

# **Modellierung und Simulation von Klebeverbindungen mit gradierten mechanischen Eigenschaften**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

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

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Florian Goldschmidt**

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums: 15. Juli 2015

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels

Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart

Vorsitz: Dr. Michael Schmitt

Akad. Mitarbeiter: Prof. Dr. mont. Christian Motz

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Mechanik (LTM) der Universität des Saarlandes unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels. Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Di 430/16-1).

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels, der mich seit meiner Zeit als studentische Hilfskraft sowohl bei meiner Studien- und meiner Diplomarbeit, als auch während meiner Promotion stets unterstützt hat. Des Weiteren möchte ich mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und selbstverständlich für die Übernahme des Hauptgutachtens bedanken.

Bei Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart möchte ich mich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren, im Rahmen des Projekts und darüber hinaus und für die Übernahme des zweiten Gutachtens bedanken. Die von Prof. Possart gehaltenen Vorlesungen zu den Themen der Polymerchemie und der Klebstoffe waren mir auch nach meinem Studium und bei der Anfertigung dieser Arbeit von großer Hilfe.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Personen bedanken, mit denen ich im Rahmen des DFG-AiF-Projekts „BestKleb“ (**Best**ändigkeit von **Kleb**ungen verstehen und berechnen) zusammenarbeiten durfte. Besondere Erwähnung verdient an dieser Stelle Ernesto Huacuja-Sanchez, M.Sc.. Herr Sanchez hat nicht nur das Probenmaterial hergestellt sondern auch zahlreiche mechanische Versuche durchgeführt. Ich möchte mich auch bei ihm für seine große Diskussionsbereitschaft bedanken.

Für die fachliche und menschliche Unterstützung möchte ich mich bei all meinen Kollegen am LTM bedanken. Hier ist in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Freundschaften entstanden, welche über rein fachliche Gemeinsamkeiten hinausgeht. Besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr.-Ing. Dr. rer. nat. Anne Jung,

Herrn Dr.-Ing. Alexander Geringer, Herrn Dipl.-Ing. Tobias Scheffer und Herrn Dipl.-Ing. Henning Seibert für die vielen Diskussionen bis tief in die Nacht. Oft konnten sie mir einen weiteren Blickwinkel auf Probleme aufzeigen und haben somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Abschließend gilt mein persönlicher Dank meiner Familie und meinen Freunden, von denen ich in den vergangenen Jahren viel Verständnis und Unterstützung erfahren habe.

Saarbrücken, April 2015

Florian Goldschmidt

## Zusammenfassung

Obwohl das Prinzip des Verklebens von Bauteilen schon seit der Antike bekannt ist, rücken adhäsive Klebeverbindungen in jüngster Zeit immer weiter in das Zentrum des wissenschaftlichen Interesses. Getrieben durch moderne Anforderungen wird es immer wichtiger das mechanische Langzeitverhalten von polymeren Klebeverbindungen zu verstehen und mit ausreichender Sicherheit vorhersagen zu können. In diesem Kontext müssen Einflussfaktoren, welche auf die Probe einwirken und ihr mechanisches Verhalten verändern können, berücksichtigt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Materialmodell zu entwickeln, welches sowohl äußeren Einflüssen, wie der Temperatur oder einer inhomogenen Feuchtigkeitsverteilung, als auch der Abhängigkeit von der Schichtdicke Rechnung trägt. Zu diesem Zweck müssen geeignete Konstitutivgleichungen aufgestellt und die Energie-, Impuls-, Massen und Entropiebilanz ausgewertet werden.

Die Impulsbilanz ist der Ausgangspunkt der Simulation des mechanischen Verhaltens mit Hilfe der Finite Elemente Methode. Simulationen werden mit Hilfe des kostenlosen open-source Pakets `deal.II` durchgeführt. Zu diesem Zweck müssen sowohl zeitabhängige Prozesse, wie die Diffusion, oder ratenabhängiges, mechanisches Verhalten, aber auch die Nichtlinearität des Materialverhaltens berücksichtigt und in geeigneter Weise umgesetzt werden. Ergebnisse aus Simulationen und realen Experimenten werden verglichen um diese Zusammenhänge zu ermitteln.

## Abstract

Although the principle of bonding of components has been known since ancient times, adhesive bonded joints are progressively becoming the focus of scientific attention. Due to by modern requirements, such as in the automotive industry, it has become even more important to understand the mechanical long-term behavior of polymeric adhesive bonds. For safety reasons, it is necessary to predict the mechanical performance of the polymer. For this purpose, external influencing factors, which can change the mechanical properties of the adhesive layer, have to be taken into account.

The aim of the present work is to develop a material model that considers the temperature, inhomogeneous moisture-distribution, and the influence of the thickness of the layer. Therefore, appropriate constitutive equations have to be formulated and the balance laws of energy, momentum, mass, and entropy have to be evaluated.

The balance of momentum is the starting point of the simulation of the mechanical behavior in the context of the finite element method. Simulations are performed using the free open-source package `deal.II`. For this purpose, both time-dependent processes, such as diffusion and the rate-dependent mechanical behavior, as well as the non-linearity of the model have to be taken into account and implemented as appropriate. The results from simulations and real experiments are compared in order to determine the relationships mentioned above.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Kontinuumsmechanik</b>	<b>11</b>
3.1	Kinematik . . . . .	11
3.2	Bilanzgleichungen . . . . .	16
3.2.1	Impulsbilanz . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Materialmodellierung</b>	<b>21</b>
4.1	Materialmodell zur Beschreibung von Klebungen . . . . .	21
4.2	Viskoelastisches Teilmaterialmodell . . . . .	30
4.3	Elastisches Teilmaterialmodell . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Numerische Umsetzung</b>	<b>35</b>
5.1	Grundlagen der FEM . . . . .	36

5.2	Generelles Vorgehen in deal.II . . . . .	37
5.2.1	Programmaufbau . . . . .	37
5.3	Diffusion . . . . .	41
5.3.1	Ficksche Diffusion . . . . .	41
5.3.2	Langmuir Diffusion . . . . .	43
5.4	Finite Deformationen . . . . .	46
5.5	Evolutionsgleichung der finiten Viskoelastizität . . . . .	49
5.6	Alterung . . . . .	53
5.7	Integration der Lösung und abgeleiteter Größen . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Verwendetes Material, Aufbau und Experimente</b>	<b>59</b>
6.1	Verwendetes Polyurethansystem . . . . .	59
6.2	Präparation der Proben, Auslagerung und Versuche . . . . .	61
6.2.1	Versuchsdurchführung . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Parameteridentifikation</b>	<b>65</b>
7.1	Datenauswertung . . . . .	66
7.2	Polyurethan . . . . .	67
7.2.1	Grundelastizität . . . . .	67
7.2.2	Viskoelastizität . . . . .	69



<i>Inhaltsverzeichnis</i>	iii
7.2.3 Auftretende Fehler und Schwankungen . . . . .	73
<b>8 Eigene Versuche an PU-Bulkproben</b>	<b>75</b>
8.1 Experimente . . . . .	75
8.1.1 Diffusionsverhalten . . . . .	76
8.1.2 Mechanisches Verhalten . . . . .	77
8.1.3 Untersuchung des Diffusionsmodells . . . . .	79
8.1.4 Mechanisches Modell . . . . .	80
<b>9 Simulation des Blistertests</b>	<b>83</b>
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
10.1 Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse . . . . .	91
10.2 Ausblick auf zukünftige Arbeiten . . . . .	93
A Veröffentlichungen & Proceedings . . . . .	107
B Vorträge . . . . .	108
C Posterbeiträge . . . . .	109
<b>Anhang</b>	<b>107</b>



# 1

---

## Einleitung und Motivation

---

Die in dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnisse wurden im Rahmen des DFG-AiF-Projekts „BestKleb“ (**B**eständigkeit von **K**lebungen verstehen und berechnen) in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Technische Mechanik (LTM) unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels und des Lehrstuhls für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart an der Universität des Saarlandes gewonnen.

Die untersuchten Proben wurden von Mitarbeitern des LAIP hergestellt und charakterisiert. Auswertungen auf Basis von Berechnungen wurden am LTM durchgeführt und werden in der vorliegenden Arbeit dargelegt.

Die Verwendung von Klebstoffen zur Verbindung von Materialien ist eines der ältesten Verfahren der Fügetechnik. Archäologische Funde zeigen, dass die Anfänge der Klebtechnik bis etwa 3000 v. Chr. zurückreichen als die Sumerer Leim aus Tierhäuten herstellten [19]. Schriftliche Erwähnungen über die Möglichkeiten und Schwierigkeiten des Verklebens von Holz, z.B. mit Schiffspech, reichen in das Jahr 77 n. Chr. zurück [92]. Eine gute Übersicht über die geschichtliche Entwicklung der Verwendung von Klebstoffen findet sich bei Brockmann et al. [19].

Größere industrielle Bedeutung im KFZ-Bereich erlangte das Kleben erst Anfang der 1960er Jahre bei General Motors durch die Verklebung von Front-,

Heck- und feststehenden Seitenscheiben. Hierdurch wurde eine Versteifung der Karosserie erreicht [65].

Um die Effizienz zu steigern und das Gewicht zu reduzieren, ist es im PKW-Leichtbau unerlässlich, unterschiedliche Werkstoffe je nach Einsatzzweck zu kombinieren. Kombinationen aus hochfesten Stählen, Leichtmetallen wie Aluminium oder Magnesium sowie faserverstärkten Kunststoffteilen ermöglichen eine hinsichtlich der Kosten und Beanspruchungen optimale Konstruktion [65]. Als Fügeverfahren für eine solche Mischbauweise ist Schweißen in der Regel ungeeignet. Zu den Fügeverfahren zählen kraft-, form- und stoffschlüssige Verbindungen. An dieser Stelle bietet sich eine Verbindung durch Kleben, welches zu den stoffschlüssigen Verbindungen zählt, an. Diese Verbindungstechnik kann durch ein weiteres mechanisches Fügeverfahren unterstützt werden, wodurch eine Mischform entsteht.

Kleben als Fügeverfahren ist heutzutage auch außerhalb der Kraftfahrzeugindustrie weit verbreitet. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind unter anderem Windturbinen [86], der Flugzeug- [19], Eisenbahn- [19, 85] oder Schiffsbau [103] als auch der menschliche Körper [29, 74].

Vorteile liegen unter anderem in der einfachen Verarbeitung der Klebstoffe, der guten Umweltverträglichkeit [65], dem Abdichten gegenüber Medien, dem Ausgleich von Fertigungstoleranzen, der Verträglichkeit von Relativbewegungen zwischen den Bauteilen, z.B. aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnung, sowie der Schwingungsdämpfung [121] und dem Abbau von Lastspitzen durch flächige Verbindungen.

Obwohl Kleben als Fügeverfahren immer weiter an Bedeutung gewinnt, beruht die Auslegung von Klebeverbindungen in der Regel auf rein empirischen Erfahrungen [65]. Um die Verwendung von Klebstoffen als Verfahren sicherer, reproduzierbar und vorhersagbar zu machen, ist es unerlässlich, ihr mechanisches Verhalten mit hinreichender Genauigkeit theoretisch beschreiben zu können. Klebungen werden während ihres Einsatzes nicht nur mechanisch belastet, sondern stehen auch unter der Einwirkung zahlreicher Umwelteinflüsse wie Temperaturänderungen, Strahlung, Wasser sowie anderer Stoffe in der Umgebung und können chemisch altern. Aus diesem Grund müssen diese Faktoren bei der Beschreibung des Materialverhaltens und schließlich auch bei der Dimensionierung der Klebung berücksichtigt werden. Neben ihrem Einfluss auf das mechanische Verhalten der Klebfuge wechselwirken die zuvor genannten Faktoren zusätzlich miteinander. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 1.1 grafisch dargestellt.

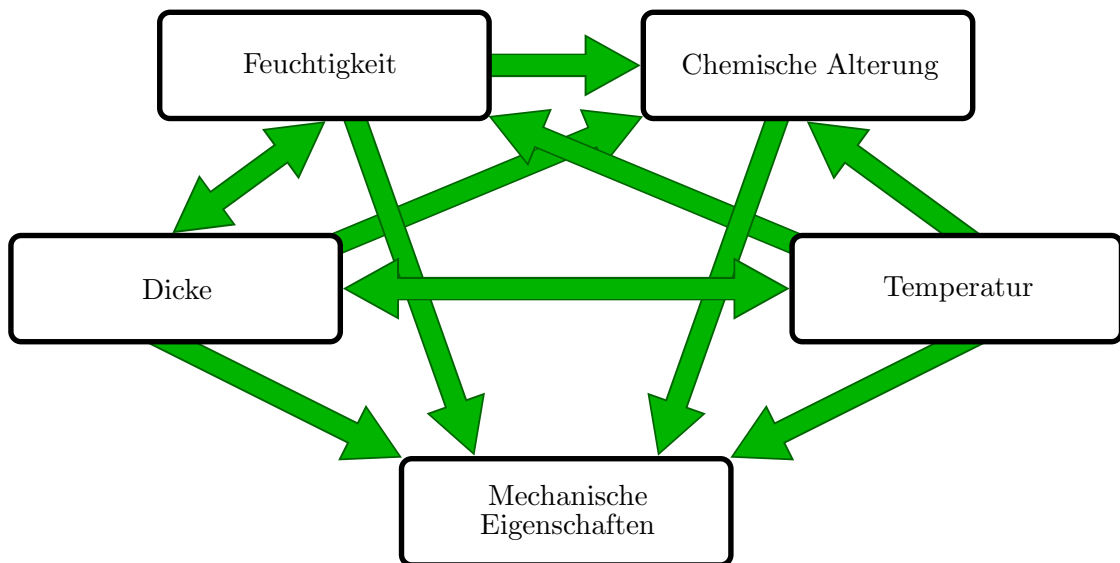


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen äußeren Faktoren auf das mechanische Verhalten und untereinander

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines kontinuumsmechanischen Modells, welches den durch äußere Einflüsse bedingten Änderungen im Materialverhalten Rechnung trägt. Aufgrund der Ratenabhängigkeit des Materialverhaltens sollen auch die viskoelastischen Eigenschaften des Klebstoffs berücksichtigt werden. Das Einbeziehen dieser Faktoren ermöglicht eine umfassende Beschreibung des mechanischen Verhaltens der Klebfuge unter realen Einsatzbedingungen und damit eine sichere Auslegung der Klebfuge.

Die vorliegende Arbeit ist in 10 Kapitel gegliedert. In Kapitel 2 wird zunächst der Stand der Forschung dargelegt. Dies beinhaltet sowohl grundlegende Aspekte der Materialmodellierung wie finite Deformationen oder Viskoelastizität, als auch die Berücksichtigung von Umwelteinflüssen, zu denen beispielsweise die Umgebungstemperatur und die Feuchtigkeit gehören.

Das mechanische Verhalten von Körpern unter äußeren Einflüssen wird mit Hilfe der Kontinuumsmechanik beschrieben. Aus diesem Grund werden die Grundlagen dieses Teilgebiets der Mechanik in Kapitel 3 zusammengefasst. Dazu gehört die Kinematik, mit der sich Deformation und Bewegung des Körpers beschreiben lassen. Darüber hinaus werden grundlegende physikalische Effekte durch die Bilanzierung von Erhaltungsgrößen axiomatisch eingeführt. An dieser Stelle wird speziell die Impulsbilanz näher betrachtet, da sie die Grundlage der späteren Implementierung im Rahmen der Methode der Finiten Elemente darstellt.

Das zu entwickelnde kontinuumsmechanische Modell, welches Ziel dieser Arbeit ist, und sowohl den elastischen als auch den viskoelastischen Eigenschaften des

Materials Rechnung trägt, wird in Kapitel 4 eingeführt. Es berücksichtigt sowohl die Abhängigkeit des Verhaltens von der Temperatur, als auch der Schichtdicke und der lokalen Feuchtigkeitskonzentration in der Probe. Alterungseffekte konnten, bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymer, jedoch nicht beobachtet werden, sind jedoch bei anderen Polymeren von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wird das Vorgehen bei der Berücksichtigung von Alterungseffekten kurz zusammengefasst.

In Kapitel 5 wird die numerische Umsetzung des entwickelten Materialmodells im Rahmen der Methode der Finiten Elemente und der Implementierung in den open-source Code `deal.II` im Detail dargelegt. Diesbezüglich wird zunächst das generelle Vorgehen bei der Lösung partieller Differentialgleichungen beschrieben. Anschließend wird auf die Teilaspekte Diffusion, finite Deformationen, Viskoelastizität und die Simulation von Alterungsvorgängen näher eingegangen.

Daran schließt sich eine Beschreibung des verwendeten Materials, der Probenpräparation und der Versuchsdurchführung in Kapitel 6 an.

Die Ergebnisse aus der Parameteridentifikation, welche Simulationen und Experimente an polymeren Klebeverbindungen vergleicht, sind in Kapitel 7 zusammengefasst. An dieser Stelle wird die Auswertung der experimentellen Daten erläutert. Die ermittelten Modellparameter werden aufgezeigt und die Ergebnisse werden diskutiert.

Neben den zuvor genannten Versuchen an Klebungen wurde das Material außerdem noch in Form von Bulkproben im uniaxialen Zugversuch studiert. Diese am LTM selbstständig durchgeführten Experimente werden in Kapitel 8 präsentiert. Mit Hilfe inverser Rechnungen gelingt auch in diesem Fall die Parameteridentifikation und es wird tieferes Verständnis über den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Materialverhalten gewonnen.

Kapitel 9 beschäftigt sich mit einer gänzlich anderen Form der mechanischen Prüfung, bei der die Probe einem, eher der Realität entsprechenden, mehraxialen Spannungszustand ausgesetzt ist. Die in Zusammenhang mit der Simulation dieses sogenannten Blistertests auftretenden Besonderheiten werden ebenfalls aufgezeigt. Die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse werden in Kapitel 10 nochmals in den Gesamtkontext gesetzt und diskutiert. Da es sich bei der Modellierung von polymeren Klebeverbindungen um ein außerordentlich komplexes Themengebiet handelt, kann eine Beschreibung des Materialverhaltens niemals vollständig sein. Aus diesem Grund wird abschließend ein Ausblick auf mögliche zukünftige Arbeiten gegeben.

# 2

---

## Stand der Forschung

---

Zur korrekten Beschreibung und Simulation des mechanischen Verhaltens von Klebungen soll eine geeignete Formulierung des Materialverhaltens gefunden werden. Da es sich bei Klebungen um polymere Verbindungen handelt, welche in der Literatur [15, 16, 27] vielfältig behandelt werden, muss zunächst zwischen wenig oder nicht verzweigten Thermoplasten, engmaschig vernetzten Duromeren und weitmaschig vernetzten Elastomeren unterschieden werden (Abbildung 2.1). In der Regel basieren die meisten Klebungen auf vernetzten, polymeren Verbindungen.

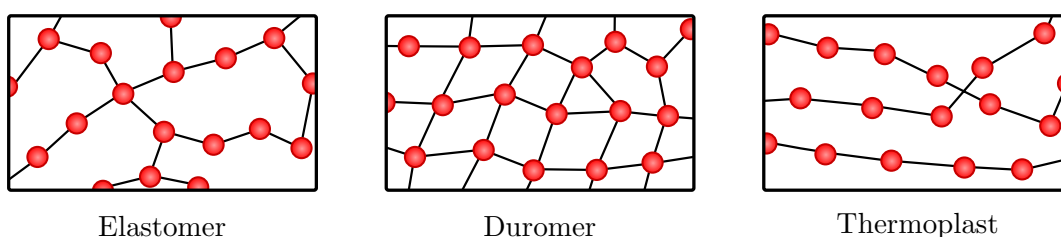


Abbildung 2.1: Einteilung der Polymerwerkstoffe

dungen. Die Modellierung solcher gummielastischer Materialien ist Grundlage der mechanischen Beschreibung von Klebungen. Auf dem Gebiet der Materialmodellierung solcher Werkstoffe ist in den letzten Jahren eine Vielzahl von Arbeiten erschienen. Aus diesem Grund kann eine Aufzählung aller Veröffentlichungen zu diesem Thema hier nur unvollständig sein.

Die Grundlagen der Materialbeschreibung von Elastomeren wurden in der Mitte des 20<sup>ten</sup> Jahrhunderts gelegt. Das nichtlineare Spannungs-Dehnungsverhalten solcher Werkstoffe, welches unter großen Deformationen beobachtet werden kann, ist hierbei Thema intensiver Forschungen.

Als wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der Formulierung hyperelastischer Materialgesetze müssen die Veröffentlichungen von Mooney [84] und Rivlin [99, 100] genannt werden, welche zur Beschreibung der Hyperelastizität Energiefunktionen auf Basis von Hauptinvarianten verwenden. Dem entgegen stehen die Modelle von Treloar [124, 125, 126, 127, 128] und Ogden [88, 89], bei denen die freie Energie Funktion der Hauptstreckungen ist.

Auf der Grundlage dieser Modelle entstand im Laufe der Zeit eine Vielzahl weiterer Modellierungsansätze [1, 36, 37, 52, 132]. Eine Übersicht über die genannten Modelle geben Marckmann und Verron [81], sowie Ehret [28].

Eine Betrachtung des Materialverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur zeigt, dass sich ein Elastomer bei niedrigen Temperaturen unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur  $T_g$  energieelastisch (rein elastisch) verhält, da hier eine kooperative Bewegung der Molekülsegmente in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht möglich ist. Aus diesem Grund spricht man von eingefrorenem Nichtgleichgewicht. Moderate Temperaturen im Bereich des Glasübergangs ermöglichen solche Bewegungen in Richtung des Energieminimums. Diese Prozesse sind zeitabhängig und das Material verhält sich viskoelastisch. Höhere Temperaturen führen zu einer nahezu instantanen Bewegung der Segmente wodurch das Verhalten wieder rein elastisch wird und man von Entropie- oder Gummielastizität spricht [30, 121]. Da der Übergang der Bereiche fließend ist, fasst der Begriff Grundelastizität sowohl die nicht zeit- bzw. ratenabhängige Steifigkeit als auch im Zeitraum des Versuchs zu langsame Relaxationen zusammen. Eine Trennung reiner Elastizität von sehr langsamen, zeitabhängigen Effekten ist nur mit erheblichem Aufwand möglich [108] und im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Die Grundelastizität steigt im Bereich der Gummielastizität linear mit der Temperatur [34, 111, 127] an. Im Gegensatz hierzu wird die Dehnratenabhängigkeit mit zunehmender Temperatur und dem damit verbundenen Übergang vom dynamischen Glasübergang in den entropieelastischen Bereich des Materialverhaltens reduziert [77]. Dieses Verhalten lässt sich im Fall thermorheologisch einfacher Stoffe durch das Temperatur-Zeit-Verschiebungsprinzip [111, 119] beschreiben. In diesem Fall sind alle Relaxationszeiten in gleicher Weise von der Temperatur



abhängig [43, 111, 112, 122, 127]. Für thermorheologisch nicht einfache Materialien wurde von Johlitz et al. [61] ein neuer Ansatz vorgeschlagen, welcher in dieser Arbeit erweitert wird.

Aufgrund des zeit- bzw. ratenabhängigen Materialverhaltens, welches Polymere im dynamischen Glasübergang zeigen, ist die Beschreibung dieses Verhaltens von großem Interesse. Auch auf dem Gebiet der phänomenologischen Beschreibung des inelastischen Materialverhaltens ist bereits eine Vielzahl von Publikationen erschienen. Stellvertretend hierfür sei auf die Arbeiten von Reese und Govindjee [97, 98], Haupt und Lion [45, 46], Miehe und Keck [64, 83] sowie Le Tallec und Rahler [70, 71] verwiesen.

Konzeptionell basieren die meisten Modelle auf der Einführung innerer Variablen. Kaliske und Rothert [62], Simo [116], Holzapfel et al. [47, 48] und Lion [75] verwenden innere Variablen des Spannungstyps, Le Tallec [70], Reese und Govindjee [97, 98], Bergström und Boyce [10], Huber und Tsakmakis [51], Sedlan [113], Keck [64], Lubliner [78] und Lion [76, 77] arbeiten dagegen mit inneren Variablen des Dehnungstyps.

Numerische Berechnungen auf Basis von Randwertproblemen der finiten Elastizität und Viskoelastizität können bei Reese und Govindjee [97, 98], Ellsiepen und Hartmann [31, 42] sowie Miehe und Keck [64, 83] gefunden werden. Neue mathematische Formulierungen etwa durch Shutov et al. [115] haben die Simulation dieses Verhaltens, zumindest für inkompressible Materialien, stark vereinfacht.

Im technischen Einsatz sind Polymere und Klebstoffe Umwelteinflüssen wie Strahlung, Temperaturschwankungen, aber auch dem Einfluss polarer und unpolarer Stoffe ausgesetzt, welche ihr Verhalten stark beeinflussen können [104]. Um ihr mechanisches Verhalten in Abhängigkeit von der lokalen Feuchtigkeit zu verstehen, ist ein grundlegendes Verständnis der Transportvorgänge, welche Wasser aus der Umgebung ins Innere des Polymernetzwerks befördern, unerlässlich (vergleiche Abbildung 2.2).

Die Beschreibung dieser Vorgänge ist, bedingt durch ihre Komplexität und durch die Überlagerung unterschiedlicher Mechanismen (Diffusion, Kapillarkräfte, Verdampfung und Kondensation), schwierig [68, 79, 130]. Die Einflussfaktoren auf diesen Transportmechanismus sind zahlreich, siehe Abbildung 2.3. Da Struktur und Morphologie des Polymers den Transport beeinflussen, ist der Diffusionskoeffizient in der Regel bei Elastomeren höher als bei glasartigen oder teilkristallinen Polymeren [8]. Der Temperatureinfluss folgt meist einer Arrhenius-Gesetzmäßigkeit [8].

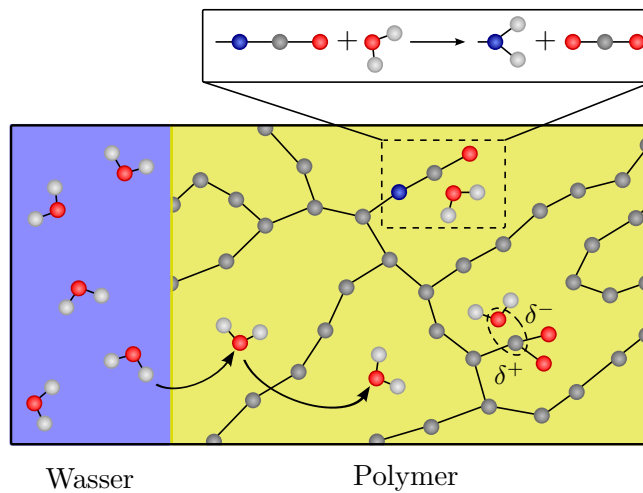


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Transportmechanismus durch das freie Volumen des Polymers, der physikalischen Bindung bzw. einer chemischen Reaktion des Wassers mit dem Polymer

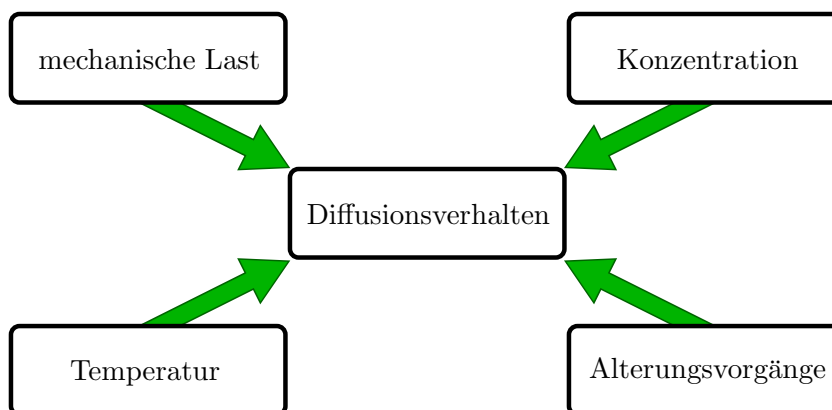


Abbildung 2.3: Übersicht unterschiedlicher Einflussfaktoren auf das Diffusionsverhalten

Zu erwähnen ist des weiteren, dass das Diffusionsverhalten zudem abhängig von der mechanischen Belastung ist [41]. Wird zum Beispiel unter hydrostatischem Druck das freie Volumen verringert, sinkt dadurch auch der Diffusionskoeffizient [8]. Zur eigentlichen Beschreibung des Diffusionsverhaltens gibt es eine Vielzahl von Ansätzen, welche von einem einfachen Fickschen Gesetz [8, 35, 123] über konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten [53, 54] bis zu Diffusions-Absorptionsmodellen [20] reichen.

Die Implementierung bzw. Lösung von zeitabhängigen, skalarwertigen, partiellen Differentialgleichungen, wie dem Diffusionsproblem, wurden im Rahmen der Methode der Finiten Elemente bereits vielfach diskutiert [11, 18, 23, 106, 110, 118]. Die kontinuumsmechanische Beschreibung des feuchteabhängigen Verhaltens im

dynamischen Glasübergang steht jedoch noch am Anfang [32]. Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Material konnte der Effekt bei Raumtemperatur bereits erfolgreich von Goldschmidt et al. [39] experimentell nachgewiesen werden.

Aufgrund ihrer adhäsiven Eigenschaften können Polymerwerkstoffe als Klebstoff verwendet werden. Hierbei können die Fügepartner aus dem gleichen, aber auch aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Die mechanischen Eigenschaften des Verbunds sind komplex und von einer Vielzahl von Effekten wie der Vorbehandlung der Substrate, der Umgebungsbedingungen sowie der verwendeten Materialien selbst abhängig. Wichtige Einflussfaktoren auf die Eigenschaften des Verbunds sind außerdem die bei Annäherung auftretenden Wechselwirkungen zwischen flüssigem Adhäsiv (Klebstoff) und festem Adhärens (Substrat). Für die Adhäsion wichtige Faktoren sind hierbei unter anderem die Rauheit bzw. Porosität der Fügepartner und die Bildung physikalischer und chemischer Wechselwirkungen. Neben den eben genannten Erklärungsansätzen für die Ausbildung von Anziehungskräften existieren noch eine Vielzahl weiterer Adhäsionsmodelle [93].

Das allgemeine Vorgehen bei der Beschreibung des Materialverhaltens und der Simulation von Polymeren wird auf den Klebstoff übertragen und in geeigneter Weise angepasst. Grundlegende Arbeiten wurden auf diesem Gebiet z. B. von Schlimmer et al. [80, 109] durchgeführt. Aufgrund der Aktualität dieses Themas sind die Publikationen zahlreich. Stellvertretend können hier nur einige [55, 59, 117] genannt werden. Für die Simulation von Klebungen unter Verwendung hyperelastischer Materialgesetze werden als Eingangsgrößen häufig Daten aus uniaxialen Zugversuchen verwendet [91]. Die Vorhersage zwischen Experiment und Simulation lässt sich verbessern, wenn zudem Scherversuche untersucht werden [55], da die Belastung in der Realität überwiegend nicht uniaxial sondern multiaxial ist. Bei polymeren Klebeverbindungen kann häufig beobachtet werden,

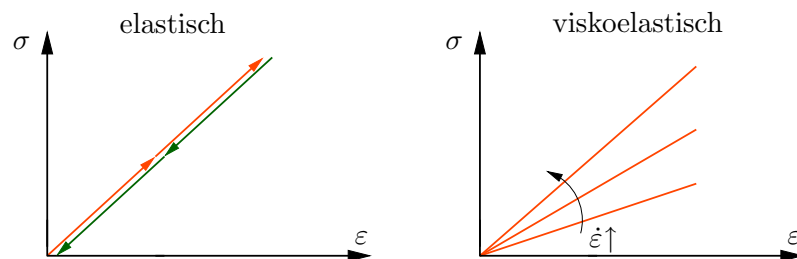


Abbildung 2.4: Idealierte Spannungs-Dehnungs-Diagramme für elastisches und viskoelastisches Materialverhalten

dass sich das Materialverhalten durch Variation der Dicke der Klebfuge verändert. Hier muss auf die Arbeiten von Possart et al. [13, 25, 58, 59, 94, 105] und Roche et al. [3, 4, 5, 9, 17, 101, 102] hingewiesen werden, welche grundlegende Arbeiten zu diesem Thema durchgeführt haben. Erklärt wird das dickenabhängige, effektive Verhalten durch Bildung einer sogenannten Interphase. Als Interphase bezeichnet man den Bereich der Klebfuge, welcher sich in der Randschicht des Polymers in der Nähe zum Substrat ausbildet. Dieser Randbereich kann sich sowohl in seinen kalorimetrischen als auch in seinen mechanischen Eigenschaften vom Rest des Polymers unterscheiden [3, 5]. Die Ursachen für das Auftreten des Randschichteffekts können vielfältig sein und sich gegenseitig überlagern, was eine Trennung der Einzeleffekte erschwert [101]. Eine kontinuumsmechanische Beschreibung eines solchen Phänomens wird in der Literatur [25, 55, 59, 117] durch gradierte mechanische Eigenschaften geliefert, d. h. die Materialparameter sind ortsabhängig.

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten technischen Polyurethan-Klebungen konnte eine solche Abhängigkeit von der Schichtdicke jedoch nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund kann hier auf die Modellierung des Schichtdickeneinflusses verzichtet und die Klebfuge als homogen und isotrop angesehen werden.

Nach der Modellierung des Materialverhaltens müssen die zum Modell gehörenden Parameter kalibriert werden. Hierbei muss die Parameterkombination gefunden werden, welche das tatsächliche Materialverhalten am besten abbildet. Bei der sogenannten Parameteridentifikation handelt es sich um ein inverses Problem. Der im Experiment gewonnene Datensatz wird mit einem aus dem Modell generierten Datensatz verglichen und der Fehler durch Variation der Parameter minimiert [12, 22]. Auf Grundlage dieses Verfahrens wurden bereits zahlreiche Arbeiten [39, 55, 66, 67, 108] auf dem Gebiet der Materialmodellierung durchgeführt.

In der hier vorgestellten Arbeit wird ein gradientenfreies Verfahren [87] zur Minimierung verwendet. Daneben existieren gradientenbasierte Verfahren [96], welche jedoch den Nachteil haben, womöglich lediglich ein lokales und nicht das globale Minimum der Fehlerfunktion zu erreichen.

# 3

---

## Grundlagen der Kontinuumsmechanik

---

Die Kontinuumsmechanik erlaubt es, Aussagen über das mechanische Verhalten von Körpern unter äußeren Einflüssen zu machen. Da es sich hierbei um ein sehr weites Feld auf dem Gebiet der Mechanik handelt, sollen an dieser Stelle lediglich die erforderlichen Grundlagen zusammengefasst sowie die notwendigen Größen eingeführt und erörtert werden. Hierzu werden die Begriffe Kinematik, Bilanz- und Konstitutivgleichungen erläutert. Auf letztere wird speziell im Kapitel Materialmodellierung eingegangen, da hierdurch Spannungs- und Deformationsmaße verknüpft werden, wodurch die Beschreibung und Simulation des Materialverhaltens ermöglicht wird.

Eine detaillierte Erläuterung zu den hier besprochenen Themen findet sich an vielen Stellen in der Literatur [2, 14, 40, 44, 49] in ausführlicher Form.

### 3.1 Kinematik

Ein aus unendlich vielen materiellen Punkten bestehender materieller Körper  $\mathcal{B}$  mit dem Rand  $\partial\mathcal{B}$  wird als Kontinuum, d. h. unter Vernachlässigung seiner atomaren Struktur, betrachtet. Deformation und Bewegung eines solchen Körpers werden mit

Hilfe der Kinematik beschrieben. Die materiellen Punkte als kleinste darstellbare Größe sind hierbei Träger der physikalischen Eigenschaften.

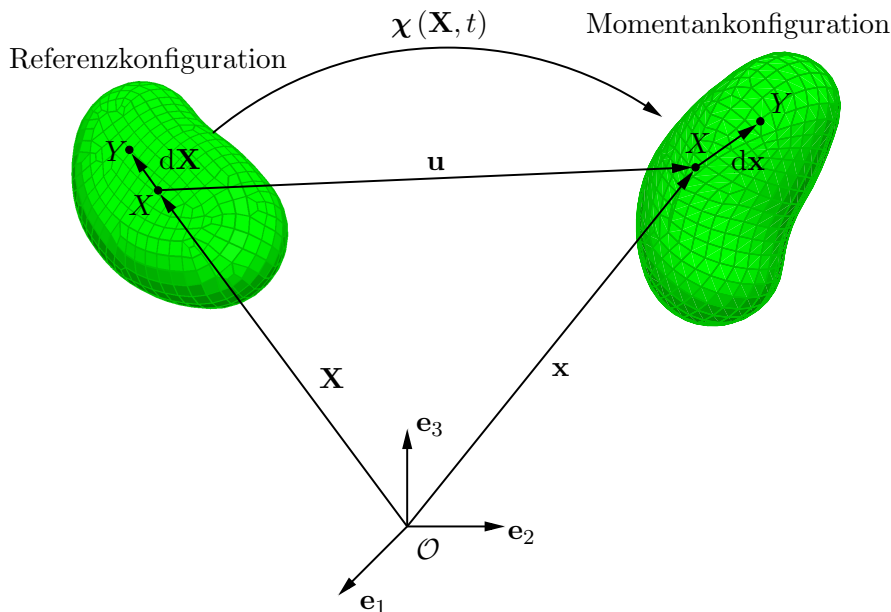


Abbildung 3.1: Referenz- und Momentankonfiguration

Der materielle Punkt  $X$  mit dem Ortsvektor  $\mathbf{X}$  in der Referenzkonfiguration (RK) und dem Abstand  $d\mathbf{X}$  (materielles Linienelement) zu dem Punkt  $Y$  zum Zeitpunkt  $t = t_0$  bewegt sich entlang einer Bahn zum Ort  $\mathbf{x}$  der Momentankonfiguration (MK) zum Zeitpunkt  $t > t_0$  (Abbildung 3.1). Dieser Ortsvektor kann durch die bijektive Bewegungsfunktion  $\chi$  über

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

beschrieben werden. Hierdurch werden aktuelle Position und Ausgangsposition ein-eindeutig miteinander verknüpft. Die Translation  $\mathbf{u}$  des Punktes  $X$  von der Referenz- in die Momentankonfiguration ergibt sich aus der Differenz seiner Ortsvektoren

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}. \quad (3.2)$$

Die Geschwindigkeit des materiellen Punktes in Lagrangescher Darstellung und seine Beschleunigung können aus der zeitlichen Ableitung der Bewegungsfunktion

$$\dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \frac{d\chi(\mathbf{X}, t)}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{X}, t), \quad \ddot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \frac{d^2\chi(\mathbf{X}, t)}{dt^2} = \mathbf{a}(\mathbf{X}, t) \quad (3.3)$$

berechnet werden. Eine Verbindungslinie infinitesimal benachbarter materieller Punkte wird materielle Linie genannt. Ein materielles Linienelement wird auf der

Referenzkonfiguration mit  $d\mathbf{X}$  und auf der Momentankonfiguration mit  $d\mathbf{x}$  bezeichnet. Der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$  überführt ein Linienelement der Referenz- in eines der Momentankonfiguration

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}. \quad (3.4)$$

Der Deformationsgradient selbst ergibt sich aus der Ableitung der Bewegungsfunktion nach dem Ortsvektor

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{u} + \mathbf{I} = \nabla \mathbf{u} + \mathbf{I}, \quad (3.5)$$

wobei der Nabla-Operator  $\nabla$  als Quasi-Vektor, dessen Komponenten den partiellen räumlichen Ableitungsoperatoren entsprechen, betrachtet werden kann. Im Folgenden wird der Laplace-Operator  $\Delta(\bullet) = \nabla^2(\bullet)$  mit Hilfe des Nabla-Operators beschrieben.  $\mathbf{I}$  beschreibt den Identitätstensor zweiter Stufe.

Durch die polare Zerlegung

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (3.6)$$

kann der Deformationsgradient in einen eigentlich-orthogonalen Rotationstensor  $\mathbf{R}$  und einen Rechts-  $\mathbf{U}$  bzw. Linksstrecktensor  $\mathbf{V}$  zerlegt werden, deren Eigenwerte die Hauptstreckungen sind.

Analog zur Abbildung von Punkten oder Linienelementen von der Referenz- in die Momentankonfiguration existiert für Volumenelemente die Jacobi-Determinante  $J$ ,

$$dv = J dV \quad \text{mit} \quad J = \det \mathbf{F}. \quad (3.7)$$

Der Deformationsgradient eignet sich aufgrund der beinhaltenden Starrkörperrotationen nicht als Formänderungsmaß. Aus diesem Grund werden die Quadrate von Linienelementen auf Referenz- ( $dS^2$ ) und Momentankonfiguration ( $ds^2$ ) eingeführt,

$$\begin{aligned} dS^2 &= d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X}, \\ ds^2 &= d\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Es ergibt sich für die Differenz der Quadrate mit Bezug auf die Referenzkonfigu-

ration

$$\begin{aligned}
ds^2 - dS^2 &= d\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x} - d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X} \\
&= \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \cdot \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} - d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X} \\
&= d\mathbf{X} \cdot (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I}) \cdot d\mathbf{X} \\
&= 2 d\mathbf{X} \cdot \mathbf{E} \cdot d\mathbf{X},
\end{aligned} \tag{3.9}$$

wobei der Green-Lagrangesche Verzerrungstensor  $\mathbf{E}$  für die Referenzkonfiguration bzw. analog für die Momentankonfiguration der Euler-Almansi-Verzerrungstensor  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{C} - \mathbf{I}), \quad \mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \tag{3.10}$$

eingeführt werden. Der rechte und linke Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}$  bzw.  $\mathbf{B}$  werden mit

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}^2, \quad \mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2 \tag{3.11}$$

als Formänderungsmaße für Referenz- und Momentankonfiguration gewählt, da hierzu die Quadrate der Linienelemente verwendet werden, was ihre Berechnung vereinfacht [2]. Die Verzerrungstensoren der RK und MK lassen sich über die mathematischen Operationen *push forward* und *pull back* ineinander überführen

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \mathbf{E} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}. \tag{3.12}$$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere zeigen neben rein elastischem auch zeitabhängiges Verhalten. Die Deformationsgeschwindigkeit bei den betrachteten Materialien ist aus diesem Grund von entscheidender Bedeutung. Der materielle und der räumliche Geschwindigkeitsgradient  $\dot{\mathbf{F}}$  bzw.  $\mathbf{L}$  berechnen sich zu

$$\dot{\mathbf{F}} = \text{Grad } \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}}, \quad \mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{X}}. \tag{3.13}$$

Eine Zerlegung des räumlichen Geschwindigkeitsgradienten in einen symmetrischen und schief-symmetrischen Anteil

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W} \tag{3.14}$$

ergibt die Deformationsgeschwindigkeit  $\mathbf{D}$  und den Wirbeltensor  $\mathbf{W}$ ,

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) = \mathbf{D}^T, \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = -\mathbf{W}^T. \tag{3.15}$$



Die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors führt zu

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}. \quad (3.16)$$

Zur Abbildung finiter Viskoelastizität wird der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$  multiplikativ in einen elastischen  $\mathbf{F}_e$  und einen inelastischen Anteil  $\mathbf{F}_i$  aufgespalten. Dieses Vorgehen wurde erstmals für finite Plastizität von Kröner [69] und Lee [72, 73] vorgeschlagen. Es entspricht der Einführung einer fiktiven Zwischenkonfiguration (siehe Abbildung 3.2) mit eigenen Verzerrungsmaßen. Diese Deformationsmaße der Zwischenkonfiguration werden als interne Variablen betrachtet, deren zeitliche Entwicklung über zusätzliche Evolutionsgleichungen gesteuert wird. Auch in diesem Fall existieren zwischen den Konfigurationen die Operationen *push forward* und *pull back*. Aus dem Rücktransport des Almansischen Verzerrungstensors mit

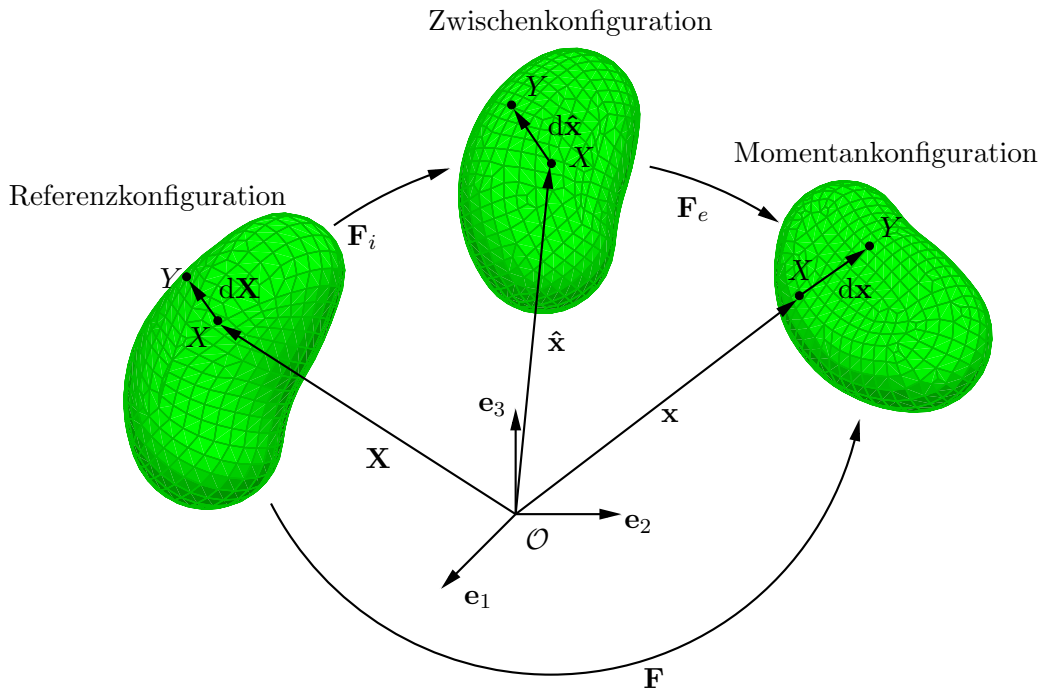


Abbildung 3.2: Einführung einer fiktiven Zwischenkonfiguration

dem elastischen Anteil des Deformationsgradienten bzw. aus dem Vorwärtstransport des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors mit dem inelastischen Anteil des Deformationsgradienten ergibt sich der Verzerrungstensor  $\mathbf{\Gamma}$  der Zwischenkonfiguration

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}_e = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}. \quad (3.17)$$

Auf der Zwischenkonfiguration werden als Verzerrungsmaße der rechte elastische

Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_e$  und der inverse linke inelastische Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_i^{-1}$  definiert

$$\mathbf{C}_e = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e, \quad \mathbf{B}_i^{-1} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}. \quad (3.18)$$

Auf der Referenzkonfiguration ergeben sich der inelastische rechte Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_i$  bzw. auf der Momentankonfiguration der elastische linke Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_e$  zu

$$\mathbf{C}_i = \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i, \quad \mathbf{B}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T. \quad (3.19)$$

Hierbei gilt zwischen den Größen der Zusammenhang

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{F} \cdot \mathbf{C}_i^{-1} \cdot \mathbf{F}^T. \quad (3.20)$$

Auf der Referenzkonfiguration ergibt sich aus der zeitlichen Ableitung von Gleichung (3.19<sub>1</sub>) die Rate des inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors zu

$$\dot{\mathbf{C}}_i = (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i) \dot{\phantom{.}}. \quad (3.21)$$

Bei der späteren kontinuumsmechanischen Beschreibung des Materialverhaltens wird der inelastische rechte Cauchy-Green-Deformationstensor als innere Variable aufgefasst. Seine Rate  $\dot{\mathbf{C}}_i$  wird durch Evolutionsgleichungen beschrieben.

## 3.2 Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen beschreiben physikalische Effekte, d. h. die Erhaltungsaussagen für Masse, Impuls, Drall und Energie, mit Hilfe der Kontinuumsmechanik. Sie werden axiomatisch eingeführt, d. h. sie entstammen der Erfahrung und sind innerhalb der Theorie nicht beweisbar [24]. Da die Impulsbilanz die wesentliche Grundlage für die durchgeführten numerischen Berechnungen bildet, soll nur auf diese eingegangen werden.

### 3.2.1 Impulsbilanz

Durch die an einem materiellen Körper  $\mathcal{B}$  wirkenden Kräfte  $\mathbf{f}$  ändert sich dessen Impuls  $\mathbf{l}$ , d. h.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{l} = \mathbf{f}. \quad (3.22)$$

Bestimmend für den Impuls eines Körpers sind seine Masse  $m$  bzw. Dichte  $\rho$  und seine Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}$ . Damit gilt für den Impuls von  $\mathcal{B}$  zum Zeitpunkt  $t$

$$\mathbf{l}(\mathcal{B}, t) = \int_{\mathcal{B}} \dot{\mathbf{x}} dm = \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\mathbf{x}} dv. \quad (3.23)$$

Die auf den Körper wirkenden Kräfte können in Nah- und Fernwirkungskräfte unterteilt werden. Dabei haben die Nahwirkungskräfte  $\mathbf{t}$  ihren Ursprung in der Umgebung des Körpers, sie wirken über seine Oberfläche  $\partial\mathcal{B}$  auf ihn ein. Die Fernwirkungskräfte  $\rho\mathbf{b}$  (Gravitation, Magnetismus) greifen im Inneren des Körpers an. Demnach gilt für die an einem Körper wirkenden Kräfte

$$\mathbf{f} = \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{t} da + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{b} dv. \quad (3.24)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (3.23) und (3.24) in Gleichung (3.22) die globale Form der Impulsbilanz

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{t} da + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{b} dv. \quad (3.25)$$

Um die an den materiellen Punkten innerhalb des Körpers gültige lokale Aussage zu erhalten, wird zunächst die Zeitableitung mit der Integration über den Körper vertauscht

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \int_{\mathcal{B}} (\rho \dot{\mathbf{x}} dv)'. \quad (3.26)$$

Mit der Produktregel folgt

$$\frac{d}{dt} \mathbf{l} = \int_{\mathcal{B}} \dot{\rho} \dot{\mathbf{x}} dv + \int_{\mathcal{B}} \rho \ddot{\mathbf{x}} dv + \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\mathbf{x}} \cdot (dv)'. \quad (3.27)$$

Dies lässt sich mit Hilfe des Transporttheorems für Volumenelemente

$$(\mathrm{d}v)' = \operatorname{div} \mathbf{v} \, \mathrm{d}v = \nabla \cdot \mathbf{v} \, \mathrm{d}v \quad (3.28)$$

in einem Integral zusammenfassen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \mathbf{l} = \int_{\mathcal{B}} (\dot{\rho} \dot{\mathbf{x}} + \rho \ddot{\mathbf{x}} + \rho \dot{\mathbf{x}} \operatorname{div} \dot{\mathbf{x}}) \, \mathrm{d}v. \quad (3.29)$$

Unter Berücksichtigung der lokalen Form der Massenbilanz, d. h.  $\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \dot{\mathbf{x}} = 0$  [40], gilt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \mathbf{l} = \int_{\mathcal{B}} \rho \ddot{\mathbf{x}} \, \mathrm{d}v. \quad (3.30)$$

Als nächstes wird das Randintegral in Gleichung (3.24) mit Hilfe des Cauchy-Theorems

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \quad (3.31)$$

und des Gaußschen Integralsatzes

$$\int_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a = \int_{\mathcal{B}} \nabla \cdot \mathbf{T} \, \mathrm{d}v \quad (3.32)$$

in ein Volumenintegral umgewandelt. Das Cauchy-Theorem gilt, wenn ein Spannungstensor  $\mathbf{T}$  existiert, der mit der Schnittnormalen  $\mathbf{n}$  den Spannungsvektor  $\mathbf{t}$  auf der Oberfläche erzeugt. Mit dem Cauchy-Theorem ergibt sich

$$\mathbf{f} = \int_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{b} \, \mathrm{d}v. \quad (3.33)$$

Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes kann man dann schreiben

$$\mathbf{f} = \int_{\mathcal{B}} \nabla \cdot \mathbf{T} \, \mathrm{d}v + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{b} \, \mathrm{d}v. \quad (3.34)$$

Kombiniert man Gleichung (3.34) mit den Gleichungen (3.22) und (3.30), so ergibt sich schließlich die globale Form der Impulsbilanz zu

$$\int_{\mathcal{B}} (-\rho \ddot{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}) \, \mathrm{d}v = \mathbf{0}. \quad (3.35)$$

Da Gleichung (3.35) auch für beliebig kleine Teilkörper von  $\mathcal{B}$  gelten muss, muss der Integrand Null sein. Damit folgt die lokale Form der Impulsbilanz zu

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}. \quad (3.36)$$

Im stationären Fall, d. h.  $\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$  und unter Vernachlässigung von Fernwirkungskräften reduziert sich die Impulsbilanz zu

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \mathbf{0}. \quad (3.37)$$



# 4

---

## Materialmodellierung

---

Das in dieser Arbeit entwickelte kontinuumsmechanische Materialmodell zur Beschreibung von Klebstoffen in Abhängigkeit von Umwelteinflüssen wird in diesem Kapitel vorgestellt. Der gewählte rein phänomenologische Ansatz für finite Deformationen trägt sowohl dem viskoelastischen Verhalten als auch dem Einfluss von Feuchte und Temperatur Rechnung. Im Fall des untersuchten Polyurethansystems wird außerdem die hier auftretende Inkompressibilität berücksichtigt. Um die Effekte sowohl bei der Modellierung als auch bei der Simulation voneinander trennen zu können, wird das Problem in einen Gleichgewichts- und einen Nichtgleichgewichtsanteil aufgespalten.

### **4.1 Materialmodell zur Beschreibung von Klebungen mit Berücksichtigung von Umwelteinflüssen und der Schichtdicke**

Ausgehend von einem rheologischen Modell der linearen Viskoelastizität (Abbildung 4.1), das aus einer Gleichgewichtsfeder und  $n$  dazu parallel geschalteten

Maxwell-Elementen (Feder-Dämpfer-Elemente) besteht, soll ein kontinuumsmechanisches Modell zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens gefunden werden. Zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften eines Maxwell-

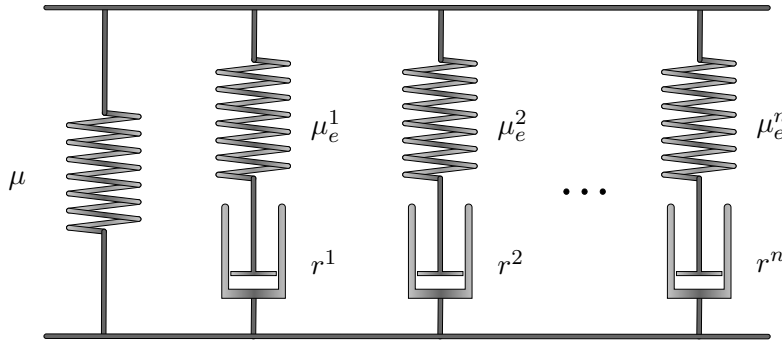


Abbildung 4.1: Rheologisches Modell mit einer Gleichgewichtsfeder und  $n$  Maxwell-Elementen zur Beschreibung der Viskoelastizität

Elements sind zwei unabhängige Materialparameter zu bestimmen. Hierzu zählen die Relaxationszeit  $r^j$ , die Steifigkeit der Nichtgleichgewichtsfeder  $\mu_e^j$  oder die Viskosität des Dämpfers  $\eta_i^j$ . Diese Größen stehen in einem Zusammenhang

$$\mu_e^j r^j = \eta_i^j. \quad (4.1)$$

Die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$  in einen elastischen Anteil  $\mathbf{F}_e^j$  und einen inelastischen Anteil  $\mathbf{F}_i^j$  für jedes der  $n$  Maxwell-Elemente und die damit verbundene Einführung von  $n$  Zwischenkonfigurationen ist Grundlage der kontinuumsmechanischen Beschreibung des Materialverhaltens. Wie bereits erwähnt wird der inelastische, rechte Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_i^j := \mathbf{F}_i^{jT} \cdot \mathbf{F}_i^j$  als Maß der Referenzkonfiguration als innere Variable aufgefasst. Der elastische linke Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_e^j := \mathbf{F}_e^j \cdot \mathbf{F}_e^{jT}$ , als Maß der Momentankonfiguration, ergibt sich durch die Beziehung

$$\mathbf{B}_e^j = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \cdot \mathbf{F}^T. \quad (4.2)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Ziel verfolgt einen Klebstoff hinsichtlich der in Abbildung 4.2 dargestellten Einflussfaktoren zu untersuchen. Am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren wird die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsverhaltens gezeigt und der Zusammenhang dargestellt. Da Untersuchungen lediglich an Proben durchgeführt werden, welche einem Diffusionsprozess bei  $60^\circ\text{C}$  unterliegen, ist der Effekt an dieser Stelle nicht weiter von Bedeutung. Es wird angenommen, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Klebung in trockener



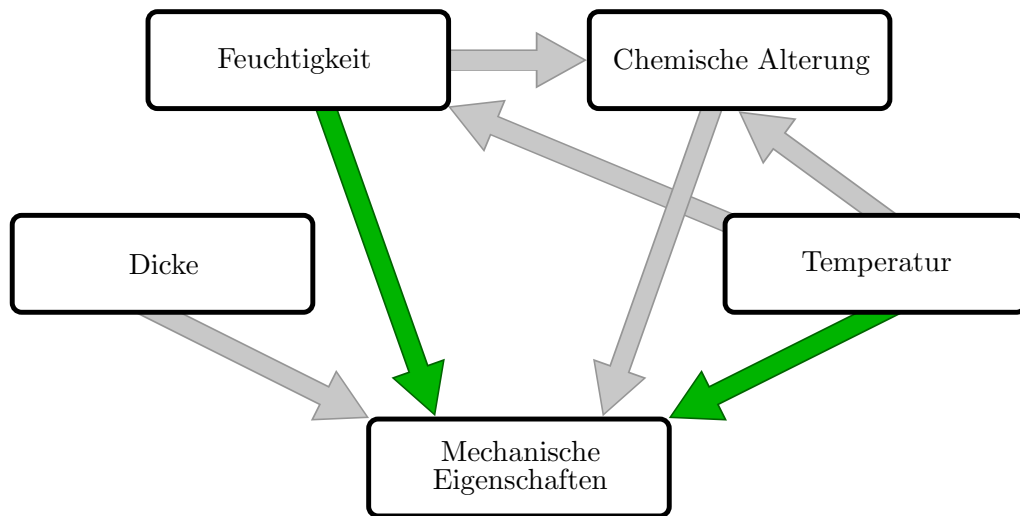


Abbildung 4.2: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Einflussfaktoren und deren Einfluss auf das Materialverhalten (grau) und bei dem verwendeten Klebstoff tatsächlich beobachtete Effekte (grün)

Luft nicht ändern. Mechanische Prüfungen der Klebungen werden bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Metallsubstrate kann zudem davon ausgegangen werden, dass während dieser Prüfung eine homogene Temperaturverteilung in der Probe vorliegt.

Chemische Alterung kann bei dem untersuchten Polyurethan nicht beobachtet werden. Außerdem kann kein signifikanter Einfluss der Schichtdicke nachgewiesen werden. Da diese Effekte sonst häufig auftreten, sollen sie bei der Modellierung nicht unerwähnt bleiben, obschon sie keinen Einfluss auf die tatsächliche Beschreibung des hier untersuchten Polymers haben.

Um die Konstitutivgleichung, welche das mechanische Materialverhalten unter der Einwirkung zusätzlicher Faktoren beschreibt, aufstellen zu können, muss zunächst die freie Energiefunktion  $\Psi$  formuliert werden. Thermomechanische Kopplungen sollen an dieser Stelle vernachlässigt werden, da diese Effekte im isothermen Versuch nicht untersucht werden. Grundlage der Formulierung der freien Energiefunktion für das Gesamtproblem soll in dieser Arbeit ihre additive Aufspaltung in einen mechanischen  $\Psi_{\text{mech}}$ , einen von der Feuchtigkeit  $\Psi^F$  sowie einen von der Schichtdicke abhängigen Anteil  $\Psi^D$

$$\Psi = \Psi_{\text{mech}} + \Psi^F + \Psi^D \quad (4.3)$$

sein. Der mechanische Anteil wird wiederum in einen Gleichgewichtsanteil  $\Psi_{\text{eq}}$  und einen Nichtgleichgewichtsanteil  $\Psi_{\text{neq}}$  aufgespalten. Wie diese Anteile jeweils wieder zur Berücksichtigung von chemischer Alterung in einen den Kettenaufbau und einen den Kettenabbau beschreibenden Anteil zerlegt werden können, wird bei Johlitz und Lion [60] dargelegt. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.3 kurz zusammengefasst, soll zunächst jedoch vernachlässigt werden, da er bei dem untersuchten Klebstoff nicht beobachtet werden kann.

Zu Anfang werden als Prozessvariablen, die Verzerrungsmaße  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{B}_e^j$ , die Temperatur  $\Theta$ , der Gradient der Temperatur  $\nabla\Theta$ , die Feuchte  $\chi$  sowie ihr Gradient  $\nabla\chi$  und die Dicke der Klebung  $d$  zu

$$\mathcal{S} = \{\mathbf{B}, \mathbf{B}_e^j, \Theta, \nabla\Theta, \chi, \nabla\chi, d\} \quad (4.4)$$

gewählt. Um ungewollte Kopplungen zu vermeiden und eine additive Trennung nach der Entropieauswertung sicherzustellen, wird der Gradient analog zu Johlitz [55] auf der Referenzkonfiguration gewählt. Die Auswirkungsfunktionen, zu denen die freie Energiefunktion  $\Psi$ , der Spannungstensor  $\mathbf{T}$  und der Fluss der Feuchte  $\mathbf{S}_\chi$  gehören, ergeben sich zu

$$\mathcal{R} = \{\Psi, \mathbf{T}, \mathbf{S}_\chi\}. \quad (4.5)$$

Hierbei soll davon ausgegangen werden, dass die Antwortfunktionen  $\mathcal{R}$  nur von den Werten der Prozessvariablen  $\mathcal{S}$  abhängen. Räumliche und zeitliche Änderungen werden implizit über die Abhängigkeit der Prozessvariablen vom Ort und der Zeit berücksichtigt.

Die freie Energiefunktion  $\Psi$  wird additiv in einen Gleichgewichtsanteil  $\Psi_{\text{eq}}$  und  $n$  Nichtgleichgewichtsanteile  $\Psi_{\text{neq}}^j$  mit  $j = 1, \dots, n$  aufgeteilt, wobei  $n$  der Anzahl an Maxwell-Elementen entspricht. Der Grundelastizität wird dabei durch den Gleichgewichtsanteil Rechnung getragen. Die viskoelastischen Effekte werden mit Hilfe der Nichtgleichgewichtsanteile berücksichtigt. Der Spannungstensor  $\mathbf{T}$  setzt sich demnach aus den einzelnen Spannungsanteilen zusammen

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{eq}} + \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_{\text{neq}}^j. \quad (4.6)$$

Um das Materialverhalten in Abhängigkeit der zu berücksichtigenden Einflussfaktoren in ausreichender Güte beschreiben zu können, müssen diese bereits bei der Modellierung mit einbezogen werden. Hierzu müssen der Einfluss der Temperatur

$\Theta$ , der Schichtdicke  $d$  und der Wasserkonzentration  $\chi$  im Inneren der Probe betrachtet werden.

Ausgangspunkt für die Beschreibung ist die freie Energiefunktion, welche zur Berücksichtigung der genannten Effekte in dieser Arbeit wie folgt aufgeteilt wird

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{B}, \Theta, \chi, d) + \sum_{j=1}^n \Psi_{\text{neq}}(\mathbf{B}_e^j, \Theta, \chi, d) \\ &+ \Psi^{\text{F}}(\chi) + \Psi^{\text{D}}(d). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dem Einfluss der Temperatur, Schichtdicke und Wasserkonzentration wird sowohl beim Gleichgewichts- als auch bei den Nichtgleichgewichtsanteilen durch eine Berücksichtigung dieser Effekte Rechnung getragen. Als Konstitutivgesetz wird für alle Anteile ein Ansatz vom Neo-Hooke-Typ [99]

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{B}, \Theta, \chi, d) &= \frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) \mu(\Theta, \chi, d), \\ \sum_{j=1}^n \Psi_{\text{neq}}(\mathbf{B}, \Theta, \chi, d) &= \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3) \mu_e^j(\Theta, \chi, d) \end{aligned} \quad (4.8)$$

verwendet. In diesem Zusammenhang bezeichnet  $\mathbf{I}_{\mathbf{B}}$  die erste Invariante des linken Cauchy-Green-Deformationstensors  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j}$  die erste Invariante des elastischen linken Cauchy-Green-Deformationstensors im  $j^{\text{ten}}$  Maxwell-Element. Für die Invarianten eines Tensors zweiter Stufe  $\mathbf{A}$  gilt

$$\mathbf{I}_{\mathbf{A}} = \text{tr} \mathbf{A}, \quad \mathbf{II}_{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} ((\text{tr} \mathbf{A})^2 - \text{tr} (\mathbf{A}^2)), \quad \mathbf{III}_{\mathbf{A}} = \det \mathbf{A}. \quad (4.9)$$

Aus vorangegangenen Studien [55] ist bekannt, dass diese Herangehensweise für ein ähnliches Polymer wie das verwendete Polyurethan zielführend ist. Die Kopplung wird an dieser Stelle durch eine funktionale Beschreibung des Materialparameters der Grundelastizität  $\mu(\Theta, \chi, d)$  und der  $n$  Nichtgleichgewichtsfedern  $\mu_e^j(\Theta, \chi, d)$  berücksichtigt. Die Entwicklung dieser Funktionen wird in den Abschnitten 4.2 bzw. 4.3 erläutert.

Die Anteile der freien Energie, welche die Feuchtigkeit  $\Psi^{\text{F}}(\chi)$  bzw. die Dicke der Klebfuge  $\Psi^{\text{D}}(d)$  berücksichtigen, werden aus der Masterbilanz

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\partial \mathcal{B}} \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x}, t) da + \int_{\mathcal{B}} \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) dv \quad (4.10)$$

abgeleitet. Hierbei wird die zeitliche Änderung einer physikalischen Größe  $\psi$  multipliziert mit der Dichte  $\rho$  bilanziert. Die Bilanz setzt sich zusammen aus dem Fluss dieser Größe  $\varphi$  über den Rand  $\partial\mathcal{B}$ , dem Zufuhrterm  $\sigma$  und dem Produktionsterm  $\hat{\psi}$ .

Für das Diffusionsmodell mit der Primärvariablen  $\chi$  und dem Fluss  $\mathbf{S}_\chi$  ergibt sich die Bilanzgleichung

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho_\chi \chi(\mathbf{x}, t) \, dv = \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{S}_\chi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \, da. \quad (4.11)$$

Mit dem Gaußschen Integralsatz

$$\int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{S}_\chi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \, da = \int_{\mathcal{B}} \nabla \cdot \mathbf{S}_\chi(\mathbf{x}, t) \, dv \quad (4.12)$$

lässt sich das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral umwandeln, und es folgt die lokale Form dieser Bilanzgleichung

$$\rho_\chi \frac{d\chi}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{S}_\chi. \quad (4.13)$$

Die folgende Argumentation ist analog zu Engelhard und Lion [32]. Der Übersichtlichkeit und Einfachheit wegen soll hier a priori davon ausgegangen werden, dass das Temperaturfeld homogen und damit gradientenfrei ist, d. h.  $\nabla\Theta = \mathbf{0}$ .

Des Weiteren wird die Flüssigkeit als mit dem Körper bewegtes Volumen betrachtet. Aus diesem Grund ist die materielle Zeitableitung  $(\bullet)$  bezüglich des Festkörpers formuliert. Die Geschwindigkeiten von Festkörper und Fluid stehen über den Fluss  $\mathbf{S}_\chi$  in Beziehung [68]

$$\mathbf{v}_\chi = \mathbf{v}_s + \frac{\mathbf{S}_\chi}{\rho_\chi}. \quad (4.14)$$

Die Massenbilanzen für Festkörper und Flüssigkeit ergeben sich aus der Masterbilanz (4.10) zu:

$$\begin{aligned} \text{Festkörper :} \quad & \dot{\rho}_s + \rho_s \nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0, \\ \text{Fluid :} \quad & \dot{\rho}_\chi + \rho_\chi \nabla \cdot \mathbf{v}_s = \nabla \cdot \mathbf{S}_\chi. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Fluidmasse ändert sich also durch den Flussterm der Rechten Seite, wogegen die Masse des Festkörpers konstant bleibt. Die Impulsbilanzen mit der Cauchy-Spannung des Festkörpers  $\mathbf{T}_s$ , dem hydrostatischen Druck des Fluids  $P_\chi$  und den

unbekannten Austauschtermen  $\hat{\mathbf{T}}_s$  bzw.  $\hat{\mathbf{T}}_\chi$  lassen sich analog formulieren

$$\begin{aligned} \text{Festkörper : } & \quad \nabla \cdot \mathbf{T}_s + \hat{\mathbf{T}}_s = \mathbf{0}, \\ \text{Fluid : } & \quad \nabla P_\chi + \hat{\mathbf{T}}_\chi = \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Hierbei gilt die Nebenbedingung

$$\hat{\mathbf{T}}_s + \hat{\mathbf{T}}_\chi = \mathbf{0}. \quad (4.17)$$

Mit dem Systemtensor  $\mathbf{T} = \mathbf{T}_s + P_\chi \mathbf{I}$  lassen sich die Gleichungen (4.16) vereinfacht darstellen

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \mathbf{0}. \quad (4.18)$$

Die Energiebilanz für den Festkörper mit dem Austauschterm  $\hat{\varepsilon}_s$ , der inneren Energie  $\varepsilon_s$ , der Wärmeflussdichte  $\mathbf{q}_s$  sowie der Spannungsleistung  $\mathbf{T}_s : \mathbf{D}$  und der Strahlungswärme  $\rho_s r_s$  lässt sich wie gewohnt formulieren

$$\rho_s \dot{\varepsilon}_s = \mathbf{T}_s : \mathbf{D} - \nabla \cdot \mathbf{q}_s + \rho_s r_s + \hat{\varepsilon}_s. \quad (4.19)$$

Analog zur Massenbilanz ändert sich die Energie des Fluids durch Zufuhr über die Oberfläche des Volumens. In diesem Fall lassen sich besagte Oberflächenterme der inneren Energie zusammenfassen. Dies beinhaltet die Wärmeflussdichte  $\mathbf{q}_\chi$ , die Spannungsleistung  $\mathbf{t} \cdot \mathbf{v}_\chi$  und die durch den Fluss  $\mathbf{S}_\chi$  in das System eingebrachte Energie  $\varepsilon_\chi$ . Die Geschwindigkeit des Fluids wird mit Hilfe von Gleichung (4.14) umformuliert und das Integral mit dem Gaußschen Integralsatz aus Gleichung (4.12) in ein Volumenintegral überführt

$$\begin{aligned} & \int_{\partial B} (\mathbf{t} \cdot \mathbf{v}_\chi - \mathbf{q}_\chi \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_\chi \mathbf{S}_\chi \cdot \mathbf{n}) \, da \\ &= \int_{\partial B} \left( \mathbf{t} \cdot \mathbf{v}_s + \mathbf{t} \cdot \frac{\mathbf{S}_\chi}{\rho_\chi} - \mathbf{q}_\chi \cdot \mathbf{n} - \varepsilon_\chi \mathbf{S}_\chi \cdot \mathbf{n} \right) \, da \\ &= \int_B \left( P_\chi \mathbf{I} : \mathbf{D} + \nabla \cdot \left( P_\chi \cdot \frac{\mathbf{S}_\chi}{\rho_\chi} - \varepsilon_\chi \cdot \mathbf{S}_\chi \right) - \nabla \cdot \mathbf{q}_\chi \right) \, dv. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Damit lässt sich die Energiebilanz des Fluids aufstellen

$$\rho_\chi \dot{\varepsilon}_\chi = P_\chi \mathbf{I} : \mathbf{D} - \nabla \cdot \mathbf{q}_\chi + \rho_\chi r_\chi + \hat{\varepsilon}_\chi + \nabla \cdot \left( P_\chi \frac{\mathbf{S}_\chi}{\rho_\chi} \right) - \nabla \cdot (\varepsilon_\chi \mathbf{S}_\chi). \quad (4.21)$$

Wobei  $h_\chi = \varepsilon_\chi - P_\chi/\rho_\chi$  der spezifischen Enthalpie der flüssigen Phase entspricht. Des Weiteren gilt, dass die Summe der Austauschterme zu null werden muss ( $\hat{\varepsilon}_s + \hat{\varepsilon}_\chi = 0$ ). Per Definition ergeben sich die spezifische Energie der Mischung  $\varepsilon = \varepsilon_s + \rho_\chi/\rho_s \varepsilon_\chi$  und die Wärmeflussdichte der Mischung  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_s + \mathbf{q}_\chi$ . Somit lässt sich die Gesamtenergiebilanz formulieren

$$\rho_s \dot{\varepsilon} = \mathbf{T}_s : \mathbf{D} + P_\chi \mathbf{I} : \mathbf{D} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho_s r_s + \rho_\chi r_\chi - \nabla \cdot (h_\chi \mathbf{S}_\chi). \quad (4.22)$$

Da der Anteil der flüssigen Phase an der gesamten Mischung gering ist und beide Phasen stets in direktem Kontakt stehen, kann davon ausgegangen werden, dass Festkörper und Flüssigkeit die gleiche Temperatur  $\Theta$  aufweisen. Die Entropiegleichung des Festkörpers ergibt sich wie gewohnt. Für das Fluid muss sie um den Anteil erweitert werden, den der Fluss in das System einbringt

$$\begin{aligned} \text{Festkörper :} \quad \rho_s \dot{\eta}_s &= -\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_s}{\Theta} + \rho_s \frac{r_s}{\Theta} + \hat{\eta}_s \geq 0, \\ \text{Fluid :} \quad \rho_\chi \dot{\eta}_\chi &= -\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_\chi}{\Theta} + \rho_\chi \frac{r_\chi}{\Theta} + \hat{\eta}_\chi - \nabla \cdot (\eta_\chi \mathbf{S}_\chi) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Mit der Definition der Mischungsentropie  $\eta = \eta_s + \rho_\chi/\rho_s \eta_\chi$  lässt sich die Entropiegleichung der Mischung formulieren

$$\rho_s \dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{\Theta} + \rho_\chi \frac{r_\chi}{\Theta} + \rho_s \frac{r_s}{\Theta} - \nabla \cdot (\eta_\chi \mathbf{S}_\chi). \quad (4.24)$$

Wird Gleichung (4.22) nach der Strahlungswärme der Mischung  $\rho r = \rho_s r_s + \rho_\chi r_\chi$  aufgelöst und in die Mischungsentropiebilanz eingesetzt ergibt sich, unter Vernachlässigung eines Temperaturgradienten, die Clausius-Planck-Ungleichung

$$\rho_s \Theta \dot{\eta} - \rho_s \dot{\varepsilon} + \mathbf{T}_s : \mathbf{D} + P_\chi \mathbf{I} : \mathbf{D} - \nabla \cdot (h_\chi \mathbf{S}_\chi) + \Theta \nabla \cdot (\eta_\chi \mathbf{S}_\chi) \geq 0. \quad (4.25)$$

Mit der Legendre-Transformation  $\Psi = \varepsilon - \Theta \eta$  bzw. ihrer Zeitableitung  $\dot{\Psi} = \dot{\varepsilon} - \dot{\Theta} \eta - \Theta \dot{\eta}$  und zeitlich konstanter Temperatur  $\dot{\Theta} = 0$  kann Gleichung (4.25) abhängig von der freien Energie formuliert werden als

$$-\rho_s \dot{\Psi} + (\mathbf{T}_s + P_\chi \mathbf{I}) : \mathbf{D} - \nabla \cdot (h_\chi \mathbf{S}_\chi) + \Theta \nabla \cdot (\eta_\chi \mathbf{S}_\chi) \geq 0. \quad (4.26)$$

Das totale Differential der freien Energiefunktion aus Gleichung (4.7) lässt sich durch Ableitung nach allen Prozessvariablen bilden

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \dot{\mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}_e^j} : \dot{\mathbf{B}}_e^j + \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \dot{\chi} + \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} \dot{\Theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial d} \dot{d}. \quad (4.27)$$

Für eine zeitlich konstante Schichtdicke ( $\dot{d} = 0$ ) und Temperatur ( $\dot{\Theta} = 0$ ) folgt hieraus

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \dot{\mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}_e^j} : \dot{\mathbf{B}}_e^j + \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \dot{\chi}. \quad (4.28)$$

Die im weiteren Verlauf durchgeführte Auswertung des Entropieprinzips folgt der Argumentation in der Literatur [38, 55, 117, 120]. Mit dem chemischen Potential des Fluids  $\mu_\chi = h_\chi - \Theta \eta_\chi$  und dem Zusammenhang aus Gleichung (4.13) kann dies in die Clausius-Planck Ungleichung eingesetzt werden und es ergibt sich nach einigen Rechenschritten [55]

$$\begin{aligned} & \left( \mathbf{T}_s + P_\chi \mathbf{I} - 2\rho \mathbf{B} : \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n 2\rho \mathbf{B}_e^j : \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}_e^j} \right) : \mathbf{D} \\ & + \sum_{j=1}^n \left( 2\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}_e^j} \right) : \mathbf{F}_e^j \cdot \mathbf{\Gamma}_i^j \cdot (\mathbf{F}_e^j)^T - \left( \rho_\chi \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} + \mu_\chi \right) \dot{\chi} - \nabla \mu_\chi \mathbf{S}_\chi \geq 0. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Der Auswertung nach Coleman und Noll [21] folgend, ergibt sich die Cauchy-Spannung des Festkörpers für einen Ansatz vom Neo-Hooke Typ wie in Gleichung (4.8) beschrieben im Fall der inkompressiblen Hyperelastizität ( $\det \mathbf{F} = J = 1$ ) mit  $\mathbf{T}_s = \mathbf{T} - p \mathbf{I}$  zu

$$\mathbf{T} = -p \mathbf{I} + \mu(\Theta, \chi, d) \mathbf{B} + \sum_{j=1}^n \mu_e^j(\Theta, \chi, d) \mathbf{B}_e^j. \quad (4.30)$$

Mit der gleichen Auswertung folgt für das chemische Potential

$$\mu_\chi = -\rho_\chi \frac{\partial \Psi}{\partial \chi}. \quad (4.31)$$

Der quadratische Term lässt sich umschreiben

$$\mathbf{S}_\chi = -D (\nabla \mu_\chi), \quad (4.32)$$

wobei der skalare, positiv definierte Proportionalitätsfaktor  $D$  als Diffusionskoeffizient interpretiert werden kann. Erneutes Einsetzen in Gleichung (4.13) ergibt

$$\frac{d\chi}{dt} = \nabla \cdot (-D\nabla\mu_\chi) . \quad (4.33)$$

Wird für den feuchtigkeitsabhängigen Anteil der freien Energie ein quadratischer Ansatz für den Zusammenhang mit der Konzentration gewählt

$$\Psi^F(\chi) = \frac{1}{2}\chi^2 , \quad (4.34)$$

folgt schließlich das Ficksche Gesetz

$$\frac{d\chi}{dt} = \nabla \cdot (D\nabla\chi) . \quad (4.35)$$

## 4.2 Viskoelastisches Teilmaterialmodell

In der Literatur finden sich Beispiele, bei denen die Viskosität als Funktion der Feuchte [95] oder der Temperatur [26, 59, 60] formuliert wird. Für die Formulierung eines funktionalen Zusammenhangs mit dem Parameter  $u$  der Form

$$\eta_i^j(u) = \eta_i^j(u_0) \cdot f_u(u) , \quad (4.36)$$

wobei  $f_u(u)$  als Verschiebungsfaktor interpretiert werden kann, gilt die Normierung  $f_u(u_0) = 1$  und  $f_u(u) \geq 0$ , wobei  $u_0$  den Grundzustand beschreibt, bei dem  $\eta_i^j$  maximal ist. Außerdem muss  $f_u(u)$  eine stetig differenzierbare Funktion und monoton fallend sein, um sicher zu stellen, dass die Viskosität mit steigendem Wert für  $u$  sinkt bzw. für fallendes  $u$  steigt. Trifft man analog zu Johlitz et al. [59] die Annahme, dass zur Beschreibung der Steifigkeit der gleiche funktionale Zusammenhang

$$\mu_e^j(u) = \mu_e^j(u_0) \cdot f_u(u) \quad (4.37)$$

gültig ist wie bei der Viskosität (Gleichung (4.36)), ergibt sich mit dem in Gleichung (4.1) dargestellten Zusammenhang eine konstante Relaxationszeit  $r^j$  für jedes Maxwell-Element. Die Verwendung konstanter Relaxationszeiten bietet bei



der Beschreibung des Materialverhaltens und der späteren Implementierung den Vorteil, dass im Experiment angesprochene physikalische Effekte immer sinnvoll abgebildet werden.

Eine multiplikative Verknüpfung der die Effekte Temperatur, Feuchte und Schichtdicke beschreibenden Funktionen  $f_\Theta(\Theta)$ ,  $f_\chi(\chi)$  und  $f_d(d)$

$$\mu_e^j(\Theta, \chi, d) = \mu_{e0}^j \cdot f_\Theta^j(\Theta) \cdot f_\chi^j(\chi) \cdot f_d^j(d). \quad (4.38)$$

ergibt ihrerseits eine Funktion, deren partielle Ableitungen

$$\frac{\partial \mu_e^j(\Theta, \chi, d)}{\partial \Theta} \leq 0, \quad \frac{\partial \mu_e^j(\Theta, \chi, d)}{\partial \chi} \leq 0, \quad \frac{\partial \mu_e^j(\Theta, \chi, d)}{\partial d} \leq 0 \quad (4.39)$$

stets kleiner oder gleich null sind. Der Maximalwert der Steifigkeiten der Maxwell-Elemente  $\mu_{e0}^j$  muss hierzu bestimmt werden.

Zur Beschreibung der Abhängigkeit des Materialverhaltens von einem Parameter ist eine Interpolation zwischen den Messwerten erforderlich, um den korrekten funktionalen Zusammenhang zu ermitteln. Mit einer ausreichenden Datenbasis lässt sich im Anschluss zwischen diesen Messwerten interpolieren. Eine Extrapolation  $u < 0$  oder  $u > 1$  kann in diesem Fall jedoch nicht nur zu falschen, sondern sogar zu unphysikalischen Werten führen.

Gegeben seien zum Beispiel Messwerte  $\mathbf{a}$  in Abhängigkeit eines Parameters  $u$ . Kann ein solcher Messwert aus physikalischen bzw. mathematischen Gründen nur Werte in einem Intervall  $[a_{\min}; a_{\max}]$  annehmen, so besteht die Gefahr, dass eine lineare Interpolation zwischen den Messwerten, bei einer Extrapolation zu unphysikalischen Werten führt (Abbildung 4.3). Betrachtet man die zur Interpolation verwendeten Funktionen, so bilden alle das Materialverhalten in etwa in gleicher Güte ab. In wieweit eine Interpolation zwischen den gemessenen Werten möglich ist, lässt sich auf der hier verwendeten Datenbasis nicht abschätzen. Noch schwieriger wird eine Abschätzung des Fehlers bei einer Extrapolation. Hierbei zeigt sich der Vorteil in der Verwendung einer Sigmoidfunktion zur Interpolation. Auch in Bereichen außerhalb des Messintervalls bleiben die Daten physikalisch sinnvoll, wohingegen bei der Verwendung einer Geradengleichung unphysikalische Werte auftreten. Inwieweit der, durch Extrapolation mit Hilfe der Sigmoidfunktionen, ermittelte Wert korrekt ist, lässt sich jedoch nur schwer abschätzen.

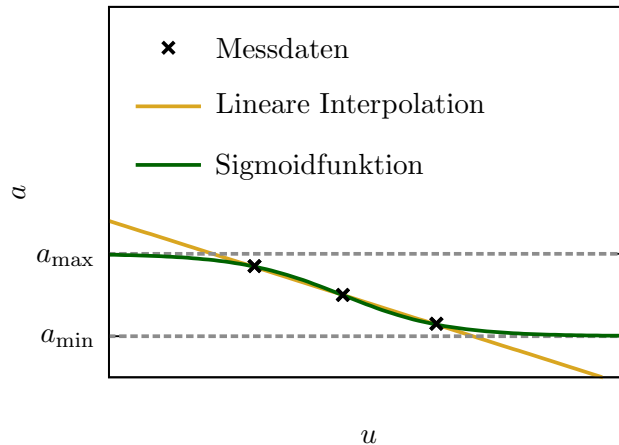


Abbildung 4.3: Beispiel einer linearen Interpolation zwischen Messwerten

Für die Beschreibung einer Abhängigkeit der Materialparameter von zusätzlichen Einflüssen werden in dieser Arbeit solche Funktionen zur Interpolation verwendet.

Somit können die in Gleichung (4.8) eingeführten Funktionen zur Beschreibung der Steifigkeiten der einzelnen Maxwell-Elemente formuliert werden. Um die Spannungs-Dehnungs-Beziehung mit der Konstitutivgleichung (4.30) auf der Momentankonfiguration zu berechnen, muss zunächst der elastische linke Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_e^j$  bestimmt werden. Zwischen diesem und dem inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_i^j$  besteht die in Gleichung (4.2) beschriebene Beziehung. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, wird die Rate des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors  $\dot{\mathbf{C}}_i^j$  mit Hilfe der Evolutionsgleichung [44]

$$\dot{\mathbf{C}}_i^j = \frac{2}{r^j} \left[ \mathbf{C} - \frac{1}{3} \text{tr} \left( \mathbf{C} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \right) \mathbf{C}_i^j \right] \quad (4.40)$$

formuliert. Die Implementierung dieser Evolutionsgleichung folgt in Abschnitt 5.5.

### 4.3 Elastisches Teilmaterialmodell

Das dargestellte Vorgehen lässt sich für ein Material, welches seine Steifigkeit, ausgehend von einem zuvor bekannten maximalen Ausgangswert  $\mu_{\max}$ , durch äußere Einflüsse verringert, ohne Probleme umsetzen, solange diese Effekte reversibel sind.

In diesem Fall lässt sich die Steifigkeit analog zu dem vorgestellten viskoelastischen Teilmodell formulieren

$$\mu(\Theta, \chi, d) = \mu_{\max} \cdot f_{\Theta}^j(\Theta) \cdot f_{\chi}^j(\chi) \cdot f_d^j(d). \quad (4.41)$$

Betrachtet man irreversible Effekte, wie eine chemische Alterung des Polymers, so sind zwei Vorgänge zu unterscheiden. Kommt es zu einer Spaltung von Ketten, wird die Steifigkeit des Materials reduziert (Abbildung 4.4 rote Feder). Dieser Effekt ist unabhängig vom Deformationszustand. Wird ein Körper jedoch deformiert und es kommt zum Aufbau neuer Verbindungen (Abbildung 4.4 b) grüne Feder), so ist dies im dargestellten Deformationszustand spannungsfrei. Wird der Körper im Anschluss wieder auf das in Abbildung 4.4 a) dargestellte Niveau gebracht, so ist nun die neu gebildete Verbindung (grüne Feder) in einen Druckzustand versetzt (Abbildung 4.4 c)). Aus diesem Grund hat sich nicht nur die Steifigkeit des Materials geändert, sondern auch die Gleichgewichtslage und es kann zur Entstehung von Eigenspannungen kommen. Da ein solches Verhalten bei dem in dieser Arbeit

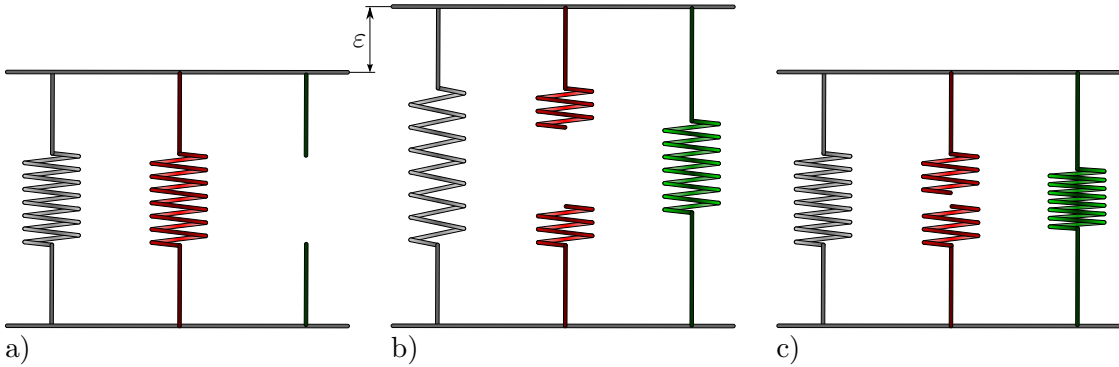


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einer Kettenspaltung (rot) und einer Kettenneubildung (grün) im deformierten Zustand

untersuchten Material nicht auftritt, soll auf die mechanische Behandlung dieses Problems nur der Vollständigkeit halber kurz eingegangen werden.

Ausgangspunkt der Berücksichtigung einer chemischen Alterung ist eine ratenabhängige Formulierung der Spannungs-Dehnungsbeziehung, welche erstmals von Hossain et al. [50] vorgeschlagen wurde. Eine konsistente Lösung liefern Jhollitz und Lion [60].

Hierzu wird der mechanische Anteil der freien Energiefunktion in Gleichgewichts- $\psi_{eq}^j$  und Nichtgleichgewichtsanteile  $\psi_{neq}^j$  aufgespalten

$$\rho\psi_{\text{mech}}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_i, q_{cs}, q_r) = \sum_{j=1}^2 \rho\psi_{eq}^j + \sum_{j=1}^n \rho\psi_{neq}^j. \quad (4.42)$$

Die Nichtgleichgewichtsanteile beschreiben die Maxwell-Elemente bei einer Viskoelastizität des Materials. Die Gleichgewichtsanteile beschreiben die beiden Möglichkeiten, wie sich eine chemische Alterung auf das Materialverhalten auswirken kann. Zum einen kann durch Abbau des Polymernetzwerks die Steifigkeit reduziert, zum anderen aber auch durch Kettenaufbau die Steifigkeit erhöht werden. Hierfür entscheidend ist eine ratenförmige Formulierung für den Spannungsaufbau, resultierend aus dem Netzwerkaufbau. Die internen Variablen  $q_{cs}, q_r \in [0, 1]$  beschreiben den Zustand von Netzwerkab- und -aufbau. Jöhlich und Lion [60] geben für den Spannungsaufbau folgende Spannungs-Dehungsbeziehung an

$$\boldsymbol{\sigma}_{eq2} = \int_0^t 2\mu_{02}(q_r(s)) \dot{\boldsymbol{\epsilon}}^D ds. \quad (4.43)$$

Für den Spannungsabbau wird die Steifigkeit lediglich skaliert

$$\boldsymbol{\sigma}_{eq1} = \mu_{01}(q_{cs}(s)) \boldsymbol{\epsilon}^D. \quad (4.44)$$

Im Falle des hier untersuchten Materials wird aufgrund des Fehlens weiterer mechanischer Untersuchungen lediglich von reversiblen Prozessen ausgegangen. Eine Implementierung des beschriebenen Kettenaufbau- und -abbauprozesses wurde dennoch durchgeführt und wird in Abschnitt 5.6 erläutert.

# 5

---

## Numerische Umsetzung

---

Bei der in Kapitel 3.2 hergeleiteten Form der Impulsbilanz, siehe Gleichung (3.36) bzw. (3.37), handelt es sich um ihre starke Form, da diese in jedem Punkt des Kontinuums erfüllt sein muss. Eine analytische Lösung der starken Form einer partiellen Differentialgleichung (PDE) ist mitunter schwierig oder sogar unmöglich. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Finiten Elemente (FEM) als Näherungsverfahren zu ihrer Lösung gewählt. Hierdurch können die Gleichungen im integralen Sinn (schwach) gelöst werden.

Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen und der Umsetzung der Lösungsstrategien in einem open-source Code liegt, soll in diesem Kapitel ausführlich auf deren Implementierung eingegangen werden. Aufgrund seiner guten Dokumentation, der großen Freiheit bei der Umsetzung des Vorhabens, der Möglichkeit zu jeder Zeit in den Code eingreifen zu können und der damit verbundenen Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse wird an dieser Stelle auf die kostenlose open-source library `deal.II` [6, 7] zurückgegriffen.

## 5.1 Grundlagen der FEM

Wie bereits erwähnt, ist die numerische Lösung der schwachen Form von partiellen Differentialgleichungen zentrales Thema dieses Kapitels.

Hierzu multipliziert man die Gleichung (3.37) mit einer Testfunktion  $\delta(\bullet)$  und integriert über das Gebiet  $\Omega$ , auf dem die Gleichung zu lösen ist, wodurch sich nach partieller Integration die schwache Form ergibt. Durch diese partielle Integration wird die maximal auftretende Ableitung reduziert. Für die Testfunktion einer beliebigen Feldgröße  $(\bullet)$  gilt:

- $\delta(\bullet)$  sei beliebig.
- $\delta(\bullet) = 0$  auf dem Dirichlet-Rand des Gebiets  $\Gamma_D$ .
- $\delta(\bullet)$  erfüllt alle Bedingungen der Feldgröße hinsichtlich der Differenzierbarkeit.

Wendet man dieses Vorgehen auf die Impulsbilanz aus Gleichung (3.37) an, ergibt sich mit Hilfe des Gaußschen Integralssatzes und des Cauchy-Theorems in Gleichung (3.31) die schwache Form der Impulsbilanz

$$\int_{\Omega} \nabla \delta \mathbf{u} : \mathbf{T} \, d\Omega - \int_{\Gamma} \mathbf{t} \cdot \delta \mathbf{u} \, d\Gamma = 0, \quad (5.1)$$

wobei  $\mathbf{u}$  die schwache Lösung der Impulsbilanz ist, wenn Gleichung (5.1) für alle  $\delta \mathbf{u}$  gilt. Das Randintegral verschwindet, falls eine Dirichlet-Randbedingung vorliegt oder der Spannungsvektor  $\mathbf{t}$  auf dem Neumann-Rand  $\Gamma_N$  mit null vorgegeben wird. Hierbei gilt, dass Neumann- und Dirichlet-Rand disjunkt sind. Ihre disjunkte Vereinigung entspricht dem gesamten Rand  $\partial B$

$$\Gamma_D \cup \Gamma_N = \partial B, \quad \Gamma_D \cap \Gamma_N = \{\} . \quad (5.2)$$

Als Approximation von  $\mathbf{u}$  bzw.  $\delta \mathbf{u}$  mit Hilfe der Ansatzfunktionen  $\varphi_i(\mathbf{x})$  wird

$$\mathbf{u}^h(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \varphi_i(\mathbf{x}) \quad \text{bzw.} \quad \delta \mathbf{u}^h(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \delta \mathbf{u}_j \varphi_j(\mathbf{x}) \quad (5.3)$$

gewählt. Damit folgt aus Gleichung (5.1) und der konstitutiven Beziehung für den Cauchy-Spannungstensor  $\mathbf{T}$  für alle  $j$  Freiheitsgrade

$$f_j(\mathbf{u}^h) = \int_{\Omega} \nabla \delta \mathbf{u}_j^h : \mathbf{T}^h \, d\Omega = 0. \quad (5.4)$$

## 5.2 Generelles Vorgehen in deal.II

Bei dem kostenlosen open-source Paket `deal.II` [6, 7] handelt es sich um eine Bibliothek zur Lösung partieller Differentialgleichungen mit Hilfe der Finite Elemente Methode. Der Quellcode liegt in der Programmiersprache C++ vor, in der auch die eigentlichen Programme geschrieben werden.

### 5.2.1 Programmaufbau

In der Regel wird jedes Problem im Sinn der objektorientierten Programmierung (OOP) als Klasse hinterlegt. Eine Klasse ist eine Vorlage für ein Objekt, dessen Verhalten und Datenstruktur von den Methoden und Attributen der Klasse abhängen. Innerhalb der `main`-Funktion wird ein Objekt der Klasse deklariert, definiert und die `run`-Funktion der Klasse aufgerufen. Gegebenenfalls können an dieser Stelle noch weitere Einstellungen wie das Einlesen von Parametern oder Randbedingungen erfolgen.

Die Klasse des Problems gliedert sich in der Regel in folgende Funktionen:

- `run()`,
- `setup_system()`,
- `assemble_system()`,
- `solve()`,
- `output_results()`,

deren Funktion an dieser Stelle möglichst allgemeingültig erklärt werden soll. Diese Struktur ist für alle Probleme ähnlich, muss aber an den entscheidenden Punkten an das aktuell zu lösende Problem angepasst werden.

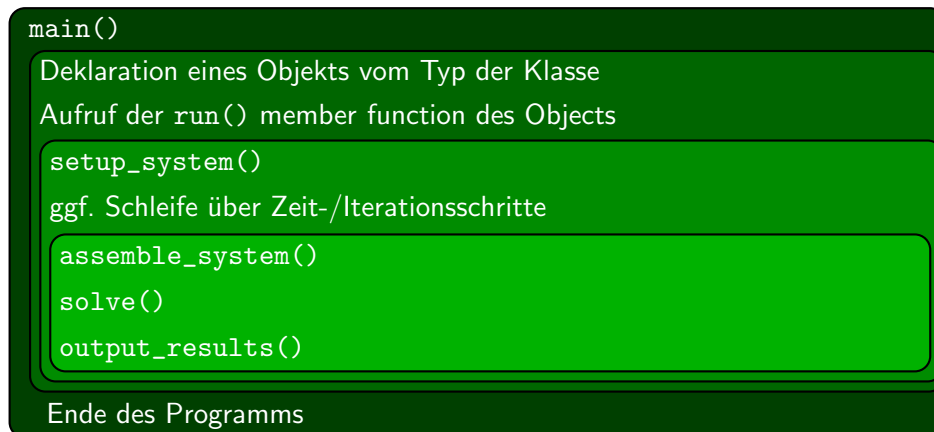


Abbildung 5.1: Ablauf eines deal.II Programms

## **run()**

Die `run`-Funktion kontrolliert den Ablauf des Programms. Sie wird von der `main`-Funktion aufgerufen und ruft ihrerseits die einzelnen Funktionen der Klasse zum richtigen Zeitpunkt auf.

## **setup\_system()**

In der Regel wird diese Funktion als erstes aufgerufen. Hier wird ein neues Netz angelegt oder ein bestehendes eingelesen. Wird ein neues Netz angelegt, so muss zuerst die Geometrie des Gebiets definiert werden. Anschließend kann dieses mit Linien, Vierecken oder Hexaedern vernetzt werden.

Um später Randbedingungen vorgeben zu können, müssen die Ränder des Gebiets an dieser Stelle nummeriert werden.

Im nächsten Schritt ergeben sich aus der Ansatzordnung und der Dimension des Problems (Raumdimension, skalar- oder vektorwertig, gekoppelt...) die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Größe von Lösungsvektoren, Steifigkeitsmatrix und Rechter Seite.



**assemble\_system()**

Die Assemblierung des Gesamtsystems unterteilt sich in drei Bereiche, welche je nach Problem gleichzeitig oder in einer bestimmten Reihenfolge erfolgen müssen. Hierzu zählt zunächst die Assemblierung der Steifigkeitsmatrix, welche zunächst auf Elementebene berechnet und später in das Gesamtsystem übertragen wird. Zu diesem Zweck existiert an dieser Stelle eine Schleife über alle Elemente und alle Freiheitsgrade aus Ansatz- und Testfunktion. Dieses Vorgehen lässt sich auf die Assemblierung der Rechten Seite übertragen, welche ebenfalls zunächst auf dem Element berechnet und später in die globale Rechte Seite übertragen wird. Als letztes werden an dieser Stelle Dirichlet-Randbedingungen gesetzt.

**solve()**

Mit Hilfe der `solve`-Funktion werden der zu verwendende Löser (UMFPACK, GMRES, CG,...) und gegebenenfalls noch Vorkonditionierer definiert. Anschließend werden Matrix, Lösungsvektor und Rechte Seite an den Löser übergeben und das Gleichungssystem wird gelöst. Bei iterativen Lösern wie GMRES oder CG müssen zudem noch Abbruchkriterien (maximale Anzahl Iterationen, Genauigkeit) angegeben werden.

**output\_results()**

Um die Ergebnisse der Simulation nutzbar zu machen, müssen diese in geeigneter Form ausgegeben werden. Hierzu müssen gegebenenfalls noch postprocessing-Schritte wie Spannungsberechnungen, Integration einer Größe über den Rand oder das Volumen durchgeführt werden. Abschließend bietet sich eine Ausgabe von Berechnungsdaten in eine Datei an oder die Ausgabe eines Datentyps zur weiteren Bearbeitung mit einem speziellen postprocessing Programm. `deal.II` stellt dazu zahlreiche Ausgabeformate (`eps`, `povray`, `gnuplot`, `svg`, `vtk`, `vtu`,...) zur Verfügung.

Die soeben vorgestellten Funktionen finden sich in jedem `deal.II` Programm

unabhängig vom zu lösenden Problem. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Gesamtproblem berücksichtigt eine Kopplung von Temperatur, Schichtdicke und lokaler Feuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften. Eine wechselseitige Beeinflussung wird nicht vorgesehen, da die durchgeführten Experimente ebenfalls auf eine einseitige Kopplung ausgerichtet sind. Diese Herangehensweise ist vor allem aufgrund der sehr unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die Prozesse ablaufen, sinnvoll. Die Auslagerung der Proben und damit der Diffusionsprozesse erstreckt sich über mehrere Monate. Dem entgegen dauert die mechanische Prüfung lediglich wenige Minuten.

Aus diesem Grund lässt sich das Gesamtproblem aus Probengeometrie, Temperatur, Feuchteverteilung und mechanischem Verhalten in Teilprobleme unterteilen und separat lösen. Mit dieser Herangehensweise wird die Rechenzeit reduziert, was vor allem mit Hinblick auf eine Parameteridentifikation vorteilhaft ist.

Um das mechanische Verhalten der Klebung zu einem bestimmten Zeitpunkt zu untersuchen, muss zunächst festgestellt werden, wie die Feuchte zum Prüfzeitpunkt verteilt ist. Hierzu wird die Probengeometrie festgelegt, der Diffusionskoeffizient bei der gegebenen Auslagerungstemperatur angegeben und der Diffusionsvorgang durch Lösung von Gleichung (4.35) für den Zeitraum der Auslagerung simuliert. Das sich ergebende Konzentrationsprofil kann, abhängig vom weiteren Vorgehen, auf unterschiedliche Arten zwischengespeichert werden. Für eine einfache Simulation bietet sich hierzu, aufgrund der höheren Geschwindigkeit, der Arbeitsspeicher an. Bei einer Parameteridentifikation mit dem stets gleichen Konzentrationsprofil wird dieses zuvor in eine Datei geschrieben und vor dem Start der Simulation des mechanischen Verhaltens eingelesen, um Rechenzeit zu sparen.

Da davon ausgegangen werden kann, dass sich die gesamte Probe aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials schnell an die Außentemperatur anpasst, wird von einer homogenen Probertemperatur ausgegangen. Eine Berechnung eines Temperaturprofils ist demnach überflüssig.

Das mechanische Problem in der schwachen Form der Impulsbilanz aus Gleichung (5.1) mit der Konstitutivgleichung (4.30) muss ebenfalls gelöst werden. Die Cauchy-Spannung ist durch die Parameter  $\mu$  bzw.  $\mu_e^j$  sowohl von Temperatur, Schichtdicke als auch der Feuchtigkeit abhängig. Da die Feuchteverteilung inhomogen in der Probe sein kann, kann auch die Verteilung der mechanischen Eigenschaften inhomogen sein. Diese Verteilung muss ausgehend von den gesamten Einflussfaktoren berechnet werden. Anschließend kann das Verhalten der gesamten Probe simuliert und eine Parameteridentifikation durchgeführt werden.

Somit können die Teilprobleme sukzessive gelöst werden. Im Folgenden wird näher

auf die Implementierung dieser Teilprobleme eingegangen.

## 5.3 Diffusion

Bei der Diffusion bewegen sich Teilchen in Richtung des Gradienten in der Konzentration bzw. im chemischen Potential, um dieses auszugleichen. Die Lösung parabolischer, partieller Differentialgleichungen, wie der instationären Wärmeleitung oder der Diffusion (Gleichung (4.35) bzw. (5.5)) wurden bereits vielfach behandelt (siehe z. B. [110, 118, 18, 106, 11]). An dieser Stelle soll aus diesem Grund nur kurz auf die Implementierung in `deal.II` eingegangen werden.

### 5.3.1 Ficksche Diffusion

Das zweite Ficksche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  lässt sich im dreidimensionalen Fall schreiben als

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = D \nabla^2 \chi. \quad (5.5)$$

Zur Zeitdiskretisierung wird die zeitliche Änderung der Konzentration  $\chi$  durch einen Differenzenquotienten ersetzt

$$\frac{\chi^{t+1} - \chi^t}{\Delta t} = D [\Theta \nabla^2 \chi^{t+1} + (1 - \Theta) \nabla^2 \chi^t]. \quad (5.6)$$

Hierbei bezeichnet  $\chi^{t+1}$  die Konzentration im aktuellen und  $\chi^t$  im letzten Zeitschritt mit der Zeitschrittweite  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ . Der Faktor  $\Theta$  gewichtet den alten und neuen Wert der Lösung. Um die Stabilität der Lösung sicherzustellen, kann in diesem Fall kein explizites Verfahren verwendet werden. Für die hier gestellte Problematik wird zur Zeitdiskretisierung das sogenannte Crank-Nicolson Verfahren [23] gewählt, welches dem Mittelwert ( $\Theta = 1/2$ ) des Euler-Vorwärts- ( $\Theta = 0$ ) und des Euler-Rückwärtsverfahrens ( $\Theta = 1$ ) entspricht. Der numerische Aufwand ist nur geringfügig höher als beim impliziten Euler Verfahren, die Genauigkeit jedoch um eine Ordnung besser [106].

Um das Problem implementieren zu können, muss im nächsten Schritt nach be-

kannten und unbekanntem Größen sortiert werden

$$\frac{\chi^{t+1}}{\Delta t} - D \Theta \nabla^2 \chi^{t+1} = \frac{\chi^t}{\Delta t} + D (1 - \Theta) \nabla^2 \chi^t. \quad (5.7)$$

Diese Gleichung lässt sich durch Multiplikation mit der Testfunktion  $\delta\chi$ , sowie Integration über dem Gebiet  $\Omega$  auf die schwache Form

$$\int_{\Omega} \delta\chi \cdot \frac{\chi^{t+1}}{\Delta t} + \nabla\delta\chi \cdot (D \Theta \nabla\chi^{t+1}) \, d\Omega = \int_{\Omega} \delta\chi \frac{\chi^t}{\Delta t} - \nabla\delta\chi \cdot (D (1 - \Theta) \nabla\chi^t) \, d\Omega \quad (5.8)$$

bringen. Mit der Gauß-Quadratur ergeben sich für Matrix  $\mathbf{A}^k$  und Rechte Seite  $\mathbf{f}^k$  des  $k^{\text{ten}}$  Elements

$$A_{ij}^k = \sum_q \left[ \frac{\varphi_i(\mathbf{x}_q^k) \varphi_j(\mathbf{x}_q^k)}{\Delta t} + D \Theta \nabla\varphi_i(\mathbf{x}_q^k) \cdot \nabla\varphi_j(\mathbf{x}_q^k) \right] w_q^k, \quad (5.9)$$

$$f_i^k = \sum_q \left[ \frac{\chi^n}{\Delta t} \varphi_i(\mathbf{x}_q^k) - D (1 - \Theta) \nabla\chi^n \cdot \nabla\varphi_i(\mathbf{x}_q^k) \right] w_q^k. \quad (5.10)$$

Hierbei sind  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  die Ansatzfunktionen der Primärvariablen bzw. der Testfunktion und  $\mathbf{x}_q^k$  die zugehörigen Raumpunkte. Der Faktor  $w_q^k$  entspricht der Gewichtungsfunktion der Gauß-Quadratur.

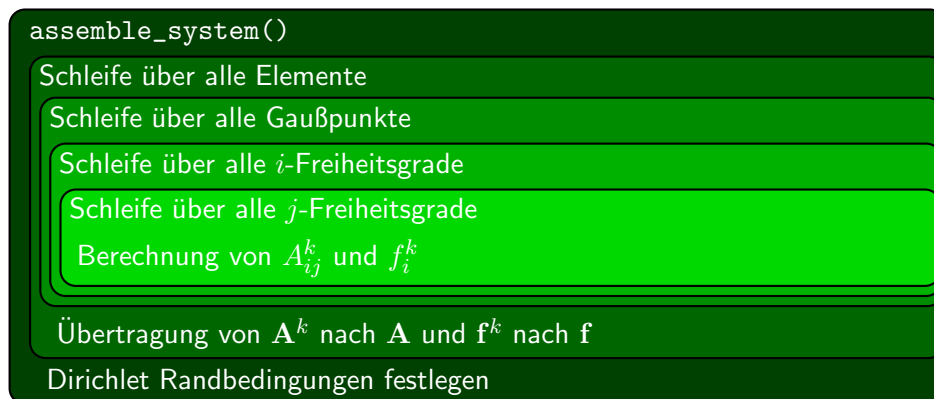


Abbildung 5.2: Assemblierung der Steifigkeitsmatrix

Nach der Berechnung der Elementsteifigkeitsmatrix  $\mathbf{A}^k$  und der rechten Seite  $\mathbf{f}^k$  müssen diese noch in die globale Steifigkeitsmatrix  $\mathbf{A}$  sowie die globale Rechte Seite  $\mathbf{f}$  übertragen werden. Hierzu stellt deal.II die Funktion `distribute_local_to_global()` zur Verfügung. Abbildung 5.2 zeigt den Ablauf einer sol-

chen Assemblierung.

### 5.3.2 Langmuir Diffusion

Häufig kommt es in Epoxidsystemen zu anormaler Diffusion [20], da Wasser gebunden wird und somit nicht diffundieren kann. Aus diesem Grund muss zwischen der Menge gebundenen Wassers  $N$  und ungebundenen, d. h. freien bzw. beweglichen Wassers  $n$ , unterschieden werden. Dieses Problem lässt sich durch eine partielle Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (5.11)$$

beschreiben. Hierbei lässt sich

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n + \beta N. \quad (5.12)$$

als Evolutionsgleichung der Wasserkonzentration angeben. Dabei entspricht  $\gamma$  der Rate, mit der freies Wasser gebunden wird und  $\beta$  der, mit der gebundenes Wasser wieder beweglich wird. Durch eine Zeitdiskretisierung und Umwandlung des Differentialquotienten  $\frac{\partial N}{\partial t}$  in einen Differenzenquotienten  $\frac{\Delta N}{\Delta t}$  mit  $\Delta N = N^{t+1} - N^t$  lässt sich dies schreiben als

$$\frac{n^{t+1} - n^t}{\Delta t} + \frac{\Delta N}{\Delta t} = \Theta D \nabla^2 n^{t+1} + (1 - \Theta) D \nabla^2 n^t. \quad (5.13)$$

Auch hier muss wieder nach dem aktuellen  $(t + 1)^{\text{ten}}$  und letzten Zeitschritt  $t$  sortiert werden

$$\frac{n^{t+1}}{\Delta t} - \Theta D \nabla^2 n^{t+1} = \frac{n^t}{\Delta t} - (1 - \Theta) D \nabla^2 n^t - \frac{\Delta N}{\Delta t}. \quad (5.14)$$

Durch Multiplikation mit der Testfunktion  $\delta n$ , und Integration über  $\Omega$  ergibt sich die schwache Form

$$\int_{\Omega} \delta n \frac{n^{t+1}}{\Delta t} + \nabla \delta n \cdot (D \Theta \nabla n^{t+1}) \, d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\delta n}{\Delta t} (n^t - \Delta N) - \nabla \delta n \cdot ((1 - \Theta) D \nabla n^t) \, d\Omega. \quad (5.15)$$

Ausgangspunkt der Berechnung der Menge gebundenen Wassers ist Gleichung

chung (5.12). Mit dem Crank-Nicolson Verfahren lässt sich dies schreiben als

$$\frac{N^{t+1} - N^t}{\Delta t} = \Theta \gamma n^{t+1} + \Theta \beta N^{t+1} + (1 - \Theta) \gamma n^t + (1 - \Theta) \beta N^t. \quad (5.16)$$

Damit ergibt sich für das gebundene Wasser im aktuellen Zeitschritt

$$N^{t+1} = \frac{\Theta \gamma n^{t+1} + \frac{N^t}{\Delta t} + (1 - \Theta) \beta N^t + (1 - \Theta) \gamma n^t}{\frac{1}{\Delta t} - \Theta \beta}. \quad (5.17)$$

Die absolute Wassermenge  $\mathcal{N}$  folgt aus der Summe aus gebundenem und freiem Wasser

$$\mathcal{N} = n + N. \quad (5.18)$$

Demnach lässt sich die maximale absolute Wassermenge aus der Summe der Maxima der einzelnen Wasseranteile berechnen

$$\mathcal{N}_{\max} = n_{\max} + N_{\max}. \quad (5.19)$$

Im Gleichgewicht wird kein Wasser gebunden oder frei, d. h. Gleichung (5.12) wird zu null. Damit resultiert die Maximalmenge an gebundenem Wasser aus

$$\gamma n_{\max} = \beta N_{\max} \quad \Rightarrow \quad N_{\max} = \frac{\gamma}{\beta} n_{\max}. \quad (5.20)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (5.19) lässt sich die maximale Gesamtwassermenge berechnen

$$\mathcal{N}_{\max} = \left(1 + \frac{\gamma}{\beta}\right) n_{\max}. \quad (5.21)$$

Da angenommen werden kann, dass Wasser in der Umgebung ungebunden und in ausreichender Menge vorliegt, folgt der Wert der Dirichlet-Randbedingung  $n_{\Gamma}(t)$  in jedem Zeitschritt aus der Differenz von maximaler Gesamtwassermenge und der Menge aus gebundenem Wasser auf dem Rand  $N_{\Gamma_D}$

$$\Gamma_D(t) = \mathcal{N}_{\max} (1 - N_{\Gamma_D}(t)). \quad (5.22)$$

Diese Annahme kann getroffen werden, da aus der Umgebung in der Nähe der Oberfläche absorbiertes Wasser praktisch instantan durch Wasser aus der restlichen Umgebung ersetzt wird. Auf dem Rand ändert sich somit die Konzentration des Wassers in seiner Summe nicht. Es wird jedoch ein Teil des freien Wassers in gebundenes überführt.

Abbildung 5.3 zeigt den gesamten Ablauf einer solchen Berechnung. Um Ergebnisse

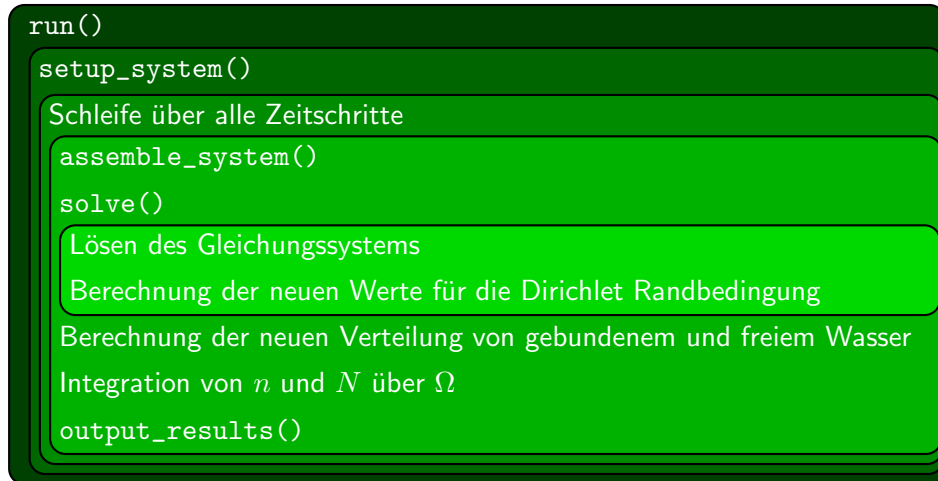


Abbildung 5.3: Aufbau der `run()` Funktion der Lagmuir Diffusion

aus der Berechnung Fickscher Diffusion und Langmuir Diffusion zu vergleichen, wurden Berechnungen an einer unendlich ausgedehnten Platte mit Dicke 1,18 mm für Immersion in destilliertem Wasser bei  $60^\circ\text{C}$  in ein Epoxidsystem durchgeführt. Ein geeigneter Diffusionskoeffizient hierfür ist  $D = 4,45 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{h}^{-1}$  sowie die Parameter der Wasserbindung  $\gamma = 0,04 \text{ s}^{-1}$  und  $\beta = 0,002 \text{ s}^{-1}$ .

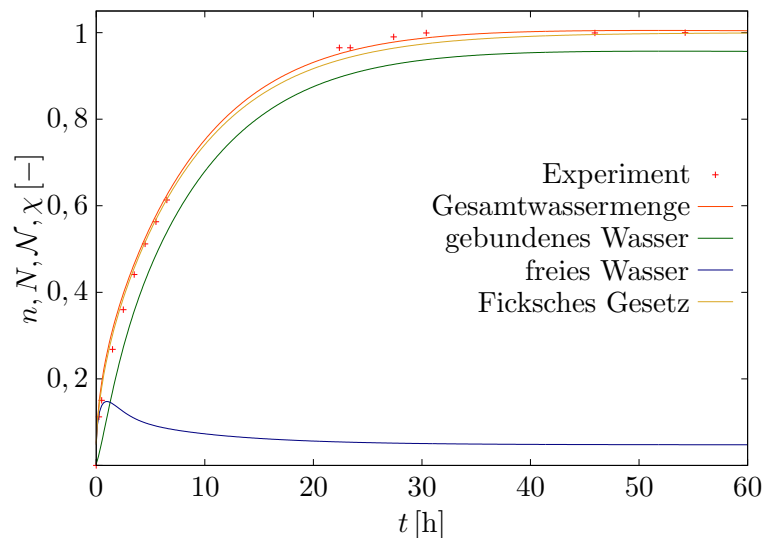


Abbildung 5.4: Vergleich der Wassermengen in der Probe für Diffusionsmodelle nach Langmuir ( $n, N, \mathcal{N}$ ) und Fick ( $\chi$ )

Der Vergleich zeigt, dass das Diffusionsmodell nach Langmuir im Bereich mittlerer Sättigung etwas höhere Werte liefert und damit das Experiment besser abbilden kann.

## 5.4 Finite Deformationen

Da für die Implementierung lediglich die diskreten Werte von Bedeutung sind, wird im Folgenden aus Gründen der Lesbarkeit auf den Index  $h$  der Testfunktion, der Knotenverschiebungen und aller abgeleiteten Größen für die Diskretisierung verzichtet.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Verschiebungsfeld ist im Allgemeinen nichtlinear. Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Probenmaterial gilt außerdem, dass es sich bei Deformation inkompressibel verhält, d. h. sein Volumen ändert sich nicht. Ausgangspunkt der FEM Berechnung ist die Impulsbilanz Gleichung (3.36) bzw. Gleichung (3.37) in Abwesenheit von Volumenkraften  $\mathbf{b}$  bzw. Beschleunigung  $\ddot{\mathbf{x}}$ . Nach Multiplikation mit der Testfunktion  $\delta \mathbf{u}$  und Integration über  $\Omega$  folgt die schwache Form zu

$$\int_{\Omega} \nabla \delta \mathbf{u} : \mathbf{T} \, d\Omega - \int_{\Gamma} \mathbf{t} \cdot \delta \mathbf{u} \, d\Gamma = 0. \quad (5.23)$$

Da die Jacobideterminante  $J$  Volumenelemente aufeinander abbildet, eignet sie sich als Kriterium für die Inkompressibilität

$$J = \det \mathbf{F} = 1 \quad (5.24)$$

bzw. in der schwachen Form

$$\int_{\Omega} \delta p (\det \mathbf{F} - 1) \, d\Omega = 0, \quad (5.25)$$

wobei  $p$  den Lagrange Parameter und  $\delta p$  die dazugehörige Testfunktion bezeichnen. Um die Stabilität der Berechnung sicher zu stellen, wird eine Taylor-Hood-Elementformulierung (Abbildung 5.5) mit quadratischen Ansatzfunktionen für die Verschiebungen und linearen Ansatzfunktionen für den Druck gewählt.



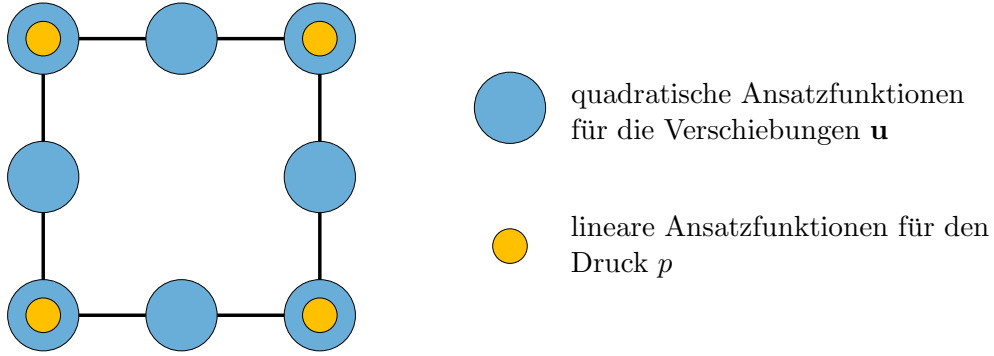


Abbildung 5.5: Darstellung eines ebenen Taylor-Hood-Elements

Der Übersichtlichkeit wegen sei im Folgenden davon ausgegangen, dass lediglich Dirichlet-Ränder vorgegeben sind, bzw. der Wert der Neumann-Ränder null ist. Gleichung (5.23) und (5.25) lassen sich zu

$$f_j(\mathbf{u}, p) = \int_{\Omega} \nabla \delta \mathbf{u}_j : \mathbf{T}_j \, d\Omega + \int_{\Omega} \delta p_j (\det \mathbf{F}_j - 1) \, d\Omega = 0 \quad (5.26)$$

zusammenfassen.

Dieses Nullstellenproblem soll mit Hilfe des Newton-Raphson Verfahrens gelöst werden. Hierzu muss Gleichung (5.26) linearisiert werden. Da sich jede algebraische Gleichung durch eine Taylorreihe approximieren lässt, folgt für die schwache Form der Impulsbilanz

$$f_j(\mathbf{u}, p)^{n+1} = f_j(\mathbf{u}, p)^n + \frac{\partial f_j(\mathbf{u}, p)^n}{\partial (\mathbf{u}, p)^n} \cdot \Delta(\mathbf{u}, p)^{n+1} + \mathcal{O}^2 \Delta(\mathbf{u}, p)^{n+1} \approx 0 \quad (5.27)$$

im  $n + 1^{\text{ten}}$  Schritt des Newton Verfahrens mit den Variablen  $\mathbf{u}$  und  $p$ . Hierbei ist  $\Delta(\mathbf{u}, p)^{n+1} = (\mathbf{u}, p)^{n+1} - (\mathbf{u}, p)^n$  das Lösungsincrement welches bei Konvergenz gegen Null geht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dieses Set aus Freiheitsgraden im Folgenden im Gesamtlösungsvektor  $\tilde{\mathbf{u}}$  zusammengefasst. Damit und mit Abbruch nach dem linearen Glied lässt sich Formel (5.27) durch Umstellung als lineares Gleichungssystem schreiben

$$\frac{d\mathbf{f}(\tilde{\mathbf{u}})^n}{d\tilde{\mathbf{u}}^n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = -\mathbf{f}(\tilde{\mathbf{u}})^n. \quad (5.28)$$

Hieraus folgt die tangentiale Steifigkeitsmatrix zu

$$\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{f}(\tilde{\mathbf{u}})^{n \times n}}{d\tilde{\mathbf{u}}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \tilde{u}_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial \tilde{u}_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \tilde{u}_1} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial \tilde{u}_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial \tilde{u}_1} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial \tilde{u}_n} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad K_{ij} = \frac{\partial f_i(\tilde{\mathbf{u}})}{\partial \tilde{u}_j}. \quad (5.29)$$

Das Ergebnis dieser nichtlinearen Gleichung kann durch iteratives Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{K} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = -\mathbf{f}(\tilde{\mathbf{u}})^n \quad (5.30)$$

verbunden mit der Update-Vorschrift  $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^n + \Delta \tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$  ermittelt werden.

Um das Verfahren universell einsetzbar und robust gegenüber Änderungen der konstitutiven Beziehungen zu machen, soll im Folgenden im Rahmen des Newton Verfahrens eine numerische Tangente verwendet werden. Hierzu wird der Differentialquotient in Gleichung (5.29) durch den Differenzenquotienten ersetzt. Dadurch ergibt sich für die Komponente  $K_{ij}$  der tangentialen Steifigkeitsmatrix

$$K_{ij} = \frac{\partial f_i(\tilde{\mathbf{u}})}{\partial \tilde{u}_j} = \frac{\mathbf{f}_i(\tilde{\mathbf{u}} + \epsilon_\alpha \hat{\mathbf{u}}_j) - \mathbf{f}_i(\tilde{\mathbf{u}})}{\epsilon_\alpha}, \quad (5.31)$$

mit  $\epsilon_\alpha \approx v(1+|\tilde{u}_j|)$  wobei  $v$  in etwa der Wurzel der Toleranz des gewählten floating-point Datentyps entsprechen sollte [90] und  $\hat{\mathbf{u}}_j$  den Einheitsvektor in  $j$ -Richtung darstellt.

Abbildung 5.6 zeigt den Ablauf der iterativen Lösung des linearen Gleichungssystems.

```

run()
  setup_system()
   $\tilde{\mathbf{u}} = 0, \Delta\tilde{\mathbf{u}} = 0$ 
  setup_boundary()
  assemble_rhs()
  Schleife bis das Residuum klein genug ist
    update_boundary()
    assemble_system()
    solve()
     $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^n + \Delta\tilde{\mathbf{u}}$ 
     $\Delta\tilde{\mathbf{u}} = 0$ 
    assemble_rhs()
  Residuum berechnen
  output_results()

```

Abbildung 5.6: Aufbau der `run()` Funktion des Newton Verfahrens

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Problemen ist in der Funktion `setup_system()` darauf zu achten, dass es sich hierbei um ein vektorwertiges Problem hinsichtlich der Verschiebungen  $\mathbf{u}$  mit einem zusätzlichen skalaren Freiheitsgrade für den Druck  $p$  handelt. Außerdem müssen Vektoren für die gesamte Lösung  $\tilde{\mathbf{u}}$  sowie das Update  $\Delta\tilde{\mathbf{u}}$ , welches Lösung jedes Schritts ist, angelegt werden.

Im Abbruchkriterium für das Newton Verfahren wird die  $L_2$ -Norm der Rechten Seite als Residuum  $\|\mathbf{f}\| < tol$  gewählt.

## 5.5 Evolutionsgleichung der finiten Viskoelastizität

Im Folgenden soll die numerische Implementierung der Evolutionsgleichungen für das viskoelastische Materialverhalten zusammengefasst werden. Für die Zeitdiskretisierung wird, abweichend von den übrigen zeitabhängigen Problemen, ein implizites Euler-Rückwärts Verfahren gewählt, da der numerische Aufwand bei den an dieser Stelle auftretenden Tensoroperationen mit dem Crank-Nicolson Verfahren zu groß wäre. Aufgrund der Nichtlinearität müssen die Evolutionsgleichungen an jedem Integrationspunkt im Rahmen eines Newton Verfahrens gelöst werden. Dieses Vorgehen wird von Johlitz [56] sehr ausführlich beschrieben und soll hier

nur kurz zusammengefasst werden, da es die Grundlage für die spätere Implementierung einer numerischen Tangente für das lokale Newton Verfahren bildet.

Durch Zeitdiskretisierung für den  $t+1^{\text{ten}}$  Zeitschritt, mit der Zeitschrittweite  $\Delta t$  ergibt sich für die Rate des inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors für das  $j^{\text{te}}$  Maxwell-Element

$$\dot{\mathbf{C}}_i^j(t+1) \approx \frac{\mathbf{C}_i^j(t+1) - \mathbf{C}_i^j(t)}{\Delta t}. \quad (5.32)$$

Diese Gleichung lässt sich als tensorwertige Funktion

$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\mathbf{C}_i^j(t+1)) &= \frac{\mathbf{C}_i^j(t+1) - \mathbf{C}_i^j(t)}{\Delta t} - \dot{\mathbf{C}}_i^j(t+1) \\ &= \mathbf{C}_i^j(t+1) - \mathbf{C}_i^j(t) - \Delta t \dot{\mathbf{C}}_i^j(t+1) \\ &\stackrel{!}{=} \mathbf{0} \end{aligned} \quad (5.33)$$

zur Berechnung des inelastischen Cauchy-Green-Deformationstensors  $\mathbf{C}_i^j(t+1)$  im  $n+1^{\text{ten}}$  Zeitschritt schreiben, welche aufgrund ihrer Nichtlinearität durch Entwicklung in eine Taylorreihe

$$\mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)) + \frac{d\mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1))}{d(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)} : \Delta(\mathbf{C}_i^j(t+1)) = \mathbf{0} \quad (5.34)$$

linearisiert werden muss. Mit der Differenz zwischen dem  $k^{\text{ten}}$  und  $k+1^{\text{ten}}$  Iterationsschritt folgt das Inkrement des inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors zu

$$\Delta(\mathbf{C}_i^j(t+1)) = (\mathbf{C}_i^j)^{k+1}(t+1) - (\mathbf{C}_i^j)^k(t+1). \quad (5.35)$$

Im Rahmen der Anpassung des Modells an die aus Experimenten gewonnenen Daten muss häufig das Materialmodell variiert werden. Aus diesem Grund wird die tangentielle Matrix

$$\mathbf{L}^{-1} = \frac{d\mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1))}{d(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)} \quad (5.36)$$

im Folgenden nicht durch Ableitung sondern durch ihre numerische Tangente bestimmt. Dazu müssen einzelne Komponenten eines Tensors variiert werden. Die Indizes  $A_{op}$  geben die  $op^{\text{te}}$  Komponente des Tensors  $\mathbf{A}$  an.  $\mathbf{A}^{op}$  beschreibt den Tensor  $\mathbf{A}$  dessen  $op^{\text{te}}$  Komponente variiert wurde. Demnach unterscheiden sich die Tensoren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}^{op}$  lediglich in den Komponenten  $A_{op}$  bzw.  $A_{op}^{op}$ .

Zur Berechnung der numerischen Tangente ist eine iterative Ableitung der Funktion  $\mathbf{g}$  nach den Komponenten von  $(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)$  und anschließende Assemblierung der Steifigkeitsmatrix erforderlich. Aus diesem Grund wird zunächst der Differentialquotient analog zu Gleichung (5.31) durch den Differenzenquotient ersetzt

$$\Delta \mathbf{g} = \frac{\mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)^{op}) - \mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1))}{\epsilon_\beta}, \quad (5.37)$$

wobei  $(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)^{op}$  den inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors  $(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)$  zum  $t+1^{\text{ten}}$  Zeitpunkt und im  $k^{\text{ten}}$  Iterationsschritt des lokalen Newton Verfahrens darstellt, dessen  $op^{\text{te}}$  Komponente  $(C_i^j)_{op}^k(t+1)$  durch  $\epsilon_\beta$

$$(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)^{op} = (\mathbf{C}_i^j)^k(t+1) + \epsilon \delta_{ok} \delta_{pl} \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_l \quad (5.38)$$

mit

$$\epsilon_\beta = v (1 + |(\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)^{op}|) \quad (5.39)$$

variiert wurde. Das Ergebnis ist eine tangentielle Steifigkeitsmatrix vierter Stufe mit den Komponenten

$$L_{qrop} = \Delta g_{qr} = \frac{g((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)^{op})_{qr} - g((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1))_{qr}}{\epsilon_\beta}. \quad (5.40)$$

Demnach kann Gleichung (5.34) umgeschrieben werden als

$$\Delta (\mathbf{C}_i^j(t+1)) = -\mathbf{L}^{-1} : \mathbf{f}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1)). \quad (5.41)$$

Dieses lineare Gleichungssystem kann erneut gelöst und der Tensor kann mit Gleichung (5.35) aktualisiert werden. Als Abbruchkriterium für die lokale Newton-Iteration wird die Frobenius-Norm der tensorswertigen Funktion  $\mathbf{g}((\mathbf{C}_i^j)^k(t+1))$  gebildet, deren Nullstelle gesucht wird.

Dass dieses Vorgehen zielführend ist, konnte bereits in einer Veröffentlichung [107] durch Vergleich mit einer uniaxialen Reduktionen des Problems gezeigt werden.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass für inkompressible Materialien mit viskoelastischen Energiefunktionen, welche lediglich von der ersten Invarianten abhängig sind, eine elegante und schnelle Lösung existiert [115], welche eine iterative Lösung überflüssig macht.

Für eine gegebene Evolutionsgleichung (4.40) des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors für das  $j^{\text{te}}$  Maxwell-Element ergibt sich aus der Abhängigkeit von  $\mathbf{C}$  und damit der Abhängigkeit von den Verschiebungen  $\mathbf{u}$ , dass diese Verschiebungen in der Berechnung des globalen Newton Verfahrens aus Abschnitt 5.4 berücksichtigt werden müssen. Hierdurch kann gleichzeitig das Minimum der  $L_2$ -Norm der Rechten Seite  $\|\mathbf{f}\|$  und hiermit die Nullstelle des gesamten Problems  $\mathbf{f}$ , als auch das Minimum der Frobenius-Norm  $\|\mathbf{g}\|$  und damit die Nullstelle von  $\mathbf{g}$  gefunden werden. Aus diesem Grund muss der in Abbildung 5.6 dargestellte Ablauf erweitert werden. Hierzu muss vor der Berechnung des Residuums ein Update der internen Variablen  $\mathbf{C}_i^j$  mit dem aktuellen Satz an Primärvariablen  $\tilde{\mathbf{u}}$  durchgeführt werden. Diese finden wiederum Eingang in die Berechnung der Impulsbilanz und der Inkompressibilitätsnebenbedingung, welche in den Funktionen `assemble_system()` und `assemble_rhs()` ausgewertet werden. Schematisch ist der gesamte Ablauf in Abbildung 5.7 dargestellt.

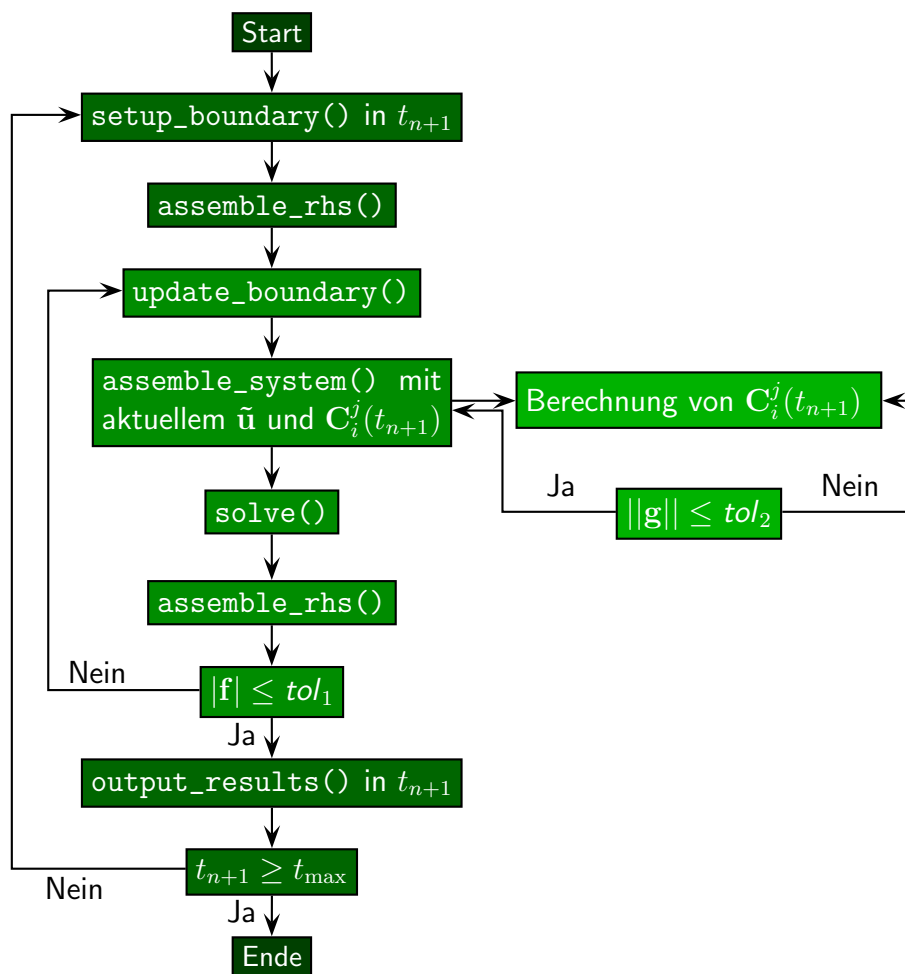


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Ablaufs einer FEM-Berechnung der Deformation eines viskoelastischen Festkörpers

Hierbei muss sowohl die Nullstelle des globalen Problems  $\mathbf{f}$  als auch die des lokalen Problems  $\mathbf{g}$  an jedem Gaußpunkt mit einer Genauigkeit von  $tol_1$  bzw.  $tol_2$  gefunden werden.

## 5.6 Alterung

Für die in Abschnitt 4.3 vorgeschlagene Formulierung der Alterung mit den internen Variablen  $q_{cs}$  und  $q_r$  für Netzwerkab- und -aufbau, welche in den Gleichun-

gen (4.43) und (4.44) verwendet werden, kommen folgende Evolutionsgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{q}_{cs} &= a_{cs} (1 - q_{cs}) \\ \dot{q}_r &= a_r (1 - q_r)\end{aligned}\tag{5.42}$$

zur Anwendung. In diesem Zusammenhang sind  $a_{cs}$  und  $a_r$  Funktionen weiterer Materialparameter, welche die Alterung skalieren und von Temperatur und/oder Sauerstoff- bzw. Wasserkonzentration abhängig sein können. Für die Zeitdiskretisierung der Gleichungen (5.42) wird ebenfalls das Crank-Nicolson Verfahren gewählt, wodurch sich das Update schreiben lässt als

$$q_{cs}^{t+1} = \frac{a_{cs} + q_{cs}^t \left( a_{cs} \Theta - a_{cs} + \frac{1}{\Delta t} \right)}{\frac{1}{\Delta t} a_{cs} \Theta}\tag{5.43}$$

bzw.

$$q_r^{t+1} = \frac{a_r + q_r^t \left( a_r \Theta - a_r + \frac{1}{\Delta t} \right)}{\frac{1}{\Delta t} a_r \Theta}.\tag{5.44}$$

Die ratenabhängige Spannung aufgrund von Netzwerkneubildung nach Gleichung (4.43) wird ebenfalls diskret formuliert

$$\Delta \boldsymbol{\sigma}_{eq2} = \mu_{02} q_r(t) \Delta \boldsymbol{\epsilon}^D\tag{5.45}$$

und als interne Variable interpretiert. Für reinen Kettenaufbau wurde beispielhaft eine Rechnung mit einem Sprung in der Dehnungsfunktion gerechnet und das Ergebnis in Abbildung 5.8 aufgetragen.



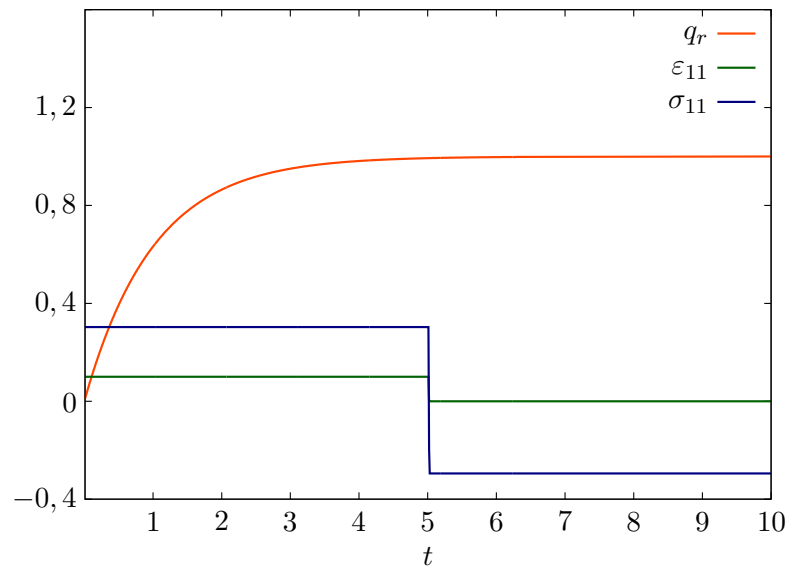


Abbildung 5.8: Berechnung des Kettenaufbaus, der Dehnung und der Spannungsantwort für ein Material mit spannungsfreiem Kettenaufbau im deformierten Zustand

Der Ablauf der Berechnung ist dabei der Gleiche wie bei der Berechnung von viskoelastischem Materialverhalten nach Abbildung 5.7, da in beiden Fällen mit internen Variablen gearbeitet wird, welche sich mit einer zeitabhängigen Evolutionsgleichung berechnen lassen können.

## 5.7 Integration der Lösung und abgeleiteter Größen

Häufig müssen Ergebnisse aus Simulationen mit Experimenten verglichen werden. Um beide Sachverhalte in geeigneter Weise gegenüber stellen zu können, muss zunächst überprüft werden, wie die reale Messung durchgeführt wurde.

Bei der Auswertung des Diffusionsverhaltens von Wasser in das Polymernetzwerk können lediglich gravimetrische Messungen durchgeführt werden. Außer für trockene oder vollständig gesättigte Proben ist die Feuchteverteilung innerhalb der Probe stets inhomogen (siehe Abbildung 5.9). Wird die Probe gewogen, wird jedoch lediglich der integrale Wert der aufgenommenen Wassermenge bestimmt. Bei der Simulation muss aus diesem Grund über das Gebiet integriert werden, um Experiment und Simulation miteinander vergleichen zu können. Die Gesamtmenge

an Wasser, das von Probe absorbiert wird ergibt sich somit aus

$$\bar{\chi} := \int_{\Omega} \chi \, d\Omega = \sum_{k=1}^m \sum_{q=1}^n \chi_k w_q. \quad (5.46)$$

Wobei  $k$  die Elementnummer und  $q$  die Nummer des Gaußpunktes bezeichnet. Der Gewichtungsfaktor der Gauß-Quadratur wird durch  $w_q$  angegeben. Das Volumen ergibt sich aus

$$V := \int_{\Omega} 1 \, d\Omega = \sum_{k=1}^m \sum_{q=1}^n w_q. \quad (5.47)$$

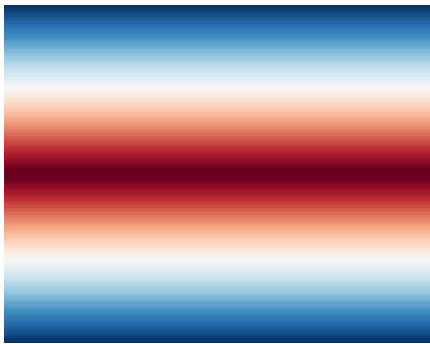


Abbildung 5.9: Konzentrationsverteilung in einer unendlich ausgedehnten Platte

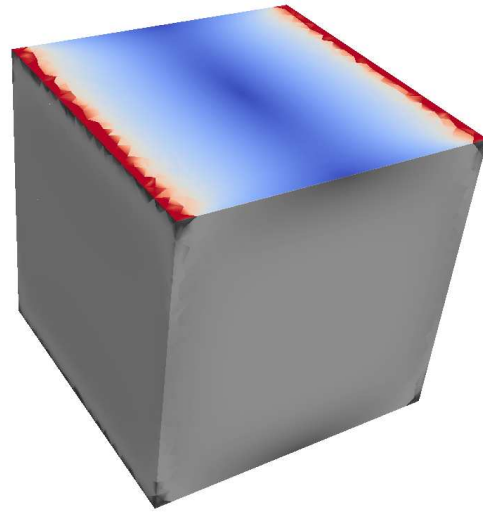
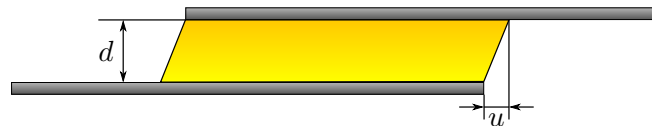


Abbildung 5.10: Verteilung der Schubspannung  $T_{12}$  auf der Oberfläche

Ein weiterer Umstand bei dem eine Integration erforderlich ist, ist der Schubversuch. In diesem Fall wird bei der Messung häufig die Deformation der Klebfuge mit Dicke  $d$  in Form einer Verschiebung  $u$  der Fügepartner gegeneinander und damit als Scherung vorgegeben. Gleichzeitig wird die dazu erforderliche Kraft  $F$

$$\gamma := \frac{u}{d} \quad (5.48)$$



gemessen. Die Schubspannung wird anschließend als auf die Fläche  $A$  bezogene Kraft

$$T_{12} := \frac{F}{A} \quad (5.49)$$

angegeben. In Realität ist die Schubspannung jedoch über dem Querschnitt nicht konstant, siehe Abbildung 5.10. Damit liefert eine solche Auswertung lediglich einen integralen Wert der Schubspannung auf die inhomogene Oberfläche. Um Ergebnisse vergleichen zu können, muss in einem Postprocessing-Schritt die Spannung über die inhomogene Oberfläche integriert und anschließend durch das Flächenmaß dividiert werden. Zur Integration werden Integrationspunkte benötigt, welche auf dem Rand des Gebiets liegen.

Die Integration der Spannung kann nun durch Summation nach

$$\int_{\Gamma_D} T_{12} \, d\Gamma = \sum_{k=1}^m \sum_{q=1}^n (T_{12})_k w_k \quad (5.50)$$

aller  $T_{12}$ -Werte auf dem entsprechenden Rand, dividiert durch die Fläche

$$A = \int_{\Gamma_D} 1 \, d\Gamma = \sum_{k=1}^m \sum_{q=1}^n w_k \quad (5.51)$$

des Rands berechnet werden, welche sich aus der Summation aller auf dem Rand liegenden Integrationsgewichte  $w_k$  ergibt. In diesem Zusammenhang wird nur über alle  $m$  auf dem Rand liegenden Oberflächenelemente summiert.



# 6

---

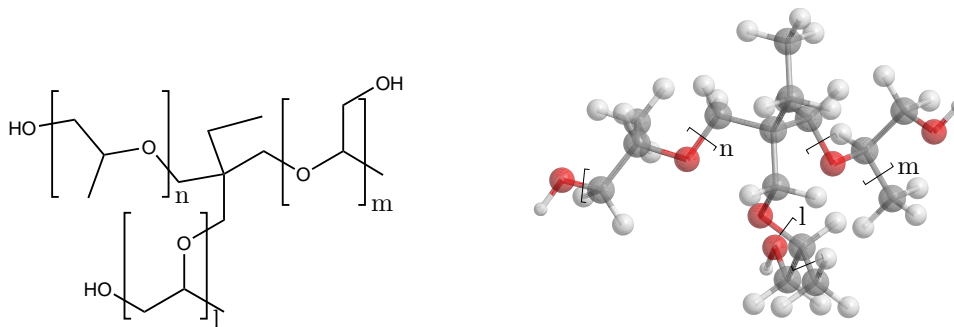
## Verwendetes Material, Aufbau und Experimente

---

Da sowohl die Probenpräparation als auch die Durchführung der eigentlichen Versuche an Klebeverbindungen sowie die DSC-Messungen nicht Teil der Arbeit waren und am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart durchgeführt wurden, soll in diesem Kapitel auf die oben genannten Punkte nur der Vollständigkeit halber kurz eingegangen werden.

### 6.1 Verwendetes Polyurethansystem

Das als Klebstoff verwendete Polyurethan besteht aus einer stöchiometrischen Mischung aus drei kommerziellen Monomeren. Dazu gehören die Harzkomponenten, welche aus einem Diol (10% der Hydroxygruppen) (Abbildung 6.1) und einem Triol (90% der Hydroxygruppen) (Abbildung 6.2) bestehen. Diese reagieren mit einer Mischung von Isomeren des Methylendiisocyanats (MDI) (Abbildung 6.3), wobei es sich um den Härter handelt. Das Polymer wird in einer trockenen Atmosphäre

Abbildung 6.1: Diol (Desmophen 3600Z<sup>®</sup>),  $n \approx 34$ Abbildung 6.2: Triol (Bayer Baygal K55<sup>®</sup>),  $\overline{l + m + n} \approx 5,3$ 

(trockene Luft, Taupunkt  $\approx 55^\circ\text{C}$ ) vorbereitet, indem zunächst die Harzkomponenten vermischt werden und anschließend der Härter beigelegt wird. In Abbildung 6.4 ist die Additionsreaktion der Isocyanat- mit der Hydroxygruppe von Diol und Triol zur Urethangruppe dargestellt. Da es sich bei dem Diol um ein lineares Polypropylenetherdiol handelt, resultiert seine Reaktion mit dem MDI in einer linearen Kette. Die Trifunktionalität des Triols (Polypropylenethertriol) sorgt für die Ausbildung von Netzwerkknoten und zu einer Vernetzung des Systems.

Im Anschluss wird diese Mischung zwischen zwei entfetteten und korundgestrahlten Stahlsubstraten (S235) aufgebracht. Abbildung 6.5 zeigt eine solche Probe. Die gesamte Probe wird zunächst bei trockener Luft und Raumtemperatur für eine Woche gelagert. Daraufhin wird das Polymer durch eine Lagerung bei  $60^\circ\text{C}$  nachvernetzt um sicherzustellen, dass alle Monomerbestandteile verbraucht sind und es zu keinem weiteren Kettenaufbau kommen kann.

Aus DSC Messungen am LAIP konnte bestimmt werden, dass der Anfang des Glasübergangs nach der Aushärtung bei  $-22,9^\circ\text{C}$ , der Mittelpunkt bei  $26,6^\circ\text{C}$  und das Ende bei  $57,6^\circ\text{C}$  liegen. Da mechanische Prüfungen bei  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  bzw.  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, verhält sich das Material bei diesen Temperaturen viskoelastisch bis entropieelastisch.

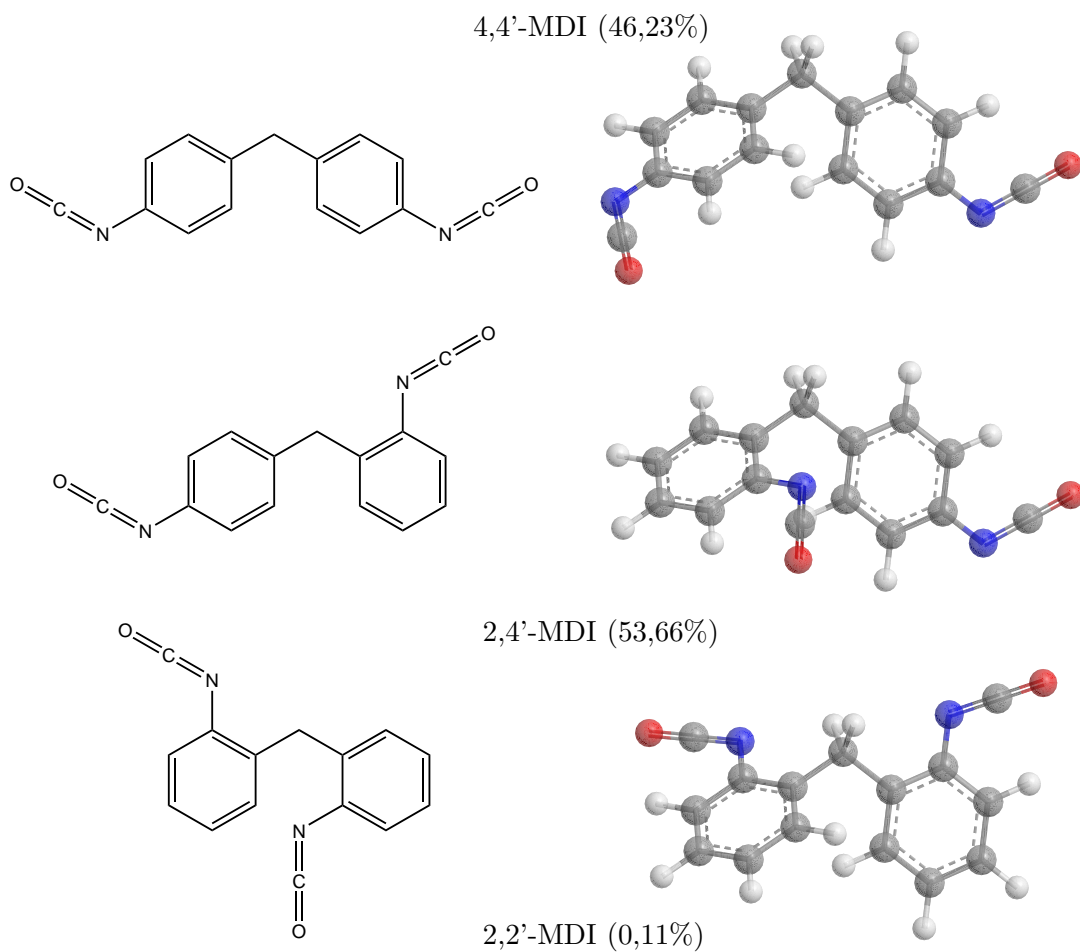


Abbildung 6.3: Verwendete Isomere des Methylendiisocyanats (Angabe in Masse %) links als Strukturformel und rechts in dreidimensionaler Darstellung.

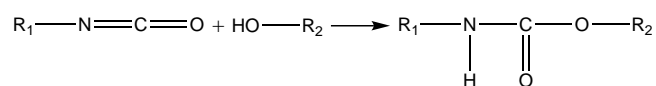


Abbildung 6.4: Additionsreaktion einer Isocyanat- mit einer Hydroxy- zu einer Urethangruppe

## 6.2 Präparation der Proben, Auslagerung und Versuche

Bei allen untersuchten Klebungen hat die Klebefläche eine Breite von 20 mm und eine Länge von 100 mm. Um zu überprüfen ob eine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Dicke der Klebschicht vorliegt, werden diese zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  variiert.

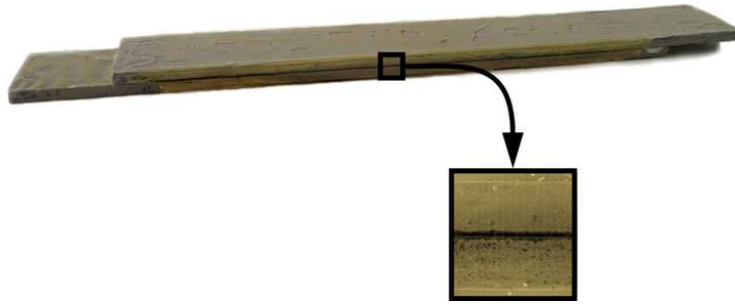


Abbildung 6.5: Mit Polyurethan verklebte und mit Korrosionsschutz behandelte Stahlsubstrate

### 6.2.1 Versuchsdurchführung

Um zu gewährleisten, dass ein reiner Druckscherversuch durchgeführt wird und es weder zu Verkippen noch Verbiegungen der Stahlsubstrate kommen kann, werden die Klebungen in eine aus Aluminium bestehende Halterung eingesetzt (Abbildung 6.6). Das PU-System wird im Rahmen dieser Arbeit bei drei unterschiedlichen



Abbildung 6.6: Halterung für die Klebungen

Temperaturen (35°C, 45°C, 60°C) untersucht. Die die Probe umgebende Kammer



wird hierzu während des Versuchs auf die gewünschte Temperatur gebracht und die Probentemperatur selbst mit Hilfe einer Widerstandsheizung eingestellt. Um eine Ratenabhängigkeit des Materialverhaltens zu untersuchen, werden Versuche bei drei unterschiedlichen Scherraten  $\dot{\gamma}_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma}_3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die Scherung  $\gamma$  ergibt sich nach Gleichung (5.48) aus dem Quotienten der Verschiebung  $u$  und Dicke  $d$  der Klebschicht. Die Regelung der Traversengeschwindigkeit  $\dot{u}$  der Prüfmaschine erfolgt durch optische Auswertung der Scherung. Die Kraft zur Deformation wird gemessen und auf die Größe der Klebfläche bezogen, vergleiche Gleichung (5.50). Ein typisches Diagramm, in dem die effektive Spannung über der effektiven Gleitung aufgetragen ist, ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

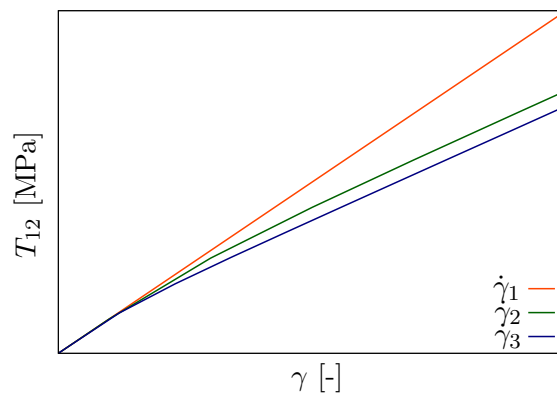


Abbildung 6.7: Ergebnisse einer Simulation eines Schubversuchs mit drei Scherraten  $\dot{\gamma}$  an einer Klebung mit viskoelastischem Verhalten



# 7

---

## Ergebnisse der Parameteridentifikation

---

Um die zu einem Modell gehörenden Parameter quantitativ zu bestimmen, welche das mechanische Verhalten des Materials während des Experiments beschreiben, muss eine Parameteridentifikation [12, 22] durchgeführt werden. Hierzu wird das Experiment mit Hilfe einer Simulation nachgebildet, und die Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten verglichen. Ziel ist es, eine genaue Übereinstimmung zwischen den Werten des Experiments  $U_{\text{exp}}^i$  und der Simulation  $U_{\text{sim}}^i(\mathbf{p})$  zu erreichen, indem die Parameter des Modells geeignet angepasst werden. Zunächst wird eine Zielfunktion

$$f(\mathbf{p}) := \sum_i (U_{\text{exp}}^i - U_{\text{sim}}^i(\mathbf{p}))^2 \rightarrow \min \quad (7.1)$$

als Fehlermaß definiert, welche dem Fehlerquadrat der Daten aus Experiment und Simulation entspricht. Diese Funktion gilt es durch Variation der Materialparameter  $\mathbf{p}$ , welche Eingangsgrößen der Simulation sind, zu minimieren. Die Parameter des Modells lassen sich auf diese Weise durch Lösung des inversen Problems finden.

## 7.1 Datenauswertung

Um die im Versuch gewonnenen Daten für die Parameteridentifikation nutzbar zu machen, muss zunächst das verrauschte Messsignal der Versuchsdaten, welche vom Lehrstuhl für Adhäsion & Interphasen in Polymeren zur Verfügung gestellt wurden, geglättet werden. Hierbei müssen vor allem die hohen Frequenzen des Scherungssingals beseitigt werden (Abbildung 7.1). Dazu wird die einfachste Form eines Tiefpassfilters, der gleitende Mittelwert [63, 82, 129]

$$y_m(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} y(x-i), \quad (7.2)$$

verwendet. Mit der vorgenommenen Glättung der Daten hat sich die Anzahl der

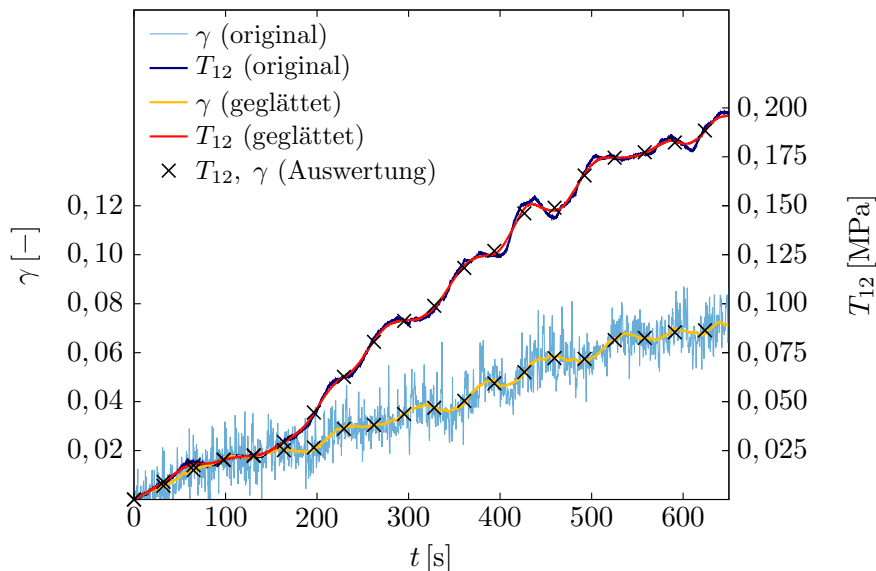


Abbildung 7.1: Vergleich zwischen originalen Messdaten, geglätteten Daten und zur Auswertung herangezogener Datenpunkte

Datenpunkte nicht verringert. Zur Simulation ist eine extrem große zeitliche Auflösung nicht erforderlich. Da in der Simulation zu jedem Zeitpunkt das gesamte Problem gelöst werden muss, sollte dies nur so oft wie nötig geschehen. Hierzu wurde der gesamte Versuch in 20 äquidistante Zeitintervalle zerlegt und jeweils das arithmetische Mittel von Spannung und Scherung zum mittleren Zeitpunkt dieser Intervalle berechnet. Auf diese Weise ergeben sich 20 Messpunkte, zu denen die Parameteridentifikation durchgeführt wurde.

## 7.2 Polyurethan

Da es sich bei dem hier verwendeten Polyurethansystem um ein weitmaschig vernetztes Polymer handelt, dessen Glasübergangstemperatur  $T_g$  bei  $26,4^\circ\text{C}$  liegt, zeigt es abhängig von Temperatur und Wasserkonzentration unterschiedliches mechanisches Verhalten. Ausgehend von der Annahme, dass sich das Material im dynamischen Glasübergang viskoelastisch verhält, müssen sowohl diese viskoelastischen Parameter als auch die Grundelastizität bestimmt und beide Effekte, soweit möglich, voneinander getrennt werden.

### 7.2.1 Grundelastizität

Zur Bestimmung der Grundelastizität werden unterschiedliche Experimente herangezogen. Zum einen werden Druckscherversuche an Klebungen nach unterschiedlich langen Auslagerungszeiten bei  $60^\circ\text{C}$  in destilliertem Wasser und bei drei Scherraten ( $\dot{\gamma}_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}_3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ) bei einer Prüftemperatur von  $60^\circ\text{C}$  untersucht. Hierbei befindet sich das Material im entropieelastischen Zustand, d. h. man beobachtet keine Abhängigkeit der Spannung von der Deformationsgeschwindigkeit und das Materialverhalten ist somit rein elastisch. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 7.2 aufgetragen. Die hier grafisch dargestellten Daten zeigen, dass kein signifikanter Zusammenhang zwischen Auslagerungszeit und Grundelastizität bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  vorliegt. Der Mittelwert der Grundelastizität beträgt bei dieser Auswertung ungefähr 2 MPa. Bei niedrigeren Temperaturen, im dynamischen Glasübergang, zeigt Polyurethan viskoelastisches Verhalten, d. h. die Spannung ist abhängig von der Deformationsgeschwindigkeit. Diese Abhängigkeit sinkt jedoch mit zunehmender Wasserkonzentration in der Probe und verschwindet für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Temperaturen  $\Theta$  von  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  vollständig. Aus diesem Grund können ab einer Auslagerungszeit von 35 Tagen Druckscherversuche mit konstanter Scherrate zur Bestimmung der Grundelastizität bei allen Temperaturen herangezogen werden. Für Proben, welche 150 bzw. 180 Tage ausgelagert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass diese vollständig gesättigt sind und sich demnach ebenfalls rein elastisch verhalten. In Abbildung 7.3 sind Resultate einer Simulation des Diffusionsproblems dargestellt. Zusätzlich werden für trockene

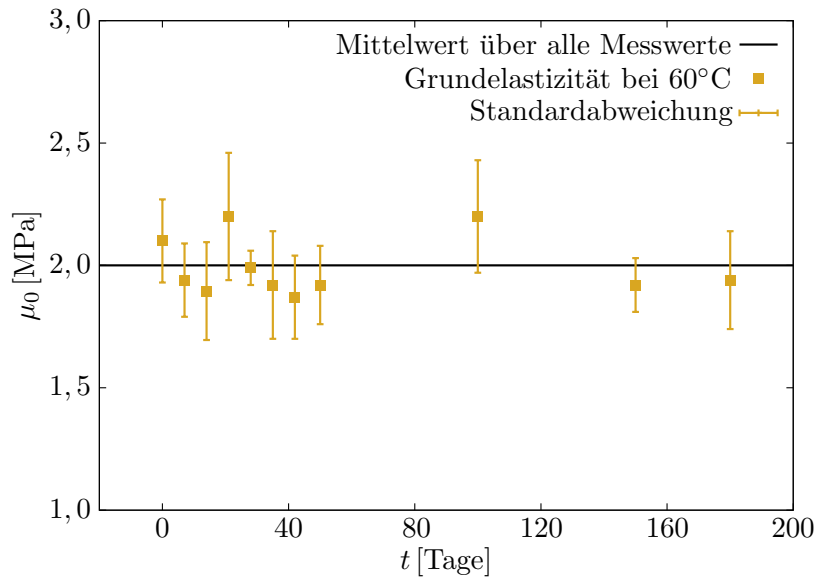


Abbildung 7.2: Zusammenhang zwischen Grundelastizität bei 60°C und der Auslagerungszeit in destilliertem Wasser

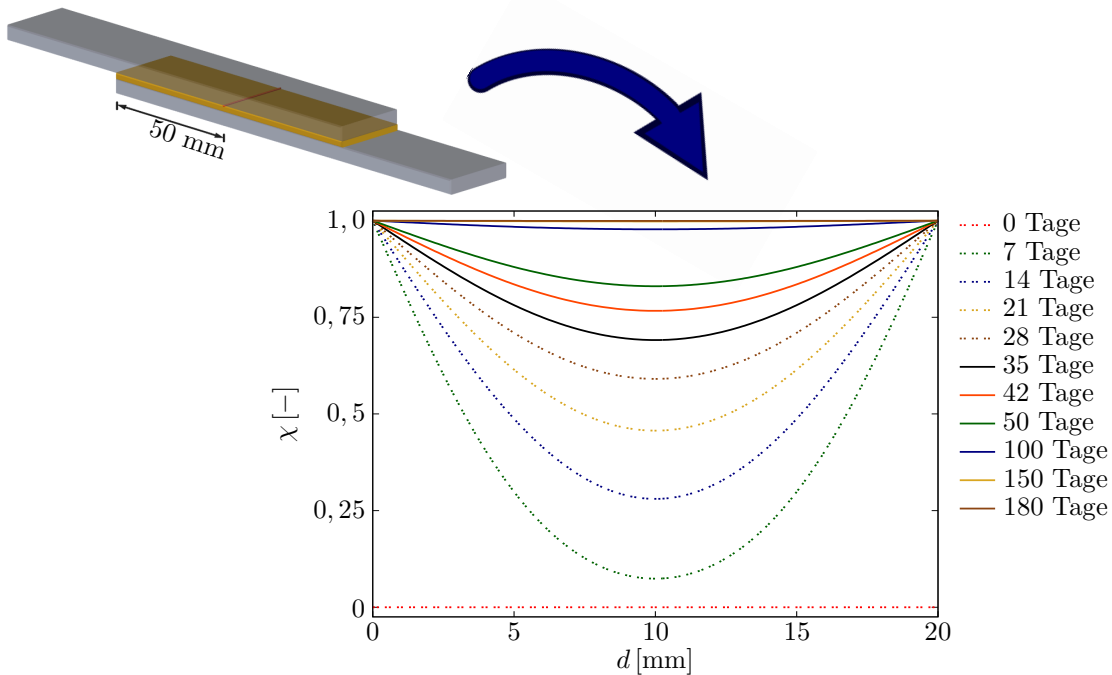


Abbildung 7.3: Auswertung der normierten Verteilung der Feuchte über dem Querschnitt einer Klebfuge zu unterschiedlichen Zeitpunkten, bestimmt durch eine Simulation des Diffusionsproblems

Proben Relaxationsversuche durchgeführt, um die Grundelastizität auch im dynamischen Glasübergang zu bestimmen. Abbildung 7.4 zeigt, dass sich für jeden Auslagerungszeitraum ein linearer Zusammenhang zwischen der Steifigkeit  $\mu_0$  und der Temperatur finden lässt. Auffällig ist, dass der Mittelwert der Grundelastizität

bei dieser Art der Auswertung bei 60°C ca. 1,9 MPa beträgt und von dem zuvor genannten Wert von 2 MPa abweicht. Solche Abweichungen können bei den hier verwendeten Proben aus den unterschiedlichsten Gründen auftreten. Zum einen sind die Substrate nicht vollständig eben, zum anderen kann die Geometrie der Klebfuge leicht variieren und kleinste Schwankungen bei der Durchführung der Versuche können großen Einfluss auf das Gesamtverhalten haben. Mit den gewon-

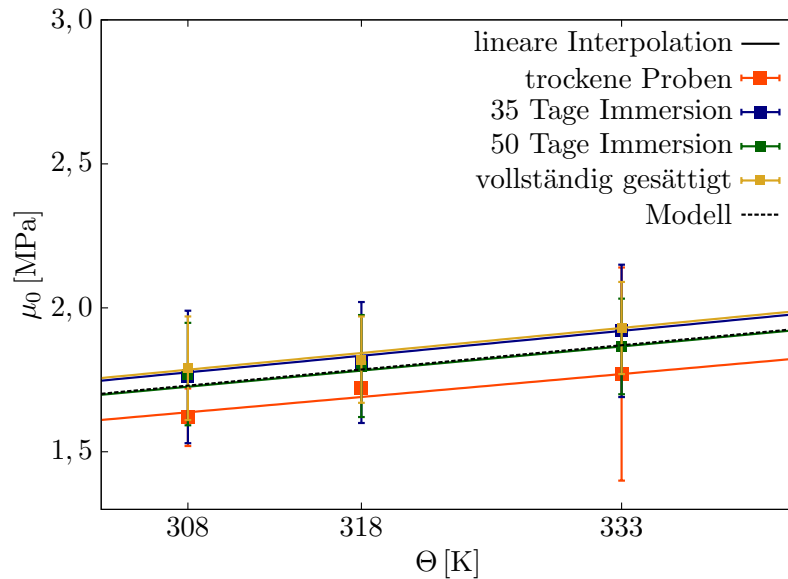


Abbildung 7.4: Zusammenhang zwischen Grundelastizität und Temperatur

nenen Informationen lässt sich eine funktionale Beziehung

$$\mu_0(\Theta) \approx 1,95 \text{ MPa} \frac{\Theta}{333\text{K}} \quad (7.3)$$

zwischen Grundelastizität und Temperatur  $\Theta$  herstellen. Dieser lineare Zusammenhang entspricht den Erwartungen aus der Literatur [127] für den entropieelastischen Bereich. Eine Beeinflussung durch Wasser kann wie bereits erwähnt nicht festgestellt werden.

## 7.2.2 Viskoelastizität

Die experimentellen Untersuchungen an Polyurethan-Klebungen werden bei drei unterschiedlichen nominalen Scherraten durchgeführt. Die Versuchsdauer lag abhängig von der Dicke der Klebfuge und der gewählten Scherrate bei ca. 15 s bis 1500 s. Um das mechanische Verhalten beschreiben zu können, werden für die

Maxwell-Elemente des Modells Relaxationszeiten (Tabelle 7.1) gewählt, welche im Rahmen des Versuchs angesprochen werden. Schnellere Relaxatoren treten nicht auf, da Sie bei den hier verwendeten Scherraten nicht messbar sind. Höhere Relaxationszeiten summieren sich in dem langsamsten Relaxator auf. Auf Grundlage der

$r_1$ [s]	$r_2$ [s]	$r_3$ [s]	$r_4$ [s]
0,5	5	50	500

Tabelle 7.1: Für das viskoelastische Modell gewählte Relaxationszeiten

vier verwendeten Relaxatoren wird jeder simulierte Druckscherversuch in gleicher Weise wie das Experiment durchgeführt, und mittels inverser Rechnung werden alle Parameter des Modells für jede Probe separat und zu jedem Zeitpunkt identifiziert.

Der funktionale Zusammenhang der Steifigkeiten der Maxwell-Elemente  $\mu_e^j(\Theta, \chi)$  in Abhängigkeit von lokaler Feuchte  $\chi$  und Temperatur  $\Theta$

$$\mu_e^j(\Theta, \chi) = \mu_{e0}^j \cdot f_{\Theta}^j(\Theta) \cdot f_{\chi}^j(\chi) \quad (7.4)$$

setzt sich hierbei multiplikativ aus drei Teilen zusammen. Der Wert  $\mu_{e0}^j$  gibt die Steifigkeit des  $j^{\text{ten}}$  Relaxators im trockenen Zustand bei 35°C an. Da das viskoelastische Verhalten mit zunehmender Temperatur und Wasserkonzentration sinkt, gelten des weiteren folgende Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} \lim_{\chi \rightarrow 0} f_{\chi}^j(\chi) &= 1, & \lim_{\chi \rightarrow 1} f_{\chi}^j(\chi) &= 0, \\ \lim_{\Theta \rightarrow 308\text{K}} f_{\Theta}^j(\Theta) &= 1, & \lim_{\Theta \rightarrow 333\text{K}} f_{\Theta}^j(\Theta) &= 0. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Im ersten Schritt wird die Annahme getroffen, dass die Zustände in der Probe homogen sind. Obwohl davon ausgegangen werden kann, dass die Temperatur in der gesamten Klebfuge gleich ist, ist dies aufgrund des Gradienten in der Feuchteverteilung nicht der Fall. Dennoch kann der gewählte Ansatz als Ausgangspunkt für die Modellbildung genutzt werden. Bei der Betrachtung der Abbildungen 7.5 und 7.6, welche die Abnahme der viskoelastischen Eigenschaften mit der Auslagerungszeit zeigen, wird ersichtlich, dass Wasser einen Einfluss auf die Steifigkeiten der einzelnen Maxwell-Elemente hat. Sowohl für Proben mit einer Immersion in destilliertem Wasser, welche bei 35°C (Abbildungen 7.5) getestet werden, als auch bei Proben, welche bei 45°C mechanisch geprüft werden (Abbildungen 7.6), sinken die Steifigkeiten aller Maxwell-Elemente mit zunehmender Auslagerungszeit.



Hieraus lässt sich folgern, dass in die Probe eindringendes Wasser diese Steifigkeiten reduziert bis die Ratenabhängigkeit schließlich vollständig verschwindet. Dieser Effekt ist für schnelle Relaxatoren deutlicher erkennbar, da die Steifigkeiten dieser Maxwell-Elemente im trockenen Zustand größere Werte annehmen.

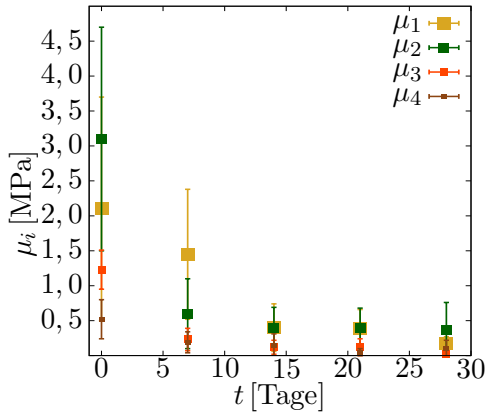


Abbildung 7.5: Parameter der Viskoelastizität bei 35°C

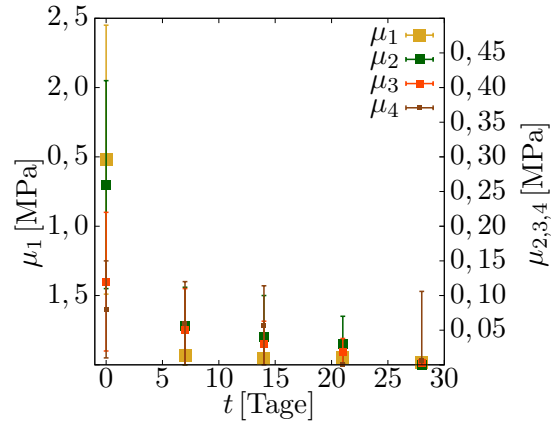


Abbildung 7.6: Parameter der Viskoelastizität bei 45°C

Da die Modellparameter abhängig von der lokalen Feuchte sein sollen um eine geometrieunabhängige Beschreibung zu ermöglichen, ist keine funktionale Beschreibung der Abhängigkeit der Materialparameter von der Auslagerungszeit erforderlich. Wichtig sind in diesem Zusammenhang lediglich die Mittelwerte der ermittelten Parameter zum jeweiligen Zeitpunkt der Auslagerung. Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich zu jedem Auslagerungszeitpunkt, jeder Temperatur und jeder Schergeschwindigkeit eine Musterkurve (Beispiel Abbildung 7.7) bestimmen, welche im Mittel alle Proben in exakt diesem Zustand hinsichtlich der mechanischen Antwort repräsentiert. Auf Grundlage dieser Referenzkurve kann im Anschluss ein Modell aufgebaut werden, welches die durch einen Transportprozess verursachte gradierte Feuchteverteilung berücksichtigt. Zu diesem Zweck muss in einem ersten Schritt die Feuchteverteilung durch Lösung des in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Diffusionsproblems bestimmt werden. Im nächsten Schritt müssen die Parameter der Viskoelastizität (Gleichung (7.4)) als Funktion der lokalen, normierten Wasserkonzentration und der Temperatur formuliert werden. Im Rahmen der Identifikation zeigt sich, dass für alle Steifigkeiten der einzelnen Maxwell-Elemente der gleiche empirische Zusammenhang von der Wasserkonzentration

$$f_{\chi}^j(\chi) = 2 - \frac{2}{1 + \exp(-7,3\chi)} \quad (7.6)$$

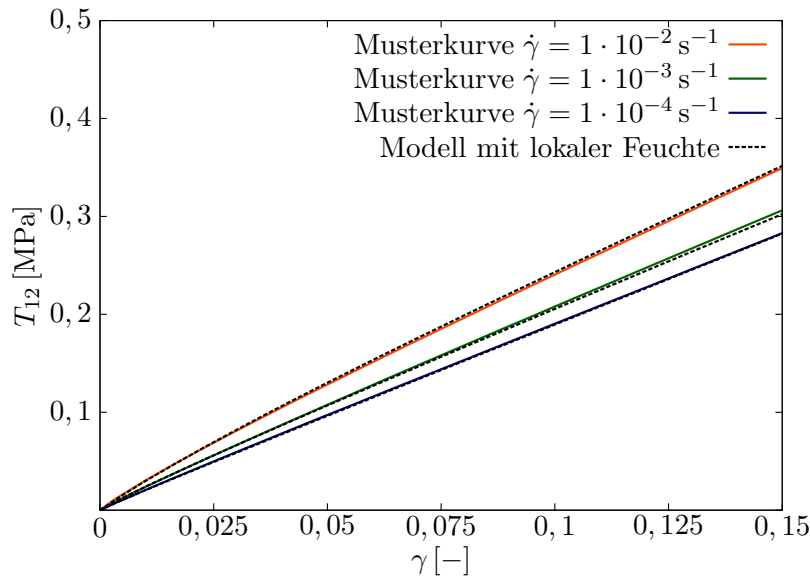


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen homogenem Referenz- und heterogenem feuchteabhängigem Modell am Beispiel einer Auslagerung von 7 Tagen

gültig ist. Für die Temperaturabhängigkeit lässt sich in ähnlicher Weise ein Zusammenhang herstellen

$$f_{\Theta}^j(\Theta) = 42 \left[ 41 + \exp \left( \frac{\Theta^{\zeta_i} - 308\text{K}^{\zeta_i}}{1\text{K}^{\zeta_i}} \right) \right]^{-1}, \quad (7.7)$$

wobei sich der Parameter  $\zeta$  in den einzelnen Relaxatoren leicht unterscheidet.

$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$
0,821	0,929	0,925	0,911

Tabelle 7.2: Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit

Dieser Zusammenhang für  $f_{\Theta}^j(\Theta)$  ist in Abbildung 7.8 nochmals grafisch dargestellt.

Da die funktionalen Zusammenhänge zwischen Steifigkeiten, Temperatur und Feuchte bestimmt sind, lassen sich die Gleichungen (7.6) und (7.7) sowie die Parameter aus Tabelle 7.2 in Gleichung (7.4) einsetzen, was zu folgenden Funktionen führt:

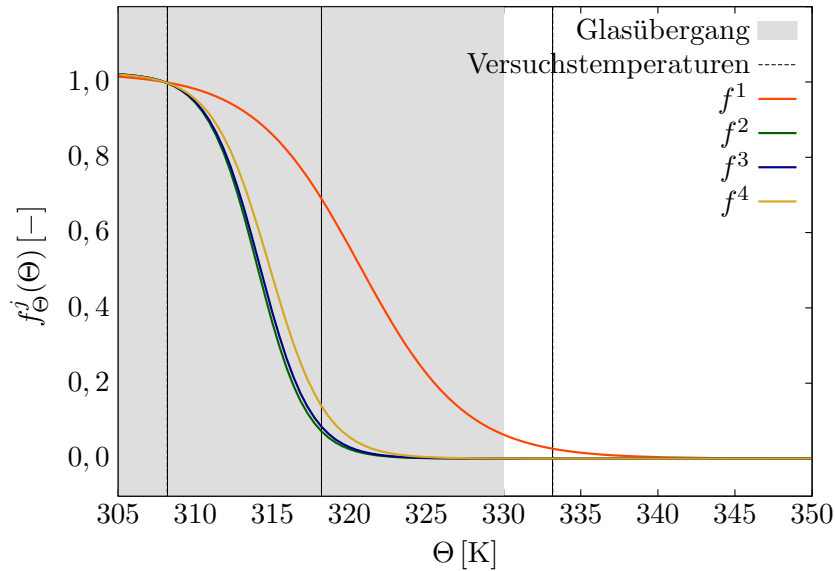


Abbildung 7.8: Zusammenhang zwischen Viskoelastizität und Temperatur

$$\begin{aligned}
 \mu_1(\Theta, \chi) &= 88,2 \text{ MPa} \cdot \left[ 41 + \exp\left(\frac{\Theta^{0,821} - 308\text{K}^{0,821}}{1\text{K}^{0,821}}\right) \right]^{-1} \cdot \left( 2 - \frac{2}{1 + \exp(-7,3\chi)} \right) \\
 \mu_2(\Theta, \chi) &= 130,2 \text{ MPa} \cdot \left[ 41 + \exp\left(\frac{\Theta^{0,929} - 308\text{K}^{0,929}}{1\text{K}^{0,929}}\right) \right]^{-1} \cdot \left( 2 - \frac{2}{1 + \exp(-7,3\chi)} \right) \\
 \mu_3(\Theta, \chi) &= 51,66 \text{ MPa} \cdot \left[ 41 + \exp\left(\frac{\Theta^{0,925} - 308\text{K}^{0,925}}{1\text{K}^{0,925}}\right) \right]^{-1} \cdot \left( 2 - \frac{2}{1 + \exp(-7,3\chi)} \right) \\
 \mu_4(\Theta, \chi) &= 21,84 \text{ MPa} \cdot \left[ 41 + \exp\left(\frac{\Theta^{0,911} - 308\text{K}^{0,911}}{1\text{K}^{0,911}}\right) \right]^{-1} \cdot \left( 2 - \frac{2}{1 + \exp(-7,3\chi)} \right)
 \end{aligned} \tag{7.8}$$

### 7.2.3 Auftretende Fehler und Schwankungen

Bei der Betrachtung der Abbildungen 7.2, 7.4 sowie 7.5 und 7.6 fällt auf, dass die auftretenden Fehlerbalken mitunter recht groß erscheinen. Die Größe dieser Fehlerbalken entsteht durch Schwankungen im mechanischen Verhalten von Probe zu Probe, obwohl stets versucht wurde gleiche Proben zu untersuchen. Die Gründe für solche Abweichungen können vielfältig sein. Um dies näher zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit einem Vergrößerungsfaktor von 200 mit einem Digitalmikroskop VHX-500F aufgenommen und die Dicke der Klebfuge vermessen. Abbildung 7.9 zeigt eine solche Aufnahme. Hier ist erkennbar, dass die Probe offensichtlich kleine Blasen aufweist. Es ist jedoch nicht mit Sicherheit zu sagen, ob sich diese im In-

neren der Probe befinden oder nur im von außen aufgetragenen Korrosionsschutz. Mit Sicherheit lässt sich jedoch sagen, dass technische Proben eine gewisse Un-

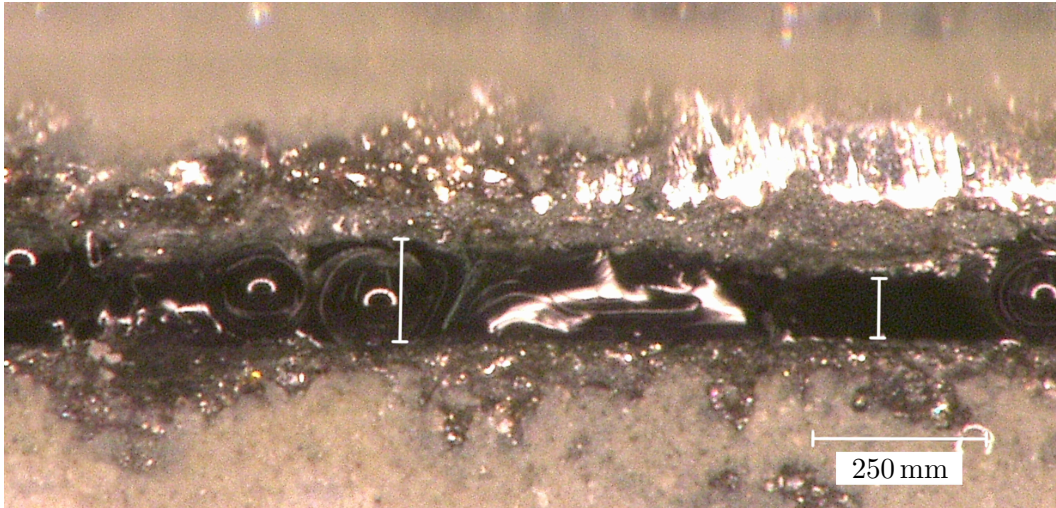


Abbildung 7.9: Auftretende Fehler, Blasen und Dickenschwankungen bei technischen Klebungen

ebenheit der Substrate aufweisen. Aus diesem Grund kann es keine vollständig gleiche Klebschichtdicke geben.

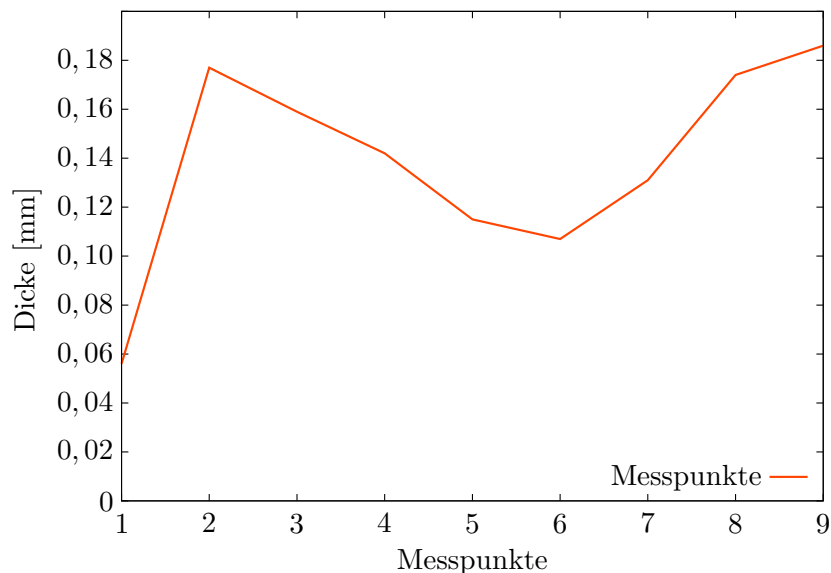


Abbildung 7.10: Schwankungen der Dicke über der Länge einer PU-Klebung

Um diesen Effekt näher zu untersuchen, werden bei einer Probe 10 Messungen entlang einer Kante (Länge 100 mm) durchgeführt. Abbildung 7.10 zeigt, dass der Wert der Klebschichtdicke sehr stark schwankt. In diesem Fall liegt auch kein einfacher Schubversuch mehr vor, sondern ein deutlich komplexerer Lastfall.

# 8

---

## Eigene Versuche an PU-Bulkproben

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich noch der Einfluss von Wasser auf die mechanischen Eigenschaften von PU-Bulkproben untersucht. Hierzu wurden sowohl das Diffusionsverhalten bei Raumtemperatur als auch die mechanischen Eigenschaften des Polyurethans untersucht. Alle Versuche an solchen Schulterstäben DIN EN ISO 572-2 (Abbildung 8.1) wurden am LTM selbstständig durchgeführt. Die Herstellung des Probenmaterials wurde freundlicherweise vom LAIP übernommen.

### 8.1 Experimente

Die in diesem Kapitel besprochenen Versuche beziehen sich alle auf Substanzproben. Hierbei wird das Diffusionsverhalten von Wasser in das Polymer bei Raumtemperatur mit Hilfe gravimetrischer Messungen untersucht.

Das mechanische Verhalten wird im uniaxialen Zugversuch studiert. Die mechanische Prüfung wird mit Hilfe eines am LTM entwickelten Versuchsstandes (Abbildung 8.2) durchgeführt. Dieser erlaubt grundsätzlich Kraftmessungen bis 200 N und Belastungsgeschwindigkeiten zwischen  $10^{-3}\text{mm s}^{-1}$  und  $10^1\text{mm s}^{-1}$ . Ein  $S$ -

förmiger Kraftsensor mit einem Messbereich bis 100 N von ME-Messsysteme<sup>®</sup> misst die Kraft  $F$ . Die Wahl des Sensors wird entsprechend dem zu untersuchenden Material getroffen. Die Steuerung erfolgt über einen von LabVIEW<sup>®</sup> gesteuerten Linearantrieb.

Die Dehnrates aller Versuche beträgt  $\dot{\lambda} = 10^{-4} \text{s}^{-1}$  entsprechend einer Traversengeschwindigkeit von  $3 \cdot 10^{-3} \text{mm s}^{-1}$ . Die unterschiedlichen Deformationsniveaus während des Versuchs sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Streckung  $\lambda = l/l_0$ , wobei  $l$  die aktuelle Länge und  $l_0$  die Ausgangslänge ist, wird durch den Traversenweg geregelt.

$\lambda_1[-]$	$\lambda_2[-]$	$\lambda_3[-]$	$\lambda_4[-]$	$\lambda_5[-]$	$\lambda_6[-]$
1,048	1,095	1,140	1,183	1,225	1,265

Tabelle 8.1: Deformationsniveaus während der Relaxationsversuche

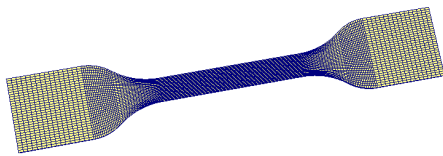


Abbildung 8.1: FE-Modell der Probe nach DIN EN ISO 572-2

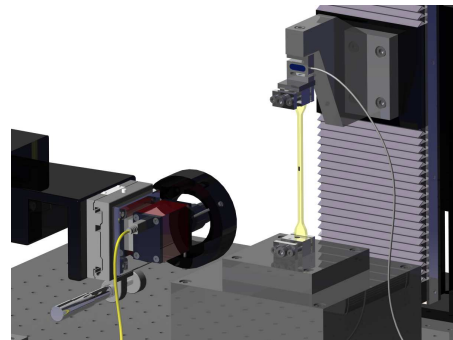


Abbildung 8.2: Darstellung des Versuchsstands für den uniaxialen Zugversuch

### 8.1.1 Diffusionsverhalten

Um den Transportprozess von Wasser in das Polymer zu untersuchen, werden die Bulkproben in destilliertem Wasser ausgelagert. Zeitabhängige gravimetrische Messungen werden durchgeführt, siehe Abbildung 8.3. Dazu werden Proben nach einer Auslagerungszeit zwischen einer Minute und zwei Wochen aus dem Wasserbad entnommen und mit einer Feinwaage gewogen. Eine solche Messung kann nur einen integralen Wert der Feuchte liefern. Es wird die Annahme getroffen, dass eine Änderung der Masse des Schulterstabes allein durch die Aufnahme von Wasser

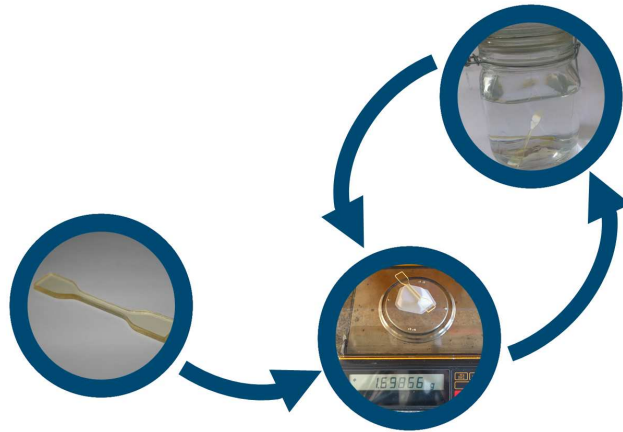


Abbildung 8.3: Ablauf einer gravimetrischen Messung

bedingt ist. Ein Quellen der Probe kann aufgrund der sehr geringen, aufgenommenen Wassermenge (Massenänderung  $< 2\%$ ) nicht beobachtet werden. Ausgehend von der Annahme, dass die Proben nach einer ausreichend langen Immersionszeit  $t_\infty$  vollständig gesättigt sind, wird die Wasserkonzentration in der Probe auf diesen Maximalwert normiert. Der Parameter  $\bar{\chi}$  beschreibt diesen integralen Wert der Konzentration, welche sich aus dem Verhältnis von aktueller Massenänderung  $\Delta m(t)$  zu ihrem Maximalwert  $\Delta m_{\max}$  ergibt,

$$\bar{\chi} = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\max}} \quad \text{mit} \quad \Delta m_{\max} = m(t_\infty). \quad (8.1)$$

Abbildung 8.4 zeigt die Ergebnisse der Messungen für zwei unterschiedliche Probenstärken. In diesem Zusammenhang ist  $\bar{\chi}$  der integrale, normierte Wert der Feuchte in der Probe. Aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen weichen die in Abbildung 8.4 gezeigten Kurven für Proben unterschiedlicher Dicke voneinander ab. Dünne Proben haben auf das Volumen bezogen eine größere Oberfläche. Aus diesem Grund ist der Wert der gemessenen integralen Feuchte hier zu jedem Zeitpunkt höher als bei dicken Proben.

### 8.1.2 Mechanisches Verhalten

Relaxationsversuche an trockenen Proben auf unterschiedlichen Deformationsniveaus (Abbildung 8.5) zeigen bei Raumtemperatur starkes, viskoelastisches Verhalten (Abbildung 8.6). Der Einfluss der Nichtgleichgewichtsspannung ist selbst

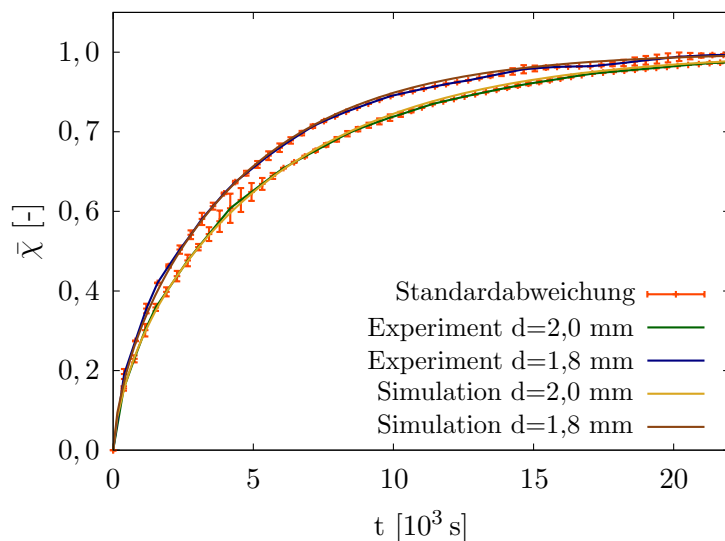


Abbildung 8.4: Ergebnisse von ausgelagerten Schulterstäben in destilliertem Wasser und Vergleich mit Simulationsergebnissen des selben Versuchs.

für sehr langsame Deformationsraten ( $\dot{\lambda} = 0,0001 \text{ s}^{-1}$ ) signifikant. Der Gleichgewichtszustand konnte nach einer Haltezeit von 6000 s nicht erreicht werden.

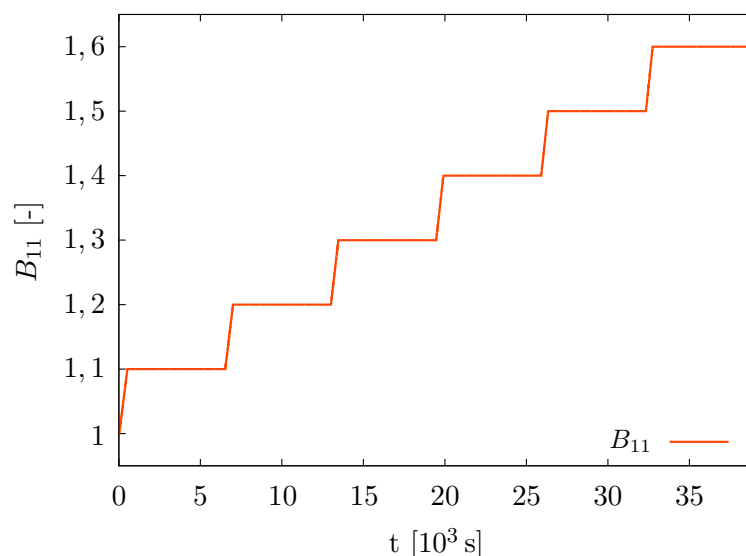


Abbildung 8.5: Verwendete Deformationsniveaus  $B_{11} = \lambda^2$ .

In gleicher Weise kann ein solcher Versuch an einer Probe durchgeführt werden, welche durch Immersion in Wasser vollständig gesättigt ist. Ein solches Vorgehen führt zu einer homogenen Verteilung der Feuchtigkeit in der Probe und damit auch der mechanischen Eigenschaften. Das mechanische Verhalten einer solchen Probe weicht signifikant von dem einer trockenen Probe ab (Abbildung 8.6). In diesem Fall kann viskoelastisches Verhalten vernachlässigt und im Fall vollständiger Sättigung von rein elastischem Verhalten ausgegangen werden. Um das mechanische



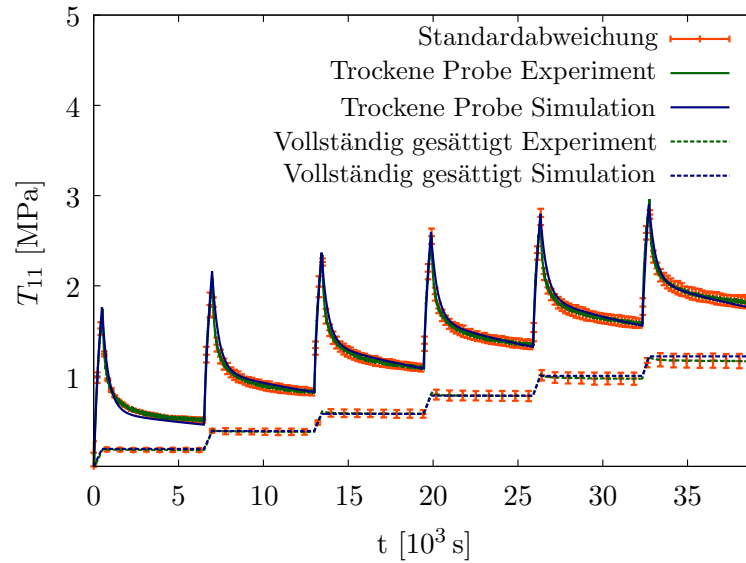


Abbildung 8.6: Spannungsmessungen und Ergebnisse der Simulation an trockenen und vollständig gesättigten Proben

Verhalten von Polyurethan in Abhängigkeit der lokalen Feuchte beschreiben zu können, sind diese Fälle der erste Schritt, da sie die Eckwerte der Beschreibung darstellen. In einem zweiten Schritt sollen Proben untersucht werden, welche eine inhomogene Sättigung aufweisen, um der räumlichen Verteilung der Feuchte Rechnung zu tragen.

### 8.1.3 Untersuchung des Diffusionsmodells

Da Wasser nur über die freie Oberfläche in das Polymer eindringen kann, ist die räumliche Verteilung der normierten lokalen Feuchte  $\chi$  im nicht gesättigten Zustand inhomogen. Das Ficksche Gesetz (Kapitel 5.3.1) soll als Ausgangspunkt gewählt werden. Der Zusammenhang zwischen integraler globaler Feuchte  $\bar{\chi}$  und der lokalen Feuchte  $\chi$  ist durch

$$\bar{\chi} = \frac{\int_{\Omega} \chi \, d\Omega}{\int_{\Omega} 1 \, d\Omega} \quad (8.2)$$

gegeben. Dieses Verhältnis wird zum Vergleich von experimentellen und numerischen Ergebnissen genutzt und der Fehler zwischen beiden Datensätzen wird wie in Kapitel 7 beschrieben minimiert. Hierbei ergibt sich der minimale Fehler für

einen Diffusionskoeffizienten von

$$D = 1,0278 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (8.3)$$

Der auf diese Weise bestimmte Diffusionskoeffizient hat die gleiche Größenordnung wie der eines vergleichbaren Polymers aus der Literatur [123]. Das Ergebnis dieser Parameteridentifikation ist in Abbildung 8.4 aufgetragen und passt zu beiden untersuchten Probengeometrien.

### 8.1.4 Mechanisches Modell

Das mechanische Modell folgt auch hier der in Kapitel 7.2 beschriebenen Motivation. Die Ergebnisse sind jedoch aufgrund der sehr unterschiedlichen Rand- und Versuchsbedingungen nur bedingt vergleichbar, da durch die hier durchgeführten Relaxationsversuche mit sehr langen Haltezeiten auch sehr langsame Relaxatoren reagieren können und die Deformationsniveaus sich ebenfalls erheblich unterscheiden.

Vollständig gesättigte Proben verhalten sich rein elastisch, wogegen trockene Proben starkes, viskoelastisches Verhalten zeigen. Ein Gleichgewichtszustand kann bei solchen Proben nicht erreicht werden, obgleich die Spannungsantwort gegen den Wert der gesättigten Probe strebt. Aus diesem Grund wird die Annahme getroffen, dass die Parameter der Grundelastizität  $c_{10}$ ,  $c_{20}$  und  $c_{30}$  unabhängig von der Wasserkonzentration sind.

Als Konstitutivmodell wird das inkompressible Yeoh-Model [131, 132] verwendet. Die Cauchy-Spannung

$$\mathbf{T} = -p \mathbf{I} + 2 [c_{10} + 2 c_{20} (I_{\mathbf{B}} - 3) + 3 c_{30} (I_{\mathbf{B}} - 3)^2] \mathbf{B} + \sum_{j=1}^n c_{10j}(\chi) \mathbf{B}_e^j \quad (8.4)$$

ist eine Funktion des Drucks  $p$ , der Identität zweiter Stufe  $\mathbf{I}$ , dem linken Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}$  und seiner ersten Invarianten

$$I_{\mathbf{B}} = \text{tr}(\mathbf{B}). \quad (8.5)$$

Die Steifigkeiten für jedes Maxwell-Element werden durch die feuchteabhängige Funktion  $c_{10j}(\chi)$  beschrieben. Die zugehörigen Relaxationszeiten werden wie zu-

vor konstant gewählt, vergleiche Tabelle 8.3. Zunächst werden die Parameter der Grundelastizität anhand vollständig gesättigter Proben identifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Der zuvor beschriebenen Argumentati-

$c_{10}$ [MPa]	$c_{20}$ [MPa]	$c_{30}$ [MPa]
0,660	0,189	0,088

Tabelle 8.2: Identifizierte Parameter der Grundelastizität

on folgend ist die Grundelastizität nicht feuchteabhängig. Mit dem beschriebenen Vorgehen können als nächstes die viskoelastischen Parameter für trockene Proben bestimmt werden. Abbildung 8.6 zeigt, dass die identifizierten Parameter des viskoelastischen Modells (Tabelle 8.3) das Verhalten des Polymers beschreiben. Ein

$c_{101}^0$ [MPa]	$c_{102}^0$ [MPa]	$c_{103}^0$ [MPa]	$c_{104}^0$ [MPa]
9	6,3	2,7	0,15
$r_{101}$ [s]	$r_{102}$ [s]	$r_{103}$ [s]	$r_{104}$ [s]
600	920	30000	950000

Tabelle 8.3: An trockenen Proben identifizierte Parameter des viskoelastischen Modells

genauerer Verständnis für den Einfluss der Feuchte auf das mechanische Verhalten kann durch Proben gewonnen werden, welche in ihrer Sättigung zwischen beiden Extrema liegen. Bei solchen Proben, welche weder vollständig gesättigt noch vollständig trocken sind, ist die räumliche Verteilung der Feuchte und somit auch der mechanischen Parameter inhomogen. In diesem Fall liegt die Spannungsantwort zwischen der von trockenen und vollständig gesättigten Proben (Abbildung 8.7). Die Kenntnis über die Feuchteverteilung folgt aus der Lösung des Diffusionsproblems mit dem zuvor identifizierten Diffusionskoeffizienten  $D = 1,0278 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  erlaubt die lokale Berechnung der Parameter. Der Einfachheit wegen wird in diesem Fall ein Potenzgesetz

$$c_{10j}(\chi) = c_{10j}^0 (1 - \chi)^{0,1} \quad (8.6)$$

zur phänomenologischen Beschreibung des feuchteabhängigen Verhaltens gewählt, da in diesem Fall das Materialverhalten durch solch eine simple Funktion beschrieben werden kann. Der Wert von 0,1 für den Exponenten wurde durch inverse Rechnung ermittelt. Ein Vergleich der gemessenen und der berechneten Spannungsant-

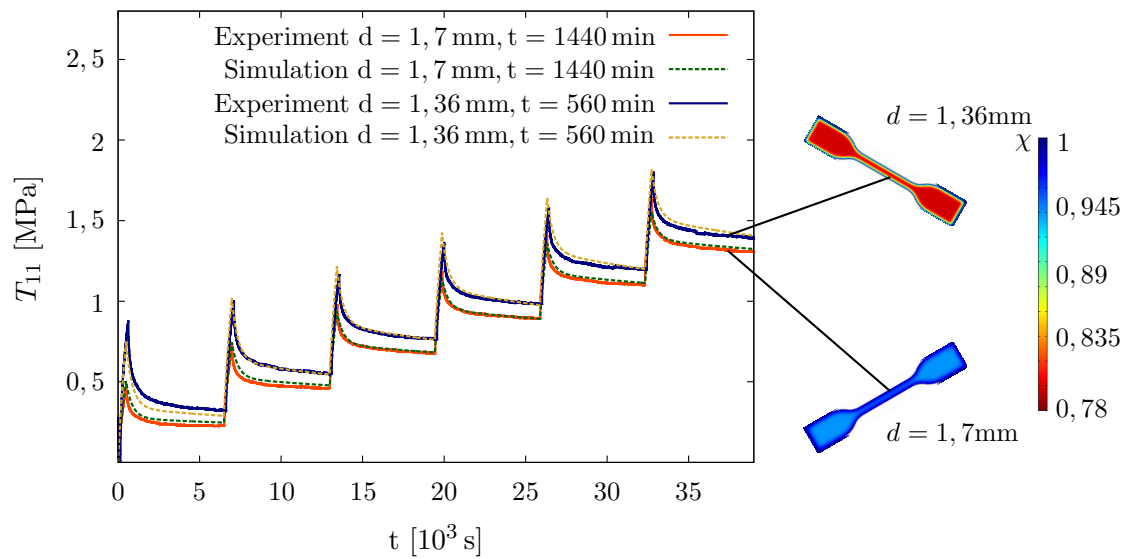


Abbildung 8.7: Experimentelle und numerische Ergebnisse der Spannungsantwort bei unterschiedlichen Feuchtekonzentrationen

worten für Proben mit unterschiedlicher Auslagerungsdauer ist in Abbildung 8.7 dargestellt.

# 9

---

## Simulation des Blistertests

---

Im Rahmen des Clusters BestKleb sollte das Verhalten eines sogenannten Blisters unter hydrostatischem Druck untersucht werden. Bei einem Blister handelt es sich um eine dünne Polymerschicht, welche mit Hilfe eines Elektrolyts unterspült aufgeblasen wird. Das mechanische Verhalten der Blase kann dann untersucht werden. Hierzu wurden Versuche mit einem Epoxidsystem an der Universität Paderborn in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Guido Grundmeier durchgeführt. Dabei wird eine dünne Schicht des Epoxidsystems auf ein Substrat aufgebracht und ausgehärtet. Um einen definierten Anfangszustand herzustellen, wird das Polymer zunächst 100% rel. Luftfeuchte ausgesetzt. Dieser Wert wird schließlich für die Versuchsdurchführung auf 80% bzw. 90% rel. Luftfeuchte reduziert.

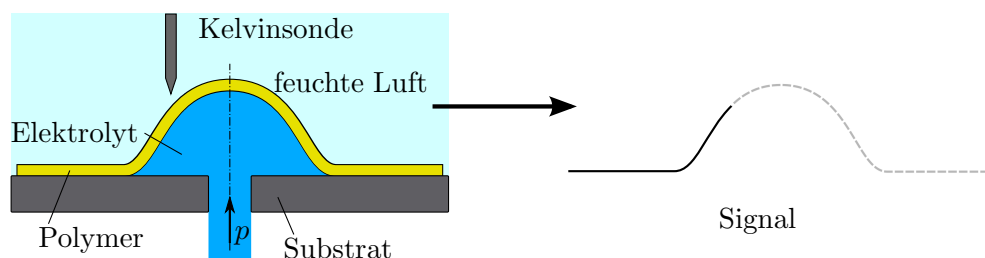


Abbildung 9.1: Aufbau des Blistertests und durch die Kelvinsonde ermittelte Topografie der Probe

Die mechanische Last wird, wie in Abbildung 9.1 dargestellt, in Form eines hydrostatischen Drucks mittels eines Elektrolyts aus 1 mol NaCl appliziert. Die Probe wird mit einer Kelvinsonde abgerastert, wodurch die Topografie des Aufbaus und damit die durch den Druck bedingte Deformation der Probe ermittelt werden konnten.

Um das Materialverhalten zu verstehen und die Spannungsverteilung im Blister zu ermitteln, müssen diese Versuche äquivalent simuliert und die Spannungswerte, welche schließlich zu einer Delamination führen können, berechnet werden.

Diese FE-Implementierung wurde ebenfalls mit Hilfe der C++ Library `deal.II` umgesetzt. Hierbei wird die Fläche, auf der der hydrostatische Druck lastet, mit einer Nummer markiert, da sich die Knotenkoordinaten im Verlauf des Versuchs ändern. Die verbleibende Fläche am unteren Rand der Probe, die in Kontakt mit dem Substrat ist, wird im Rahmen der Simulation in allen drei Freiheitsgraden gesperrt.

Da der aufgebrauchte Druck immer senkrecht zur Probenoberfläche wirkt, ist der Kraftvektor in jedem Punkt unterschiedlich (siehe Abbildung 9.2).

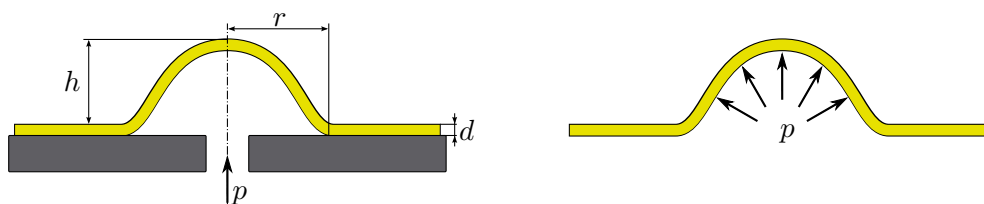


Abbildung 9.2: Übertragung des realen Versuchs in die Simulation

Um die zu einem Druckniveau gehörende Deformation zu berechnen, wird der Druck schrittweise im Sinne eines updated-Lagrange Ansatzes aufgebracht. Hierbei wird zu jedem Druckinkrement das Residuum mit Hilfe eines Newton Verfahrens reduziert. Für das folgende Druckniveau wird die aktuelle Konfiguration als Referenzkonfiguration angenommen, d. h. die Knoten müssen zuvor in die Gleichgewichtslage des letzten Lastniveaus verschoben werden. Zu beachten ist hierbei, dass sich durch das Aufbringen der Last sowohl Richtung als auch Flächeninhalt der Elemente, wie in Abbildung 9.3 skizziert, verändern.

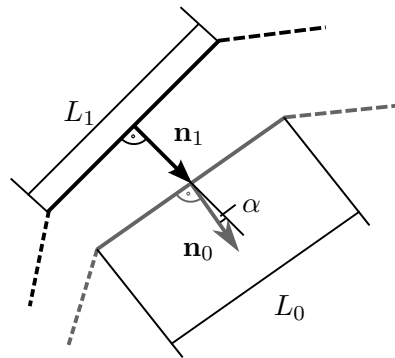


Abbildung 9.3: Änderung von Flächen- bzw. Längenmaßen und Winkeln durch das Aufbringen eines Drucks

Da der Druck als Kraft immer in umgekehrter Richtung des Normalenvektors wirkt, muss dieser in jedem Iterationsschritt des Newton Verfahrens neu bestimmt werden. Durch den aufgebrauchten Druck kommt es außerdem zu einem Aufblasen des Blisters, wodurch sich der Flächeninhalt der Blase vergrößert. Mit der Bedingung, dass der Druck konstant ist und dem Verhältnis von Kraft zu Fläche entspricht, muss der Wert der Neumann-Randbedingung an das aktuelle Maß der Fläche angepasst werden. Die Gesamtfläche des Blisters  $A_B$  ergibt sich aus der Summe aller Teilflächen der zum Neumann-Rand  $\Gamma_N$  gehörenden Elemente  $A_E$

$$A_B = \sum_{\Gamma_N} A_E. \quad (9.1)$$

Da es sich bei den auf dem Rand liegenden Viereckselementen nicht zwingend um Parallelogramme handelt, muss bei der Flächenberechnung des Elements ein Umweg gegangen werden.

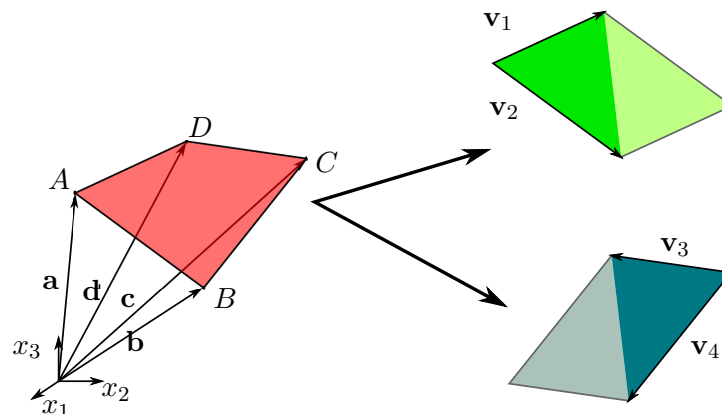


Abbildung 9.4: Zerlegung eines beliebigen Vierecks in Dreiecke und Berechnung der Fläche

Hierzu werden aus den Ortskoordinaten der Knoten die Vektoren bestimmt, welche das Viereck aufspannen

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{d} - \mathbf{a}, \mathbf{v}_2 = \mathbf{b} - \mathbf{a}, \mathbf{v}_3 = \mathbf{c} - \mathbf{d}, \mathbf{v}_4 = \mathbf{c} - \mathbf{b}. \quad (9.2)$$

Das Kreuzprodukt aus zwei an einem Knoten anliegenden Vektoren ergibt den Flächeninhalt des von ihnen aufgespannten Parallelogramms. Damit setzt sich die Fläche des Randelements je zur Hälfte aus den Flächeninhalten dieser Parallelogramme zusammen

$$A_E = \left| \frac{1}{2} (\mathbf{v}_1 \times \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_3 \times \mathbf{v}_4) \right|. \quad (9.3)$$

Diese Berechnung ist in Abbildung 9.4 grafisch dargestellt.

Auf diese Weise ergibt sich die Kraft  $f_n$  im  $n^{\text{ten}}$  Lastschritt aus der Ausgangskraft  $f_0$  und dem Quotienten aus Ausgangsfläche  $A_{B0}$  und der Fläche im aktuellen Schritt  $A_{Bn}$

$$f_n = f_0 \frac{A_{Bn}}{A_{B0}}. \quad (9.4)$$

Um die Richtigkeit der Simulation zu prüfen, kann für einen ähnlichen Aufbau eine analytische Lösung für die Verschiebung

$$u_{\max} = \frac{p r^4}{64 D} \quad \text{mit} \quad D = \frac{E}{1 - \nu^2} \int_{-d/2}^{d/2} z^2 dz = \frac{E d^3}{12 (1 - \nu^2)} \quad (9.5)$$

in der Mitte einer Platte mit Radius  $r$  und Dicke  $d$  unter dem Druck  $p$  sowie der Plattensteifigkeit  $D$  gefunden werden [33]. Bei  $E$  handelt es sich um den Elastizitätsmodul und bei  $\nu$  um die Querkontraktion. Hierbei wird, wie in Abbildung 9.5 gezeigt, der Rand fest eingespannt.

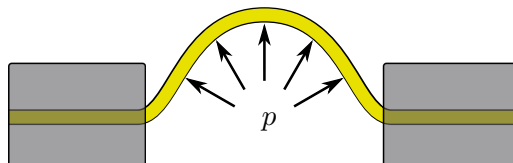


Abbildung 9.5: Randbedingungen für den Vergleich mit der analytischen Lösung

deal.II verwendet zur Vernetzung lediglich Viereckselemente (siehe Abbil-



dung 9.8). Es muss durch eine ausreichend feine Diskretisierung des Gebiets sichergestellt werden, dass die kreisförmige Grundfläche des Blisters beschrieben wird. Für eine feinere Diskretisierung ergibt sich eine Konvergenz gegen den analytisch berechneten Wert der Verschiebung im Zentrum des Blisters. Hierzu wird für eine Kreisfläche mit Radius  $r = 0,5$  mm, einer Plattendicke  $d = 0,05$  mm und den Materialparametern  $E = 2,5$  MPa,  $\nu = 0,25$  sowie dem Druck  $p = 0,005$  MPa eine Konvergenzstudie mit unterschiedlich feiner Diskretisierung durchgeführt. Die verwendeten Parameter waren nicht Teil einer Parameteridentifikation sondern sollen nur dem Vergleich mit der analytischen Lösung dienen. In der Dicke werden 1 – 5 Elemente und in der Fläche  $10^2 - 325^2$  Elemente mit linearen Ansatzfunktionen vorgesehen. Abbildung 9.6 zeigt, dass für eine Diskretisierung des Gebiets mit einem Element in der Dicke eine Konvergenz gegen den analytisch berechneten Wert nicht erreicht wird. Feinere Diskretisierungen führen hingegen zum gewünschten Ergebnis, falls die Diskretisierung der Fläche ausreichend fein gewählt wird.

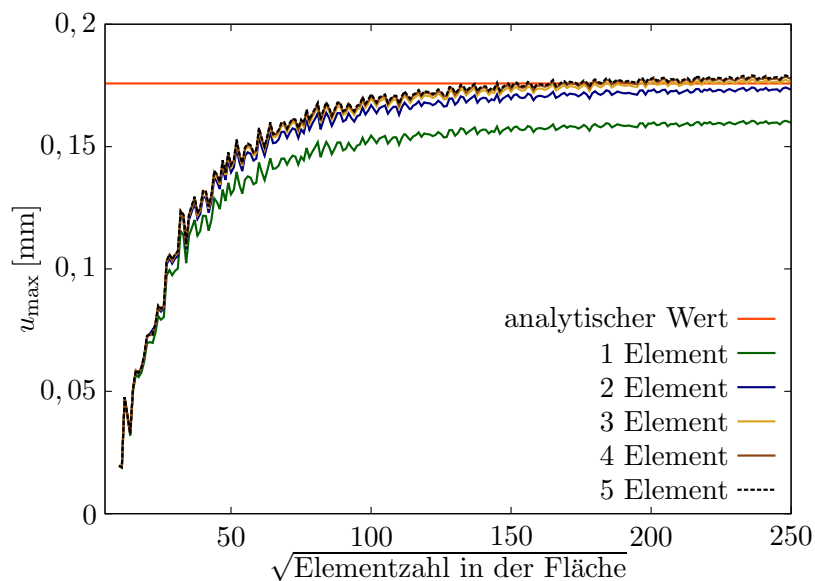


Abbildung 9.6: Konvergenz der maximalen Verschiebung gegen den analytisch berechneten Wert für unterschiedliche Diskretisierungen in Dickenrichtung und in der Fläche

Wie zu erwarten, führt eine feinere Diskretisierung der Kreisfläche zu besseren Ergebnissen, da das gewünschte Flächenmaß genauer beschrieben werden kann (vergleiche Abbildung 9.7).

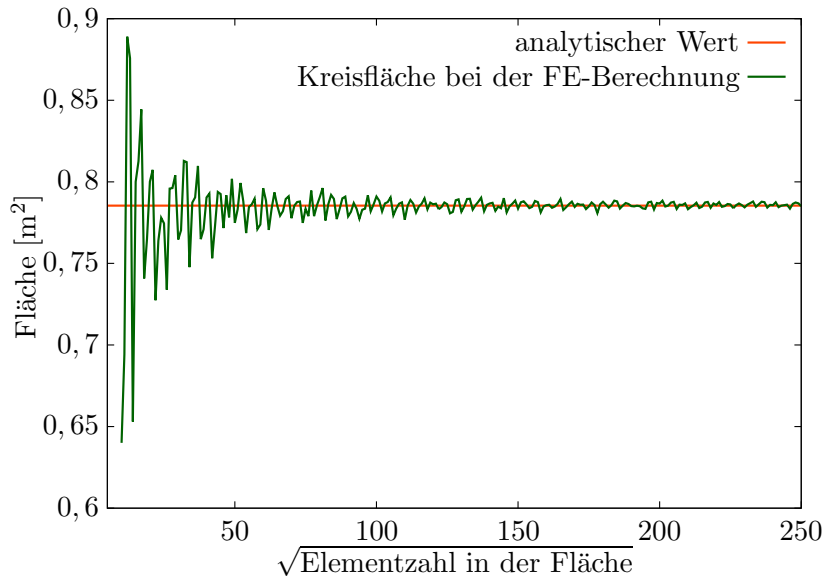


Abbildung 9.7: Konvergenz des Flächenmaßes gegen den analytischen Wert

Für die auftretenden Schwankungen bei der Berechnung gibt es unterschiedliche Gründe. Zum einen ist die Diskretisierung davon abhängig, ob eine gerade oder ungerade Elementzahl in der Fläche gewählt wird. Zum anderen entscheidet diese Wahl außerdem darüber, ob sich in der Mitte der Kreisfläche ein Knoten befindet oder nicht. Ist die Elementzahl gerade, befindet sich kein Knoten in der Mitte des Blisters. Da jedoch die Knotenverschiebungen ausgewertet werden, ist wie in Abbildung 9.9 gezeigt, der maximale Wert somit bei ungerader Elementzahl stets höher.

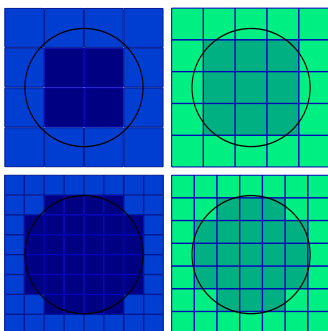


Abbildung 9.8: Diskretisierung des gesamten Gebiets mit einer geraden Anzahl (4,8) Elementen (blau) sowie einer ungeraden Anzahl (5,7) Elementen (grün)

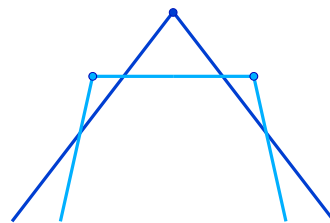


Abbildung 9.9: Unterschiede der maximalen Knotenverschiebung abhängig ob eine gerade oder ungerade Anzahl Elemente zur Diskretisierung gewählt wurde

Für eine ausreichende feine Diskretisierung verschwinden oben genannte Effekte jedoch und der Blistertest lässt sich in geeigneter Form simulieren.

Daten aus experimentellen Versuchen am Blistertest lagen erst zum Ende der Anfertigung der vorliegenden Arbeit vor. Aus diesem Grund musste auf eine vollständige Parameteridentifikation verzichtet werden.

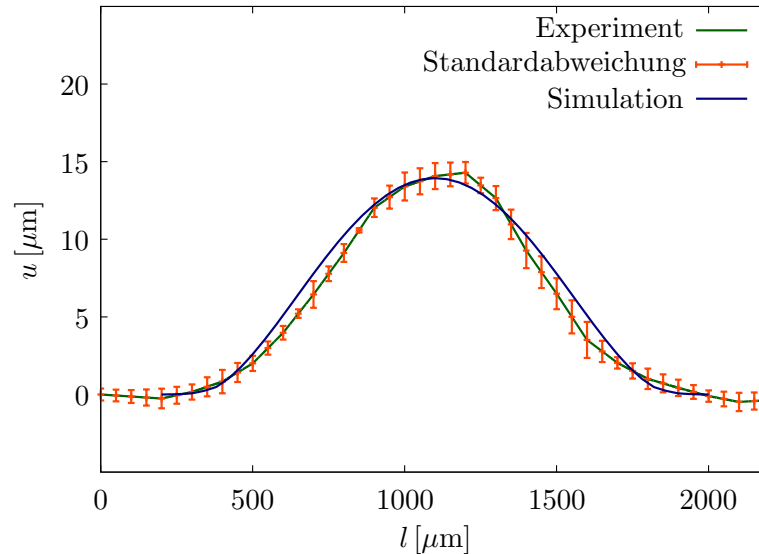


Abbildung 9.10: Vergleich der durch Druck bedingten Topografie des Blisters

Da die Last als Druck aufgebracht wird, wird als Vergleichsmaß für die Parameteridentifikation die Topografie des Blisters verwendet. Beispielfhaft ist ein solcher Vergleich aus Experiment und Simulation in Abbildung 9.10 dargestellt. Ziel der Identifikation ist es die Materialparameter des Klebstoffs so zu wählen, dass die druckbedingte Verschiebung  $u$  des Polymers über dem gesamten Querschnitt  $l$  für Simulation und Experiment möglichst geringe Unterschiede aufweist.

Ein Vergleich mit anderen Experimenten, etwa dem Zug- oder Schubversuchen ist aufgrund der sehr unterschiedlichen Belastungsart schwierig [57, 114]. Im Blister auftretende multiaxiale Belastungen können bei anderen Versuchen vernachlässigt werden. Dementgegen weisen andere Versuchsdurchführungen erheblich größere Deformationsniveaus auf, als dies beim Blistertest möglich wäre.



# 10

---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

### 10.1 Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Implementierung eines Materialmodells zur Beschreibung von Klebstoffen in Abhängigkeit zusätzlicher Parameter, die aus den Umwelteinflüssen auf die Probe und aus der Probenherstellung resultieren.

Hierzu wurde ein viskoelastisches Materialmodell formuliert, welches sowohl der Schichtdicke, dem Wassergehalt im Inneren der Probe, als auch dem Temperatureinfluss auf das Materialverhalten Rechnung trägt. Während für die Temperaturverteilung immer homogene Zustände vorausgesetzt wurden, wurde die Feuchteverteilung aus einer zusätzlichen Differentialgleichung ermittelt.

Die verwendeten konstitutiven und Evolutionsgleichungen wurden in die open-source C++ Library `deal.II` implementiert. Aufgrund der Nichtlinearität wurde außerdem ein Newton Verfahren implementiert. Um das Newton Verfahren unab-

hängig von der Konstitutivgleichung zu machen wurde es um die Implementierung der numerischen Berechnung der Tangente erweitert. Der Inkompessibilität des Materials wird mit einem Lagrange-Multiplikator Rechnung getragen, welcher sich aus der Inkompessibilitäts-Nebenbedingung ergibt. Die Stabilität des Problems wurde mittels einer Taylor-Hood Formulierung erreicht.

Mit Hilfe dieser Implementierung können die genannten Einflüsse in der Berechnung des Materialverhaltens berücksichtigt werden.

Auf Grundlage der geleisteten Implementierung konnten mit Hilfe von inversen Rechnungen die Materialparameter des Polyurethans durch Vergleich der Ergebnisse aus Simulation und Experiment zuverlässig ermittelt werden. Hierzu gehören unter anderem Versuche an Bulkproben, aber auch an Klebungen und der so genannte Blistertest. Die Inkompessibilität des Materials wurde ebenso berücksichtigt wie sein ratenabhängiges Verhalten. Das mechanische Verhalten wurde zum ersten Mal sowohl an Temperatur, Feuchte als auch an die Schichtdicke gekoppelt. Wie eine chemische Alterung theoretisch berücksichtigt werden kann, wurde zusammengefasst und eine mögliche Implementierung aufgezeigt. Eingang in das Modell fand dieser Effekt jedoch nicht, da das betrachtete Polyurethan im Rahmen der Untersuchung keine chemische Alterung aufwies.

Aufgrund der Streuung bei technischen Proben wurden die Daten dieser Versuche auf geeignete Weise gefiltert. Auf Grundlage dieser Vorarbeiten konnten schließlich die gesuchten Materialparameter identifiziert werden.

Auf Basis der geleisteten Arbeit lässt sich das mechanische Verhalten einer Klebfuge in Abhängigkeit zahlreicher Einflussfaktoren wie Schichtdicke, Temperatur und einer gradierten Feuchteverteilung beschreiben. Dieses Konzept lässt sich auf jeden beliebigen Klebstoff übertragen und an dort auftretenden Effekte, wie beispielsweise beliebige Alterungsvorgänge, Temperaturgradienten oder andere zusätzliche Einflussfaktoren, seien sie homogen oder heterogen über der Probe verteilt, anpassen.

Die numerische Umsetzung der genannten Einflüsse wurde dargelegt. Dieses Konzept lässt sich ebenfalls in beliebiger Weise erweitern und an die, bei jedem Klebstoff unterschiedlichen, Gegebenheiten anpassen. Hierbei können Effekte berücksichtigt werden, welche zu einer homogen oder heterogen Verteilung einer Größe über dem Querschnitt führen. Die zeitliche Veränderung einer solchen Größe kann dabei ebenfalls berücksichtigt werden.

Mit Hilfe des entwickelten Modells lässt sich erstmalig das mechanische Verhalten

von polymeren Klebungen unter realen Einsatzbedingungen abschätzen. Somit ist eine Vorhersage des Verhaltens der Klebung sowie eine fundierte Auslegung der Klebfuge möglich.

## 10.2 Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Implementierung des Materialmodells und der Lösung der gestellten Probleme mit Hilfe eines open-source Codes. Hierbei wurde versucht, alle im Experiment auftretenden Effekte zu berücksichtigen. Für künftige Arbeiten sollte ein Übergang von technischen Proben mit großen Schwankungen im Verhalten hin zu Proben mit höherer Reproduzierbarkeit eine bessere Trennung der Effekte: Schichtdicken-, Temperatur- sowie Feuchteabhängigkeit erlauben.

In einem solchen Fall könnte eine Abhängigkeit des Materialverhaltens von der Probendicke besser herausgestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt, welcher nicht in eine Parameteridentifikation Eingang finden konnte, ist die chemische Alterung des Materials. Diese konnte im Rahmen der durchgeführten Versuche bei dem hier verwendeten Polyurethan nicht beobachtet werden. Das Thema chemische Alterung ist jedoch bei vielen anderen Klebstoffsystemen ein wichtiges Problem, welches es näher zu untersuchen gilt.

Außerdem sollte in zukünftigen Arbeiten das Versagen der Klebeverbindung betrachtet werden, da dies entscheidend für eine noch bessere Auslegung der Klebfuge und eine Verbesserung der Sicherheit geklebter Bauteile ist.

Fertigungsbedingt kann es im inneren der Klebfuge zu Eigenspannungen während des Aushärtevorgangs kommen. Diese Spannungen können sich ebenfalls auf das Materialverhalten auswirken und möglicherweise eine Schichtdickenabhängigkeit erklären.

Das thermische Verhalten des Polymers wurde nur dahingehend untersucht, welchen Einfluss eine Temperaturänderung auf die Materialparameter hat. Die zu einer vollständigen thermomechanischen Kopplung gehörende thermische Ausdehnung der Probe musste vernachlässigt werden, da ein solches Verhalten nicht beobachtet werden konnte. Bei anderen Klebstoffen ist dieser Effekt jedoch denkbar, was zu Eigenspannungen im Material führen kann.

Aus diesem Grund lässt sich abschließend sagen, dass ein großer Schritt im

Hinblick auf das Verständnis und die Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Klebungen gelungen ist. Vorgestellte Konzepte lassen sich auf noch nicht betrachtete Effekte erweitern und ermöglichen somit eine zufriedenstellende Formulierung des Verhaltens.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] ALEXANDER, H. [1968]. ‘A constitutive relation for rubber-like materials.’ *International Journal of Engineering Science*, **6**(9), pp. 549 – 563.
- [2] ALTENBACH, J. & H. ALTENBACH [1994]. *Einführung in die Kontinuums-Mechanik*. Teubner-Studienbücher : Mechanik. Teubner.
- [3] AUFRAY, M. & A. ROCHE [2006]. ‘Residual stresses and practical adhesion: Effect of organo-metallic complex formation and crystallization.’ *Journal of Adhesion Science and Technology*, **20**(16), pp. 1889–1903.
- [4] AUFRAY, M. & A. A. ROCHE [2006]. *Properties of the Interphase Epoxy–Amine/Metal: Influences from the Nature of the Amine and the Metal*, pp. 89–102. WILEY-VCH Verlag.
- [5] AUFRAY, M. & A. A. ROCHE [2008]. ‘Is gold always chemically passive?: Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases.’ *Applied Surface Science*, **254**(7), pp. 1936 – 1941.
- [6] BANGERTH, W., R. HARTMANN & G. KANSCHAT [2007]. ‘deal.II – a general purpose object oriented finite element library.’ *ACM Transactions on Mathematical Software*, **33**(4), pp. 24/1–24/27.
- [7] BANGERTH, W., T. HEISTER, L. HELTAI, G. KANSCHAT, M. KRONBICHLER, M. MAIER, B. TURCK SIN & T. D. YOUNG [2013]. ‘The deal.ii library, version 8.1.’ *arXiv preprint*.
- [8] BATZER, H. & W. ALBRECHT [1984]. *Polymere Werkstoffe: in drei Bänden*. Thieme.
- [9] BENABDI, M. & A. ROCHE [1997]. ‘Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. part i. an elastic analysis of

- residual stresses within coating materials.’ *Journal of Adhesion Science and Technology*, **11**(2), pp. 281–299.
- [10] BERGSTRÖM, J. & M. BOYCE [1998]. ‘Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers.’ *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **46**(5), pp. 931–954.
- [11] BETTEN, J. [1998]. *Finite Elemente für Ingenieure 2: Variationsrechnung, Energiemethoden, Näherungsverfahren, Nichtlinearitäten, Numerische Integrationen*. Springer Berlin Heidelberg.
- [12] BJÖRCK, A. [1996]. *Numerical Methods for Least Squares Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [13] BOCKENHEIMER, C., B. VALESKE & W. POSSART [2002]. ‘Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment.’ *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **22**(5), pp. 349–356.
- [14] BONET, J. & R. WOOD [2008]. *Nonlinear Continuum Mechanics for Finite Element Analysis*. Cambridge University Press.
- [15] BONNET, M. [2008]. *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: verstehen und zuverlässig auswählen*. Studium Technik. Vieweg+Teubner Verlag. ISBN 9783834803498.
- [16] BONTEN, C. [2014]. *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- [17] BOUCHET, J. & A.-A. ROCHE [2002]. ‘The formation of epoxy/metal interphases: Mechanisms and their role in practical adhesion.’ *Journal of Adhesion*, **78**(9), pp. 799–830.
- [18] BRAESS, D. [1997]. *Finite Elemente: Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*. Springer Berlin Heidelberg.
- [19] BROCKMANN, W., P. L. GEISS, K. J. & K. SCHRÖDER [2005]. *Klebstechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. WILEY-VCH Verlag.
- [20] CARTER, H. G. & K. G. KIBLER [1978]. ‘Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins.’ *Journal of Composite Materials*, **12**, pp. 118–131.

- [21] COLEMAN, B. & W. NOLL [1963]. ‘The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity.’ *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **13**(1), pp. 167–178.
- [22] CORMEN, T., C. STEIN, C. E. LEISERSON & R. L. RIVEST [2001]. *Introduction to Algorithms*. The Mit Press.
- [23] CRANK, J. & P. NICOLSON [1947]. ‘A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type.’ *Springer*.
- [24] DIEBELS, S. [2008]. ‘Höhere Mechanik 1 - Kontinuumsmechanik.’ Skript, Lehrstuhl für Technische Mechanik.
- [25] DIEBELS, S., H. STEEB & W. POSSART [2006]. *Effects of the Interphase on the Mechanical Behavior of Thin Adhesive Films – a Modeling Approach*, pp. 319–335. WILEY-VCH Verlag.
- [26] DIPPEL, B., M. JOHLITZ & A. LION [2014]. ‘Thermo-mechanical couplings in elastomers – experiments and modelling.’ *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*.
- [27] EHRENSTEIN, G. [2011]. *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*. Hanser.
- [28] EHRET, A. E. [2015]. ‘On a molecular statistical basis for ogden’s model of rubber elasticity.’ *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **78**(0), pp. 249 – 268.
- [29] EICHNER, K. & H. F. KAPPERT [2005]. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 1. Grundlagen und Verarbeitung*. Thieme.
- [30] ELIAS, H. [2009]. *Makromoleküle: Physikalische Struktur & Eigenschaften - Sechste, vollständig überarbeitete Auflage*. ELIAS Makromoleküle. Wiley.
- [31] ELLSIEPEN, P. & S. HARTMANN [2001]. ‘Remarks on the interpretation of current non-linear finite element analyses as differential–algebraic equations.’ *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **51**(6), pp. 679–707.

- [32] ENGELHARD, M. & A. LION [2013]. ‘Modelling the hydrothermomechanical properties of polymers close to glass transition.’ *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **93**(2-3), pp. 102–112.
- [33] ESCHENAUER, H. & W. SCHNELL [1986]. *Elastizitätstheorie: Grundlagen, Scheiben und Platten*. Bibliographisches Institut.
- [34] FERRY, J. D. [1980]. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [35] FICK, A. [1855]. ‘Über diffusion.’ *Annalen der Physik*, **94**, pp. 59–86.
- [36] GENT, A. [1996]. ‘A new constitutive relation for rubber.’ *Rubber Chemistry and Technology*, **69**(1), pp. 59–61.
- [37] GENT, A. N. & A. G. THOMAS [1958]. ‘Forms for the stored (strain) energy function for vulcanized rubber.’ *Journal of Polymer Science*, **28**(118), pp. 625–628.
- [38] GERINGER, A. [2014]. *Macroscopic modeling of open-cell foams : an order parameter approach*. Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [39] GOLDSCHMIDT, F. & S. DIEBELS [2014]. ‘Modelling and numerical investigations of the mechanical behavior of polyurethane under the influence of moisture.’ *Archive of Applied Mechanics*.
- [40] GREVE, R. [2012]. *Kontinuumsmechanik: Ein Grundkurs für Ingenieure und Physiker*. Springer Berlin Heidelberg.
- [41] GUERIBIZ, D., F. JACQUEMIN & S. FRÉOUR [2013]. ‘A moisture diffusion coupled model for composite materials.’ *European Journal of Mechanics, A/Solids*, **42**, pp. 81–89.
- [42] HARTMANN, S. [1993]. *Lösung von Randwertaufgaben der Elastoplastizität - Ein Finite Elemente Konzept für nichtlineare kinematische Verfestigung bei kleinen und finiten Verzerrungen*. Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel.
- [43] HAUPT, P. [1977]. ‘Thermorheologisch einfache stoffe.’ In *Viskoelastizität und Plastizität*, Ingenieurwissenschaftliche Bibliothek / Engineering Science Library, pp. 71–84. Springer Berlin Heidelberg.

- [44] HAUPT, P. [2002]. *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Advanced Texts in Physics. Springer.
- [45] HAUPT, P. & A. LION [2002]. ‘On finite linear viscoelasticity of incompressible isotropic materials.’ *Acta Mechanica*, **159**(1-4), pp. 87–124.
- [46] HAUPT, P., A. LION & E. BACKHAUS [2000]. ‘On the dynamic behaviour of polymers under finite strains: constitutive modelling and identification of parameters.’ *International Journal of Solids and Structures*, **37**(26), pp. 3633–3646.
- [47] HOLZAPFEL, G. & G. REITER [1995]. ‘Fully coupled thermomechanical behaviour of viscoelastic solids treated with finite elements.’ *International Journal of Engineering Science*, **33**(7), pp. 1037–1058.
- [48] HOLZAPFEL, G. & J. SIMO [1996]. ‘Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains.’ *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **132**(1-2), pp. 17–44.
- [49] HOLZAPFEL, G. A. [2000]. *Nonlinear solid mechanics*, volume 24. Wiley Chichester.
- [50] HOSSAIN, M., G. POSSART & P. STEINMANN [2009]. ‘A small-strain model to simulate the curing of thermosets.’ *Computational Mechanics*, **43**(6), pp. 769–779.
- [51] HUBER, N. & C. TSAKMAKIS [2000]. ‘Finite deformation viscoelasticity laws.’ *Mechanics of Materials*, **32**(1), pp. 1–18.
- [52] JAMES, A. G., A. GREEN & G. M. SIMPSON [1975]. ‘Strain energy functions of rubber. i. characterization of gum vulcanizates.’ *Journal of Applied Polymer Science*, **19**(7), pp. 2033–2058.
- [53] JOANNÈS, S., L. MAZÉ & A. BUNSELL [2014]. ‘A concentration-dependent diffusion coefficient model for water sorption in composite.’ *Composite Structures*, **108**(1), pp. 111–118.
- [54] JOANNÈS, S., L. MAZÉ & A. BUNSELL [2014]. ‘A simple method for modeling the concentration-dependent water sorption in reinforced polymeric materials.’ *Composites Part B: Engineering*, **57**, pp. 219–227.
- [55] JOHLITZ, M. [2008]. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen*. Dissertation, Universität des Saarlandes.

- [56] JOHLITZ, M. [2009]. ‘Materialmodellierung.’ Skript, Lehrstuhl für Technische Mechanik.
- [57] JOHLITZ, M. & S. DIEBELS [2011]. ‘Characterisation of a polymer using biaxial tension tests. part i: Hyperelasticity.’ *Archive of Applied Mechanics*, **81**(10), pp. 1333–1349.
- [58] JOHLITZ, M., S. DIEBELS, J. BATAL, H. STEEB & W. POSSART [2008]. ‘Size effects in polyurethane bonds: Experiments, modelling and parameter identification.’ *Journal of Materials Science*, **43**(14), pp. 4768–4779.
- [59] JOHLITZ, M., S. DIEBELS & W. POSSART [2012]. ‘Investigation of the thermoviscoelastic material behaviour of adhesive bonds close to the glass transition temperature.’ *Archive of Applied Mechanics*, **82**(8), pp. 1089–1102.
- [60] JOHLITZ, M. & A. LION [2013]. ‘Chemo-thermomechanical ageing of elastomers based on multiphase continuum mechanics.’ *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **25**(5), pp. 605–624.
- [61] JOHLITZ, M., D. SCHARDING, S. DIEBELS, J. RETKA & A. LION [2010]. ‘Modelling of thermo-viscoelastic material behaviour of polyurethane close to the glass transition temperature.’ *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **90**(5), pp. 387 – 398.
- [62] KALISKE, M. & H. ROTHERT [1997]. ‘Formulation and implementation of three-dimensional viscoelasticity at small and finite strains.’ *Computational Mechanics*, **19**(3), pp. 228–239.
- [63] KARREBERG, U. [2010]. *Signale - Prozesse - Systeme: Eine Multimediale und Interaktive Einführung in Die Signalverarbeitung*. Springer.
- [64] KECK, J. [1998]. *Zur Beschreibung finiter Deformationen von Polymeren: Experimente, Modellbildung, Parameteridentifikation und Finite-Elemente-Formulierung*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [65] KLAPP, O. [2002]. *Mechanisches Verhalten elastomerer Klebverbindungen*. Dissertation, Universität Kassel.
- [66] KOPROWSKI-THEISS, N. [2011]. *Kompressible, viskoelastische Werkstoffe:: Experimente, Modellierung und FE-Umsetzung*. Dissertation, Universität des Saarlandes.

- [67] KOPROWSKI-THEISS, N., M. JOHLITZ & S. DIEBELS [2011]. ‘Modelling of a cellular rubber with nonlinear viscosity functions.’ *Experimental Mechanics*, **51**(5), pp. 749–765.
- [68] KOWLASKI, S. [2003]. *Thermomechanics of Drying Processes (Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics)*. Springer Berlin Heidelberg.
- [69] KRÖNER, E. [1959]. ‘Allgemeine kontinuumstheorie der versetzungen und eigenspannungen.’ *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **4**(1), pp. 273–334.
- [70] LE TALLEC, P., C. RAHIER & A. KAISS [1993]. ‘Three-dimensional incompressible viscoelasticity in large strains: Formulation and numerical approximation.’ *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **109**(3-4), pp. 233–258.
- [71] LE TALLEC, P. & C. RAHLER [1994]. ‘Numerical models of steady rolling for non-linear viscoelastic structures in finite deformations.’ *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **37**(7), pp. 1159–1186.
- [72] LEE, E. & D. LIU [Jan 1967]. ‘Finite-strain elastic-plastic theory with application to plane-wave analysis.’ *Journal of Applied Physics*, **38**(1), pp. 19–27.
- [73] LEE, E. H. [1969]. ‘Elastic-plastic deformation at finite strains.’ *Journal of Applied Mechanics*, **36**, pp. 1–6.
- [74] LIEHN, M., H. RICHTER & L. KASAKOV [2014]. *OTA-Lehrbuch: Ausbildung zur Operationstechnischen Assistenz*. Springer.
- [75] LION, A. [1996]. ‘A constitutive model for carbon black filled rubber: Experimental investigations and mathematical representation.’ *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **8**(3), pp. 153–169.
- [76] LION, A. [1997]. ‘On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures.’ *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **45**(11-12), pp. 1805–1834.
- [77] LION, A. [1997]. ‘A physically based method to represent the thermo-mechanical behaviour of elastomers.’ *Acta Mechanica*, **123**(1-4), pp. 1–25.
- [78] LUBLINER, J. [1985]. ‘A model of rubber viscoelasticity.’ *Mechanics Research Communications*, **12**(2), pp. 93–99.

- [79] LUIKOV, A. [1975]. ‘Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review).’ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **18**(1), pp. 1–14.
- [80] MAHNKEN, R. & M. SCHLIMMER [2005]. ‘Simulation of strength difference in elasto-plasticity for adhesive materials.’ *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **63**(10), pp. 1461–1477.
- [81] MARCKMANN, G. & E. VERRON [2006]. ‘Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials.’ *Rubber Chemistry and Technology*, **79**(5), pp. 835–858.
- [82] MEFFERT, B. & O. HOCHMUTH [2004]. *Werkzeuge der Signalverarbeitung: Grundlagen, Anwendungsbeispiele, Übungsaufgaben*. Pearson Studium.
- [83] MIEHE, C. & J. KECK [2000]. ‘Superimposed finite elastic–viscoelastic–plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. experiments, modelling and algorithmic implementation.’ *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **48**(2), pp. 323–365.
- [84] MOONEY, M. [1940]. ‘A theory of large elastic deformation.’ *Journal of Applied Physics*, **11**(9), pp. 582–592.
- [85] NAGEL, C., M. BREDE, M. CALOMFIRESCU, J. SAUER, E. A. ULLRICH, T. FERTIG & O.-D. HENNEMANN [2006]. *Adhesive Joints for Modular Components in Railway Applications*, pp. 539–554. WILEY-VCH Verlag.
- [86] NAGEL, C., A. SONDAG & M. BREDE [2012]. *Designing Adhesively Bonded Joints for Wind Turbines*. Woodhead Publishing.
- [87] NELDER, J. A. & R. MEAD [1965]. ‘A simplex method for function minimization.’ *The computer journal*, **7**(4), pp. 308–313.
- [88] OGDEN, R. [1982]. *Elastic deformations of rubberlike solids*. Pergamon Press.
- [89] OGDEN, R. W. [1997]. *Non-Linear Elastic Deformations*. Dover Civil and Mechanical Engineering.
- [90] PANG, T. [2006]. *An Introduction to Computational Physics*. Cambridge University Press.



- [91] PEARSON, I. & M. PICKERING [2001]. ‘The determination of a highly elastic adhesive’s material properties and their representation in finite element analysis.’ *Finite Elements in Analysis and Design*, **37**(3), pp. 221 – 232.
- [92] PLINIUS, D. Ä. & J. DENSO [1764]. *Historia naturalis*.
- [93] POSSART, W., editor [2005]. *Adhesion: Current Research and Applications*. WILEY-VCH Verlag.
- [94] POSSART, W., J. KRÜGER, C. WEHLACK, U. MÜLLER, C. PETERSEN, R. BACTAVATCHALOU & A. MEISER [2006]. ‘Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces.’ *Comptes Rendus Chimie*, **9**(1 SPEC. ISS.), pp. 60–79.
- [95] RANZ, T. [2007]. ‘Elementare Materialmodelle der Linearen Viskoelastizität im Zeitbereich.’ *Beiträge zur Materialtheorie*, **05**.
- [96] RECHENBERG, I. [1994]. *Evolutionsstrategie '94*. frommann-holzboog.
- [97] REESE, S. & S. GOVINDJEE [1997]. ‘Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers.’ *Mechanics Time-Dependent Materials*, **1**(4), pp. 357–396.
- [98] REESE, S. & S. GOVINDJEE [1998]. ‘A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects.’ *International Journal of Solids and Structures*, **35**(26–27), pp. 3455–3480.
- [99] RIVLIN, R. [1948]. ‘Large elastic deformations of isotropic materials. iv. further developments of the general theory.’ *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **241**(835), pp. 379–397.
- [100] RIVLIN, R. S. & D. W. SAUNDERS [1951]. ‘Large elastic deformations of isotropic materials vii. experiments on the deformation of rubber.’ *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **243**, pp. 251–298.
- [101] ROCHE, A., J. BOUCHET & S. BENTADJINE [2002]. ‘Formation of epoxy-diamine/metal interphases.’ *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **22**(6), pp. 431 – 441.
- [102] ROCHE, A. & J. GUILLEMENET [1999]. ‘Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates.’ *Thin Solid Films*, **342**(1), pp. 52–60.

- [103] ROLAND, F., L. MANZON, P. KUJALA, M. BREDE & J. WEITZENBÖCK [2004]. ‘Advanced joining techniques in european shipbuilding.’ *Journal of Ship Production*, **20**(3), pp. 200–210.
- [104] RÖSLER, J., M. BÄKER & H. HARDERS [2008]. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer.
- [105] SANCTUARY, R., R. BACTAVATCHALOU, U. MÜLLER, W. POSSART, P. ALNOT & J. KRÜGER [2003]. ‘Acoustic profilometry within polymers as performed by brillouin microscopy.’ *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**(21), pp. 2738–2742.
- [106] SCHÄFER, S. [1999]. *Numerik im Maschinenbau*. Springer Berlin Heidelberg.
- [107] SCHEFFER, T., F. GOLDSCHMIDT & S. DIEBELS [2015]. ‘Strongly pronounced non-linear viscoelasticity of an incompressible filled rubber.’ *Archive of Applied Mechanics*, **submitted**.
- [108] SCHEFFER, T., H. SEIBERT & S. DIEBELS [2013]. ‘Optimisation of a pretreatment method to reach the basic elasticity of filled rubber materials.’ *Archive of Applied Mechanics*, **83**(11), pp. 1659–1678.
- [109] SCHLIMMER, M. [1988]. ‘Single lap shear test for structural adhesives - new experimental methods and results [der zugscherversuch fuer metallklebstoffe - neue untersuchungsmethoden und ergebnisse].’ *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **19**(6), pp. 182–190.
- [110] SCHWARZ, H. R. [1980]. *Methode der finiten Elemente*. Teubner Studienbücher.
- [111] SCHWARZL, F. [1990]. *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer Berlin Heidelberg.
- [112] SCHWARZL, F. R. & A. STAVERMAN [1952]. ‘Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior.’ *Journal of Applied Physics*, **23**(8), pp. 838–843.
- [113] SEDLAN, K. [2000]. *Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen: Experimentelle Untersuchung und Modellbildung*. Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel.

- [114] SEIBERT, H., T. SCHEFFER & S. DIEBELS [2014]. ‘Biaxial testing of elastomers - experimental setup, measurement and experimental optimisation of specimen’s shape.’ *Technische Mechanik*, **34**(2), pp. 72–89.
- [115] SHUTOV, A., R. LANDGRAF & J. IHLEMANN [2013]. ‘An explicit solution for implicit time stepping in multiplicative finite strain viscoelasticity.’ *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **265**, pp. 213–225.
- [116] SIMO, J. [1987]. ‘On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects.’ *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **60**(2), pp. 153–173.
- [117] STEEB, H. & S. DIEBELS [2004]. ‘Modeling thin films applying an extended continuum theory based on a scalar-valued order parameter.: Part i: isothermal case.’ *International Journal of Solids and Structures*, **41**(18–19), pp. 5071 – 5085.
- [118] STEINBUCH, R. [1998]. *Finite Elemente - Ein Einstieg*. Springer Berlin Heidelberg.
- [119] STRUIK, L. C. E. [1978]. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, volume 106. Elsevier Amsterdam.
- [120] SVENDSEN, B. [1999]. ‘On the thermodynamics of thermoelastic materials with additional scalar degrees of freedom.’ *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **11**(4), pp. 247–262.
- [121] SYMIETZ, D. & A. LUTZ [2006]. *Strukturkleben im Fahrzeugbau: Eigenschaften, Anwendungen und Leistungsfähigkeit eines neuen Fügeverfahrens*. Die Bibliothek der Technik. Verlag Moderne Industrie.
- [122] TOBOLSKY, A. V. & M. HOFFMANN [1967]. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Berliner Union.
- [123] TORTORA, M., G. GORRASI, V. VITTORIA, G. GALLI, S. RITROVATI & E. CHIELLINI [2002]. ‘Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites.’ *Polymer*, **43**(23), pp. 6147–6157.
- [124] TRELOAR, L. [1943]. ‘The elasticity of a network of long-chain molecules - ii.’ *Transactions of the Faraday Society*, **39**, pp. 241–246.

- [125] TRELOAR, L. [1943]. ‘Theory of large elastic deformations.’ *Nature*, **151**(3839), pp. 616.
- [126] TRELOAR, L. [1973]. ‘The elasticity and related properties of rubbers.’ *Reports on Progress in Physics*, **36**(7), pp. 755–826.
- [127] TRELOAR, L. [1975]. *The Physics of Rubber Elasticity, 3rd Edition*. Oxford Univ. Press.
- [128] TRELOAR, L. [1976]. ‘Mechanics of rubber elasticity.’ *Proc R Soc London Ser A*, **351**(1666), pp. 301–330.
- [129] WERNER, M. [2005]. *Signale und Systeme*. Studium Technik. Vieweg.
- [130] WHITAKER, S. [1977]. ‘Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying.’ *Advances in heat transfer*, **13**, pp. 119–203.
- [131] YEOH, O. [1993]. ‘Some forms of the strain energy function for rubber.’ *Rubber Chemistry and Technology*, **66**(5), pp. 754–771.
- [132] YEOH, O. & P. FLEMING [1997]. ‘A new attempt to reconcile the statistical and phenomenological theories of rubber elasticity.’ *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **35**(12), pp. 1919–1931.

# Veröffentlichungen, Proceedings, Vorträge und Posterbeiträge

## A Veröffentlichungen & Proceedings

1. F. Goldschmidt, S. Diebels [2014]  
Modelling and numerical investigations of the mechanical behavior of polyurethane under the influence of moisture  
Archive of Applied Mechanics, pp. 1–8
2. F. Goldschmidt, S. Diebels [2014]  
Modeling the moisture dependent material behavior of adhesive bonds close to the glass transition temperature  
PAMM, **14**(1),pp. 339–340
3. S. Diebels, T. Grammes, F. Goldschmidt, A. Jung [2014]  
A microscopically motivated continuum model for cellular materials  
PAMM, **14**(1),pp. 421–422
4. F. Goldschmidt, S. Diebels [2015]  
Modeling the moisture and temperature dependant material behavior of adhesive bonds  
Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics (submitted)
5. T.Scheffer, F. Goldschmidt, S. Diebels [2015]  
Characterisation of filled rubber with a pronounced nonlinear viscoelasticity  
Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics (submitted)
6. A. Jung, D. Klis, F. Goldschmidt [2015]  
Experiments, modeling and simulation of the magnetic behavior of inhomogeneously coated nickel/aluminum hybrid foams  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **378**, pp. 178–185

7. T. Scheffer, F. Goldschmidt, S. Diebels [2015]  
Strongly pronounced non-linear viscoelasticity of an incompressible filled rubber  
Archive of Applied Mechanics (submitted)

## B Vorträge

1. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modeling inhomogeneous material properties in aging bonds  
European Adhesion Conference – EURADH, 16.09.2012 – 20.09.2012, Friedrichshafen
2. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modellbildung und numerische Simulation von alternden Klebverbindungen mit gradierten mechanischen Eigenschaften  
13. Kolloquium: Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, 26.02.2013 – 27.02.2013, Frankfurt am Main
3. J.E. Huacuja-Sánchez, P. Engel, L. Martinet, F. Goldschmidt, S. Diebels und W. Possart  
Ageing of polyurethane – mild steel adhesive joints in water: mechanical, thermal and chemical effects  
ADHESION '13, 05.09.2013 University of York (England)
4. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modeling inhomogeneous material properties in adhesive bonds in consideration of environmental influences  
German Association for Computational Mechanics – GACM, 30.09.2013 – 02.10.2013, Hamburg
5. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modeling the moisture dependent material behavior of adhesive bonds close to the glass transition temperature  
GAMM Jahrestagung, 10.03.2014 – 14.03.2014, Erlangen

6. S. Diebels, T. Grammes, F. Goldschmidt, A. Jung  
A microscopic motivated continuum model for cellular materials  
GAMM Jahrestagung, 10.03.2014 – 14.03.2014, Erlangen
7. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modeling Inhomogeneous Material Properties in Adhesive Bonds in Consideration of Environmental Influences  
European Adhesion Conference – EURADH, 22.04.2014 – 25.04.2014, Alicante (Spanien)
8. L. Depollier, M. Gsell, W. Possart, F. Goldschmidt, S. Diebels  
Water diffusion in different epoxies at different temperatures  
European Adhesion Conference – EURADH, 22.04.2014 – 25.04.2014, Alicante (Spanien)
9. T. Scheffer, F. Goldschmidt, S. Diebels  
Characterisation of filled rubber with a pronounced nonlinear viscoelasticity  
GAMM Jahrestagung 2015, 23.03.2015 – 27.03.2015, Lecce (Italien)

## C Posterbeiträge

1. F. Goldschmidt, S. Diebels  
Modellierung von Klebeverbindungen unter Berücksichtigung von Umwelteinflüssen und der Schichtdicke  
2. Doktorandentag der Fakultät 8, 12.11.2014, Saarbrücken