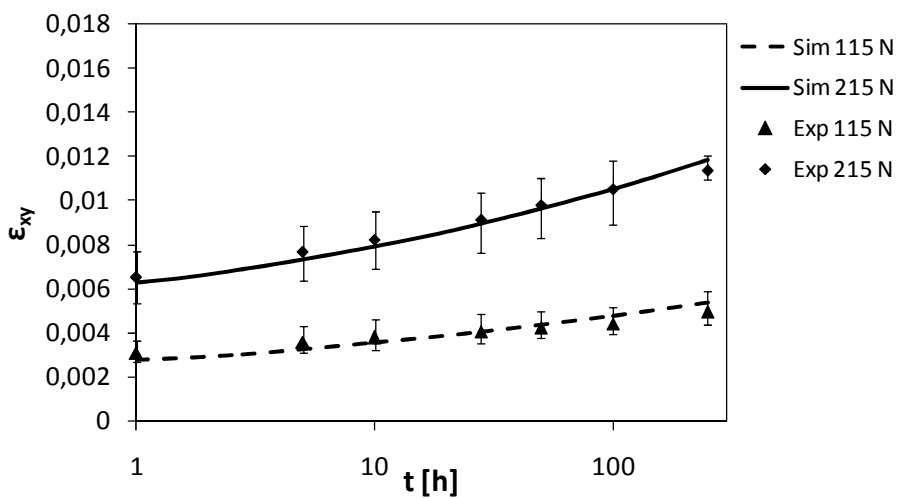


Abbildung 6.65: Vergleich Simulation und Biaxialversuch, Polypropylen, 23°C

Für alle drei untersuchten Werkstoffe wird das mechanische Werkstoff- und Bauteilverhalten durch die Simulation im Rahmen der Messungenauigkeit wiedergegeben. Die sehr gute Abbildung des realen Langzeitdeformationsverhaltens durch den entwickelten Ansatz wird also auch durch diesen Versuch bestätigt.

### 6.7.5 Dynamische Versuche

Die bisherigen Versuche zur Validierung des Ansatzes sind ausschließlich Versuche unter zeitlich konstanter Last. Ein geeigneter Ansatz muss aber auch das mechanische Deformationsverhalten bei wechselnder Last abbilden können. Aus diesem Grund wird im Folgenden das Be- und Entlastungsverhalten eines Probekörpers simuliert. Die Ergebnisse werden verglichen mit dem realen Be- und Entlastungsverhalten eines Probekörpers, der in einer DMA (Dynamisch-Mechanische-Analyse) schwellend bei 0,1 Hz belastet wird. In Abbildung 6.66 und Abbildung 6.67 zeigt sich, dass sowohl Be- und Entlastung als auch die dynamische Steifigkeit in guter Näherung abgebildet werden. Allerdings ist die Hysterese beim realen Versuch etwas ausgeprägter, was darauf zurückzuführen ist, dass die kleinste vorliegende Relaxationszeit im Materialmodell für beide Werkstoffe im Bereich von knapp einer Stunde liegt. Die Belastungsfrequenz bei den Versuchen beträgt 0,1 Hz was einer Zyklusdauer von 10 Sekunden entspricht. Aufgrund der fehlenden Information im Materialmodell über das viskoelastische Verhalten für diese kleinen Zeiten, wird dieser Bereich nahezu linear elastisch abgebildet.

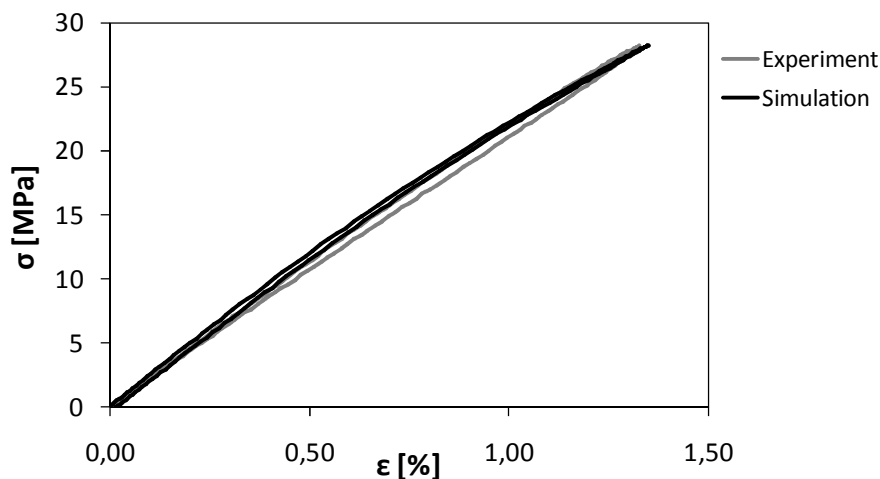


Abbildung 6.66: Belastungszyklus für PC bei 0,1 Hz, 23°C



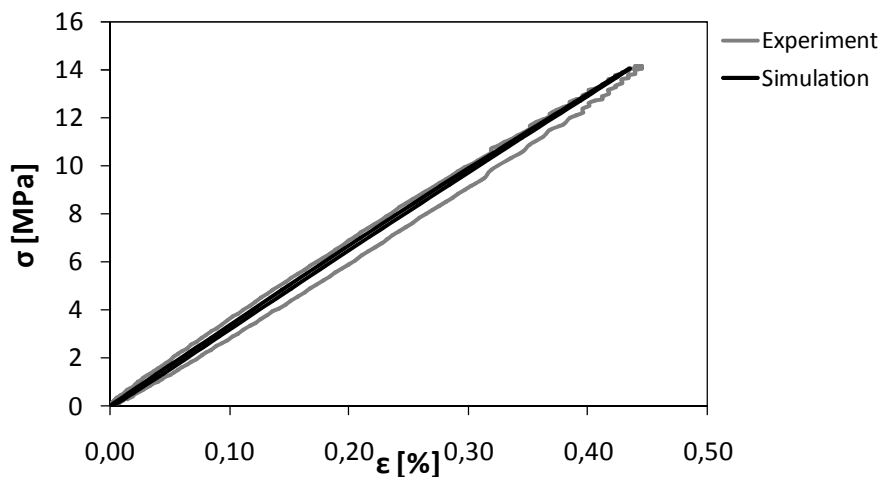


Abbildung 6.67: Belastungszyklus für PMMA bei 0,1 Hz, 23°C

## 6.8 Temperaturabhängigkeit

Der entwickelte Ansatz kann das lastabhängige Langzeitverhalten von Kunststoffen abbilden. Ein werkstoffgerechter Ansatz muss zusätzlich in der Lage sein, die starke Temperaturabhängigkeit des Langzeitverhaltens zu berücksichtigen. Im Folgenden werden basierend auf drei in der Literatur verbreiteten Theorien Erweiterungen des Materialmodells zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit vorgenommen.

Abgesehen von der Anforderung, das Werkstoffverhalten möglichst genau abzubilden, gilt es auch hier den Mehraufwand durch Versuche möglichst gering zu halten. Temperaturabhängige Langzeitkriechdaten sind in Werkstoffdatenbanken selten vorhanden und eine Bestimmung des Langzeitkriechverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen würde einen erheblichen zusätzlichen experimentellen Aufwand bedeuten. Aus diesem Grund müssen auch hier werkstoffgerechte Annahmen zur Vereinfachung getroffen werden.

### 6.8.1 Iso Free Volume - Konzept

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben wird zur Reduzierung des Versuchsaufwandes häufig das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip verwendet. Durch eine rein horizontale Verschiebung werden die Kriechkurven bei unterschiedlichen Temperaturen entlang der Zeitachse auf eine Kurve bei einer bestimmten Referenztemperatur geschoben. Eine in der Literatur häufig beschriebene vertikale Verschiebung über der Modulachse wird zur Vereinfachung meist vernachlässigt. Dieser Ansatz kann auch genutzt werden, das oben beschriebene Modell zu er-

weitem, indem die Kriechkurve bei der Referenztemperatur entlang der Zeitachse auf Kurzzeitkriechkurven bei den entsprechenden Prüftemperaturen verschoben werden (s. Abbildung 6.68).

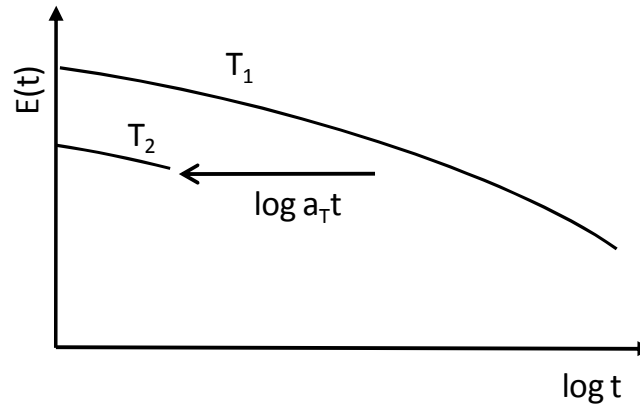


Abbildung 6.68: Zeit-Temperatur-Verschiebung mit rein horizontaler Verschiebung

Mit dieser Erweiterung sieht der entwickelte Ansatz folgendermaßen aus:

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} K(\Delta f) \varepsilon_{vol} + \int_0^t 2 \left( G_{\infty}(\Delta f) + \sum_{k=1}^n G_k(\Delta f) e^{-(t-t')/(a_T \tau_k)} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} dt' \quad 6.43$$

Der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T$ , der in einer temperaturabhängigen Skalierung der Relaxationszeiten resultiert, kann anhand von Kurzzeitkriechdaten über ca. 2 h bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden.

Die Erweiterung basiert auf dem Iso Free Volume Modell. Dieser Ansatz wird in [159, 160] vorgestellt und besagt, dass der freie Volumenanteil unterhalb der Glasübergangstemperatur nicht temperaturabhängig und somit konstant ist. Für die Änderung des freien Volumens gilt demnach weiterhin:

$$\Delta f = (1 - 2\nu(t)) \varepsilon_{vol} \quad 6.44$$

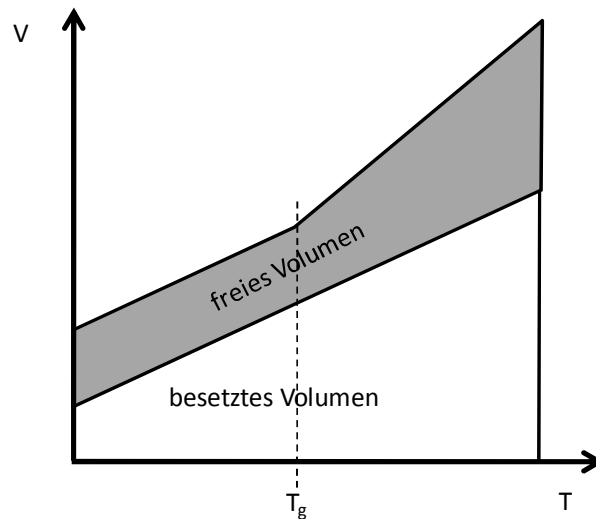
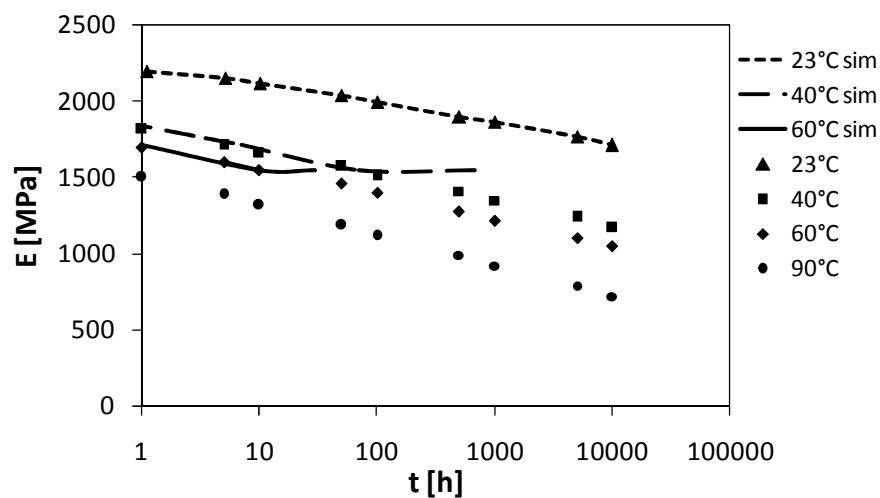


Abbildung 6.69: Iso Free Volume Ansatz

In Abbildung 6.70 sind die Simulationsergebnisse für ein Polycarbonat bei einer Referenztemperatur von  $23^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit wird in sehr guter Näherung simuliert. Allerdings wird mit steigender Temperatur der abbildbare Temperaturbereich immer kleiner, so dass schließlich bei  $90^\circ\text{C}$  keine Aussage mehr über das temperaturabhängige Langzeitverhalten getroffen werden kann.

Abbildung 6.70: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens mittels Iso Free Volume Ansatz, PC,  $5\text{ MPa}$

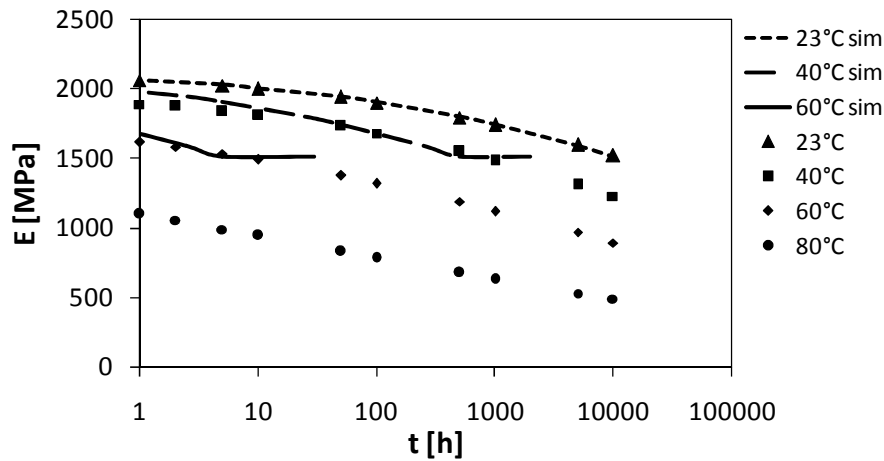


Abbildung 6.71: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens mittels Iso Free Volume Ansatz, PC/ABS, 5 MPa

### 6.8.2 Iso Core Volume - Konzept

Obwohl beim Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip oft als Vereinfachung lediglich horizontal entlang der Zeitachse verschoben wird (z.B. [36, 37, 41]) ist eine zusätzliche vertikale Verschiebung notwendig [30, 39, 40]. Diese vertikale Verschiebung resultiert aus temperaturabhängigen Dichteänderungen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Sie wird meist vernachlässigt, was allerdings zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann [28, 52]. Aus diesem Grund wird in einer weiteren Modifizierung eine zusätzliche vertikale Verschiebung in den vorgestellten Ansatz integriert.

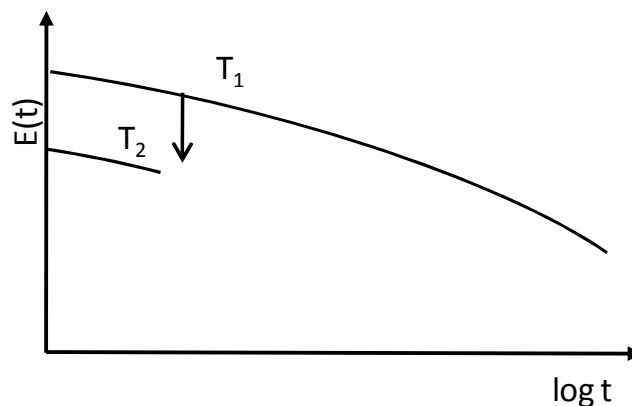


Abbildung 6.72. Vertikale Verschiebung beim Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip

Die Grundlage für diese Erweiterung ist der so genannte Iso Core Volume Ansatz [161-163]. Dieser Ansatz postuliert, dass die thermische Volumenausdehnung unterhalb  $T_g$  vollständig auf der Expansion des freien Volumens basiert. Das besetzte Volumen bleibt konstant, Abbildung 6.73. Basierend auf dieser Annahme entwickelt sich Gleichung 6.44 für die Änderung des freien Volumen zu:

$$\Delta f = \Delta f_{\sigma} + \Delta f_T \quad 6.45$$

mit dem mechanisch induzierten freien Volumen

$$\Delta f_{\sigma} = (1 - 2\nu(t)) \quad 6.46$$

und dem thermisch induzierten freien Volumen

$$\Delta f_T = \alpha_{fv} \Delta T \quad 6.47$$

folgt

$$\Delta f = (1 - 2\nu(t)) + \alpha_{fv} \Delta T \quad 6.48$$

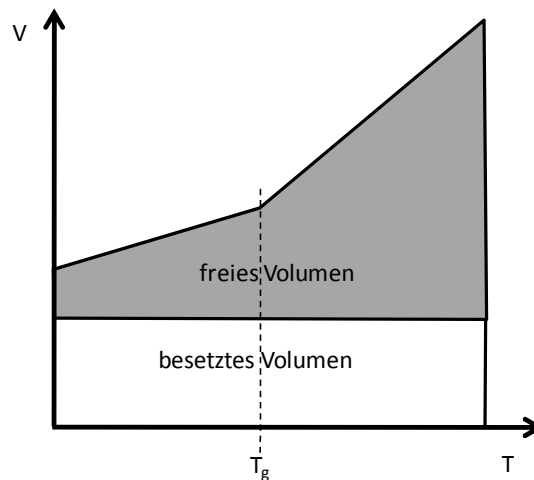


Abbildung 6.73. Iso Core Volume Ansatz

Aufgrund der Abhängigkeit von  $G_k$ ,  $G_{\infty}$  und  $K$  vom freien Volumen  $f$  im Materialmodell resultiert eine Änderung der Temperatur in einer vertikalen Verschiebung der Referenzkriechkurve. Als Temperatureausdehnungskoeffizient  $\alpha_{fv}$  für das freie Volumen kann in diesem Fall der Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  für den Werkstoff eingesetzt werden, da das Modell wie oben beschrieben davon ausgeht, dass die thermische Ausdehnung alleine auf der Ausdehnung des freien Volumens basiert. Für die meisten Werkstoffe ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  in Werkstoffdatenbanken angegeben (z.B. [1]). Für einen isotropen Werkstoff kann dann der thermische Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  über folgende Näherungsgleichung aus dem linearen Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  berechnet werden [157].

$$\alpha \approx 3 \cdot \beta \quad 6.49$$

Die Simulationsergebnisse zu diesem Ansatz sind in Abbildung 6.74 dargestellt. Die vertikale Verschiebung, die durch diesen Ansatz geschieht, ist so groß, dass keine sinnvolle horizontale Verschiebung vorgenommen werden kann, um die Referenzkurve auf die temperaturabhängigen Kriechkurven zu verschieben. Dies ist damit zu erklären, dass das berechnete thermisch induzierte freie Volumen  $\Delta f_T$  aufgrund des zu hoch gewählten thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten des freien Volumens überschätzt wird. Dennoch eignet sich diese rein vertikale Verschiebung zumindest für eine erste Abschätzung des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens, wenn keine Werkstoffdaten zur Verfügung stehen. Für eine exakte Berechnung ist allerdings noch eine weitere Modifikation des Ansatzes notwendig.

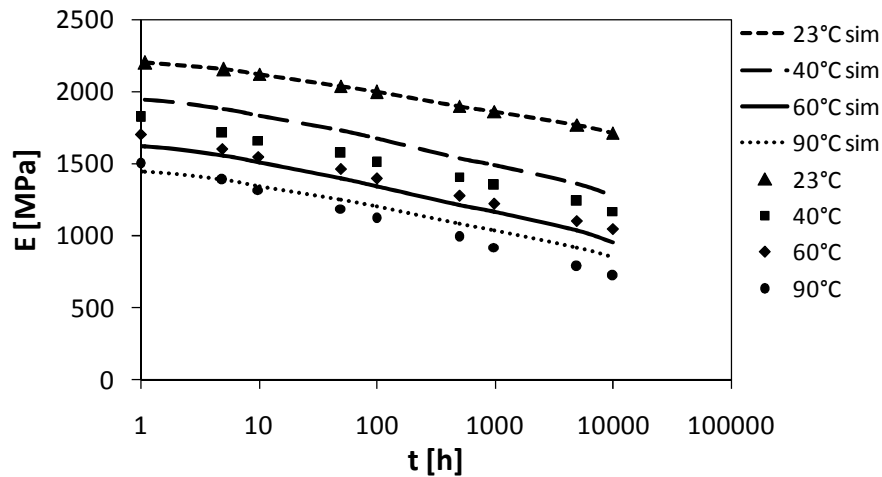


Abbildung 6.74: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens mittels Iso Core Volume Ansatz, PC, 5 MPa

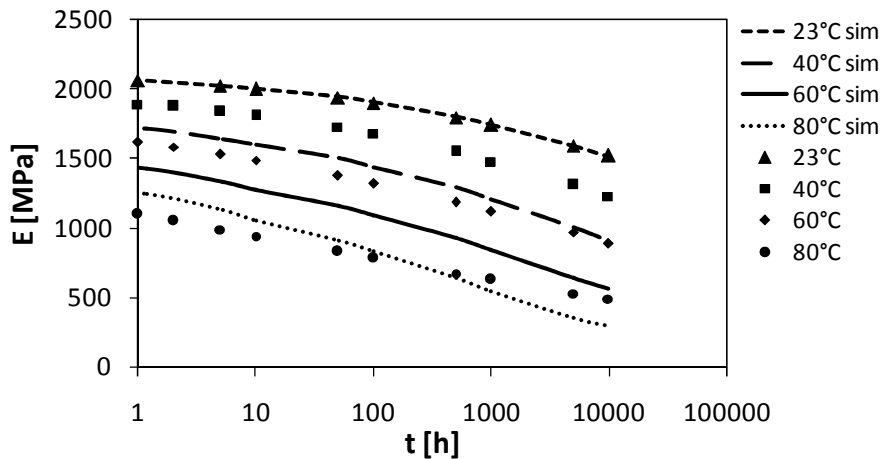


Abbildung 6.75: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens mittels Iso Core Volume Ansatz, PC/ABS, 5 MPa

### 6.8.3 Reales thermisches Ausdehnungsverhalten des freien Volumens

Sowohl der Iso Core Volume Ansatz als auch der Iso Free Volume Ansatz scheinen das reale Werkstoffverhalten nur bedingt abbilden zu können. Eine direkte Messmethode für das freie

Volumen ist die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS). Die folgende Beschreibung dieser Messmethode basiert auf den Ausführungen von [17, 164, 165]. Bei der PALS wird die Lebensdauer eines Positrons gemessen, d.h. die Zeit vom Eintritt in die Probe bis zur Annihilation. In einem idealen Festkörper liegt die Lebensdauer eines Positrons bei etwa 100 ps. Aufgrund seiner positiven Ladung befinden sich die Potenzialminima für das Positron im Festkörper zwischen den Atomen. Diese Minima sind an Leerstellen besonders tief, was dazu führt, dass die Positronen an solchen Stellen bevorzugt eingefangen werden. Es kann also über das Vorkommen der Positronen auf die Verteilung des freien Volumens rückgeschlossen werden. Da an den Fehlstellen zudem die Elektronendichte gering ist, dauert es länger, bis das Positron annihiliert ist. Über die Lebensdauer der Positronen kann somit die Leerstellengröße bestimmt werden. Das freie Volumen wird hierbei als kugelförmiges Potential angenommen, welches von einer Elektronenschicht der Dicke  $\Delta R$  umgeben ist. Dann ergibt sich für die Lebensdauer  $\tau_3$  [ns] der Positronen als Funktion des Radius des freien Volumens  $R[\text{\AA}]$ :

$$\frac{1}{\tau_3} = 2 \cdot \left[ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right] \quad 6.50$$

mit  $R_0=R+\Delta R$  mit  $\Delta R=0,166 \text{ nm}$  [164, 166, 167]

In [166, 168] wird das reale thermische Ausdehnungsverhalten von Kunststoffen mittels Positronen Annihilation Lebensdauer Spektroskopie untersucht. Es wird gezeigt, dass sich sowohl das freie Volumen als auch das besetzte Volumen bei Erwärmung ausdehnen. Das reale Werkstoffverhalten kann also als eine Mischform aus Iso Core Volume und Iso Free Volume Ansatz verstanden werden (Abbildung 6.76). Integriert in den entwickelten Ansatz resultiert dieses Verhalten in einer vertikalen Verschiebung, bedingt durch die Ausdehnung des freien Volumens und einer zusätzlichen horizontalen Verschiebung (Abbildung 6.77). [154]

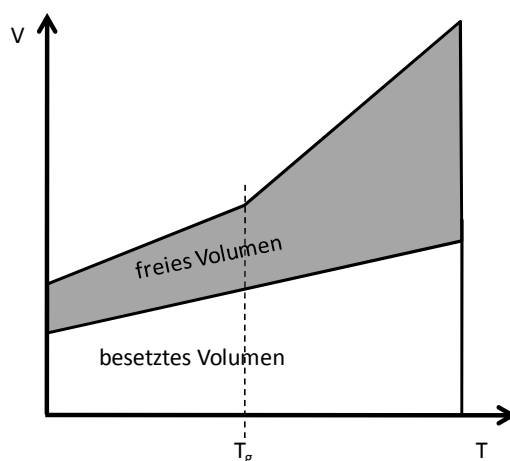


Abbildung 6.76. Thermisches Ausdehnungsverhalten des freien Volumens

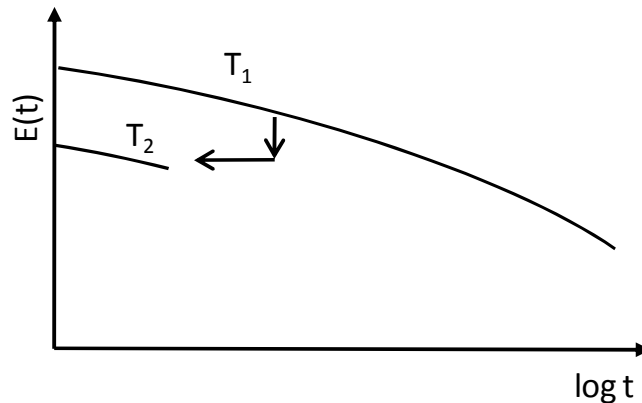


Abbildung 6.77. Kombination von horizontaler und vertikaler Verschiebung beim Zeit-Temperaturverschiebungs-Prinzip

Eine weitere Berechnung wird für Polycarbonat mit den in [166] angegebenen Werten für den freien Volumenanteil und dem thermischen Ausdehnungskoeffizient für das freie Volumen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 6.78 dargestellt. Das temperaturabhängige Langzeitverhalten wird in sehr guter Näherung über einen weiten Temperatur und Zeitbereich abgebildet. Dies gilt auch für das untersuchte PC/ABS.

Die Simulationen für das untersuchte PP in Abbildung 6.80 basieren auf Daten aus 1.000 h Zugkriechversuchen bei 23°C. Deswegen kann hier bereits bei 60°C nur noch ein relativ geringer Zeitbereich abgebildet werden. Allerdings kann gezeigt werden, dass auch für diesen teilkristallinen Werkstoff die Temperaturabhängigkeit in guter Näherung abgebildet werden kann.

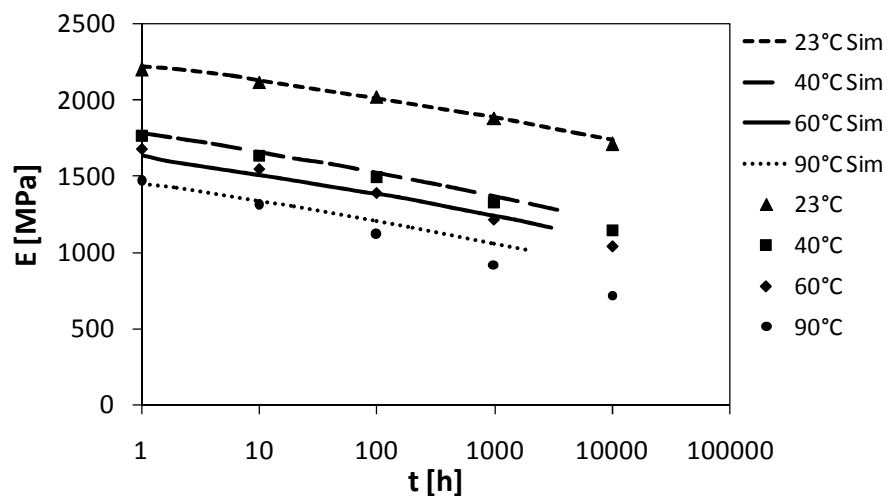


Abbildung 6.78. Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens (PALS), PC, 5 MPa



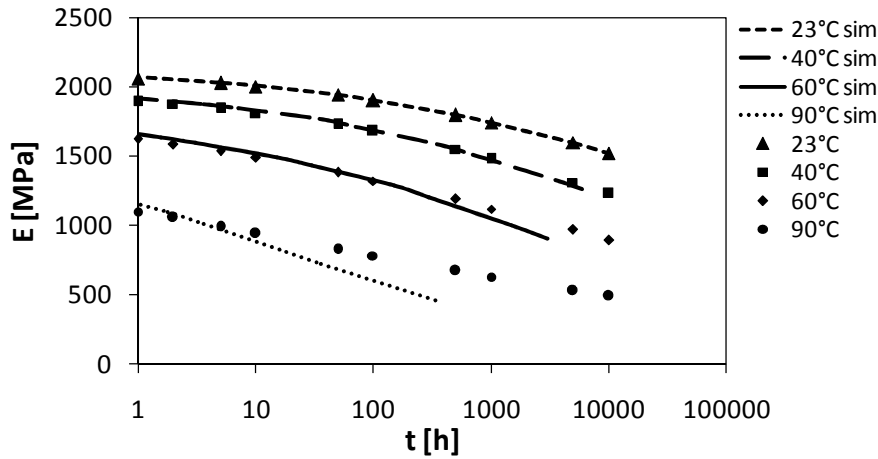


Abbildung 6.79: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens (PALS), PC/ABS, 5 MPa

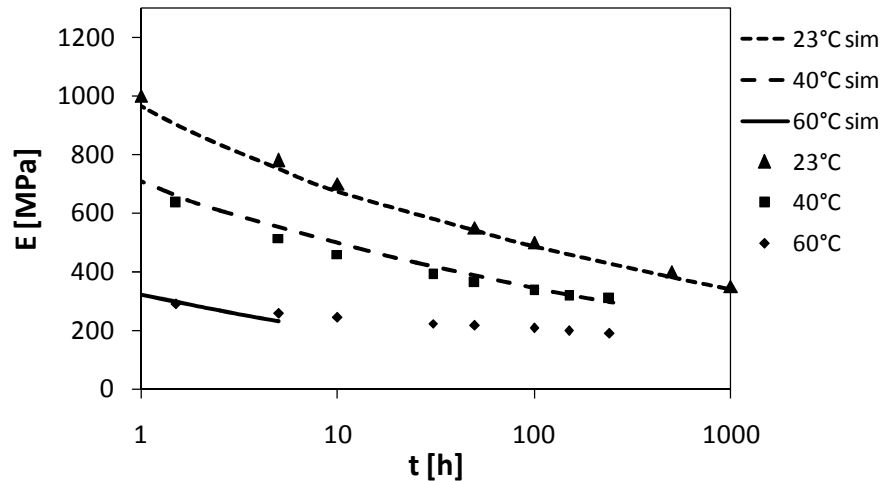


Abbildung 6.80: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens (PALS), PP, 5 MPa

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch diese Erweiterung des Ansatzes das temperaturabhängige Langzeitverhalten über einen weiten Zeitbereich in guter Näherung dargestellt werden kann. Die Temperaturabhängigkeit kann für alle Werkstoffe bis 60°C in guter Näherung beschrieben werden. Größere Abweichungen ergeben sich für PC und PC/ABS erst bei 90°C wobei die maximale Abweichung für das PC bei ca. 13% liegt und für das PC/ABS bei ca. 25%.

Diese Abweichungen bei hohen Temperaturen sind damit zu erklären, dass das Materialmodell anhand von Kriechdaten bei Raumtemperatur kalibriert wird. Bei diesen Daten kann der Verlauf der Parameter nur für den Bereich berechnet werden, für den lastabhängige Daten vorliegen. Ab einem bestimmten Wert für  $\Delta f$  liegen keine Werte mehr vor und der weitere Verlauf wird durch den extrapolierten Verlauf der Gauss-Funktion bestimmt. Dies ist beispielhaft für PC in Abbildung 6.81 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Werte für 90°C im

extrapolierten Bereich liegen, was dazu führt, dass das mechanische Verhalten für diese hohen Temperaturen nur noch näherungsweise abgebildet werden kann.

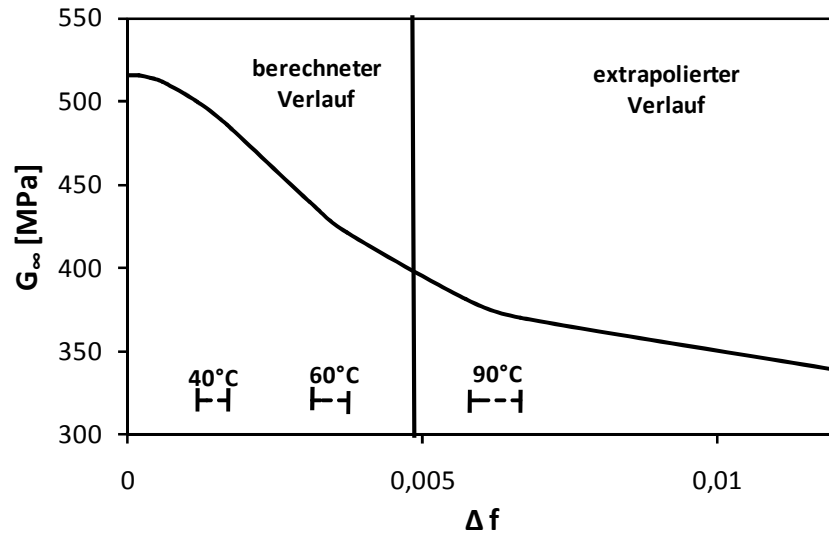


Abbildung 6.81: Extrapolierter und berechneter Verlauf von  $G_{\infty}$  für PC

Ein wesentlicher Vorteil des Ansatzes ist, dass zur Modellkalibrierung keine zeitaufwendigen Langzeitkriechversuche bei unterschiedlichen Temperaturen benötigt werden. Für die Bestimmung der horizontalen Verschiebungsfaktoren  $a_T$  sind Kurzzeitkriechversuche von 2 h bis 5 h notwendig. Außerdem werden der freie Volumenanteil und der thermische Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens für den jeweiligen Werkstoff benötigt. Hierzu existieren in der Literatur mittlerweile eine Reihe von Veröffentlichungen in denen diese Größen bestimmt werden (z.B. [166, 168]). Es existieren außerdem einige Näherungsgleichungen für die Abschätzung dieser Größen, die im folgenden Kapitel validiert werden.

	PS	PMMA	PC	PPO	PP	PA
$f_{Tg}$ [%]	5,7	8,3	8,5	14,8	6,5	3,4
$\alpha_{fvg}$ [K <sup>-1</sup> ]	0,0018	0,0024	0,0014	0,0014	0,0015	0,0062
$\alpha_{fvr}$ [K <sup>-1</sup> ]	0,00752	0,00949	0,00538	0,00411	0,0071	0,0085

Tabelle 6.2: Freier Volumenanteil und Temperatureausdehnungskoeffizient des freien Volumens nach [166, 169-171]

#### **6.8.4 Approximation für den Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens $\alpha_{fv}$ und den Anteils des freien Volumens bei der Glasübergangstemperatur $f_{T_g}$**

Die Simulation des temperaturabhängigen Langzeitdeformationsverhaltens durch den beschriebenen Ansatz setzt voraus, dass Volumenausdehnungskoeffizient und Volumenanteil des freien Volumens für den untersuchten Werkstoff bekannt sind. Für einige Werkstoffe liegen diese Daten in der Literatur bereits vor (z.B. [166, 169-172]). Es existieren auch einige Näherungsansätze zur Berechnung dieser Größen, falls keine genauen Angaben zu entsprechenden Werkstoff vorliegen. Im Folgenden werden die bekanntesten Ansätze kurz vorgestellt und anhand vorliegender PALS-Messungen aus Literaturquellen validiert.

Für den freien Volumenanteil bei der Glasübergangstemperatur ergibt sich durch Kombination von WLF- und Doolittle-Gleichung ein Wert von 2,5%. Dieser Wert wird als Universalgröße für alle Thermoplaste angenommen [17] und wird auch von Kanig in [173] durch Berechnungen an thermodynamischen Größen bestätigt. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse von Simha und Boyer [159], die den freien Volumenanteil bei  $T_g$  zu 11% bestimmen. Bereits Simha und Somcynsky zeigen in ihrer Arbeit, dass ein solcher Universalwert für amorphe Thermoplaste nicht zulässig ist, da der freie Volumenanteil zwischen 1% und 10% schwankt. Nach [17] und [173] liegt diese Variation der Werte darin, dass steifere Kettenmoleküle ein größeres freies Volumen am Glasübergang einfrieren als bewegliche Kettenmoleküle. Polymere mit steiferen Kettenmolekülen verlieren beim Glasübergang während des Abkühlens schon bei einem höheren Leerstellengehalt ihre Beweglichkeit. Flexiblere Moleküle ermöglichen hingegen, dass am Glasübergang eine dichtere Packung einfriert. Auch die PALS-Messungen nach [166, 169] in Tabelle 6.2 zeigen, dass der freie Volumenanteil zwischen den einzelnen Thermoplasten sehr stark variiert und nicht mit den Universalwerten korreliert. In Abbildung 6.82 wird dies nochmal verdeutlicht.

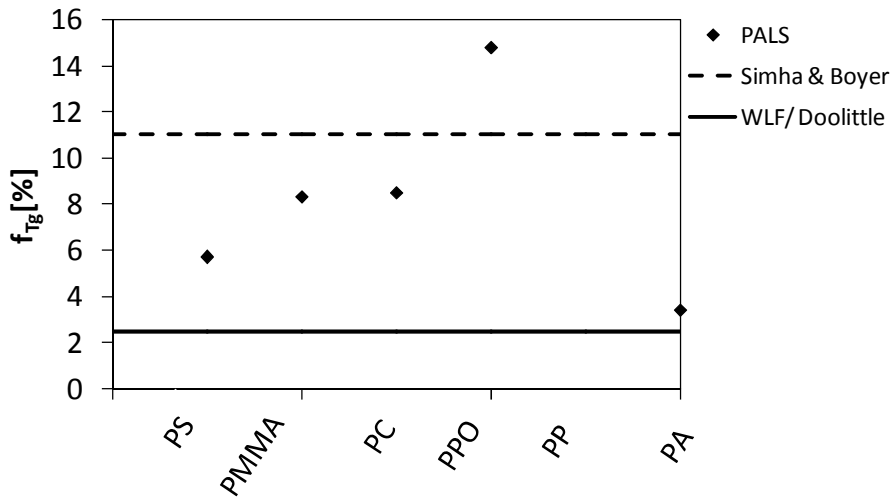


Abbildung 6.82: Vergleich verschiedener Ansätze zur Bestimmung von  $f_{IVg}$

Für die Abschätzung des Ausdehnungskoeffizienten wird in der Literatur im Allgemeinen die Annahme getroffen, dass der Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens gleich der Differenz aus  $\alpha_1$ , dem Volumenausdehnungskoeffizient über  $T_g$ , und  $\alpha_g$ , dem Volumenausdehnungskoeffizient unter  $T_g$  ist:

$$\alpha_{fv} = \alpha_1 - \alpha_g \quad 6.51$$

Da diese Ausdehnungskoeffizienten im Allgemeinen nicht in Werkstoffdatenbanken angegeben sind, muss auch hier eine geeignete Abschätzung getroffen werden, wofür im Folgenden drei Ansätze weiter betrachtet werden:

- Abschätzung nach Tobolsky und Bueche [174, 175]:

$$\alpha_1 - \alpha_g \approx 0,00005 \text{ K}^{-1} \quad 6.52$$

- Abschätzung nach Simha und Boyer [159]:

$$(\alpha_1 - \alpha_g)T_g \approx 0,115 \quad 6.53$$

- Abschätzung nach Schwarzl [157]:

$$\alpha_1 = 3\alpha_g \quad 6.54$$

Wie in Tabelle 6.3 und Abbildung 6.83 gezeigt, weichen die berechneten Größen deutlich von den gemessenen Wärmeausdehnungskoeffizienten ab. Dies ist nach [166] darauf zurückzuführen, dass die Näherungsformeln auf älteren Veröffentlichungen basieren, in denen diese Zusammenhänge anhand von Viskositätsmessungen definiert werden. Die PALS-Messungen sind aber wesentlich genauer und können selbst kleine Anteile an freiem Volumen noch mit einer hohen Genauigkeit auflösen, weswegen hier höhere freie Volumenanteile und höhere Wärmeausdehnungskoeffizienten gemessen werden. Auch in [17, 176] wird PALS als die

aussagekräftigste Methode zur Untersuchung des freien Volumens bezeichnet. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass mit den untersuchten Näherungsansätzen keine sehr genaue Abschätzung von  $f_{Tg}$  und  $\alpha_{fvg}$  durchgeführt werden kann, so dass für eine genaue Bestimmung auf die PALS-Messungen zurückgegriffen werden muss.

		PS	PMMA	PC	PPO	PP	PA
PALS	$\alpha_{fvg}[K^{-1}]$	0,0018	0,0024	0,0014	0,0014	0,0015	0,0062
Tobolski & Bueche	$\alpha_{fvg}[K^{-1}]$	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Simha & Boyer	$\alpha_{fvg}[K^{-1}]$	0,00031	0,00029	0,00027	0,00031	0,00045	0,00034
Schwarzl	$\alpha_{fvg}[K^{-1}]$	0,00042	0,00051	0,00042	0,00042	0,0009	0,00072

Tabelle 6.3: Vergleich verschiedener Ansätze zur Bestimmung von  $\alpha_{fvg}$  [166, 169-172]

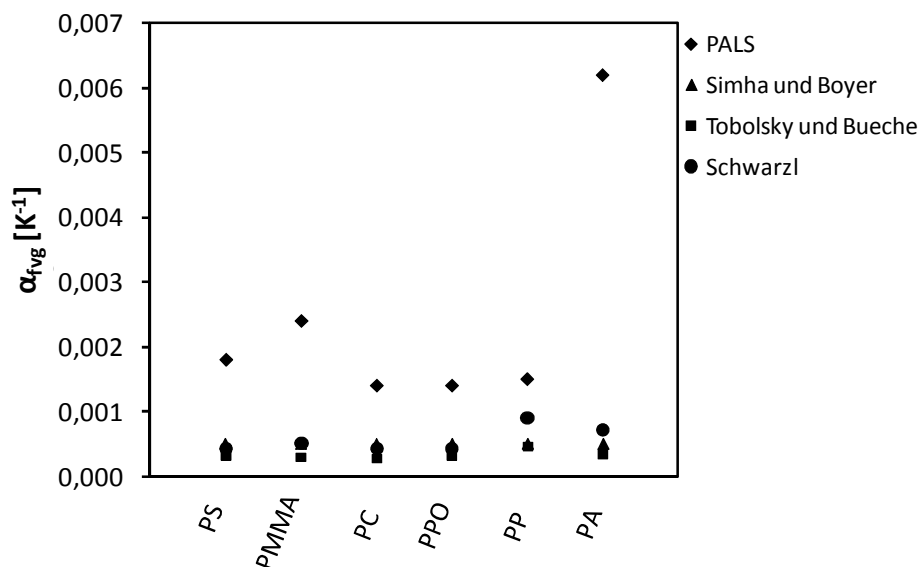


Abbildung 6.83: Vergleich verschiedener Ansätze zur Bestimmung von  $\alpha_{fvg}$

Eine Validierung dieser Ansätze zur Abschätzung des freien Volumenanteils sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens geschieht im Folgenden anhand von Berechnungen an einem PC, in denen die entsprechenden Werte für diese beiden Größen verwendet werden. Die Ergebnisse mit den verwendeten Parametern sind in Abbildung 6.84 bis Abbildung 6.89 dargestellt. Die deutlich kleineren Werte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens im Vergleich zu den PALS-Werten resultieren in einer kleineren temperaturabhängigen Änderung des freien Volumens und somit in einer kleineren vertikalen Verschiebung beim Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip. Dies hat zur Folge, dass eine größere horizontale Verschiebung der Kurve entlang der Zeitachse appliziert werden muss. Aus diesem Grund sind die Zeiträume, die für die einzelnen Temperaturen ab-

gebildet werden können, um mehr als eine Dekade kürzer als bei dem Ansatz mit den PALS-Werten. Der Verlauf der Kurven kann allerdings bei allen Ansätzen in guter Näherung abgebildet werden.

$\alpha_{fvg}$	0,0005	Tobolski/Bueche
$f_{Tg}$	0,11	Simha/Boyer

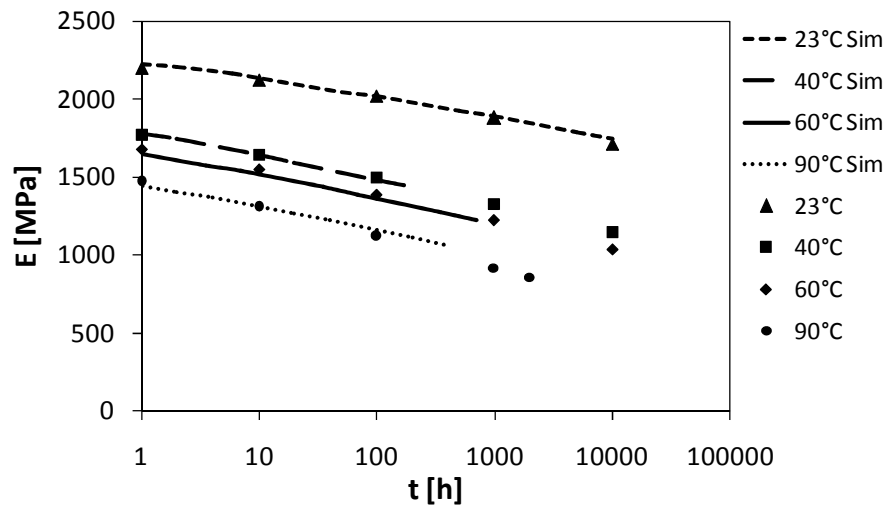


Abbildung 6.84: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{fg}$  und  $f_{Tg}$  (1)

$\alpha_{fvg}$	0,0005	Tobolski/Bueche
$f_{Tg}$	0,025	WLF/Doolittle

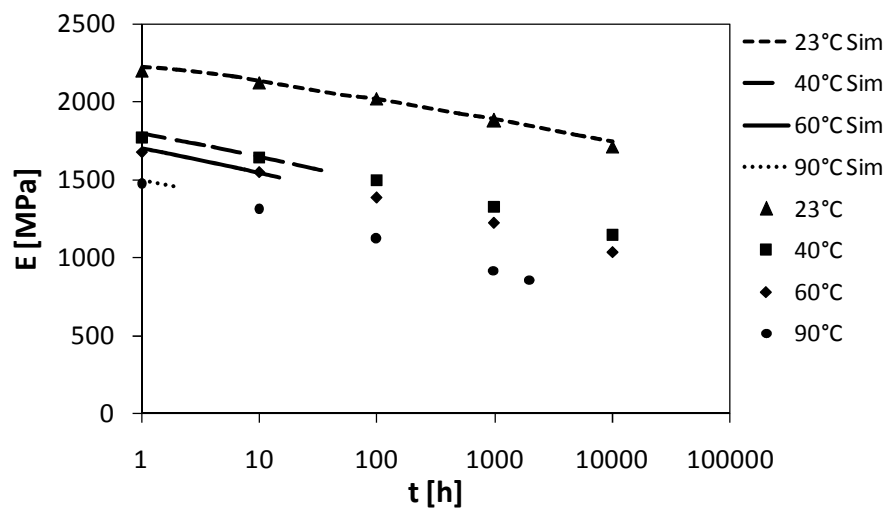


Abbildung 6.85: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{fg}$  und  $f_{Tg}$  (2)

$\alpha_{fvg}$	0,00027	Simha/Boyer
$f_{Tg}$	0,11	Simha/Boyer

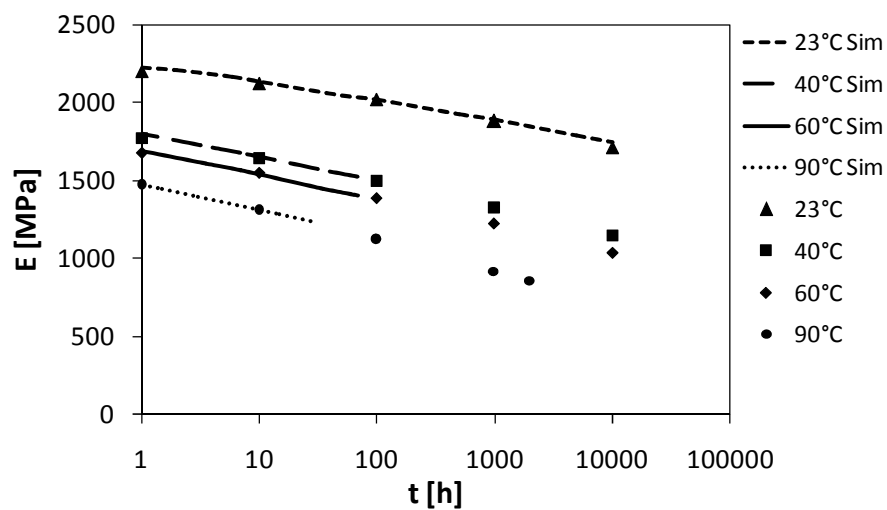


Abbildung 6.86: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{fvg}$  und  $f_{Tg}$  (3)

$\alpha_{fvg}$	0,00027	Simha/Boyer
$f_{Tg}$	0,025	WLF/Doolittle

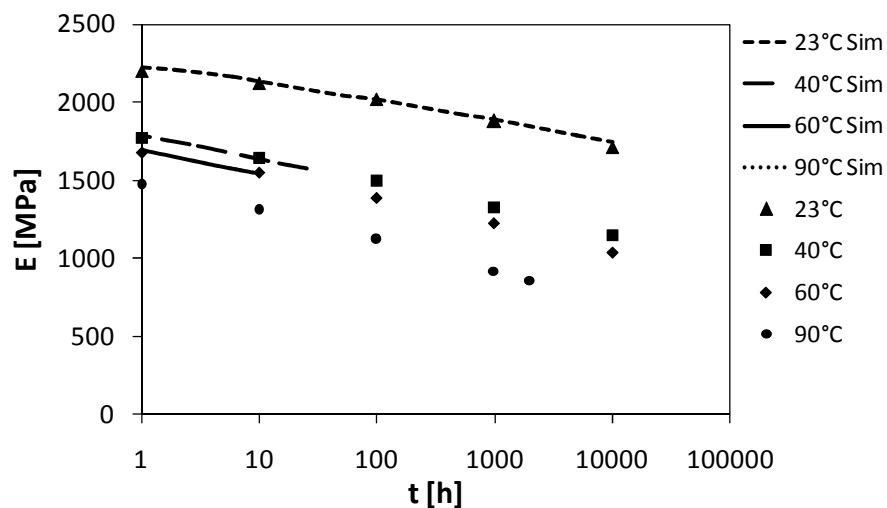


Abbildung 6.87: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{fvg}$  und  $f_{Tg}$  (4)

$\alpha_{f_{vg}}$	0,00042	Schwarzl
$f_{T_g}$	0,025	WLF/Doolittle

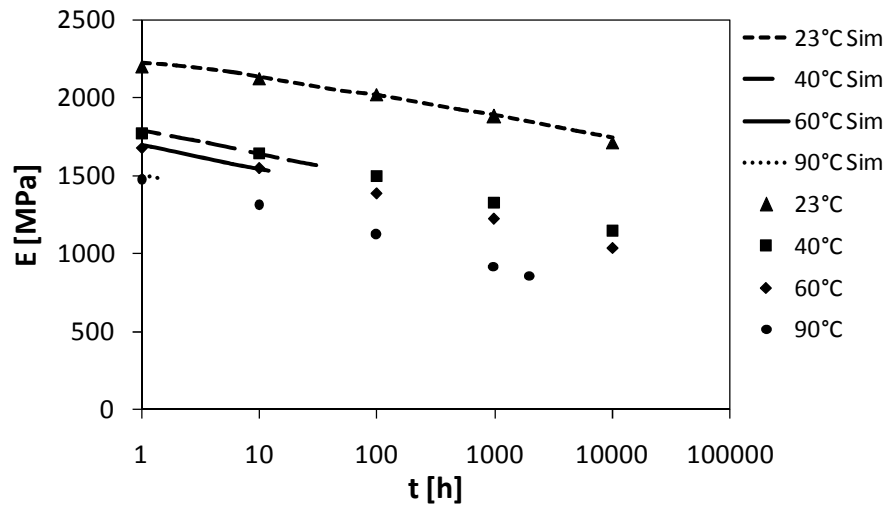


Abbildung 6.88: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{f_g}$  und  $f_{T_g}$  (5)

$\alpha_{f_{vg}}$	0,00042	Schwarzl
$f_{T_g}$	0,11	Simha/Boyer

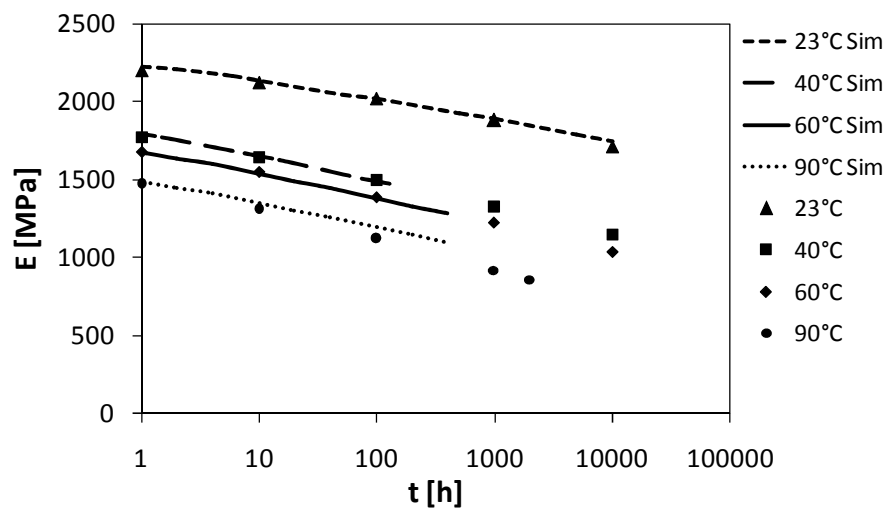


Abbildung 6.89: Simulation des temperaturabhängigen Langzeitverhaltens des PC mit Abschätzungen für  $\alpha_{f_g}$  und  $f_{T_g}$  (6)



## 6.9 Vergleich des entwickelten Ansatzes mit dem Schapery-Ansatz

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben wird, handelt es sich bei dem Ansatz von Schapery ebenfalls um einen sehr verbreiteten Ansatz zur Beschreibung des nichtlinear viskoelastischen Materialverhaltens von Kunststoffen. Der Ansatz wurde erstmals von Schapery 1969 [85] veröffentlicht und in den folgenden Jahrzehnten erweitert und modifiziert (z.B. [87, 89, 177-179]). Im folgenden Kapitel wird aus diesem Grund ein Vergleich des Schapery-Ansatzes mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ansatz durchgeführt. Hierbei werden sowohl die Gemeinsamkeiten als auch die Unterschiede der beiden Ansätze herausgestellt.

Aus dem für den einachsigen Fall formulierten Ansatz nach Gleichung 4.10 wird in [91] eine mehrachsige Formulierung für die Implementierung in die FEM gegeben. Vergleicht man zunächst den volumetrischen Anteil des Schapery-Modells

$$\varepsilon_{\text{vol}} = B_0 \sigma_{\text{vol}} \quad 6.55$$

mit dem volumetrischen Anteil des in Kapitel 6 entwickelten Ansatzes

$$\sigma_{\text{vol}} = K(\Delta f) \varepsilon_{\text{vol}} \quad 6.56$$

erkennt man, dass sich die hydrostatischen Anteile dieser beiden Ansätze sehr ähnlich sind. In beiden Ansätzen ist keine Zeitabhängigkeit definiert. Allerdings ist im entwickelten Ansatz also der Kompressionsmodul  $K$  lastabhängig formuliert (vgl. Kapitel 6.3.1 und Gleichung 6.27), während die Kompressionsnachgiebigkeit  $B_0$  im Schapery-Modell lastunabhängig ist.

Für die Beschreibung der Lastabhängigkeit wird in [91] die von-Mises-Spannung  $\tau_{\text{eq}}$  verwendet, die für Kunststoffen nur begrenzt gültig ist.

$$\tau_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{1}{2} s_{ij} s_{ij}} \quad 6.57$$

Im Gegensatz dazu wird im entwickelten Ansatz das freie Volumen als Größe zur Beschreibung der Lastabhängigkeit und auch der Temperaturabhängigkeit verwendet

$$\Delta f = (1 - 2\nu(t)) + \alpha_{fv} \Delta T \quad 6.58$$

Der deviatorische Anteil ist in [91] formuliert als:

$$d_{ij}(t) = \frac{1}{2} J_0 g_0(\tau_{\text{eq}}) s_{ij} + \frac{1}{2} g_1(\tau_{\text{eq}}) \int_0^t \Delta J(\psi(t) - \psi(\xi)) \frac{d(s_{ij} g_2(\tau_{\text{eq}}))}{d\xi} d\xi \quad 6.59$$

mit den reduzierten Zeiten

$$\psi(t) = \int_0^t \frac{d\zeta}{a_{eq}(\tau_{eq})} \quad 6.60$$

und

$$\psi(\xi) = \int_0^\xi \frac{d\zeta}{a_{eq}(\tau_{eq})} \quad 6.61$$

sowie

$d_{ij}(t)$	deviatorischer Dehnungstensor
$J$	Schernachgiebigkeit
$g_0, g_1, g_2$	spannungsabhängige Funktionen
$s_{ij}$	deviatorische Spannung
$\xi, \zeta$	Integrationsvariablen

Vergleicht man diese Formulierung mit dem deviatorischen Anteil des entwickelten Ansatzes

$$s_{ij}(t) = \int_0^t 2 \left( G_\infty(\Delta f) + \sum_{k=1}^n G_k(\Delta f) e^{-(t'-t)/(a_T \tau_k)} \right) \dot{e}_{ij} dt' \quad 6.62$$

der umformuliert werden kann zu

$$s_{ij}(t) = 2 G_\infty(\Delta f) e_{ij} + \int_0^t 2 \left( \sum_{k=1}^n G_k(\Delta f) e^{-(t'-t)/(a_T \tau_k)} \right) \dot{e}_{ij} dt' \quad 6.63$$

werden auch hier Ähnlichkeiten im Aufbau deutlich. In beiden Ansätzen besteht der deviatorische Anteil aus einem elastischen zeitunabhängigen Anteil und einem viskoelastischen zeitabhängigen Anteil. In beiden Ansätzen sind beide Anteile lastabhängig formuliert. Die Formulierung der Lastabhängigkeit des elastischen Anteil geschieht im Schapery-Modell durch die Funktion  $g_0$  (Kapitel 4.2.1) und im entwickelten Ansatz durch  $G_\infty(\Delta f)$  (Gleichung 6.28).

Die Berücksichtigung der Lastabhängigkeit im zeitabhängigen Anteil geschieht im Schapery-Modell über die so genannte reduzierte Zeit, was in einer lastabhängigen horizontalen Verschiebung des Relaxationszeitspektrums entlang der Zeitachse resultiert, ähnlich dem Zeit-Spannungs-Verschiebungsprinzip. Im entwickelten Ansatz sind hingegen die Prony-Koeffizienten, also die Relaxationsstärke, lastabhängig definiert worden, was in einer vertikalen Anpassung des Relaxationszeitspektrums resultiert. In [180] wird die Berücksichtigung der Temperatur ebenfalls über eine effektive Zeit vorgeschlagen. Im entwickelten Modell wird hier sowohl eine horizontale Verschiebung als auch eine vertikale Anpassung der Kurven vorgenommen (vgl. Kapitel 6.8).

Es können im entwickelten Ansatz also auch Elemente des weiterentwickelten Schapery-Modells gefunden werden. Allerdings werden verglichen mit den Modifikationen des Schapery-Modells einige zusätzliche Formulierungen vorgenommen und Annahmen getroffen, die, wie in den vorherigen Kapiteln bereits gezeigt wurde, ebenfalls zu sehr guten Beschreibungsgüten führen. Für die Kalibrierung des Modells werden hingegen nur uniaxiale Kriechversuche benötigt. Das zugehörige Rückstellverhalten wird im Vergleich zu den Schapery-Ansätzen nicht benötigt, was als enormer Vorteil des Modells zu werten ist, da die Kriechversuche mit Rückstellverhalten eine doppelt so lange Versuchsdauer benötigen als einfache Kriechversuche, die zudem häufig sogar schon in Werkstoffdatenbanken hinterlegt sind.

## 7 Bestimmung des Alterungsverhaltens

In den vorherigen Kapiteln wird gezeigt, dass mit dem entwickelten Ansatz sowohl die Last- als auch die Temperaturabhängigkeit des Langzeitdeformationsverhaltens abgebildet werden können. Beide Einflussfaktoren werden über die Änderung des freien Volumens beschrieben. Ein weiterer Effekt beim Langzeitverhalten von Kunststoffen, der ebenfalls auf der Änderung des freien Volumens basiert, ist die physikalische Alterung [140]. In den folgenden Kapiteln wird untersucht, in wie weit dieser Effekt mit dem entwickelten Ansatz abgebildet werden kann. Da in der Literatur zum Teil gegensätzliche Aussagen zur Last- und Temperaturabhängigkeit auf die Alterung gemacht werden (s. Kapitel 2.3), wird zunächst der Einfluss dieser beiden Parameter auf das Alterungsverhalten untersucht. Des Weiteren soll anhand dieser Versuche geklärt werden, in wie fern das in der Literatur meist an Modellpolymeren beschriebene Alterungsverhalten auf die hier untersuchten technischen Kunststoffe zutrifft.

### 7.1 Bestimmung von $T_g$

Aufgrund der Thermoreversibilität der physikalischen Alterung ist zunächst eine thermische Charakterisierung der betrachteten Werkstoffe notwendig. Wichtigste thermische Kenngröße ist hierbei die Glasübergangstemperatur, da beim Erwärmen des Werkstoffes über die Glasübergangstemperatur die physikalische Alterung wieder zurückgesetzt wird und oberhalb dieser keine physikalische Alterung mehr stattfindet.

Die Glasübergangstemperatur wird für die untersuchten Werkstoffe anhand einer Differential Scanning Calorimetry (DSC) am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren an der Universität des Saarlandes bestimmt. Bei diesem Messverfahren wird der Wärmestrom beim Erwärmen einer Kunststoffprobe gemessen. Bei der Glasübergangstemperatur kommt es beim Übergang vom energieelastischen zum entropieelastischen Zustand zu einer exothermen Reaktion, die im Wärmestromsignal als Sprung detektiert werden kann. Auf die detaillierte Beschreibung dieses Mess- und Auswerteverfahrens wird an dieser Stelle verzichtet. Die genaue Funktionsweise des Messverfahrens wird z.B. in [181, 182] beschrieben.

Für die amorphen Werkstoffe ist der Glasübergang in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 eingetragen. Dieser wird für PC bei 145°C und für PMMA bei 115°C detektiert. Aus den Versuchsergebnissen für das teilkristalline PP kann kein Glasübergang bestimmt werden. Lediglich die Kristallisationstemperatur kann bei ca. 160°C festgestellt werden. Laut Literaturanga-

ben [183] liegt der Glasübergang für diesen Werkstoff zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $10^{\circ}\text{C}$ . Auch bei einer Vergrößerung dieses Bereichs in Abbildung 7.4 kann kein Glasübergang bestimmt werden.

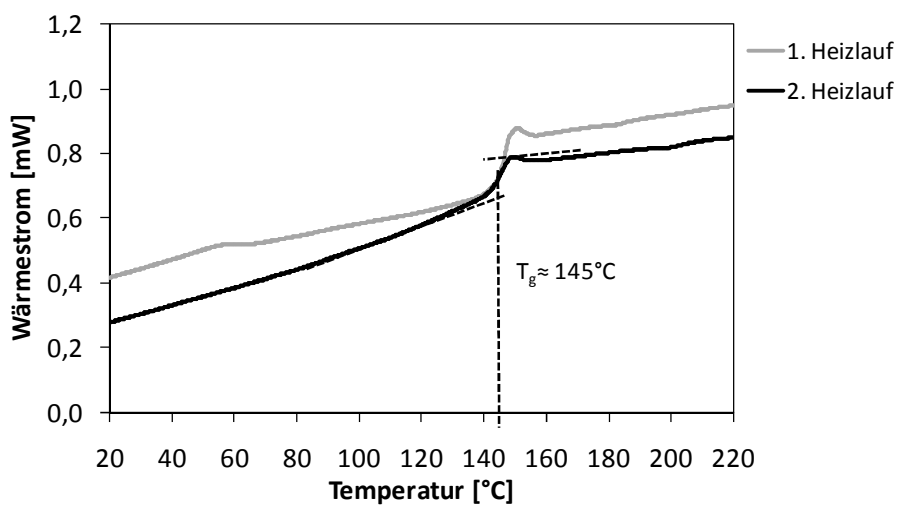


Abbildung 7.1: DSC-Messung Polycarbonat - Bestimmung der Glasübergangstemperatur

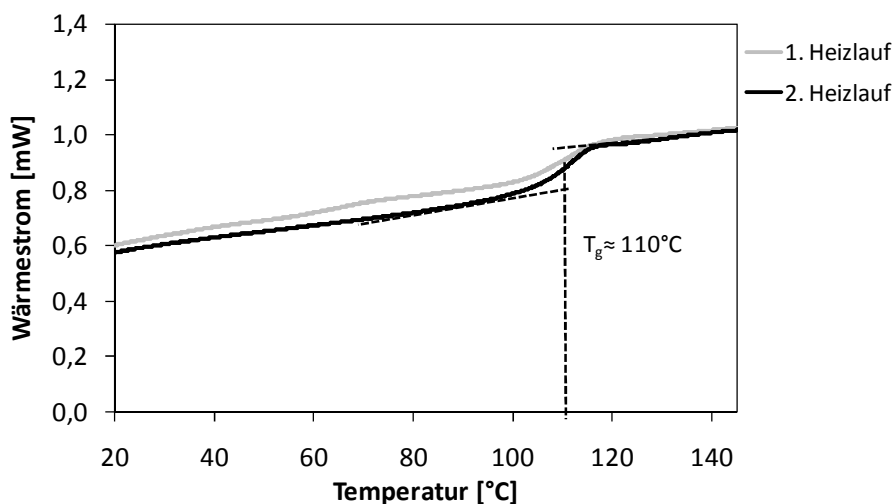


Abbildung 7.2: DSC-Messung Polymethylmethacrylat - Bestimmung der Glasübergangstemperatur

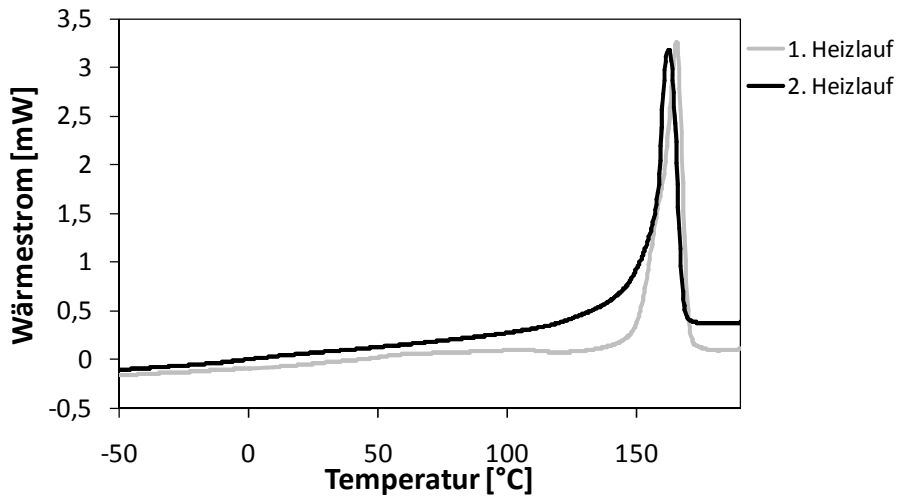


Abbildung 7.3: DSC-Messung Polypropylen vollständiger Temperaturbereich

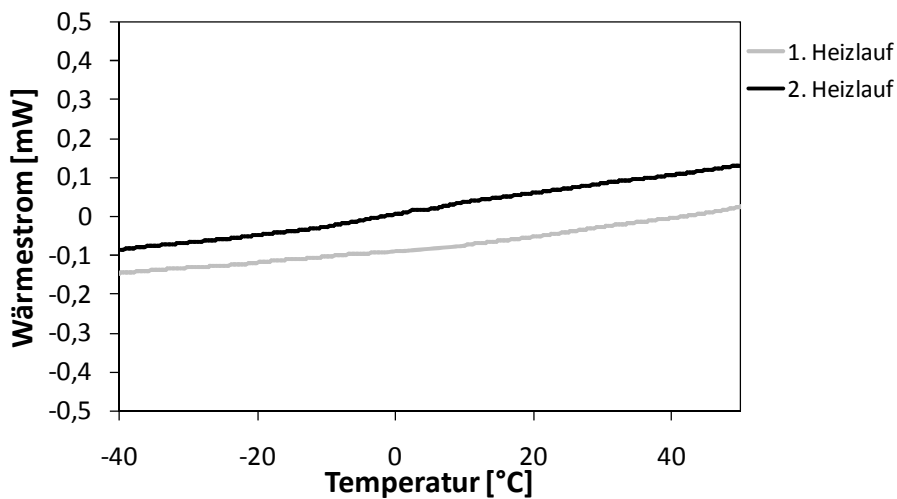


Abbildung 7.4: DSC-Messung Polypropylen Teiltemperaturbereich

Der Glasübergang von diesem Werkstoff wird deswegen mittels dynamisch-mechanisch-thermischer-Analyse (DMTA) bestimmt. Bei diesem Verfahren wird die Kunststoffprobe dynamisch bei verschiedenen Temperaturen belastet. Der sprunghafte Abfall der Steifigkeit, bzw. das Maximum des Dämpfungsfaktors  $\tan(\delta)$  kennzeichnet hierbei den Glasübergangsbereich. Das Verfahren wird beispielsweise in [184] genauer beschrieben.

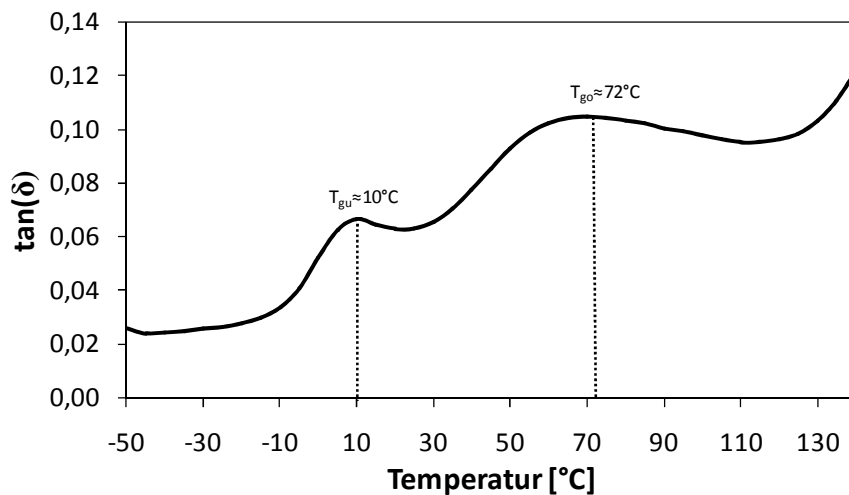


Abbildung 7.5: Bestimmung der Glasübergangstemperatur von PP anhand des temperaturabhängigen Dämpfungsfaktors

Abbildung 7.5 zeigt, dass für PP, wie nach Abschnitt 2.3 zu erwarten, zwei Glasübergänge bei ca.  $10^\circ\text{C}$  bzw. ca.  $72^\circ\text{C}$  existieren. In Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 ist auch für die amorphen Kunststoffe PMMA und PC die Auswertung des Glasübergangs anhand einer DMTA-Analyse dargestellt, welche die Ergebnisse aus den DSC-Messungen bestätigen.

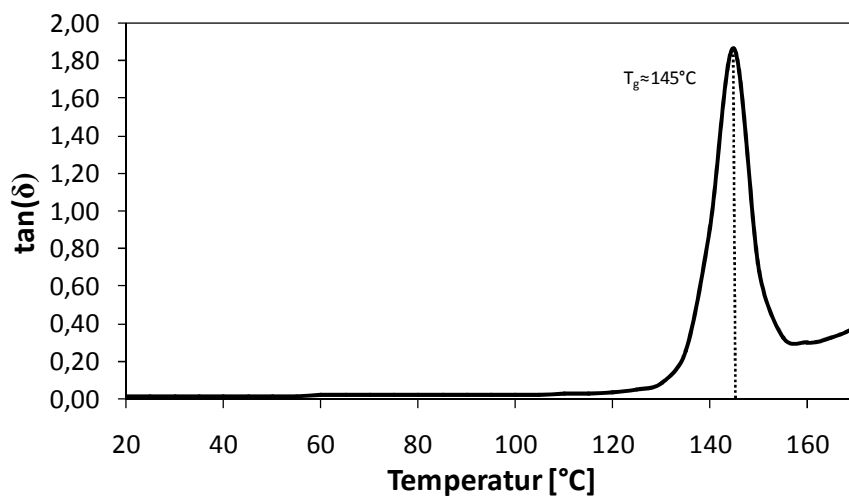


Abbildung 7.6: Bestimmung der Glasübergangstemperatur von PC anhand des temperaturabhängigen Dämpfungsfaktors

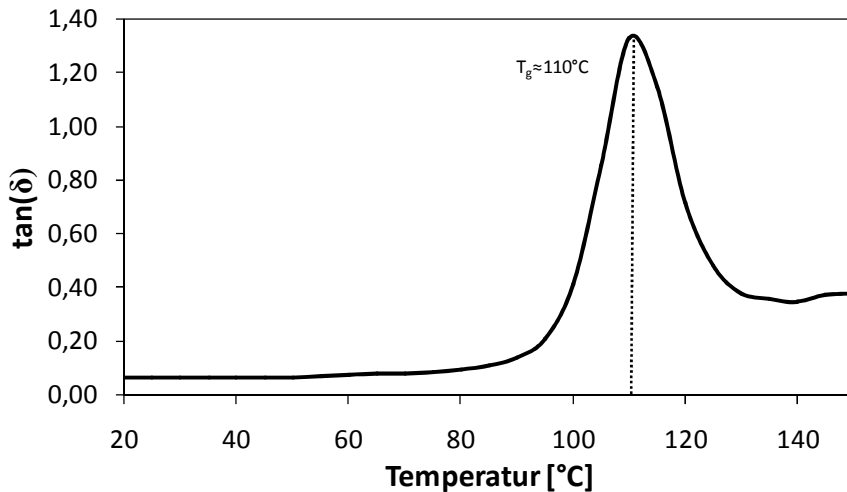


Abbildung 7.7: Bestimmung der Glasübergangstemperatur von PMMA anhand des temperaturabhängigen Dämpfungsfaktors

## 7.2 Bestimmung der Alterungsrate

Im Folgenden wird die Alterungsrate der untersuchten Werkstoffe bestimmt. Das Ziel ist es, eine Aussage über die Last- und Temperaturabhängigkeit des Alterungsverhaltens zu erhalten. Die Alterungsrate wird zum einen über den in Kapitel 2.3 vorgestellten Ansatz bestimmt und zum anderen über Dilatometerversuche. Durch den Vergleich dieser beiden Ansätze wird untersucht, welchen Einfluss die Kriechdehnung auf das Alterungsverhalten bei den Versuchen nach [14] hat. Zudem erlauben die Dilatometerversuche einen Rückschluss auf den Zusammenhang zwischen Volumenänderung und Alterungsrate.

### 7.2.1 Kriechversuche

Vor der Bestimmung des Alterungsverhaltens werden die Probekörper jeweils über die Glasübergangstemperatur erhitzt, um dadurch die bisher aufgetretene Alterung zurückzusetzen. Die amorphen Proben werden jeweils in einem Laborofen bei  $T_g+20^{\circ}\text{C}$  für ca. 15 Minuten gelagert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei dem teilkristallinen PP muss dafür gesorgt werden, dass eine mögliche Nachkristallisation des Werkstoffs nicht die Versuchsergebnisse verfälscht. Hierfür werden die Probekörper gemäß [24] für 20 h bei  $135^{\circ}\text{C}$  gelagert, um so ein Kristallisationsgleichgewicht zu erreichen.

Nach dieser Vorbehandlung werden die Probekörper in einem Prüfgerät der Firma Gabo (GABO Eplexor 500) getestet. Die Proben werden bei konstanter Temperatur eingespannt und bei vorgegebenen Zeiten werden Kurzzeitkriechversuche durchgeführt. Die Gesamtversuchsdauer beträgt 22 h, wobei die Kriechversuche nach 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 22 h durchgeführt



werden und ca. 360 Sekunden dauern. Die Versuche werden bei 3-4 unterschiedlichen Temperaturen und 3-4 unterschiedlichen Kriechspannungen durchgeführt. Wie in Abbildung 7.8 bis Abbildung 7.10 beispielhaft für eine Alterungstemperatur von 60°C zu erkennen ist, kann bei allen drei Werkstoffen eine Zunahme der Steifigkeit mit zunehmender Alterungszeit festgestellt werden.

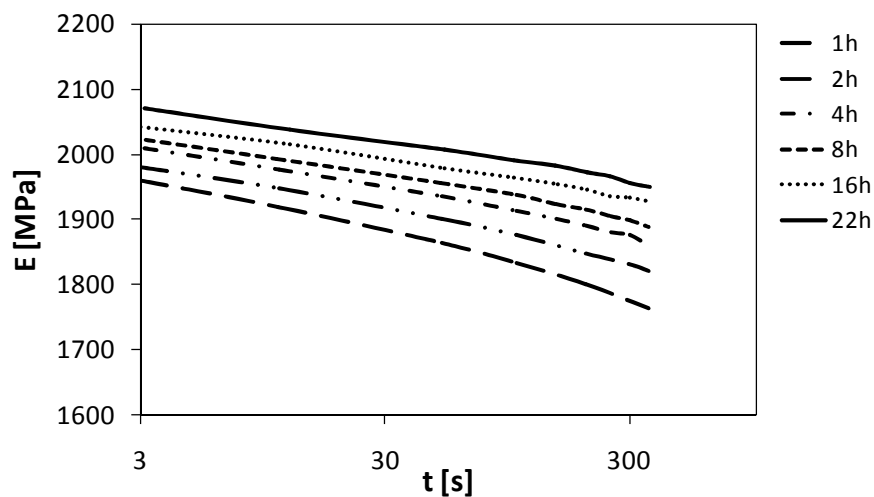


Abbildung 7.8: Einfluss der Alterungszeit auf das Kurzzeitkriechmodul - PC bei 60°C

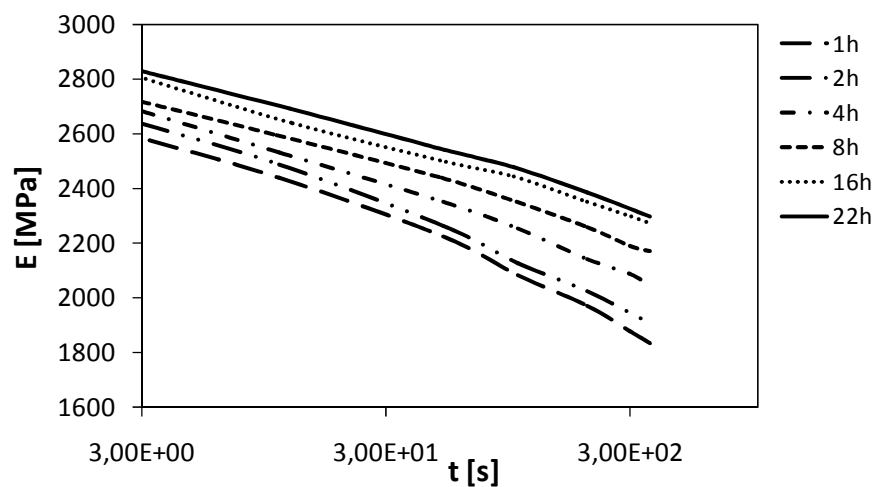


Abbildung 7.9: Einfluss der Alterungszeit auf das Kurzzeitkriechmodul - PMMA bei 60°C

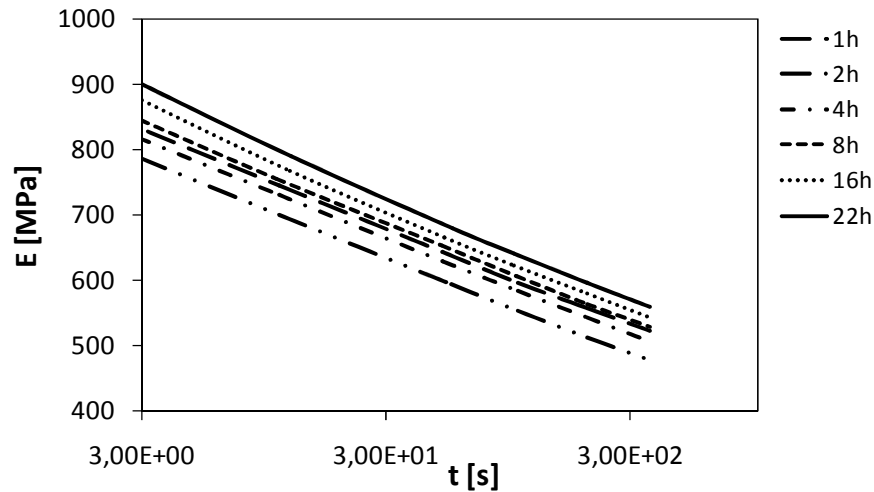


Abbildung 7.10: Einfluss der Alterungszeit auf das Kurzzeitkriechmodul - PP bei 60°C

Aus den so erzeugten Kriechkurven wird, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, die Alterungsrate  $\mu$  bestimmt. Hierzu werden die Kurzzeitkriechkurven entlang der Zeitachse zu einer Masterkurve verschoben (Gleichung 2.8). Dies geschieht im vorliegenden Fall anhand einer eigens programmierten Matlab-Routine, die die Kurven so verschiebt, dass eine größtmögliche Überlappung der einzelnen Kurven erreicht wird und so eine möglichst glatte Masterkurve entsteht. Die auf diese Weise bestimmten Verschiebungsfaktoren werden gegen die entsprechenden Alterungszeiten aufgetragen. Die Steigung der approximierten Geraden durch die Wertepaare von Verschiebungsfaktoren und Alterungszeit entspricht der so genannten Alterungsrate (Gleichung 2.9).

Die Alterungsrate für die drei untersuchten Werkstoffe in Abhängigkeit von Temperatur und Spannung sind in Abbildung 7.11 bis Abbildung 7.13 dargestellt. Alle Werkstoffe weisen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Alterungsrate auf. Eine signifikante Lastabhängigkeit ist lediglich bei PC zu beobachten, wohingegen bei PP die Lastabhängigkeit nur sehr wenig ausgeprägt ist und bei PMMA keine Lastabhängigkeit auftritt.

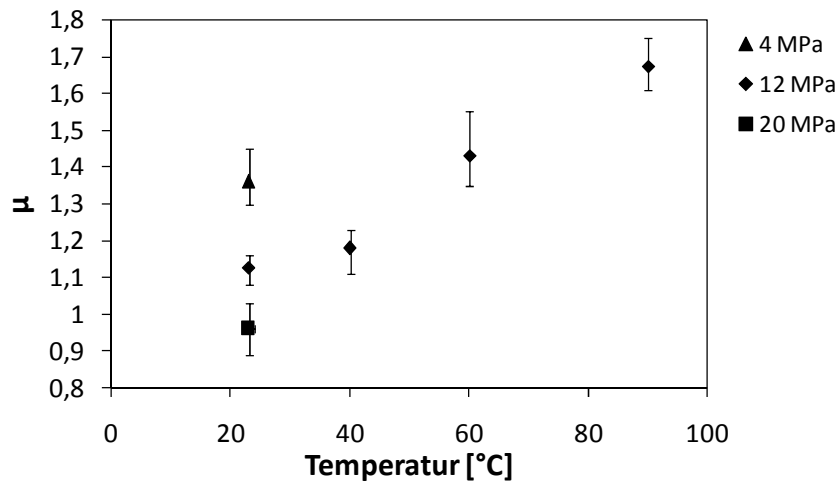


Abbildung 7.11: Alterungsrate Polycarbonat

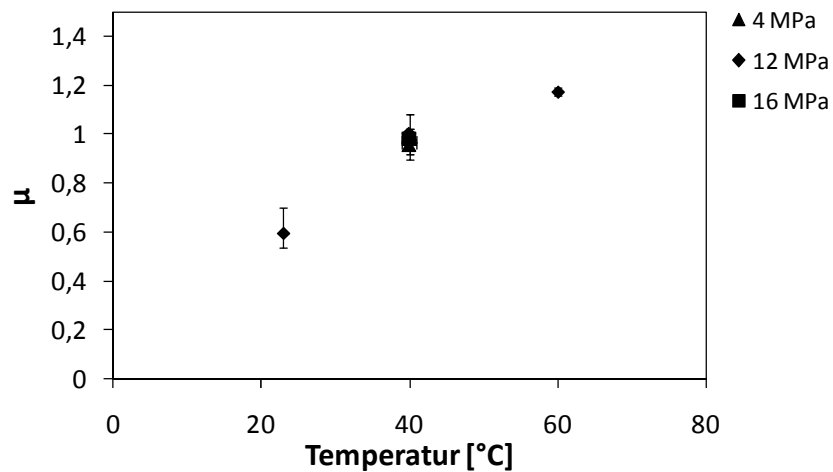


Abbildung 7.12: Alterungsrate PMMA

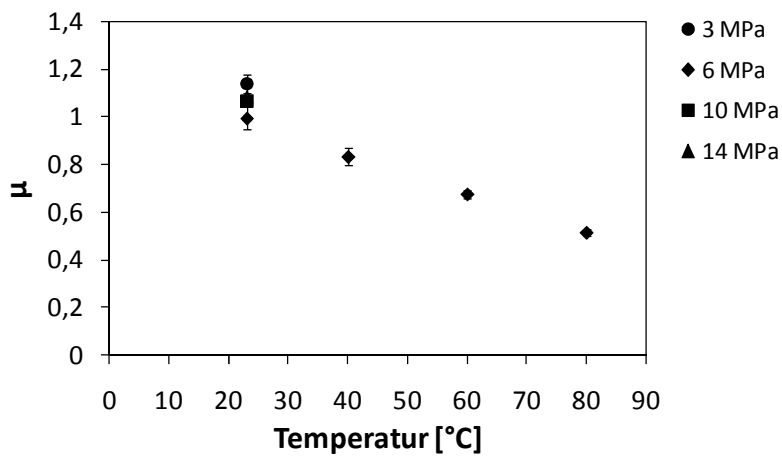


Abbildung 7.13: Alterungsrate Polypropylen

Im Gegensatz zu den amorphen Kunststoffen, bei denen eine Zunahme der Alterungsrate mit steigender Temperatur zu beobachten ist, fällt bei dem teilkristallinen PP die Alterungsrate mit steigender Temperatur ab. Dies ist damit zu begründen, dass der betrachtete Temperaturbereich zwischen den beiden Glasübergangstemperaturen liegt (s. Abschnitt 7.1). Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, befindet sich in diesem Temperaturbereich ein Teil der amorphen Phase bereits im gummiartigen Zustand. Lediglich die amorphen Bereiche mit geringer Beweglichkeit in der Nähe der kristallinen Phasen sind noch im Glaszustand und weisen physikalische Alterung auf. Je näher die Versuchstemperatur bei der zweiten Glasübergangstemperatur liegt, desto geringer ist die zu beobachtende physikalische Alterung im Versuch. Die gemessene obere Glasübergangstemperatur liegt bei dem untersuchten PP bei ca. 72°C, so dass bei 80°C theoretisch keine Alterungseffekte mehr auftreten dürften, allerdings erstreckt sich der Glasübergangsbereich bis ca. 90°C. Des Weiteren kann bedingt durch die aufgebrauchte mechanische Last und das somit induzierte freie Volumen bei den Kriechversuchen die genaue Lage des Glasübergangsbereiches variieren, wodurch die auftretende physikalische Alterung bei 80°C zu erklären ist. Auch eine Nachkristallisation kann trotz der entsprechenden Vorkonditionierung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Auch diese führt zu einer entsprechenden Erhöhung der Steifigkeit. Dieser Einfluss kann in dem durchgeführten Versuch nicht von der physikalischen Alterung abgegrenzt werden.

### 7.2.2 Dilatometerversuche

Im Folgenden wird das Alterungsverhalten auf der Basis von Dilatometerversuchen untersucht. Eine Probe wird bei der entsprechenden Versuchstemperatur zwischen zwei Klemmen eingespannt und die sich zeitlich ändernde Längenänderung wird gemessen. Anhand dieser Längenänderung und aufgrund der Annahme, isotropen Werkstoffverhaltens, wird die Volumenänderung über folgende Näherungsformel ausgerechnet:

$$\Delta V = 3\Delta L \quad 7.1$$

Hieraus ergeben sich die in Abbildung 7.14 bis Abbildung 7.16 dargestellten Volumenänderungen an den Proben, die qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen wie die Kriechversuche im vorherigen Kapitel. Dies gilt sowohl für die amorphen Werkstoffe PC und PMMA als auch für den teilkristallinen Werkstoff PP.

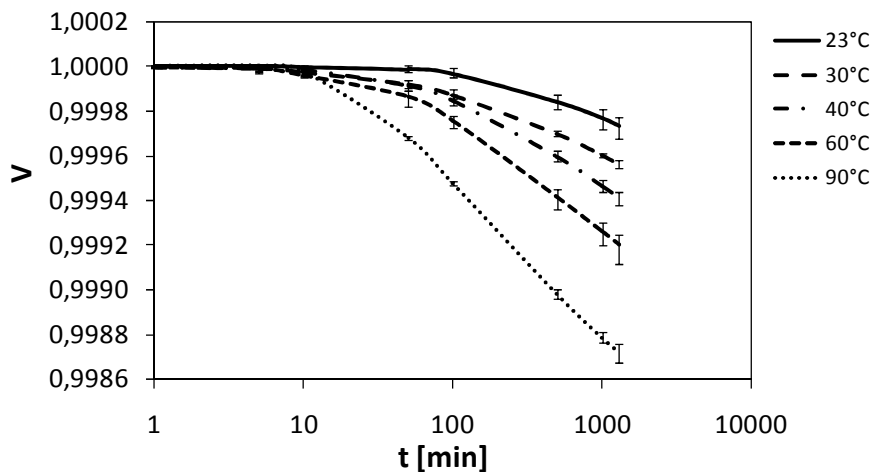


Abbildung 7.14: Volumenänderungsversuche mittels Dilatometer an einem PC

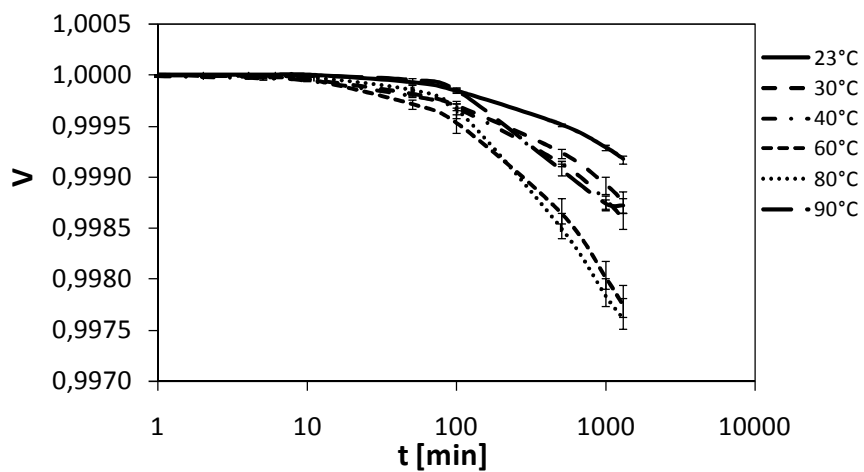


Abbildung 7.15: Volumenänderungsversuche mittels Dilatometer an einem PMMA

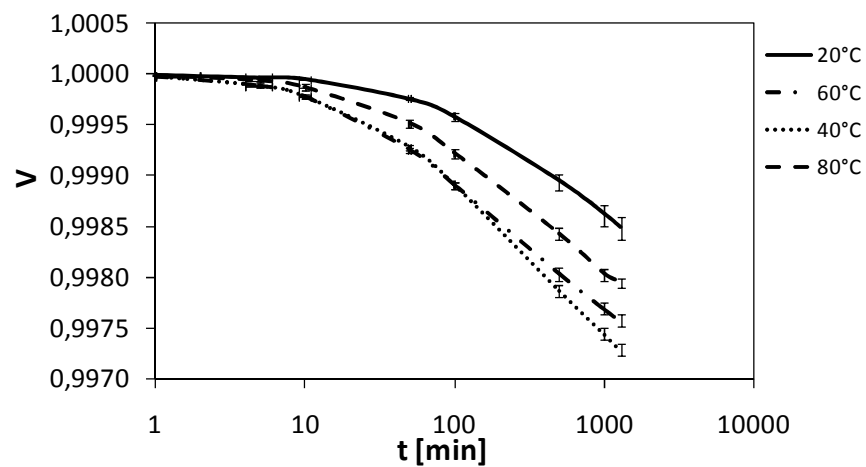


Abbildung 7.16: Volumenänderungsversuche mittels Dilatometer an einem PP

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden aus den Volumenänderungen mittels Doolittle-Gleichung die Alterungsverschiebungsfaktoren  $a_{te}$  berechnet:

$$a_{te} = B \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_{T_{ref}}} \right) \quad 7.2$$

Mit dem freien Volumenanteil  $f$  und der Doolittle-Konstanten  $B$  sowie dem freien Volumenanteil bei der Referenztemperatur:

$$f_{T_{ref}} = f_{T_g} - \alpha_{fv} (T_g - T_{ref}) \quad 7.3$$

Für den freien Volumenanteil bei der Glasübergangstemperatur  $f_{T_g}$  und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens  $\alpha_{fv}$  werden jeweils die Werte aus den PALS-Messungen in Tabelle 6.2 verwendet. Nach [185] ergibt sich für  $B$ :

$$B = \frac{f_{T_g}}{0,025} \quad 7.4$$

Mittels der so berechneten Alterungs-Verschiebungsfaktoren lässt sich die Alterungsrate  $\mu$  über Gleichung 2.9 bestimmen. Die temperaturabhängige Alterungsrate für die drei untersuchten Werkstoffe ist in Abbildung 7.17 bis Abbildung 7.19 dargestellt.

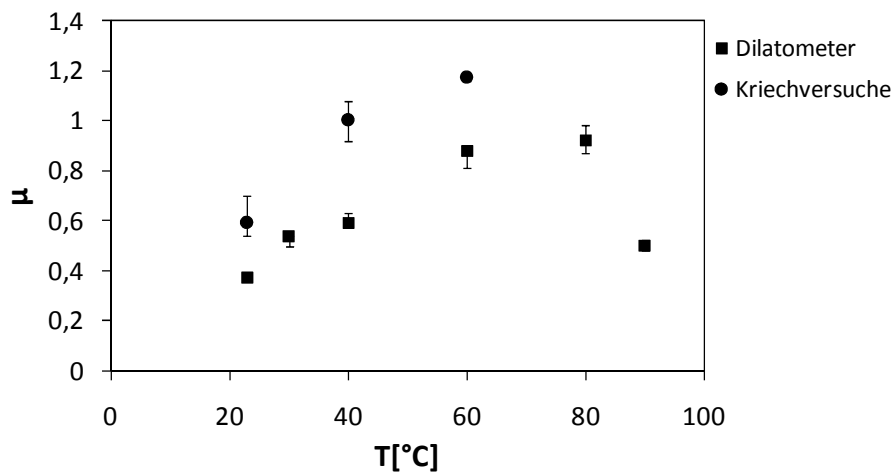


Abbildung 7.17: Alterungsrate berechnet aus Dilatometerdaten und Kriechdaten, PMMA

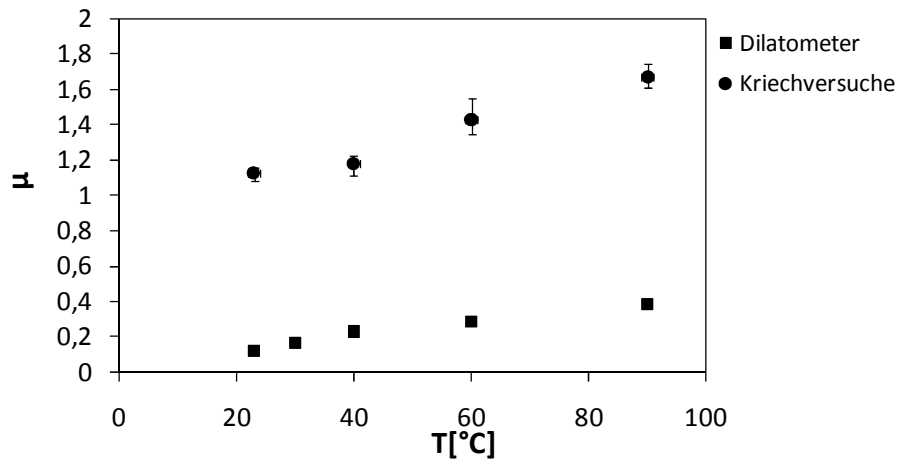


Abbildung 7.18: Alterungsrate berechnet aus Dilatometerdaten und Kriechdaten, PC

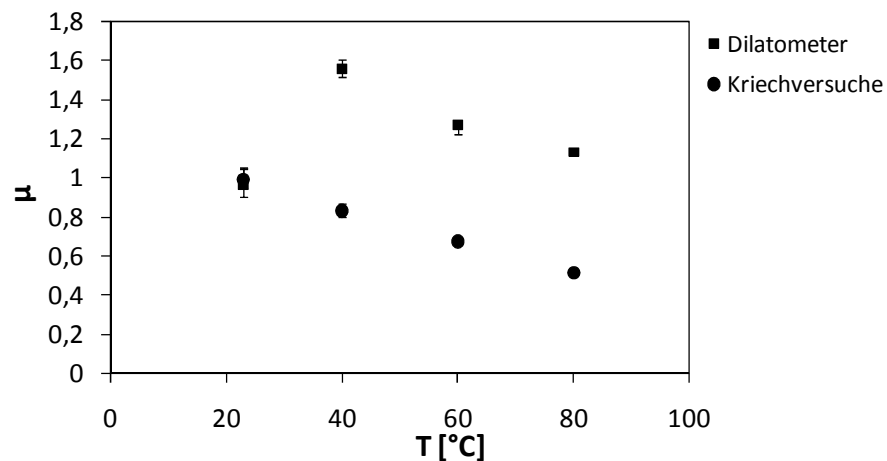


Abbildung 7.19: Alterungsrate berechnet aus Dilatometerdaten und Kriechdaten, PP,

Die Temperaturabhängigkeit ist hier ebenfalls zu erkennen, allerdings liegen die Werte für die amorphen Werkstoffe unter denen, die aus den Kriechversuchen bestimmt werden. Vor allem beim Polycarbonat ist dieser Unterschied besonders deutlich zu erkennen. Diese Abweichung kann daran liegen, dass die Dilatometermessungen die Volumenänderung nur qualitativ nicht aber quantitativ korrekt wiedergeben können. Für eine genaue Untersuchung müssen Versuche mit PALS-Messungen durchgeführt werden, um die Änderung des freien Volumens vollständig auflösen zu können. Diese Abweichung kann auch dadurch auftreten, dass bei der Bestimmung der Alterungsrate aus den Kurzzeitkriechversuchen die Kurven nur horizontal entlang der Zeitachse verschoben werden. Eine notwendige vertikale Verschiebung wird von Struik [14] beschrieben, allerdings in der Effective Time Methode ignoriert, da sie nur schwer quantifiziert werden kann. Diese notwendige vertikale Verschiebung ist auf die Änderung des freien Volumens zurückzuführen und deckt sich mit der Annahme in dem in dieser Arbeit

entwickelten Ansatz zur Beschreibung des temperatur- und lastabhängigen Langzeitverhaltens (Kapitel 6).

Insgesamt kann rein qualitativ bei PMMA in den Versuchen die gleiche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden wie sie auch von Struik in [14] festgestellt wird. Beim PC allerdings ist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erkennen. In [14] wird bei PC von einer konstanten Alterungsrate im untersuchten Temperaturbereich ausgegangen. Diese Abweichung ist eventuell damit zu erklären, dass es sich in [14] um ein Modellpolymer handelt und bei dem untersuchten Polymer um einen technischen Kunststoff. Durch die entsprechenden Additive im Werkstoff kann es hier zu einem veränderten Alterungsverhalten kommen. Auch in [30] wird für ein PC eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Alterung gezeigt, was die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt.

Beim untersuchten PP liegen die Werte leicht über den Werten aus den Kriechversuchen. Des Weiteren ist hier zwischen 23°C und 40°C zunächst ein leichter Anstieg der Alterungsrate zu erkennen. Diese Abweichungen können dadurch auftreten, dass hier vor allem bei höheren Temperaturen noch eine Nachkristallisation stattfindet, die ebenfalls in einer Volumen- und Steifigkeitsänderung resultiert. Rein qualitativ kann der Verlauf der Alterungsrate wie in [24] bestätigt werden. Die Abweichung zwischen Dilatometer und Kriechversuchen für PP bei 23°C kann daraus resultieren, dass der Glasübergangsbereich relativ nahe liegt und somit das Alterungsverhalten bei der unbelasteten Probe im Dilatometertest und bei der belasteten Probe im Kriechversuch unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Denn bei den Kriechversuchen wird bei jedem Messzyklus wieder freies Volumen durch die aufgebrachte Kriechspannung induziert. Auch hierdurch kann sich die Glasübergangstemperatur verschieben, was in einem veränderten Alterungsverhalten resultiert.

Die Lastabhängigkeit ist bei den untersuchten Werkstoffen nur bei Polycarbonat deutlich ausgeprägt. Bei PP ist die Lastabhängigkeit nur sehr schwach ausgeprägt und PMMA weist im untersuchten Lastbereich nahezu keine Lastabhängigkeit auf.

### **7.3 Simulation des Alterungsverhalten**

Im letzten Kapitel wird gezeigt, dass die physikalische Alterung und das freie Volumen stark miteinander korrelieren. Der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz beschreibt die Last- und Temperaturabhängigkeit des Langzeitverhaltens auf der Basis der Änderung des freien Volu-



mens. Nun wird untersucht, in wie weit auch die physikalische Alterung durch diesen Ansatz beschrieben werden kann. Auf der Basis der im Dilatometerversuch gemessenen Volumenänderungen werden Simulationen zu verschiedenen Alterungszeiten bei verschiedenen Alterungstemperaturen durchgeführt. Im nächsten Schritt wird mittels Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip die Alterungsrate aus den simulierten Kurvenverläufen bestimmt. Die so bestimmte Alterungsrate wird mit der im vorherigen Kapitel über die Doolittle-Gleichung berechneten Alterungsrate verglichen.

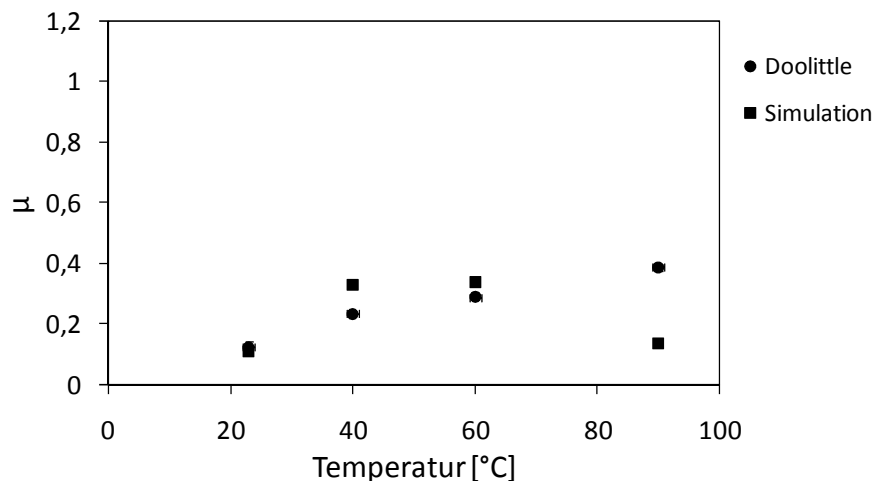


Abbildung 7.20: Vergleich simulierte und berechnete Alterungsrate PC

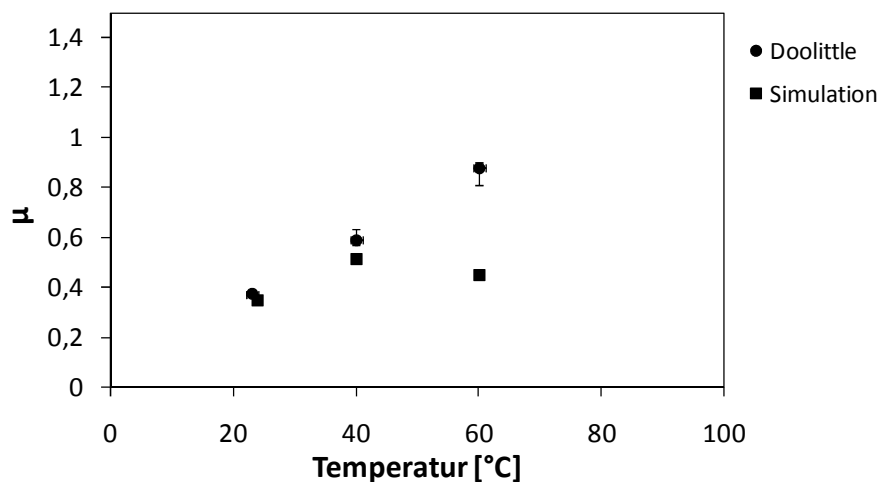


Abbildung 7.21: Vergleich simulierte und berechnete Alterungsrate PMMA

In Abbildung 7.20 und Abbildung 7.21 wird gezeigt, dass das Alterungsverhalten über einen gewissen Temperaturbereich in guter Näherung abgebildet werden kann. Ab einer bestimmten Temperatur kommt es zu einer größeren Abweichung und das Alterungsverhalten kann nicht mehr dargestellt werden. Wie auch die Abweichungen für die Berechnung des temperaturabhängigen Werkstoffverhaltens in 6.8.3, ist dies damit zu erklären, dass das Materialmodell

anhand von Kriechdaten bei Raumtemperatur kalibriert wird. Bei diesen Daten kann der Verlauf der Parameter nur für den Bereich berechnet werden für den lastabhängige Daten vorliegen. Ab einem bestimmten Wert für  $\Delta f$  liegen keine Werte mehr vor und der weitere Verlauf wird durch den extrapolierten Verlauf der Gauss-Funktion bestimmt (Abbildung 6.81).

## 8 Generierung von Langzeitkriechdaten aus Kurzzeitversuchen

Der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz kann nur anhand von einachsigen Zugkriechversuchen kalibriert werden. Diese Daten sind meistens in Werkstoffdatenbanken hinterlegt, so dass für die Berechnungen kein zusätzlicher Versuchsaufwand entsteht. Im Folgenden wird ein Ansatz vorgestellt und validiert, auf der Basis von Kurzzeitversuchen diese Langzeitzugkriechdaten zu generieren. Auf diese Weise kann das vorgestellte Materialmodell, selbst wenn keine Langzeitzugkriechdaten vorliegen, mit einem überschaubaren experimentellen Aufwand kalibriert werden.

Das entwickelte Konzept kombiniert die in Abschnitt 3 beschriebenen Ansätze so miteinander, dass lastabhängige Kriechkurven für einen großen Zeit- und Lastbereich mit geringerem Versuchsaufwand generiert werden können. Die Methode ist ebenfalls in das in Abschnitt A 1 beschriebene Softwaretool integriert, so dass lediglich Kurzzeitdaten als Eingangsgrößen für das Programm benötigt werden und die Modellparameter ausgegeben werden.

Mit Hilfe eines DMTA-Versuchs können, wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, Kriechdaten über große Zeiträume gewonnen werden. Dazu wird zunächst der Speichermodul  $E'$  aus den Versuchsdaten bestimmt. Es ergibt sich zu jedem betrachteten Temperaturniveau eine Messkurve über einem relativ kleinen Frequenzbereich. In der Software wird eine Referenztemperatur ausgewählt und mittels Frequenz-Temperatur-Verschiebung eine Masterkurve bei dieser Temperatur erzeugt. Durch die Verschiebung wird der Frequenzbereich um ein Vielfaches erweitert. Die aus diesem Schritt gewonnenen Verschiebungsfaktoren  $a_\omega$  werden anschließend auch auf den Verlustmodul  $E''$  angewendet. Über die inverse Fourier-Transformation oder die Näherungsformel [39]

$$E(t) = E'(\omega) - 0,4E''(0,4\omega) - 0,014E''(10\omega) \quad 8.1$$

können die frequenzabhängigen Daten in den Zeitbereich transformiert werden. Für die Zeit  $t$  und die Kreisfrequenz  $\omega$  gilt folgender Zusammenhang:

$$t = \frac{1}{2\pi\omega} \quad 8.2$$

Alternativ sind in [157] weitere mögliche Näherungen angegeben, die diese Transformation ebenfalls realisieren. Hieraus ergibt sich eine Kriechkurve bei der gewählten Referenztemperatur und der gemessenen Referenzspannung. Es sind weiterhin Schritte erforderlich, um auch Kriechkurven bei weiteren Spannungsniveaus zu erhalten, mit denen das Modell kalibriert werden kann.

Die Abbildung mehrerer Spannungs-Niveaus erfolgt über eine vertikale spannungsabhängige Verschiebung der Referenzkurve. Als Basis hierfür dienen Kurzzeit-Kriechdaten bei den zu betrachtenden Spannungen. Versuchszeiten von 2-5 h pro Spannungsniveau haben sich als hinreichend erwiesen. Mithilfe der Stützstellen aus den Kurzzeit-Daten kann eine Verschiebung der aus der DMTA erhaltenen Kurve erfolgen und Langzeitkriechdaten für alle betrachteten Spannungsniveaus gewonnen werden (Abbildung 8.1).

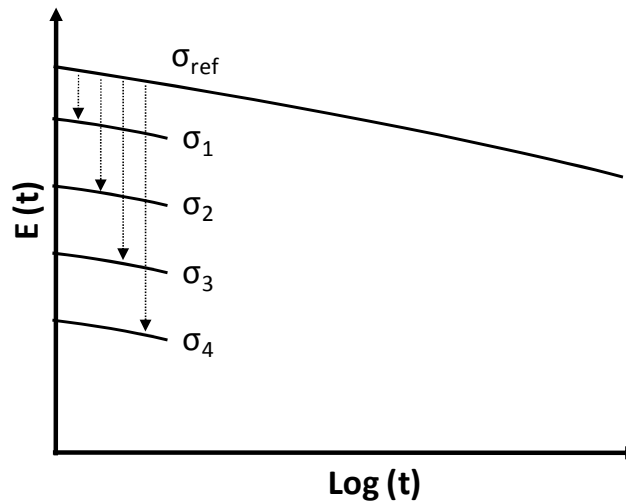


Abbildung 8.1: Vertikale Verschiebung der Referenzkurve auf die spannungsabhängigen Kurzzeitkriechversuche

Auch die Alterungseffekte müssen berücksichtigt werden, um möglichst korrekte Kriechdaten ermitteln zu können. Werden die aus Kurzzeitdaten generierten Kriechkurven mit solchen verglichen, die aus einem Langzeitkriechversuch stammen, so fällt auf, dass das Kriechverhalten bei den Langzeitdaten weniger stark ausgeprägt ist. Dies ist auf Alterungseffekte zurückzuführen. Bei Kenntnis des Alterungsfaktors  $\mu$  kann nach [14] mithilfe von Gleichung 2.12 und 2.13 die effektive Zeit berechnet werden. Hierbei wird die Zeitachse so skaliert, dass die Alterung, die im realen Kriechversuch auftritt, auch im Kurzzeitversuch berücksichtigt werden kann. Die Kalibrierungs-Software kann die Neuskalierung der Zeitachse bei Vorgabe von  $\mu$  automatisch durchführen.

In Abbildung 8.2 sind Kriechdaten mit und ohne Berücksichtigung der physikalischen Alterung dargestellt. Verglichen mit der Kriechkurve aus einem Langzeitkriechversuch [1], können bei Berücksichtigung der physikalischen Alterung die Langzeitdaten in sehr guter Näherung abgebildet werden. Allerdings ist die hier angewendete Alterungsrate deutlich niedriger als die im vorherigen Abschnitt bestimmte Alterungsrate. Nach dem Verfahren von Struik ergibt sich für das verwendete Polycarbonat bei 23°C eine Alterungsrate von ca. 1,1.

Die hier angewendete Alterungsrate beträgt lediglich 0,3 und wird so ausgewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung der Daten erreicht wird. Hiermit wird wiederum gezeigt, dass bei dem Verfahren von Struik auch eine nicht zu vernachlässigende vertikale Verschiebung angewendet werden muss. Bei einer rein horizontalen Verschiebung wird, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, eine viel zu hohe Alterungsrate bestimmt, was dann wiederum zu einer falschen Vorhersage des Alterungsverhaltens führt. Dieser Sachverhalt bestätigt den in dieser Arbeit entwickelten Ansatz, der von einer vertikalen Verschiebung der Kriechkurven in Abhängigkeit von der Änderung des freien Volumens ausgeht.

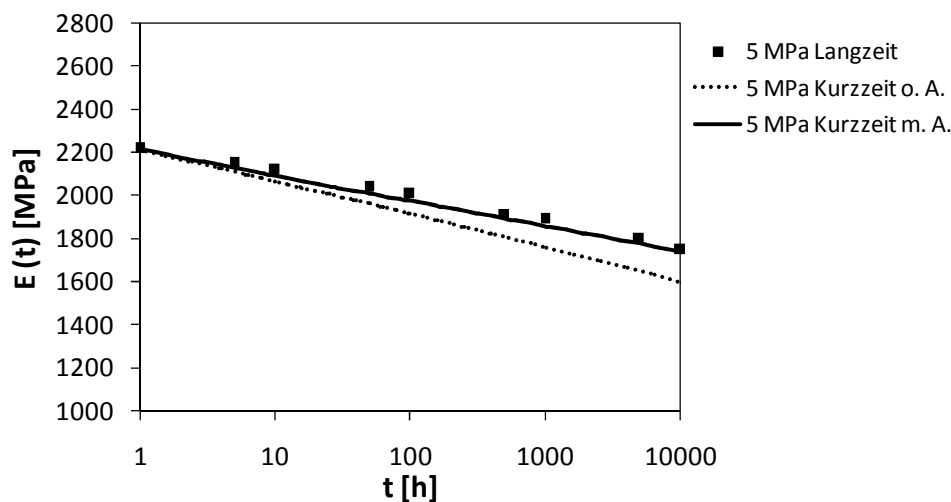


Abbildung 8.2: Vergleich Kriechdaten aus Kurzzeitdaten mit Berücksichtigung ( m.A.) und ohne Berücksichtigung der physikalischen Alterung (o.A.) (Polycarbonat, 23°C, 5MPa)

Abbildung 8.3 zeigt den Vergleich zwischen Langzeitkriechdaten und Kriechdaten aus Kurzzeitversuchen für verschiedene Spannungen. Bei allen Spannungen wird die gleiche Alterungsrate von 0,3 angewendet. Es ist zu erkennen, dass mit höheren Spannungswerten die Kurven stärker voneinander abweichen. Dies ist damit zu erklären, dass die physikalische Alterung lastabhängig ist, was auch schon im vorherigen Kapitel für das verwendete PC gezeigt wird. Je höher also die mechanische Belastung wird, desto geringer ist die Alterungsrate.

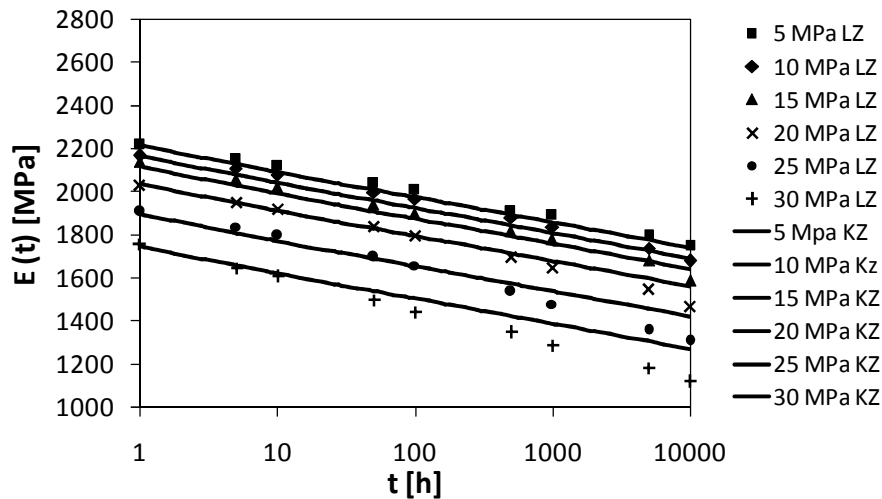


Abbildung 8.3: Vergleich Kriechkurven aus Kurzzeitdaten generiert (mit lastunabhängiger Alterungsrate) und Kriechkurven aus Langzeitkriechversuchen [1] bestimmt (Polycarbonat, 23°C)

In Abbildung 8.4 sind die Kriechkurven dargestellt, bei denen die Alterungsrate angepasst wird, sodass eine bestmögliche Übereinstimmung mit den Langzeitdaten erreicht wird. Die Langzeitkriechdaten bis zu einer Last von 40 MPa können in sehr guter Näherung abgebildet werden. Die hierbei verwendete lastabhängige Alterungsrate ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Im linear viskoelastischen Bereich ist auch bei der Alterungsrate noch keine Lastabhängigkeit zu erkennen. Ab ca. 15 MPa fällt die Alterungsrate ab, bis sie bei ca. 30 MPa einen Wert von Null erreicht. Auch für höhere Lasten bleibt der Wert für die Alterungsrate bei Null. Die Abnahme der Alterungsrate im nichtlinear viskoelastischen Bereich ist damit zu erklären, dass ab einer bestimmten Last das durch die physikalische Alterung relaxierende freie Volumen vergleichsweise gering ist zu dem freien Volumen, das durch die mechanische Last im Kriechversuch induziert wird. Dass die Alterungsrate bei hohen Lasten ab 30 MPa bei Null liegt, hängt eventuell mit plastischen, also irreversiblen Deformationen im Material zusammen, die bei diesen hohen Lasten auftreten und die Volumenrelaxation durch die physikalische Alterung verhindern.

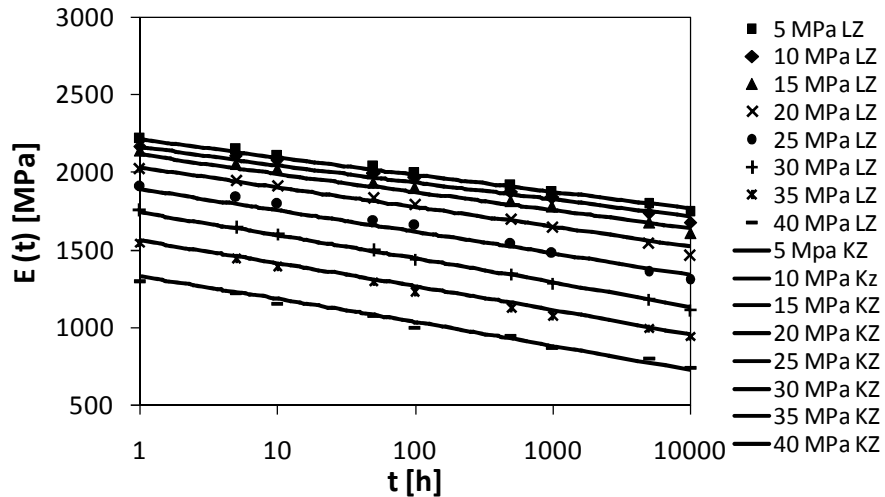


Abbildung 8.4 Vergleich Kriechkurven aus Kurzzeitdaten generiert (mit lastabhängiger Alterungsrate) und Kriechkurven aus Langzeitkriechversuchen bestimmt (Polycarbonat, 23°C)

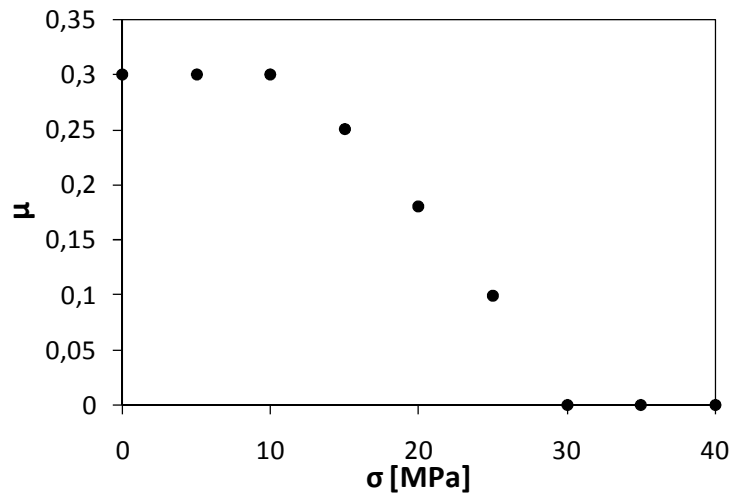


Abbildung 8.5: Verwendete lastabhängige Alterungsrate für das untersuchte Polycarbonat

Abbildung 8.6 zeigt die Langzeitkriechdaten im Vergleich zu den aus dem Kurzzeitverhalten generierten Kriechkurven für ein Polypropylen. Ab 10 Stunden kann der Verlauf der Kriechkurven für alle drei Lasten sehr gut abgebildet werden. Der relativ steile Abfall des Kriechmoduls am Anfang kann durch diesen Ansatz nicht abgebildet werden. Bei diesen Kriechkurven wird die physikalische Alterung ebenfalls nicht berücksichtigt. Trotzdem wird der Verlauf für große Zeiten sehr gut wiedergegeben. Dies kann zum Einen dadurch begründet sein, dass die physikalische Alterung für PP im betrachteten Temperaturbereich (23°C) sehr gering ist und somit im verwendeten Ansatz nicht ins Gewicht fällt. Zum Anderen liegt der untersuchte Temperaturbereich zwischen zwei Glasübergängen, so dass hier nicht mehr von einem thermorheologisch einfachen Verhalten ausgegangen werden kann. Der beschriebene Ansatz kann nur noch auf rein phänomenologischer Basis auf diesen Werkstoff angewendet werden.

Der Fehler, der hierbei gemacht wird, ist unter Umständen größer, als der Einfluss, den die physikalische Alterung auf das Kriechverhalten hat. Außerdem kann bei den teilkristallinen Werkstoffen bei den durchgeführten Versuchen keine klare Trennung zwischen Nachkristallisation und physikalischer Alterung geschehen, was auch zu Fehlern in der Berechnung der Alterungsrate führen kann.

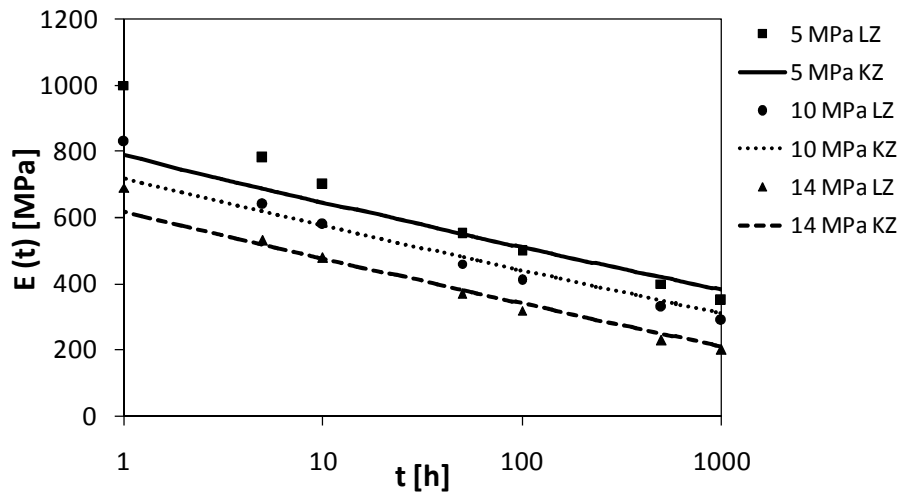


Abbildung 8.6: Vergleich Kriechkurven aus Kurzzeitdaten generiert und Kriechkurven aus Langzeitkriechversuchen bestimmt (Polypropylen, 23°C)

Insgesamt bietet diese Methode trotzdem die Möglichkeit eine gute Aussage über das Langzeitkriechverhalten zu generieren. Es können Kriechdaten bei unterschiedlichen Lasten über mehrere tausend Stunden auf der Basis von Versuchen generiert werden, die jeweils nur wenige Stunden dauern. In Kombination mit dem entwickelten Ansatz zur Simulation des Langzeitdeformationsverhaltens kann so mit vergleichsweise geringem Versuchsaufwand eine zuverlässige Berechnung des Langzeitdeformationsverhaltens durchgeführt werden.

Probleme bestehen bei dieser Methode allerdings noch in der genauen Bestimmung der Alterungsrate, da bei einer rein horizontalen Verschiebung der Kurven im Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip eine zu große Alterungsrate bestimmt wird. Die Quantifizierung eines vertikalen Shifts setzt allerdings die genaue Kenntnis der Änderung des freien Volumens während der Alterung voraus. Diese konnte allerdings im Rahmen der Arbeit nur qualitativ bestimmt werden, weswegen eine ideale Alterungsrate verwendet wird, die auf der Basis der Langzeitdaten bestimmt wird. Auch das Alterungsverhalten der teilkristallinen Werkstoffe erweist sich als komplex, weswegen auch hier weitere Untersuchungen für eine genaue Vorhersage des Langzeitverhaltens notwendig sind.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird durch Versuchsreihen gezeigt, dass das lastabhängige Langzeitverhalten von Kunststoffen vom vorherrschenden hydrostatischen Druck beeinflusst wird. Dieser Zusammenhang kann über die freie Volumentheorie erklärt werden. Durch den vorherrschenden hydrostatischen Druck wird das freie Volumen verändert und somit ändert sich die Mobilität der Makromoleküle. Dies äußert sich makroskopisch in einem veränderten Kriech- oder Relaxationsverhalten.

Basierend auf diesen Versuchen wird zur Simulation des mechanischen Langzeitverhaltens ein Wiechert-Modell schrittweise erweitert und modifiziert. Als Parameter zur Beschreibung der Lastabhängigkeit wird die Änderung des freien Volumens verwendet. Durch gezielte werkstoffgerechte Annahmen, die in Versuchen überprüft und bestätigt werden, wird eine Methodik entwickelt, die es erlaubt, das Materialmodell nur anhand von Zugkriechdaten zu kalibrieren. Dies ist für den Einsatz in der Praxis von enormer Bedeutung, da so oftmals kein zusätzlicher Prüfaufwand entsteht, denn die benötigten Zugkriechdaten sind für viele Kunststoffe in Werkstoffdatenbanken hinterlegt. Die Bestimmung der Versuchsparameter geschieht vollautomatisiert durch einen implementierten Softwareprototyp mit grafischer Nutzeroberfläche.

Das Materialmodell wird erweitert, um basierend auf der Änderung des freien Volumens und einer Modifizierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Langzeitverhaltens zu beschreiben. Bei der Bestimmung der zusätzlichen Modellparameter werden hierfür lediglich temperaturabhängige Kurzzeitkriechversuche über 2-5 Stunden benötigt, so dass auch hierfür der zusätzliche experimentelle Aufwand so gering wie möglich gehalten wird.

Die Validierung des Ansatzes geschieht sowohl anhand von uniaxialen Zugkriechversuchen bei unterschiedlichen Lasten und Temperaturen, als auch an Biaxialversuchen bei verschiedenen Lasten. Auch Langzeitkriechversuche an zwei verschiedenen Probeteilen werden zur Validierung verwendet, um eine Aussage über die Beschreibung des Langzeitverhaltens bei mehrachsiger Last zu erhalten. Es wird gezeigt, dass für die drei untersuchten Werkstoffe PP, PMMA und PC bei allen Validierungsversuchen sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Sowohl die Lastabhängigkeit als auch die Temperaturabhängigkeit können über einen weiten

Bereich abgebildet werden. Auch der Einfluss der physikalischen Alterung kann prinzipiell in das Modell implementiert werden.

Im letzten Kapitel wird zudem ein Ansatz zur Generierung von Langzeitkriechdaten aus Kurzzeitversuchen vorgestellt. Dieser Ansatz erlaubt es, nur anhand von DMTA-Messungen und Kurzzeitkriechversuchen bei verschiedenen Lasten lastabhängige Langzeitkriechkurven zu erzeugen. Falls keine Langzeitkriechkurven für den entsprechenden Werkstoff vorliegen, können die Modellparameter anhand der so generierten Langzeitkriechkurven bestimmt werden, ohne dass ein zu großer zusätzlicher Versuchsaufwand entsteht.

Zusammenfassend wird ein Ansatz generiert, der durch werkstoffgerechte Annahmen eine Bestimmung des last- und temperaturabhängigen Langzeitverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen auf der Basis von Zugkriechdaten erlaubt. Zudem können auch Alterungseinflüsse über den entwickelten Ansatz berücksichtigt werden. Alle drei Einflussfaktoren werden über die Änderung des freien Volumens beschrieben. In weiterführenden Arbeiten ist die Möglichkeit zu untersuchen, inwiefern der Einfluss von weiteren Einflussfaktoren über die Änderung des freien Volumens beschrieben werden kann. Eine Möglichkeit wäre zum Beispiel der Feuchteinfluss. Die Abhängigkeit von Feuchteaufnahme und freiem Volumen wird in mehreren Veröffentlichungen beschrieben, so dass unter Umständen auch dieser Einfluss mit dem entwickelten Ansatz erfasst werden kann.

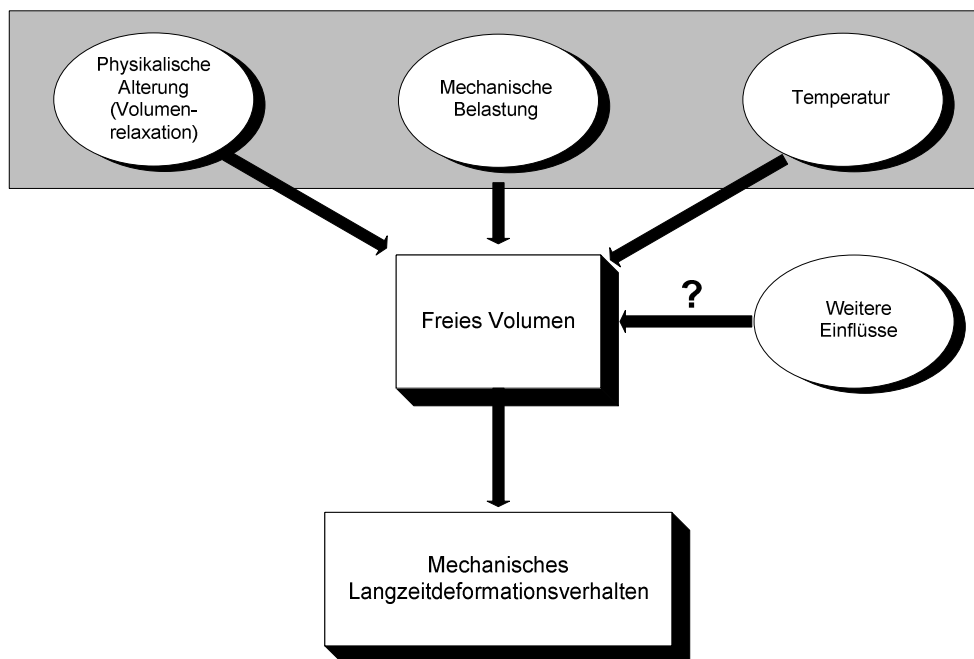


Abbildung 9.1: Funktionsweise des entwickelten Ansatzes

Im nächsten Schritt ist das Materialmodell auf finite Dehnungen zu erweitern. Da bei Langzeitkriechversuchen in der Regel keine allzu großen Dehnungen auftreten, wird diese Erweiterung in der vorliegenden Arbeit zunächst nicht vorgenommen. Dennoch ist gerade bei hohen Temperaturen, bei denen auch höhere Dehnungen auftreten, eine solche Erweiterung empfehlenswert.

Auch im Bereich der physikalischen Alterung bestehen gerade bei den teilkristallinen Werkstoffen noch offene Fragen. Diese Werkstoffe weisen in der Regel, im Gegensatz zu vielen amorphen Werkstoffen, kein thermorheologisch einfaches Verhalten auf. Auch bei der Untersuchung der physikalischen Alterung entstehen hier Probleme durch die mehrfachen Glasübergangspunkte. Zudem können bei der Untersuchung dieser Werkstoffe der Einfluss der Nachkristallisation und der physikalischen Alterung nicht klar getrennt werden, weswegen hier noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

## 10 Symbole und Abkürzungen

### Symbole

$a_T$	horizontaler Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor
$a_\sigma$	Zeit-Spannungs-Verschiebungsfaktor
$a_{te}$	Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsfaktor
$b_T$	vertikaler Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor
$B$	Konstante in der Doolittle-Gleichung
$E$	Zugmodul
$E_c$	Zugkriechmodul
$E_R$	Zugrelaxationsmodul
$E_{\infty}$	elastischer Anteil der Prony-Reihe (Zug)
$E_k$	Prony-Koeffizienten (Zug)
$E'$	Speichermodul
$E''$	Verlustmodul
$\Delta E$	Änderung des Zugmoduls
$\Delta G$	Änderung des Schubmoduls
$\Delta K$	Änderung des Kompressionsmoduls
$f$	Anteil des freien Volumens
$\Delta f$	Änderung des freien Volumenanteils
$\Delta f_T$	Änderung des freien Volumens durch Temperatur
$\Delta f_\sigma$	Änderung des freien Volumens durch mechanische Last
$f_{Tg}$	freier Volumenanteil bei der Glasübergangstemperatur
$G$	Schubmodul
$G_{\infty}$	elastischer Anteil der Prony-Reihe (Schub)
$G_k$	Prony-Koeffizienten (Schub)
$I$	Einheitstensor
$J_R$	Zugrelaxationsnachgiebigkeit
$J_c$	Zugkriechnachgiebigkeit
$K$	Kompressionsmodul
$\Delta L$	Längenänderung
$l_F$	Federweg
$l_{ges}$	Gesamtlänge

$l_0$	Ausgangslänge
$p$	Hydrostatischer Druck
$S_{\text{dev}}$	Spannungsdeviator
$T_{\text{ref}}$	Referenztemperatur
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{\text{gl}}$	untere Glasübergangstemperatur
$T_{\text{gu}}$	obere Glasübergangstemperatur
$t$	Zeit
$t_{\text{ref}}$	Referenzzeit
$t_e$	Alterungszeit
$\Delta V$	Volumenänderung
$v_f$	freies Volumen
$v$	Volumen
$\alpha_{\text{fvg}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens unterhalb der Glasübergangstemperatur
$\alpha_{\text{fvI}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens oberhalb der Glasübergangstemperatur
$\alpha_l$	Volumenausdehnungskoeffizient oberhalb der Glasübergangstemperatur
$\alpha_g$	Volumenausdehnungskoeffizient unterhalb der Glasübergangstemperatur
$\alpha_{\text{fv}}$	Temperaturausdehnungskoeffizient des freien Volumenanteils
$\alpha_{\text{fvg}}$	Temperaturausdehnungskoeffizient des freien Volumenanteils unterhalb $T_g$
$\alpha_{\text{fvI}}$	Temperaturausdehnungskoeffizient des freien Volumenanteils oberhalb $T_g$
$\alpha$	Volumenausdehnungskoeffizient
$\beta$	linearer Ausdehnungskoeffizient
$\varepsilon$	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
$\varepsilon_{22}$	Dehnung in 2-Richtung
$\varepsilon_{\text{vol}}$	Volumetrische Dehnung
$\varepsilon_{11}$	Dehnung in 1-Richtung
$\psi$	reduzierte Zeit
$\phi$	Kriechfunktion
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\lambda$	Effektive Zeit

$\mu$	Alterungsrate
$\tau_k$	Relaxationszeiten
$\sigma_{11}$	Spannung in 1-Richtung
$\sigma_{\text{vol}}$	Volumetrischer Anteil des Spannungstensors
$\sigma_{ij}$	Cauchy-Spannung
$\sigma$	Spannung
$\Delta\sigma$	Spannungsänderung
$\omega$	Kreisfrequenz

**Abkürzungen**

PP	Polypropylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PC	Polycarbonat
PBT	Polybutylenterephthalat
POM	Polyoxymethylen
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
FEM	Finite Elemente Methode
FEA	Finite Elemente Analyse
DMTA	Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
LPW	Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe
PALS	Positronen Annihilations Lebensdauer Spektroskopie
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] CampusPlastics. Campus material database; [www.campusplastics.com](http://www.campusplastics.com).
- [2] Ehrenstein, G. W. and Pongratz, S.: Beständigkeit von Kunststoffen, München, Hanser, 2007.
- [3] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W. and Schmachtenberg, E.: Werkstoffkunde Kunststoffe, München/Wien, Hanser Verlag, 2002.
- [4] DIN, DIN EN ISO 899-1: Bestimmung des Kriechverhaltens, Teil 1: Zeitstand - Zugversuch, 1997.
- [5] DIN, DIN 53441: Prüfung von Kunststoffen - Spannungsrelaxationsversuch, 1984.
- [6] McKenna, G. B., Leterrier, Y. and Schultheisz, C.: The evolution of material properties during physical aging, *Polymer Engineering and Science*, 35 (1995) 403-410.
- [7] Schwarzl, F. R. and Zahradnik, F.: The time temperature position of the glass-rubber transition of amorphous polymers and the free volume, *Rheologica Acta*, 19 (1980) 137-152.
- [8] Struik, L. C. E.: On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation, *Polymer*, 38 (1997) 4053-4057.
- [9] Knauss, W. G. and Emri, I. J.: Nonlinear viscoelasticity based on free volume consideration, *Computers & Structures*, 13 (1981) 123-128.
- [10] Greiner, R. and Schwarzl, F. R.: Volume relaxation and physical aging of amorphous polymers I. Theory of volume relaxation after single temperature jumps, *Colloid & Polymer Science*, 267 (1989) 39-47.
- [11] Ferry, J. and Stratton, R.: The free volume interpretation of the dependence of viscosities and viscoelastic relaxation times on concentration, pressure and tensile strain, *Colloid & Polymer Science*, 171 (1960) 107-111.
- [12] Brostow, W.: Time-stress correspondence in viscoelastic materials: An equation for the stress and temperature, *Materials Research Innovations*, 3 (2000) 347-351.
- [13] Doolittle, A. K.: Studies in Newtonian Flow 1-3, *Journal of Applied Physics*, 22 (1951).
- [14] Struik, L. C. E.: Physical aging in amorphous polymers and other materials, Amsterdam, Elsevier, 1978.



- [15] Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D.: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3701-3707.
- [16] Simha, R. and Roberston, R. E.: Free volume and stochastic theory of volume relaxation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2006) 2663-2666.
- [17] Rudolph, N.: Druckverfestigung amorpher Thermoplaste, Dissertation, Technische Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [18] Engelsing, K.: Einfluß des freien Volumens auf das verarbeitungsabhängige Deformationsverhalten spritzgegossener amorpher Thermoplaste, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2000.
- [19] Ehrenstein, G. W.: Polymerwerkstoffe - Struktur, Eigenschaften, Anwendung, München, Wien, Hanser Verlag, 1999.
- [20] Carlowitz, B.: Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, München, Hanser Verlag, 1990.
- [21] Kolařík, J.: Tensile creep of thermoplastics: Time-strain superposition of non-iso free-volume data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 736-748.
- [22] Drozdov, A. D.: A model for the nonlinear viscoelastic response in polymers at finite strains, *International journal of solids and structures*, 35 (1998) 2315-2347.
- [23] Krevelen, D. W. V.: *Properties of Polymers*, Amsterdam, Elsevier, 2008.
- [24] Struik, L. C. E.: The mechanical behaviour and physical aging of semicrystalline polymers: 1, *Polymer*, 28 (1987) 1521-1533.
- [25] Struik, L. C. E.: The mechanical behaviour and physical aging of semicrystalline polymers: 2, *Polymer*, 28 (1987) 1534-1542.
- [26] Struik, L. C. E.: The mechanical behaviour and physical aging of semi-crystalline polymers: 3. Prediction of long term creep from short time tests, *Polymer*, 30 (1989) 799-814.
- [27] Struik, L. C. E.: The mechanical behaviour and physical aging of semi-crystalline polymers: 4, *Polymer*, 30 (1989) 815-830.
- [28] Brinson, H. F. and Brinson, L. C.: *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*, New York, Springer Verlag, 2008.

- [29] McKenna, G. B.: Mechanical rejuvenation in polymer glasses: Facts or fallacy, *Journal of Physics*, 15 (2003) 737-763.
- [30] OConnell, P. A. and McKenna, G. B.: Large deformation response of polycarbonate: Time-temperature, time-aging time and time-strain superposition, *Polymer Engineering and Science*, 37 (1997) 1485-1495.
- [31] Yu, M., Luo, W. and Peng, X.: Numerical simulation and experimental study on rheological properties of polypropylene, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 14 (2007) 151-153.
- [32] Luo, W., Wang, C., Vu-Khan, T. and Jazouli, S.: Time stress equivalence application to nonlinear creep of polypropylene, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 14 (2007) 310-313.
- [33] Lewen, B.: Das nichtlinear viskoelastische Verhalten von Kunststoffen am Beispiel der Zeit-Temperatur-Verschiebung und der Querkontraktionszahl, Dissertation, IKV, RWTH Aachen, Aachen, 1991.
- [34] Woicke, N., Keuerleber, M., Hegemann, B. and Eyerer, P.: Three-dimensional thermorheological behavior of isotactic polypropylene across glass transition temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 877-880.
- [35] Michaeli, W. and Küsters, K.: Last und Temperatur - Modell zur Langzeitabschätzung, Kunststoffgerecht Simulieren - Auslegung von Spritzgussbauteilen mit CAE, Fachtagung zur Werkstoffverarbeitung IKV RWTH Aachen (2009), 19. und 20. März.
- [36] Zhao, R., Luo, W., Li, Q. and Chen, C.: Application of Time-Aging Time and Time-Temperature-Stress Equivalence to nonlinear creep of Polymeric Materials *Materials science Forum*, 575-578 (2008) 7751-7756.
- [37] Jazouli, S., Luo, W., Bremand, F. and Vu-Khanh, T.: Nonlinear creep behavior of viscoelastic polycarbonate, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 531-536.
- [38] Michaeli, W. and Küsters, K.: Langzeitabschätzung; Kunststoffgerecht Simulieren - Auslegung von Spritzgussteilen mit CAE, Fachtagung zur Werkstoffverarbeitung IKV RWTH Aachen (2009), 19. und 20. März.
- [39] Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [40] Markovitz, H.: Superposition in rheology, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 50 (1975) 431-456.
- [41] Knauss, W. G. and Zhu, W.: Nonlinearly viscoelastic behavior of polycarbonate. I. response under pure shear, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 6 (2002) 231-269.

- [42] Arnold, J. C. and Venditti, N. P.: Prediction of the longterm creep behaviour of hydroxyapatite filled polymethylmethacrylate bone cements, *Journal of Materials Science*, 18 (2007) 1849-1858.
- [43] Guedes, R. M., Gomes, M. and Simoes, J. A.: DMTA analysis for long-term mechanical behaviour prediction of PMMA-based bone cements, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 17 (2006) 1173-1189.
- [44] Schwarzl, F. R.: Numerical calculation of creep compliance from dynamic data for linear viscoelastic materials, *Rheologica Acta*, 9 (1970) 382-395.
- [45] Strganac, T. W. and Golden, H. J.: Predictions of nonlinear Viscoelastic Behaviour using a hybrid approach, *International journal of solids and structures* 33 (1995) 4561-4570.
- [46] Golden, H., Strganac, T. and Schapery, R., A test and analysis protocol to rapidly characterize nonlinear viscoelastic properties of balloon materials 34th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, NV, 1996.
- [47] Golden, H. J., Strganac, T. W. and Schapery, R. A.: An approach to characterize nonlinear viscoelastic material behavior using dynamic mechanical tests and analyses, *Journal of Applied Mechanics*, 66 (1999) 872-878.
- [48] Strganac, T. W., Letton, A., Payne, D. F. and Biskup, B. A.: Characterization of nonlinear viscoelastic behaviour using a dynamic-mechanical approach, *AIAA Journal*, 33 (1995) 904-910, May.
- [49] Grellmann, W. and Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*, München, Hanser, 2005.
- [50] Akinay, A. E. and Brostow, W.: Long-term service performance of polymeric materials from short-term tests: prediction of the stress shift factor from a minimum of data, *Polymer*, 42 (2001) 4527-4532.
- [51] Kolarík, J. and Pegoretti, A.: Non-linear tensile creep of polypropylene: Time-strain superposition and creep prediction, *Polymer*, 47 (2006) 346-356.
- [52] O'Connell, P. A. and McKenna, G. B.: The non-linear viscoelastic response of polycarbonate in torsion: an investigation of time-temperature and time-strain superposition, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 6 (2002) 207-229.
- [53] Henseler, J.: Spannungsrissbildung von amorphen Kunststoffen unter Medieneinfluss: Werkstoffspezifische Grundlagen zur Berücksichtigung des Phänomens der Bauteilauslegung, *Dissertation, RWTH Aachen*, Aachen, 2008.
- [54] Schmachtenberg, E. and Henseler, J., Development of a new testing method for a time lapsed analysis of environmental stress cracking in polymers, *Proceedings of the 21st Annual Technical Conference of the Polymer Processing Society*, 2005.

- [55] Reichelt, E.: Langzeitdeformationsverhalten von Thermoplasten, *Kunststoffe*, 85 (1995) 384-386.
- [56] Reichelt, E.: Langzeitdeformationsverhalten von Kunststoffen, *Kunststoffe*, 76 (1986) 971-974.
- [57] Ehrenstein, G. W. and Dallner, C.: Simulation of the time-, temperature- and stressdependent elastic, viscous and retarded creep behaviour, *Society of Plastic Engineers ANTEC 2003 Plastics: Annual Technical Conference*, 3 (2003) 3599-3603.
- [58] Wieser, J.: Zum Deformationsverhalten thermoplastischer Kunststoffe unter ein- und mehrachsigen Beanspruchungen, *Dissertation, Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt*, 1998.
- [59] Bailey, R. W., *Creep of steel under simple and compound stresses and the use of high initial temperature in steam power plants*, Tokyo Sectional Meeting of the World Power Conference, Tokyo, 1929.
- [60] Norton, F. H., *The creep of steel at high temperature*, McGraw Hill, 1929.
- [61] Findley, W. N., *Creep characteristics of plastics*, Symposium of Plastics ASTM, 1944, pp. 841.
- [62] Findley, W. N. and Khosla, G.: An equation for tension creep of three unfilled thermoplastics, *SPE Journal*, 12 (1956) 20.
- [63] Findley, W. N. and Peterson, D. B.: Prediction of long-time creep with ten-year creep data on four plastic laminates, *Proceedings of ASTM*, 58 (1958) 841.
- [64] Sarabi, B.: Das Anstrengungsverhalten von Polymerwerkstoffen infolge ein- und zweiachsigen Kriechens - Ermittlung von Langzeitbemessungskennwerten, *Dissertation, Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel, Kassel*, 1984.
- [65] Ehrenstein, G. W. and Stampfer, S.: Einfluß des Molekulargewichts und des Glasfasergehalts auf das Kriechen von Thermoplasten, *GAK*, 48 (1995) 372-378.
- [66] Overath, F.: Das Verhalten von Thermoplasten im Bereich kleiner Verformungen, *Dissertation, IKV, RWTH Aachen, Aachen*, 1979.
- [67] Roskothen, H.-J.: Untersuchung zur Dimensionierung von Bauteilen aus Kunststoff, *Dissertation, IKV, RWTH Aachen, Aachen*, 1974.
- [68] Giencke, E. and Meder, G.: Ermittlung der Kriechfunktionen von zweiachsig beanspruchten Harzen und Laminaten aus den Meßwerten für einachsig beanspruchten Harzen, *Materialprüfung* 23 (1981) 75-85.

- [69] Findley, W. N., Lai, J. S. and Onaran, K.: Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials, Dover Publications, 1976.
- [70] Zaslavsky, M.: The effect of biaxial stress on the creep properties of polymethyl methacrylate, *Polymer Engineering and Science*, 9 (1969) 105-114.
- [71] Gutberlet, D.: Ansätze zur verbesserten Werkstoffbeschreibung für die Dimensionierung von thermoplastischen Kunststoffen, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung RWTH, Aachen, 2000.
- [72] Brandt, M.: CAE-Methoden für die verbesserte Auslegung thermoplastischer Spritzgussbauteile, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Aachen, 2006.
- [73] Boltzmann, L.: Zur Theorie der elastischen Nachwirkung, *Annalen der Physik*, 7 (1876).
- [74] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2007.
- [75] Leaderman, H.: Elastic creep properties of filamentous materials, Massachusetts Institute of Technolog. Dept. of Mechanical Engineering, Thesis (Sc.D.), Massachusetts, 1941.
- [76] Luo, W. B., Jazouli, S. and Vu-Khanh, T.: Modeling of nonlinear viscoelastic creep of polycarbonate, *E-Polymers* (2007) 11.
- [77] Green, A. E. and Rivlin, R. S.: The mechanics of non-linear materials with memory - Part I, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1 (1957) 1-21.
- [78] Green, A. E., Rivlin, R. S. and Spencer, A. J. M.: The mechanics of non-linear materials with memory - Part II, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 3 (1959) 82-90.
- [79] Adeyeri, J. B., Krizek, R. J. and Achenbach, J. D.: Multiple integral description of the nonlinear viscoelastic behaviour of a clay soil, *Trans. Soc. Rheol.*, 14 (1970) 375-392.
- [80] Distefano, N. and Todeschini, R.: Modeling, identification and prediction of a class of nonlinear viscoelastic materials (I), *International journal of solids and structures*, 9 (1973) 805-818.
- [81] Findley, W. N.: Combined stress creep of nonlinear viscoelastic material, (1973) 263-286.

- [82] Foot, C. J. and Ward, I. M.: The non-linear viscoelastic behaviour of isotropic polyethylene terephthalate, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 20 (1972) 165-177.
- [83] Lifshitz, J. M. and Kolsky, H.: Non-linear viscoelastic behavior of polyethylene, *International journal of solids and structures*, 3 (1967) 383-397.
- [84] Morgan, C. J. and Ward, I. M.: The temperature dependence of non-linear creep and recovery in oriented polypropylene, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 19 (1971) 165-178.
- [85] Schapery, R. A.: On Characterization of nonlinear viscoelastic materials, *Polymer Engineering and Science*, 9 (1969) 295-&.
- [86] Cardon, A. H., Qin, Y., Van Vossle, C. and Bouquet, P.: Prediction of the residual structural integrity of a polymer matrix composite construction element, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 4 (2000) 155-167.
- [87] Haj-Ali, R. M. and Muliana, A. H.: Numerical finite element formulation of the Schapery non-linear viscoelastic material model, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 59 (2004) 25-45.
- [88] Scrypnik, I. D., Spoormaker, J. L. and Kandachar, P., A constitutive model for long-term behaviour of polymers, Time dependent and nonlinear effects in *Polymers and Composites*, West Conshohocken, 2000, pp. 70-82.
- [89] Schapery, R. A.: Nonlinear viscoelastic and viscoplastic constitutive equations with growing damage, *International Journal of Fracture*, 97 (1999) 33-66.
- [90] Poon, H. and Ahmad, M. F.: A finite element constitutive update scheme for anisotropic, viscoelastic solids exhibiting non-linearity of the Schapery type, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 46 (1999) 2027-2041, Dec.
- [91] Beijer, J. G. J. and Spoormaker, J. L.: Solution strategies for FEM analysis with nonlinear viscoelastic polymers, *Computers and Structures*, 80 (2002) 1213-1229.
- [92] Scrypnik, I. D., Spoormaker, J. L. and Smit, W.: Implementation of Constitutive Model in FEA for Nonlinear Behaviour of Plastics, Time dependent and nonlinear effects in *Polymers and Composites*. Time dependent and nonlinear effects in *Polymers and Composites*, West Conshohocken, 2000.
- [93] Glißmann, M.: Beanspruchungsgerechte Charakterisierung des mechanischen Werkstoffverhaltens thermoplastischer Kunststoffe in der Finite-Elemente Methode, Dissertation, IKV, RWTH Aachen, Aachen, 2003.
- [94] Williams, M. L.: A structural analysis of viscoelastic materials, *AIAA Journal*, 2 (1964) 785-808.

- [95] Dallner, C. and Ehrenstein, G. W.: Modellierung des Langzeit-Verformungsverhaltens von Kunststoffen, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34 (2003) 34-38.
- [96] Schmachtenberg, E.: Die mechanischen Eigenschaften nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Aachen, 1985.
- [97] Schmachtenberg, E., Krumpholz, T. and Brandt, M.: Describing the non-linear viscoelastic material behaviour of thermoplastics, *Society of Plastics Engineers Antec Antec* (2005) 5.
- [98] Troost, A.: Einfache mechanische Modelle und Zustandsgleichungen mit Berücksichtigung der Schädigung zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens im Zug- und Kriechversuch, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 14 (1983) 336-341.
- [99] Partom, Y. and Schanin, I.: Modeling nonlinear viscoelastic response, *Polymer Engineering and Science*, 23 (1983) 849-859.
- [100] Menges, G. and Schmachtenberg, E.: Deformation Model, *Kunststoffe*, 77 (1987) 20-22.
- [101] Wanders, M.: Beitrag zur Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe unter mehrachsiger Beanspruchung, Dissertation, Institut für Kunststoffe im Maschinenbau Universität GH Essen, Essen, 1999.
- [102] Schmachtenberg, E. and Wanders, N. M., Modelling of the mechanical behaviour of nonlinear viscoelastic materials under multi-dimensional state of stress, *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Düsseldorf: Springer, 2001.
- [103] Schmachtenberg, E. and Schoeche, N.: Advances in calculating thermally induced stresses in nonlinear viscoelastic materials, *Polymer Engineering and Science*, 39 (1999) 767-777, Apr.
- [104] Yazici, M.: Beitrag zur Simulation des mechanischen Verhaltens nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe unter nichtisothermen und mehrachsigen Beanspruchungen, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Aachen, 2004.
- [105] Naumann, T.: Entwicklung einer Prüfmaschine zur Ermittlung des mechanischen Verhaltens von Polymerwerkstoffen unter Langzeitbelastung, unveröffentlichte Diplomarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.

- [106] Volz, G.: Erweiterung und Optimierung eines Steuerungsprogramms für einen Langzeitprüfstand, unveröffentlichte Studienarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2010.
- [107] Lüdeke, T.: Konstruktion einer Klimakammer für einen Langzeitprüfstand, unveröffentlichte Studienarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [108] Volkamer, C.: Inbetriebnahme und Optimierung eines Langzeitprüfstandes, unveröffentlichte Studienarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [109] Trapp, C.: Optimierung und Erweiterung eines Systems zur optischen Dehnungsmessung, unveröffentlichte Studienarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [110] Ciuca, D.: Implementierung einer Temperatur- und Feuchteregeleung einer Klimakammer, unveröffentlichte Studienarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2010.
- [111] EN-ISO, EN ISO 527: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften, 1996.
- [112] Krumholz, T.: Das mechanische Verhalten thermoplastischer Kunststoffe unter Druckbeanspruchung im Hinblick auf eine beanspruchungsgerechte Dimensionierung von Kunststoffbauteilen, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung RWTH Aachen, Aachen, 2005.
- [113] EN-ISO604:2003, Bestimmung von Druckeigenschaften, 2003.
- [114] Kaiser, M. and Stommel, M.: Mean-Field Homogenization of Short-Fiber Reinforced Polymers Including Load-Dependent Matrix Yielding, *Journal of Polymer Engineering*, submitted (2012).
- [115] Barr, B. I. G. and Liu, K. L. W.: A compact shear test specimen, *Journal of Materials Science Letters*, 2 (1983) 663-664.
- [116] Pintado, P. and Canas, J.: Numerical analysis of notched shear specimens for composite materials, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 10 (1991) 198-211.
- [117] Richard, H. A.: A new compact shear specimen, *International Journal of Fracture*, 17 (1981) R105-R107.
- [118] Arcan, M.: The Iosipescu shear test as applied to composite materials - Discussion, *Experimental Mechanics*, 24 (1984) 66-67.



- [119] Iosipescu, N.: New accurate procedure for single shear testing of metals, *Journal of Materials* 2(1967) 537-566.
- [120] Adams, D. D. A comparison of shear test methods  
<http://www.compositesworld.com/articles/a-comparison-of-shear-test-methods>.
- [121] Hung, S. C. and Liechti, K. M.: An evaluation of the Arcan specimen for determining the shear moduli of fiber-reinforced composites, *Experimental Mechanics*, 37 (1997) 460-468.
- [122] Pucillo, G. P., Grasso, M., Penta, F. and Pinto, P.: On the mechanical characterization of materials by Arcan-type specimens, *Engineering Fracture Mechanics*, 78 1729-1741.
- [123] Arcan, M., Goldenberg, N. and Nicolau, E.: On the Most Suitable Specimen Shape for Testing Shear Strength of Plastics, *International Symposium on Plastics Testing and Standardization*, ASTM Special Technical Publication No. 247 (1959) 7.
- [124] Arcan, M., Hashin, Z. and Voloshin, A.: A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials - A specially designed specimen yields material properties under pure shear or uniform plane-stress conditions, *Experimental Mechanics*, 18 (1978) 141-146.
- [125] Hung, S. C. and Liechti, K. M.: Finite element analysis of the Arcan specimen for fiber reinforced composites under pure shear and biaxial loading, *Journal of Composite Materials*, 33 (1999) 1288-1317.
- [126] Cognard, J. Y., Sohier, L. and Davies, P.: A modified Arcan test to analyze the behavior of composites and their assemblies under out-of-plane loadings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (2011) 111-121.
- [127] Seitzl, S., Huta, P. and Fernandez-Canteli, A., Arcan-Richard specimens: Is there a pure shear mode?, *Key Engineering Materials*, 9th International Conference on Fracture and Damage Mechanics, FDM 2010, pp. 345-348.
- [128] Choupani, N.: Experimental and numerical investigation of the mixed-mode delamination in Arcan laminated specimens, *Materials Science and Engineering A*, 478 (2008) 229-242.
- [129] El-Hajjar, R. and Haj-Ali, R.: In-plane shear testing of thick-section pultruded FRP composites using a modified Arcan fixture, *Composites Part B: Engineering*, 35 (2004) 421-428.
- [130] Becker, F.: Entwicklung einer Beschreibungsmethodik für das mechanische Verhalten unverstärkter Thermoplaste bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten, *Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, 2009.

- [131] Adams, D. F. and Walrath, D. E.: Current status of the Iosipescu shear test method, *Journal of Composite Materials*, 21 (1987) 494-507.
- [132] Adams, D. F. and Walrath, D. E.: Iosipescu shear properties of smc composite materials. ASTM Special Technical Publication, 1982.
- [133] Zimmer, J.: Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur Kompressionsmodulmessung von Elastomerwerkstoffen und zur Ermittlung des mechanischen Verhaltens durch allseitig Druck belasteter Gummiprobekörper, unveröffentlichte Diplomarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [134] Stommel, M. and Zimmermann, J., Determination of the behaviour of rubber components under hydrostatic pressure, *European Conference on Constitutive Models for Rubber VII*, Dublin, 2011.
- [135] Struik, L. C. E.: The mechanical enhancement of physical aging, *Polymer*, 21 (1980) 962-967.
- [136] Robertson, R. E., Simha, R. and Curro, J. G.: Free volume and the kinetics of aging of polymer glasses, *Macromolecules*, 17 (1984) 911-919.
- [137] L. C. E. Struik: Physical aging in plastics and other glassy materials, *Polymer Engineering and Science*, 17 (1977) 165-173.
- [138] Knauss, W. G. and Emri, I.: Volume change and the nonlinearly thermo-viscoelastic constitution of polymers, *Polymer Engineering and Science*, 27 (1987) 86-100.
- [139] Losi, G. U. and Knauss, W. G.: Free volume theory and nonlinear thermoviscoelasticity, *Polymer Engineering and Science*, 32 (1992) 542-557.
- [140] Struik, L. C. E.: Volume relaxation in polymers, *Rheologica Acta*, 5 (1966) 303-311.
- [141] Stommel, M., Stojek, M. and Korte, W.: FEM zur Berechnung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen, München, Hanser Verlag, 2011.
- [142] Schwarzl, F.: Linear viscoelastic behaviour of isotropic materials I - Transient measurements, *Kolloid-Zeitschrift*, 148 (1956) 47-57.
- [143] Frank, U.: Die Querkontraktionszahl von Kunststoffen, dargestellt am Beispiel amorpher Thermoplaste, Dissertation, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1984.

- [144] Kolupaev, V. A., Moneke, M. and Becker, F.: Mehraxiales Kriechen von Thermoplastformteilen, Fortschritt-Bericht VDI 703, Düsseldorf, VDI-Verlag, 2005.
- [145] Kolupaev, V. A., Moneke, M., Becker, F. and Amberg, J.: Die Querkontraktionszahl beim Kriechen von Thermoplasten und ihre Anwendung im Materialmodell, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V. - Werkstoffprüfung 2004 (2004) 273-278.
- [146] Qvale, D. and Ravi-Chandar, K.: Viscoelastic characterization of polymers under multiaxial compression, Mechanics of Time-Dependent Materials, 8 (2004) 193-214.
- [147] Arzoumanidis, G. A. and Liechti, K. M.: Linear viscoelastic property measurement and its significance for some nonlinear viscoelasticity models, Mechanics of Time-Dependent Materials, 7 (2003) 209-250.
- [148] Deng, T. H. and Knauss, W. G.: The Temperature and Frequency Dependence of the Bulk Compliance of Poly(Vinyl Acetate). A Re-Examination, Mechanics of Time-Dependent Materials, 1 (1997) 33-49.
- [149] Sane, S. B. and Knauss, W. G.: The Time-Dependent Bulk Response of Poly (Methyl Methacrylate), Mechanics of Time-Dependent Materials, 5 (2001) 293-324.
- [150] Tschoegl, N. W., Knauss, W. G. and Emri, I.: Poisson's ratio in linear viscoelasticity - a critical review, Mechanics Time-Dependent Materials, 6 (2002) 3-51.
- [151] Saraswat, M. K., Jansen, K. M. B., Patel, M. D., Ernst, L. J., Bohm, C., Kessler, A., Preu, H. and Stecher, M.: Time dependence and viscoelasticity of bulk modulus of the molding compounds. Topical Conference on New Advances in Polymer Characterization, Society of Plastics Engineers, Wilmington, Delaware, 2008.
- [152] Naumann, T. and Stommel, M., Modelling the Load and Temperature Dependent Long Term Behaviour of PC and POM, 5<sup>th</sup> International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Mechanics, ICAMEM 2010, Hammamet, Tunisia, 2010.
- [153] Naumann, T. and Stommel, M.: Simulation of the long term behaviour of plastics components, Austrian-Slovenian Polymer Meeting 2010 (Leoben, Austria) (2010).
- [154] Naumann, T. and Stommel, M.: Simulation of the long term behaviour of plastics components, Macromolecular Symposia 311 (2012) 92-97.

- [155] Naumann, T. and Stommel, M., Simulation des Langzeitverhaltens von Kunststoffen (Simulation of the Long Term Behaviour of Polymers), Berechnung und Simulation im Fahrzeugbau, VDI Berichte 2107, Baden-Baden, 2010.
- [156] Naumann, T. and Stommel, M., Simulation nichtlinear viskoelastische Eigenschaften von Kunststoffen, Deutsche SIMULIA - Konferenz Heidelberg, 2010.
- [157] Schwarzl, F.: Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren, Heidelberg, Springer Verlag, 1990.
- [158] Fritsch, A., Relaxation und Kriechen in der Ingenieurpraxis, Tagung Kunststoffe und Simulation, Hanser, München, 2011.
- [159] Simha, R. and Boyer, R. F.: On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers, The Journal of Chemical Physics, 37 (1962) 1003-1007.
- [160] Fox Jr, T. G. and Flory, P. J.: Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight, Journal of Applied Physics, 21 (1950) 581-591.
- [161] Boyer, R. F. and Spencer, R. S.: Thermal expansion and second-order transition effects in high polymers: Part I. Experimental results, Journal of Applied Physics, 15 (1944) 398-405.
- [162] Boyer, R. F. and Spencer, R. S.: Thermal expansion and second-order transition effects in high polymers: PART II. Theory, Journal of Applied Physics, 16 (1945) 594-607.
- [163] Spencer, R. S. and Boyer, R. F.: Thermal Expansion and Second-Order Transition Effects in High Polymers: III. Time Effects, Journal of Applied Physics, 17 (1946) 398-404.
- [164] Dlubek, G., Clarke, A., Fretwell, H., Dugdale, S. and Alam, M.: Positron lifetime studies of free volume hole size distribution in amorphous and in semi-crystalline polymers, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 211 (1996) 69-76.
- [165] von Ardenne, M.: Effekte der Physik und ihre Anwendungen, Deutsch, 2005.
- [166] Hagiwara, K., Ougizawa, T., Inoue, T., Hirata, K. and Kobayashi, Y.: Studies on the free volume and the volume expansion behavior of amorphous polymers, Radiation Physics and Chemistry, 58 (2000) 525-530.
- [167] Jean, Y. C., Mallon, P. E. and Schrader, D. M.: Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1989.

- [168] Dlubek, G., Pionteck, J. and Kilburn, D.: The structure of the free volume in poly (styrene-co-acrylonitrile) from positron lifetime and pressure volume temperature (PVT) experiments: I. Free volume from the Simha-Somcynsky analysis of PVT experiments, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205 (2004) 500-511.
- [169] Debowska, M., Rudzinska-Girulska, J., Piglowski, J., Suzuki, T. and Slusarczyk: Free volume studies in polyamide, acrylic rubber and their blend, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11 (2003) 120-125.
- [170] Chen, Z., Uedono, A., Suzuki, T. and He, J.: Positron annihilation study of free volume holes in polymers and polymer blends, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 255 (2003) 291-294.
- [171] Consolati, G.: Temperature dependence of nanoholes free volume in polypropylene glycols, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 3.
- [172] Hill, A. J. and Agrawal, C. M.: Positron lifetime spectroscopy characterization of thermal history effects on polycarbonate, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 5036-5042.
- [173] Kanig, G.: Das freie Volumen und die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten und der Molwärme bei der Glasübergangstemperatur von Hochpolymeren, *Colloid & Polymer Science*, 233 (1969) 829-845.
- [174] Bueche, F.: *Physical Properties of Polymers*, New York, Interscience, 1962.
- [175] Tobolski, A.: *Properties and Structure of Polymers*, New York, London, John Wiley & Sons 1960.
- [176] Wästlund, C.: *Free Volume Determination in Polymers and Polymer Blends*, Dissertation, Department of Polymer Technology, Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1997.
- [177] Schapery, R. A.: Nonlinear viscoelastic solids, *International journal of solids and structures*, 37 (2000) 359-366.
- [178] Schapery, R. A.: Nonlinear Viscoelastic and Viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 1 (1997) 209-240.
- [179] Lou, Y. C. and Schapery, R. A.: Viscoelastic Characterization of a nonlinear fiber-reinforced plastic, *Journal of Composite Materials*, 5 (1971) 208-234.
- [180] Klompen, E. T. J. and Govaert, L. E.: Nonlinear viscoelastic behaviour of thermorheologically complex materials: A modelling approach, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 3 (1999) 49-69.

- [181] Frick, A. and Stern, C.: DSC-Prüfung in der Anwendung, München Hanser, 2006.
- [182] Ehrenstein, G. W., Riedel, G. and Trawiel, P.: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, Hanser, 2003.
- [183] Domininghaus, H.: Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen, 7. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Berlin, Springer Verlag, 2008.
- [184] Mezger, T.: Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillationsrheometern- 2nd edition, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2007.
- [185] Gedde, U. W.: Polymer Physics, Chapman & Hall, 1995.
- [186] Weber, K.: Entwicklung eines Programms zur Kalibrierung eines nichtlinear viskoelastischen Materialmodells und Generierung von Langzeitdaten aus Kurzzeitversuchen unveröffentlichte Diplomarbeit, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.

## 12 Anhang

### A 1 Programm zur automatisierten Bestimmung der Modellparameter

Wie in Kapitel 6.6 gezeigt wird, sind einige aufwendige Umrechnungen und Approximationen notwendig, um die Modellparameter auf der Basis von Zugkriechdaten zu bestimmen. Die Bestimmung der Parameter wäre somit für den Einsatz in der Praxis sehr aufwendig. Im Folgenden wird der Aufbau eines Programms beschrieben, das eine vollautomatisierte Parameterbestimmung durchführt (nach [186]).

Für die Implementierung eines solchen Programms muss zunächst eine geeignete Entwicklungsumgebung ausgewählt werden. Bei Analyse der Problemstellungen, welche die Modellkalibrierung und Kriechdatenauswertung mit sich bringen, zeigt sich, dass die Entwicklungsumgebung für 6 Punkte effiziente Lösungsmöglichkeiten anbieten muss:

- Auslesen und Schreiben von Tabellen im xls-Format (Excel) aus Versuchsauswertungen
- Matrizenrechnung
- Kurven-Approximationen von Messdaten an verschiedene Funktionen
- 2D und 3D-Plots zur Veranschaulichung von Zwischenergebnissen
- Modularer Aufbau
- Einfache Graphical User Interface (GUI)-Konzepte zur Reduktion der Komplexität und Steigerung der Nutzerfreundlichkeit

Die Software Matlab bietet sehr effiziente und leicht zu bedienende Werkzeuge für alle Punkte, bis auf die GUI-Konzepte. Zwar ist es möglich, grafische Oberflächen in Matlab zu gestalten, diese werden aber sehr umfangreich und lassen sich nur mit viel Aufwand vordefinieren und zeigen dabei keine große Flexibilität. Mit der Visual Studio Umgebung von Microsoft lassen sich grafische Oberflächen hingegen sehr effizient und einfach erstellen, allerdings werden die anderen Anforderungen nicht erfüllt. Der Matlab Automation Server bietet die Möglichkeit der Kombination beider Umgebungen. Dieser verfügt über Programmierschnittstellen, mit deren Hilfe Matlab-Skripte aus Visual Studio heraus gestartet und ausgewertet werden können. Daher ist die grafische Oberfläche in Visual Basic entworfen und die eigentlichen Routinen sind in Matlab implementiert worden. Im Anhang der Arbeit sind Screenshots der so erzeugten Oberfläche dargestellt.

Die Routine nutzt den Matlab Automation Server zur Steuerung des Programmablaufs. In Visual Basic wird lediglich eine grafische Oberfläche erzeugt, die die Aufrufe des Matlab Automation Server steuert. Die Berechnungen und Ablaufentscheidungen werden ausschließlich im Matlab-Teil durchgeführt. Der Nachteil bei der Benutzung des Automation Servers besteht darin, dass eine Matlab-Lizenz benötigt wird, um die Routine zu verwenden. Aus diesem Grund wird eine zweite Variante des Programms entwickelt. Durch die Verwendung des Matlab Compilers kann so ein von Drittsoftware unabhängiges Programm entwickelt werden.

Bei der Verwendung des Automation Servers sind grafische Oberfläche und die eigentliche Routine komplett voneinander getrennt. In der Oberfläche werden vor Programmstart lediglich Optionen in Form von Variablen im Automation Server gesetzt, die den Ablauf der eigentlichen Skripte beeinflussen. Wird der Compiler benutzt gibt es keinen Workspace mehr, auf den die GUI zugreifen kann, sondern lediglich ein ausführbares, selbständiges Programm. Die Einstellungen müssen gesetzt werden, indem die Visual Basic GUI die Optionen in einem vordefinierten Format in einer Textdatei ablegt, die anschließend von der kompilierten Matlab-Routine ausgelesen und verarbeitet wird.

Für die Anzeige der Resultate der einzelnen Zwischenschritte, sowie der Erstellung von Plots werden innerhalb des selbstlaufenden Matlab-Teils die Variablen in einem definierten Format im Arbeitsverzeichnis abgespeichert und einzelne Teilprogramme geschrieben, die diese auslesen und plotten bzw. deren Werte in anschaulicher Form anzeigen.

Die Erkennung eventueller Fehler oder Störungen im Programmablauf geschieht in der Automation Server Variante dadurch, dass die einzelnen Schritte von der grafischen Oberfläche ausgelöst werden und vom Automation Server eventuell auftretende Warnungen oder Fehler an den VB-Teil zurückgeliefert werden. Wenn die einzelnen Schritte im Matlab-Teil aufgerufen werden, ist eine solche Rückmeldung nicht mehr ohne weiteres möglich. Aus diesem Grund wird im Matlab-Teil ein Logfile geschrieben, das von der GUI ausgelesen wird und dadurch dem Benutzer direkte Informationen zurückliefert. Abbildung 12.1 zeigt die implementierte Programmstruktur bei Verwendung des Matlab Automation Servers, Abbildung 12.2 stellt die hier erweiterte Programmstruktur mithilfe des Matlab Compilers vor.



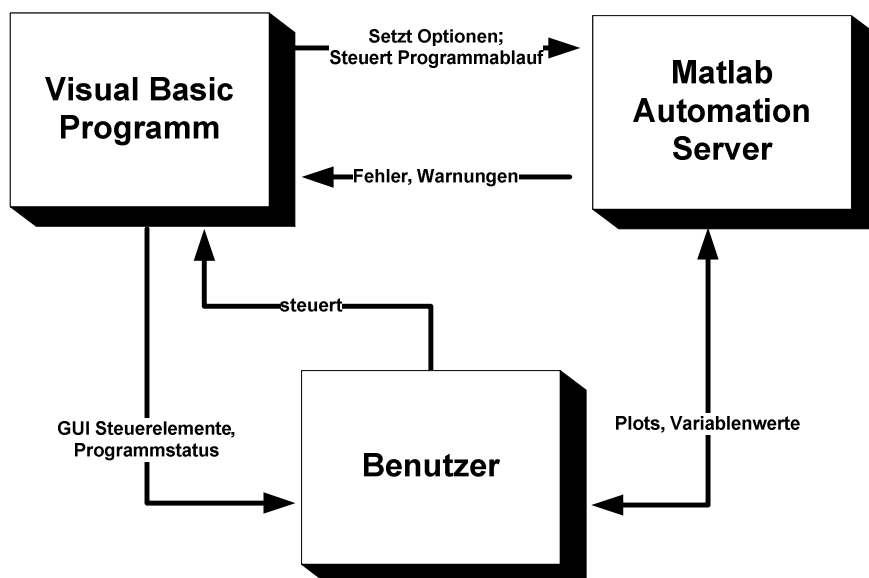


Abbildung 12.1: Programmstruktur bei Verwendung des Matlab Automation Servers

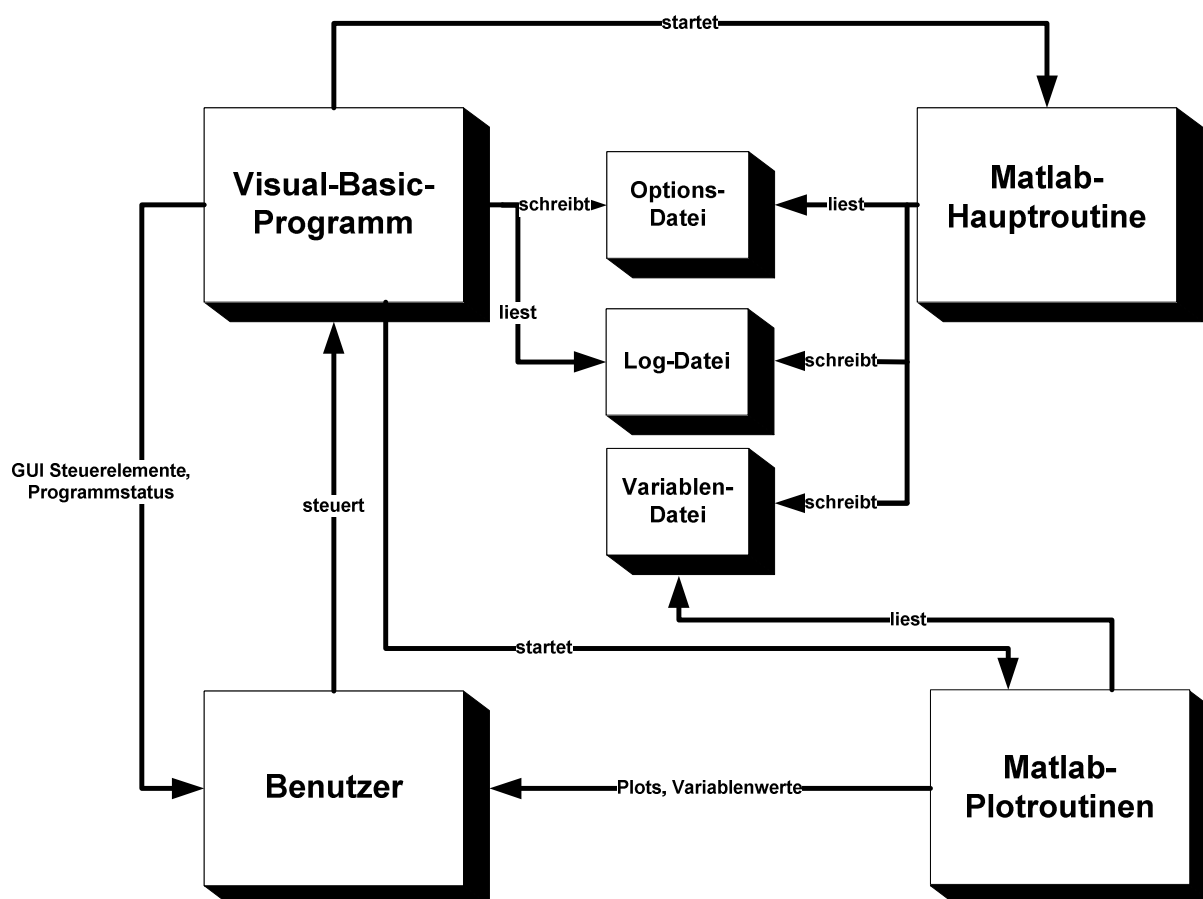


Abbildung 12.2: Programmstruktur bei Verwendung des Matlab Compilers

Durch die Kommunikation zwischen Visual Basic-Nutzeroberfläche und Matlab-Routinen ergibt sich der in Abbildung 12.2 gezeigte Programmaufbau. Auch wenn sich der Aufbau ei-

ner grafischen Benutzeroberfläche in Matlab wesentlich aufwendiger und unflexibler gestaltet als in Visual Basic, kann die Komplexität des Programmaufbaus nochmal erheblich reduziert, da alle Funktionen matlabintern bzw. über den Matlab Automation Server gesteuert werden. Aus diesem Grund wurde auch eine reine solche Variante implementiert. Der Programmaufbau ist in Abbildung 12.3 dargestellt.

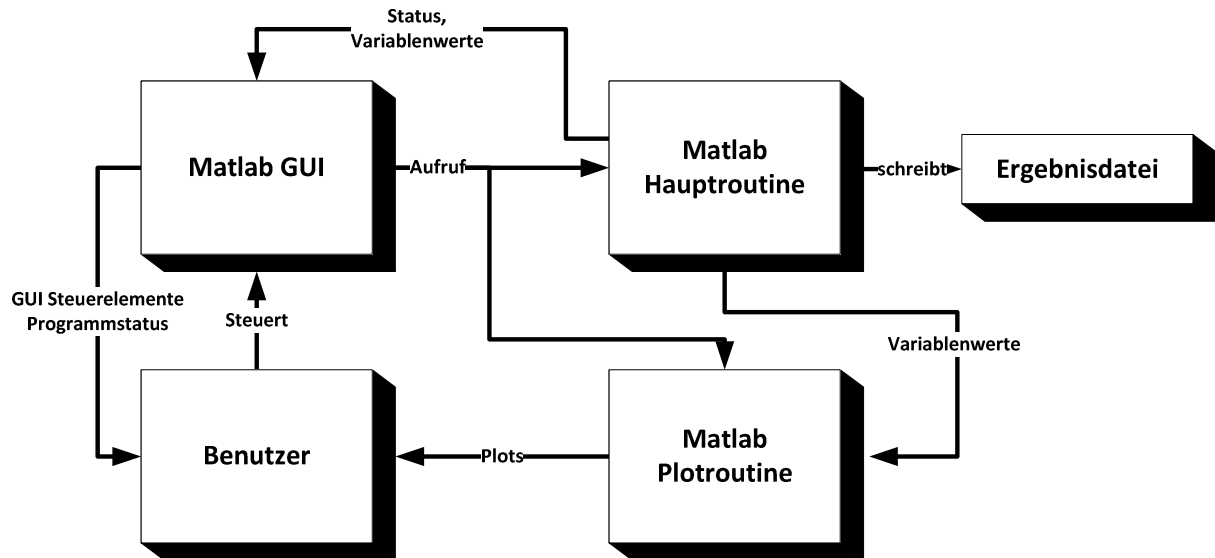


Abbildung 12.3: Funktionsweise des komplett in Matlab implementierten Softwareprototypen

Alle Programmkonzepte lesen Zugkriechdaten im .xls-Format ein. Für jedes Lastniveau ist ein gesondertes Arbeitsblatt erforderlich, welches in der Bezeichnung die zugehörige Spannung in MPa trägt. Im jeweiligen Arbeitsblatt stehen in der ersten Spalte die Zeiten in Stunden, in der zweiten die jeweils zugehörigen Modulwerte in MPa (s. Abbildung 12.8). Weiterhin wird der Kurzzeit-Zugmodul benötigt. Die Ausgabedatei mit den Modellparametern für das FEA-Programm wird dann vom Programm automatisch generiert. Die grafische Benutzeroberfläche des Programms ist in Abbildung 12.4 bis Abbildung 12.7 dargestellt.

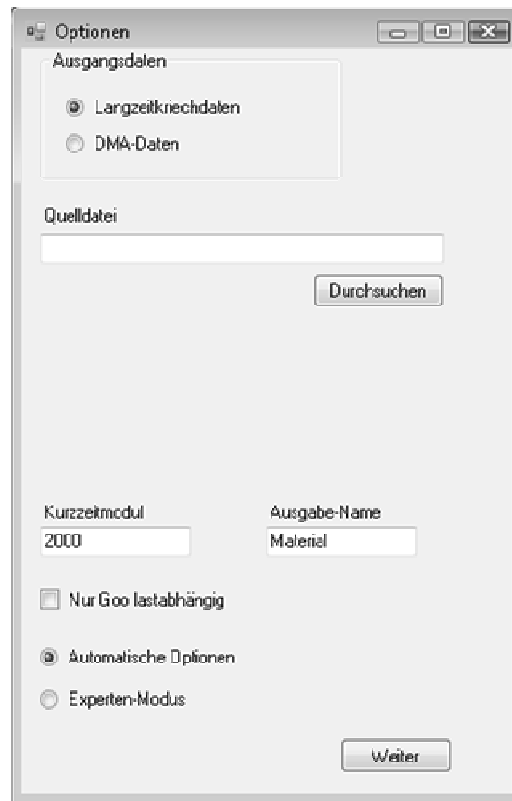


Abbildung 12.4: Start-Dialog



Abbildung 12.5: Status-Fenster



Abbildung 12.6: Optionen im Experten-Modus

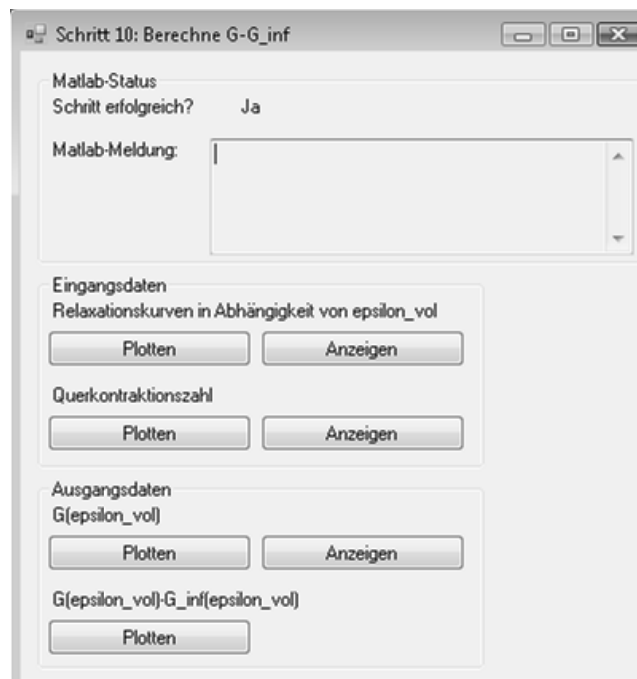


Abbildung 12.7: Details zu Schritt 10

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	1	2030							
2	5	1960							
3	10	1930							
4	50	1860							
5	100	1810							
6	500	1720							
7	1000	1680							
8	5000	1540							
9	10000	1480							
10	50000	1360							
11	100000	1300							
12									
13									
14									
15									
16									
17	t				E				
18									
19									
20									
21									
22									

Abbildung 12.8: Beispiel für das Input-Format der Kriechdaten

## A 2 Ablaufdiagramme für die Modellkalibrierung

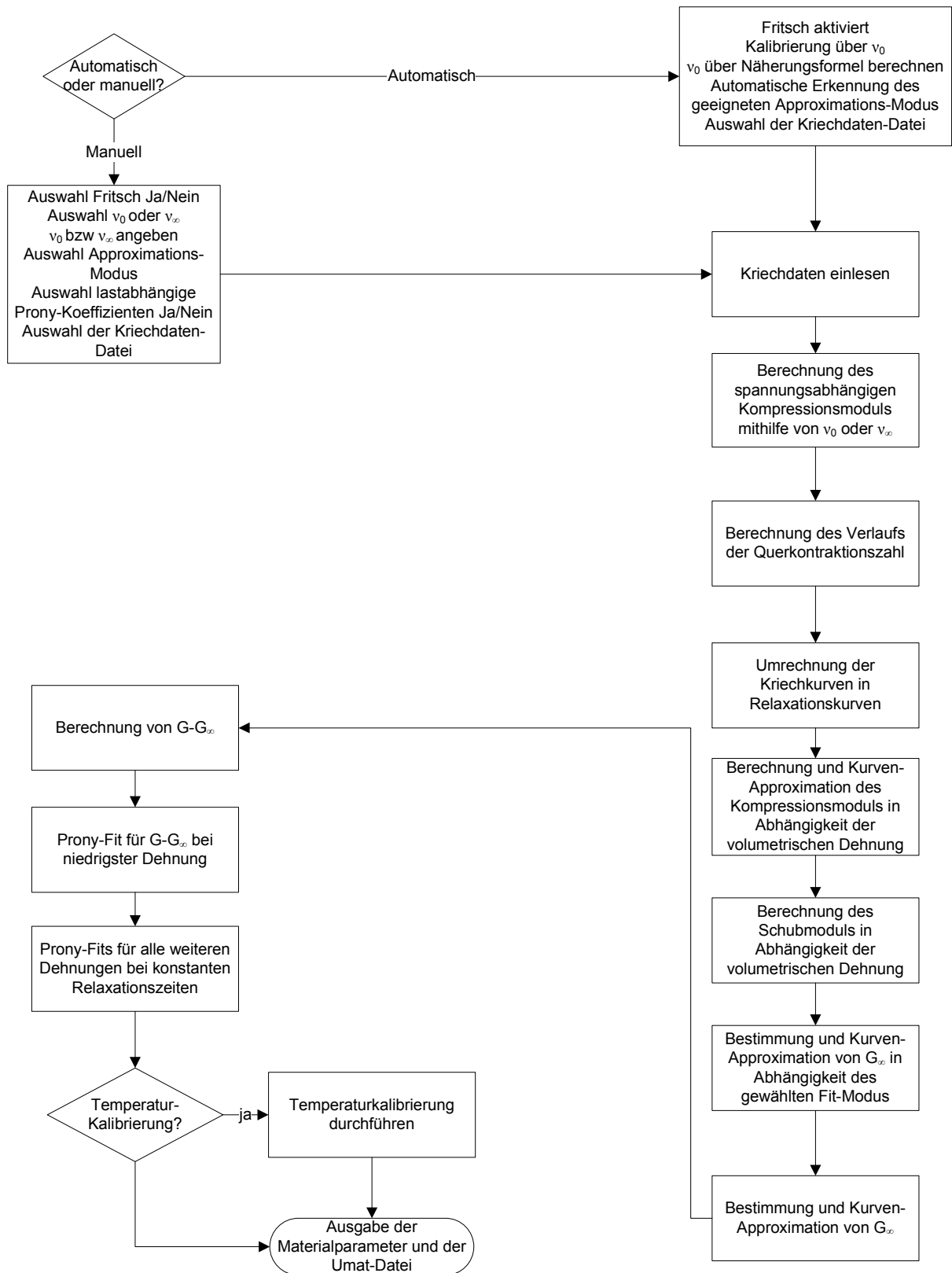


Abbildung 12.9: Ablaufdiagramm für das Programm zur Parameterbestimmung

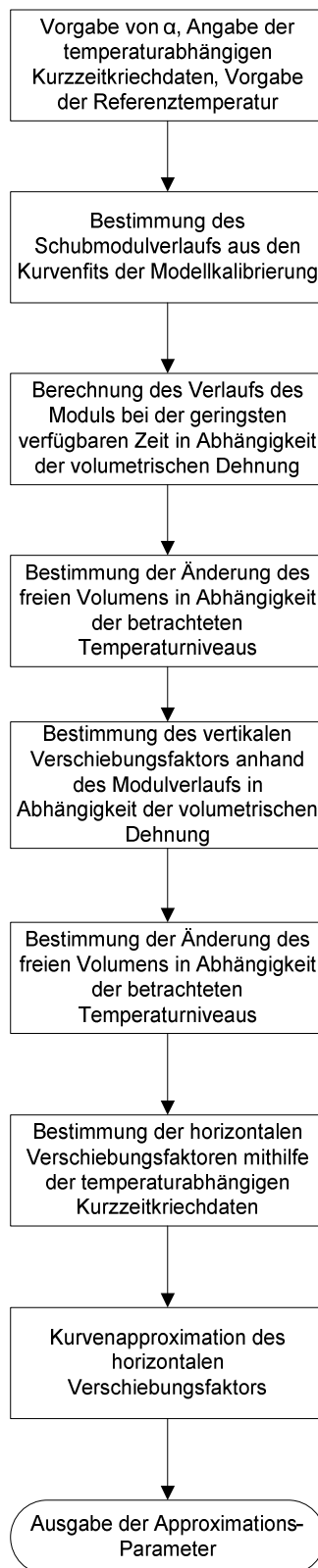


Abbildung 12.10: Programmablauf bei der Bestimmung der temperaturabhängigen Modellparameter

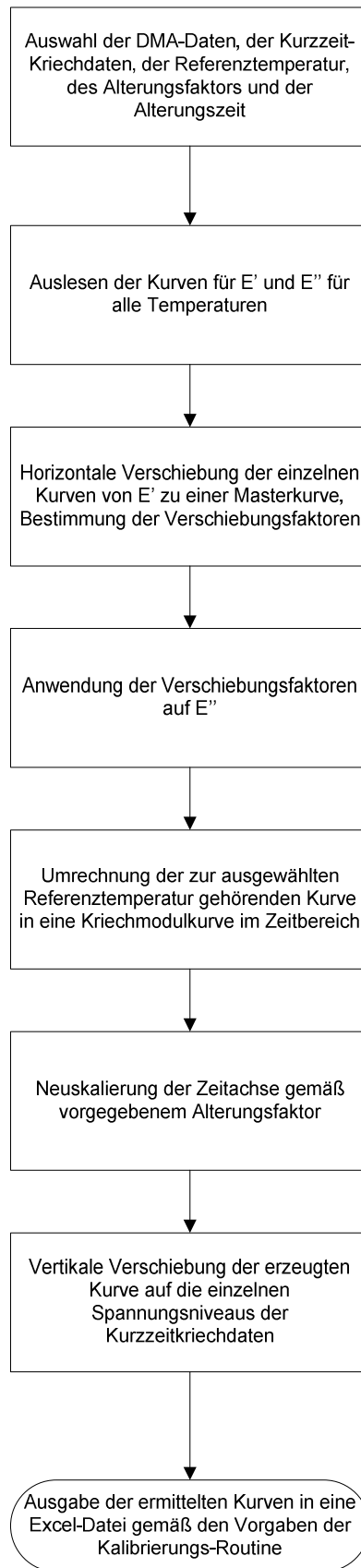


Abbildung 12.11: Programmablauf bei der Generierung von Langzeitdaten aus Kurzzeitdaten



### A 3 Fehlerminimierung bei der Umrechnung von Kriech- in Relaxationsdaten

Die Kalibrierung des Modells aus Kriechdaten erfordert deren Umrechnung in Relaxationskurven. Da das Verhalten eines Werkstoffes im Kriechversuch ein anderes ist als das Verhalten im Relaxationsversuch, wird, wie in 6.5 beschrieben, der Fehlerminimierungsalgorithmus nach Fritsch [158] und Schwarzl [157] angewendet. Im Folgenden werden nun uniaxiale Zugversuche von Makrolon 2805, Hostaform C9021 und Bayblend T85 betrachtet. Mithilfe der Routine wird das Modell für den jeweiligen Werkstoff mit und ohne den Fehler-Minimierungs-Algorithmus kalibriert und eine Simulation durchgeführt.

#### Makrolon 2805

Die Kriechdaten für die Kalibrierung werden aus der CAMPUS-Datenbank entnommen. Die betrachteten Laststufen liegen bei 5, 15 und 25 MPa. Abbildung 12.14 zeigt die so gewonnenen Simulationsergebnisse.

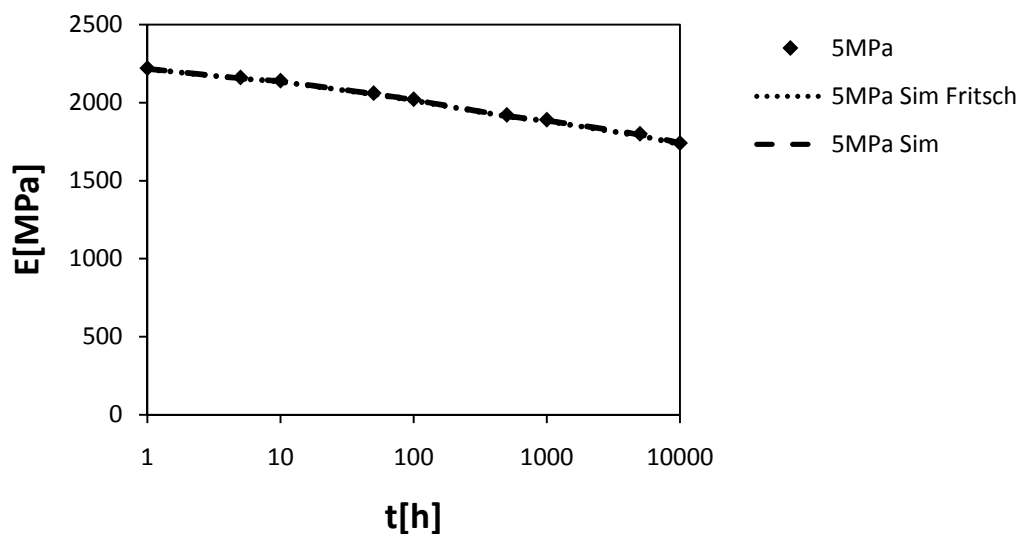


Abbildung 12.12: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Makrolon 2805 (5 MPa, 23°C)

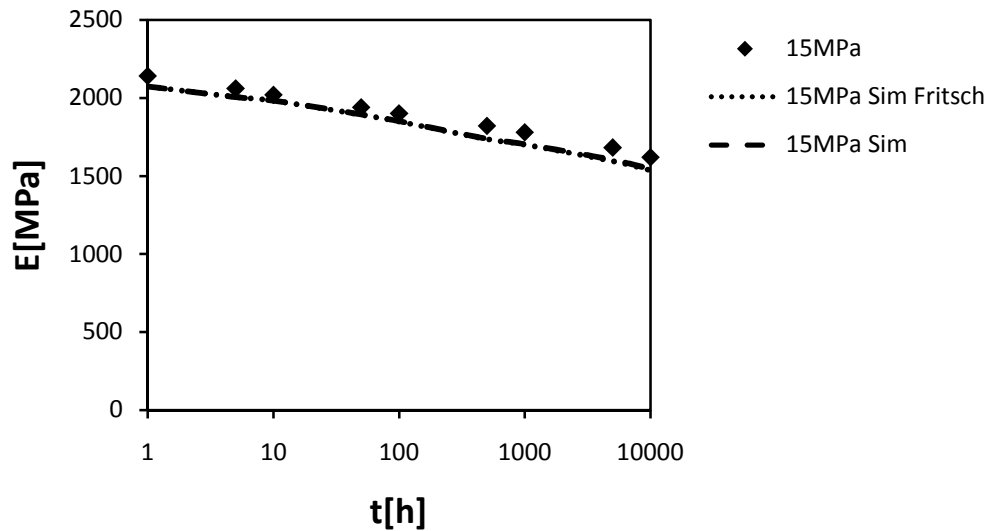


Abbildung 12.13: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Makrolon 2805 (15 MPa, 23°C)

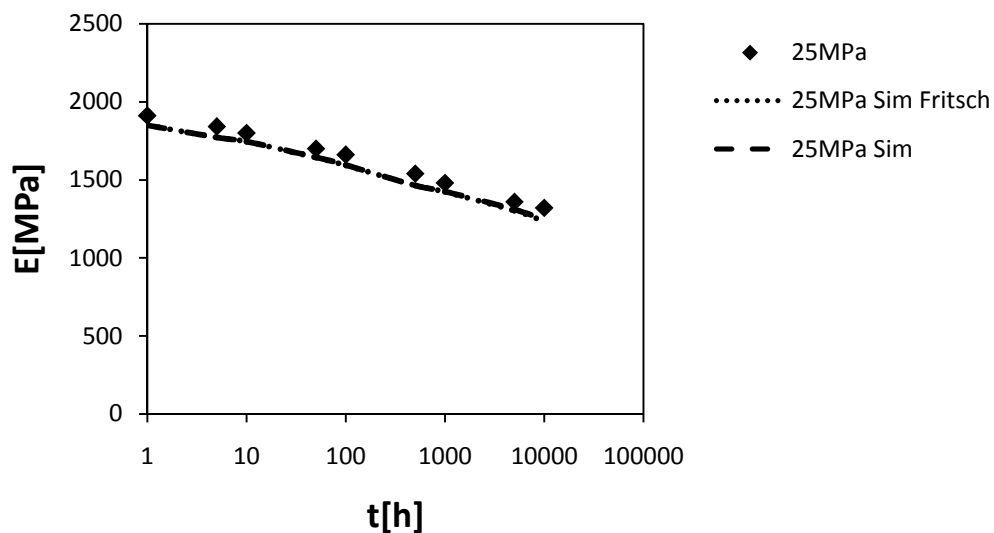


Abbildung 12.14: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Makrolon 2805 (25 MPa, 23°C)

Es zeigt sich, dass die Verwendung des Fehlerminimierungs-Algorithmus fast keine Veränderung der Simulationsergebnisse bewirkt. Sowohl mit als auch ohne die Anpassung der Kriechdaten wird eine hinreichend gute Beschreibung des realen uniaxialen Kriechversuchs möglich. Die maximale Abweichung zwischen beiden Simulationsvarianten liegt bei 0,6%. Die maximale zu erwartende Abweichung beträgt gemäß der Werte aus Tabelle 6.1 ca. 1%.

## Hostaform C9021K

Die Kriechdaten für diesen Werkstoff stammen aus der CAMPUS-Datenbank. Die betrachteten Laststufen liegen bei 5, 15 und 20 MPa. Abbildung 12.18 zeigt die so gewonnenen Simulationsergebnisse für den uniaxialen Zugversuch.

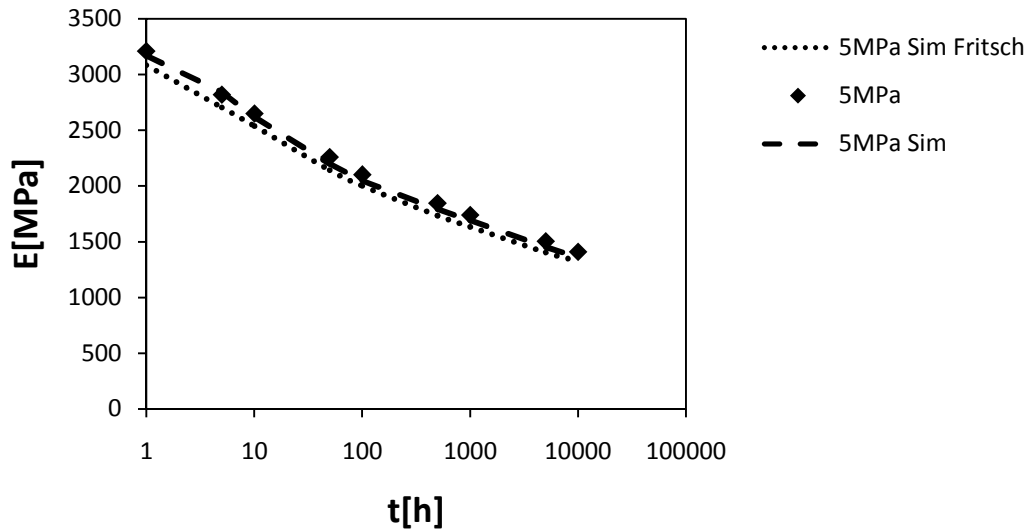


Abbildung 12.15: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Hostaform C9021K (5 MPa, 23°C)

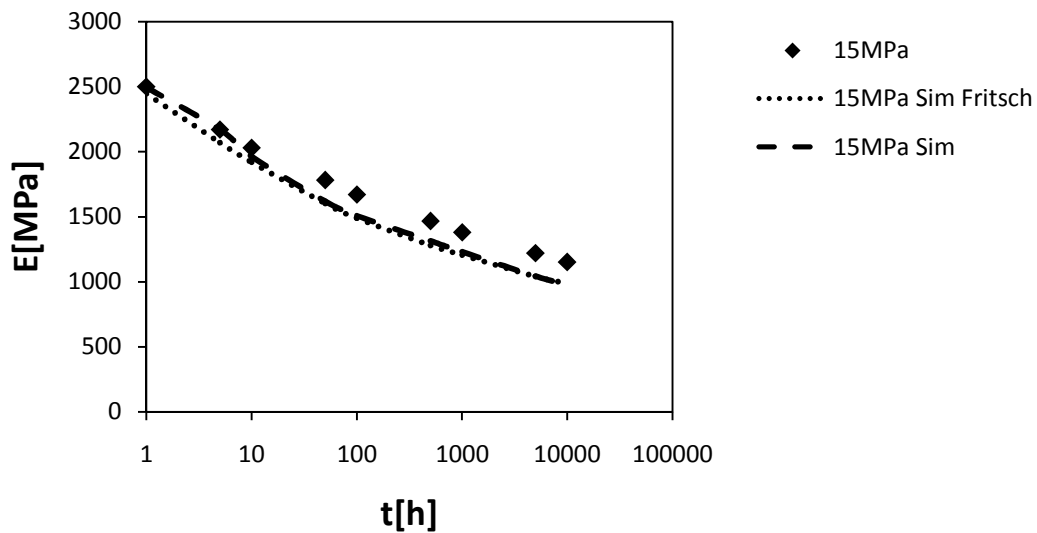


Abbildung 12.16: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Hostaform C9021K (10 MPa, 23°C)

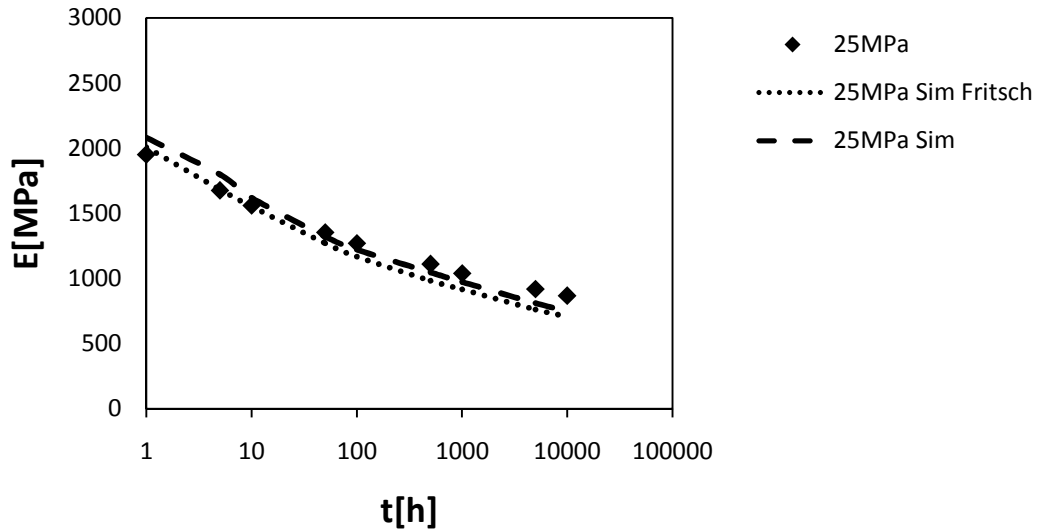


Abbildung 12.17: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Hostaform C9021K (25 MPa, 23°C)

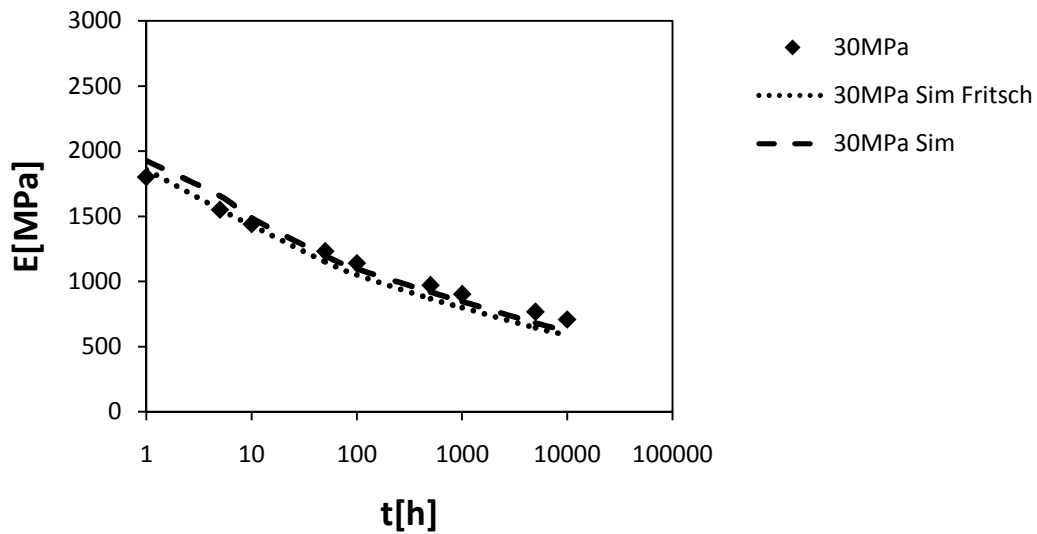


Abbildung 12.18: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Hostaform C9021K (30 MPa, 23°C)

Erneut bewirkt die Verwendung des Fehlerminimierungs-Algorithmus nach Fritsch keine wesentliche Änderung der Simulationsergebnisse. In beiden Fällen ergibt sich eine hinreichend genaue Beschreibung der Kriechdaten mithilfe des verwendeten Materialmodells. Die maximale Abweichung zwischen beiden Simulationsvarianten beträgt 6,7% bei der größten Spannung. Dieser Wert ist klein gegenüber dem Fehler zwischen Simulation und Versuch von ca. 17%, jedoch deutlich größer als der zu erwartende maximale Fehler laut Tabelle 6.1 von 1,3%.

## Bayblend T85

Die Kalibrierung erfolgt mithilfe von Langzeitkriechdaten aus der CAMPUS-Datenbank. Die simulierten Laststufen liegen bei 5, 15, 25 und 30 MPa. Abbildung 12.22 zeigt die so gewonnenen Simulationsergebnisse für den uniaxialen Zugversuch.

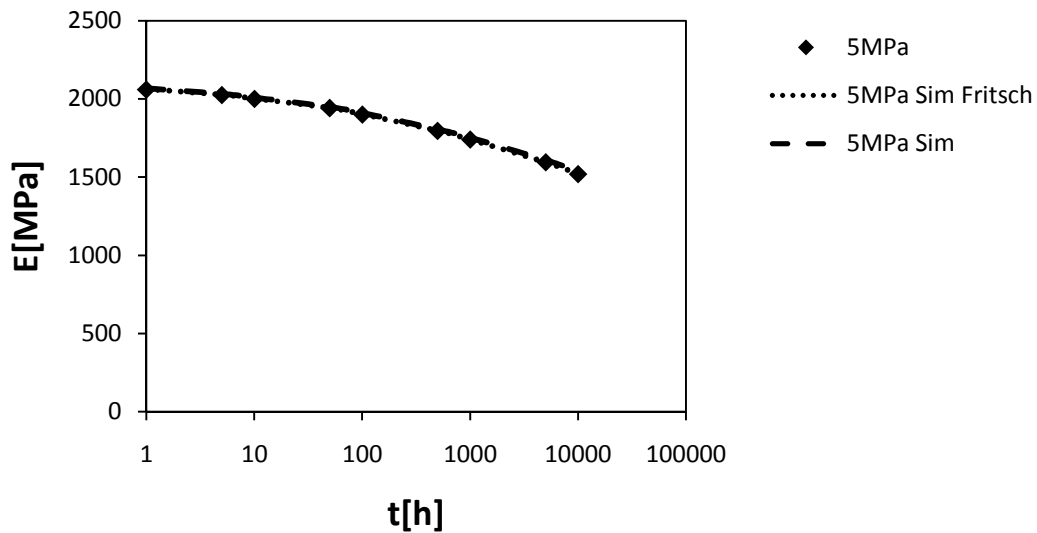


Abbildung 12.19: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Bayblend T85 (5 MPa, 23°C)

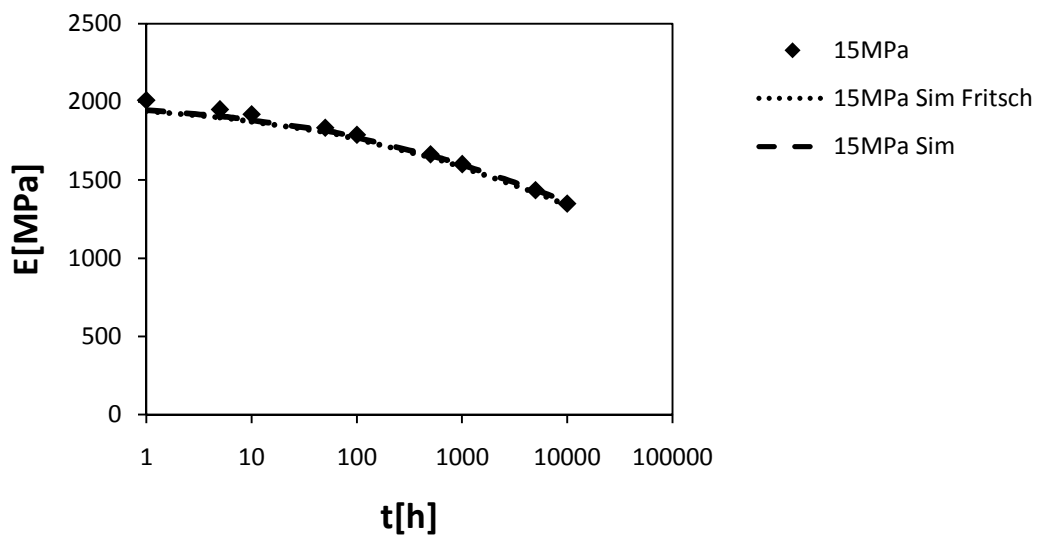


Abbildung 12.20: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Bayblend T85 (15 MPa, 23°C)

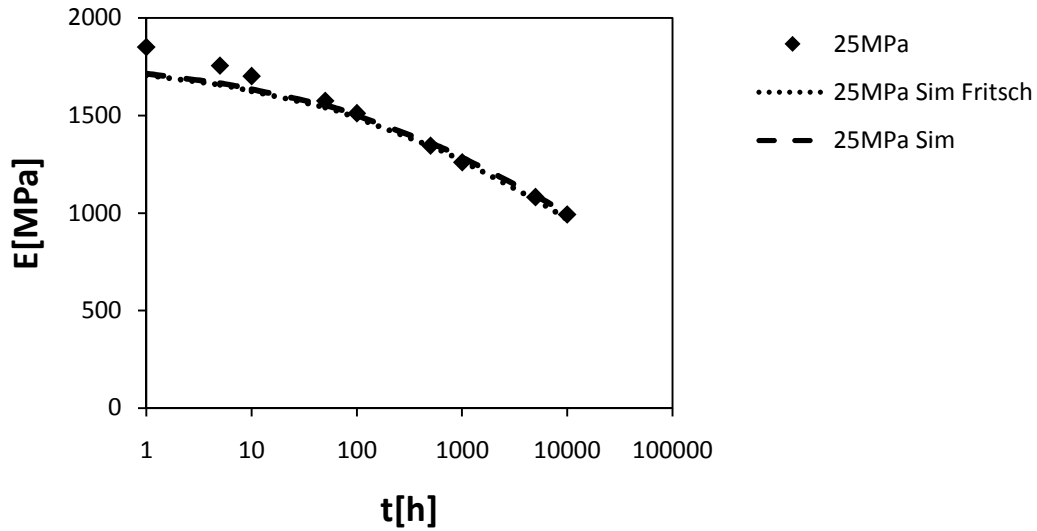


Abbildung 12.21: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Bayblend T85 (25 MPa, 23°C)

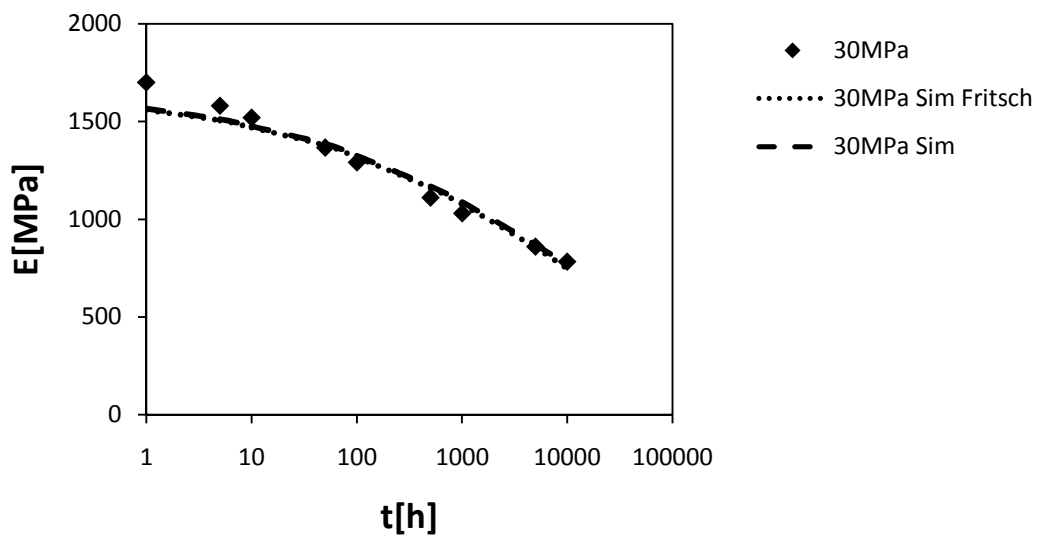


Abbildung 12.22: Uniaxialer Zugversuch mit Simulationsergebnissen mit und ohne Verwendung des Fritsch-Algorithmus für Bayblend T85 (30 MPa, 23°C)

Auch bei diesem Blend-Werkstoff kann kein wesentlicher Einfluss des Fehler-Minimierungs-Algorithmus nachgewiesen werden. Die maximale Abweichung zwischen beiden Simulationsverfahren beträgt 2,5%. Sie ist deutlich kleiner als die maximale Abweichung zwischen Simulation und Versuch von ca. 9%, liegt jedoch im erwarteten Bereich gemäß Tabelle 6.1 (~2,6%).

## Zusammenfassung

Die Untersuchung des Einflusses des Fehlerminimierungs-Algorithmus im uniaxialen Lastfall zeigt, dass die jeweiligen Korrekturfaktoren die Daten in der Regel nicht signifikant verändern. Die Abweichung zwischen beiden Simulationsvarianten ist immer deutlich kleiner als die Abweichung zwischen Simulationen und Versuch. Dies wird für drei verschiedene Werkstofftypen (teilkristallin, amorph und Blend) nachgewiesen. Die Abweichung zwischen simuliertem und erwartetem Fehler ergibt sich vor allem dadurch, dass die Fehler, die durch die Kurvenapproximationen bei der Modellkalibrierung entstehen, deutlich größer sind als der Einfluss der Korrekturfaktoren. Laut [158] ist der Einfluss des Korrektur-Faktors erst oberhalb der Glasübergangstemperatur signifikant, da dann die Steigungen der Kriechkurven in der Regel deutlich höher sind. Allgemein wird die Verwendung des Fehler-Minimierungs-Algorithmus dennoch empfohlen, da er für Kriechkurven mit hoher Steigung eine Verbesserung darstellt, ansonsten zumindest keine wesentliche Verschlechterung bewirkt.

## A 4 Einfluss der Querkontraktionszahl

In Abschnitt 6.6 wird dargelegt, dass zur Berechnung des Kompressionsmoduls sowohl die Langzeit-Querkontraktionszahl  $v_\infty$  als auch die Kurzzeit-Querkontraktionszahl  $v_0$  herangezogen werden kann. Dies wird damit begründet, dass die Querkontraktionszahl für kurze Zeiten bei ca. 0,33, für lange Zeiten zwischen 0,45 und 0,5 liegt. In der Näherungsformel wird dann entweder der Modul für die kürzeste bekannte Zeit oder die längste bekannte Zeit eingesetzt und so eine Abschätzung für den genauen Anfangs- bzw. Endwert getroffen. Im Folgenden werden nun uniaxiale Zugversuche mit Hostaform C9021K, Makrolon 2805 und Bay-blend T85 betrachtet. Simulationen werden unter Verwendung von  $v_0$  und  $v_\infty$  durchgeführt und mit den realen Ergebnissen verglichen.

### Makrolon 2805

Das Modell wird mithilfe von Langzeitkriechdaten aus der CAMPUS-Datenbank kalibriert, die betrachteten Laststufen liegen bei 5, 15 und 25 MPa.

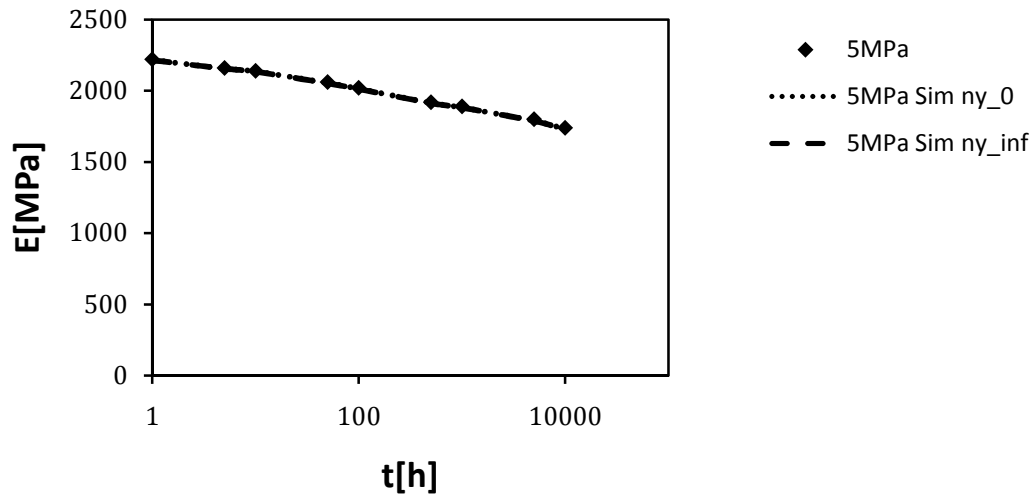


Abbildung 12.23: Simulierter und gemessener Kriechmodul von Makrolon 2805 (5 MPa, 23°C)

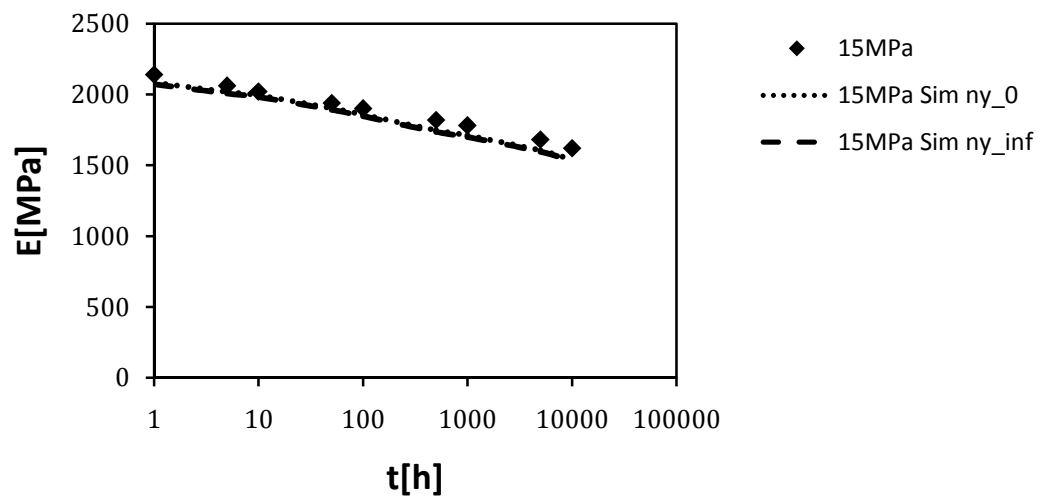


Abbildung 12.24: Simulierter und gemessener Kriechmodul von Makrolon 2805 (15 MPa, 23°C)



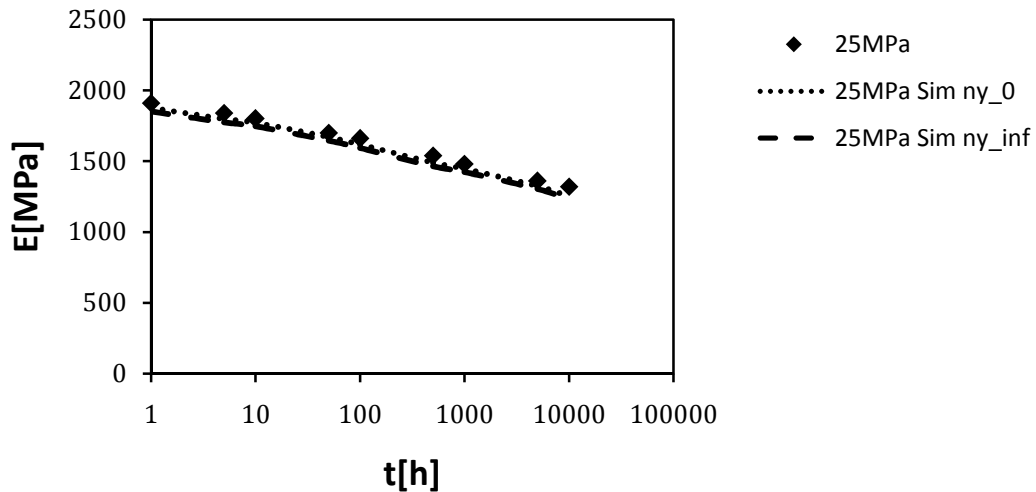


Abbildung 12.25: Simulierter und gemessener Kriechmodul von Makrolon 2805 (25 MPa, 23°C)

Der Einfluss der Wahl zwischen  $\nu_{\infty}$  und  $\nu_0$  hat für Makrolon offensichtlich keinen relevanten Einfluss. In beiden Fällen lässt sich eine gute Wiedergabe der Versuchsergebnisse beobachten. Die maximale Abweichung zwischen beiden Simulationsvarianten liegt bei 1,5%.

### Hostaform C9021K

Die Modellkalibrierung erfolgt mithilfe von Langzeitkriechdaten, die der CAMPUS-Datenbank entnommen werden. Die betrachteten Laststufen liegen bei 5, 15, 25 und 30 MPa. Abbildung 12.29 zeigt die Ergebnisse der Simulationen.

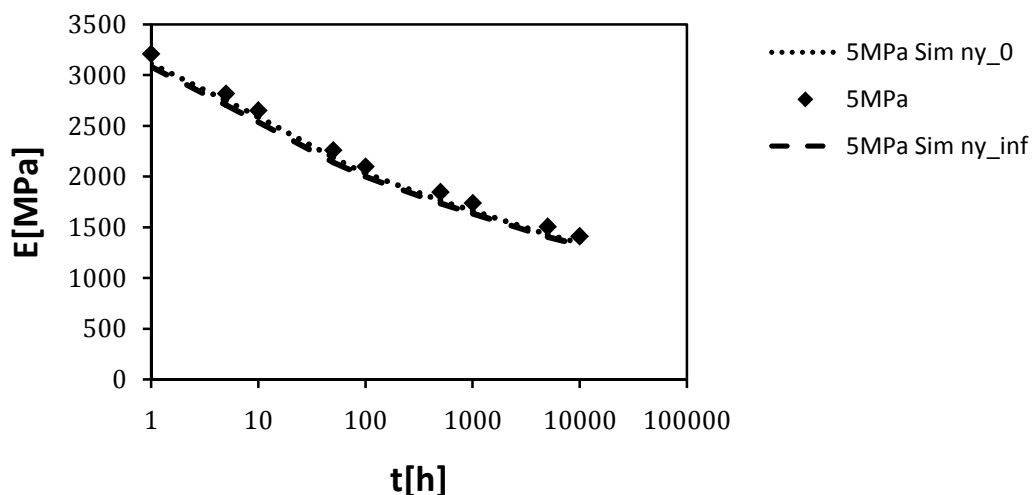


Abbildung 12.26: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Hostaform C9021K (5 MPa, 23°C)

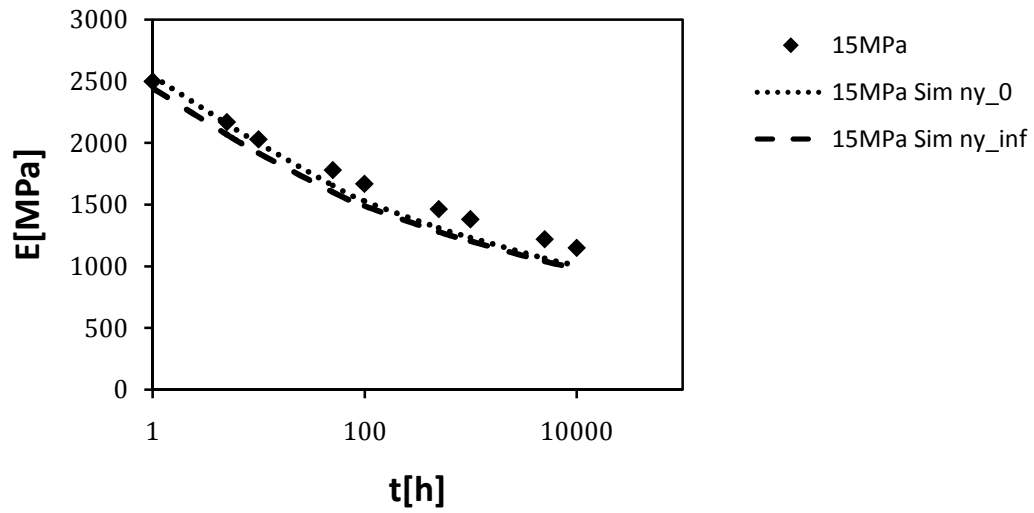


Abbildung 12.27: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Hostaform C9021K (15 MPa, 23°C)

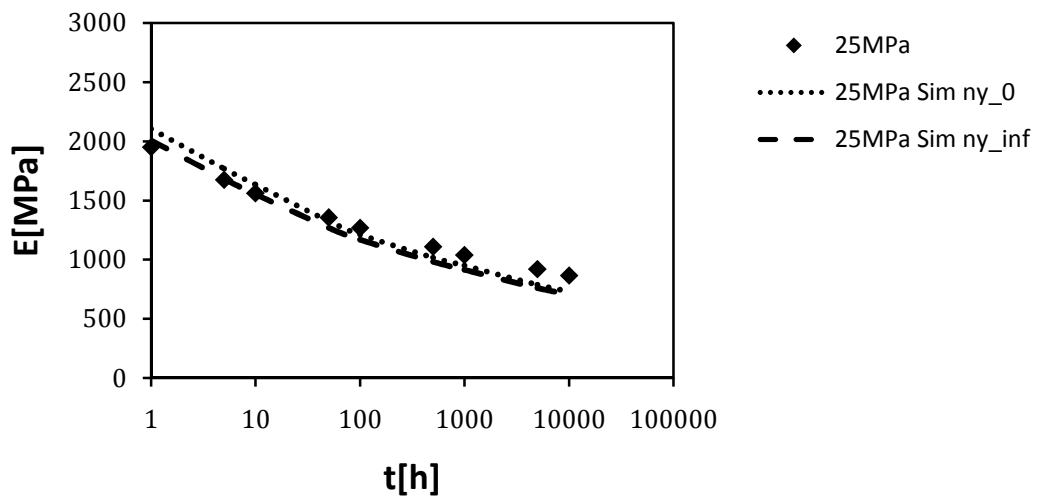


Abbildung 12.28: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Hostaform C9021K (25 MPa, 23°C)

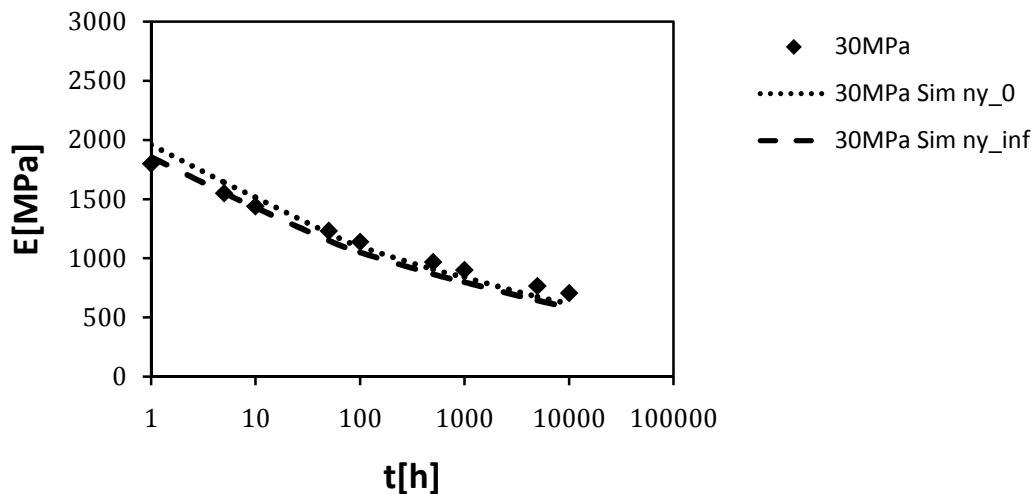


Abbildung 12.29: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Hostaform C9021K (30 MPa, 23°C)

Auch hier ist, vor allem bei niedrigen Spannungen, kein signifikanter Einfluss der Wahl von  $v_\infty$  bzw.  $v_0$  zur Modellkalibrierung zu erkennen. Jedoch gibt bei höheren Spannungen die mithilfe von  $v_\infty$  kalibrierte Simulation den Verlauf der gemessenen Kurve etwas besser wieder. Die maximale Abweichung zwischen beiden Simulationsvarianten liegt ca. bei 5%, die maximale Abweichung zwischen Simulation und Messung bei 17%.

### Bayblend T85

Das Modell wird mithilfe von Langzeitkriechdaten aus der CAMPUS-Datenbank kalibriert. Die Ergebnisse der anhand dieser Kalibrierung durchgeführten Simulationen sind in Abbildung 12.32 für die betrachteten Laststufen bei 5, 15 und 25 MPa dargestellt.

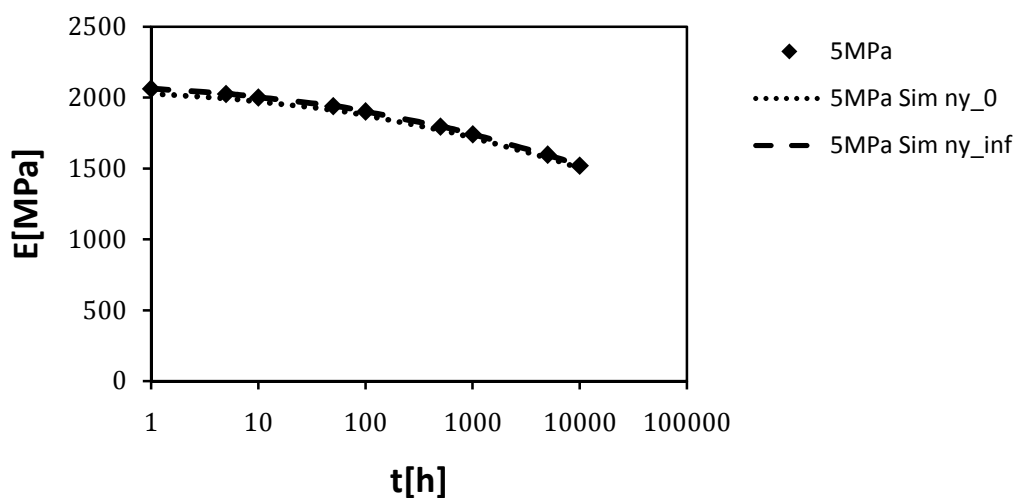


Abbildung 12.30: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Bayblend T85 (5 MPa, 23°C)

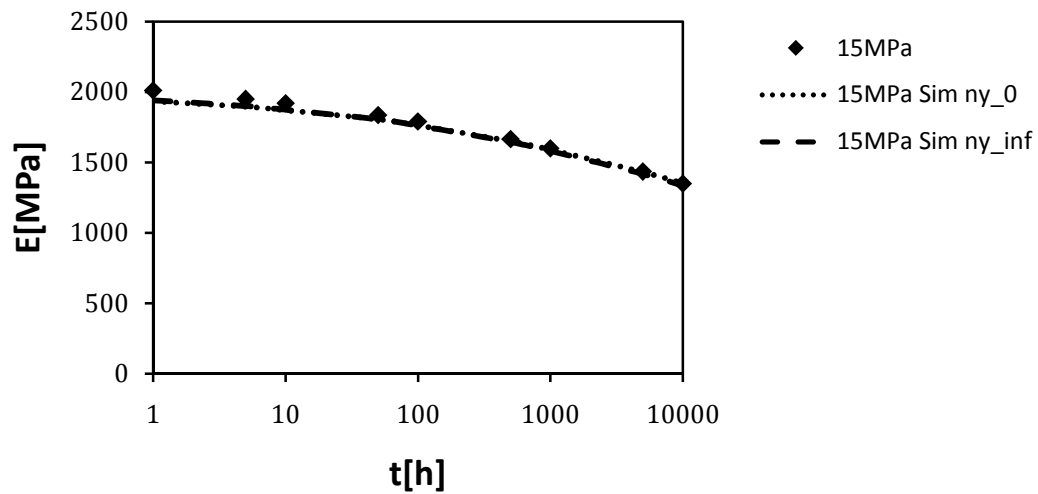


Abbildung 12.31: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Bayblend T85 (15 MPa, 23°C)

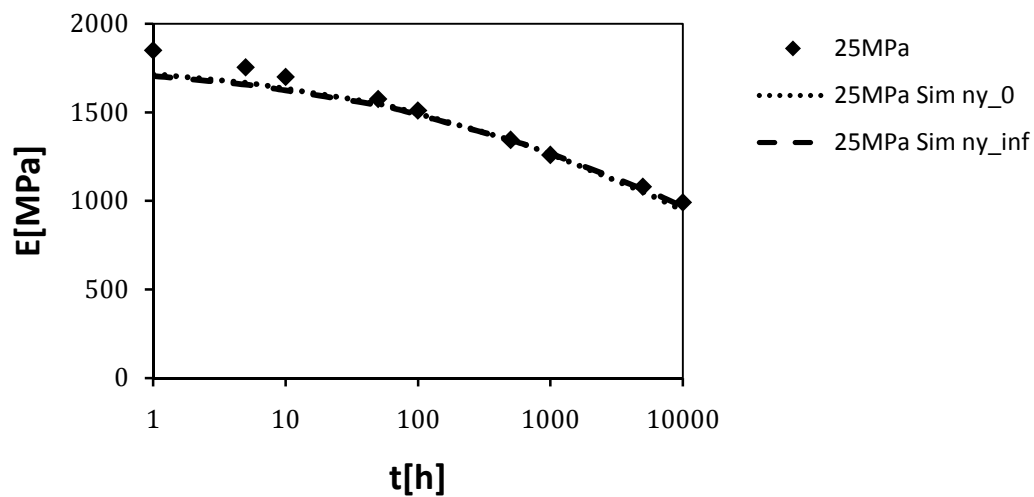


Abbildung 12.32: Gemessener und simulierter Kriechmodul von Bayblend T85 (25 MPa, 23°C)

Beide Varianten fallen hier annähernd zusammen. Es lässt sich also kein signifikanter Unterschied feststellen. Die maximale Abweichung beider Simulationsvarianten beträgt 2,5%, die maximale Abweichung zwischen Simulation und Versuch liegt bei ca. 15%.

**Folgerung**

Bei Untersuchung eines teilkristallinen und eines amorphen Werkstoffes sowie der Betrachtung eines Blends konnte kein signifikanter Einfluss der Wahl zwischen  $v_\infty$  und  $v_0$  festgestellt werden. Die Abweichung zwischen beiden Varianten ist klein gegenüber der maximalen Abweichung zwischen Simulation und Versuch. Die Wahl der zur Kalibrierung herangezogenen Querkontraktionszahl beeinflusst das Ergebnis weitaus weniger stark als die Kurvenapproximationen bei der Kalibrierung. Allgemein kann jedoch angenommen werden, dass die Verwendung von  $v_\infty$  nur dann zulässig ist, wenn der vorliegende Zeitraum groß genug ist, um eine Konvergenz der Querkontraktionszahl gegen den Bereich zwischen 0,45 und 0,5 zu beobachten. In den hier betrachteten Fällen war dies nach 10.000 h stets der Fall. Sollten deutlich kürzere Zeitbereiche bei der Modellkalibrierung vorliegen, so empfiehlt sich die Verwendung von  $v_0$ .



## Persönliches

---

Nationalität	deutsch
Geburtstag	01. Februar 1982
Geburtsort	Merzig
Familienstand	verheiratet, keine Kinder

## Berufliche Laufbahn

---

Mai 2008 – Juli 2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe an der Universität des Saarlandes;
----------------------	--

## Studium

---

Oktober 2005 - April 2008	Hauptstudium Mechatronik, Vertiefungsrichtung Produktions- und Automatisierungstechnik; Diplom
Oktober 2002 - September 2005	Integriertes Grundstudium Ingenieurwissenschaften, Vertiefungsrichtung Produktionstechnik; Vordiplom
August 2006 - Dezember 2006	Technische Universität von Luleå, Schweden

## Praktika

---

Mai 2007 - August 2007	Fachpraktikum, Entwicklungsabteilung ZF Getriebe GmbH, Saarbrücken
Mai 2002 - Juli 2002	Grundpraktikum, Werkzeugbau Ford-Werke AG, Saarlouis

## Studienbegleitende Arbeiten

---

Juli 2004 - Juli 2006	Studentischer Mitarbeiter am Lehrstuhl für Konstruktionstechnik, Universität des Saarlandes
Mai 2003 - März 2007	Qualitätsinspektor, Bernd Reifers GmbH, Mettlach

## Schulbildung

---

September 1992 - Juni 2001	Gymnasium am Stefansberg Merzig; Abitur
August 1988 - Juli 1992	Grund- und Hauptschule Hilbringen