Leitfaden

Einfluss der thermischen Alterung auf die viskoelastischen Eigenschaften polymerer Materialien

Jana Kolbe, Fraunhofer IFAM, Bremen
Olaf Hesebeck, Fraunhofer IFAM, Bremen
Ole Hölck, Fraunhofer IZM, Berlin

13.4.2026

DOI: 10.24406/publica-8244

1 Zielsetzung

Ziel ist eine Abschätzung des Einflusses der thermischen Alterung auf die viskoelastischen Eigenschaften von polymeren Materialien wie Klebstoffen und Vergussmassen anhand von Materialmodellen, die den Umsatz der Alterung enthalten. Das Vorgehen wurde für epoxidharzbasierte Systeme entwickelt.

2 Begriffe

Thermische Alterung: Unter thermischer Alterung werden alle Abbauvorgänge im Polymer verstanden, die durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt oder ausgelöst werden.

Thermische Oxidation: Unter Thermischer Oxidation werden die Alterungsvorgänge verstanden, bei denen die organischen Bestandteile des Polymers durch Reaktion mit Sauerstoffmolekülen abgebaut werden.

Thermische Degradation: Unter der thermischen Degradation werden alle die Abbauvorgänge organischer Materialien verstanden, die bei Temperaturerhöhung ablaufen und die keinen Sauerstoff oder ein anderes Medium benötigen.

Viskoelastizität: Als Viskoelastizität bezeichnet man ein teilweise elastisches, teilweise viskoses Materialverhalten. Es zeigt eine Temperatur- und Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit.

Lineare Viskoelastizität: Bei linearer Viskoelastizität skaliert die Materialantwort linear mit der Belastungshöhe. Es gilt das Superpositionsprinzip. Für eine feste Temperatur kann das Verhalten durch eine Funktion beschrieben werden, beispielsweise die Relaxationsfunktion $G(t)$.

Thermorheologisch einfaches Verhalten: Eine vereinfachende Annahme zur Modellierung temperaturabhängiger Viskoelastizität ist das thermorheologisch einfache Verhalten, auch bekannt als Zeit-Temperatur-Superposition oder Zeit-Temperatur-Verschiebung. Es wird beschrieben durch die Angabe der Relaxationsfunktion zu einer (beliebigen) Referenztemperatur (Masterkurve) sowie durch eine temperaturabhängige Verschiebungsfunktion, die angibt, um welchen Faktor die Zeitachse der Relaxationsfunktion bei einer Temperaturänderung skaliert.

3 Prinzipielle Vorgehensweise

Die Erstellung eines von der thermischen Alterung abhängigen viskoelastischen Materialmodells erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird ein Modell der Alterungskinetik erstellt, das zu einem zeitlichen Temperaturverlauf die daraus resultierende Entwicklung der thermischen Alterung, ausgedrückt durch eine skalare Variable, vorhersagen kann. Die Parameteridentifkation für das kinetische Modell erfolgt mit Hilfe der Bestimmung der Masseänderung der alternden Probe.

Im zweiten Schritt wird das mechanische Materialverhalten in Abhängigkeit von der Alterung modelliert. Hierzu erfolgt eine experimentelle Charakterisierung mittels Relaxationsversuchen, die an Proben mit verschiedenen Alterungszuständen durchgeführt werden, sowie mit Hilfe eines Zugversuchs.

Das vollständig identifizierte Modell kann in der Finite Elemente (FE) Simulation eingesetzt werden. Fügt man noch die Wärmedehnung hinzu, lässt sich beispielsweise berechnen, welche Eigenspannungen unter zyklischer thermischer Alterung in Bauteilen auftreten und wie diese partiell relaxieren.

4 Bestimmung der kinetischen Parameter für die thermische Alterung

Für die Bestimmung der kinetischen Parameter werden Messungen benötigt, die direkt mit dem Umsatz der Reaktion korrelieren. Bei der thermischen Alterung wird dazu der Masseverlust genutzt.

Sowohl bei der thermischen Oxidation als auch bei der thermischen Degradation spielen Transportprozesse innerhalb der Probe eine große Rolle. Daher ist die Dicke der Proben bei den Messungen zu beachten. Die Proben sollten möglichste dünn sein und die Proben sollte bei allen Messungen die gleiche Dicke aufweisen.

4.1 Thermische Alterung unter Sauerstoffausschluss

Für die Messung des Reaktionsumsatzes wird die Thermogravimetrie verwendet.

4.1.1 TGA-Messungen

Für die Bestimmung der kinetischen Parameter werden mindestens drei, besser 5 Messungen bei unterschiedlichen Heizraten benötigt. Der Unterschied zwischen der kleinsten und der größten Heizrate soll mindestens eine Dekade betragen. Die Proben sind vor den Messungen trocken zu lagern, beispielsweise in einem Exsikkator.

Für die Messungen werden die folgenden Parameter empfohlen:

Tabelle 1: Messbedingungen TGA

Probenpräparation	Verwendung von Proben gleicher Dicke Die Probe wird flach auf den Tiegel gelegt, so dass der Boden des Tiegels von einer Probenlage bedeckt ist; es werden keine Probenstücke übereinandergelegt
Spülgas	Stickstoff oder ein anders Inertgas, welches keinen Sauerstoff enthält
Spülen des Ofenraums zu Messbeginn	Nach der Probeneinwaage und vor der Heizrampe wird der Ofenraum eine Stunde mit dem Inertgas gespült
Spülgasrate	25 ml/min bzw. Empfehlung des Geräthersstellers
Empfohlene Heizraten	1 K/min, 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min
Temperaturbereich	30 °C bis 900 °C
Datenaufnahme	0,5 s/pt

Beispiel für ein Temperaturprogramm:

1. Schritt: Temperierung auf 30 °C

2. Schritt: 1 h isotherm bei 30 °C → Spülen des Ofenraums mit Inertgas
3. Schritt: Heizrampe von 30 °C bis 900 °C
4. Ende

4.1.2 Ermittlung der kinetischen Parameter für die thermische Alterung unter Sauerstoffausschluss

Die kinetischen Parameter werden mit Hilfe eines Reaktionskinetik-Programms bestimmt, welches die Auswertung über eine Modellfreie Kinetik erlaubt. Die experimentellen Daten der Heizrampen werden in die Software eingelesen. Der für die Auswertung betrachtete Temperaturbereich muss mindestens so groß sein wie der Temperaturbereich, über den Prognosen gemacht werden sollen und sollte größer sein als der Anwendungstemperaturbereich des betrachteten polymeren Materials; z.B. Raumtemperatur bis 350 °C.

Die untere Grenze des auszuwertenden Temperaturbereiches kann zu höheren Temperaturen verschoben werden, wenn in diesem Bereich kein Masseverlust, der dem Abbau des polymeren Materials zugeordnet werden kann, detektiert wird.

Es ist zu beachten, dass die kinetischen Parameter für den Umsatzbereich gelten, der ausgewertet wurde.

4.2 Thermische Alterung in Gegenwart von Sauerstoff

Die Bestimmung der kinetischen Parameter für die thermischen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff ist prinzipiell auch mit den Daten, die aus TGA-Messungen gewonnen werden, möglich. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dabei die thermische Degradation gegenüber der thermischen Oxidation zu wenig berücksichtigt wird und die Prognosen über den Umsatz der thermischen Alterung über längere Zeiträume sehr stark fehlerbehaftet sind.

Daher werden für die Ermittlung der kinetischen Parameter der thermischen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff (thermische Oxidation + thermische Degradation) isotherme Messungen über deutlich längere Zeiträume empfohlen.

4.2.1 Ofenauslagerungen

Für die Messung des Reaktionsumsatzes in Gegenwart von Sauerstoff werden Proben vergleichbarer Dicke, z.B. 100 µm oder 500 µm, im Umlufttrockenschrank ausgelagert und nach verschiedenen Zeiten entnommen und gewogen.

Die Proben werden bei mindesten drei verschiedenen Temperaturen ausgelagert, empfehlenswert sind 5 verschiedene Temperaturen. Pro Temperatur werden mindestens drei Probekörper ausgelagert, empfehlenswert sind 5 Probekörper pro Temperatur.

Vor den Auslagerungen werden die Proben getrocknet und im Exsikkator gelagert.

Die Auswahl der Temperaturen, bei denen die Proben im Umluftofen ausgelagert werden und die Probenmasse bestimmt wird, richtet sich nach dem Klebstoff und dem Temperaturbereich, für den der Einfluss der thermischen Alterung abgeschätzt werden soll. Die Temperaturen, bei denen die Proben ausgelagert werden, müssen hoch genug sein, dass ein Masseverlust auf Grund der thermischen Alterung in dem angestrebten Messzeitraum messbar ist.

Die Zeitpunkte, nach denen die Proben aus dem Ofen entnommen und gewogen werden, sind über den angestrebten Zeitraum zu verteilen. Dabei sollten zu Beginn die Zeitabstände geringer sein als am Ende der Auslagerung. Es wird empfohlen innerhalb der ersten 24 Stunden mindestens 6 Messpunkte aufzunehmen, gefolgt von einem Messpunkt pro Tag

Es wird der folgende Messrhythmus empfohlen:

Zeitraum	Messpunkte
0 bis 24 Stunden	min. 6 Messpunkte pro Probe
24 Stunden bis 14 Tage	3 bis 5 Messpunkte pro Woche und Probe
14 Tage bis 8 Wochen oder länger	min. 1 Messpunkt pro Woche und Probe

Die Länge des Zeitraums, über den der Masseverlust gemessen wird, hängt von den gewählten Temperaturen und dem Umsatz, der erreicht werden soll, ab. Für ein 2-Komponenten-Epoxidharz wird im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 200 °C ein Zeitraum von mindestens 4 bis 8 Wochen empfohlen. Es gilt: je niedriger die Temperatur, bei der ausgelagert wird, desto länger der Zeitraum, über den gemessen werden sollte.

Die Messwerte werden in tabellarischer Form ausgewertet. Errechnet wird der prozentuale Masseverlust bezogen auf das Probengewicht zu Beginn der Auslagerung.

4.2.2 Ermittlung der kinetischen Parameter für die Thermische Alterung in Gegenwart von Sauerstoff

Die kinetischen Parameter werden mit Hilfe eines Kinetik-Programms bestimmt, welches die Auswertung diskontinuierlicher Datenpunkte erlaubt.

Die Qualität bei der Bestimmung der kinetischen Parameter hängt unter anderem von der Menge der Datenpunkte ab. Eine große Anzahl von Messdaten ist vorteilhaft. Diese Daten werden in das Kinetik-Programm als diskontinuierliche Daten eingeladen und ausgewertet.

Bei der Bestimmung der kinetischen Parameter der thermischen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff wurden gute Erfahrungen mit der vereinfachten Sesták-Berggren-Gleichung und der Annahme eines zweistufigen Reaktionsverlaufs gemacht.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m$$

α - Reaktionsumsatz
n, m – Reaktionsordnung der Teilreaktionen

4.3 Erstellung von Umsatzprognosen

Die Erstellung der Umsatzprognosen erfolgt mit dem gleichen Kinetik-Programm, mit dem die kinetischen Parameter ermittelt wurden.

Es ist zu beachten, dass der Temperaturbereich für die Prognose in dem Bereich liegt, der für die Ermittlung der kinetischen Parameter genutzt wurde; dies gilt insbesondere für die höheren Temperaturen. Bei niedrigeren Temperaturen laufen die Reaktionen langsamer ab.

5 Materialmodell

Das Materialverhalten wird als lineare Viskoelastizität mit thermorheologisch einfachem Verhalten modelliert, also durch eine Relaxationsfunktion zu einer Referenztemperatur und eine temperaturabhängige Verschiebungsfunktion beschrieben. Die Relaxationsfunktion wird durch eine Prony-Reihe approximiert. Sowohl die Relaxationszeiten der Prony-Reihe als auch die Verschiebungsfunktion werden als vom Alterungsumsatz abhängige Größen modelliert.

5.1 Alterung der Proben

Die Alterung der Proben erfolgt durch Auslagerung bei erhöhter Temperatur. In Gegenwart von Sauerstoff (thermische Oxidation + thermische Degradation) kann beispielsweise ein Umluftofen genutzt werden. Sollen die Proben unter Sauerstoffausschluss (thermisch Degradation) gealtert werden, so müssen die Proben in einem Ofen ausgelagert werden, der mit einem Inertgas gespült werden kann. Eine andere Möglichkeit ist es, die Proben in Behältnissen auszulagern, die mit einem Inertgas beaufschlagt und dann dicht verschlossen werden.

Anhaltspunkte für messtechnisch interessante Temperatur-Zeit-Punkte, zu denen eine gealterte Probe gemessen wird, kann die Umsatzprognose mittels der kinetischen Parameter liefern.

5.2 Relaxationsmessungen

Eine Identifikation linear viskoelastischen Materialverhaltens ist grundsätzlich durch diverse Experimente mit verschiedenen Zeit- oder Frequenz-abhängigen Messungen und anschließender Transformation der Kennfunktionen möglich. Möchte man das Modell für Simulationen nutzen, bei denen die Relaxation eine wichtige Rolle spielt, z.B. die Simulation zyklischer thermischer Beanspruchung, ist die Nutzung von Relaxationsversuchen zu empfehlen.

Relaxationsmessungen werden an deformationsgesteuerten DMA-Geräten oder deformationsgesteuerten Rotationsrheometern mit Klemmen für das Messen von Festkörpern durchgeführt.

Die Relaxationsmessungen erfolgen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur. Bei ausgehärteten Epoxidharzsystemen kann beispielsweise im Temperaturbereich von – 40 °C bis + 200 °C gemessen werden.

Die Proben werden vor der Auslagerung in die für die Messungen notwendige Geometrie gebracht (z.B. durch Schleifen oder Schneiden). Bis zur Messung werden die Proben trocken gelagert.

Tabelle 2: Messbedingungen für eine einzelne Relaxationsmessung:

Deformation	z.B. 0,1 %
Temperaturbereich	z.B. – 40 °C bis + 200 °C; eine Messung alle 10 K
Messzeit pro Relaxationsmessung	min. 30 Minuten
Zeit zwischen zwei Relaxationsmessungen	min. 20 Minuten; davon min. 10 Minuten zum Temperieren der Probe
Datenaufnahme	Logarithmisch; z.B. 350 Messpunkte

Vor jeder Messung wird die Probe mindestens 10 Minuten temperiert. Zwischen den einzelnen Messungen sollten min. 20 Minuten liegen, damit sich die Probe bis zu einem gewissen Maße erholen kann. Der Abstand zwischen den einzelnen Messungen sollte möglichst gleich lang sein.

Die erste Messung wird bei der tiefsten Temperatur durchgeführt, z.B. – 40 °C. Danach wird die Temperatur Schritt für Schritt erhöht. Je nach Einspannung der Probe wird dafür gesorgt, dass durch den Temperaturanstieg keine zusätzlichen Spannungen in der Probe entstehen (thermische Ausdehnung des Tools berücksichtigen; thermische Ausdehnung der Probe kompensieren – die Möglichkeiten dafür hängen vom Messgerät ab).

Aus den doppeltlogarithmischen Relaxationskurven einer Probe, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, werden per Zeit-Temperatur-Verschiebung eine Masterkurve und die Verschiebungsfunktion erstellt. Dies erlaubt eine Prognose des Relaxationsverhaltens über einen erheblich größeren Bereich von Zeitskalen als die einzelnen Relaxationsversuche abgedeckt haben.

Mit Hilfe der ermittelten kinetischen Parameter wird für jede gealterte Probe der Umsatz für die thermische Alterung berechnet. Damit kann jeder gealterten Probe ein Alterungsumsatz zugeordnet werden.

5.3 Erfassung der Alterungsabhängigkeit im viskoelastischen Modell

5.3.1 Zeit-Temperatur-Verschiebung

Zunächst werden die Relaxationsversuche für jeden getesteten Alterungszustand einzeln ausgewertet. Dazu wird zu jeder Messtemperatur die Relaxationsfunktion ausgewertet, also der Modul als Funktion der Zeit ab dem Aufbringen der Dehnung. Da die Dehnung im Experiment nicht unendlich schnell aufgebracht werden kann, ist der Kurvenanfang zu verwerfen. Häufig zeigen die Kurven eine Unregelmäßigkeit am Anfang, so dass auf der Hand liegt, wo sie abzuschneiden sind. Ansonsten kann als Richtwert dienen, dass die Auswirkungen der endlichen Dehnrate weitgehend abgeklungen sind, wenn nach dem Erreichen der Solldehnung so viel Zeit vergangen ist, wie zum Aufbringen der Dehnung benötigt wurde.

Aus den zu verschiedenen Temperaturen bei gleichem Alterungszustand so ermittelten, doppelt logarithmisch aufgetragenen Relaxationskurven werden mittels Zeit-Temperatur-Verschiebung Masterkurven und temperaturabhängige Verschiebungsfaktoren erzeugt. Die Referenztemperatur ist dabei beliebig aus den Messtemperaturen zu wählen. Allerdings ist zu bedenken, dass bei dieser Auswertungsmethode sich die Fehler der Schritt für Schritt ermittelten Verschiebungsfaktoren akkumulieren, so dass es in der Regel ungünstig ist, die größte oder kleinste Messtemperatur als Referenz zu nehmen, sondern eine mehr in der Mitte des relevanten Bereichs gelegene Referenztemperatur vorteilhaft ist.

Sind die Masterkurven $G(t)$ und Verschiebungsfaktoren a_T zu allen Alterungszuständen bestimmt, müssen sie auf eine gemeinsame Referenztemperatur transformiert werden, sofern nicht ohnehin die gleiche Referenztemperatur verwendet wurde.

5.3.2 Normierung und Extrapolation

Die Masterkurven $G(t)$ der verschiedenen Alterungszustände sind nun für eine möglichst kleine Zeit t_1 auszuwerten, die in allen Masterkurven enthalten ist. Der Modul zu diesem Zeitpunkt wird über dem Alterungsumsatz aufgetragen. Falls keine klare Abhängigkeit des Moduls vom Alterungsumsatz erkennbar ist (Abbildung 1), ist davon auszugehen, dass der Modul im Grenzfall kleiner Zeiten für alle Alterungszustände näherungsweise gleich ist und gemessene Unterschiede zufälliger Natur sind. In dem Fall ist es sinnvoll, die Masterkurven jeweils auf diesen Wert $G(t_1)$ zu normieren, so dass sie für kleine Zeiten weitgehend übereinstimmen (Abbildung 2).

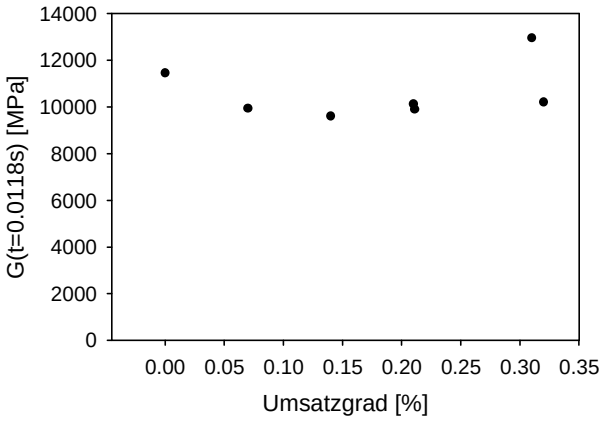

Abbildung 1: Beispiel für einen Schubmodul bei kleiner Zeit ohne im Rahmen der Streuungen nachweisbare Alterungsabhängigkeit

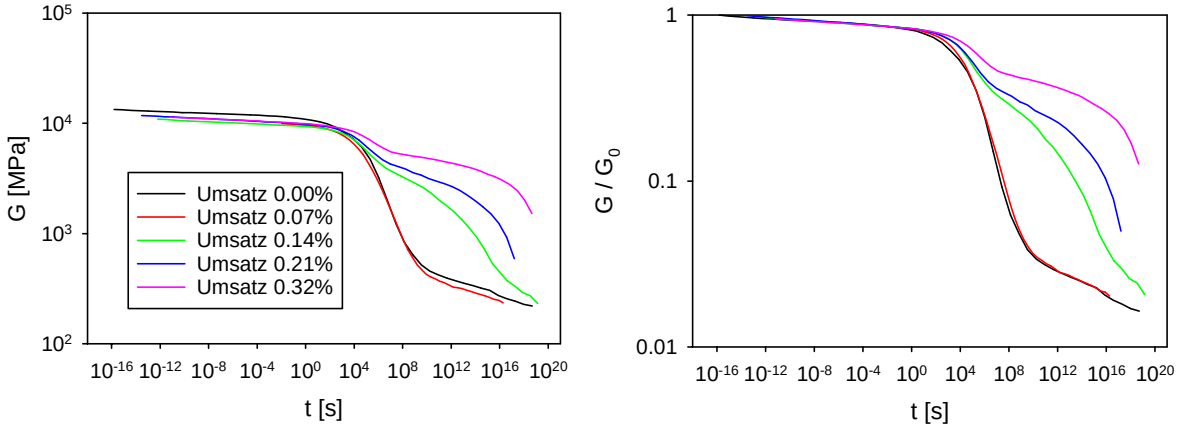

Abbildung 2: Beispiel für Masterkurven vor (links) und nach Normierung (rechts)

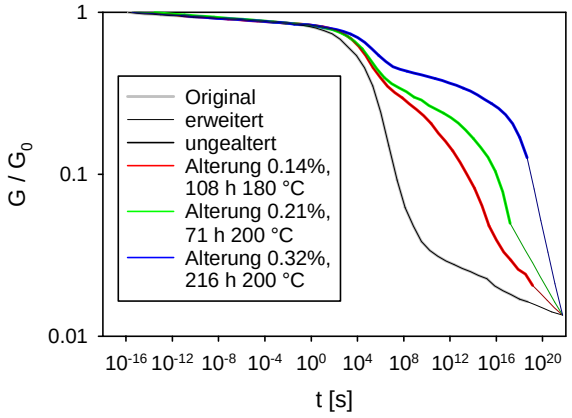

Abbildung 3: Beispiel für eine Extrapolation der Masterkurven

Für die gemeinsame Beschreibung der Masterkurven in einem alterungsabhängigen Modell ist es erforderlich, dass die Kurven denselben Bereich hinsichtlich des Moduls abdecken. Die Kürzung der Kurven auf den in allen Kurven enthaltenen Bereich des Schubmoduls würde diese Anforderung erfüllen, kann jedoch dazu führen, dass einige Masterkurven sehr stark gekürzt werden und keine Prognosen über den für die Anwendung relevanten Zeitraum mehr ermöglichen. In dem Fall

ist statt einer Kürzung der Masterkurven eine Extrapolation nach Augenmaß vorzunehmen (Abbildung 3).

Auch für die Verschiebungsfaktoren ist eventuell eine Extrapolation erforderlich, wenn nicht bei allen Alterungszuständen bis zur gleichen Temperaturobergrenze erfolgreich gemessen werden konnte.

5.3.3 Prony-Fit

Im nächsten Schritt werden die Masterkurven durch Prony-Reihen mit Koeffizienten g_i und Relaxationszeiten τ_i approximiert:

$$G(t) = G_0 \left[1 - \sum_{i=1}^{N} g_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right)\right]$$

Bei diesem für die Modellierung viskoelastischen Verhaltens üblichen Fit erzielt man gewöhnlich ein gutes Ergebnis, indem man die Relaxationszeiten τ_i auf logarithmischer Skala gleichmäßig verteilt und dann die Koeffizienten g_i optimiert. Diese Vorgehensweise ist für das alterungsabhängige Modell nicht möglich, weil in diesem Fall die Koeffizienten g_i für alle Alterungszustände gleich gewählt und die Relaxationszeiten τ_i alterungsabhängig bestimmt werden müssen. Eine einfach umsetzbare Möglichkeit hierfür ist, die Koeffizienten g_i alle gleich groß zu wählen und dann die Relaxationszeiten τ_i für jeden Alterungszustand zu optimieren, um eine möglichst genaue Approximation der Masterkurven zu erhalten.

Allerdings ist die Genauigkeit des Fits bei gleichen g_i geringer als die eines Fits bei gleichverteilten τ_i, wenn man die gleiche Anzahl N von Termen der Prony-Reihe einsetzt (Abbildung 4). Daher muss geprüft werden, ob der Fit durch die Prony-Reihe die Masterkurven mit der gewünschten Genauigkeit trifft. Die Genauigkeit kann bei Bedarf verbessert werden, indem die Anzahl N erhöht wird. Hierbei ist zu bedenken, dass große Werte N in der FE-Simulation möglicherweise die Rechenzeiten deutlich erhöhen. Die Größe des Effekts auf die Rechenzeit ist am besten durch Ausprobieren zu ermitteln. Eine Methode, um die Fitgenauigkeit ohne Erhöhung der Anzahl der Prony-Terme zu verbessern, ist in Abschnitt 5.5 beschrieben.

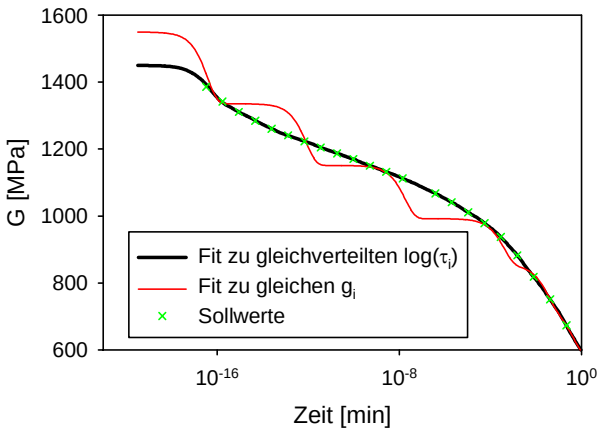

Abbildung 4: Beispiel für den Unterschied der Fitqualität der Prony-Reihen

Durch die Koeffizienten der Pony-Reihen, ihre alterungsabhängigen Relaxationszeiten sowie durch die alterungsabhängigen Verschiebungsfaktoren ist der viskoelastische Anteil des Materialverhaltens vollständig beschrieben. Wie er im Detail in der FE-Simulation definiert werden kann, hängt von der verwendeten FE-Software ab. Die Alterung wird als Feldvariable eingeführt, von der

die Verschiebungsfaktoren und die Relaxationszeiten abhängen. Die zeitliche Entwicklung der Alterungsvariablen kann als Randbedingung vorgegeben werden. Es wird also zuerst mit dem kinetischen Modell (Abschnitt 4) der Alterungsumsatz als Funktion der Zeit berechnet und dann dieses Ergebnis in der FE-Simulation als Randbedingung eingesetzt.

5.3.4 Interpolation

Wegen des großen Aufwands der Relaxationsversuche werden experimentelle Daten in der Regel nur für eine geringe Anzahl von Alterungszuständen erzeugt werden. Zwischen diesen Zuständen soll das Modell sinnvoll interpolieren. Daher muss überprüft werden, wie die eingesetzte FE-Software die Interpolation vornimmt. Die einfachste Möglichkeit einer Interpolation ist linear. Wenn zum Beispiel zu zwei Alterungsumsätzen ihre jeweiligen Relaxationszeiten für einen Term der Prony-Reihe gegeben sind, würde bei linearer Interpolation zwischen diesen zwei Stützstelen sich die Relaxationszeit linear mit dem Alterungsumsatz ändern. Dies ist aber nicht erwünscht, weil nicht die Zeit, sondern ihr Logarithmus die grundlegende Größe bei viskoelastischer Relaxation ist – daher auch die logarithmischen Achsen in Abbildung 2 bis Abbildung 4.

Sieht die FE-Software keine logarithmische Interpolation der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Feldvariablen vor, kann die gewünschte Interpolation näherungsweise dadurch erzielt werden, dass die tabellarische Angabe der Relaxationszeiten für eine größere Anzahl von Alterungsumsätzen erfolgt. Die zusätzlichen Eingabewerte erzeugt man, indem man zwischen den aus den Messungen erhaltenen Werten den Logarithmus der Relaxationszeiten linear interpoliert.

5.4 Kalibrierung mit uniaxialem Zugversuch

Im vorangehenden Abschnitt wurde beschrieben, wie aus den in DMA oder Rotationsrheometer durchgeführten Relaxationsversuchen die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Materialverhaltens ermittelt wird. Jene Experimente sind weniger geeignet, um den E-Modul und den Kompressionsmodul genau zu bestimmen. Daher werden sie nur eingesetzt, um den viskoelastischen Anteil des Materialmodells zu identifizieren (alterungsabhängige Prony-Parameter, Verschiebungsfunktionen), während zur Kalibrierung der Parameter des zu Grunde liegenden hyperelastischen Modells mindestens ein zusätzlicher Versuch dient. Im einfachsten Fall ist das hyperelastische Modell das Neo-Hooke Modell, dessen zwei Parameter die Steifigkeit unter deviatorischer und volumetrischer Beanspruchung charakterisieren.

Als zusätzlicher Kalibrierungsversuch dient ein uniaxialer Zugversuch nach DIN EN 527-2 mit Messung der Querkontraktion. Der Versuch erfolgt bei einer beliebigen Temperatur und Prüfgeschwindigkeit an ungealterten Proben. Ausgewertet werden E-Modul und Querkontraktionszahl, für die der Mittelwert der Wiederholungsversuche ermittelt wird.

Nun wird der Versuch mit FE simuliert, wobei keine Abbildung der Probengeometrie erforderlich ist, sondern mit einem Einelementtest gearbeitet werden kann. Die Auswertung von E-Modul und Querkontraktionszahl aus den Nennspannungs-Nenndehnungs-Kurven wird genauso wie bei der Auswertung der Experimente durchgeführt. Die zwei Parameter des hyperelastischen Modells werden nun so lange angepasst, bis E-Modul und Querkontraktionszahl aus Experiment und Simulation übereinstimmen. Dies kann durch einen Optimierungsalgorithmus erfolgen, aber erfahrungsgemäß ergibt auch eine Optimierung „per Hand“ schon nach wenigen Iterationen eine zufrieden stellende Übereinstimmung.

Diese Vorgehensweise wurde für epoxidharzbasierte Materialien entwickelt. Will man sie auf solche Kunststoffe übertragen, die ein nahezu inkompressibles Verhalten zeigen, ist eine

Querkontraktionsmessung nicht zielführend. Stattdessen könnte für diese Materialien ein hydrostatischer Druckversuch geeignet sein.

Grundsätzlich ist es denkbar und in manchen hyperviskoelastischen Modellen vorgesehen, dass der deviatorische und hydrostatische Spannungsanteil unterschiedlich relaxieren. Solch ein komplexes Verhalten mit Abhängigkeit von Alterung und Temperatur vollständig zu charakterisieren, wäre allerdings herausfordernd. Praktikable Alternativen sind die zwei vereinfachenden Annahmen, dass entweder nur der deviatorische Anteil relaxiert oder dass deviatorischer und volumetrischer Anteil im gleichen Maße relaxieren. Hierbei ist zu beachten, welche Modellierungsmöglichkeiten die verwendete FE-Software überhaupt zur Verfügung stellt. Bei dem diesem Leitfaden zugrunde liegenden Forschungsprojekt[1] erlaubte die eingesetzte FE-Software beispielsweise für einfache linear viskoelastische Modelle zwar eine unabhängige Definition der deviatorischen und hydrostatischen Relaxation, für das nichtlineare Modell mit Alterungsabhängigkeit war aber ausschließlich eine deviatorische Relaxation möglich.

5.5 Optional: Verbesserung des Prony-Fits

Wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, kann der Fit der Masterkurven der verschiedenen Alterungszustände so erfolgen, dass die Koeffizienten g_i alle gleichgesetzt und die Relaxationszeiten τ_i an die Masterkurven der jeweiligen Alterungszustände angepasst werden. Mit diesem Verfahren wird jedoch möglicherweise eine hohe Anzahl von Prony-Termen für einen guten Fit der Masterkurven benötigt, was Rechenzeiten in der FE-Simulation verlängern oder an Limits der FE-Software stoßen kann. Daher wird hier als Alternative ein aufwändigeres Verfahren zur Bestimmung der Prony-Reihen vorgestellt, das eine Approximation gleicher Güte mit weniger Prony-Termen und damit weniger Rechenaufwand in der Simulation ermöglicht. Bei diesem Verfahren sind nicht alle Koeffizienten g_i gleich, sondern werden zunächst optimal gewählt, ehe dann die Relaxationszeiten τ_i an die Masterkurven gefittet werden.

Die normierten Masterkurven werden dabei zunächst durch diskrete Punkte beschrieben, die gleichmäßig über die logarithmische Zeitachse verteilt sind. Von diesen Punkten $(\log t_k\,, \log G_k)$, wobei t_k die Zeit und G_k der zugehörige Modul ist, wird nun nur die Verteilung der logarithmischen Moduli $\log G_k$ betrachtet. Zu diesen diskreten Werten wird eine kontinuierliche Verteilung konstruiert. Die Erzeugung der Verteilung $h_A(x)$ aus diskreten Werten x_i erfolgt über eine Summe von Normalverteilungen um die x_i:

$$h_A(x) = \sum_i \exp\left(-\frac{(x - x_i)^2}{2\,b\,\left(x_{i,max} - x_{i,min}\right)}\right)$$

Mit einem Parameter $b = 0.1$ für die Breite der Normalverteilungen wurden brauchbare Ergebnisse erzielt. Solch eine Verteilung wird für die Masterkurven zu jedem Alterungszustand A jeweils bestimmt und dann an jedem Punkt das Maximum über die Alterungen ermittelt:

$$h(x) = \max_A h_A(x)$$

Diese Verteilungsfunktion wird normiert, ehe für die gewünschte Anzahl N an Prony-Termen p-Quantile $Q(p_i)$ mit $p_i = \frac{i}{(N+1)}, i = 1..N$ numerisch ermittelt werden. Nun werden die Koeffizienten aus den Quantilen berechnet:

[1] Erhöhung der Zuverlässigkeit elektronischer Baugruppen durch eine verbesserte Vorhersage der Alterungsbeständigkeit von Vergussmassen und Klebstoffen unter zyklischer thermischer Beanspruchung. IGF-Vorhaben 22.920 N, 1.6.2023 bis 30.11.2025, Fraunhofer IFAM und Fraunhofer IZM

$$g_i = e^{\,Q(p_{i-1})} - e^{\,Q(p_i)}, \qquad g_1 = 1 - e^{\,Q(p_1)}$$

Mit den so festgelegten Koeffizienten kann dann der Fit der Relaxationszeiten für die verschiedenen Alterungszustände erfolgen, wobei $\tau_i < \tau_{i+1}$ zu gewährleisten ist. Wegen der riesigen Größenunterschiede zwischen den Relaxationszeiten empfiehlt es sich, nicht diese direkt als Fitvariablen einzusetzen, sondern ihre logarithmischen Abstände a_i:

$$\log \tau_{i+1} = \log \tau_i + a_i$$

5.6 Numerische Aspekte

Bei der Nutzung des gemäß diesem Leitfaden identifizierten Materialmodells zur FE-Simulation von Alterung unter zyklischer thermischer Belastung traten Konvergenzprobleme auf. Die Konvergenzeigenschaften hängen von der verwendeten FE-Software ab bzw. davon, wie in dieser Hyper-Viskoelastizität, Zeit-Temperatur-Verschiebung und Feldvariablenabhängigkeit implementiert sind. Die spezifischen aufgetretenen Schwierigkeiten und ihre Lösung sind daher nicht Bestandteil dieses allgemeinen Leifadens. Für den Fall, dass in Simulationen des Lesers ebenfalls Konvergenzschwierigkeiten auftreten, soll an dieser Stelle nur auf eine Veröffentlichung zu diesem Thema verwiesen werden (Hesebeck, O. An Abaqus user subroutine solving convergence problems of nonlinear viscoelastic models with thermorheologically simple temperature dependence. *International Journal of Non-Linear Mechanics* **2025,** *172*, 105034. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2025.105034.).

6 Förderhinweis

Das Projekt „Erhöhung der Zuverlässigkeit elektronischer Baugruppen durch eine verbesserte Vorhersage der Alterungsbeständigkeit von Vergussmassen und Klebstoffen unter zyklischer thermischer Beanspruchung“ (IGF-Nr.: 22.920 N / DVS-Nr.: 10.3622, 1.6.2023-30.11.2025) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.