



**Charakterisierung des Deformations- und
Versagensverhaltens von Elastomeren
unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung**

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden
zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Eric Euchler, M. Sc.

geboren am 20.05.1988 in Karl-Marx-Stadt (jetzt: Chemnitz)

Tag der Einreichung: 23.07.2020

Tag der Verteidigung: 03.12.2020

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Sven Wießner
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich
Prof. Dr.-Ing. habil. Katrin Reincke

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. medic. Hans-Peter Wiesmann

Für meine Töchter

Hanna und **Lara**

Bibliographische Angaben

Eric Euchler

Charakterisierung des Deformations- und Versagensverhaltens von Elastomeren unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung

Dissertation an der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft, Professur für Elastomere Werkstoffe, 2020

169 Seiten, 92 Bilder, 14 Tabellen, 163 Literaturstellen

Kurzfassung

Das Deformations- und Versagensverhalten von Elastomeren wird maßgeblich von der rezepturspezifischen Zusammensetzung und den wirkenden Belastungsbedingungen beeinflusst. Untersuchungen zum Einfluss spezifischer Belastungsparameter, wie Deformationsgeschwindigkeit oder Belastungsszenario (statisch oder zyklisch, Zug oder Druck sowie Schub), auf das mechanische Verhalten von Elastomeren sind grundlegend für die technische Auslegung von Elastomerprodukten. Zur Beschreibung des Versagensverhaltens von Elastomeren unter zyklischer oder dynamischer Belastung sind bruchmechanische Konzepte in Industrie und Forschung bereits etabliert. Dabei basiert die Analyse des bruchmechanischen Verhaltens von Elastomeren meist auf makroskopischen Eigenschaften, obwohl (sub-) mikrostrukturelle Änderungen und Schädigungen erheblichen Einfluss haben werden. Ein spezifisches Phänomen mikrostruktureller Schädigung ist die Kavitation unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung. Infolge geometrischer Zwangsbedingungen und einer dadurch eingeschränkten Kontrahierbarkeit, kann sich bei Zugbelastung ein mehrachsiger Spannungszustand einstellen. Infolge dessen können sich Defekte, sogenannte Kavitäten, bilden. Diese Kavitäten wachsen bei zunehmender äußerer Belastung und bauen dadurch die Zwangsbedingungen sowie die inneren Spannungen ab. Das Wissen über den Kavitationsprozess bei Elastomeren ist grundlegend für das Verständnis des makroskopischen Versagensverhaltens, doch bislang nur eingeschränkt vorhanden.

In dieser Arbeit wurden Methoden für *in situ* Experimente, wie Dilatometrie und Mikrotomographie, entwickelt und optimiert. Dadurch konnte die Kavitation in Elastomeren umfassend untersucht und der Schädigungsverlauf mit aussagekräftigen Kennwerten beschrieben werden. Verschiedene Einflussfaktoren, wie Netzwerkeigenschaften und Füllstoffverstärkung, wurden ebenso beleuchtet wie der Einfluss von geometrischen Zwangsbedingungen. Für die Experimente wurden spezielle Prüfkörper verwendet, die durch ein ausgeprägtes Geometrieverhältnis gekennzeichnet sind. Sogenannte Pancake-Prüfkörper sind dünne scheibenförmige Zylinder.

derproben, die zwischen steifen Probenhaltern verklebt werden. Sowohl an ungefüllten als auch rußverstärkten Elastomeren auf Basis von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) konnte die Charakterisierung des Beginns der Kavitation, insbesondere dank hochauflösender Messtechnik, gelingen. Neben einem spannungsbasierten konnte auch ein energiebasiertes Kavitationskriterium definiert werden. In jedem Fall zeigten die Ergebnisse, dass die traditionellen Vorhersagen den werkstoffimmanenten Widerstand gegen Kavitation deutlich überschätzen. Entgegen der oft getroffenen Annahme, dass Kavitation ausschließlich infolge eines Grenzflächenversagens zwischen weicher Elastomermatrix und steifen Füllstoffpartikeln auftritt, konnte gezeigt werden, dass dieses Schädigungsphänomen auch bei ungefüllten Elastomeren auftreten kann. Des Weiteren wurde das Phänomen Kavitation mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung auch an gekerbten Flach-Prüfkörpern untersucht. Dabei konnten Kavitäten entlang der Rissfronten nachgewiesen werden. Im Zusammenhang von Kavitation und bruchmechanischem Verhalten konnte auch eine Korrelation zwischen Beginn der Kavitation und makroskopischer Rissinitiierung gefunden werden. Dies deutet zum einen darauf hin, dass die Kavitation durch bruchmechanische Vorgänge, wie Kettenbruch, bestimmt wird und zum anderen, dass die Kavitation das makroskopische Versagensverhalten beeinflusst. Weiterhin konnte sowohl mittels numerischer Berechnungen als auch anhand experimenteller Daten gezeigt werden, dass infolge geometrischer oder struktureller Zwangsbedingungen, entgegen der allgemeinen Annahme, für Elastomere nicht ausschließlich von inkompressiblem Deformationsverhalten ausgegangen werden sollte. Die vorgestellten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Kavitation in Elastomeren sind geeignet, um in weiteren Studien die Bestimmung z.B. von dynamisch-bruchmechanischen Eigenschaften unter Berücksichtigung mikrostruktureller Schädigung für verschiedene Elastomere zu untersuchen.

Schlagworte

Elastomere, Kavitation, Zwangsbedingungen, hydrostatische Spannung, kompressible Deformation, energiebasiertes Kriterium

Abstract

The deformation and failure behavior of rubbers is significantly influenced by the chemical composition and loading conditions. Investigations on how loading parameters, such as strain rate or type of loading, e.g. quasi-static vs. cyclic or tension vs. compression, affect the mechanical behavior of rubbers are elementary for designing elastomeric products. Some fracture mechanical concepts describing the failure behavior of rubbers are widely accepted in industrial and academic re-

search. Although structural changes on the network scale may affect the mechanical properties of rubbers, the most common failure analyses are based on macroscopic approaches not considering microscopic damage. A specific phenomenon in (micro-) structural failure is cavitation due to strain constraints. Under geometrical constraints, the lateral contraction is suppressed. As a result, stress triaxiality causes inhomogeneous, nonaffine deformation and internal defects, so-called cavities, appear. The formation and growth of cavities release stress and reduce the degree of constraints.

Although cavitation in rubber has been studied for several decades, the knowledge about the fundamental mechanisms triggering the cavitation process is still very limited. This study aimed to characterize and describe the cavitation process comprehensively using convincing material parameters. Therefore several influencing factors, such as network properties and filler reinforcement, have been considered. Hence, advanced experimental methods, such as dilatometry and microtomography have been used for *in situ* investigations. Thin disk-shaped rubber samples have been used to prepare pancake specimens, which are characterized by a high aspect ratio. As a result, the degree of stress triaxiality is high and the dominating hydrostatic tensile stress causes the initiation of cavitation. For unfilled and carbon black reinforced styrene-butadiene-rubbers the onset of cavitation was determined precisely by highly sensitive data acquisition. Both, a stress-related and an energy-based cavitation criterion were found indicating that traditional approaches predicting internal failure indeed overestimate the material resistance against cavitation. Of special interest was the often suspected cavitation in unfilled rubbers, because, cavitation in rubbers is mainly attributed to interfacial failure between soft rubber matrix and rigid filler particles. Furthermore, cavitation in the process zone of notched planar specimens could be monitored by *in situ* X-ray scattering experiments. As a result, cavities appear in a region along the crack front. To understand the correlation between cavitation and macroscopic crack initiation additional tests were realized, i.e. intrinsic strength analysis. The results have shown that the macro failure is affected by microfracture, e.g. growth of cavities, controlled by the breakage of polymer chains. Both, numerical and experimental data indicate that under strain constraints rubbers do not exhibit incompressible deformation behavior. The presented experimental methods to characterize cavitation are suitable for future studies to investigate further aspects of cavitation, e.g. the behavior under dynamic loading, in rubbers or other rubber-like materials.

Keywords

Rubber, Cavitation, Constraints, Hydrostatic Stress, Compressible Deformation, Energy-based Criterion

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit ist in der Zeit von Mai 2016 bis Juni 2020 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) entstanden. Angeregt wurde diese Arbeit von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich. Durch seine Initiative bin ich 2016 von der TU Chemnitz nach Dresden ans IPF gekommen. Für das entgegengebrachte Vertrauen, möchte ich mich ausdrücklich bedanken. Ein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Konrad Schneider. Er wirkte mit seiner geduldigen und gleichsam antreibenden Art stets als Unterstützer sowie Förderer meiner Arbeit. Dr. Schneider hat außerdem bei der inhaltlichen und formalen Gestaltung dieser Dissertation beigetragen. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Sven Wießner möchte ich mich für die vorhandene Diskussionsbereitschaft bedanken. Rückblickend erkenne ich allen drei Personen ihre geduldige wissenschaftliche Betreuung mit inspirierenden Hinweisen und Anregungen sowie die kritische Durchsicht meiner Dissertationsschrift hoch an. Den Herren Professoren Wießner und Heinrich danke ich für Ihre Gutachten zu meiner Dissertation. Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Katrin Reincke danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. Toshio Tada vom japanischen Reifenhersteller und Projektpartner Sumitomo Rubber Industries Ltd. (SRI), Kobe. Neben der finanziellen Unterstützung im gemeinsamen Forschungsvorhaben, danke ich ihm und der gesamten Firma SRI für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft. Ich habe unsere gemeinsamen Treffen – in Deutschland, Japan und den USA sowie auch online – sehr genossen. Herrn Prof. Masaru Ishikawa, Yamagata University, danke ich für seine rege Diskussionsbereitschaft und die gemeinschaftlichen Publikationen.

Des Weiteren möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Dr.-Ing. Ricardo Bernhardt für die stets freundliche und zielführende Zusammenarbeit bedanken. Aufgrund seiner Hilfe bei der Durchführung und Auswertung von Experimenten der Mikrotomographie, konnten wertvolle Ergebnisse generiert werden. Herrn Dr.-Ing. Jan Domurath möchte ich für die Unterstützung bei der Automatisierung der Datenauswertung der Kleinwinkel-Röntgenstreuung mittels *Python* danken. Gleicher Dank gilt Herrn Lutz Zybell für seine Hilfe zur Erstellung der Skripte für die numerischen Berechnungen mittels *Ansys*.

Ich danke auch allen weiteren lieben noch aktiven sowie ehemaligen Abteilungskollegen am IPF für die inspirierenden Anregungen, wertvollen Hinweise nicht nur während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit, sondern auch im täglichen Leben: Dr. L. Bittrich, Dr. B. Chang, S. Dedova, K. Eichhorn, J. Hahn, A. Hofmann, Dr. A. Kiersnowski, S. Konze, D. Krause, Dr. B. Lauke, K. Meena, E. Richter, K. Scheibe, H. Scheibner, E. Schlötke, A. Schulze, G. Schwarz, Dr. A. Spickenheuer, K. Tuisl, Dr. K. Uhlig, F. Xiang und J. Xie. Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Roland Vogel bedanken, der mir als Bürokollege stets motivierend zur Seite stand. Außer-

dem danke ich allen weiteren Kollegen des IPF, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien an dieser Stelle folgenden Personen erwähnt: Dr. R. Boldt, M. auf der Landwehr, Dr. G. Auernhammer, P. Rostami sowie alle Mitarbeitern aus den Bereichen Geräteentwicklung & Konstruktion sowie Gerätebau & Werkstattservice, vor allem V. Körber und C. Scheibe.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinem ehemaligen Kollegen aus Chemnitzer Tagen und bis heute sehr guten Freund, Dr.-Ing. Hannes Michael. Durch seine motivierende Art hat er mich während meiner Studienzeit für die wissenschaftliche Arbeit im Bereich Elastomere begeistern können. Als Initiator und Mentor hat er maßgeblichen Anteil an meinem bisherigen Werdegang und damit auch am Erfolg dieser Arbeit. Den Verlauf meiner wissenschaftlichen Entwicklung hat auch mein Freund doc. Dr.-Ing. Radek Stoček, Tomas Bata University in Zlín, geprägt. Weiterhin möchte ich noch den ehemaligen Kollegen der Professur Kunststoffe der TU Chemnitz für die großartige Zeit von 2013 bis 2016 danken. Ein großer Dank gilt selbstverständlich auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde für sein Vertrauen, mich zunächst als studentische Hilfskraft und später als wissenschaftlichen Mitarbeiter in das Kollegium seiner Professur zu integrieren.

Ein abschließender, besonders großer Dank gilt meiner gesamten Familie. Meinen Eltern danke ich natürlich, dass sie mich bei all meinen Entscheidungen stets unterstützen. Insbesondere danke ich ihnen, dass sie mir das Studium ermöglicht haben, welches die Grundlagen für meine bisherigen beruflichen Aktivitäten geboten hat. Meiner Schwester und meinen lieben Großeltern danke ich für den bemerkenswerten Rückhalt in allen Lebenslagen. Meiner wunderbaren Ehefrau Maria danke ich für die motivierende Unterstützung sowie das Verständnis und die Rücksichtnahme auf all meine Gemütslagen insbesondere während der finalen Phase der Promotion. Meinen zwei liebenswerten Töchtern Hanna und Lara danke ich für jede Ablenkung vom Schreiben der Dissertation. Schließlich tragen auch diese Phasen dazu bei, neue Kraft für die Fertigstellung einer solchen Arbeit zu schöpfen.

Dresden, im Juli 2020

Eric Euchler

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

a_0	[mm]	Anfangsrislänge von Flach-Prüfkörpern
A_0, A_M	[mm ²]	Grundfläche und Mantelfläche von Pancake-Prüfkörpern
A_{eff}	[mm ²]	effektiv belastete Fläche von Pancake-Prüfkörpern
b	[-]	Proportionalitätsfaktor bei ISA TM -Experiment
b^*	[mm]	Breite des Randbereichs von Pancake-Prüfkörpern ohne Kavitäten
B	[mm]	Breite von Flach-Prüfkörpern
C	[J m ⁻²]	Schneidenergie (engl.: cutting energy)
$C_{0,c}$	[J m ⁻²]	intrinsische Schneidenergie
C	[MPa]	Elastizitätstensor
d_1, d_2	[mm]	Innendurchmesser der zwei kalibrierten Kapillaren der Dilatometerzelle
d_K	[mm]	Außendurchmesser der Kolbenstange in der Dilatometerzelle
dc/dn	[mm Zyklus ⁻¹]	makroskopische Rissausbreitungsgeschwindigkeit
D	[mm]	Dicke von Flach-Prüfkörpern
E	[MPa]	Elastizitätsmodul unter Zugbelastung
f	[Hz]	Belastungsfrequenz
F	[N]	Kraft
F_c	[N]	Schneidkraft bei ISA TM -Experiment
G	[MPa]	Schubmodul
G', G''	[MPa]	(dynamischer) Speicher- und Verlustmodul
$h, \Delta h$	[mm]	Dicke und Dickenänderung von Pancake-Prüfkörpern
\hbar	[-]	Mehrachsigekeitszahl
H	[-]	hydrodynamischer Verstärkungsfaktor
I_1, I_2, I_3	[-]	Invarianten des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors
I_0	[-]	Intensität des einfallenden Röntgenstrahls
I_s	[-]	Intensität des gestreuten Röntgenstrahls
I_{BS}	[-]	auf Beamstop-Diode gemessene Strahlintensität
J	[-]	relative Volumenänderung, Volumendehnung; mit $J = \Delta V/V_0$

J_t	[-]	kritische relative Volumenänderung beim Einsetzen der Kavitation, kritische Volumendehnung
K	[MPa]	Kompressionsmodul
Δl_k	[mm]	Verschiebung der Kolbenstange in der Dilatometerzelle
L	[mm]	Länge von Flach-Prüfkörpern
M_{exp}, M_{th}	[MPa]	experimentell ermittelte und theoretische scheinbare Steifigkeiten
M_c, M_e	[kg mol ⁻¹]	mittlere Molmasse zwischen Netzknoten (engl.: crosslinks) und zwischen Verschlaufungen (engl.: entanglements)
n	[-]	Exponent in Potenzgesetz
p_m	[MPa]	maximaler theoretischer hydrostatischer Spannungsanteil zu Kavitationsbeginn
q, q	[nm ⁻¹]	Streuvektor und Streuvektorlänge
$q_{1,2,3}, q_{x,y,z}$	[nm ⁻¹]	Streuvektorlängen entlang der Koordinatenachsen im reziproken sowie im realen Raum
$q_{min; max}$	[nm ⁻¹]	Grenzen für die Azimut-Integration von SAXS-Daten
q_{peak}	[nm ⁻¹]	zum Intensitätsmaximum in der Kratky-Darstellung korrespondierende Streuvektorlänge
Q, Q_0	[-]	Streuinvariante mit und ohne Belastung
r	[mm]	Radius von Pancake-Prüfkörpern
R	[kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹]	ideale Gaskonstante
$\langle R_{agg} \rangle$	[nm]	mittlerer Radius von Füllstoffaggregaten
S	[-]	Geometriefaktor (engl.: shape factor); mit $S = A_0/A_M$
S_1, S_2	[mm]	Kavitätengröße in axialer und radialer Richtung
S_p	[nm]	Größe einer Struktureinheit im realen Raum
t	[s]	Zeit
t_v	[s]	optimale Vulkanisationszeit
T	[K]	Temperatur
T	[J m ⁻²]	Reißenergie
T_0, T_C	[J m ⁻²]	minimale und kritische Reißenergie
U	[J m ⁻³]	Volumenänderungsenergiedichte
ΔV	[mm ³]	effektive Volumenänderung
ΔV_{mess}	[mm ³]	gemessene Volumenänderung
V_0	[mm ³]	Volumen eines unbelasteten Pancake-Prüfkörpers

V_K	[mm ³]	Volumen der Kolbenstange
W	[J m ⁻³]	Dehnergiedichte
W_t	[J m ⁻³]	kritische Dehnergiedichte beim Einsetzen der Kavitation
W_E	[J m ⁻³]	elastischer Anteil der Dehnergiedichte
$X_0, X_\varepsilon, \Delta X$	[mm]	Höhe der Flüssigkeitssäule in der Kapillare zu Beginn und während der Messung sowie die daraus berechnete Höhenänderung
x, y, z	[-]	Raumrichtungen

Griechische Buchstaben

α	[cm ⁻¹]	werkstoffspezifischer linearer Absorptionskoeffizient
χ	[°]	Azimutwinkel der Röntgenstreuung im reziproken Raum
φ	[-]	Füllstoffvolumenanteil
$\varepsilon, \varepsilon_R$	[-]	technische Dehnung und Reißdehnung; mit $\varepsilon = \Delta h/h$
ε_t	[-]	kritische Dehnung beim Einsetzen der Kavitation
$\varepsilon_0, \varepsilon_v$	[-]	Dehnung eines ungefüllten und eines füllstoffverstärkten Elastomers bei kritischer Belastung
η	[-]	Grad der Spannungsmehrachsigkeit
λ	[-]	Verstreckung; mit $\lambda = (\varepsilon + 1)$
λ_0	[nm]	Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls
ν, ν_{eff}	[-]	Querdehnungszahl, effektive Querdehnungszahl
ν_c	[mol cm ⁻³]	mittlere chemische Vernetzungsdichte
ρ	[g cm ⁻³]	Dichte
σ, σ_R	[MPa]	technische Spannung und Reißfestigkeit
$\sigma_{wahr,m}$	[MPa]	wahre Spannung bei multiaxialer Zugbelastung
$\sigma_{wahr,u}$	[MPa]	wahre Spannung bei uniaxialer Zugbelastung
σ_{HT}	[MPa]	hydrostatische Spannungskomponente
$\sigma_{HT,max}$	[MPa]	Maximalwert der hydrostatischen Spannungskomponente
σ_s	[MPa]	Zugscherfestigkeit
σ_t	[MPa]	kritische technische Spannung beim Einsetzen der Kavitation
σ_V	[MPa]	von-Mises-Vergleichsspannung

ψ	[J m ⁻³]	Verzerrungsenergiedichte
2θ	[°]	Streuwinkel der Röntgenstreuung im reziproken Raum
ξ	[nm]	mittlere Maschenweite zwischen Netzknoten
ε	[nm]	mittlere Domänengröße von Netzknoten-Clustern

Abkürzungen

DQ-NMR	Doppel-Quanten-Kernspinresonanz (engl.: double- quantum nuclear magnetic resonance)
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
EDX	energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
engl.	englische Übersetzung
ESZ, EVZ	ebener Spannungszustand und Verzerrungszustand
FBM	Fließbruchmechanik
FE	Finite Elemente
ISA TM	Intrinsic Strength Analyser
LEBM	linear-elastische Bruchmechanik
MZV	Mikro-Zugvorrichtung für Röntgenstreu-Experimente
μ CT	Mikro-(Computer-)Tomographie mit Röhrenstrahlquelle
NR	Naturkautschuk (engl.: natural rubber)
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
phr	parts per hundred rubber
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: small-angle neutron scattering)
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: small-angle X-ray scattering)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl.: styrene-butadiene rubber)
SIC	dehnungsinduzierte Kristallisation (engl.: strain-induced crystallization)
SR μ CT	Mikro-(Computer-)Tomographie mit Synchrotronstrahlung
TH-1, TH-2	Schwellwerte für die Binarisierung von μ CT-Schnittbildern
USAXS	Ultra-Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: ultra-small-angle X-ray scattering)
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl.: wide-angle X-ray scattering)
ZnO	Zinkoxid

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG.....	1
2	STAND DER FORSCHUNG ZUM DEFORMATIONS- UND VERSAGENSVERHALTEN VON ELASTOMEREN	5
2.1	GRUNDLAGEN ZUR KAUSCHUKMISCHUNGSHERSTELLUNG UND -VERARBEITUNG	5
2.2	TYPISCHE MERKMALE DES PHYSIKALISCH-MECHANISCHEN EIGENSCHAFTSPROFILS VON ELASTOMEREN	6
2.3	CHARAKTERISIERUNG DES MECHANISCHEN UND BRUCHMECHANISCHEN VERHALTENS VON ELASTOMEREN.....	11
2.4	ANALYSE DES VERSAGENSVERHALTENS VON ELASTOMEREN INFOLGE QUERDEHNUNGSBEHINDERTER ZUGBELASTUNG	16
2.5	ABLEITUNG VON UNTERSUCHUNGSANSÄTZEN ZUR CHARAKTERISIERUNG UND BESCHREIBUNG DER KAVITATION IN ELASTOMEREN	26
3	VORBETRACHTUNGEN ZUM DEFORMATIONSVERHALTEN VON ELASTOMEREN	27
3.1	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN.....	27
3.2	DEFORMATIONSVERHALTEN VON ELASTOMEREN UNTER KOMPLEXEN BELASTUNGSZUSTÄNDEN.....	28
3.3	FE-ANALYSE ZUR CHARAKTERISIERUNG DES DEFORMATIONSVERHALTENS VON PANCAKE-PRÜFKÖRPERN	31
4	EXPERIMENTELLES	36
4.1	WERKSTOFFE	36
4.2	PRÜFKÖRPER	37
4.3	KONVENTIONELLE CHARAKTERISIERUNG DER ELASTOMERE.....	39
4.4	OBERFLÄCHENANALYSE.....	40
4.5	<i>IN SITU</i> DILATOMETRIE AN PANCAKE-PRÜFKÖRPERN	40
4.6	<i>IN SITU</i> RÖNTGEN-MIKROTOMOGRAPHIE AN PANCAKE-PRÜFKÖRPERN.....	44
4.7	<i>IN SITU</i> KLEINWINKEL-RÖNTGENSTREUUNG AN GEKERBTEN FLACH- PRÜFKÖRPERN	49
4.8	ERMITTLUNG DES WERKSTOFFIMMANENTEN MAKROSKOPISCHEN WIDERSTANDS GEGEN RISSINITIIERUNG AN FLACH-PRÜFKÖRPERN.....	56
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	59
5.1	PHYSIKALISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	59

5.2	DEFORMATIONS- UND VERSAGENSVERLAUF VON UNGEFÜLLTEN ELASTOMEREN UNTER QUERDEHNUNGSBEHINDERTER ZUGBELASTUNG	63
5.2.1	Typische Verlaufsform der Kavitation und grundlegende Erkenntnisse	63
5.2.2	Beginn der Kavitation – Besonderheiten bei kleinen Dehnungen	68
5.2.3	Ursprung der Kavitation – Nukleierung und Bildung von Kavitäten	72
5.2.4	Fortschreitende Kavitation – Besonderheiten bei hohen Dehnungen	75
5.3	EINFLUSS TYPISCHER MISCHUNGSBESTANDTEILE AUF DEN DEFORMATIONS- UND VERSAGENSVERLAUF UNTER QUERDEHNUNGSBEHINDERTER ZUGBELASTUNG	81
5.3.1	Unterschiedliche Netzwerkeigenschaften durch Variation von Schwefel- und ZnO-Anteilen	81
5.3.2	Einfluss des Verstärkungseffekts durch Variation des Rußanteils	87
5.4	EINFLUSS GEOMETRISCHER ZWANGSBEDINGUNGEN AUF DEN DEFORMATIONS- UND VERSAGENSVERLAUF UNTER QUERDEHNUNGSBEHINDERTER ZUGBELASTUNG	95
5.4.1	Variation des Geometriefaktors von Pancake-Prüfkörpern ungefüllter Elastomere	95
5.4.2	Ermittlung einer effektiven Querkontraktionszahl als Maß der Kompressibilität des Deformationsverhaltens	101
5.4.3	Kavitation in der Rissprozesszone gekerbter Flach-Prüfkörper	103
5.5	BEWERTUNG DER KRITERIEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DES BEGINNS DER KAVITATION	110
5.5.1	Diskussion zur Bestimmung eines spannungsbasierten sowie eines energiebasierten Kavitationskriteriums	110
5.5.2	Vergleich des energiebasierten Kavitationskriteriums mit dem werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiiierung	113
6	ZUSAMMENFASSUNG	116
6.1	ÜBERBLICK ZU GEWONNENEN ERKENNTNISSEN	116
6.2	AUSBLICK	117
6.3	PRAKTISCHE RELEVANZ	118
	LITERATURVERZEICHNIS	120
	BILDVERZEICHNIS	126
	TABELLENVERZEICHNIS	134
	ANHANG	135
	PUBLIKATIONSLISTE	149

1 Einleitung und Zielstellung

Elastomere sind weitmaschig chemisch vernetzte Polymere auf Basis von Kautschuk. Für technische Anwendungen werden Elastomere durch aktive Füllstoffe, wie Ruß- oder Kieselsäure-Partikel, verstärkt [1]. Das rezepturspezifische Eigenschaftsprofil von Elastomeren ist insbesondere durch ein hohes Dämpfungsvermögen und eine große Dehnbarkeit gekennzeichnet [2]. Diese Eigenschaften erlauben den Einsatz von Elastomeren für dynamisch hochbeanspruchte Anwendungen, wie Reifen, Antriebsriemen, Förderbänder, Dichtungen, Lager, Dämpfer [1]. Hohe dynamische Belastungen, wie bei einem mit hoher Geschwindigkeit rollenden Reifen, führen zu Verschleiß, z.B. initiiert durch Rissbildung und -fortschritt [3]. Ein solcher Schädigungsprozess begrenzt die Produktlebensdauer und bestimmt mithin Zuverlässigkeit und Sicherheit. Weil für Nutzer technischer Elastomere das Vertrauen in deren Funktionsfähigkeit höchste Priorität hat, ist für Hersteller und Verarbeiter die Kenntnis über zugrundeliegende Mechanismen des Schädigungsprozesses von größter Wichtigkeit. Ziel ist, auf Basis von konstruktiver, technologischer und werkstofflicher Optimierung die Produkteigenschaften und -lebensdauer zu steigern.

Elastomere sind eine verhältnismäßig „junge“ Werkstoffklasse. Obwohl in einigen Kulturen schon länger verwendet, begann die technische Nutzung von Elastomeren erst durch die Pionierarbeiten von Charles Goodyear. Im Jahr 1839 beobachtete Goodyear bei einem Experiment die Schwefelvulkanisation, die zur Bildung eines vernetzten Elastomers führte. Dieses Verfahren wurde 1844 patentiert [4]. Trotz intensiver Forschungsaktivitäten sind viele Fragen zum physikalisch-mechanischen Verhalten von Elastomeren immer noch offen. Aktuelle Forschungsarbeiten sehen sich insbesondere werkstoffspezifischen Besonderheiten, wie dem viskoelastischen Deformationsverhalten, gegenübergestellt. Diese erschweren insbesondere die Beschreibung von bruchmechanischen Vorgängen, d.h. Entstehung und Wachstum von Rissen [3, 5]. Ein stabiles Risswachstum in einem Elastomerprodukt ist nicht zwangsläufig das Ende der Nutzungsdauer. Beispielsweise bildet das stete Wachstum von Mikrorissen die Basis zum Abrieb des Laufflächenprofils von Kraftfahrzeugreifen. Untersuchungen zur Charakterisierung des werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiierung oder des Verlaufs stabilen Risswachstums sind derzeit wesentlicher Forschungsgegenstand im akademischen sowie industriellen Umfeld. Ziel der aktuellen Forschung ist, Elastomere herzustellen, die einen hohen Widerstand gegen Rissbildung sowie eine geringe Risswachstumsrate aufweisen. Dies kann durch Rezepturoptimierung, z.B. über die Wahl des Kautschuks oder Füllstoffs, gelingen.

Für experimentelle Untersuchungen zum bruchmechanischen Verhalten von Elastomeren sind spezielle Prüfmethode und -geräte zu nutzen und möglichst realitätsnahe Belastungen zu wählen. Die Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens kann beispielsweise an gekerbten Flach-Prüfkörpern, auch als Pure-Shear- bzw. Planar-Prüfkörper bekannt, durchgeführt werden. Im Ergebnis dieser Experi-

mente kann das bruchmechanische Verhalten unter realitätsnaher Belastung qualitativ und quantitativ beschrieben werden.

Obwohl sich inzwischen Methoden und Geräte zur Beschreibung des makroskopischen Risswachstumsverhaltens von Elastomeren als praktisch und zielführend erwiesen haben, sind weiterhin zahlreiche Fragen ungeklärt. Eine grundlegende Fragestellung zielt darauf ab, wie ein makroskopischer Riss durch Schädigung der Mikrostruktur in der Rissspitzenfront beeinflusst wird. Anzunehmen ist, dass der Schädigungsverlauf in der Netzwerkstruktur, z.B. durch lokales Defektwachstum, den makroskopischen Rissfortschritt und damit das Versagensverhalten von Elastomeren im Allgemeinen beeinflusst (Bild 1-1).

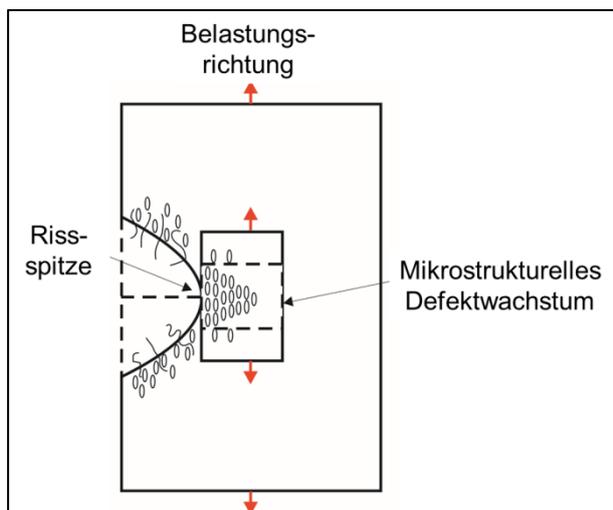


Bild 1-1. Schematische Darstellung mikrostruktureller Schädigung bei Elastomeren in der Nähe der Rissspitze eines gekerbten Planar-Prüfkörpers.

Im Bereich um die Rissspitze, der sogenannten Rissprozesszone, ist das Deformationsverhalten komplex – sowohl mikro- als auch makroskopisch. Aufgrund wirkender geometrischer Zwänge ist zu erwarten, dass infolge nicht affinen Deformationen mikrostrukturelle Schädigung durch Defektwachstum einsetzt. Wenn Größe und Anzahl von Defekten ein kritisches Maß erreichen, tragen diese zum makroskopischen Versagen bei. Obwohl in der Literatur dazu einige Arbeiten zu finden sind [6, 7], ist das Wissen über derartige Schädigungsverläufe zurzeit noch begrenzt. Da die komplexe Belastungssituation in der Rissprozesszone von Planar-Prüfkörpern experimentell herausfordernd ist, können Pancake-Prüfkörper genutzt werden, um das Versagen unter definierten geometrischen Zwängen gezielt zu analysieren. Pancake-Prüfkörper sind dünne, scheibenförmige Elastomerproben, fixiert zwischen Probenhaltern aus Werkstoffen mit deutlich höherer Steifigkeit, wie Metalle oder Thermoplaste [8]. Mit steigendem Durchmesser-Dicken-Verhältnis eines Pancake-Prüfkörpers wird die Querdehnung geometriebedingt zunehmend eingeschränkt und ein Übergang von einachsigen zu mehrachsigen Spannungszustand ist zu beobachten. Infolge des inhomogenen, nicht affinen Deformationsverhaltens zeigt

das mechanische Verhalten einen für Elastomere untypischen Charakter. Der darauf basierende Schädigungsprozess ist gekennzeichnet durch die Bildung und das Wachstum von Defekten. Für Elastomere wird diese Art des Versagens als Kavitation bezeichnet [8].

Bei Elastomeren wurde das Schädigungsphänomen der Kavitation¹ bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts beobachtet und beschrieben [9-13]. Insbesondere die Forschergruppe um Alan Gent forcierte in den 1960er Jahren den Wissenszuwachs zum Thema Kavitation [8, 14, 15]. Nachdem die Kavitation in der darauffolgenden Zeit bis zur Jahrtausendwende überwiegend analytisch diskutiert wurde [16-19], erweckte das Thema durch die Verfügbarkeit neuer hochauflösender experimenteller Untersuchungsmethoden sowie modernster Rechentechnik erneut Interesse [20-23]. Im Zusammenhang mit der Beschreibung der Kavitation in technisch relevanten Elastomeren, wurden und werden zumeist füllstoffverstärkte Elastomere untersucht. Folglich wurde und wird die Kavitation unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung oft dem Grenzflächenversagen zwischen steifen Füllstoffpartikeln und weicher Polymermatrix zugeschrieben [23]. Begründet wird diese Beobachtung durch eine inhomogene Spannungsverteilung mit lokalen Maxima an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix infolge des hohen Steifigkeitsgradienten. Nur wenige Studien beschäftigten sich mit Kavitation in ungefüllten Elastomeren, z.B. [24-26].

Hauptziel dieser Arbeit ist, einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der grundlegenden Mechanismen des Kavitationsprozesses zu leisten. Dabei sollen hochauflösende und präzise Messmethoden genutzt werden, um verallgemeinerbare Erkenntnisse zu gewinnen. Auf der Grundlage aktueller wissenschaftlicher Studien werden für diese Zielsetzung die experimentellen Methoden Dilatometrie und Röntgen-Mikrotomographie als besonders geeignet bewertet und genutzt. Diese liefern sowohl integrale als auch lokale Information über den Verlauf der Kavitation in Pancake-Prüfkörpern.

Da immer noch erheblicher Aufklärungsbedarf bezüglich der Ursprünge der Kavitation besteht, soll in dieser Arbeit das Schädigungsverhalten insbesondere in ungefüllten Elastomeren unter Variation der Netzwerkeigenschaften untersucht werden. Wahrscheinlich bilden sich unter geometrischen Zwangsbedingungen auch

¹ In dieser Arbeit beschreibt der Begriff Kavitation einen Schädigungsmechanismus in Elastomeren, der durch ein inelastisches, sequenzielles Wachstum von Defekten gekennzeichnet ist. In diesem Zusammenhang sollte Kavitation nicht mit dem in der Strömungsmechanik auftretenden Phänomen verwechselt werden: Unter turbulenter Strömung kann das Wachstum von Gas- oder Dampfblasen beobachtet werden. Die Bildung dieser Blasen ist maßgeblich durch intermolekulare Kräfte im Fluid bestimmt. Eine Implosion solcher Blasen kann infolge der Ausbreitung einer energiereichen Schockwelle zu plastischer Deformation an Strömungselementen, z.B. Rohren, Rotoren oder Turbinenflügeln, führen.

in ungefüllten Elastomeren Kavitäten². Eine Frage ist, inwiefern Bildung und Wachstum der Kavitäten von Kenngrößen der Netzwerkstruktur, wie Vernetzungsdichte oder Molmasse, abhängig sind. Des Weiteren sollen die Untersuchungen von ungefüllten Elastomeren die Basis für experimentell ermittelte Ergebnisse zur Kavitation in füllstoffverstärkten Elastomeren bilden. Die Grundlagen zum Verständnis des Schädigungsverlaufs in der Prozesszone eines Makrorisses werden *in situ* Untersuchungen³ zum Einfluss geometrischer Zwangsbedingungen auf das Kavitationsverhalten bilden. Außerdem werden mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung Experimente zur Strukturaufklärung in der Rissprozesszone von Planar-Prüfkörpern durchgeführt.

Als praxiswirksames Ziel soll die Formulierung von verallgemeinerbaren Erkenntnissen zur Kavitation in Elastomeren dafür nutzbar sein, diesen speziellen Schädigungsmechanismus bei der konstruktiven und werkstofflichen Auslegung von technischen Elastomerprodukten zu berücksichtigen.

² Ein während der Kavitation gebildeter und wachsender Defekt wird als Kavität bezeichnet. Hinweis: In der Kunststofftechnik wird unter dem Begriff „Kavität“ zumeist der Hohlraum eines Verarbeitungswerkzeugs verstanden, in dem, z.B. beim Spritzgießen, eine Kunststoffschmelze eingebracht wird, um die Formgebung eines Bauteils zu realisieren.

³ In dieser Arbeit zeichnen sich *in situ* Untersuchungen dadurch aus, dass verschiedene experimentelle Methoden, wie mechanische und optische, zeitaufgelöst verknüpft werden, um eine umfassende Werkstoffcharakterisierung zu ermöglichen.

2 Stand der Forschung zum Deformations- und Versagensverhalten von Elastomeren

2.1 Grundlagen zur Kautschukmischungsherstellung und -verarbeitung

Elastomere zeigen ein über alle Werkstoffklassen hinweg einzigartiges mechanisches Verhalten, das beispielsweise durch einen nicht linearen Spannungs-Dehnungs-Verlauf, eine geringe bleibende Deformation auch nach zyklischer Belastung oder ein hohes Dämpfungsvermögen auch bei hoher Belastungsdynamik gekennzeichnet ist. Obwohl im Laufe vergangener Jahrzehnte große Anstrengungen unternommen wurden, das mechanische Verhalten von Elastomeren beschreiben und verstehen zu können, sind einige Effekte bis heute nicht grundsätzlich verstanden und noch immer im Fokus der Forschung von Wissenschaft und Industrie.

Eine wichtige Grundlage zum Verständnis des Eigenschaftsprofils von technischen Elastomeren ist die Kenntnis über die stoffliche Zusammensetzung sowie die Verarbeitung und Herstellung. Elastomere sind Mehrstoffgemische und beinhalten unter anderem folgende Rezepturkomponenten: (i) Kautschuk als Matrixpolymer, (ii) nicht verstärkende oder verstärkende Füllstoffe, (iii) Weichmacher, (iv) weitere Additive zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und des Alterungsschutzes, sowie (v) Vernetzungskemikalien. Erst eine geeignete Rezeptierung der Einzelkomponenten ermöglicht, die angestrebten Eigenschaften von Elastomeren einzustellen [1]. Die Anteile der einzelnen Rezepturbestandteile werden bei Elastomeren traditionell auf einhundert Masseteile Kautschuk bezogen und deshalb in *parts per hundred rubber* (phr) angegeben. In Abhängigkeit von den anwendungsrelevanten werkstofflichen Anforderungen, wie z.B. der Beständigkeit gegen (i) mechanische Dauerbelastung, (ii) chemische oder thermische Exposition, (iii) radioaktive Strahlung, wird die Auswahl von Kautschuk, Füllstoff sowie Vernetzungssystem angepasst [3].

Der Einfluss von Füllstoffen auf das mechanische Eigenschaftsprofil der Elastomere wird nachfolgend etwas detaillierter diskutiert. Für die Verwendung von Füllstoffen können prinzipiell zwei Gründe angegeben werden: (i) Verringerung der Materialkosten durch Substitution von Kautschuk mittels inaktiver Füllstoffe, wie Kreide oder Gesteinsmehle, oder (ii) Verbesserung des Eigenschaftsprofils durch Zugabe aktiver Füllstoffe, wie Ruß oder Kieselsäure (engl.: silica). Für technische Elastomere kommen fast ausschließlich aktive, d.h. verstärkende Füllstoffe (engl.: reinforcing fillers) zur Anwendung [2]. Die Primärpartikelgröße von technischen Rußen und Kieselsäuren liegt typischerweise im Bereich weniger Nanometer. Insbesondere deren hohe Oberflächenaktivität sowie eine Oberflächenrauigkeit von 65 - 140 m²g⁻¹ bewirken eine gute physikalische Kopplung der Füllstoffe an die Kautschukmatrix [2, 27]. Allerdings neigen Rußpartikel infolge der hohen Oberflächenaktivität dazu, Aggregate und Agglomerate zu bilden. Eine prinzipielle Darstellung zur Größenverteilung von Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten von Ruß ist in Bild 2-1 gezeigt. Zur Beschreibung der selbstähnlichen Struktur aktiver Füllstoffe

sowie deren Aggregate und Agglomerate wird oft die Theorie der Fraktale genutzt [28]. Dieser Ansatz ist beispielsweise für die Strukturanalyse interessant, um unterschiedliche Phasen unterscheiden und beschreiben zu können. Für technische Elastomere liegen die üblichen Ruß- oder Silica-Anteile im Bereich von 40 bis 80 phr [1, 27]. Durch Nutzung neuer Füllstoffgenerationen, wie Carbon-Nanotubes oder Graphen, kann das gewünschte Eigenschaftsprofil von Elastomeren bereits mit geringerem Füllstoffanteil erreicht werden.

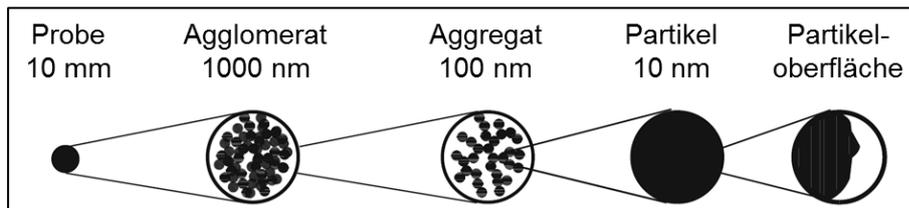


Bild 2-1. Darstellung der Größenordnungen von Füllstoffstrukturen eines rußverstärkten Elastomers; Darstellung nach [29].

Typischerweise werden die Rezepturkomponenten unter Einwirkung hoher Scherkräfte zu einer homogenen Kautschukmischung verarbeitet, z.B. im Innenmischer. Unterschieden werden dabei *dispersives Mischen*, mit dem Ziel insbesondere die Füllstoffüberstrukturen, Aggregate und Agglomerate, aufzubrechen und zu zerkleinern, und *distributives Mischen*, mit dem Ziel die Rezepturkomponenten homogen zu verteilen [1]. Die durch den Mischprozess entstehende Kautschukmischung ist unvernetzt (engl.: green rubber) und verhält sich thermoplastisch [1]. Die rheologischen Eigenschaften sowie die Reaktionskinetik definieren Parameter für die weitere Verarbeitung der Kautschukmischung. Erst durch die chemische Vernetzung erhalten die Elastomere ihr anwendungsrelevantes Eigenschaftsprofil. Notwendige Verfahrensschritte zur Herstellung von Elastomerformteilen durch Formgebung und Vernetzung können sowohl zeitlich und örtlich verknüpft oder getrennt erfolgen. Typische Herstellungsverfahren für Elastomerformteile sind (i) das Heizpressen, (ii) das Spritzgießen, (iii) das Extrudieren [1]. Durch die chemische Vernetzung werden mechanisch stabile Verbindungen zwischen Kettensegmenten gebildet, sodass eine makroskopisch weitmaschig vernetzte 3D-Struktur entsteht. Die Vernetzung ist über die Verarbeitungsparameter Zeit, Temperatur und Druck kontrollierbar [1]. Die Vernetzung von Elastomeren auf Basis von Schwefel wird als Vulkanisation bezeichnet.

2.2 Typische Merkmale des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsprofils von Elastomeren

Im mechanisch unbelasteten Zustand befindet sich das chemisch vernetzte Netzwerk eines Elastomers in maximaler Unordnung, d.h. die Entropie ist maximal [2]. Durch Einwirkung äußerer Kräfte, werden das Netzwerk und dessen Molekülketten mechanisch belastet. Infolge einer Kraftereinwirkung können sich ganze Molekülketten bzw. deren Segmente neuorientieren oder deformieren. Dadurch wird die

Entropie vermindert und der Anteil der freien inneren Energie erhöht [2]. Außerdem können einzelne Molekülketten unter Belastung auch aus physikalischen Kopplungspunkten gelöst werden. Das Lösen von Polymerketten aus deren Knäulen bzw. Verschlaufungen wird als *disentanglement* bezeichnet. Deformierte Elastomere sind durch eine reduzierte Entropie gekennzeichnet, streben jedoch den Zustand höchster Unordnung, d.h. maximaler Entropie, an. Deshalb ist bei Elastomeren im Gegensatz zu anderen technischen Werkstoffen, wie Metallen, ein ausgeprägtes Rückstellverhalten zu beobachten, die sogenannte Entropieelastizität [2].

Das makroskopische, mechanische Eigenschaftsprofil von Elastomeren wird maßgeblich durch deren Netzwerkeigenschaften definiert (Bild 2-2) [1]. Mechanische Kenngrößen, wie Härte und Speichermodul, erhöhen sich mit steigender Vernetzungsdichte, während sich beispielsweise der Speichermodul verringert. Bruchmechanische Größen, wie Reißfestigkeit und Weiterreißwiderstand, durchlaufen bei moderaten Vernetzungsdichten ein Maximum.

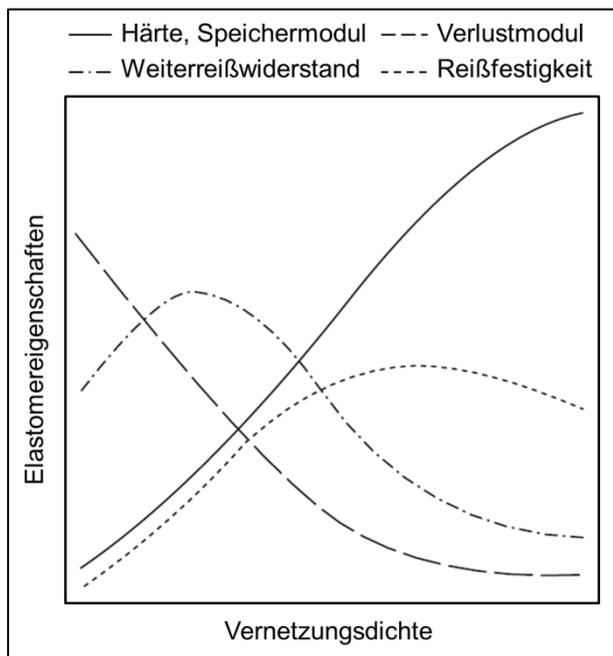


Bild 2-2. Schematische Darstellung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf ausgewählte mechanische Kenngrößen von Elastomeren; Darstellung nach [1].

Die Vernetzungsdichte ist ein Maß für die Anzahl elastischer Polymerketten je Volumeneinheit. Obwohl die Annahme, dass Elastomere eine homogene Netzwerkstruktur aufweisen weit verbreitet ist, muss die Vernetzungsdichte als Mittelwert eines Volumenelements verstanden werden. Nachfolgend wird deshalb der Begriff mittlere Vernetzungsdichte ν_c genutzt. Typischerweise wird ν_c für vernetzte Elastomere mit Gleichgewichtsquelltests in geeignetem Lösungsmittel, z.B. Toluol, ermittelt oder anhand mechanischer Charakterisierung über den Mooney-Rivlin-Ansatz bestimmt [2, 3].

Des Weiteren ist das Elastomernetzwerk durch die mittlere Molmasse charakterisiert. Unterschieden wird dabei zwischen M_c , der mittleren Molmasse zwischen Netzknoten inklusive eingeschlossener Polymerknäule (engl.: trapped rubber) sowie M_e , der mittleren Molmasse zwischen benachbarten Verschlaufungen (engl.: entanglements) [1]. Die Molmassen können anhand des mechanischen Verhaltens aus uniaxialen Zugversuchen, über Quellexperimente oder mittels Kernspinresonanz-Experimenten in Doppel-Quanten-Konfiguration (DQ-NMR) oder Spin-Relaxation bestimmt werden. Basterra-Beroiz et al. [30] haben die Anwendungen dieser Methoden intensiv untersucht und verglichen. Allgemein gilt, dass die Bestimmung von M_e deutlich komplizierter ist als die Bestimmung von M_c . Beispielsweise kann M_c aus dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren nach dem Neo-Hooke- oder Mooney-Rivlin-Ansatz bestimmt werden, während für M_e hyperelastische, physikalische Modelle, wie das Röhrenmodell, zur Berechnung angewendet werden müssen [2, 30]. In Bild 2-3 sind typische Strukturelemente des Netzwerks eines ungefüllten Elastomers gezeigt.

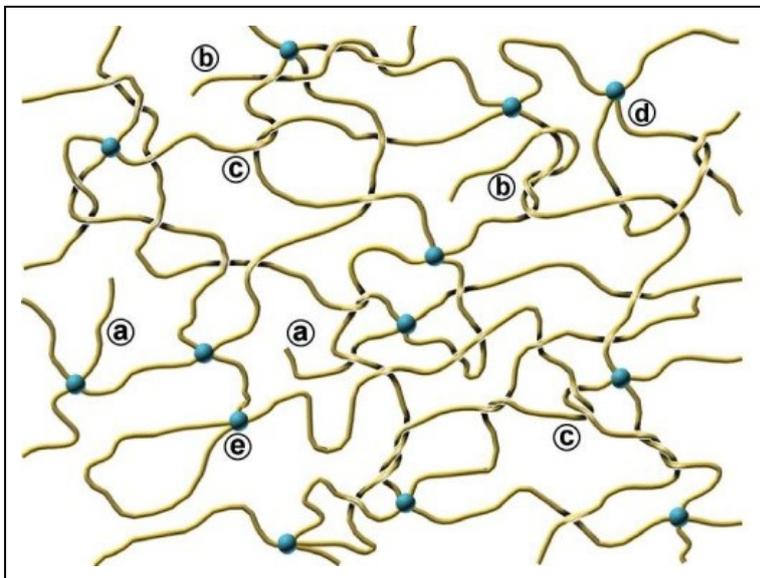


Bild 2-3. Strukturelemente eines Elastomernetzwerks: (a) lose Kettenenden, (b) verschlaufte Kettenenden, (c) eingeschlossene Verschlaufungen, (d) verschlaufte Ketten, (e) inaktive Ketten; Darstellung aus [31].

Umfassende Untersuchungen zur Beschreibung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Elastomeren erfolgten ab Mitte des 20. Jahrhunderts mit den Forschungsarbeiten einiger Wissenschaftspioniere, wie Holt & McPherson [10], Mooney [32], Mullins [33], Gent [34] oder Payne [35]. Für füllstoffverstärkte Elastomere ist die Beschreibung des Eigenschaftsprofils komplex, da neben den Netzwerkeigenschaften außerdem auch noch verschiedene weitere Wechselwirkungen das mechanische Verhalten beeinflussen. Nachfolgend werden einige dieser anwendungsrelevanten Mechanismen und Effekte zusammenfassend vorgestellt.

Hydrodynamische Verstärkung

In einem füllstoffverstärkten Elastomer führt die Präsenz der Füllstoffe dazu, dass die Kautschukmatrix eine größere Deformation erfährt, als die makroskopische Deformation infolge äußerer Kräfte erwarten lässt. Dies ist damit zu begründen, dass Füllstoffpartikel im Allgemeinen als steif und undeformierbar angesehen werden. Ein Maß für die höhere Dehnung der Polymerketten in füllstoffverstärkten Elastomeren ist der hydrodynamische Verstärkungsfaktor H , der direkt vom Füllstoffvolumenanteil φ abhängig ist. φ ist üblicherweise als das Verhältnis zwischen Füllstoffvolumen und Gesamtvolumen der Kautschukmischung bzw. des vernetzten Elastomers definiert. Eine für Elastomere oft genutzte Gleichung zur Berechnung von H ist die von Guth & Gold [36], in welcher die bereits von Einstein ausgearbeiteten Grundlagen zur Viskosität von kolloiden Suspensionen angepasst worden sind [37]. Die Gültigkeit des Guth-Gold-Ansatzes ist für Elastomere jedoch fragwürdig, da sich entgegen Einsteins Theorie Füllstoffpartikel in Elastomeren nicht frei bewegen können. Chen & Acrivos [38] optimierten den Ansatz von Guth & Gold und im Ergebnis kann für kleine bis mittlere Füllstoffvolumenanteile, d.h. $\varphi < 0.15$, H mit Gleichung (2.2-1) näherungsweise bestimmt werden. In der hier vorliegenden Arbeit wird jedoch der Ansatz verfolgt, H anhand der Änderung des mechanischen Verhaltens von Elastomeren zu bestimmen. H kann dafür aus der Änderung mechanischer Kenngrößen, wie Spannung, Modul oder Dehnenergiedichte, in Abhängigkeit von φ berechnet werden. Nach Domurath et al. [39] ergibt sich H aus dem Verhältnis der Dehnungen ε_0 und ε_v , die zu einer definierten Dehnenergiedichte W korrespondieren. W kann beispielsweise bei $\varepsilon_0 = 1$ für ein ungefülltes Elastomer bestimmt werden. Die zu diesem Wert von W korrespondierenden Dehnungswerte ε_v für füllstoffverstärkte Elastomere werden ebenfalls bestimmt. Mittels Gleichung (2.2-2) kann schließlich ein realitätsnaher Wert für H berechnet werden. Weitere Ausführungen zur Berechnung von W aus experimentellen Spannungs-Dehnungs-Daten sind Kapitel 3 zu entnehmen.

$$H(\varphi) = 1 + 2.5\varphi + 5.0\varphi^2 \approx 1 + \frac{2.5\varphi}{1 - 2\varphi} \quad (2.2-1)$$

$$H(\varepsilon, \varphi) = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_v}\right)^2 * (1 - \varphi) \quad (2.2-2)$$

Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung

Die physikalische Anbindung von Füllstoffpartikeln, -aggregaten oder -agglomeraten an die Kautschukmatrix beeinflusst maßgeblich das mechanische Verhalten von Elastomeren. Für Füllstrukturen kleiner als 50 nm kann davon ausgegangen werden, dass die wirkenden van-der-Waals-Kräfte ein Grenzflächenversagen verhindern [40]. Sind die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen besonders stark, kann ein Teil der Kautschukmatrix irreversibel an der Partikeloberfläche von Füllstoffen gebunden sein (engl.: bound rubber) und somit den effektiven Füllstoffvolumenanteil erhöhen

[1, 2]. Gewinnt mit steigender Oberflächenaktivität der Füllstoffe die Intensität der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen an Größe, verliert ein weiterer Anteil der Polymerketten an Beweglichkeit (engl.: immobilized rubber). Die Breite einer solchen immobilisierten Schicht liegt im Bereich 1 - 10 nm [29]. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen umso höher sind, je kleiner die Füllstoffstrukturen sind. Idealerweise können Polymerketten der Kautschukmatrix an Füllstoffstrukturen entlang gleiten. Bei zyklischer Belastung ist das mechanische Verhalten infolge des Gleitens der Polymerketten durch eine Hysterese gekennzeichnet. Bei der Verwendung von Silica-Partikeln ist aufgrund der Polaritätsunterschiede zwischen polarem Füllstoff und unpolarem Kautschuk die Silanisierung während des Mischens ein wichtiger Prozess, um die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen zu optimieren.

Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen

Die Ausbildung ausgeprägter Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen tritt bei Elastomeren mit hohem Füllstoffanteil auf. Erst nach Überschreiten einer charakteristischen Füllstoffanteilschwelle, der Perkolationsschwelle, beeinflussen diese Wechselwirkungen das mechanische Verhalten maßgeblich [1, 2]. Durch Überschreiten der Perkolationsschwelle bildet sich ein Füllstoffnetzwerk aus, welches die lokale Spannungsverteilung verändert und damit die Gesamtsteifigkeit von Elastomeren erhöht. Im ausgebildeten Füllstoffnetzwerk können Teile der Kautschukmatrix eingeschlossen sein (engl.: trapped rubber), die nur bedingt an der Deformation des Netzwerks teilnehmen [1]. Insbesondere bei zyklischer Belastung wird der Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen während der ersten Zyklen erkennbar. Infolge des Bruchs von Füllstoffclustern oder -agglomeraten ist eine Reduzierung von Steifigkeit und Festigkeit zu beobachten.

Payne-Effekt

Der Payne-Effekt [35] ist ein temperatur- und amplitudenabhängiges Phänomen bei dynamischer Deformation, das im Bereich kleiner Dehnungen, $\varepsilon < 0.05$, auftritt. Typischerweise fällt bei füllstoffverstärkten Elastomeren der (dynamische) Speichermodul G' mit zunehmender Deformationsamplitude ab. Dieser Mechanismus wird damit erklärt, dass bei steigender Amplitude das Füllstoffnetzwerk zusammenbricht und die zunächst zwischen Füllstoffpartikeln und -agglomeraten bestehenden van-der-Waals-Wechselwirkungen irreversibel abgebaut werden [41]. Je ausgeprägter die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen sind, desto stärker ist die Verringerung von G' . Der Payne-Effekt tritt ausschließlich bei füllstoffverstärkten Elastomeren auf.

Mullins-Effekt

Der Mullins-Effekt [33] beschreibt das mechanische Verhalten bei hohen zyklischen Dehnungen, typischerweise $\varepsilon > 1.0$. Dabei kommt der Belastungshistorie eine große Bedeutung zu. Beim erstmaligen Belasten eines Elastomers werden Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen abgebaut und Polymerketten orientieren sich in Belastungsrichtung. Bei zyklischer Belastung mit konstanter Amplitude wird sich zunächst eine deutliche Erweichung einstellen. Mit fortschreitender Zyklenzahl wird der Effekt geringer. Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, dass sich nach etwa zehn Belastungszyklen ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat [1]. Nach Überschreiten der zuvor erreichten Dehnstufe, wiederholt sich der Effekt in gleicher Form. Der Mullins-Effekt ist reversibel, denn nach hinreichend langer Relaxationszeit lässt sich ein solches Experiment wiederholen. Anzunehmen ist, dass sich während der Relaxation die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen wenigstens teilweise wiederaufbauen können. Der Mullins-Effekt ist bei füllstoffverstärkten Elastomeren besonders ausgeprägt, kann allerdings auch bei ungefüllten Elastomeren beobachtet werden, da Neu- und Umorientierung von Polymerketten ebenfalls Einfluss auf diesen Effekt haben [1, 2].

Gough-Joule-Effekt

Ein bemerkenswertes Phänomen wird durch den Gough-Joule-Effekt [42] beschrieben. Unter mechanischer Spannung stehende Elastomere ziehen sich, im Gegensatz zu vielen anderen technischen Werkstoffen, infolge eines negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Erwärmung zusammen [43].

2.3 Charakterisierung des mechanischen und bruchmechanischen Verhaltens von Elastomeren

Für technisch relevante Elastomere sind praxisnahe Belastungsbedingungen insbesondere durch eine zeitlich veränderliche, dynamische Belastung gekennzeichnet [2, 3, 5]. Bedingt durch die spezifische Netzwerkstruktur zeigen Elastomere sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten. Dies beruht darauf, dass zum einen einzelne Molekülketten elastisch gedehnt werden können, zum anderen können die Kettensegmente durch Relativbewegungen aneinander abgleiten. Insbesondere die für technische Elastomere genutzten verstärkenden Füllstoffe bewirken die elastomertypischen Nichtlinearitäten. Beispielsweise ist die Energiedissipation unter zyklischer oder dynamischer Belastung in füllstoffverstärkten Elastomeren erhöht, da die intermolekulare Reibung durch die Präsenz der Füllstoffe verstärkt wird. Das rezepturabhängige dynamisch-mechanische Verhalten zeigt starke Amplituden-, Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten und spiegelt damit den viskoelastischen Charakter des Deformationsverhaltens von Elastomeren wider. In jedem Fall ist das mechanische Verhalten von Elastomeren unter dynamisch-mechanischer Belastung durch eine Verringerung der Steifigkeit gekennzeichnet, die sich mit steigender

Zyklenzahl stabilisiert. Konzepte zur Beschreibung des dynamisch-mechanischen Deformationsverhaltens von Elastomeren sind in der Literatur zusammenfassend vorgestellt [2, 3].

Aus vielschichtigen Gründen – mangels Wissen, Kostendruck, Zeitersparnis – wird das mechanische Eigenschaftsprofil von Elastomeren größtenteils anhand von maximalen Spannungs- und Dehnungswerten aus uniaxialen Zugversuchen abgeschätzt. Dabei können die realen Belastungslimits, insbesondere unter Dauerbelastungen, deutlich geringer sein, wenn die Deformationsszenarien komplexer werden, wie z.B. beim äquibiaxialen Zug. Deshalb muss neben der mechanischen Charakterisierung unter standardisiertem, uniaxialen Zug das mechanische Verhalten von Elastomeren auch unter anwendungsnahen Bedingungen untersucht werden [3].

Für eine korrekte Auslegung von Elastomerprodukten mittels Ergebnissen der Finite Elemente (FE) Methode sind insbesondere Kenntnisse zu anwendungsnahen Spannungs- und Dehnungszuständen unumgänglich, um passende Materialmodelle sowie Berechnungsansätze auswählen zu können [3]. Als ein weiterer entscheidender Aspekt bei der Modellierung des praxisnahen Werkstoffverhaltens ist das Versagensverhalten zu berücksichtigen [5]. Die oft verwendeten Modellierungsansätze, z.B. nach Neo-Hooke oder Mooney, suggerieren allerdings meist ein unbegrenztes Deformationsvermögen. Bei Elastomeren ist die Anzahl von Molekülen und Netzknoten pro Volumenelement jedoch begrenzt, d.h. die Energie, die zur zerstörungsfreien Deformation von Elastomeren eingebracht werden kann, ist durchaus limitiert. Sobald ein kritischer Wert der Dehnenergiedichte überschritten ist, versagt zunächst die Netzwerkstruktur des Elastomers und schließlich das Formteil. Inzwischen sind für Elastomere passende bruchmechanische Konzepte sowohl in der akademischen als auch der industriellen Forschung akzeptiert. Obwohl in seiner Gültigkeit stark eingeschränkt, wird oft das Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) eingesetzt. Der zur Beschreibung passendere Ansatz der Fließbruchmechanik (FBM) kann ebenfalls genutzt werden. Die analytischen und experimentellen Untersuchungen zur Rissausbreitung werden zumeist an gekerbten Prüfkörpern durchgeführt, wobei grundsätzlich angenommen wird, dass die Rissöffnung orthogonal zur Rissoberfläche verläuft, d.h. eine Rissöffnung nach Mode-I einsetzt [44]. Oft wird in der Praxis der auf der LEBM basierende Griffith-Ansatz [45] genutzt, welcher von Rivlin & Thomas [46] für Elastomere angepasst wurde. Diesem Ansatz nach wird die Rissausbreitung in Abhängigkeit von den Belastungszyklen unter dem Gesichtspunkt der Reißenergie T betrachtet. Alternativ kann der Ansatz nach Rice [47] zur Bestimmung des J-Integrals als wegunabhängiger Ausdruck der Energie genutzt werden.

In experimentellen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass das Risswachstumsverhalten erheblich von der Prüfkörpergeometrie abhängig ist [44]. Doppelseitig gekerbte Pure-Shear-Prüfkörper sind durch ein homogenes Deformationsfeld im Bereich zwischen den Kerben gekennzeichnet und deshalb für derartige Experimente besonders geeignet. Insbesondere die Berechnung von T ist für diese

Prüfkörper unkompliziert, da ausschließlich der elastische Anteil der Dehnenergie-dichte W_E und die Prüfkörperlänge L berücksichtigt werden müssen; Gleichung (2.3-1) [48].

$$T = W_E * L \quad (2.3-1)$$

Neben Pure-Shear können auch andere Prüfkörpergeometrien verwendet werden, z.B. einseitig gekerbte Streifen-, Trousers- oder De-Mattia-Prüfkörper, wobei hier für die Berechnung von T stets auch die aktuelle Risslänge berücksichtigt werden muss (Bild 2-4) [48].

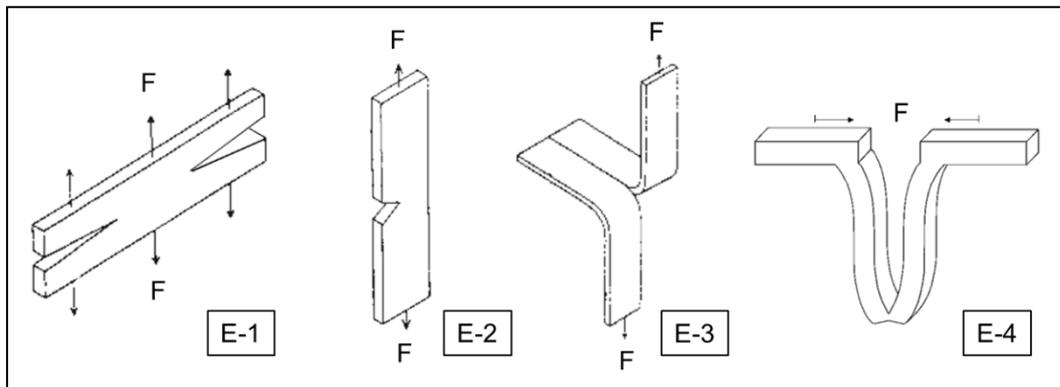


Bild 2-4. Darstellung typischer Prüfkörper für mechanische und bruchmechanische Analysen an Elastomeren: (E-1) Doppelseitig gekerbter Pure-Shear-, (E-2) einseitig gekerbter Streifen-, (E-3) Trousers-, (E-4) De-Mattia-Prüfkörper; Darstellung nach [3].

Bei technischen Elastomeren wirkt der Mullins-Effekt während der ersten Be- und Entlastungsphasen einer zyklischen oder dynamischen Deformation [33]. Mit zunehmender Zahl an Belastungszyklen ist eine Werkstoffermüdung infolge fortschreitender Erweichung zu beobachten, welche mit dem Versagen von Polymerketten erklärt werden kann [49]. Dieses Versagen der Netzwerkstruktur kann als Vorstufe zur Bildung erster Mikrorisse in der Rissprozesszone angenommen werden (Bild 1-1). Nachdem sich erste Mikrorisse gebildet haben, ist ein belastungsabhängiges makroskopisches Risswachstum zu verzeichnen [44]. Im Ergebnis eines Experiments zur Charakterisierung des bruchmechanischen Verhaltens kann der funktionelle Zusammenhang von Rissausbreitungsgeschwindigkeit (dc/dn) und Reißenergie T dargestellt werden [50-52]. Bild 2-5 zeigt schematisch den typischen Zusammenhang dieser bruchmechanischen Kenngrößen in doppelt logarithmischer Darstellung. In Abhängigkeit von der Reißenergie T können prinzipiell unterschiedliche Phasen im Versagensverlauf definiert werden [53]. Die minimale Reißenergie T_0 und die kritische Reißenergie T_c charakterisieren die Übergänge zwischen folgenden Phasen:

- 1) Kein Risswachstum, falls $T \leq T_0$
- 2) Stabiles Risswachstum, falls $T_0 \leq T \leq T_c$
- 3) Instabiles, d.h. katastrophales Risswachstum, falls $T > T_c$

Für eine Lebensdauervorhersage ist das belastungsabhängige und rezepturspezifische Verhalten bezüglich Rissinitiierung und -wachstum von größter Bedeutung [44]. Der Schwellwert T_0 wird in der Praxis auch als Ermüdungsgrenze verstanden. Beim Überschreiten von T_0 setzt stabiles Risswachstum ein [54].

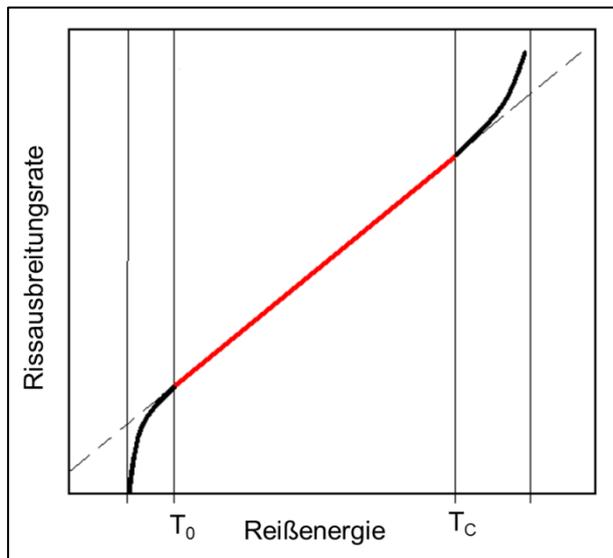


Bild 2-5. Typischer Verlauf der Rissausbreitungsrate als Funktion der Reißenergie in doppelt logarithmischer Darstellung. Die vertikalen Linien dienen der Orientierung, um T_0 und T_c zu ermitteln; Darstellung nach [48].

Um das Versagen von Elastomeren auch bei sehr hohem Energieeintrag und damit bei sehr hoher Reißenergie zu charakterisieren, kann z.B. das Chip & Cut-Verhalten untersucht werden. Chip & Cut ist ein spezielles Phänomen, welches z.B. das Verschleißverhalten von Geländereifen kennzeichnet. Arbeiten auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass das Chip & Cut-Verhalten mit dem makroskopischen Risswachstumsverhalten bei großen Reißenergien korreliert [55-57]. Des Weiteren verdeutlicht die gute Korrelation der Ergebnisse von Chip & Cut-Tests im Labor mit den Erkenntnissen zum Verschleißverhalten von Reifen aus Feldtests die hohe Aussagekraft dieser Untersuchungsmethode [58, 59].

Obwohl die bisher vorgestellten experimentellen Methoden zur Untersuchung des Versagensverhaltens von Elastomeren unter anwendungsrelevanten Belastungsbedingungen erheblich zum Verständnis des Verschleißverhaltens von Elastomerprodukten in der Praxis beitragen, ist der Einfluss mikrostruktureller Mechanismen in der Rissprozesszone auf das makroskopische Versagensverhalten noch nicht vollständig verstanden. De Gennes [60] erklärte die lokalen Deformationsprozesse an der Risspitze mit dem „Viskoelastischen Trompeten-Modell“, welches beschreibt, wie sich die lokalen Spannungs- und Dehnungszustände um den Riss in Abhängigkeit vom Abstand von der Rissfront ändern. Die lokalen Unstetigkeiten in der Belastung können zu lokalen Strukturänderungen führen. Ein bekanntes Beispiel für derartige Strukturänderungen ist die dehnungsinduzierte Kristallisation

(engl.: strain-induced crystallization, SIC), die beispielsweise in Elastomeren auf der Basis von Naturkautschuk (engl.: natural rubber, NR) auftritt [61-63]. Dass sich infolge einer belastungsinduzierten, reversiblen Orientierung von Polymerketten die lokalen Steifigkeiten des Elastomernetzwerks erhöhen können, ist bekannt. Doch Ursprung und Verlauf der SIC sind weiterhin Gegenstand der Forschung [29, 64-67]. In Bild 2-6 ist anhand von Ergebnissen aus Experimenten mit Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl.: wide-angle X-ray scattering, WAXS) beispielhaft dargestellt, dass sich infolge von SIC in der Nähe der Rissspitzenfront ein Bereich mit erhöhter Kristallinität bilden kann. Durch die Ausbildung einer diskreten Nahordnung erfolgt eine lokale Erhöhung der Steifigkeit, wodurch das makroskopische Risswachstum verlangsamt wird. SIC wirkt sich insbesondere positiv auf die Lebensdauer bei hoher Belastungsdynamik und sehr großen Lastwechselzahlen aus. Deshalb ist NR die erste Wahl bei der Herstellung von Laufflächen für Lkw-Reifen. Beim für Pkw-Reifen typischen Styrol-Butadien-Kautschuk (engl.: styrene-butadiene rubber, SBR) tritt SIC nicht auf.

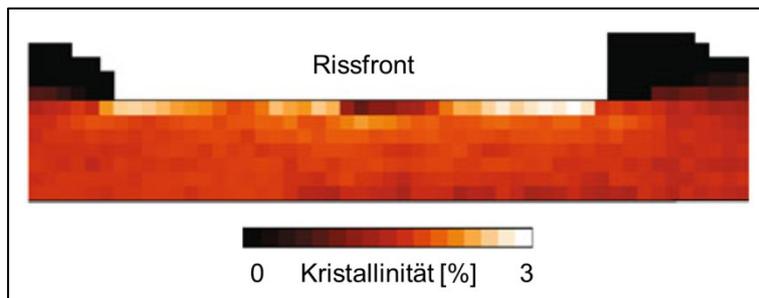


Bild 2-6. WAXS-Daten zur Charakterisierung der dehnungsinduzierten Kristallisation an der Rissspitze eines rußverstärkten NR-Vulkanisats; Darstellung nach [29].

Neben der SIC, können sich infolge von einwirkender mechanischer Belastung oder thermischer Degradation auch strukturelle Änderungen auf Netzwerkebene ergeben, die die Bildung belastungsinduzierter Defekte, sogenannter Kavitäten, forcieren. Kavitäten können als Vorstufe von Mikrorissen betrachtet werden, welche wiederum zum makroskopischen Versagen beitragen. Kavitäten können sich durch Umorientierungen in der Polymerkettenstruktur infolge von geometrischen Zwangsbedingungen bilden und zu lokal niedrigerer Dichte und Steifigkeit führen. Unklar ist, ob die lokalen Zwangsbedingungen an Rissspitzen die Kavitation hervorrufen können. Lake et al. [68] diskutierten in ihrer Veröffentlichung bereits im Jahr 1992 einen möglichen Einfluss des mehrachsigen Spannungsfeldes an Rissspitzen auf das makroskopische Risswachstumsverhalten. Zu jener Zeit fehlten jedoch die experimentellen Voraussetzungen für strukturaufklärende Experimente. Stattdessen wurde die theoretische initiale Länge eines Mikrorisses näherungsweise aus den Ergebnissen zum Ermüdungsrisswachstum abgeleitet. Derartige Berechnungen haben ergeben, dass in Elastomeren bereits im unbelasteten Zustand intrinsische Defekte mit einer Länge von 10 - 100 μm vorhanden sein können [51, 52]. Dass diese Abschätzung aus den 1960er Jahren die reale Größe von intrinsischen Defekten um Grö-

Benordnungen übersteigt, haben aktuellere Studien gezeigt [69, 70]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Abschätzung der intrinsischen Defektgröße werden in Kapitel 5.2.3 nochmals diskutiert.

Seit Anfang des 21. Jahrhunderts waren sowohl hochauflösende experimentelle Methoden als auch, dank stärkerer Rechenleistung von Computern, numerische Analysen nutzbar, um sich dem Phänomen der Kavitation intensiver zu widmen. Kavitation in Elastomeren infolge querdehnungsbehinderter Zugbelastung ist seitdem wieder im Fokus der akademischen und industriellen Forschung.

2.4 Analyse des Versagensverhaltens von Elastomeren infolge querdehnungsbehinderter Zugbelastung

Kavitation infolge geometrischer Zwangsbedingungen

Bezugnehmend auf Methoden zur Charakterisierung des bruchmechanischen Verhaltens von Elastomeren haben Tvergaard & Hutchinson [71] mit numerischer Analyse zeigen können, dass ein kritischer Anteil von Kavitäten an der Rissspitzenfront die Initiierung und das Wachstum von makroskopischen Rissen beeinflusst. Elmukashfi & Kroon [6] untersuchten mittels FE-Methode die Rissinitiierung unter der Annahme eines ebenen Spannungszustands. Nach deren Interpretation lassen die Ergebnisse zur Verteilung der Maxima von Hauptspannung und -dehnung darauf schließen, dass das Ermüdungsrisswachstum durch die Bildung von Kavitäten in der Rissprozesszone beeinflusst wird. Bild 2-7 zeigt neben der prinzipiellen Darstellung der Kavitation in Rissspitzenfront (links) auch exemplarische Resultate der numerischen Analyse zur kritischen Spannungsverteilung, die ein definiertes Kavitationskriterium erfüllen (rechts). Wong et al. [72] konnten ebenfalls mittels numerischer Analyse zeigen, dass Kavitation bei weichen Werkstoffen (engl.: soft matter) in Risspitzennähe auftritt. Deren Ergebnisse bestätigen, dass konkrete Zusammenhänge zwischen Kavitation und makroskopischem Risswachstum bestehen.

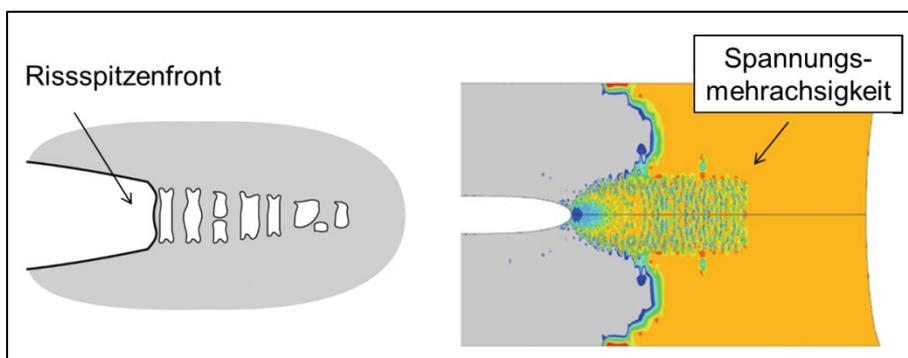


Bild 2-7. Mikrostrukturelle Schädigung in der Nähe einer Risspitze: Schematische Darstellung lokalen Defektwachstums (links) und Ergebnis numerischer Analyse zur Spannungsmehrachsigkeit in der Rissprozesszone (rechts); Darstellung nach [6].

Erste experimentelle Nachweise zur Präsenz von Kavitäten in der Rissprozesszone konnten Zhang et al. [7] in ihren Untersuchungen mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: small-angle X-ray scattering, SAXS) liefern. Die Änderungen im Streuverhalten von auf Zug belasteten Elastomeren weisen auf eine strukturelle Schädigung durch die Bildung von Kavitäten im Nanometerbereich hin. Die Größe der kritischen Zone um die Risspitze hängt dabei von der makroskopischen Zugbelastung ab. Zhang et al. [73] konnten außerdem mit Hilfe eines Drei-Phasen-Modells aus Matrix, Füllstoff, Kavität sowohl den Volumenanteil als auch die durchschnittliche Größe solcher Kavitäten bestimmen. Demnach beträgt die durchschnittliche Größe von Kavitäten an der Risspitzenfront 20 - 40 nm. Weng et al. [74] konzentrierten sich bei ihren SAXS-Experimenten darauf, die Zusammenhänge zwischen Kavitation und Risswachstumsverhalten von silicaverstärkten Elastomeren zu untersuchen. Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, dass in Abhängigkeit von der Reißenergie das makroskopische Risswachstum unterschiedlich beeinflusst wird: (i) bei kleiner Reißenergie dominiert das Wachstum der Kavitätenpopulation in der Rissprozesszone, (ii) bei hoher Reißenergie ist die fortschreitende Neubildung von Kavitäten dominierend. Andere Studien [75, 76] zeigten, dass infolge einer mechanischen Stimulation aktivierbare funktionelle Gruppen (engl.: mechanophores) angeregt werden können, Photonen zu emittieren oder die Farbe zu ändern. Mittels Mechano-Chemilumineszenz kann sowohl zeitaufgelöst als auch *post mortem* eine lokale Strukturschädigung infolge von Kettenbruch nachgewiesen und lokalisiert werden.

Um die Kavitation an weniger komplexen Deformationsbereichen als an Risspitzen zu untersuchen, ist die Verwendung alternativer Prüfkörpergeometrien sinnvoll. Die Forschergruppe um Alan Gent untersuchte das Phänomen der Kavitation erstmals systematisch und führte dafür die sogenannten Poker-Chip-Experimente durch [77]. Dabei zeichnete sich die verwendete Prüfkörpergeometrie dadurch aus, dass eine flache zylinderförmige Elastomerprobe zwischen zwei steifen Metallplatten fixiert war, um geometrische Zwangsbedingungen unter Zugbelastung zu generieren. Bei sehr dünnen Proben konnte ein für Elastomere untypisches Deformationsverhalten nachgewiesen werden. In Bild 2-8 sind die Ergebnisse der Experimente von Gent & Lindley [77] dargestellt. Die experimentell ermittelten Kraft-Verschiebungs-Kurven zeigen nach einer hohen Steifigkeit bei kleinen Dehnungen ein ausgeprägtes Abknicken (engl.: yielding), analog zur Streckgrenze bei Thermoplasten. Dieser Kraftabfall korrespondiert nach Interpretation von Gent & Lindley mit dem Beginn der Kavitation [8]. Auf den Bruchflächen der Prüfkörper (Bild 2-8) konnten schließlich Kavitäten identifiziert werden, welche wahrscheinlich während der Deformation gewachsen sind. Typischerweise reißen solche Prüfkörper in der Mittelebene, sodass zwei Bruchflächen mit Kavitäten entstehen. Basierend auf der Annahme, dass die Kavitation einsetzt, wenn die Kraft-Verschiebungs-Kurve ein charakteristisches Belastungsniveau erreicht hat (Punkt A in Bild 2-8), können korrespondierende Kennwerte, wie kritische Spannung und -dehnung, bestimmt werden. Das charakteristische

Belastungsniveau ist durch eine erhebliche Verringerung der Steifigkeit, d.h. des Anstiegs der Kraft-Verschiebungs-Kurve, gekennzeichnet.

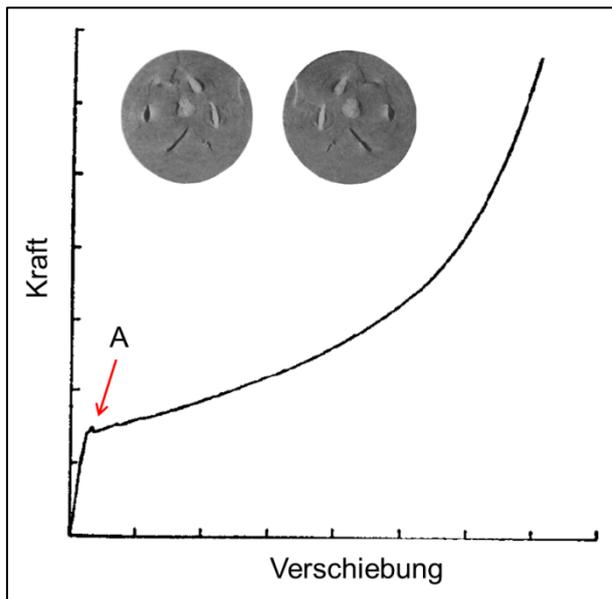


Bild 2-8. Ergebnisse eines Poker-Chip-Experiments von Gent & Lindley: Kraft-Verschiebungs-Kurve mit kritischem Punkt (A) sowie optische Aufnahmen der charakteristischen Bruchfläche; Darstellung nach [77].

Gent & Lindley [8] fanden sowohl anhand experimenteller Ergebnisse als auch mittels theoretischer Analysen heraus, dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen der kritischen Spannung am Punkt A in Bild 2-8 und dem Elastizitätsmodul E (engl.: Young's modulus) besteht. Aus der kritischen Spannung kann, unter Berücksichtigung des Durchmesser-Dicken-Verhältnisses des scheibenförmigen Prüfkörpers, der kritische hydrostatische Spannungsanteil p_m berechnet werden. Die Gleichung (2.4-1) zur Bestimmung dieser maximalen hydrostatischen Spannung p_m in Abhängigkeit von E wird bis heute oft genutzt, um abzuschätzen, ab welcher kritischen Belastung die Kavitation einsetzen kann.

$$p_m = \frac{5}{6} E \quad (2.4-1)$$

Dass der Ansatz von Gent & Lindley [8] nur eingeschränkte Gültigkeit haben kann, ist bereits bei Betrachtung einiger fragwürdiger Annahmen abzuschätzen. Demnach ist zum einen der Schädigungsprozess der Kavitation ein rein elastisches Phänomen und zum anderen das mechanische Verhalten von Elastomeren auch bei großen Dehnungen mit dem Neo-Hooke-Modell beschreibbar [78]. Für eine erste Näherung ist der Ansatz jedoch durchaus anwendbar.

Die ersten Berichte zur Kavitation kamen allerdings nicht von Gents Forschergruppe, sondern wurden bereits in den 1920er Jahren, basierend auf den von Schippel [9] durchgeführten Experimenten an mit Pigmenten gefüllten Elastomeren,

publiziert. In weiteren Pionierarbeiten nutzten Busse [11] und Yezley [12] sowie später Williams & Schapery [16] Poker-Chip-Experimente für systematische Untersuchungen zur Kavitation in Elastomeren.

Aktuelleren Veröffentlichungen [79, 80] folgend, wird in der hier vorliegenden Arbeit fortan die scheibenförmige Prüfkörpergeometrie zur Untersuchung der Kavitation nicht als Poker-Chip, sondern als Pancake bezeichnet. Der Ursprung der Kavitation in Pancake-Prüfkörpern ist mit den ebenfalls erhöhten geometrischen Zwangsbedingungen unter Zugbelastung zu begründen. Auch unter makroskopisch-uniaxialer Zugbelastung wird infolge des extremen Geometrieverhältnisses ein mehrachsiger Spannungszustand mit einer ausgeprägten hydrostatischen Komponente im Zentrum von Pancake-Prüfkörpern generiert. Diese Spannungsmehrachsigkeit entsteht durch eine stark eingeschränkte laterale Kontraktion, während axialer Zugbelastung [79, 80]. Infolge der dominierenden hydrostatischen Spannungskomponente werden Bildung und Wachstum von Kavitäten initiiert und forciert. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Begriff Kavitation bezüglich des Schädigungsmechanismus in Elastomeren in der Literatur nicht einheitlich definiert ist. In der hier vorliegenden Arbeit beschreibt die Kavitation einen irreversiblen Schädigungsprozess, bei dem durch Netzwerkschädigungen, z.B. Kettenbruch, sub-mikroskopische Defekte entstehen und wachsen. Diese Defekte weiten sich zu mikro- bzw. makroskopischen Kavitäten auf und werden schließlich als Risse sichtbar [81].

Das Phänomen einer inneren Schädigung ist auch bei anderen polymeren Werkstoffen zu beobachten. Bei Thermoplasten wird der Prozess jedoch nicht als Kavitation, sondern als Crazing bezeichnet. Dabei entstehen Mikrorisse (engl.: crazes), die zunächst durch einzelne gestreckte Polymerketten überbrückt werden können. Mit zunehmender Belastung versagen auch diese Brücken und das einsetzende Risswachstum führt zum katastrophalen Versagen [82].

Kavitation in füllstoffverstärkten Elastomeren

In der Literatur ist eine Vielzahl von Artikeln zu finden, die Untersuchungen vorstellen, über die der Kavitationsverlauf mit unterschiedlichen experimentellen Methoden charakterisiert werden kann. Beispielsweise ist die Dilatometrie zur Ermittlung von Volumenänderung geeignet, um indirekt die Volumenzunahme durch Kavitätenwachstum zu beschreiben [10, 13, 79, 83-86]. Während die ersten Beobachtungen der Kavitation eher zufällig passierten, konnten Holt & McPherson [10] zeigen, dass bei der Bewertung einer belastungsinduzierten Volumenänderung bei Elastomeren sowohl die Kavitation als auch die dehnungsinduzierte Kristallisation (SIC) berücksichtigt werden müssen. Während Kavitation zur Volumenzunahme führt, ist bei SIC durch lokale Erhöhung der Dichte, eine Volumenabnahme zu beobachten (Bild 2-9) [83].

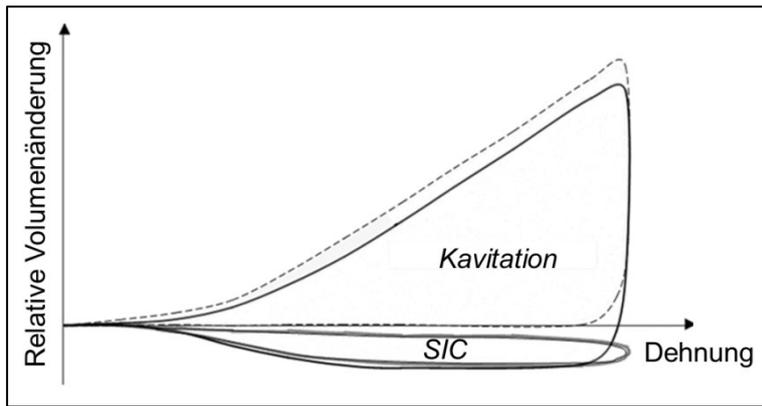


Bild 2-9. Schematische Darstellung der relativen Volumenänderung bei Elastomeren infolge Kavitation und dehnungsinduzierte Kristallisation (SIC); Darstellung nach [83].

Farris [84] untersuchte die Volumenänderung in Elastomeren, die mit inaktiven Füllstoffen gefüllt waren. Die Ergebnisse zeigten, dass sich unter Zugbelastung, unabhängig von der Umgebungstemperatur, ein Wachstum von ellipsoiden Vakuolen infolge der Ablösung der Matrix von Granulatpartikeln einstellte. Shinomura & Takahashi [85] wiesen 1970 nochmals nach, dass die mittels Dilatometrie ermittelte relative Volumenänderung tatsächlich ein Ausdruck für den Verlauf der Kavitation ist. Dieser Verlauf kann für rußverstärkte Elastomere in zwei Typen unterteilt werden: (i) Kavitation infolge des adhäsiven Versagens zwischen Füllstoff und Matrix und (ii) Kavitation infolge des Versagens der Füllstoffstruktur, z.B. durch Bruch von Agglomeraten. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass zu Beginn der Kavitation das Versagen nach Typ (ii) gegenüber Typ (i) dominiert. Kavitation infolge Typ (i) ist erst bei hohen Dehnungen relevant [85]. Kumar et al. [86] zeigten durch hydrostatisches Wiegen, dass sich unter fortschreitender Zugbelastung eine Kavitätenpopulation räumlich ausbreitet. Wie bereits von Gent & Lindley [8] diskutiert, stellten Hocine et al. [79] nochmals mit experimentellen und numerischen Methoden den maßgeblichen Einfluss der geometrischen Zwangsbedingungen auf die Kavitation heraus. Zur Quantifizierung des Grads der geometrischen Zwangsbedingungen der Geometriefaktor S (engl.: shape factor) genutzt werden kann. S ist ein Ausdruck des Verhältnisses zwischen gebundener, d.h. belasteter Grundfläche A_0 und freier, d.h. unbelasteter Mantelfläche A_M [79]. Die Gleichung (2.4-2) zeigt, wie S bestimmt wird, wobei r und h den Radius und die Dicke von Pancake-Prüfkörpern repräsentieren. Ergänzend sei an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass S in wenigen Veröffentlichungen durch den Kehrwert der hier benannten Definition beschrieben wird.

$$S = \frac{A_0}{A_M} = \frac{r}{2h} \quad (2.4-2)$$

Lindsley [87] nutzte transparentes Polymethylmethacrylat als Probenhalter für Pancake-Prüfkörper und konnte somit den Verlauf der Kavitation optisch verfolgen. Unter anderem konnte experimentell validiert werden, dass die ersten Kavitäten im

Zentrum eines Pancake-Prüfkörpers entstehen. Le Cam & Toussaint [88] bestätigten das Wachstum von Kavitäten ebenfalls mit optischen Methoden. Außerdem charakterisierten Kakavas & Chang [89] die Kavitation mittels akustischer Untersuchungen. Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Anzahl akustischer Signale und der Anzahl der gebildeten Kavitäten nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen der Röntgen-Tomographie mit Zugversuchen an Elastomeren kombiniert. Im Jahr 2004 untersuchten Bayraktar et al. [90] die Temperaturabhängigkeit von SIC in rußverstärktem NR. Unbeabsichtigt konnte bei diesen Experimenten der Verlauf der Kavitation mit fortschreitender Zugbelastung visualisiert werden. Mit steigendem Rußanteil verstärkte sich die Kavitation. Die Ergebnisse dieser Studie haben gezeigt, dass die Röntgen-Mikrotomographie (engl.: X-ray computed tomography, μ CT) eine geeignete Methode zur *in situ* Charakterisierung der Kavitation ist. Le Gorju Jago [91] untersuchte die Zusammenhänge zwischen den makroskopischen Eigenschaften und der mikroskopischen Werkstoffbeschreibung mit μ CT-Experimenten. In Untersuchungen zum Einfluss des Geometriefaktors auf die Kavitation in rußverstärktem NR zeigte sich, dass der Schädigungsprozess in drei Phasen unterteilt werden kann: (i) Ablösung (engl.: de-bonding), (ii) Kavitation, (iii) Koaleszenz. Die Phasen (i) und (ii) wurden dem belastungsinduzierten Grenzflächenversagen zwischen Rußpartikeln und Polymermatrix zugeschrieben. Die Koaleszenz, d.h. das Zusammenwachsen von benachbarten Kavitäten, tritt erst kurz vor dem finalen Versagen auf. Die französische Forschergruppe um Marco & Le Saux [92] versuchte anhand von μ CT-Experimenten an Polychloropren-Vulkanisaten die mikromechanischen Prozesse der Kavitation näher zu beleuchten. Vier relevante Parameter konnten aus den Untersuchungen zur Quantifizierung des Kavitationsverlaufs abgeleitet werden: (i) Die Anzahl von Kavitäten in einem Volumenelement, (ii) der mittlere Radius einzelner Kavitäten einer Population, (iii) das relative Volumen der Kavitätenpopulation und (iv) das Volumen der größten Kavität einer Population. Le Gorju Jago [22] konnte mit weiteren μ CT-Experimenten zeigen, dass der Beginn der Kavitation bereits im linearen Regime des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs stattfindet. Bis dato wurde dies weitestgehend ausgeschlossen und der Vermutung von Gent & Lindley [8] gefolgt, wonach der Beginn der Kavitation dem charakteristischen Belastungsniveau, d.h. der verringerten Steifigkeit, zu zuordnen ist (Punkt A in Bild 2-8). μ CT-Experimente an Hantel-Prüfkörpern (engl.: hourglass specimen) wurden von Huneau et al. [93] durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Kavitation auch in einer solchen Geometrie beobachtet werden kann. Für rußverstärkten NR konnten sowohl Kavitäten als auch oberflächennahe Defekte mit einer Länge von 10 - 20 μ m detektiert werden. Während die Oberflächendefekte zumeist entlang der Bindenaht der spritzgegossenen Prüfkörper zu finden waren, traten die Kavitäten stets in der Nähe von Rußagglomeraten auf. Ermüdungstests in der Studie von Huneau et al. [93] zeigten eine Korrelation zwischen der Kavitätenanzahl und der Zyklenzahl. Kavitation ist demnach ein Schädigungsprozess, der durch zyklische Dauerbelastung verstärkt wird und maßgeblich

das makroskopische Risswachstumsverhalten beeinflusst. Mittels hochauflösender μ CT-Experimente konnten Kallungal et al. [94] zeigen, dass die Detektion von intrinsischen (sub-) mikroskopischen Defekten ebenso möglich ist, wie die Bewertung der Partikeldispersion und -distribution von Ruß und Zinkoxid. Die genannten Aspekte können ebenfalls die Kavitation und damit das makroskopische Versagensverhalten von Elastomeren beeinflussen.

Kavitation in ungefüllten Elastomeren

Die bisher vorgestellte Literatur zur Charakterisierung der Kavitation behandelte insbesondere technisch relevante Elastomere mit erheblichem Füllstoffanteil. Als Konsequenz der experimentellen Beobachtungen wurde und wird die Kavitation zumeist einem Grenzflächenversagen zwischen steifen Feststoffpartikeln und weicher Polymermatrix zugeschrieben. Ob und wie Kavitation in nicht verstärkten, d.h. ungefüllten Elastomeren auftritt, wurde bislang kaum untersucht und diskutiert. Dabei könnten gerade diese Untersuchungen entscheidende Hinweise zu den ursächlichen Versagensmechanismen der Kavitation liefern. Ein Vorreiter auf diesem Gebiet war Kakavas [89], der mit seinen Co-Autoren die ersten umfassenden Experimente an ungefüllten Elastomeren durchführte. Die experimentellen Untersuchungen an Elastomeren auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk dienten der umfassenden Analyse des sich einstellenden kompressiblen Deformationsverhaltens infolge geometrischer Zwangsbedingungen. Später entwickelte Kakavas [95] einen Ansatz, um aus den experimentell ermittelten Steifigkeiten den Volumenanteil an Kavitäten sowie eine effektive Querkontraktionszahl zu bestimmen. Der überwiegende Anteil bisher veröffentlichter Studien zur Untersuchung der Kavitation in ungefüllten Elastomeren nutzte Modellwerkstoffe. Brown & Creton [24] beobachteten die Frühphase der Kavitation in Klebstoffen (engl.: adhesives). Experimentell ermittelte Unterschiede zwischen makroskopischer und lokaler Dehnrate lassen darauf schließen, dass die Kavitation durch die Freisetzung elastisch gespeicherter Energie gesteuert wird. Dorfmann et al. [96] charakterisierten die Kavitation an Pancake-Prüfkörpern ungefüllter Elastomere anhand der experimentell ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven. Die sich mit steigender, zyklischer Dehnung verringernden Steifigkeiten und Festigkeiten lassen sich durch eine fortschreitende innere Schädigung erklären. Eine interessante Erkenntnis von Dorfmann et al. ist, dass bei ausreichend großem Geometriefaktor S , der Verlauf einer technischen Spannungs-Dehnungs-Kurve äquivalent zum Kurvenverlauf des hydrostatischen Spannungsanteils als Funktion der relativen Volumenänderung ist. Diese Erkenntnis war wegweisend für die Interpretation des mechanischen Verhaltens von Elastomeren unter geometrischen Zwangsbedingungen. Der Einfluss der Anbindung einer Elastomerprobe an einen Edelstahl-Probenhalter war im Fokus der Arbeit von Chiche et al. [97]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Probenpräparation einen entscheidenden Einfluss auf die Nutzbarkeit von Pancake-Prüfkörpern hat. Weist die Grenzfläche zwischen Elastomerprobe und Proben-

halter bereits mikroskopische Einschlüsse auf, so steuern deren Größe und Anzahl die Bildung von Kavitäten. Die Bestimmung von Einflussfaktoren auf das von Gent & Lindley [8] eingeführte Kavitationskriterium p_m war Gegenstand der Untersuchungen von Cristiano et al. [98]. Für Modellwerkstoffe auf Basis von Polyurethan zeigte sich mit steigender Temperatur eine Verringerung von p_m und damit auch von der einzubringenden Kraft, die zur Initiierung der Kavitation notwendig ist. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je kürzer die Polymerketten des Elastomers sind. In der Studie von Poulain et al. [99] wurde die Kavitation in Polydimethylsiloxan untersucht. Die für die Kavitation notwendigen Zwangsbedingungen wurden durch in das Elastomernetzwerk eingebrachte Glaskugeln erzeugt. Diese Glaskugeln haben einen ähnlichen Effekt wie große Füllstoffstrukturen und führen zur Ablösung der Polymermatrix. Der Grund dafür ist die geringe Oberflächenaktivität von Glaskugeln sowie deren geringes Vermögen, physikalische Bindungen einzugehen. Der Verlauf der Kavitation wurde optisch untersucht. Das Einsetzen der Kavitation, d.h. das Erscheinen erster Kavitäten, ist ein extrem schneller Prozess mit einer Deformationsrate von 100 s^{-1} . Interessanterweise wird in den Arbeiten dieser Forschergruppe [20, 99] die Kavitation zumeist als ein reversibler Prozess beschrieben. Den experimentellen Beobachtungen nach schließen sich die Kavitäten nach Entlastung wieder. Bei erneuter Belastung bilden sich die neuen Kavitäten unabhängig von den vorangegangenen Kavitäten neu. Eine Erklärung für die Reversibilität der Kavitation lässt sich darin finden, dass sich die verwendeten Modell-Elastomere durch einen sehr niedrigen Gelanteil auszeichnen und die Elastomere damit als stark untervernetzt zu betrachten sind. Aufbauend auf der Grundlagenarbeit von Gent & Tompkins [14] haben Ono et al. [26] an (teil-) transparenten Ethylen-Propylen-Dien-Elastomeren die Kavitation infolge der Diffusion von Wasserstoff bei hohem Druck und unter zyklischer Belastung untersucht. In Anlehnung der Ergebnisse dieser Experimente können verschiedene Typen von Defekten unterschieden werden: *“Cavity referred to a smaller defect than a crack. (...) cavities could disappear, or re-appear and grow, during cycling. Cracks referred to irreversible large defects, growing from coalescent surrounding cavities (...)”* [26]. Außerdem konnte das Zusammenwachsen benachbarter Kavitäten nur beobachtet werden, wenn die Zeitskala hinreichend lang ist, z.B. infolge von Gasdiffusion durch die Wandungen der Kavitäten.

Nochmals sei hervorgehoben, dass Begriffsklärung und Definition zu „Kavitation“ essentiell für das Verständnis der Ergebnisse sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird Kavitation als irreversibler Schädigungsprozess verstanden, weshalb ein Heilungsprozess bei zyklischer Belastung nicht möglich ist. Diese Auffassung lässt sich mit Ergebnissen anderer experimenteller Studien verifizieren, in denen vorgestellt wird, dass extreme Spannungszustände zu Kettenbruch führen. Dies kann z.B. mittels Fluoreszenz-Analyse nachgewiesen werden, wobei unter mechanischer Belastung Kettensegmente versagen können, welche dadurch Radikale bilden und Photonen im sichtbaren Spektrum emittieren [76].

Modellierung der Kavitation in Elastomeren

Aufgrund des irreversiblen Charakters der Kavitation kann eine Modellierung nur realistisch sein, wenn diese eine Schädigung unter Anwendung geeigneter (Schädigungs-) Parameter berücksichtigt [100]. Hierzu wurden in den vergangenen 30 Jahren große Fortschritte gemacht, jedoch ist die Modellierung des Phänomens Kavitation weiterhin nur bedingt realitätsnah, da z.B. bisher kein generalisierbares Kavitationskriterium definiert werden konnte. Das Phänomen der Kavitation zeigt auf, dass die konventionell genutzten konstitutiven Materialgesetze, welche für Elastomere ein inkompressibles Deformationsverhalten zu Grunde legen, zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens unter mehrachsiger Zugbelastung ihre Grenzen erreichen. Vielmehr muss anerkannt und berücksichtigt werden, dass unter geometrischen Zwangsbedingungen die Annahme der Inkompressibilität an Gültigkeit verliert [95]. Zusammenfassende Publikationen zur Modellierung der Kavitation mit verschiedenen Ansätzen wurden unter anderem von Gent [101], Horgan & Polignone [17], Fond [102], Le Cam [21], Hamdi et al. [103] sowie Creton & Ciccotti [104] veröffentlicht. Im Wesentlichen unterscheiden sich die bisherigen Ansätze darin, ob

- Isotropie angenommen wird oder nicht,
- Inkompressibilität angenommen wird oder nicht,
- eine intrinsischer Defektpopulation berücksichtigt wird oder nicht,
- für das Wachstum von Kavitäten deren Größe berücksichtigt wird oder nicht.

Nachfolgend wird eine Auswahl von in der Literatur beschriebenen Ansätzen zur Herleitung eines passenden konstitutiven Gesetzes vorgestellt, mit denen insbesondere der Beginn der Kavitation abgebildet werden kann. Eine der ersten Veröffentlichungen zur Modellierung der Volumenänderung infolge Kavitation kam von Gee [105]. Den zugrundeliegenden Annahmen folgend, kann die Volumenänderung in einem isotropen Material berechnet werden, ohne die Mehrachsigkeit des Spannungszustands berücksichtigen zu müssen. Für $\varepsilon < 2.0$, repräsentiert das genutzte Modell mit seinen Erweiterungen die experimentell ermittelten Daten in guter Näherung, ohne kritische Effekte, wie Kavitation und SIC, zu berücksichtigen. In der Arbeit von Gent & Lindley [8] wurde ein Kavitationskriterium in scheinbar generalisierter Form vorgestellt; Gleichung (2.3-1). Während die lineare Abhängigkeit des kritischen Werts der hydrostatischen Spannung p_m vom Elastizitätsmodul E durch viele Autoren bestätigt wurde, zeigten erstmals Cristiano et al. [98], dass dieser Zusammenhang keineswegs linear ist. Ein erster analytischer Ansatz zur Beschreibung des Kavitationskriteriums basiert auf der Studie von Ball [17] aus dem Jahr 1982. Ball zeigte, dass für eine bestimmte Auswahl an Materialgesetzen Lösungen existieren, die mit der Entstehung von Kavitäten korrespondieren. Der theoretisch ermittelte kritische hydrostatische Spannungswert zum Einsetzen der Kavitation passt zum Beispiel für ein Neo-Hooke'sches Material ausreichend gut mit den experimentellen Ergebnissen von Gent & Lindley [8] zusammen. Kakavas [106] entwickelte einen mathematischen Ausdruck, um mit dem Neo-Hooke-Ansatz die laterale Kontraktion eines Pancake-

Prüfkörpers modellieren zu können. Das erweiterte Modell kann eine präzise Abbildung experimenteller Ergebnisse bis zu $\varepsilon \approx 0.06$ gewährleisten. Ein erster Ansatz zur Abschätzung der Porosität, d.h. des Volumenanteils intrinsischer Defekte, erfolgte ebenfalls von Kakavas [107], der eine effektive Defektpopulation aus dem Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurven unter geometrischen Zwangsbedingungen ermittelte. Demnach ist bei einem Geometriefaktor von $S = 4$, von einer Porosität von etwa 3 % auszugehen. Mars & Fatemi [108] analysierten den Versagensverlauf unter Berücksichtigung verschiedener Netzwerkstrukturen, die eine inhomogene Spannungsverteilung hervorrufen können und berücksichtigten dabei u.a. die Größenvariation von Füllstoffagglomeraten. Horgan & Abeyaratne [109] sowie Sivaloganathan [110] studierten in einem elastischen, kompressiblen Zylinder eingeschlossene Defekte auf deren Deformationsverhalten. Die Arbeiten von Lopez-Pamies [20] konzentrieren sich auf die Modellierung des makroskopischen Werkstoffverhaltens unter Berücksichtigung einer intrinsischen Defektpopulation sowie belastungsinduzierten Strukturänderungen. Lefèvre [111] zeigte, dass das Wachstum von intrinsischen Defekten erheblich vom Geometriefaktor eines Pancake-Prüfkörpers abhängt. Je höher dieser Faktor, d.h. je dünner der Pancake-Prüfkörper, desto mehr intrinsische Defekte weiten sich während der Zugbelastung zu Kavitäten auf (Bild 2-10).

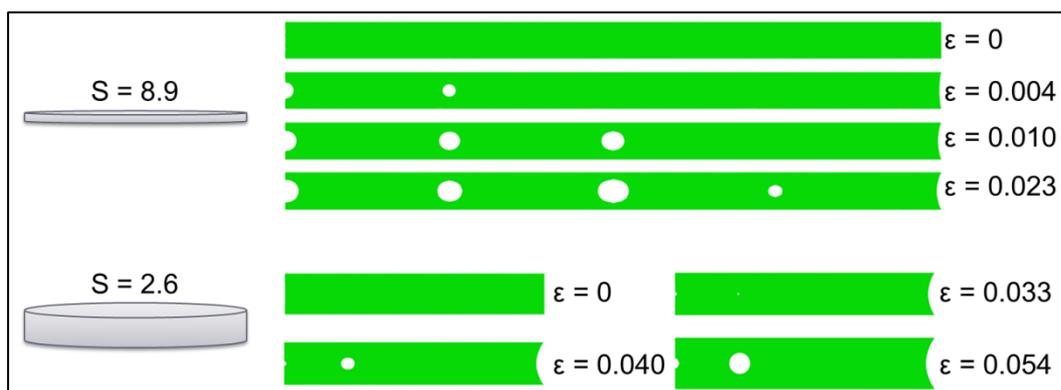


Bild 2-10. Wachstum intrinsischer Defekte in Pancake-Prüfkörpern mit fortschreitender Zugbelastung unter Variation des Geometriefaktors S , Darstellung nach [111].

Abgesehen von der präzisen Bestimmung und Vorhersage des Beginns der Kavitation ist auch die Charakterisierung des Kavitätenwachstums mit fortschreitender Zugbelastung ein wichtiger Aspekt. Im Sinne von phänomenologischen Modellen repräsentiert dieses Wachstum den Versagensverlauf. Unter anderem Gent & Wang [112] und Fond [113] erweiterten das bekannte Konzept von Griffith [45] (Kapitel 2.3), um die irreversible Aufweitung von kugel- oder linsenförmigen Kavitäten in Neo-Hooke'schen Materialien zu beschreiben. Weitere Forschergruppen [114, 115] beschäftigten sich mit Untersuchungen in dieser Richtung und diskutierten insbesondere die Form der Kavitäten, insbesondere kugelförmig oder zylindrisch, unter homogener Zugbelastung. Beispielsweise Dorfmann et al. [25] diskutierten mit der Pseudo-Elastizitätstheorie das Materialverhalten unter Berücksichtigung der Dehn-

energiedichte bei zyklischer Deformation. Diese Theorie beschreibt den Schädigungsverlauf infolge Kavitation für kleine bis mittlere Dehnungen sehr gut. Eine Studie von Gent & Tompkins [15] bezogen den infolge der Oberflächenspannung von kleinen Kavitäten hervorgerufenen Widerstand gegen Deformation in das Kavitationskriterium mit ein.

Im vergangenen Jahrzehnt wurden außerdem Versuche unternommen, den Beitrag von strukturellen Schädigungsmechanismen auf den Kavitationsprozess zu simulieren. Melnikov & Leonov [116] entwickelten dafür ein Modell, welches das Konzept des Kettenbruchs berücksichtigt. Mittels atomistischer Molekulardynamik-Simulation konnten Pavlov & Khalatur [117] virtuell zeigen, wie der belastungsinduzierte Übergang von Bereichen niedriger Dichte hin zu mikroskopischen Kavitäten am wahrscheinlichsten erfolgen kann.

2.5 Ableitung von Untersuchungsansätzen zur Charakterisierung und Beschreibung der Kavitation in Elastomeren

Auf Grundlage der Literaturrecherche ist festzuhalten, dass weiterhin offene Fragen zum Phänomen der Kavitation in Elastomeren bestehen. Deshalb sind weitere grundlegende experimentelle Untersuchungen erforderlich, die im Fokus der hier vorliegenden Arbeit stehen.

Konkrete Untersuchungsaufgaben sind:

- Untersuchungen zur Kavitation in ungefüllten Elastomeren
- Untersuchungen des Einflusses der Netzwerkeigenschaften auf die Kavitation
- Untersuchung der Kavitation in rußverstärkten Elastomeren
- Untersuchungen zum Einfluss geometrischer Zwangsbedingungen auf die Kavitation
- Festlegung und Bestimmung eines Kavitationskriteriums
- Korrelation zwischen Einflussfaktoren und Kavitationskriterium

Maßnahmen zur Realisierung der vorgestellten Untersuchungsaufgaben:

- Konstruktive Entwicklung sowie methodische Optimierung geeigneter Experimente zur Charakterisierung der Kavitation, z.B. Dilatometrie, Röntgen-Mikrotomographie, Kleinwinkel-Röntgenstreuung
- Durchführung von *in situ* Experimenten
- Optimierte Bearbeitung und -auswertung von experimentellen Daten
- Ausführliche Diskussion und Bewertung experimenteller Ergebnisse sowie Ableitung verallgemeinerbarer Trends zur Beschreibung der Kavitation

3 Vorbetrachtungen zum Deformationsverhalten von Elastomeren

3.1 Allgemeine Grundlagen

Elastomertypisches Verhalten bei kleinen Deformationen

Im unbelasteten Zustand sowie bei sehr kleinen Deformationen können Elastomere als isotrope, elastische Festkörper betrachtet und mit den zwei unabhängigen Lamé-Konstanten beschrieben werden. Die Lamé-Konstanten können mit den Kennwerten Elastizitätsmodul E und Kompressionsmodul K ausgedrückt werden [118]. E repräsentiert den materialimmanenten Widerstand gegen Gestaltänderung und K den materialimmanenten Widerstand gegen Volumenänderung [2]. E und K stehen über die Querkontraktionszahl ν in folgendem linearen Zusammenhang:

$$K = \frac{E}{3 * (1 - 2\nu)} \quad (3.1-1)$$

Unter der für Elastomere oft getroffenen Annahme absoluter Inkompressibilität sind $\nu = 0.5$ und $K \rightarrow \infty$. Damit ist eine Volumenänderung trotz mechanischer Belastung ausgeschlossen. Dass diese Annahme eher theoretischer Natur ist, wird im Verlauf dieser Arbeit weiter diskutiert, z.B. in Kapitel 5.4.2. Für numerische Berechnungen wird für ungefüllte Elastomere meist $\nu = 0.4999$ angenommen, um numerische Instabilitäten, d.h. Divergenzen, zu vermeiden. Unter Berücksichtigung von $\nu \approx 0.5$ ergibt sich der Schubmodul G mit:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \approx \frac{E}{3} \quad (3.1-2)$$

Elastomertypisches Verhalten bei großen Deformationen

Bei großen Deformationen ist das mechanische Verhalten von Elastomeren durch Hyperelastizität gekennzeichnet. Diese kann durch die Verzerrungsenergiedichte-Funktion Ψ beschrieben werden, welche aus zwei Termen besteht: (i) der Dehnenergiedichte W und (ii) der Volumenänderungsenergiedichte U .

Ψ kann für homogene isotrope Materialien auf Basis der Invarianten des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors (I_1, I_2, I_3) beschrieben werden [1]. Für den Zusammenhang zwischen diesen Invarianten und der Verstreckung $\lambda = (\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$, mit $\lambda = (\varepsilon + 1)$, gelten die folgenden Beziehungen:

$$\Psi = \Psi(I_1, I_2, I_3) = W(I_1, I_2) + U(I_3) \quad (3.1-3)$$

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2; I_2 = (\lambda_x * \lambda_y)^2 + (\lambda_y * \lambda_z)^2 + (\lambda_x * \lambda_z)^2; \\ I_3 &= (\lambda_x * \lambda_y * \lambda_z)^2 \end{aligned} \quad (3.1-4)$$

Unter Annahme von Inkompressibilität ergibt sich $I_3 = 1$ und $U = 0$. Demzufolge lässt sich das hyperelastische Verhalten von Elastomeren mit der Dehnenergiedichte hinreichend beschreiben. Bedeutende Studien zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Elastomeren sind neben Mooney & Rivlin [32, 119] außerdem von Ogden [120], Arruda & Boyce [121] sowie Kaliske & Heinrich [122] vorgenommen worden. Aus experimentellen Daten, z.B. eines Zugversuchs, kann die Dehnenergiedichte W durch Integration der Spannung σ über die Dehnung ε berechnet werden.

$$W = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.1-5)$$

Während die Simulation des inkompressiblen Materialverhaltens von Elastomeren gut realisiert werden kann, wurde der Einfluss von Volumenänderungsenergiedichte $U(I_3)$ auf die Verzerrungsenergiedichte-Funktion Ψ bisher wenig betrachtet. Im Allgemeinen wird dieser Teil der Energiedichte als Funktion der Volumendehnung J verstanden, d.h. $U(J)$. Unter der Annahme einer vorhandenen Anzahl an Fehlstellen eignen sich einige etablierte Modelle, z.B. von Blatz & Ko [123], für die Beschreibung einer Volumenänderung. Ein wesentlicher Kritikpunkt an diesen Modellen ist, dass diese bisher häufig auf ein geringes Level an Kompressibilität beschränkt sind.

3.2 Deformationsverhalten von Elastomeren unter komplexen Belastungszuständen

Übersicht zu verschiedenen Belastungs- und Deformationszuständen

Unabhängig davon, ob das Deformationsverhalten durch Volumenänderung beeinflusst wird, lassen sich homogene und inhomogene Deformationen unterscheiden. Der theoretische Fall der homogenen Deformation setzt voraus, dass alle Volumenelemente eines Körpers die gleiche Deformation erfahren. Mit anderen Worten, wirkt auf jedes Volumenelement eines Körpers die Deformation mit gleicher Intensität, Art und Richtung, wird diese als homogen bezeichnet. Obwohl die Annahme einer homogenen Deformation in der Praxis selten Bestand hat, wird diese oft zur Minimierung der Komplexität des realen Deformationsverhaltens vorausgesetzt. Elastomere können verschiedenen komplexen Belastungssituationen ausgesetzt sein. Einige Beispiele dazu sind in Bild 3-1 schematisch dargestellt.

In Abhängigkeit vom Deformationszustand sind die Anteile der Verstreckung $\lambda = (\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ oft verschieden voneinander. Unter uniaxialer Deformation wirkt ein ebener Spannungszustand (ESZ, engl.: plane stress). Dabei wird vorausgesetzt, dass die Spannungskomponenten in der Ebene normal zur Belastung, σ_y und σ_z , vernachlässigt werden können. Der Körper kann sich in diesem Fall nahezu ohne Einschränkung verformen. Dagegen sind beim ebenen Verzerrungszustand (EVZ,

engl.: plane strain) alle Verzerrungskomponenten senkrecht zur betrachteten Ebene vernachlässigbar. Infolgedessen stellt sich ein mehrachsiger Spannungszustand ein. Sind alle drei Spannungskomponenten, σ_x , σ_y und σ_z , gleich groß, tritt der Spezialfall des hydrostatischen Spannungszustands auf. Mithin muss für den EVZ für die Verzerrungsenergie-dichte-Funktion auch der zweite Term, $U(I)$, berücksichtigt werden; Gleichung (3.1-3).

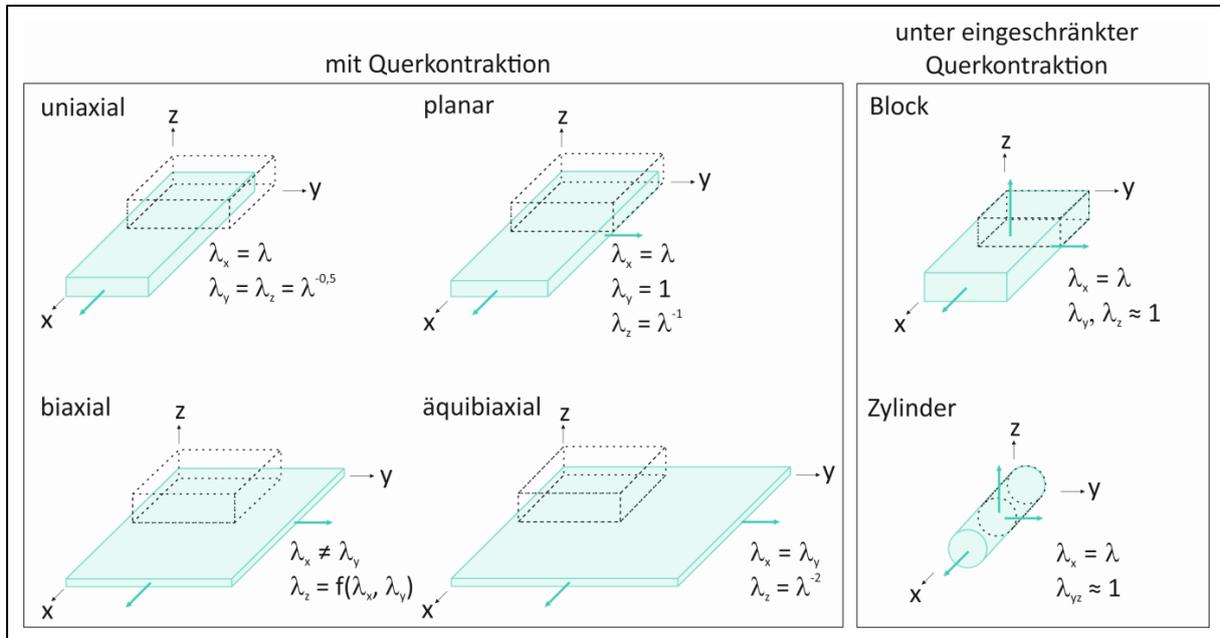


Bild 3-1. Übersicht zu komplexen Deformationszuständen.

Berechnung der Spannungskomponenten bei Isotropie

Angenommen seien sehr kleine Deformationen, sodass das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz genutzt werden kann. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor σ und dem Dehnungstensor ε .

$$\sigma = C * \varepsilon \quad (3.2-1)$$

C ist der Elastizitätstensor mit zunächst 81 Komponenten. Mit der Einstein'schen Summenkonvention kann Gleichung (3.2-1) wie folgt ausgedrückt werden.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.2-2)$$

Die Anzahl der Elastizitätskomponenten für C wird unter Annahme nachfolgender Symmetriebedingungen auf 21 reduziert [118]. (i) Der Spannungstensor σ ist aufgrund der Drehimpulsbilanz symmetrisch, weshalb $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ gilt. (ii) Der Dehnungstensor ε kann für kleine Auslenkungen als linearisiert angenommen werden, sodass $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ gilt. Mithin ergibt sich die Hauptsymmetrie $C_{ijkl} = C_{klij}$. Danach können die Komponenten von σ und ε mit Hilfe der Voigt'schen Notation jeweils in einem

Spaltenvektor zusammengefasst werden [118]. Falls Schubdeformation vernachlässigt werden kann, gilt

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (3.2-3)$$

Für Elastomere sind die mechanischen Eigenschaften in allen Raumrichtungen gleich, weshalb mechanische Isotropie angenommen und der Elastizitätstensor C über die Lamé-Konstanten beschrieben werden kann [118]. Diese können in Abhängigkeit von K und E ausgedrückt werden, so dass sich Gleichung (3.2-4) ergibt.

$$C = \begin{bmatrix} \frac{3K(3K-E)}{9K-E} + \frac{6KE}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} \\ \frac{3K(3K-E)}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} + \frac{6KE}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} \\ \frac{3K(3K-E)}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} & \frac{3K(3K-E)}{9K-E} + \frac{6KE}{9K-E} \end{bmatrix} \quad (3.2-4)$$

Unter der für Elastomere verallgemeinerbaren Annahme, dass $K \gg E$ [2], gilt für C schließlich näherungsweise

$$C = \begin{bmatrix} K + \frac{2}{3}E & K & K \\ K & K + \frac{2}{3}E & K \\ K & K & K + \frac{2}{3}E \end{bmatrix} \quad (3.2-5)$$

Sonderfall: eingeschränkte Querkontraktion

Für den Sonderfall der Deformation unter eingeschränkter Querkontraktion, wie bei einem auf Zug belasteten Pancake-Prüfkörper, wirkt die Dehnung nur in Belastungsrichtung ε_x . Unter idealisierten Bedingungen ist eine Querkontraktion in diesem Fall nicht möglich. Damit können die Spannungskomponenten σ_x , σ_y und σ_z gemäß den Gleichungen (3.2-3) und (3.2-5) wie folgt ausgedrückt werden.

$$\sigma_x = \left(K + \frac{2}{3}E \right) * \varepsilon_x \quad (3.2-6)$$

$$\sigma_y = \sigma_z = K * \varepsilon_x \quad (3.2-7)$$

In Belastungsrichtung setzt sich die Spannungskomponente σ_x aus einem isochoren und einem volumetrischen Anteil zusammen. Der isochore Anteil entspricht der Zugspannung unter uniaxialer Deformation σ_s und der volumetrische Anteil wird durch die hydrostatische Spannungskomponente σ_{HT} repräsentiert.

$$\sigma_x = \sigma_s + \sigma_{HT} \quad (3.2-8)$$

Aus den Spannungskomponenten σ_x , σ_y und σ_z kann der hydrostatische Spannungsanteil σ_{HT} berechnet werden [118].

$$\sigma_{HT} = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (3.2-9)$$

In diesem Fall ist σ_{HT} ein Ausdruck für die maximal wirkende hydrostatische Spannung im Zentrum eines Pancake-Prüfkörpers mit einer infinitesimalen Dicke h und einem unendlichen Radius r . Der isochore Zugspannungsanteil σ_s kann schließlich gemäß Gleichung (3.2-8) wie folgt berechnet werden.

$$\sigma_s = \left(K + \frac{2}{3}E\right) * \varepsilon_x - \frac{1}{3}\left(K + \frac{2}{3}E + K + K\right) * \varepsilon_x = \frac{4}{9}E * \varepsilon_x \quad (3.2-10)$$

Beispiel: Für den Pancake-Prüfkörper eines ungefüllten Elastomers werden pragmatisch folgende Kennwerte angenommen: $E = 2$ MPa, $K = 2000$ MPa, $\varepsilon_x = 0.04$ und $S \gg 0$. Gemäß den Gleichungen (3.2-9) und (3.2-10) ergeben sich $\sigma_{HT} = 80$ MPa und $\sigma_s = 0.036$ MPa.

3.3 FE-Analyse zur Charakterisierung des Deformationsverhaltens von Pancake-Prüfkörpern

Randbedingungen für die FE-Analyse

Für die FE-Analyse wurde *Ansys, Version R19.1 Academic*, genutzt. Das ausführliche Skript für die Durchführung der FE-Analyse ist im Anhang zu finden.

Aufgrund der geometrischen Symmetrie kann für axialsymmetrische Pancake-Prüfkörper die Berechnung an einem Viertel der 2D-Ansicht erfolgen. Die Probenhalter und die Klebschicht werden als undeformierbar definiert, sodass ausschließlich die Deformation der Elastomerprobe analysiert wird. Die Modellgeometrie ist über eine gleichmäßige Verteilung von 8-Knoten-Rechteckelementen diskretisiert. Die Anzahl dieser Elemente beträgt in radialer Richtung ($r * 10$) und in axialer Richtung ($h * 10$), wobei r und h Radius und Dicke von Pancake-Prüfkörpern repräsentieren. Details zu den in dieser Arbeit verwendeten Prüfkörpergeometrien sind dem Kapitel 4.2 zu entnehmen.

Unter der pragmatischen Annahme isotroper, homogener, kompressibler Deformationen kann für kleine Dehnungen das Neo-Hooke'sche Materialgesetz genutzt werden [3]. Dieses Materialmodell ist zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Elastomeren bei sehr kleinen Dehnungen geeignet und bietet den Vorteil, dass lediglich zwei Materialparameter, C_1 und D_1 , bestimmt werden müssen.

$$W = C_1[(I_1 - 3 - 2 * \ln(J))] + D_1 [J - 1]^2 \quad (3.3-1)$$

$$\text{mit } C_1 = \frac{G}{2} = \frac{E}{6} \text{ und } D_1 = \frac{2}{K}, \text{ falls } K \gg E, \text{ sowie } J = \lambda^3.$$

Auch wenn konstitutive Materialmodelle das Deformationsverhalten von Elastomeren besser beschreiben können, ist die Anzahl der für diese Beschreibung notwendigen Parameter teils erheblich höher und die numerische Analyse komplexer. Für die FE-Analyse dieser Arbeit wurde $E = 2 \text{ MPa}$ festgelegt. Dieser Wert ist für ungefüllte Elastomere sinnvoll und repräsentativ. Für den Kompressionsmodul wurde $K = 20 \text{ MPa}$ definiert. Somit ist K zwar etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner gegenüber elastomertypischen Werten [2], doch damit wird ein kompressibles Deformationsverhalten simuliert. Für die FE-Analyse mit dem Neo-Hooke-Ansatz [3] ergeben sich die Materialparameter zu $C_1 = \frac{E}{6} = 0.333$, $D_1 = \frac{2}{K} = 0.100$ und $\nu = \frac{3K-E}{6K} = 0.4833$.

Bestimmung der hydrostatischen Spannung in Abhängigkeit vom Geometriefaktor

Aus Daten der FE-Analyse können die Spannungsanteile für alle Raumrichtungen σ_x , σ_y und σ_z und jede Position bestimmt werden. Aus σ_x , σ_y und σ_z kann nach Gleichung (3.2-9) die hydrostatische Spannung σ_{HT} berechnet werden. Bild 3-2 zeigt die Verteilung von σ_{HT} in der untersuchten 2D-Ansicht eines auf $\varepsilon = 0.04$ gedehnten Pancake-Prüfkörpers. Diese Darstellung verdeutlicht die inhomogene Spannungsverteilung in gedehnten Pancake-Prüfkörpern. Infolge der ausgeprägten hydrostatischen Spannung in Zentrumsnähe wird in diesem Bereich eine Schädigung, d.h. die Kavitation, am wahrscheinlichsten beginnen. Entlang der Äquatorebene eines Pancake-Prüfkörpers, d.h. bei $x = 0$, kann σ_{HT} in Abhängigkeit vom Radius r bestimmt werden. Im Zentrum des Pancake-Prüfkörpers, d.h. bei $x = 0$ und $y = 0$, erreicht die hydrostatische Spannungskomponente das Maximum $\sigma_{HT,max}$. Im Randbereich, d.h. bei $x = 0$ und $y = r$, tendiert σ_{HT} hingegen zu null.

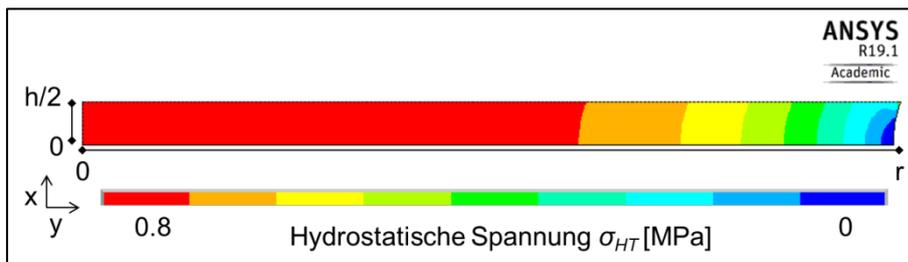


Bild 3-2. Axialsymmetrische FE-Simulation der hydrostatischen Spannung für ein Viertel eines auf $\varepsilon = 0.04$ gedehnten Pancake-Prüfkörpers mit der Dicke h ; $S = 5.0$.

Bild 3-3 zeigt die normierte hydrostatische Maximalspannung ($\sigma_{HT,max} / \sigma_x$) entlang der Äquatorebene eines Pancake-Prüfkörpers in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S . Die Werte von ($\sigma_{HT,max} / \sigma_x$) nähern sich, beeinflusst durch S , dem Grenzwert '1' an. Für uniaxiale Zugbelastung wurde ein fiktiver Geometriefaktor von $S = 0$ angenommen.

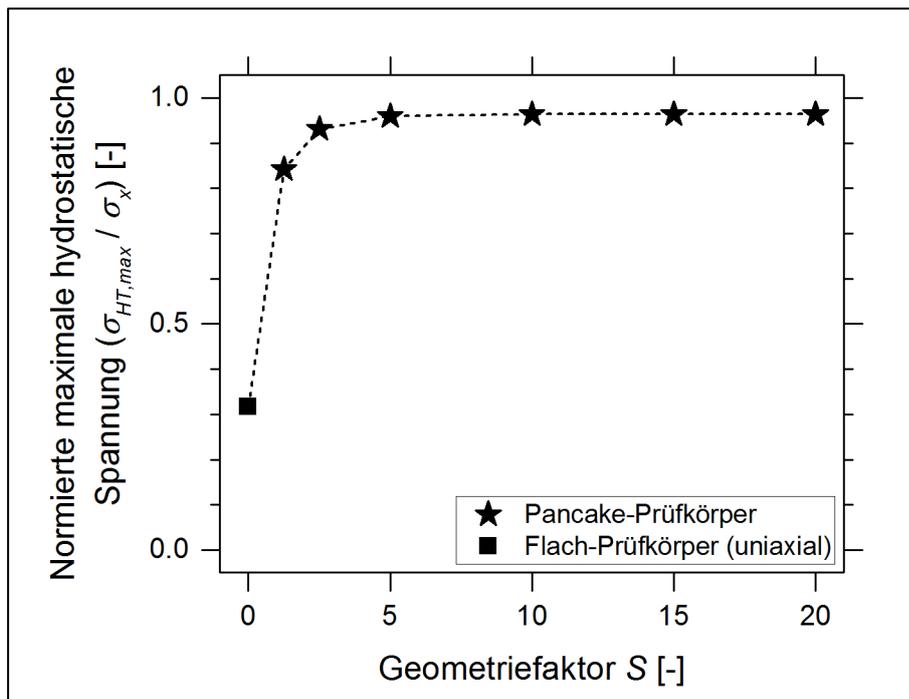


Bild 3-3. Ergebnisse der FE-Analyse zur normierten maximalen hydrostatischen Spannung in Abhängigkeit vom Geometriefaktor. Die Linie dient der Orientierung.

Charakterisierung der Spannungsmehrachsigkeit in Abhängigkeit vom Geometriefaktor

Um die extremen Spannungszustände in auf Zug belasteten Pancake-Prüfkörpern in allgemeiner Form zu quantifizieren, kann der Grad der Spannungsmehrachsigkeit η , wie z.B. von Drass et al. [80] beschrieben, über die Mehrachsigeitszahl \hbar ausgedrückt werden. \hbar ist typischerweise definiert als der Quotient von hydrostatischem Spannungsanteil σ_{HT} (Gleichung (3.2-9)) und der von-Mises-Vergleichsspannung σ_V [124].

$$\eta = 3|\hbar| \tag{3.3-2}$$

$$\hbar = \frac{\sigma_{HT}}{\sigma_V} \tag{3.3-3}$$

$$\sigma_V = \sqrt{(\sigma_x^2 - \sigma_x\sigma_y - \sigma_x\sigma_z + \sigma_y^2 - \sigma_y\sigma_z + \sigma_z^2)} \tag{3.3-4}$$

Für den Grad der Spannungsmehrachsigkeit η können unterschiedlichen Belastungssituationen folgende kritische Werte zugeordnet werden [80]:

- Scherung $\eta = 0 \pm 0.2$
- uniaxialer Zug $\eta = 1.0 \pm 0.3$
- biaxialer Zug $\eta = 2.0 \pm 0.3$
- hydrostatischer Zug $\eta > 2.0$

Mittels FE-Analyse wurde der Grad der Spannungsmehrachsigkeit für verschiedene Geometriefaktoren S bestimmt (Bild 3-4). In der Äquatorebene eines Pancake-Prüfkörpers nimmt η , analog zur hydrostatische Spannung σ_{HT} , vom Maximum im Zentrum zum Randbereich hin ab. Mit steigendem S , vergrößern sich nicht nur die η -Werte, sondern auch der Bereich, in dem η besonders ausgeprägt ist.

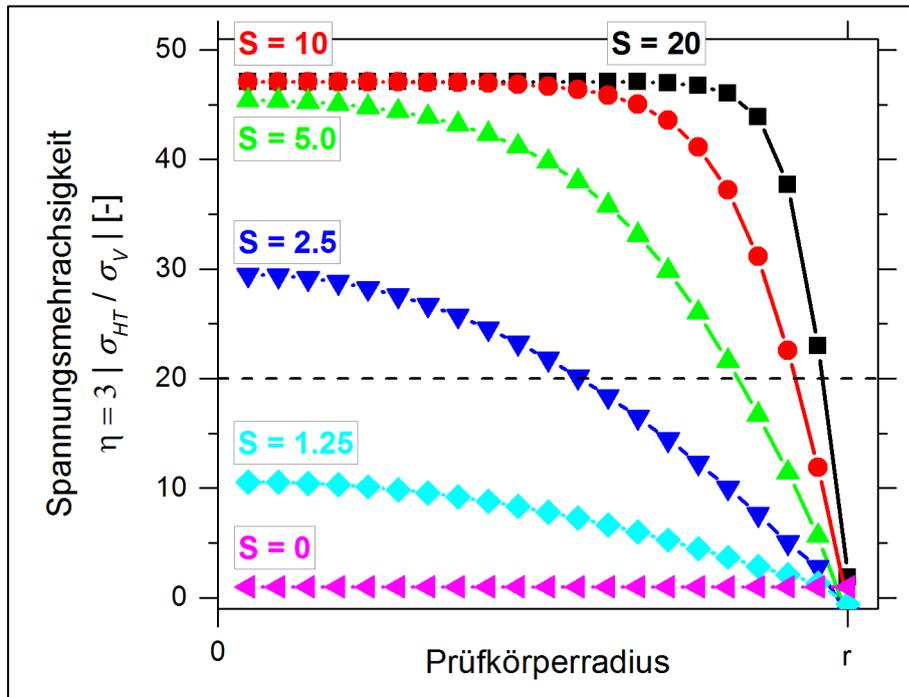


Bild 3-4. Ergebnisse der FE-Analyse zur Charakterisierung der Spannungsmehrachsigkeit entlang der Äquatorebene von Pancake-Prüfkörpern mit unterschiedlichen Geometriefaktoren S . Die gestrichelte Linie markiert das kritische Niveau der Spannungsmehrachsigkeit.

Die gestrichelte Linie in Bild 3-4 kennzeichnet das kritische Niveau von $\eta = 20$, ab welchem mit Kavitation zu rechnen ist [80]. Die Ergebnisse der FE-Analyse deuten an, dass für sehr kleine S die Spannungsmehrachsigkeit in Pancake-Prüfkörpern nicht ausreicht, um Kavitation zu initiieren. Beispielsweise ist für einen uniaxialen Zugprüfkörper $\eta = \text{konst.} = 1$. Den in Bild 3-4 gezeigten Ergebnissen ist außerdem zu entnehmen, dass der Randbereich von Pancake-Prüfkörpern keine Kavitäten aufweisen wird und die Breite dieses Bereichs außerdem vom Geometriefaktor S abhängig ist (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1. Ergebnisse der FE-Analyse zur theoretischen relativen Breite des Randbereichs ohne Kavitäten (b^*/r) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S .

Geometriefaktor	S	-	1.25	2.5	5.0	10.0	20.0
Relative Breite des Randbereichs ohne Kavitäten	(b^*/r)	-	-	0.43	0.20	0.10	0.05

Die Ergebnisse der FE-Simulationen wiesen keine Abhängigkeiten zwischen η in Abhängigkeit der Prüfkörpergeometrie und der aufgetragenen Dehnung aus. Weitere Ergebnisse der FE-Analyse zum Grad der Spannungsmehrachsigkeit in uniaxialen und gekerbten Flach-Prüfkörpern sind im Anhang zu finden.

4 Experimentelles

4.1 Werkstoffe

Für diese Arbeit sind Kautschukmischungen genutzt worden, die vom Projektpartner Sumitomo Rubber Industries Ltd., Kobe (Japan) hergestellt wurden. Als Polymerbasis wurde nicht kristallisierender, nicht ölverstrecker Styrol-Butadien-Kautschuk vom Typ *SBR Nipol 1502* von Zeon Co. verwendet. Die Mischungsherstellung erfolgte im Innenmischer unter Zugabe typischer Rezepturbestandteile. Die vollständige Übersicht zu den Rezepturen der untersuchten Kautschukmischungen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Auf die Zugabe von Zinkoxid (kurz: ZnO), typischerweise als Vernetzungsaktivator für die Schwefelreaktion genutzt, wurde größtenteils gezielt verzichtet, um einen möglichen Einfluss von ZnO-Partikeln auf die Kavitation auszuschließen. Zu Vergleichszwecken wurden allerdings auch Kautschukmischungen hergestellt, die ZnO mit unterschiedlichen Primärpartikeldurchmessern enthalten. Die Kautschukmischungen wurden hinsichtlich des Füllstoffanteils variiert, d.h. der Rußanteil vom Typ *N220* betrug zwischen 0 und 30 phr.

Tabelle 4-1. Übersicht zu Rezepturen von in dieser Arbeit verwendeten Kautschukmischungen (Angaben in phr).

Bezeichnung	SBR	Ruß	Stearinsäure	Alterungsschutz	μZnO^*	nZnO**	Beschleuniger	Schwefel	t_v^{***} [min]
SBR00-1	100	0	2.0	2.0	0	0	0.6	0.6	23
SBR00-2	100	0	2.0	2.0	0	0	1.3	1.4	21
SBR00-3	100	0	2.0	2.0	0	0	1.9	2.0	20
SBR00-4	100	0	2.0	2.0	2.0	0	1.3	1.4	13
SBR00-5	100	0	2.0	2.0	0	2.0	1.3	1.4	13
SBR10-1	100	10	2.0	2.0	0	0	1.3	1.4	16
SBR20-1	100	20	2.0	2.0	0	0	1.3	1.4	17
SBR30-1	100	30	2.0	2.0	0	0	1.3	1.4	19

*ZnO mit durchschnittlichem Primärpartikeldurchmesser 0.600 μm

**ZnO mit durchschnittlichem Primärpartikeldurchmesser 0.065 μm

*** Vulkanisationszeit t_v bei einer Temperatur von 170°C

Die unvulkanisierten Kautschukmischungen wurden mittels Luftpost nach Deutschland transportiert und bis zur weiteren Verarbeitung im Kühlschrank bei 5 °C gelagert. Das Vulkanisationsverhalten der hergestellten Kautschukmischungen wurde am *Rubber Process Analyser*, TA Instruments, charakterisiert. Die für jede Kautschukmischung ermittelte charakteristische Vulkanisationszeit t_v bei einer Temperatur von 170°C diente als Referenzwert für die Prüfkörperherstellung. Der Formgebungs- und Vulkanisationsprozess erfolgte mittels Heizpressverfahren, wobei die

tatsächlichen Vulkanisationszeiten unter Berücksichtigung von t_v sowie der Prüfkörperdicke festgelegt wurden. Pro 1 mm Prüfkörperdicke wurde t_v um 1 min erhöht. Zwei verschiedene Plattentypen wurden für die späteren experimentellen Untersuchungen hergestellt. (i) Für die Herstellung von Pancake-Prüfkörpern wurden quadratische Platten mit einer Kantenlänge von 90 mm und unterschiedlicher Dicke, zwischen 0.3 und 6.5 mm, vulkanisiert. (ii) Für die Untersuchungen an Rissspitzen wurden rechteckige Platten mit einer Breite von 80 mm und einer Länge von 4 mm hergestellt. Eine seitliche Wulst mit einem Durchmesser von 5 mm ermöglichte die solide Fixierung der Flach-Prüfkörper während der Experimente.

4.2 Prüfkörper

Eine konventionelle Werkstoffcharakterisierung erfolgte an standardisierten Prüfkörpergeometrien, die aus vulkanisierten Platten ausgestanzt wurden. Nachfolgend werden insbesondere die Details zu speziellen Prüfkörpern für die in dieser Arbeit durchgeführten *in situ* Experimente unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung vorgestellt. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zur Herstellung von Pancake-Prüfkörpern wurden einzelne Proben aus der Mitte vulkanisierter Platten entnommen, um mögliche verarbeitungsbedingte Inhomogenitäten in den Randbereichen der Platten zu umgehen. Die Elastomerproben wurden zwischen die Stirnflächen zweier zylindrischer Probenhalter aus Polycarbonat (PC) geklebt. Die Oberflächen der Stirnseiten dieser PC-Probenhalter wurden vor dem Kleben wie folgt präpariert: (i) Anschleifen mit Sandpapier, Körnung 120, (ii) Ausblasen von Schleifresten mittels Druckluft, (iii) Entfernung von restlichem Fett durch Spülen mit Ethanol. Die Oberfläche der SBR-Vulkanisate wurde zunächst mit Seifenwasser und schließlich ebenfalls mit Ethanol gereinigt. Für ungefüllte SBR-Vulkanisate hatte sich der Klebstoff *Loctite406*, Henkel AG, als effektiv erwiesen. Für rußverstärkte SBR-Vulkanisate ist der Klebstoff *Cyanolit® Gel 10*, Panacol-Elosol GmbH, empfehlenswert. Das Kleben wurde mit einer mechanischen Handpresse realisiert. Nach Auftragen des Klebstoffs muss der Verbund mindestens für 2 min unter Druck vernetzen, nach ca. 24 h ist die Aushärtung des Klebstoffs abgeschlossen. Nach der Aushärtung wurden die Ränder der Elastomerprobe sowie die Klebstoffreste mit einem Skalpell vorsichtig entfernt. Für die verschiedenen experimentellen Untersuchungen wurden Pancake-Prüfkörper mit unterschiedlichen Durchmessern benötigt. Vorversuche hatten gezeigt, dass solange das Durchmesser-Dicken-Verhältnis konstant bleibt, das Deformations- und Schädigungsverhalten kaum beeinflusst wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente der *in situ* Dilatometrie, Mikrotomographie (μ CT) und Synchrotron-Mikrotomographie (SR μ CT), welche in den Kapiteln 4.5 und 4.6 näher beschrieben werden, wurden unterschiedliche Pancake-Prüfkörper verwendet. Ergänzend zu den Mischungsbezeichnungen (Tabelle 4-1) sind die Geometrieverhältnisse dieser Prüfkörper sowie deren Benennungen Tabelle 4-2 zu entnehmen. Die Kombination von Mischungs- und Geomet-

riebezeichnung ergibt schließlich die komplette Bezeichnung für Pancake-Prüfkörper, z.B. SBR00-1_5.0.

Tabelle 4-2. Details zu Geometrien von in dieser Arbeit verwendeten Pancake-Prüfkörpern.

Addendum	Geometriefaktor	Prüfkörper für Dilatometrie*		Prüfkörper für μ CT*		Prüfkörper für SR μ CT*	
	$S[-]$	r [mm]	h [mm]	r [mm]	h [mm]	r [mm]	h [mm]
_0.8	0.8	10	6.3	-	-	-	-
_2.5	2.5	10	2.0	5	1.0	-	-
_5.0	5.0	10	1.0	5	0.5	2.5	0.25
_10.0	10.0	10	0.5	-	-	-	-

* r und h repräsentieren Radius und Dicke der Pancake-Prüfkörper

Für Untersuchungen zur belastungsinduzierten Strukturänderung an Rissspitzen mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, Kapitel 4.7) wurden gekerbte Flach-Prüfkörper mit einem ausgeprägten Längen-Breiten-Verhältnis genutzt. Die Prüfkörper hatten eine Breite $B = 8$ mm, eine Länge $L = 4$ mm sowie eine Dicke $D = 2$ mm. Mit Hilfe einer Rasierklinge wurde normal zur Hauptbelastungsrichtung eine Kerbe mit einer Anfangslänge $a_0 = 1$ mm eingebracht. Analog zu Pancake-Prüfkörpern beeinflussen das Geometrieverhältnis sowie die Kerbtiefe von Flach-Prüfkörpern ebenfalls deren Spannungs- und Dehnungsfelder. Da in dieser Arbeit auf eine Geometrieviation von gekerbten Flach-Prüfkörpern verzichtet wurde, ist eine ergänzende Prüfkörperbezeichnung in diesem Zusammenhang nicht notwendig. Vor der Durchführung von SAXS-Experimenten wurden die gekerbten Flach-Prüfkörper vorbelastet, um eine lokale irreversible Schädigung an der Rissspitze zu initiieren. Da eine solche Vorbelastung zeitintensiv ist, war die Durchführung der Konditionierung direkt während einer Messzeit nicht realisierbar. Die Vorbelastung erfolgt unter folgenden Bedingungen:

- Belastungsform: Sinus
- Belastungsamplitude: $\varepsilon = 0.3$
- Belastungsfrequenz: $f = 4$ Hz
- Belastungszyklen: 40'000

Beispielhaft sind in Bild 4-1 in dieser Arbeit verwendete Pancake-Prüfkörper für *in situ* Dilatometrie und Röntgen-Mikrotomographie sowie gekerbte Flach-Prüfkörper für Experimente der Kleinwinkel-Röntgenstreuung dargestellt.

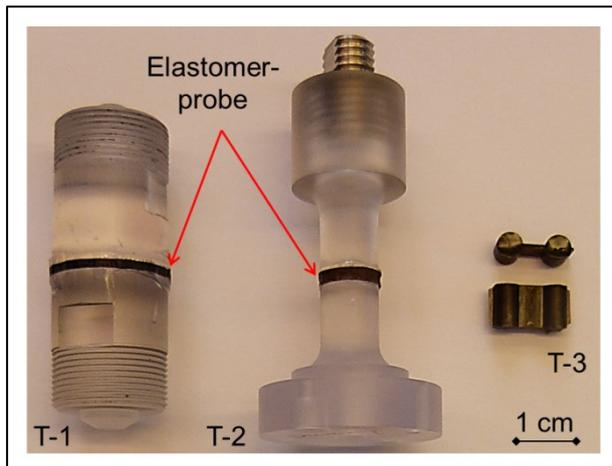


Bild 4-1. Ausgewählte Prüfkörper für *in situ* Experimente: (T-1) Pancake-Prüfkörper für Dilatometrie, (T-2) Pancake-Prüfkörper für Röntgen-Mikrotomographie und (T-3) gekerbter Flach-Prüfkörper für Kleinwinkel-Röntgenstreuung.

4.3 Konventionelle Charakterisierung der Elastomere

Die konventionelle Charakterisierung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Elastomere orientierte sich an den folgenden teils standardisierten Untersuchungsmethoden:

- Ermittlung der Dichte ρ nach DIN EN ISO 1183-1:2019-09
- Berechnung des hydrodynamischen Verstärkungsfaktors H ; Gleichung (2.2-2)
- Ermittlung der Härte $Sh-A$ nach DIN EN ISO 868:2003-10
- Uniaxialer Zugversuch nach DIN 53504:2009-10 zur Ermittlung von $\sigma(\varepsilon)$
- Bestimmung der Vernetzungsdichte ν_c mittels Quellexperimenten in Toluol nach klassischem Flory-Rehner-Ansatz [125]
- Berechnung der mittleren Molmasse zwischen Netzknoten M_c anhand des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens; Gleichungen (4.3-1) & (4.3-2)

Nach James & Guth [126] gilt der in Gleichung (4.3-1) gezeigte Zusammenhang für die technische Spannung σ und der reduzierten Verstreckung ($\lambda - \lambda^{-2}$). Aus dem Kurvenanstieg bei kleiner Dehnung, welcher ein Ausdruck für den Schubmodul G ist, kann die mittlere Molmasse zwischen Netzknoten M_c gemäß Gleichung (4.3-2) berechnet werden [2]. Dabei sind ρ die Dichte des Elastomers, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. M_c ist ein Ausdruck sowohl für die chemische als auch physikalische Vernetzungsdichte, d.h. auch permanente Verschlaufungen werden darin berücksichtigt (Kapitel 2.2).

$$\sigma = G (\lambda - \lambda^{-2}) \text{ mit } G = \frac{E}{3} \text{ und } \lambda = \varepsilon + 1 \quad (4.3-1)$$

$$M_c = \frac{\rho * R * T}{G} \quad (4.3-2)$$

4.4 Oberflächenanalyse

Zur Analyse der Oberflächenmorphologie und zur Charakterisierung von Größe und Verteilung der Kavitäten auf den Bruchflächen wurden die Prüfkörper *post mortem* mikroskopisch untersucht. Dafür wurde ein digitales Lichtmikroskop vom Typ *VHX 2000*, Keyence Co., verwendet. Neben einer qualitativen Analyse erfolgte eine quantitative Bewertung der Größenverteilung von Kavitäten mit Hilfe der Software-Werkzeuge von *ImageJ* und geeigneten *Python*-Skripten, z.B. für die Voronoi-Analyse [127].

Eine hochauflösende Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Form von Kavitäten wurde insbesondere durch die Nutzung der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einem Mikroskop vom Typ *Ultra plus*, Carl Zeiss NTS GmbH, realisiert. Für REM-Untersuchungen müssen die Oberflächen der Elastomerproben mit Platin beschichtet werden, um eine statische Aufladung infolge der Primärstrahlspannung, hier 12 keV, zu vermeiden. Für Untersuchungen an Querschnitten von Pancake-Prüfkörpern wurden diese bei -78 °C unter Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre, d.h. kryogen, angeschnitten. Dafür wurde ein Ultramikrotom *UC7*, Leica Microsystems GmbH, genutzt. Des Weiteren wurde für ausgewählte Elastomere die stoffliche Zusammensetzung anhand einer Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgen-Spektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) bewertet. Auf diese Art konnte die Verteilung von chemischen Elementen einzelner Rezepturbestandteile, wie z.B. Schwefel oder Zink, analysiert werden.

4.5 *In situ* Dilatometrie an Pancake-Prüfkörpern

Messprinzip

Das Grundprinzip der *in situ* Dilatometrie besteht darin, neben dem mechanischen Verhalten auch Informationen zur Volumenänderung eines Prüfkörpers zu erhalten. Die relative Volumenänderung kann ermittelt werden, indem ein Prüfkörper in einer einseitig offenen, mit einer Flüssigkeit gefüllten Messzelle mechanisch belastet wird. Sobald sich durch äußere Krafteinwirkung nicht ausschließlich die Form, sondern auch das Volumen des Prüfkörpers ändert, wird ein Teil des Flüssigkeitsvolumens aus der Messzelle verdrängt. Diese Verdrängung ist messbar, in dem z.B. die Füllstandsänderung in einer angeschlossenen Kapillare optisch verfolgt wird.

In Bild 4-2 ist der Aufbau eines in dieser Arbeit durchgeführten Dilatometrie-Experiments schematisch dargestellt. Im Verlauf dieses Kapitels werden konstruktive Details der Messzelle beschrieben und der prinzipielle Versuchsablauf erläutert.

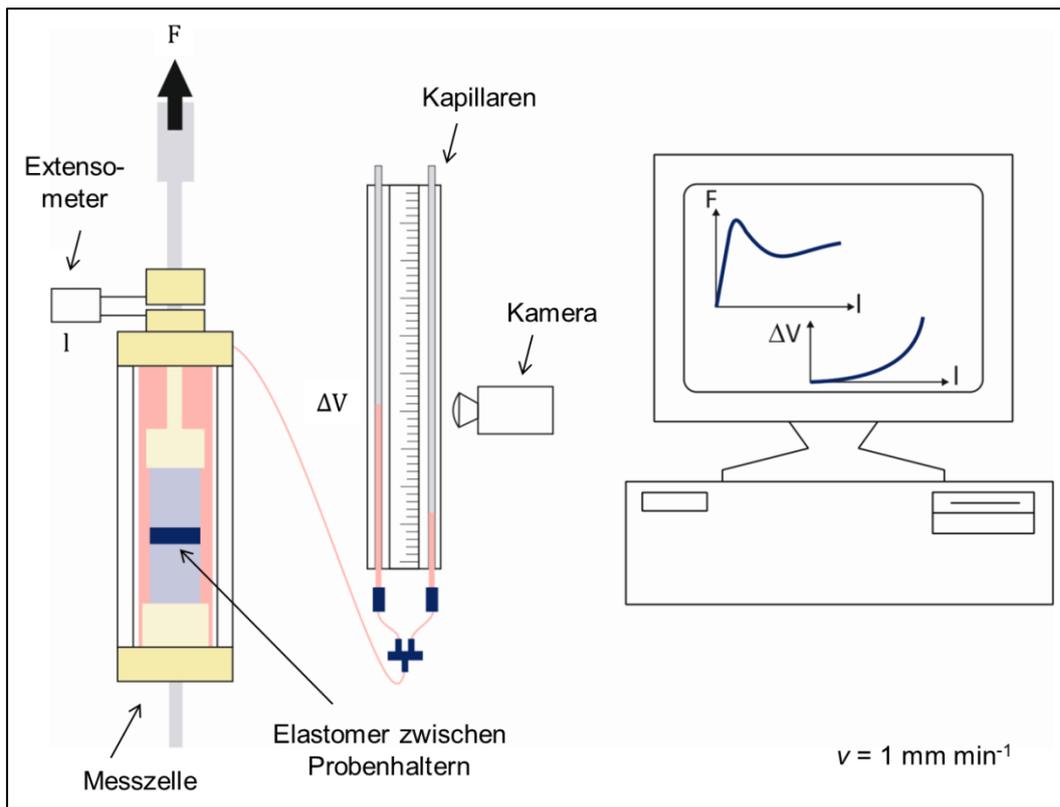


Bild 4-2. Prinzipdarstellung der *in situ* Dilatometrie zur Ermittlung von Kraft-Verschiebungs-Kurven, F und l , sowie der optischen Bestimmung der Volumenänderung ΔV .

Konstruktive Details der Messzelle

In dieser Arbeit wurde für die Durchführung der *in situ* Dilatometrie eine speziell konstruierte und gebaute Messzelle verwendet. Deren wichtigste Komponenten sind in Bild 4-3 markiert und werden nachfolgend näher erläutert.

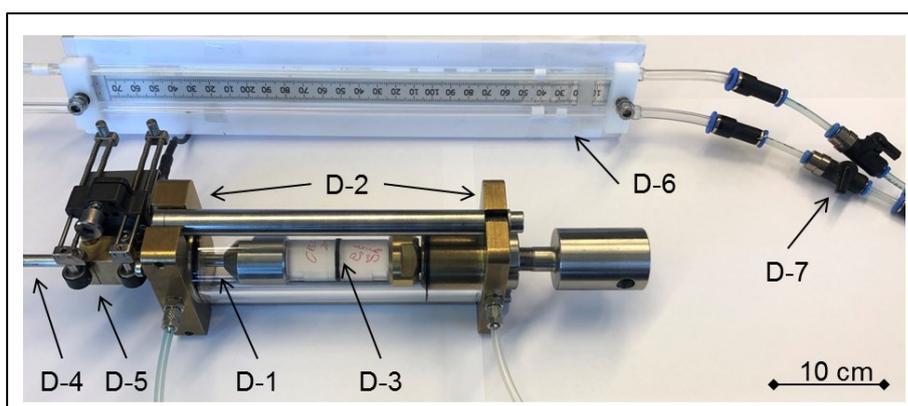


Bild 4-3. Wichtige Komponenten der Dilatometerzelle: (D-1) Glasrohr, (D-2) Montageplatten, (D-3) Pancake-Prüfkörper, (D-4) Edelstahlgestänge, (D-5) Dehnungsaufnehmer, (D-6) Kalibrierte Kapillaren, (D-7) Hähne; die eingefärbte Flüssigkeit ist nicht gezeigt.

Das Glasrohr (D-1) ist zwischen zwei Montageplatten aus Messing (D-2) platziert und umhüllt einen Pancake-Prüfkörper (D-3). Die Verbindung zwischen Glasrohr und Messingplatten ist durch O-Ringe abgedichtet, sodass der Innenraum mit einer eingefärbten Flüssigkeit gefüllt werden kann. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, ist die Dilatometerzelle im Bild 4-3 ohne Flüssigkeit abgebildet. Die Wahl des verwendeten Farbstoffs zur Einfärbung der Flüssigkeit ist uneingeschränkt, solange ausreichend Kontrast für die optische Analyse an den Kapillaren sichergestellt ist. Der untere Prüfkörperhalter ist über eine Gewindeverbindung im Inneren der Zelle mit der unteren Montageplatte verbunden. Der obere Prüfkörperhalter ist über eine Gewindeverbindung mit einem Edelstahlgestänge (D-4) gekoppelt. Nach dem Einbau eines Pancake-Prüfkörpers kann die Dilatometerzelle in einer Universalprüfmaschine befestigt werden, wobei die Montage beispielsweise über Bolzenverbindungen erfolgen kann. Für die Experimente in dieser Arbeit wurde eine Prüfmaschine vom Typ Z010, Zwick Roell GmbH & Co. KG, verwendet. Über (D-4) wird die Kraftereinleitung in den fixierten Pancake-Prüfkörper realisiert, wenn die Traverse der Prüfmaschine sich bewegt. Die resultierende Kraft ist mit geeigneten Kraftsensoren zu messen. Die Verschiebung, welche der Prüfkörper erfährt, wird präzise über ein Ansatz-Extensometer (D-5) mit einer Auflösung von $0.02 \mu\text{m}$ ermittelt. Neben den mechanischen Kenngrößen, wird auch die relative Volumenänderung ermittelt. Die Messzelle ist über Silikonschläuche mit zwei kalibrierten Kapillaren verbunden (D-6), so dass eine Volumenänderung des Prüfkörpers in einer Füllstandsänderung in den Kapillaren resultiert. Diese Füllstandsänderung wird mit einer CCD-Kamera *mvBlue-Fox*, MATRIX VISION GmbH, verfolgt und bestimmt. Die genutzte Kamera hat eine Bildauflösung von 1280×1024 Pixel und eine Pixelgröße von $5.3 \mu\text{m}$. Unter Kenntnis des Innendurchmessers der kalibrierten Kapillare kann aus der Füllstandsänderung schließlich die relative Volumenänderung berechnet werden. Die Nutzung von zwei kalibrierten Kapillaren zeichnet den in dieser Arbeit genutzten neu entwickelten experimentellen Aufbau aus. Die eine Kapillare hat einen Innendurchmesser von 1 mm , um den Bereich kleiner Volumenänderungen bei Dehnungen $0 < \varepsilon < 0.5$ präzise abbilden zu können. Die andere Kapillare hat einen Innendurchmesser von 3 mm , um den Bereich großer Volumenänderungen bei Dehnungen $0.5 > \varepsilon > 6.0$ abzudecken. Der Fluss zwischen den beiden Kapillaren kann durch Öffnen und Schließen der zugehörigen Abstellhähne (D-7) kontrolliert werden.

Versuchsdurchführung und Datenauswertung

Die Versuchsdurchführung der *in situ* Dilatometrie erfolgte nach einem optimierten Protokoll. Nach dem Einbau der Dilatometerzelle wurden die Messprogramme der Prüfmaschine sowie der optischen Analyse konfiguriert und das Experiment gestartet. Eine ausführliche Beschreibung einzelner Arbeitsschritte sowie wichtige Empfehlungen zur Durchführung der *in situ* Dilatometrie sind dem Anhang beigefügt. Im Ergebnis der *in situ* Dilatometrie werden mechanische Kenngrößen, wie die auf

den Prüfkörper wirkende Kraft F und die Dicken- bzw. Längenänderung des Prüfkörpers Δh , ermittelt. Mit diesen Daten können unter Berücksichtigung der ursprünglichen Prüfkörpergeometrie mit der Grundfläche A_0 und der Dicke h (Bild 4-4) die technische Spannung σ sowie die technische Dehnung ε gemäß den Gleichungen (4.5-1) und (4.5-2) berechnet werden.

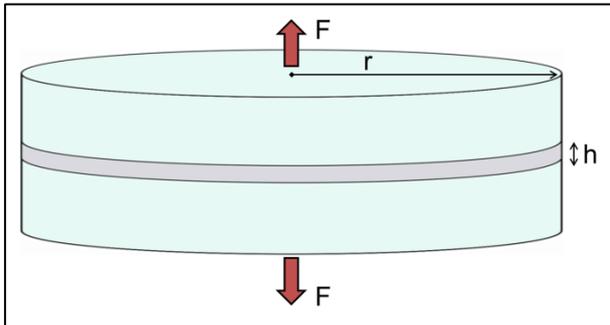


Bild 4-4. Prinzipdarstellung eines Pancake-Prüfkörpers mit der Dicke h und dem Radius r . Die Kraft F wirkt in axialer Richtung.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.5-1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \quad (4.5-2)$$

Während die Berechnung von σ und ε aus den experimentell ermittelten Kraft-Verschiebungs-Daten gemäß DIN 53504:2009-10 standardisiert ist, ist die Ermittlung der relativen Volumenänderung J komplexer. Zunächst wird die optisch ermittelte Verschiebung der Flüssigkeitssäule in den Kapillaren ΔX ausgehend von der Höhe der Flüssigkeitssäule zu Beginn X_0 und während des Experiments X_ε berechnet.

$$\Delta X = \frac{X_\varepsilon - X_0}{X_0} \quad (4.5-3)$$

Aus ΔX kann unter Berücksichtigung des Innendurchmessers der jeweiligen Kapillare, $d_1 = 1$ mm und $d_2 = 3$ mm, die gemessene Volumenänderung ΔV_{mess} berechnet werden. Da sich die Kolbenstange (D-4 in Bild 4-3) aus der Dilatometerzelle heraus bewegt, verringert sich das verdrängte Volumen in der Zelle. Deshalb muss, unter Berücksichtigung von Kolbendurchmesser, $d_K = 6$ mm, und Verschiebung der Kolbenstange Δl_K der additive Term V_K beachtet werden. Die effektive Volumenänderung ΔV ergibt sich schließlich aus der Summe von ΔV_{mess} und V_K .

$$\Delta V = \Delta V_{mess} + V_K = \frac{\pi}{4} d_{1;2}^2 * \Delta X + \frac{\pi}{4} d_K^2 * \Delta l_K \quad (4.5-4)$$

Die relative Volumenänderung J (Kapitel 3.1) ist der Quotient aus der experimentell ermittelten Volumenänderung ΔV und des ursprünglichen Prüfkörpervolu-

mens V_0 unter Berücksichtigung von Prüfkörperradius und -durchmesser, r und h (Tabelle 4-2).

$$J = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V}{\pi r^2 h} \quad (4.5-5)$$

Ergänzende Experimente mit Hochgeschwindigkeitskamera

Ausgewählte Experimente an Pancake-Prüfkörpern wurden ohne Flüssigkeitsgefüllte Dilatometerzelle, dafür mit einer Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ *FASTCAM Mini AX200 type 540k-M-16 GB*, Photron Deutschland GmbH, durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war, das finale Versagen von Pancake-Prüfkörpern zu visualisieren. Die Bildrate der Aufnahmen betrug 5000 pro Sekunde. Die Bildgröße ist 1024 x 1024 Pixel bei einer Pixelgröße von 16 μm . Der finale Versagensverlauf konnte anhand der Aufnahmen sowohl qualitativ, z.B. über die Form des makroskopischen Risses, als auch quantitativ, z.B. über die Risswachstumsgeschwindigkeit, analysiert werden.

4.6 In situ Röntgen-Mikrotomographie an Pancake-Prüfkörpern

Messprinzip

Röntgen-Mikrotomographie ist ein kontakt- und zerstörungsfreies bildgebendes Messverfahren. Dabei wird das zu untersuchende Objekt mit Röntgenphotonen durchstrahlt und Unterschiede in deren Absorptionsverhalten für einzelne Phasen im Objekt werden gemessen. Die Unterschiede im Absorptionsverhalten sind maßgeblich von der Dichte und der Atomzahl der zu untersuchenden Bestandteile einer Probe sowie von der verwendeten Röntgenstrahlenergie abhängig. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes lässt sich ausdrücken, wie die transmittierte, d.h. gemessene, Strahlintensität I_s mit der ursprünglichen Strahlintensität I_0 über die Einflussparameter werkstoffspezifischer linearer Absorptionskoeffizient α und Dicke des durchstrahlten Objekts D zusammenhängen; Gleichung (4.6-1). Nach Fourier-Transformation der experimentellen Daten können den rekonstruierten Schnittbildern 3D-Informationen zu morphologischen Phasen eines Objekts entnommen werden.

$$I_s = I_0^{(-\alpha * D)} \quad (4.6-1)$$

Als Strahlenquelle für die Röntgen-Mikrotomographie werden für Laborgeräte (μCT) typischerweise Röntgenröhren verwendet. Für Messungen an Elektronenbeschleunigern (SR μCT) wird Synchrotronstrahlung genutzt. SR μCT zeichnet sich gegenüber konventioneller μCT insbesondere durch folgende Vorteile aus: (i) höhere Parallelität der Strahlen, d.h. höhere Kohärenz, (ii) höhere Anzahl an Photonen pro Zeiteinheit, d.h. höheren Fluss (engl.: flux), (iii) höhere Anzahl an Photonen je Volumeneinheit, d.h. höhere Brillanz [128]. Im Vergleich zu konventioneller μCT können

mittels SR μ CT 3D-Rekonstruktionen erstellt werden, die bei gleichem Objektvolumen eine höhere räumliche Auflösung und einen höheren Phasenkontrast ermöglichen.

In Bild 4-5 und Bild 4-6 sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten μ CT- und SR μ CT-Experimente schematisch dargestellt.

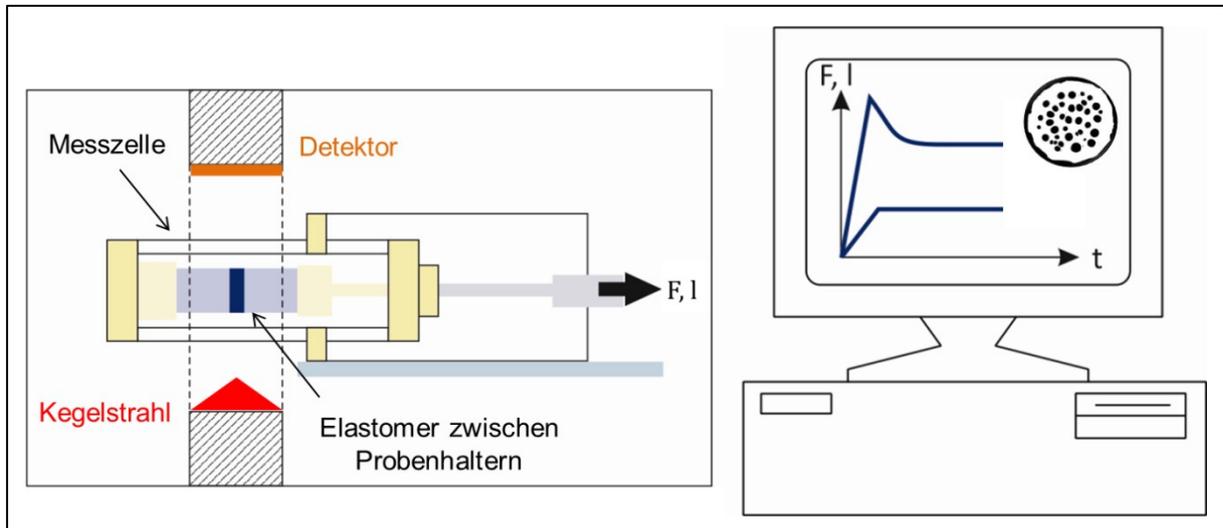


Bild 4-5. Prinzipdarstellung der *in situ* μ CT zur Analyse lokaler Schädigungen innerhalb von Pancake-Prüfkörpern bei definierten Belastungsstufen, d.h. bei Kraft F oder Verschiebung l .

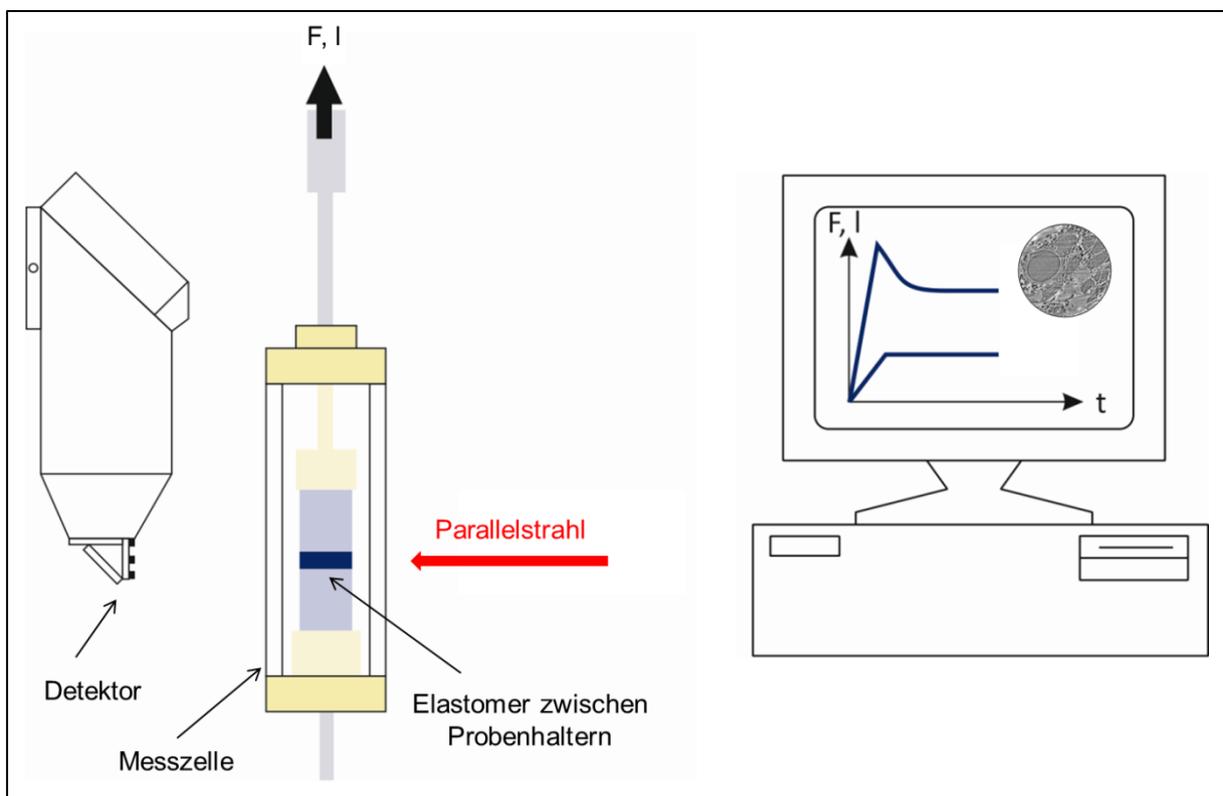


Bild 4-6. Prinzipdarstellung der *in situ* SR μ CT zur hochauflösenden Analyse kleinster Schädigungen innerhalb von Pancake-Prüfkörpern bei definierten Belastungsstufen, d.h. bei Kraft F oder Verschiebung l .

Konstruktive Details von verwendeten Messzellen

Um für μ CT-Experimente die notwendige Zugbelastung auf Pancake-Prüfkörper zu übertragen, wurde eine weitere Messzelle speziell konstruiert und gebaut. Bild 4-7 zeigt die erste Entwicklungsstufe dieser Messzelle mit den wichtigsten Komponenten. Eine Grundbedingung für eine Messzelle für μ CT-Experimente ist, dass das Gehäuse die Röntgenstrahlung nicht negativ beeinflusst, d.h. zu stark streut oder absorbiert. Aus diesem Grund wurde für das Gehäuse Polycarbonat gewählt.

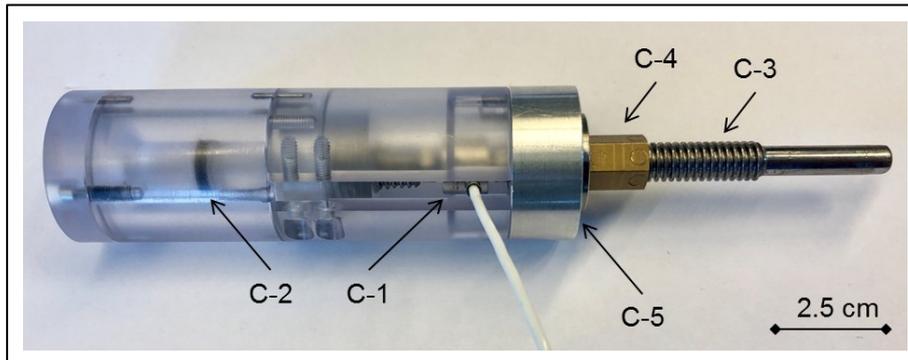


Bild 4-7. Erste Entwicklungsstufe der Messzelle für μ CT-Experimente: (C-1) Kraftsensor, (C-2) Pancake-Prüfkörper, (C-3) Gewindestange, (C-4) Mutter, (C-5) Stirnseite.

Ein Kraftsensor (C-1) von Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co KG mit einem Messbereich von 0 bis 500 N ist zwischen dem Pancake-Prüfkörper (C-2) und einer Gewindestange (C-3) über Gewindeverbindungen in Reihe geschaltet. Durch Drehen der Mutter (C-4) auf dem hoch präzisen Trapezgewinde erfolgt die Krafteinleitung über die Stirnseite des PC-Gehäuses (C-5) in den Pancake-Prüfkörper. Sowohl Kraft als auch Verschiebung können als Mess- bzw. Regelungsgröße fungieren. Typischerweise wurde eine stufenweise, verschiebungsgeregelte Belastung unter quasi-statischen Bedingungen durchgeführt und an ausgewählten Belastungsstufen erfolgten die μ CT-Scans. Die μ CT-Scans wurden erst zwei Minuten nach Aufbringung der Deformation gestartet, um mögliche Artefakte in den rekonstruierten Schnittbildern durch Bewegung des Pancake-Prüfkörpers infolge der einsetzenden Spannungsrelaxation zu vermeiden.

Bild 4-8 zeigt die zweite, mit einem Linearantrieb erweiterte Entwicklungsstufe der Messzelle für μ CT-Experimente. (A-1) zeigt den Pancake-Prüfkörper. Die Kraftmessdose (A-2) ist über einen Adapter (A-3) mit dem beweglichen Stempel des Linearantriebs (A-4) verbunden. Der Antrieb ist ein Hochlast-Linearaktor vom Typ L-239.50SD, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG. Mit einem selbst geschriebenen Programm können der Linearantrieb gesteuert und die mechanischen Messdaten Kraft und Verschiebung zeitsynchronisiert gespeichert werden. Die instrumentierte Prüfvorrichtung kann über eine Halterung mit Schnellspannsystem (A-5) direkt auf dem Schlitten des Labor-Tomographen befestigt werden.

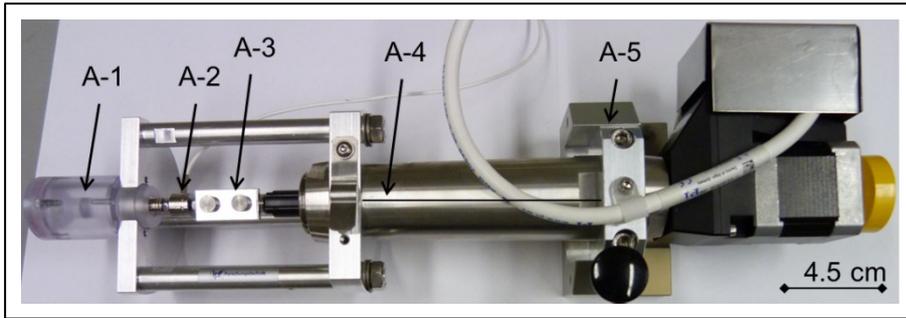


Bild 4-8. Zweite Entwicklungsstufe der Messzelle für μ CT: (A-1) Pancake-Prüfkörper, (A-2) Kraftsensor, (A-3) Adapter, (A-4) Linearantrieb und (A-5) Befestigungselement.

Neben μ CT- wurden in dieser Arbeit auch SR μ CT-Experimente am *Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY)* in Hamburg durchgeführt. Ziel war, mittels Synchrotronstrahlung eine höhere räumliche Auflösung und einen höheren Phasenkontrast zu erhalten. SR μ CT-Experimente wurden im Rahmen einer Messzeit an der *PETRA III Imaging-Beamline P05* [129] durchgeführt. Für SR μ CT-Experimente wurde eine vorhandene Messzelle genutzt, welche von Wissenschaftlern des *Instituts für Werkstoffforschung, Helmholtz-Zentrum Geestacht*, entwickelt und gebaut wurde. Wie in Bild 4-9 dargestellt, ähnelt die Bauweise dieser Messzelle denen in Bild 4-7 und 4-8 gezeigten, lediglich die Ausrichtung der Messzelle ist in diesem Fall vertikal.

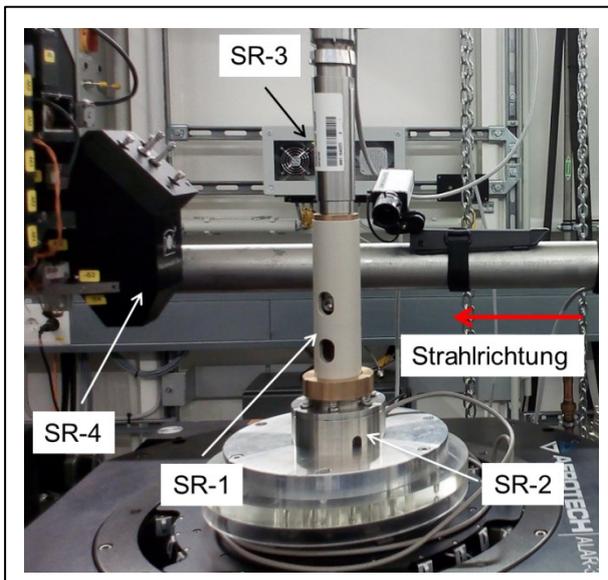


Bild 4-9. Experimenteller Aufbau für SR μ CT-Experimente: (SR-1) Pancake-Prüfkörper, hier von Hülse verdeckt, (SR-2) Kraftsensor und Befestigungsplatte, (SR-3) Linearantrieb, (SR-4) CCD-Kamera.

Um eine möglichst hohe räumliche Auflösung zu erreichen, musste das durchstrahlende Prüfkörpervolumen minimiert werden. Für SR μ CT-Experimente wurden deshalb Pancake-Prüfkörper mit den Maßen $r = 2.5$ mm und $h = 0.25$ mm verwendet. Die Fixierung der Pancake-Prüfkörper (SR-1) in dieser Messzelle wurde über Schraubenverbindungen realisiert, wobei die Herausforderung darin bestand,

die Prüfkörper kraftfrei, d.h. ohne Vorbelastung, einzubauen. Die Messzelle aus Polyetheretherketon (kurz: PEEK) wurde nach Fixierung der Pancake-Prüfkörper auf dem Rotationstisch verschraubt, wo auch der Kraftsensor (SR-2) verbaut war. Für diese Prüfvorrichtung [130] wurde ein Linearantrieb (SR-3) vom Typ *MA-35*, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, genutzt. Die transmittierte Röntgenstrahlung wurde von einem hochempfindlichen CMOS-Bildsensor, Typ *CMV20000*, ams AG, detektiert.

Experimentelle Parameter

Für μ CT-Experimente wurde in Kooperation mit dem Max-Bergmann-Zentrum der TU Dresden ein präklinischer Labor-Tomograph vom Typ *vivaCT75*, SCANCO Medical AG, genutzt. Zur Untersuchung des Kavitationsbeginns, d.h. der Nukleierung der ersten Kavitäten, wurden SR μ CT-Experimente an der *Imaging-Beamline P05* am DESY durchgeführt. In Tabelle 4-3 sind wichtige Parameter der μ CT- und SR μ CT-Experimente zusammengefasst.

Tabelle 4-3. Übersicht zu technischen Parametern von μ CT- und SR μ CT-Experimenten.

	μ CT	SR μ CT
Strahlungsquelle	Röntgenröhre	Synchrotron
Gerät/Beamline	<i>vivaCT 75</i> , SCANCO Medical AG	<i>Imaging-Beamline P05</i> , <i>PETRA III</i> , DESY
Strahltyp	Kegelstrahl	Parallelstrahl
Scan-Methode	Absorption	Phasenkontrast
Energie	45 kV	30 keV
Elektrischer Strom	177 μ A	100 mA
Blickfeld	1.2 mm x 4.1 mm	6.5 mm x 5.0 mm
Winkelinkrement	0.12 °	0.15 °
Pixelauflösung	10 μ m	2.5 μ m
Belichtungszeit	130 ms	120 ms
Scan-Dauer	15 min	20 min

Versuchsdurchführung und Datenauswertung

Die Versuchsdurchführung von *in situ* μ CT und SR μ CT erfolgte nach einem optimierten Protokoll. Nach dem Einbau der Messzelle in der jeweiligen Experimentierumgebung, d.h. Labor-Tomograph oder SR μ CT-Beamline, wurden die Messprogramme der Messzellen sowie der Mikrotomographie konfiguriert und das Experiment gestartet. Eine ausführliche Beschreibung einzelner Arbeitsschritte sowie wichtige Empfehlung zur Durchführung sind dem Anhang beigelegt.

Neben den mechanischen Größen technische Spannung und Dehnung können aus den rekonstruierten Schnittbildern lokale Informationen zu Kavitäten in 2D oder 3D abgeleitet werden. Dank der orts aufgelösten Information zur Kavitätenpopulation kann die effektive belastete Prüfkörperfläche A_{eff} ermittelt werden, welche sich infolge der Kavitation mit fortschreitender Belastung verringert. Damit kann die wahre Spannung in Pancake-Prüfkörpern $\sigma_{wahr,m}$ berechnet werden.

$$\sigma_{wahr,m} = \frac{F}{A_{eff}} \quad (4.6-2)$$

Unter Annahme von Inkompressibilität kann die wahre Spannung unter uniaxialer Zugbelastung $\sigma_{wahr,u}$ aus der technischen Spannung σ und der Verstreckung λ mit $\lambda = (\varepsilon + 1)$ berechnet werden.

$$\sigma_{wahr,u} = \sigma * \lambda \quad (4.6-3)$$

4.7 *In situ* Kleinwinkel-Röntgenstreuung an gekerbten Flach-Prüfkörpern

Messprinzip

Die Röntgenstreuung ist eine kontakt- und zerstörungsfreie Methode, die zur Strukturaufklärung an Polymeren geeignet ist. Dabei können lokale Informationen zum Streuverhalten verschiedener Phasen eines Objekts über mehrere Längskalen hinweg detektiert werden. Neben einer Röntgenröhre als Strahlungsquelle wird heutzutage vermehrt ein Synchrotron genutzt. Dort werden Positronen und Elektronen nahezu auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Durch Ablenkung dieser Teilchen wird Röntgenstrahlung erzeugt, was mit Hilfe von Bending-Magneten, Wiggler oder Undulatoren erreicht werden kann. Der Röntgenstrahl wird zunächst verstärkt und über Monochromatoren, Spiegel und Schlitze auf das gewünschte Eigenschaftsprofil hinsichtlich Wellenlänge und Form gebracht. Anschließend kann der definierte Röntgenstrahl für Streuexperimente in den Beamlines genutzt werden. Die wesentlichen Merkmale der Synchrotron-Röntgenstreuung wurden bereits in Kapitel 4.6 benannt. Neben der hohen räumlichen Auflösung kann auch eine hohe zeitliche Auflösung bei diesen Experimenten erreicht werden, sodass örtlich und zeitlich begrenzte temperatur- oder belastungsabhängige Effekte untersucht werden können. Für die Strukturanalyse ist maßgeblich, wie groß die Unterschiede in der Elektronendichte benachbarter Phasen einer bestrahlten Struktur sind.

Bei der Durchführung von Röntgenstreu-Experimenten an Elastomeren wird ein endliches Volumenelement eines zu untersuchenden Objekts mit einer Belichtungszeit von typischerweise 100 - 2000 ms bestrahlt. Der einfallende Röntgenstrahl ist durch dessen Intensität I_0 definiert und wird durch Absorption und Streuung abgeschwächt. Ein Detektor hinter dem zu bestrahlenden Objekt dient der Ermittlung der Intensität des gestreuten Strahls I_s sowie der Streuwinkel 2θ .

Für den Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ_0 und dem Streuwinkel 2θ kann der Betrag des Streuvektors q , d.h. die Streuvektorlänge q mit der Einheit nm^{-1} , bestimmt werden [128, 131].

$$|q| = q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \theta \quad (4.7-1)$$

Größe und Orientierung streuender Strukturen korrespondieren mit den detektierten Streuintensitäten und -winkeln. Prinzipiell kann unterschieden werden, ob sich die Orientierung in oder normal zur Belastungsrichtung ergibt. Die experimentell ermittelten Daten der Röntgenstreuung repräsentieren jedoch Informationen im reziproken Raum und müssen, zum besseren Verständnis, mittels Fourier-Transformation in den realen Raum umgewandelt werden. Die Größe einer Struktureinheit im realen Raum S_p kann aus der Streuvektorlänge q abgeschätzt werden [128].

$$S_p = \frac{2\pi}{q} \quad (4.7-2)$$

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist allerdings, dass kein konkretes räumliches Bild aus dem Streuverhalten abgeleitet werden kann. Dies ist damit zu begründen, dass die experimentell ermittelten Streuintensitäten nach der Fourier-Transformation lediglich Amplituden- jedoch keine Phaseninformationen enthalten. Das heißt, dass diesen Streudaten keine Aussage zur konkreten Struktur entnommen werden kann. Dies ist bislang ausschließlich über nachträgliche Modellierung des Streuverhaltens realisierbar [132]. Verdeutlicht wird die Diskrepanz zwischen den Informationen der Elektronendichteunterschiede und den Streuintensitäten typischerweise mit dem „magischen Quadrat“, welches die Zusammenhänge zwischen den Informationen experimenteller Daten im reziproken und realen Raum schematisch darstellt [128]. Für die Transformation der Informationen aus dem reziproken in den realen Raum müssen die experimentellen Parameter (i) Prüfkörper-Detektor-Abstand, (ii) Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls und (iii) räumliche Auflösung des Detektors berücksichtigt werden. Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) zeichnet sich dadurch aus, dass verhältnismäßig kleine Streuwinkel detektiert werden. Mit der Ermittlung von Streuwinkeln von $2\theta < 3^\circ$, können bei einer typischen Wellenlänge von 0.1 nm und einem Prüfkörper-Detektor-Abstand von 4 m, Struktureinheiten, wie Kavitäten, mit einer Größe von 5 - 150 nm analysiert werden. Kleinere Streuwinkel, d.h. größere Strukturen, können mit ultra-SAXS (USAXS) untersucht werden, in dem z.B. der Prüfkörper-Detektor-Abstand auf über 10 m erhöht wird. Kleine Strukturen mit einer Größe von weniger als 5 nm, wie z.B. kristalline Bereiche, können mit Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) charakterisiert werden, wobei der Prüfkörper-Detektor-Abstand oft nur wenige Zentimeter beträgt [131].

Details zur Messstrecke am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY)

Die Randbedingungen für an der *PETRA III Mikrofokus-Beamline P03* (DESY) [133] durchgeführten SAXS-Experimente sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

Tabelle 4-4. Übersicht zu technischen Parametern von SAXS-Experimenten.

	SAXS
Strahlungsquelle	Synchrotron
Gerät/Beamline	<i>Mikrofokus-Beamline P03, PETRA III, DESY</i>
Strahltyp	Parallelstrahl
Scanmethode	Transmission
Energie	13 keV
Elektrischer Strom	100 mA
Prüfkörper-Detektor-Abstand	4 m
Belichtungszeit	500 ms
Detektionsbereich	$0.05 < q < 3.0 \text{ nm}^{-1}$

Um belastungsinduzierte strukturelle Änderungen untersuchen zu können, wurde eine speziell konstruierte und gebaute Mikro-Zugvorrichtung (kurz: MZV) an der Beamline genutzt. Bild 4-10 zeigt die MZV als 3D-Konstruktionsdarstellung. Die zwei Schrittmotoren (M-1) können in variablen Klemmen (M-2) fixierte Prüfkörper beliebiger Geometrie monoton oder zyklisch belasten. Der Kraftsensor (M-3) dient zur Ermittlung der mechanischen Spannungswerte. Die lokalen Dehnungsänderungen lassen sich optisch über eine Kamera verfolgen. Die MZV ist auf einem Montagetisch mit einem Hexapod, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, und einem Drehtisch, Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, befestigt. Die Kanäle der Motoren waren vollständig in die Steuerungs- und Regelungstechnik der Beamline integriert. Über die Bewegung des Hexapods konnten die Prüfkörper im Röntgenstrahl bewegt werden, um z.B. eine Risspitze abscannen zu können. Sowohl Anpassung der Röntgenstrahleigenschaften als auch Steuerung der MZV waren über Fernsteuerung aus dem Kontrollraum realisierbar (engl.: remote control).

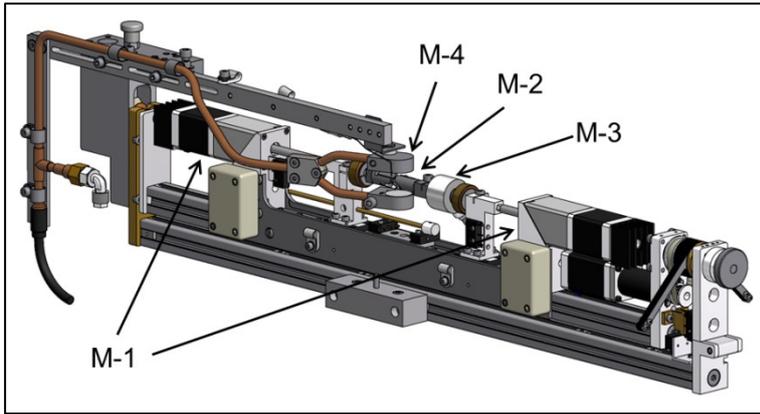


Bild 4-10. 3D-Darstellung der Mikro-Zugvorrichtung für SAXS-Experimente: (M-1) Schrittmotoren, (M-2) Prüfkörperklemmen, (M-3) Kraftsensor, (M-4) Temperiereinheit.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung der *in situ* SAXS-Experimente erfolgte nach einem optimierten Protokoll, welches ausführlich im Anhang beschrieben ist. Prinzipiell wurden die SAXS-Experimente überwiegend an gekerbten, vorbelasteten Flach-Prüfkörpern durchgeführt. Teilweise wurden auch SAXS-Experimente mittels Ein-Punkt-Messungen unter uniaxialer Zugbelastung an Streifenprüfkörpern ausgewählter Elastomere realisiert. Ziel war, zu untersuchen, ob Kavitation auch bei uniaxialer Zugbelastung detektiert werden kann. Typischerweise werden für die Durchführung von SAXS-Messungen zwei Varianten genutzt: (i) Ein-Punkt-Messungen, (ii) 1D- oder 2D-Scans mit festgelegter Schrittweite, typischerweise 25 μm . Dabei wurde die Zugbelastung der Flach-Prüfkörper sowohl stufenweise als auch kontinuierlich realisiert. Bild 4-11 zeigt den prinzipiellen experimentellen Aufbau eines 2D-SAXS-Scans an einem gekerbten Flach-Prüfkörper.

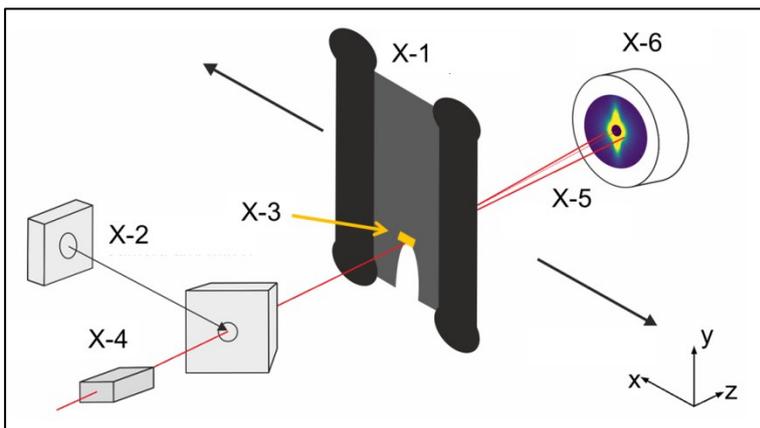


Bild 4-11. Schematischer Aufbau eines SAXS-Experiments an gekerbtem Flach-Prüfkörper: (X-1) Prüfkörper, (X-2) Kamera und Spiegel mit Loch, (X-3) Scanbereich, (X-4) einfallender Röntgenstrahl, (X-5) gestreuter Röntgenstrahl, (X-6) SAXS-Detektor.

Flach-Prüfkörper (X-1) wurden normal zur Strahlrichtung auf Zug belastet und verschiebungsgeregelt gehalten. Über einen Spiegel mit Loch, durch welches der

Röntgenstrahl hindurch konnte, erfolgte die optische Bestimmung der lokalen Dehnung (X-2). Ein festgelegter Rissspitzenbereich (X-3) wurde vom einfallenden Röntgenstrahl (X-4) durchdrungen und lenkte diesen teilweise ab (X-5). Auf einem hochauflösenden Detektor (X-6), z.B. *Pilatus 1M*, DECTRIS Ltd., wurde ein 2D-Streubild aufgenommen, aus welchem Informationen zur Struktur abgeleitet werden konnten. Der Anteil transmittierter Strahlung wurde auf einem Primärstrahlfänger (engl.: beamstop) gebremst, um eine Schädigung des Detektors zu verhindern. Die Beamstop-Diode diente außerdem zur Ermittlung der zugehörigen Strahlintensität I_{BS} , mit welcher beispielsweise die Dickenänderung eines auf Zug belasteten Prüfkörpers ermittelt werden kann (siehe Anhang).

Datenbearbeitung und -auswertung

Bearbeitung und Auswertung von SAXS-Daten erfolgten ebenfalls nach einem optimierten Protokoll und wurden mit *Python*-Skripten realisiert. Einige relevante Befehle dieser Skripte sind im Anhang dieser Arbeit aufgelistet. Nachfolgend sind wichtige Schritte der Datenverarbeitung und -auswertung erläutert.

Für eine qualitative Bewertung von Ergebnissen aus Streuexperimenten können Streubilder in 2D-Darstellung genutzt werden. Tritt mikrostrukturelle Schädigung, z.B. Kavitation, ein, wird sich eine messbare Differenz in der Elektronendichte zwischen Kavität und Matrix ergeben. Die Kavitäten wirken als zusätzlich streuende Struktureinheiten, was sich in einer erhöhten Anisotropie sowie höheren Intensitäten im Streubild äußert. Bild 4-12 zeigt repräsentativ die Merkmale eines Streubilds vor und nach Kavitation. Typischerweise kann dem homogenen Streubild eines unbelasteten Elastomers (links), das flammenförmige, anisotrope Streubild nach Kavitation (rechts) gegenübergestellt werden.

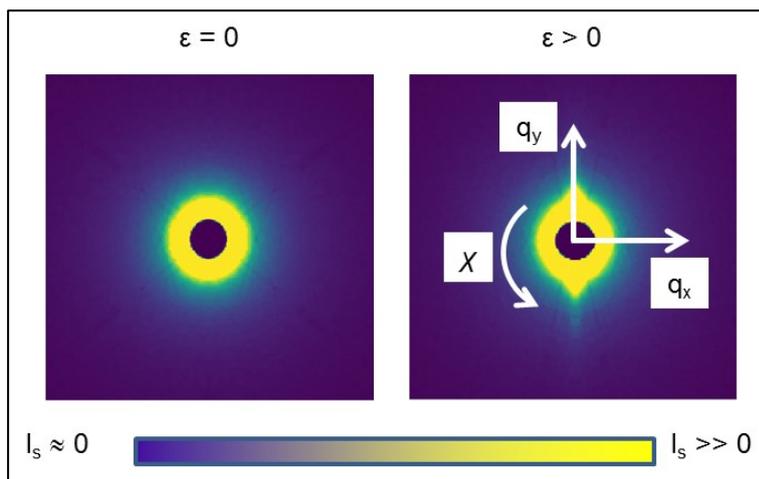


Bild 4-12. Repräsentative 2D-SAXS-Daten eines ungefüllten Elastomers: Homogenes Streuverhalten bei $\varepsilon = 0$ (links) und inhomogenes Streuverhalten infolge Kavitation bei $\varepsilon > 0$ (rechts). Die Deformationsrichtung liegt entlang der x-Achse.

Bild 4-12 zeigt die Ausrichtung der Komponenten des Streuvektors q sowie den Azimutwinkel χ . Durch Integration der Streuintensität I_s über den Streuvektor q kann die Streuinvariante Q berechnet werden. Q ist ein Maß für das Streuverhalten eines Werkstoffs und typischerweise ein werkstoffimmanenter Kennwert. Infolge struktureller Änderung oder Schädigung kann Q jedoch belastungsinduziert variieren. Beispielsweise nimmt Q infolge von Kavitation signifikant zu [73].

$$Q = \int I(q) d^3q \quad \text{mit } \mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3) \quad (4.7-3)$$

Unter der Annahme von Fasersymmetrie um die Richtung q_3 folgt, dass I_s über die Anteile q_1 und q_2 mittels Integration berechnet werden kann [128].

$$Q = 2\pi \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} q_{12} * I_s(q_{12}, q_3) dq_{12} dq_3 \quad (4.7-4)$$

Obwohl nach Gleichung (4.7-4) theoretisch über den gesamten reziproken Raum integriert werden muss, können die Integrationsgrenzen ganz praktische Werte annehmen. Anstatt einer Extrapolation bis unendlich, wird typischerweise der Randbereich des Detektors für q_{max} gewählt, da dort I_s gegen null tendiert. Für die Integration nach innen kann die Beamstop-Größe als Maß für q_{min} angesetzt werden. Für die in dieser Arbeit angestrebte Analyse betragen $q_{max} = 0.445 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{min} = 0.045 \text{ nm}^{-1}$.

Unter Verwendung des kartesischen Koordinatensystems können die Anteile des Streuvektors q schließlich wie folgt ausgedrückt werden $q_3 = q_x$ und $q_{12} = q_y$.

$$Q = 2\pi \int_{0.045}^{0.445} \int_{0.045}^{0.445} q_y I_s(q_x, q_y) dq_y dq_x \quad (4.7-5)$$

Für eine quantitative Analyse der Streudaten können die Ergebnisse allerdings zunächst auch im eindimensionalen Raum betrachtet werden. Dabei wird, wie in Bild 4-13 gezeigt, typischerweise die Streuintensität I_s als Funktion der Streuvektorlänge q aufgetragen. Geeignete Ansätze zur Auswertung von SAXS-Daten für die Charakterisierung von Kavitäten sind nachfolgend kurz erläutert:

- Darstellung der Streuintensität I_s als Funktion der Streuvektorlänge q :
Bild 4-13 zeigt in doppelt logarithmischer Darstellung den Zusammenhang zwischen Streuintensität I_s und Streuvektorlänge q . Abgesehen von einer stets vorhandenen Hintergrundstreuung (I-0) weisen drei Regionen eine Korrelation über das Potenzgesetz $I_s(q) \sim q^{-n}$ auf [134]: (i) Für den Porod-Zusammenhang (I-1) korreliert der Exponent n mit der Nanostruktur eines fraktalen Objekts, jedoch nicht mit dessen Größe. Damit kann die Oberflächenstreuung von Primärpartikeln analysiert werden. Typischerweise gilt für fraktale Strukturen, z.B. polydisperse Netzwerke, wie Elastomere, $3 < n \leq 4$ [128, 134, 135]. Eine Reduzierung des Anstiegs n kann auf die Bildung von Kavitäten hindeuten. (ii) Im

Debye-Bereich (I-2) korrespondiert der Exponent n mit der Streuung durch Aggregate, typischerweise gilt $1 < n \leq 3$ [134]. Der Schnittpunkt der beiden Bereiche korrespondiert mit dem Kehrwert des mittleren Durchmessers von Primärpartikeln bzw. deren Überstrukturen, wie Aggregate [74]. In der Kratky-Darstellung $q^2 I_s(q)$ kann dieser Übergang als Maximum identifiziert werden [128]. (iii) Für sehr kleine q -Werte gilt das Guinier-Gesetz (I-3) mit $n < 1$ [134]. Dieser Bereich kann genutzt werden, um z.B. den Volumenanteil von streuenden Struktureinheiten, wie Kavitäten, abzuschätzen.

- Darstellung der Streuintensität I_s als Funktion des Azimutwinkels χ :
In der grafischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen I_s und χ kann insbesondere die Orientierung streuender Struktureinheiten, wie Kavitäten, charakterisiert werden [74]. Die Kenntnis darüber trägt zum einen zum Verständnis bei, wie Kavitäten an der Risskontur ausgerichtet sind. Zum anderen kann, durch Rotation um den ermittelten Orientierungswinkel, bei der Datenverarbeitung ein harmonisiertes Streubild erstellt werden. Ein solches harmonisiertes Streubild ist die Grundlage, um die Streuinvariante Q zu bestimmen.
- Darstellung der Änderung der normierten Streuinvariante Q/Q_0 für einen ausgewählten Bereich des Prüfkörpers, z.B. an der Risspitze:
 Q/Q_0 repräsentiert einen Relativwert unter Berücksichtigung des Streuverhaltens eines Volumenelements unter Belastung bezogen auf das Streuverhalten desselben Volumenelements im unbelasteten Zustand. Eine belastungsinduzierte Erhöhung von Q/Q_0 ist ein Indikator für die Präsenz zusätzlich streuende Strukturen, wie Kavitäten [7], wobei Fasersymmetrie angenommen wird.

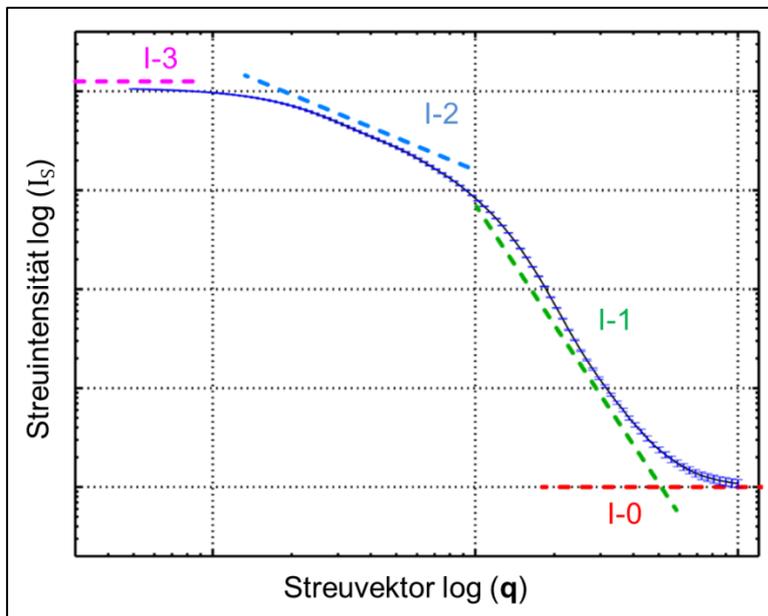


Bild 4-13. Beispielhafter Verlauf der Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge in doppelt logarithmischer Darstellung. Einzelne Bereiche des funktionellen Zusammenhangs sind über Potenzfunktionen modellierbar: (I-0) Hintergrund, (I-1) Porod-, (I-2) Debye-, (I-3) Guinier-Bereich; Darstellung nach [134].

4.8 Ermittlung des werkstoffimmanenten makroskopischen Widerstands gegen Rissinitiierung an Flach-Prüfkörpern

Der Widerstand gegen Rissinitiierung ist eine für Elastomere charakteristische, werkstoffimmanente Kenngröße. Unter Berücksichtigung des bruchmechanischen Verhaltens von Elastomeren (Bild 2-5) kann dieser mit der minimalen Reißenergie T_0 gleichgesetzt werden, die benötigt wird, um stabiles Risswachstum zu initiieren. Typischerweise ist T_0 abhängig vom chemischen Aufbau, dem Füllstoffgehalt sowie vom viskoelastischen Verhalten des Elastomers [54]. Da die Kavitation durch bruchmechanische Mechanismen, wie Rissinitiierung und -wachstum, beeinflusst sein wird, ist zu prüfen, ob die minimale Reißenergie T_0 mit der kritischen Dehnenergiedichte zur Initiierung der Kavitation W_t korreliert.

Messprinzip

Mit etablierten Methoden zur Beschreibung der bruchmechanischen Eigenschaften von Elastomeren lässt sich, unter Nutzung von in Kapitel 2.3 vorgestellten Prüfkörpern, der Bereich der Rissinitiierung nur bedingt untersuchen [48]. Insbesondere die bei der Rissinitiierung wirkende geringe Risswachstumsgeschwindigkeit von ca. 10^{-10} mm pro Zyklus, führt dazu, dass ein Experiment mit einer Belastungsfrequenz von 10 Hz mehrere Jahre andauern würde, bis ein für die Auswertung nutzbarer Rissfortschritt von ca. 0.1 mm erreicht wäre. Dieser Umstand ist hinsichtlich des Zeit- und Kostenaufwands äußerst unbefriedigend. Basierend auf dem Ansatz von Lake & Yeoh [136], entwickelten die Coesfeld GmbH & Co. KG ein instrumentiertes Prüfgerät und Endurica LLC eine passende Software mit denen die minimale Reißenergie T_0 innerhalb einer Stunde ermittelt werden kann [137]. Bild 4-14 zeigt den *Intrinsic Strength Analyser* (ISATM). Robertson et al. [54] sowie Stoček et al. [138] haben diesbezüglich in aktuellen Veröffentlichung den theoretischen Hintergrund, die konstruktiven und methodischen Details sowie die Auswertung und Evaluierung der experimentellen Ergebnisse umfassend erläutert.

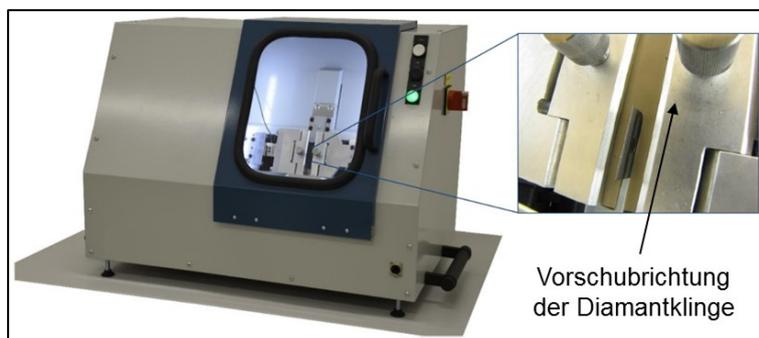


Bild 4-14. Foto des *Intrinsic Strength Analyser* (links) und einer Detailansicht der Diamantklinge, die den Riss im Prüfkörper vorantreibt (rechts); Darstellung nach [54].

Versuchsdurchführung

Typischerweise wird ein gekerbter Flach-Prüfkörper, mit den Abmessungen $B = 100 \text{ mm}$, $L = 10 \text{ mm}$, $D = 1.5 \text{ mm}$, unter Zugbelastung gedehnt und bei definierten Dehnstufen für 5 min gehalten. In dieser Arbeit wurden die Dehnstufen 0.034, 0.054, 0.077, 0.104, 0.166 und 0.201 festgelegt. Die Vorbelastung dient der Konditionierung der Prüfkörper sowie der Festlegung der Reißenergie bei jeder Dehnstufe. Nach der Relaxationsphase wurde mit einer diamantbeschichteten Klinge der Dicke 0.1 mm automatisiert ein Riss vorangetrieben. Je nach Vorschubgeschwindigkeit, variierte die untersuchte Risslänge. Zu jeder Dehnstufe wurden zeitaufgelöst Zug- und Schneidkraft sowie die jeweils aktuelle Risslänge gemessen. Folgende Messregime wurden durchgeführt:

- Vorschubgeschwindigkeit 10 mm min^{-1} mit einer Risslänge von 5.00 mm
- Vorschubgeschwindigkeit 0.1 mm min^{-1} mit einer Risslänge von 0.40 mm
- Vorschubgeschwindigkeit 0.01 mm min^{-1} mit einer Risslänge von 0.04 mm

Datenauswertung

Aus den Spannungs-Dehnungs-Verläufen kann durch Integration die elastische Dehnenergiedichte W_E ermittelt und unter Berücksichtigung der Prüfkörperlänge L auch die Reißenergie T berechnet werden; Gleichung (2.3-1). Die Schneidenergie C ergibt sich als Quotient aus Schneidkraft F_c und Prüfkörperdicke D .

$$C = \frac{F_c}{D} \quad (4.8-1)$$

Mithin ergibt die Summe von T und C den werkstoffimmanenten Kennwert intrinsische Schneidenergie $C_{0,c}$. Durch Umstellen dieses Zusammenhangs nach C , ergibt sich die folgende Gleichung.

$$C = -T + C_{0,c} \quad (4.8-2)$$

In Bild 4-15 ist exemplarisch gezeigt, wie aus der C - T -Relation der Kennwert $C_{0,c}$ bestimmt wird. $C_{0,c}$ ergibt sich aus den Schnittpunkten des linearen Bereichs mit der Steigung von -1 und der Ordinatenachse. Auf Grundlage der Arbeiten von Lake & Yeoh [136] gilt die Annahme, dass die minimale Reißenergie T_0 und die intrinsische Schneidenergie $C_{0,c}$ proportional zueinander sind; Gleichung (4.8-3). Dabei muss der Proportionalitätsfaktor b über Referenzmessungen experimentell ermittelt werden; $0.10 < b < 0.15$ [54].

$$T_0 = b * C_{0,c} \quad (4.8-3)$$

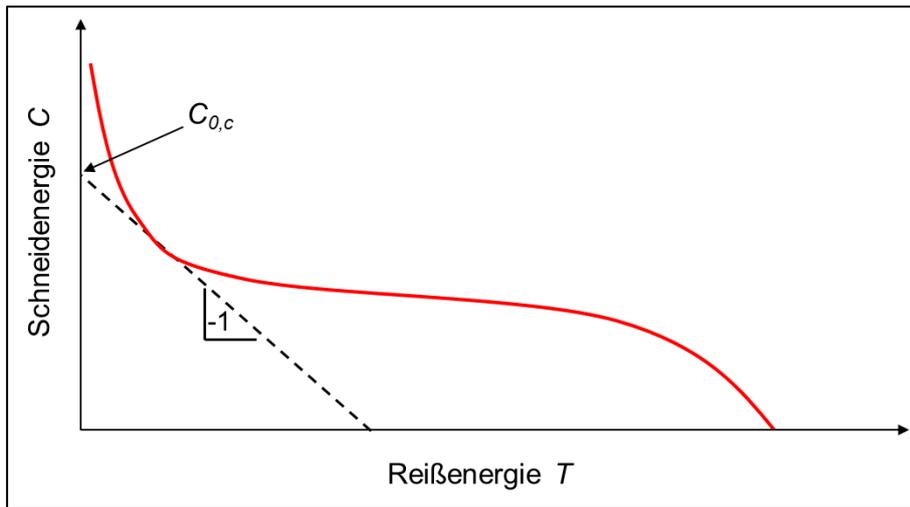


Bild 4-15. Schneidenergie als Funktion der Reißenergie zur Bestimmung der intrinsischen Schneidenergie $C_{0,c}$; Darstellung nach [54].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Die mittlere Molmasse zwischen Netzknoten M_c kann näherungsweise aus dem Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven unter uniaxialem Zug bestimmt werden und ist ein Ausdruck für die Netzwerkstruktur eines vernetzten Elastomers. Bild 5-1 zeigt für Elastomere mit unterschiedlichen Anteilen von Schwefel und Zinkoxid (ZnO) den Spannungsverlauf über der reduzierten Verstreckung ($\lambda - \lambda^{-2}$). Das Deformationsverhalten bei Dehnungen von $(\lambda - \lambda^{-2}) < 1$ ist für die hier untersuchten Elastomere näherungsweise identisch. Unterschiede im Spannungs-Dehnungs-Verhalten sind erst bei großen Dehnungen und insbesondere hinsichtlich Reißfestigkeit und -dehnung erkennbar. Der prinzipielle Einfluss der Vernetzungschemikalien Schwefel und ZnO ist im Bild 5-1 gekennzeichnet.

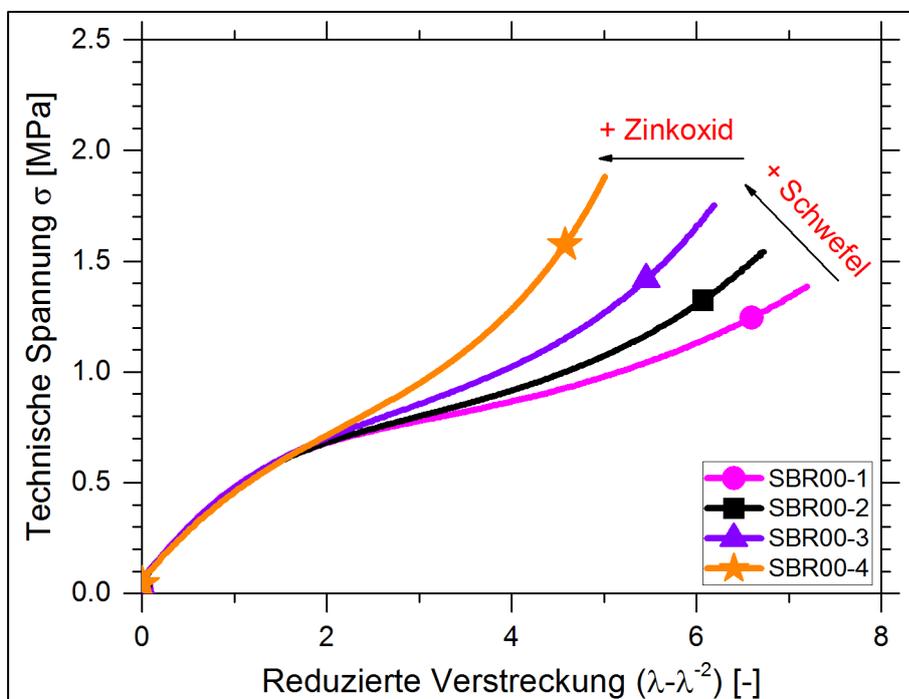


Bild 5-1. Technische Spannung als Funktion der reduzierten Verstreckung für uniaxial auf Zug belastete Elastomere mit unterschiedlichen Schwefel- und ZnO-Anteilen.

Bild 5-2 stellt den Deformationsbereich $0 < (\lambda - \lambda^{-2}) < 0.2$ vergrößert dar. Trotz unterschiedlicher Anteile von Schwefel und ZnO zeigen die Spannungs-Dehnungs-Kurven nur marginale Abweichungen voneinander. Im Bereich $0.01 < (\lambda - \lambda^{-2}) < 0.04$ kann der Spannungs-Dehnungs-Verlauf durch einen linearen Ansatz gefittet werden, um den Schubmodul G zu bestimmen; Gleichung (4.3-1). Bei sehr kleinen Dehnungen, d.h. innerhalb des Regimes affiner Netzwerkdeformation, kann die mittlere Molmasse zwischen Netzknoten M_c aus G berechnet werden; Gleichung (4.3-2) [2]. Da für die uniaxialen Zugversuche keine Konditionierung durchgeführt wurde, wurde der Bereich $(\lambda - \lambda^{-2}) < 0.01$ nicht für die Auswertung herangezogen.

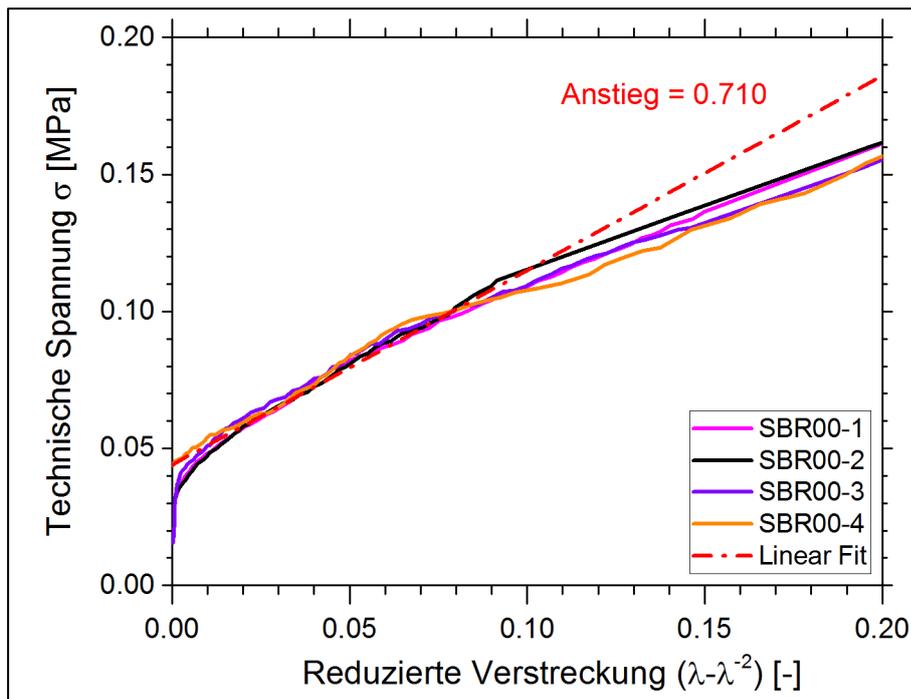


Bild 5-2. Technische Spannung als Funktion der reduzierten Verstreckung. Die gestrichelte Linie repräsentiert den linearen Fit zur Bestimmung des Schubmoduls G .

Eine Übersicht zu den physikalischen Eigenschaften von allen in dieser Arbeit untersuchten Elastomeren bietet Tabelle 5-1. Die Dichte ρ wurde anhand der Rezepturbestandteile und den zugehörigen Einzelwerten der Dichte berechnet und mittels Auftriebsverfahren verifiziert. Weiterhin sind für die Elastomere die Mittelwerte von G und M_c sowie von der mittleren Vernetzungsdichte ν_c angegeben. Für die ungefüllten Elastomere zeigt sich, dass mit höherem Schwefelanteil ν_c zunimmt (SBR00-1, -2 & -3). Dieser Effekt ist noch verstärkt, wenn ZnO als Aktivator für die Schwefelvernetzung zugegeben wurde. Die Primärpartikelgröße von ZnO scheint allerdings keinen großen Einfluss zu haben (SBR00-2, -4 & -5). Die mittels Quellversuch ermittelten Daten von ν_c wurden durch die Analyse nach Mooney & Rivlin [2, 3] verifiziert. Trotz unterschiedlicher Schwefel- und ZnO-Anteile ist bezüglich der mittleren Molmasse zwischen Netzknoten M_c kein deutlicher Trend erkennbar, obwohl M_c und ν_c per Definition umgekehrt proportional zueinander sind [2]. Erklärbar ist dies mit der deutlich geringeren Sensitivität von M_c aufgrund der Bestimmungsmethode. Außerdem werden mit M_c , im Gegensatz zu ν_c , nicht ausschließlich chemische Netzknoten, sondern auch physikalische Vernetzungspunkte, d.h. Verschlaufungen, berücksichtigt. Für die ungefüllten SBR-Vulkanisate entspricht der Mittelwert von M_c einer für SBR typischen Größenordnung von $3.29 \pm 0.14 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [139].

Tabelle 5-1. Physikalische Eigenschaften von untersuchten Elastomeren (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).

Probe	ρ	φ	ν_c	G	M_c
	g cm^{-3}	-	mol cm^{-3}	MPa	kg mol^{-1}
	nach ISO 1183	-	-	nach (4.3-1)	nach (4.3-2)
SBR00-1	0.93	0	0.21 E^{-4} $\pm 0.2 \text{ E}^{-6}$	0.690 ± 0.047	3.34 ± 0.23
SBR00-2	0.93	0	0.31 E^{-4} $\pm 0.4 \text{ E}^{-6}$	0.751 ± 0.004	3.07 ± 0.01
SBR00-3	0.93	0	0.48 E^{-4} $\pm 0.2 \text{ E}^{-6}$	0.715 ± 0.045	3.25 ± 0.20
SBR00-4	0.91	0	0.78 E^{-4} $\pm 1.3 \text{ E}^{-6}$	0.689 ± 0.035	3.39 ± 0.17
SBR00-5	0.92	0	0.76 E^{-4} $\pm 4.5 \text{ E}^{-6}$	0.688 ± 0.017	3.42 ± 0.08
SBR10-1	1.02	0.046	0.95 E^{-4} $\pm 0.8 \text{ E}^{-6}$	1.350 ± 0.014	1.78 ± 0.02
SBR20-1	1.10	0.088	1.48 E^{-4} $\pm 1.9 \text{ E}^{-6}$	2.740 ± 0.021	0.91 ± 0.01
SBR30-1	1.18	0.127	2.18 E^{-4} $\pm 2.1 \text{ E}^{-6}$	5.066 ± 0.196	0.51 ± 0.02

Bild 5-3 verdeutlicht den Einfluss des Rußgehalts in SBR-Vulkanisaten auf deren Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Mit zunehmendem Rußgehalt erhöht sich die Festigkeit bei gleicher Dehnung. Die Reißfestigkeit und -dehnung, σ_R und ε_R , werden ebenfalls durch den Rußgehalt bestimmt. Hierbei fällt auf, dass sich die Werte von σ_R und ε_R ab einem Rußgehalt von mehr als 20 phr wieder verringern.

In Tabelle 5-2 sind die Ergebnisse konventioneller mechanischer Charakterisierung zusammengefasst. Während die mechanischen Eigenschaften der ungefüllten Elastomere kaum variieren, ändern sich Shore-Härte $Sh-A$, Elastizitätsmodul E sowie σ_R und ε_R deutlich mit zunehmendem Rußanteil. Der Rußanteil ist durch den hydrodynamischen Verstärkungsfaktor H gemäß Gleichung (2.2-2) ausgedrückt. Obwohl nach DIN 53504 die Bestimmung des E -Moduls nicht empfohlen wird, weil für Elastomere keine lineare Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung besteht, wurde E im Rahmen dieser Arbeit in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1:2012-06 ermittelt, um das Kavitationskriteriums nach Gent & Lindley [8] bewerten zu können; Gleichung (2.4-1). Die Werte von E wurden für alle untersuchten Elastomere im Bereich zwischen 1 - 4 % Dehnung bestimmt.

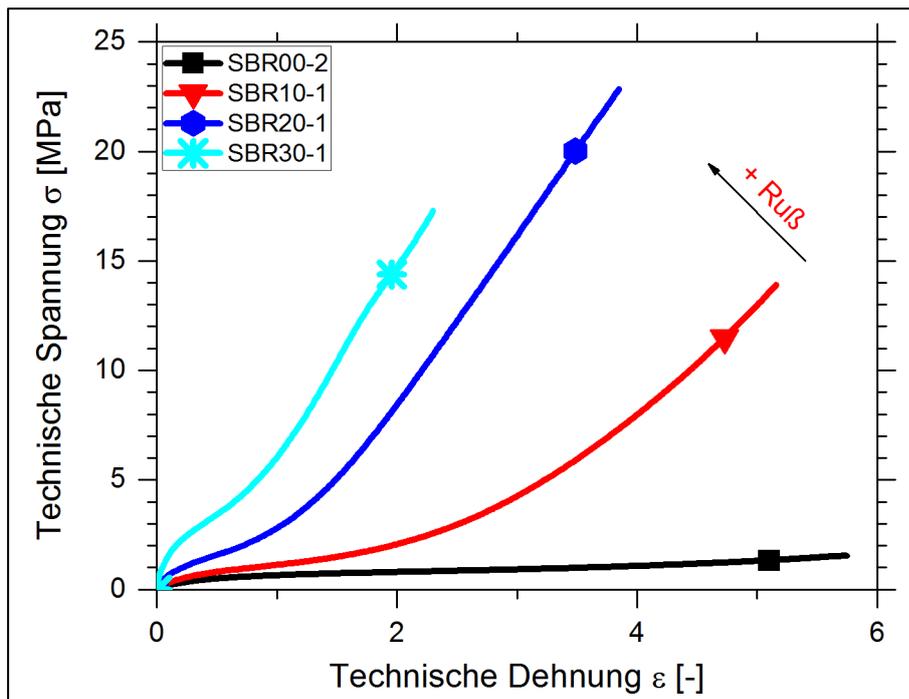


Bild 5-3. Technische Spannung als Funktion der technischen Dehnung für uniaxial auf Zug belastete Elastomere mit unterschiedlichem Rußgehalt.

Tabelle 5-2. Mechanische Eigenschaften von untersuchten Elastomeren (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).

Probe	<i>Sh-A</i>	<i>E</i>	<i>H*</i>	σ_R	ϵ_R	$\sigma_{100\%}^{**}$	$\sigma_{200\%}^{**}$
	°	MPa	-	MPa	-	MPa	MPa
	nach ISO 868	nach DIN 527	nach (2.2-2)	nach DIN 53504	nach DIN 53504	nach DIN 53504	nach DIN 53504
SBR00-1	35.5 ±0.4	1.8 ±0.2	1.0	1.3 ±0.1	5.7 ±0.4	0.6 ±0.01	0.8 ±0
SBR00-2	36.8 ±0.2	1.9 ±0.1	1.0	1.5 ±0.2	5.6 ±0.6	0.6 ±0.01	0.8 ±0.01
SBR00-3	38.0 ±0.3	1.8 ±0.2	1.0	1.8 ±0	5.3 ±0.1	0.7 ±0.01	0.8 ±0
SBR00-4	39.6 ±0.3	1.8 ±0.2	1.0	1.9 ±0.2	4.0 ±0.3	0.7 ±0.01	0.9 ±0.01
SBR00-5	40.4 ±0.2	1.7 ±0.2	1.0	1.9 ±0.1	4.1 ±0.1	0.7 ±0.01	0.9 ±0.01
SBR10-1	47.2 ±0.9	3.6 ±0.2	1.8	16.4 ±3.4	5.5 ±0.5	1.1 ±0.01	2.1 ±0.02
SBR20-1	65.1 ±0.3	7.8 ±0.4	4.1	23.9 ±0.9	4.0 ±0.1	2.8 ±0.03	8.5 ±0.10
SBR30-1	84.7 ±0.3	16.5 ±2.0	12.2	17.1 ±1.4	2.3 ±0.2	6.1 ±0.02	14.8 ±0.10

*anhand von Daten uniaxialer Zugbelastung $\epsilon_0 = 0.4$ und $W = 112 \text{ kJ m}^{-3}$

** $\sigma_{100\%}$ und $\sigma_{200\%}$ sind die Spannungswerte bei $\epsilon = 1.0$ bzw. $\epsilon = 2.0$

5.2 Deformations- und Versagensverlauf von ungefüllten Elastomeren unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung

5.2.1 Typische Verlaufsform der Kavitation und grundlegende Erkenntnisse

Beispielhaft zeigt Bild 5-4 das mechanische Verhalten eines ungefüllten SBR-Vulkanisats unter uniaxialer (schwarz) sowie querdehnungsbehinderter (grau) Zugbelastung. Bei uniaxialer Zugbelastung zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve die typische 'S'-Form, die das hyperelastische Deformationsverhalten widerspiegelt. Unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung hingegen ist der Kurvenverlauf von einer sehr hohen anfänglichen Steifigkeit bestimmt, die sich ab einem lokalen Spannungsmaximum reduziert. Bei fortschreitender Zugbelastung, erhöhen sich die Spannungswerte wieder. Beim uniaxialen Zug ist keine messbare Volumenänderung zu verzeichnen, da in diesem Fall die Form- gegenüber der Volumenänderung dominiert. Unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung deutet der Anstieg der Volumenänderungskurve (offenes Symbol) darauf hin, dass Kavitation stattfindet.

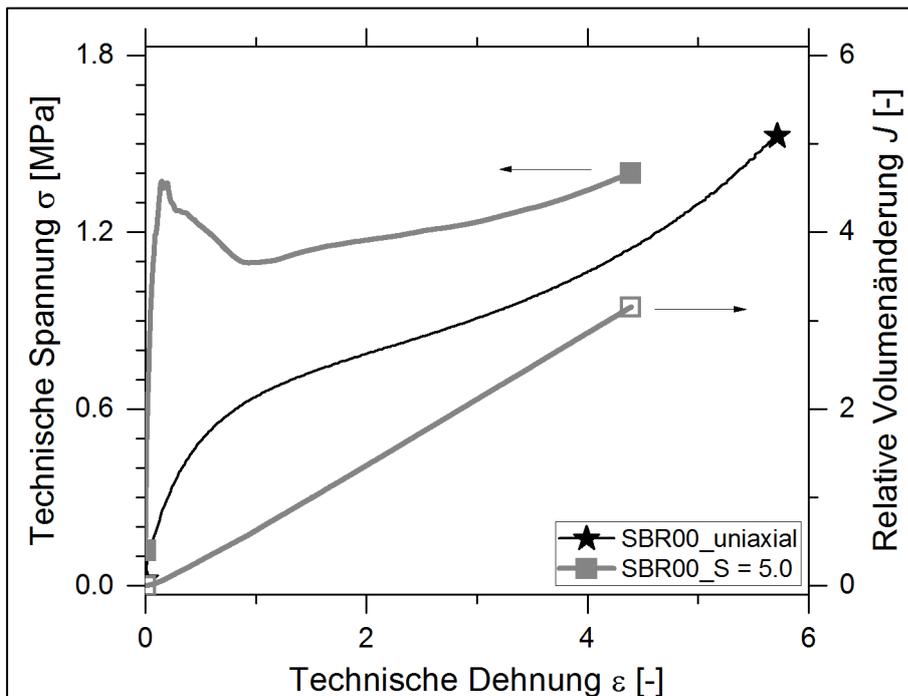


Bild 5-4. Mechanisches Verhalten von SBR00-2 unter uniaxialer und querdehnungsbehinderter Zugbelastung. Technische Spannung (gefüllte Symbole) und relative Volumenänderung (offenes Symbol) als Funktion der technischen Dehnung.

Das Deformations- und Versagensverhalten von Elastomeren unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung kann anhand der experimentellen Daten der Dilatometrie in vier typische Phasen unterteilt werden:

- 1) Bei sehr kleinen Dehnungen steigt die Spannung stark und nahezu linear an. Die resultierende hohe Steifigkeit ist mit den überhöhten Zwangsbedingungen zu begründen, unter denen der Kompressionsmodul K gegenüber dem Elasti-

zitätsmodul E dominiert. Die relative Volumenänderung ist in dieser Phase noch marginal.

- 2) Mit steigender Dehnung ist ein Übergang vom linearen zum nicht linearen Verlauf bezüglich der relativen Volumenänderung zu erkennen. Gleichzeitig wird die Steifigkeit geringer und die Spannung zeigt ein lokales Maximum. Dieses Maximum ähnelt der bei Thermoplasten auftretenden Streckgrenze.
- 3) Unter fortschreitender Dehnung sinken die Spannungswerte bis ein lokales Minimum erreicht wird. Danach steigt die Spannung erneut an. In dieser Phase ist eine konstante relative Volumenänderung zu erkennen, welche mit dem Fortschreiten der Kavitation zu begründen ist.
- 4) Schließlich versagt das SBR-Vulkanisat spontan, wobei sich Spannung und relative Volumenänderung schlagartig verringern.

Mit den Ergebnissen aus μ CT-Experimenten kann das Fortschreiten der Kavitation visualisiert werden. Bild 5-5 zeigt exemplarisch in teiltransparenter 3D-Darstellung die homogene Verteilung der Kavitätenpopulation in einem auf $\varepsilon = 0.5$ gedehnten Pancake-Prüfkörper. Die Kavitäten scheinen sphärische Objekte zu sein. Alle Kavitäten sind im Bulk zu finden, d.h. deren Ursprung ist nicht mit einem Grenzflächenversagen in der Nähe der Klebschicht zu erklären. Durch Aufsummieren der Einzelvolumina jeder Kavität kann ebenfalls die relative Volumenänderung ermittelt werden. Die Ergebnisse von Dilatometrie und μ CT bestätigen sich, für den Fall, dass ausreichend große Kavitäten entstanden sind. Aufgrund des Auflösungslimits der μ CT können die Volumenbeiträge kleinster Kavitäten nicht berücksichtigt werden, was dazu führt, dass die Frühphase der Kavitation mit μ CT nur bedingt charakterisiert werden kann.

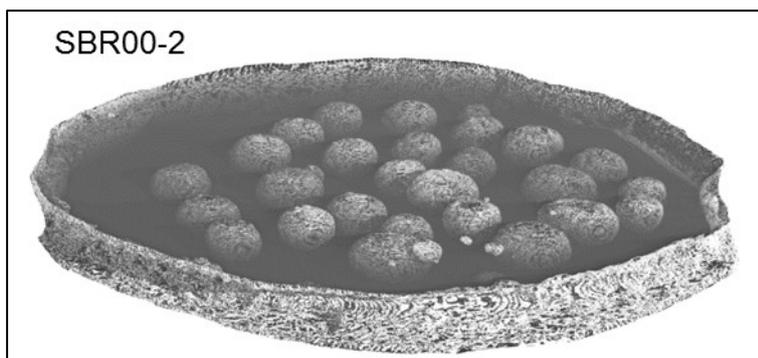


Bild 5-5. Teiltransparente 3D-Darstellung von μ CT-Daten eines auf $\varepsilon = 0.5$ gedehnten SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Das spontane Versagen eines stark verstreckten Pancake-Prüfkörpers erfolgt typischerweise in dessen Äquatorebene. Der Verlauf dieser Phase ist mit dem Auge kaum zu verfolgen, konnte allerdings mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen analysiert werden. Beispielhaft zeigt das Bild 5-6 einen Schnappschuss einer solchen Aufnahmesequenz. Dabei wird nochmals deutlich, dass Pancake-Prüfkörper nicht an oder in der Klebschicht versagen, sondern in deren Äquatorebene. Der Beginn der

finalen Belastungsphase startet in einem willkürlichen Bereich der Außenfläche eines Pancake-Prüfkörpers. Vermutlich wird das makroskopische Versagen durch bei der Probenpräparation entstandene Kerben in der Prüfkörper-Mantelfläche bestimmt. Allerdings war für rußverstärkte Elastomere teilweise auch ein Versagen in der Klebschicht zu beobachten, was unter anderem mit der einhergehenden höheren Steifigkeit zu begründen ist. Pancake-Prüfkörper, die ein solches Versagen zeigten, wurden für die weitere Auswertung verworfen.

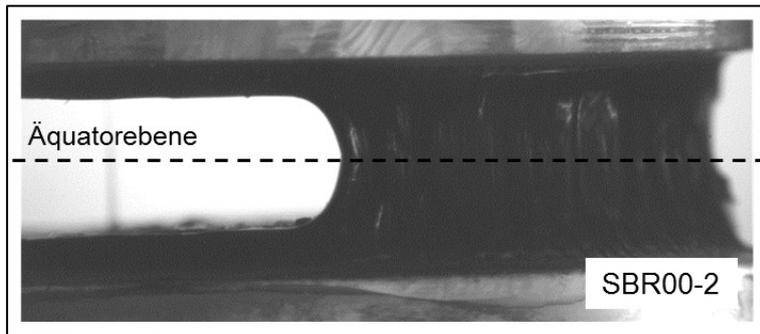


Bild 5-6. Schnappschuss einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme des finalen Versagens eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S= 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r= 10$ mm.

Nach dem katastrophalen Versagen eines Pancake-Prüfkörpers, ließen sich die zwei entstandenen Bruchflächen hinsichtlich der Oberflächenmorphologie analysieren. Die in Bild 5-7 gezeigte Aufnahme lässt erkennen, dass nahezu die gesamte Bruchfläche von Kavitäten bedeckt ist und lediglich der Randbereich keine Schädigung erfahren hat. Die Bereiche zwischen benachbarten Kavitäten sind überwiegend glatt. Dies kann als Ergebnis des katastrophalen Versagens unter instabilem Risswachstum in der finalen Belastungsphase betrachtet werden.



Bild 5-7. Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S= 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r= 10$ mm.

Ergänzend zur lichtmikroskopischen Analyse zeigen kontrastreiche REM-Aufnahmen (Bild 5-8), dass die zunächst scheinbar sphärischen oder ellipsoiden Kavitäten auf den Bruchflächen durch sternförmig verlaufende seitliche Risse gekennzeichnet sind. Die Kavitäten sind offensichtlich infolge inelastischer Effekte, d.h. durch irreversible Schädigung, entstanden. Wahrscheinlich öffnen sich die seitlichen Risse einer Kavität unter Zugbelastung und weiten sich deshalb im Raum zu einer sphärischen Kavität auf.

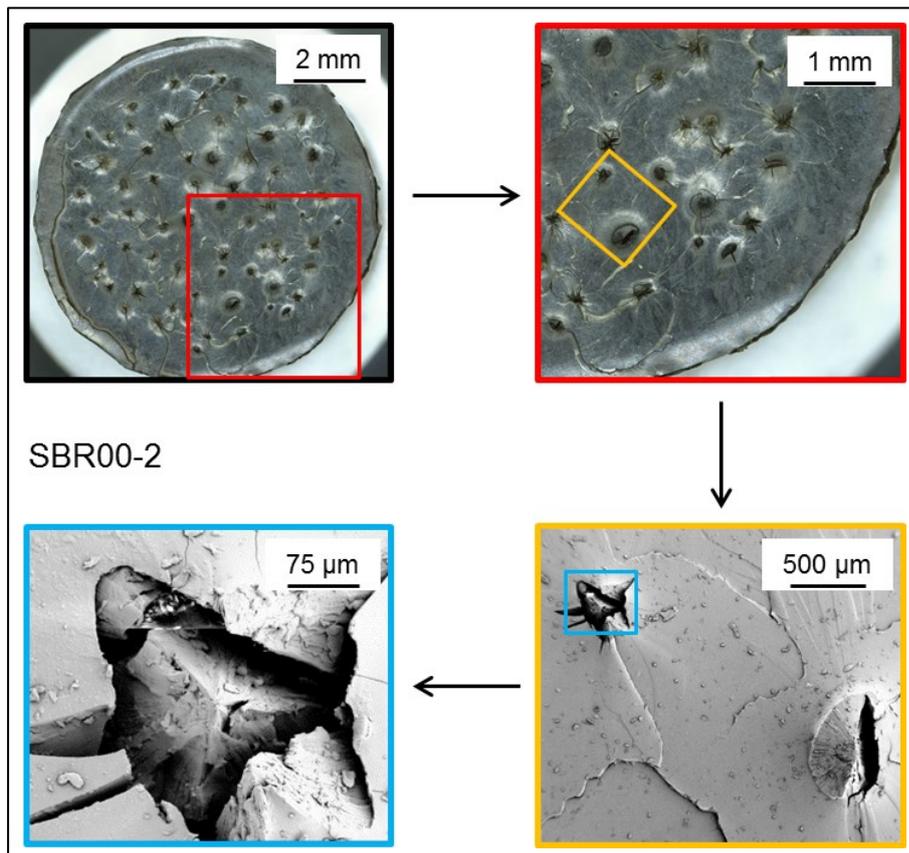


Bild 5-8. Oberflächenanalyse mittels Lichtmikroskopie und REM zur Charakterisierung von Größe und Form der Kavitäten eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.

In Bild 5-9 ist für den zweidimensionalen Fall schematisch dargestellt, wie das Aufweiten einer Kavität unter Einwirkung eines mehrachsigen Spannungszustands prinzipiell erfolgen kann. Die seitlichen Risse öffnen sich und sind im 3D-Spannungszustand nicht mehr als separate Risse detektierbar, z.B. aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der μ CT. In der Literatur wird das Kavitätenwachstum oft mit der elastischen Ausdehnung von intrinsischen Defekten beschrieben, doch realistischer ist, dass bruchmechanische Vorgänge den Kavitationsprozess charakterisieren. Die Kavitation ist wahrscheinlich durch ein omnidirektionales Wachstum gekennzeichnet, wie u.a. von Pourmodheji et al. [140] diskutiert.

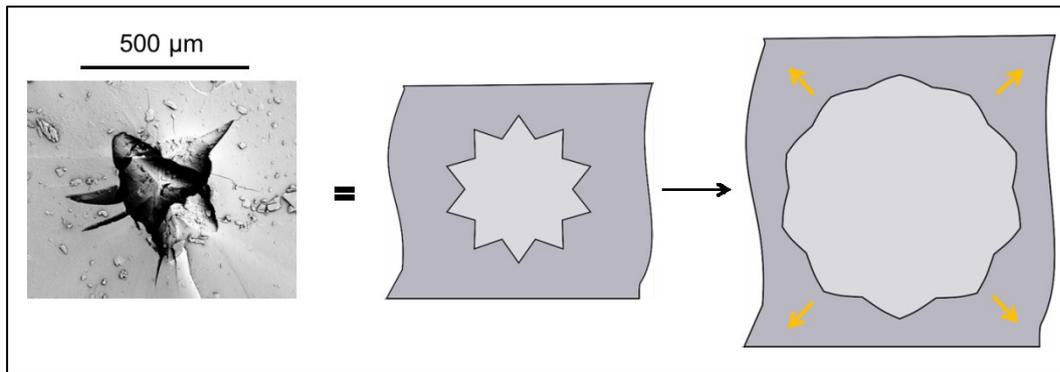


Bild 5-9. Schematische 2D-Darstellung zur Aufweitung sternförmiger Kavitäten unter Einwirkung eines mehrachsigen Spannungszustands.

Wie bereits in Bild 5-5 und Bild 5-6 erkennbar ist, erfolgt das makroskopische Versagen durch einen Pancake-Prüfkörper typischerweise im Bulk und nicht an oder in der Klebschicht. Die in Bild 5-10 gezeigten *post mortem* REM-Aufnahmen unterstreichen nochmals, dass die Kavitation und das katastrophale Versagen nicht durch Grenzflächenversagen hervorgerufen werden. Der Ausschnitt zeigt einen Bereich der Klebschicht eines Pancake-Prüfkörpers: (R-1) Polycarbonat des Probenhalters, (R-2) Klebschicht mit einer Dicke von etwa 55 µm, (R-3) SBR00-2.

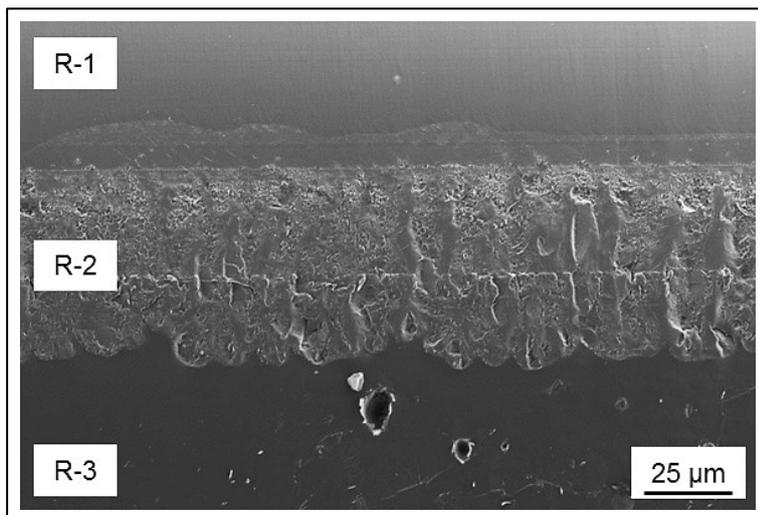


Bild 5-10. REM-Ausschnitt der Klebschicht eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: (R-1) PC-Probenhalter, (R-2) Klebschicht, (R-3) Elastomerprobe.

Im Allgemeinen sollte die Kavitation, welche offensichtlich durch bruchmechanische Mechanismen, wie Rissinitiierung, beeinflusst wird, als höchst stochastisch betrachtet werden. Mögliche Einflussfaktoren für eine Streuung der Ergebnisse von in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten sind:

- Variation der Dicke eines Pancake-Prüfkörpers um ± 50 µm beeinflusst den Geometriefaktor und damit die geometrischen Zwangsbedingungen.
- Abhängig von Probenpräparation und Prüfkörpereinbau kann eine exzentrische Krafteinleitung induziert werden.

Für jede Mischungsva-riation und jeden Geometriefaktor wurden in dieser Arbeit mindestens drei Experimente der *in situ* Dilatometrie und μ CT durchgeführt. Da sich jedoch zeigt, dass die Streuung der experimentellen Daten gering ist, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit darauf verzichtet, die Ergebnisse von Wiederholungsmessungen zu zeigen.

5.2.2 Beginn der Kavitation – Besonderheiten bei kleinen Dehnungen

Der in Bild 5-4 dargestellte Verlauf von technischer Spannung und relativer Volumenänderung ist in Bild 5-11 nochmals für den Bereich $\varepsilon \leq 0.2$ gezeigt. Vom Verlauf der Volumenänderungskurve können anhand der Tangenten (I) und (II), welche an die linearen Bereiche der Kurve angelegt sind, drei markante Übergänge (rote Linien) abgeleitet werden: (K-1) ist der erste Übergang von linearer zu nicht linearer Volumenänderung, (K-2) ist der Übergang, vom nicht linearen Bereich zur erneut linearen Volumenänderung und (K-12) markiert den Schnittpunkt der Tangenten (I) und (II). Diese Übergänge können als Kennzeichen markanter Phasen im Verlauf der Kavitation verstanden werden. Da nicht alle Kavitäten zugleich, sondern innerhalb eines Belastungsbereichs, gebildet werden, sind durchaus alle drei Übergänge zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation geeignet.

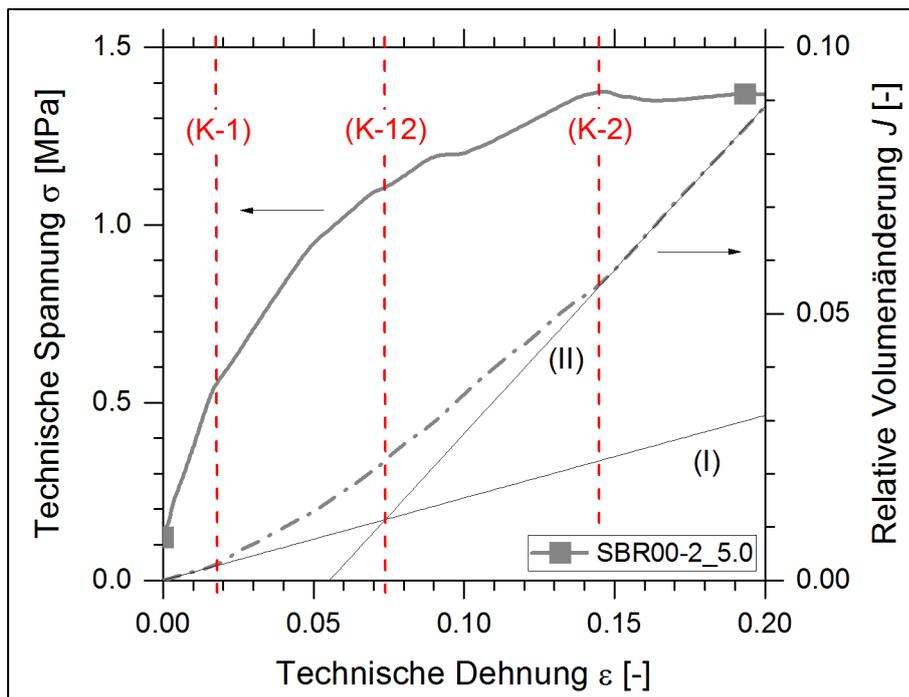


Bild 5-11. Phasen des Kavitationsbeginns anhand der relativen Volumenänderung (gestrichelte Linie) als Funktion der technischen Dehnung für ein SBR00-2-Vulkanisat mit $S=5.0$: (K-1) Frühphase, (K-12) Zwischenphase, (K-2) Höhepunkt. Die Tangenten (I) & (II) sind Fits der linearen Bereiche und dienen der Lokalisierung von (K-1) & (K-2).

In der Literatur wird der Übergang (K-2) häufig als Kavitationskriterium herangezogen, da dieser mit dem lokalen Spannungsmaximum bzw. der Streckgrenze einhergeht. Zu dieser Phase wurde bereits die Mehrheit der Kavitäten gebildet, wo-

durch die Zwangsbedingungen bereits erheblich abgebaut worden sind. Die bekannte Definition des Kavitationskriteriums von Gent & Lindley folgt dieser Theorie [8]. Doch mit diesem Ansatz, wird der Widerstand gegen das Einsetzen der Kavitation überschätzt, denn die ersten Kavitäten bilden sich bereits bei kleineren Dehnungen, was bereits auch von Dorfmann et al. [96] nachgewiesen wurde. Die experimentellen Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit deuten an, dass (K-1) zur Definition des Kavitationsbeginns als sinnvoll erscheint. Die ansteigende Volumenzunahme nach Überschreiten von (K-1) kann als Beginn einer irreversiblen Schädigung durch Kavitation verstanden werden. Die Herausforderung besteht darin, dass die Messapparatur eine ausreichend hohe Empfindlichkeit aufweisen muss, um den ersten Übergang ermitteln zu können. Dies ist in dieser Arbeit mit dem verwendeten experimentellen Aufbau der *in situ* Dilatometrie (Kapitel 4.5) gelungen. Beim Übergang (K-12) sind bereits einige zunächst (sub-) mikroskopische Kavitäten zu mikroskopischen Kavitäten gewachsen und weitere neue (sub-) mikroskopische Kavitäten hinzugekommen. (K-12) bildet demnach eine Zwischenphase im Beginn der Kavitation. Die Übergänge (K-1) und (K-12) können bei etwa einem Zehntel bzw. bei etwa der Hälfte der Dehnung bei (K-2) gefunden werden.

Bedingt durch das Auflösungslimit der μ CT mit einer Pixelgröße von 10 μ m, konnte das initiale Einsetzen der Kavitation nicht visualisiert werden. Die rekonstruierten μ CT-Daten zeigen keine Volumenobjekte, die als Kavitäten erkannt werden können. Dies bedeutet aber nicht, dass in der Frühphase der Kavitation keine Kavitäten vorhanden sein können. Vielmehr ist zu vermuten, dass die gebildeten Kavitäten zu klein sind, um detektiert werden zu können. Die μ CT-Daten weisen darauf hin, dass das Prüfkörpervolumen bereits bei $\varepsilon < 0.05$ eine signifikante Vergrößerung erfährt, was indirekt auf das Vorhandensein von Kavitäten hindeutet. Da die μ CT zur Detektion und Definition des Beginns der Kavitation bei (K-1) aufgrund des Auflösungslimits keine visuellen Informationen liefern kann, die den Kavitationsbeginn bildlich untersetzen, wurde das mechanische Verhalten intensiver beleuchtet.

Bild 5-12 zeigt die Verläufe der technischen Spannung und der relativen Volumenänderung als Funktion der technischen Dehnung sowohl für monotone als auch für zyklische Deformationen. Bei der zyklischen Belastung wurden zu jeder Dehnstufe drei Zyklen realisiert. Zur verbesserten Visualisierung ist in Bild 5-12 jedoch nur der jeweils erste Zyklus einer jeden Dehnstufe dargestellt.

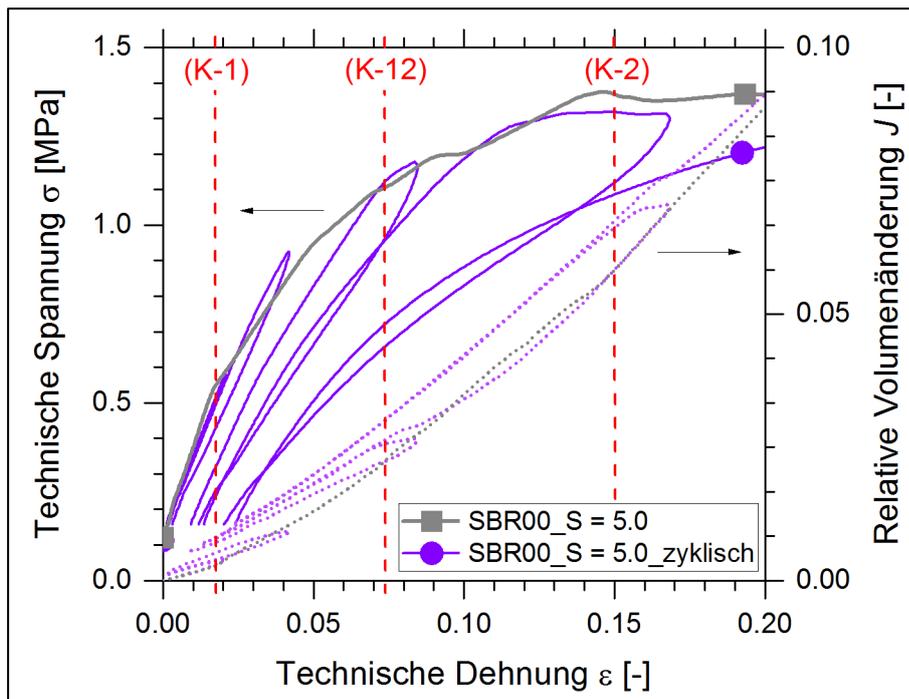


Bild 5-12. Phasen des Kavitationsbeginns anhand von technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der technischen Dehnung für SBR00-2-Vulkanisate mit $S = 5.0$: monotone (schwarz) und zyklische (grün) Belastung.

Im Bereich von $\varepsilon < \varepsilon_{(K-1)}$ ist unter zyklischer Belastung ein nahezu linear-elastisches Deformationsverhalten erkennbar. Mit Überschreiten von (K-1) verlaufen die Entlastungspfade der Spannungs-Dehnungs-Kurve nicht mehr auf denen der Belastung, d.h. ein Teil der eingebrachten mechanischen Energie dissipiert. Da Hystereseeffekte infolge innerer Reibung in ungefüllten Elastomeren vernachlässigt werden können, ist die dissipierte Energie ein Maß für die einsetzende Schädigung [96]. Bildung und Wachstum von Kavitäten bewirken demnach den Spannungsabbau in Pancake-Prüfkörpern. Die Volumenänderungskurven zeigen unter zyklischer Belastung, dass die Entlastungspfade nach Überschreiten von (K-1) oberhalb der Belastungspfade liegen. Die fortschreitende Volumenzunahme sowie die erhöhte bleibende Dehnung lassen auf einen stetig verlaufenden Kavitationsprozess schließen. Das mechanische Verhalten stützt demzufolge die Hypothese, dass der Kavitationsprozess bereits bei (K-1) einsetzt. Da sich der Übergang (K-1) sowohl in Spannungs-Dehnungs-Kurven als auch in Volumenänderungskurven zeigt, wird im Rahmen dieser Arbeit der Beginn der Kavitation am Übergang (K-1) festgelegt.

Zur korrekten Bestimmung von (K-1) wird ein Fehlerband um die Messdaten der relativen Volumenänderung gelegt. Aus der mittleren Abweichung der Messdaten im linearen Bereich der Volumenänderungskurve wurde die Breite dieses Fehlerbands bestimmt. Der Übergang (K-1) ist der Punkt, an dem die Messkurve das Fehlerband verlässt. In Bild 5-13 ist dieses Prinzip exemplarisch gezeigt. Für dieses Beispiel

beträgt die mittlere Abweichung der relativen Volumenänderung, welche das Fehlerband charakterisiert, ± 0.0003 .

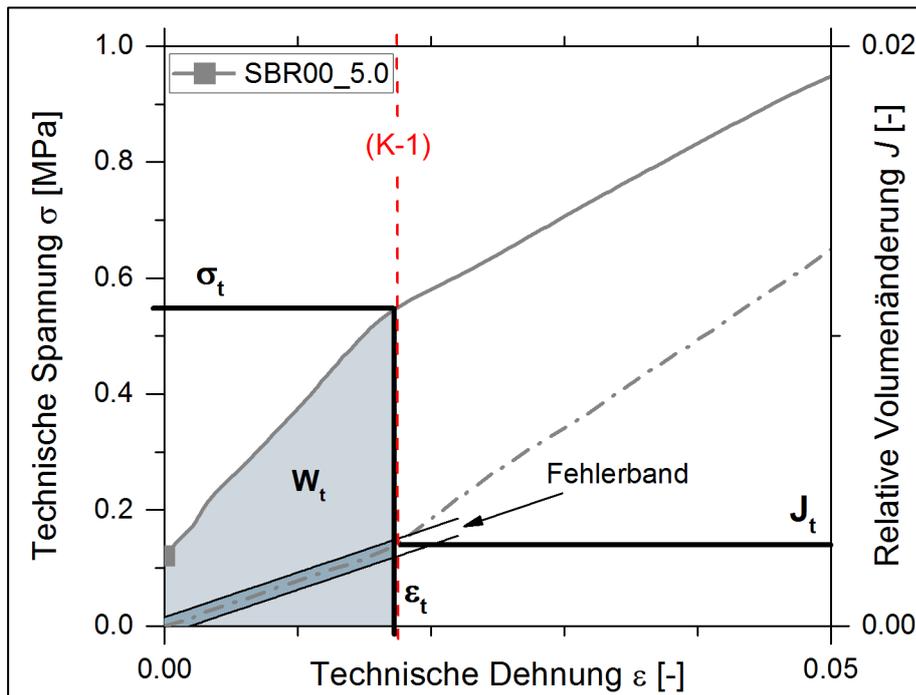


Bild 5-13. Technische Spannung (volle Linie) und relative Volumenänderung (gestrichelte Linie) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2_5.0: (K-1) können die Kennwerte σ_t , ϵ_t , W_t und J_t zugeordnet werden.

Ausgehend von (K-1) können die mechanischen Kennwerte bestimmt werden, welche das Einsetzen der Kavitation charakterisieren (Bild 5-13): (i) die kritische technische Dehnung ϵ_t , (ii) die kritische technische Spannung σ_t , (iii) die kritische Dehnenergiedichte W_t sowie (iv) die zugehörige kritische Volumendehnung J_t . Während in der Literatur oft auf ein Spannungs- oder Dehnungskriterium zur Charakterisierung des Kavitationsbeginns zurückgegriffen wird [8], soll die Bewertung im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt nach einem energiebasierenden Ansatz, d.h. mit Hilfe von W_t , erfolgen. Aufgrund der hohen Dehnbarkeit von Elastomeren ist die Dehnenergiedichte als Integral (Gleichung (3.1-5)) den skalaren Größen Spannung und Dehnung zu bevorzugen, um das mechanische Verhalten zu charakterisieren [96].

Basierend auf den experimentell bestimmten Kennwerten ϵ_t , σ_t , W_t und J_t , kann der Beginn der Kavitation konkret quantifiziert werden. Damit können die experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf die traditionell genutzten theoretischen Annahmen bezüglich des Kavitationskriteriums kritisch diskutiert werden. Als Grundlage für den Vergleich der experimentellen Daten und der theoretischen Vorhersagen sollen die Zusammenhänge zwischen makroskopisch aufgebrachter Belastung und intrinsisch wirkenden Spannungszuständen genutzt werden. Ausgehend von der Grundlagenarbeit von Gent & Lindley [8], hat Yeoh [141] vorgeschlagen, die von außen wirkende messbare kritische Zugspannung σ_t in zwei Komponenten zu zerle-

gen: (i) der Anteil der Zugscherfestigkeit σ_s , der zur Formänderung beiträgt und (ii) der hydrostatische Anteil σ_{HT} , der zu einer Volumenänderung führt. Eine ausführliche Betrachtung zu dieser Zerlegung ist in Kapitel 3.2 zu finden.

Nach Gleichung (3.2-8) kann die hydrostatische Spannungskomponente σ_{HT} aus σ_t und σ_s berechnet werden. Analog kann in gleicher Form auch die Verstreckung λ_t in die Komponenten λ_s und λ_{HT} zerlegt werden.

$$\lambda_t = \lambda_s + \lambda_{HT} \quad \text{mit } \lambda = \varepsilon + 1 \quad (5.2-1)$$

Wie in Gleichung (3.2-10) gezeigt, kann unter Berücksichtigung des Elastizitätsmoduls E der Anteil der Zugscherfestigkeit σ_s berechnet werden.

$$\sigma_s = \frac{4}{9}E * (\lambda_t - \lambda_{HT}) \quad (5.2-2)$$

Dabei ist λ_t die experimentell ermittelte Verstreckung. λ_{HT} kann unter Annahme einer idealen hydrostatischen Expansion aus der relativen Volumenänderung J_t berechnet werden.

$$\lambda_{HT} = \sqrt[3]{1 + J_t} \quad \text{mit } J = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (5.2-3)$$

Schließlich ergibt sich der mathematische Ausdruck zur Berechnung von σ_{HT} .

$$\sigma_{HT} = \sigma_t - \sigma_s = \sigma_t - \frac{4}{9}E * (\lambda_t - \lambda_{HT}) \quad (5.2-4)$$

Die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen können nun mit dem klassischen Kavitationskriterium p_m [8] verglichen und bewertet werden. Eine ausführliche Diskussion dazu ist in Kapitel 5.5.1 zu finden.

5.2.3 Ursprung der Kavitation – Nukleierung und Bildung von Kavitäten

Der Übergang (K-1) kennzeichnet den Beginn der Kavitation, welche einhergeht mit Spannungserweichung und Volumenzunahme. Doch bevor Kavitation in Pancake-Prüfkörpern einsetzt, wird die Elastomerprobe bereits mechanisch belastet (Bild 5-13). Obwohl auch dabei eine geringe Volumenzunahme erkennbar ist, kann eine irreversible Schädigung des Elastomernetzwerks ausgeschlossen werden. Grund dafür ist das energieelastische Deformationsverhalten, welches insbesondere bei zyklischer Belastung deutlich wird (Bild 5-12): Be- und Entlastungspfade liegen übereinander, sodass keine Hystereseeffekte auftreten. Mithin sind auch Entschlauerungen von Netzketten aus einzelnen Polymerknäulen unwahrscheinlich, d.h. das physikalisch-mechanische Verhalten der Elastomerprobe kann mit der Beweglichkeit der Polymerketten unter Berücksichtigung des „Freien Volumens“ des Elastomernetzwerks diskutiert werden. Das Freie Volumen kann als Porosität des Netzwerks, bestimmt durch nicht besetztes Volumen zwischen Molekülketten, verstanden werden [142]. Messtechnisch kann das Freie Volumen z.B. mittels Positronen-Lebens-

dauer-Spektroskopie (engl.: positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) erfasst werden. Dabei können Molekularbewegungen im Bereich von Nanosekunden und Nanometern aufgelöst werden. Die Regionen nicht besetzten Volumens, die das Freie Volumen charakterisieren, können eine mittlere Größe von 0.1 nm^3 annehmen [142]. Da die Kettenbeweglichkeit von der Temperatur abhängig ist, kann diese mittlere Größe auch variieren. Mit steigender Temperatur verringert sich das Freie Volumen, denn infolge der zunehmenden Beweglichkeit der Polymerketten wird ein größerer Volumenanteil okkupiert. Bezugnehmend auf die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse kann angenommen werden, dass sich zu Beginn einer querdehnungsbehinderten Zugbelastung die nicht besetzten Volumenanteile im Elastomernetzwerk belastungsinduziert reversibel verformen, d.h. aufweiten und zusammenziehen. Dieser Deformationsmechanismus würde das energieelastische Verhalten vor dem Übergang (K-1) erklären. Ohne direkt eine bleibende Schädigung zu erfahren, könnte das nicht besetzte Volumen zwischen Molekülketten sowie strukturelle Umorientierungen auf Netzwerkebene zu lokalen Änderungen der Dichte führen. Diese Regionen können als Vorstufen von Kavitäten betrachtet werden und bei fortschreitender Belastung auch zu irreversibler Schädigung beitragen.

Der mögliche Zusammenhang zwischen irreversibler Schädigung der Netzwerkstruktur und dem mikroskopischem Versagen von Elastomeren wird nachfolgend diskutiert. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, ist ein Elastomernetzwerk typischerweise durch eine Vielzahl verschiedener Strukturelemente (Bild 2-3), wie Netzknoten oder Polymerketten, gekennzeichnet, welche sich unter mechanischer Belastung unterschiedlich deformieren. Obwohl sich die Elastizität einzelner Polymerketten kaum unterscheidet, wird die maximale Dehnbarkeit maßgeblich von deren ursprünglicher Länge beeinflusst. Des Weiteren bestimmt die Heterogenität der Verteilung von Vernetzungsknoten die lokale Belastung einzelner Netzketten. Deshalb wird auch bei makroskopisch homogener Belastung die Netzwerkstruktur nicht affin deformiert. Eine solche Belastungsinhomogenität kann zu Spannungskonzentrationen im Elastomernetzwerk führen und damit zum Versagen einzelner Strukturen beitragen. Mittlere Bindungsenergien einiger typischer chemischer Verbindungen in Elastomernetzwerken betragen zwischen 250 und 330 kJ mol^{-1} [1]. Dabei weisen Kohlenstoff-Schwefelverbindungen die niedrigsten Bindungsenergien auf, während Kohlenwasserstoffgruppen, wie $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, eine höhere Bindungsenergie haben. Mit dem Versagen von Netzwerkstrukturen, wie Polymerketten oder Vernetzungsknoten, entstehen Defekte, die infolge fortschreitender Schädigung zu Kavitäten wachsen können. Neben stochastisch verteiltem Kettenbruch, kann dieser Versagensmechanismus auch an kritischen Strukturen des Elastomernetzwerks initiiert werden. So kann das Wachstum von Kavitäten auch an intrinsischen (sub-) mikroskopischen Defekten beginnen, wobei wiederum Spannungskonzentrationen an deren Randbereichen zum Versagen der Netzwerkstruktur führen. Die Größe solcher intrinsischen Defekte kann mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden ermittelt werden. Für (sub-) mikroskopische Defekte wird typischerweise meist ein inverser Ansatz basierend auf

bruchmechanischen Untersuchungen genutzt. Dabei wird, ausgehend von experimentell ermittelten Risslängen, eine theoretische Mindestlänge des initialen Risses über Extrapolation bestimmt. Gent et al. [51] berichteten davon, dass Anzahl und Größe von intrinsischen Defekten von netzwerkspezifischen Kenngrößen, wie Netzwerkdicke und Füllstoffgehalt, sowie auch von der Prozessführung abhängen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Größe intrinsischer Defekte von wenigen bis hin zu Dutzenden Mikrometern betragen kann. Dieser Bereich liegt in der Längenskala von Füllstoffagglomeraten und Netzwerk-Clustern (Bild 2-1). Abgeleitet von einer experimentell ermittelten Anzahl von Oberflächendefekten schätzten Mars & Fatemi [69], dass für Elastomere pro Kubikmillimeter bis zu 5000 intrinsische Defekte angenommen werden können. Unter der Annahme, dass solche Defekte kugelförmig sind und einen Durchmesser von maximal 20 μm haben, ergäbe sich eine Defektpopulation von etwa 2 Vol.-%.

Mit Hilfe von DQ-NMR können auch nanoskalige Defekte analysiert werden. Diese sind meist in der Größe des mittleren Netzknotenabstands, d.h. wenige Nanometer. Valentin et al. [70] haben herausgefunden, dass in konventionell vulkanisierten Elastomeren durchschnittlich 5 Vol.-% dieser intrinsischen Defekte vorhanden sind. Zusammenfassend sind nachfolgend mögliche Ursachen für die Präsenz von intrinsischen Defekten im Elastomernetzwerk aufgeführt:

- Hohe Konzentration an intrinsischen Defekten oder kritischen Netzwerksegmenten, wie Packungsdefekten, freie Kettenenden (engl.: dangling chains), eingeschlossene Verschlaufungen (engl.: trapped entanglements), erhöhte Porosität von Polymerketten
- Inhomogene Distribution oder ungenügende Dispersion von Rezepturbestandteilen, z.B. durch zu geringe Mischzeit
- Inhomogene Distribution von physikalischen oder chemischen Netzknoten, z.B. durch zu geringe Vulkanisationszeit
- Ausgasen von flüchtigen Rezepturbestandteilen während der Verarbeitung, z.B. während der Vulkanisation
- Präsenz von Verunreinigungen, wie Staubpartikeln.

Die Abschätzung der Größenverteilung von intrinsischen Defekten oder Inhomogenität in der Netzwerkstruktur ist nicht essentieller Bestandteil dieser Arbeit. Doch zur Bewertung eines möglichen Zusammenhangs zwischen unzureichender Distribution von Rezepturbestandteilen und der Bildung von Kavitäten wurde an ausgewählten SBR-Vulkanisaten eine EDX-Analyse durchgeführt. Bild 5-14 zeigt die Seitenansicht der Bruchfläche eines SBR00-2 Pancake-Prüfkörpers. Die Elementverteilung für Schwefel lässt auf eine homogene Makrodispersion sowie Distribution schließen. Ein lokal erhöhter Anteil von Schwefel in der Nähe der Kavität ist nicht erkennbar (Pfeil in Bild 5-14). Somit kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schwefelverteilung und der Bildung von Kavitäten gefunden werden, auch wenn eine höhere räumliche Auflösung der Analyseverfahren wünschenswert wäre.

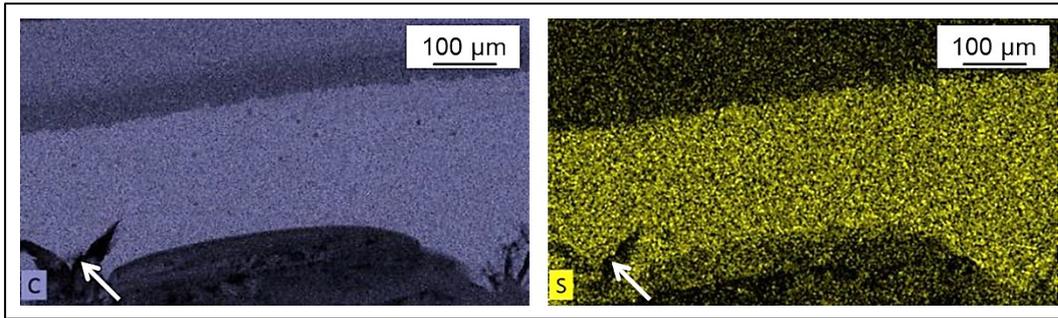


Bild 5-14. Optische Untersuchung in der Nähe einer Kavität (Pfeil) in einem SBR00-2-Vulkanisat mit $S = 5.0$: REM-Ausschnitt der Bruchfläche (links) und EDX-Analyse zur Analyse der Schwefelverteilung (rechts).

5.2.4 Fortschreitende Kavitation – Besonderheiten bei hohen Dehnungen

Wie in Bild 5-4 gezeigt, schreitet der Kavitationsprozess unter weiterer Deformation fort. Der prinzipielle Verlauf der Kavitation bei hohen Dehnungen und bis zum finalen Versagen kann gut an μ CT-Daten beschrieben werden. Bild 5-15 zeigt am Beispiel eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$ die binarisierten μ CT-Schnittbilder der Äquatorialebene bei verschiedenen Dehnstufen. Wie in Kapitel 5.2.2 bereits erwähnt, können aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens der μ CT die ersten kleinen Kavitäten bei $\varepsilon < 0.1$ nicht detektiert werden. Mit fortschreitender Zugbelastung kann die Entwicklung der Kavitätenpopulation jedoch anschaulich verfolgt und diskutiert werden.

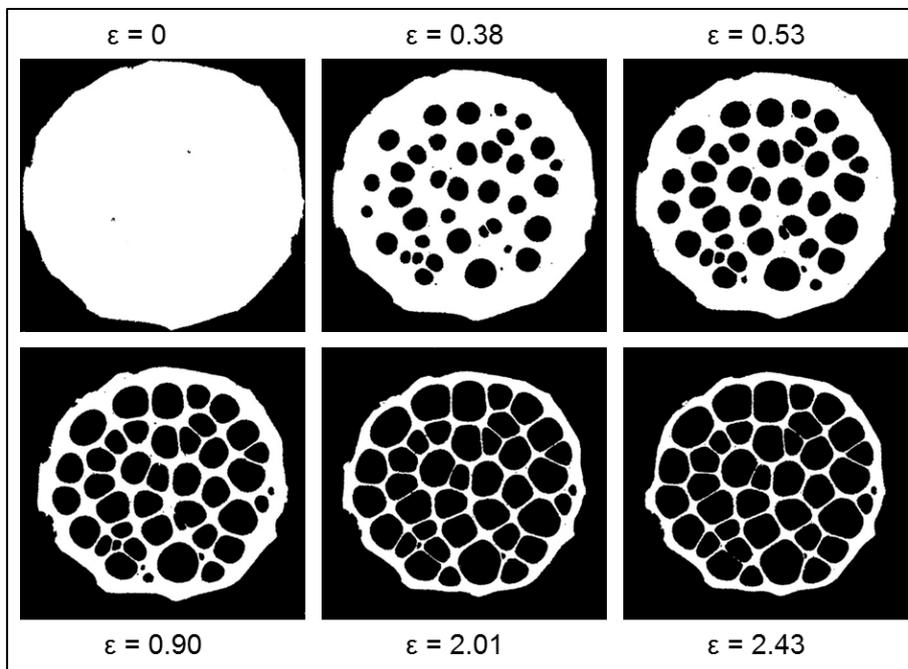


Bild 5-15. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$ bei verschiedenen Dehnungen. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Bis zu einer Dehnung von $\varepsilon \approx 1$ steigt die Anzahl der Kavitäten stetig an. Sobald das gesamte Prüfkörpervolumen von Kavitäten durchzogen ist, können allerdings zwischen benachbarten Kavitäten keine weiteren Kavitäten gebildet werden. Die Wände zwischen benachbarten Kavitäten scheinen ungeschädigt. Möglicherweise sind auch darin kleinste Kavitäten vorhanden, die aber aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der μ CT nicht detektiert werden können.

Zu jeder Belastungsstufe lassen sich charakteristische Parameter bestimmen, die sowohl Position als auch Form und Ausrichtung jeder Kavität genau beschreiben. Anhand dieser Daten lässt sich zum einen untersuchen, in welchem Abstand relativ zur Äquatorebene die Kavitäten entstehen. Zum anderen kann analysiert werden, ob die Kavitäten beim Wachstum einer Vorzugsrichtung folgen. Bild 5-16 zeigt für ein SBR00-2-Vulkanisat mit $S = 5.0$ die zu verschiedenen Dehnstufen detektierten Kavitäten und deren Volumen in logarithmischer Darstellung als Funktion der Relativpositionen bezogen auf die Probendicke h . Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Zentren bereits gebildeter Kavitäten auch unter fortschreitender Zugbelastung nahe der Äquatorebene bleiben. Bis $\varepsilon = 0.5$ entstehen dort ebenfalls neue Kavitäten. Da bei weiter steigender Dehnung bereits ein Großteil des Prüfkörpervolumens durch Kavitäten ausgefüllt ist, können weitere neue Kavitäten nur noch in Zwischenräumen entstehen, die außerhalb der Äquatorebene liegen, wodurch die Positionen der Kavitätenzentren ab $\varepsilon > 1.0$ mehr streuen.

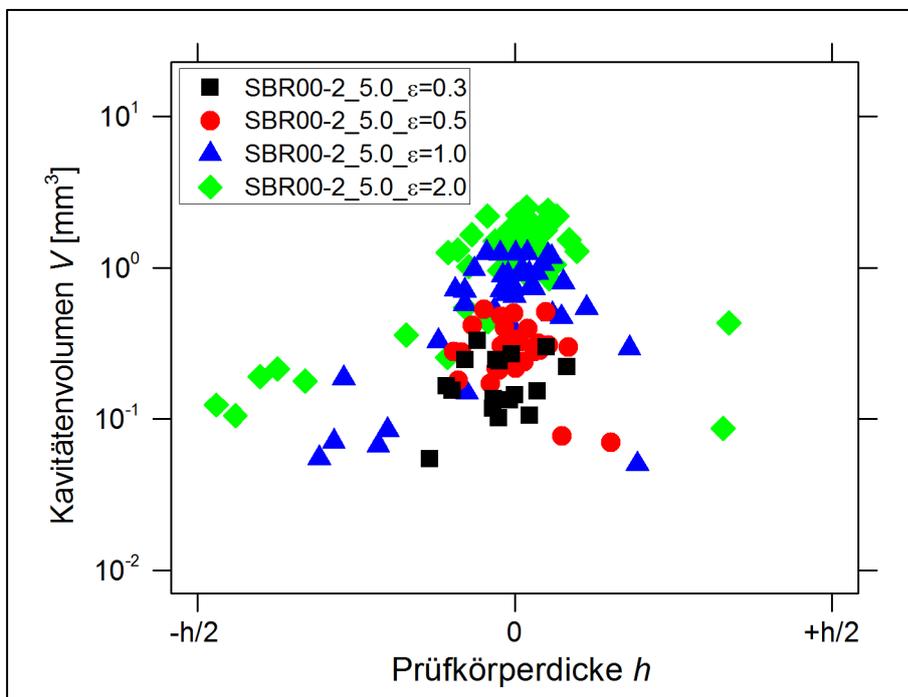


Bild 5-16. Logarithmische Darstellung des Kavitätenvolumens als Funktion der Pancake-Prüfkörperdicke von $(-h/2)$ bis $(+h/2)$ bei verschiedenen Dehnstufen.

Neben der Position der Zentren, lassen sich die einzelnen Kavitäten auch hinsichtlich der Größe in axialer und radialer Richtung, S_1 und S_2 , charakterisieren. Eine

solche Analyse erlaubt die Beurteilung des Deformationszustands während der jeweiligen Belastungsstufe. Bild 5-17 zeigt für unterschiedliche makroskopische Dehnungen das Verhältnis der Länge S_1 zum Durchmesser S_2 einer Kavität. Bei Dehnungen von 0.3 und 0.5 bleibt die Länge S_1 nahezu unverändert, während durch radiales Wachstum der Durchmesser S_2 zunimmt. Die Kavitäten sind im 3D also flache Ellipsoide. Die Daten für $\varepsilon = 1.0$ zeigen, dass neben dem radialen Wachstum auch eine Vergrößerung in axialer Zugrichtung beiträgt und somit die Länge S_1 zunimmt. Bei weiterer Dehnung behindern sich die benachbarten Kavitäten im radialen Wachstum gegenseitig. In diesem Fall resultiert die Vergrößerung der Kavitäten überwiegend aus dem Wachstum in axialer Richtung. Die Formen der Kavitäten sind nun langgezogene Ellipsoide bzw. Zylinder. Während des Kavitationsprozesses wandelt sich demnach die Ausrichtung der Kavitäten von normal zu longitudinal bezogen auf die makroskopische Hauptspannungsrichtung.

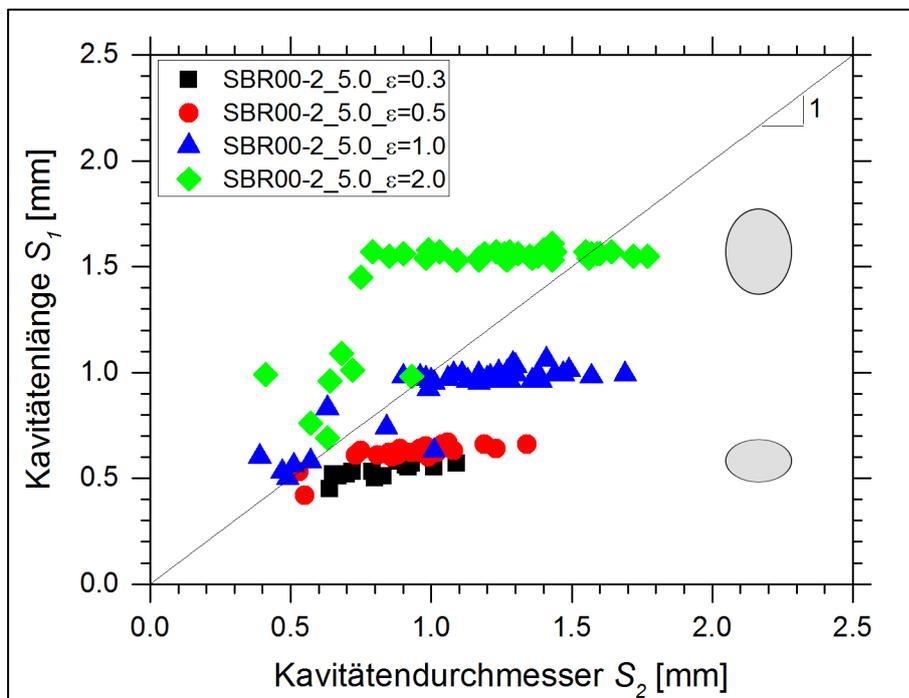


Bild 5-17. Größe und Ausrichtung von Kavitäten in Abhängigkeit von der Belastungsstufe.

Wie die Analysen der μ CT-Daten vermuten lassen, sind ab $\varepsilon > 1.0$ die geometrisch induzierten Zwangsbedingungen weitestgehend abgebaut, sodass eine weitere Zugbelastung nun uniaxialen Charakter annimmt. Obwohl die μ CT-Bilder für die Belastungssituationen $\varepsilon > 1.0$ andeuten, dass sich die Kavitäten weiterhin vergrößern, werden infolge der Deformation nur die Wände zwischen benachbarten Kavitäten dünner. Bei Erreichen der Belastungsgrenze reißen die Stege mit den kleinsten Querschnitten, sogenannte Ligamente, zuerst. Dass bei einer Dehnung von $\varepsilon > 1.0$ nahezu alle Zwangsbedingungen abgebaut sind und deshalb keine weitere Kavitation erfolgt, kann auch der überlagerten Ansicht in Bild 5-18 entnommen wer-

den. Die mittels μ CT detektierten Kavitäten lassen sich mittels lichtmikroskopischer Bruchflächenanalyse wiederfinden. Interessanterweise sind die Kavitäten auf der Bruchfläche deutlich kleiner, als die im μ CT-Schnittbild. Dieses Ergebnis stützt die Hypothese, dass bei hohen Dehnungen die Kavitation keinen weiteren Beitrag durch Risswachstum erfährt, sondern die Kavitäten durch uniaxiale Deformation der Zwischenwände nur scheinbar größer werden. Tatsächlich verringert sich der Prüfkörperquerschnitt mit steigender Dehnung in ähnlicher Art und Weise wie unter uniaxialer Zugbelastung, d.h. durch Verjüngung der Stege zwischen den Kavitäten.

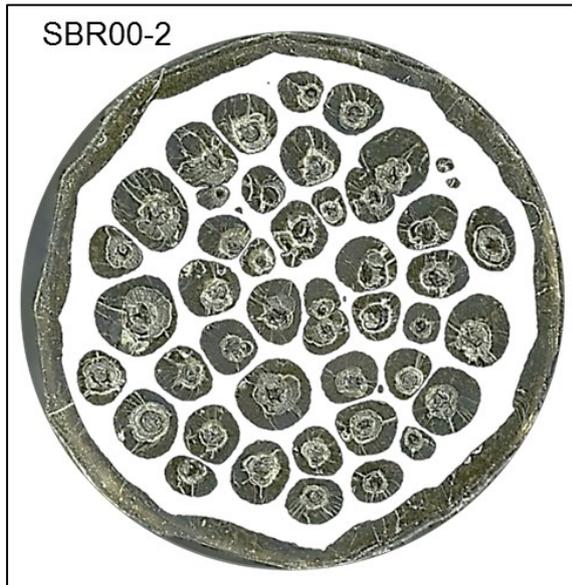


Bild 5-18. Überlagerungsbild zur Lokalisierung der Kavitätenpopulation im μ CT-Schnittbild bei $\varepsilon = 1.0$ auf der Bruchfläche eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Dank der μ CT-Daten kann die effektiv belastete Prüfkörperfläche A_{eff} ermittelt werden, um die wahre Spannung in Pancake-Prüfkörpern zu bestimmen; Gleichung (4.6-2). Die wahre Spannung für uniaxiale Zugbelastung kann, wie in Gleichung (4.6-3) vorgestellt, berechnet werden. Für SBR00-2 sind in Bild 5-19 die wahren Spannungen als Funktion der Hencky-Dehnung $\ln(\lambda)$ mit $\lambda = (\varepsilon + 1)$ dargestellt. Im Vergleich des mechanischen Verhaltens von unbelasteten und vorbelasteten Pancake-Prüfkörpern mit dem unter uniaxialer Zugbelastung zeigen sich interessante Unterschiede. Der vorbelastete Pancake-Prüfkörper wurde bis $\varepsilon = 1.0$ gedehnt und damit durch Kavitation geschädigt. Bei erneuter Belastung weiten sich die vorhandenen Kavitäten erneut auf, ohne dass dafür ein erhöhter Energieeintrag notwendig ist. Das mechanische Verhalten ist in diesem Fall nahezu identisch mit dem unter uniaxialer Deformation. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve des zunächst ungeschädigten Pancake-Prüfkörpers hingegen zeigt bei kleinen Dehnungen eine deutlich höhere Steifigkeit gegenüber dem uniaxialen Verhalten. Ab einer Dehnung von $\ln(\lambda) > 0.4$, d.h. $\varepsilon > 0.5$, ähneln sich die drei Kurvenverläufe, was dafür spricht, dass die geometrischen Zwangsbedingungen infolge Kavitäten abgebaut sind und die Deformation

des zunächst ungeschädigten Pancake-Prüfkörpers ebenfalls zunehmend uniaxialen Charakter annimmt.

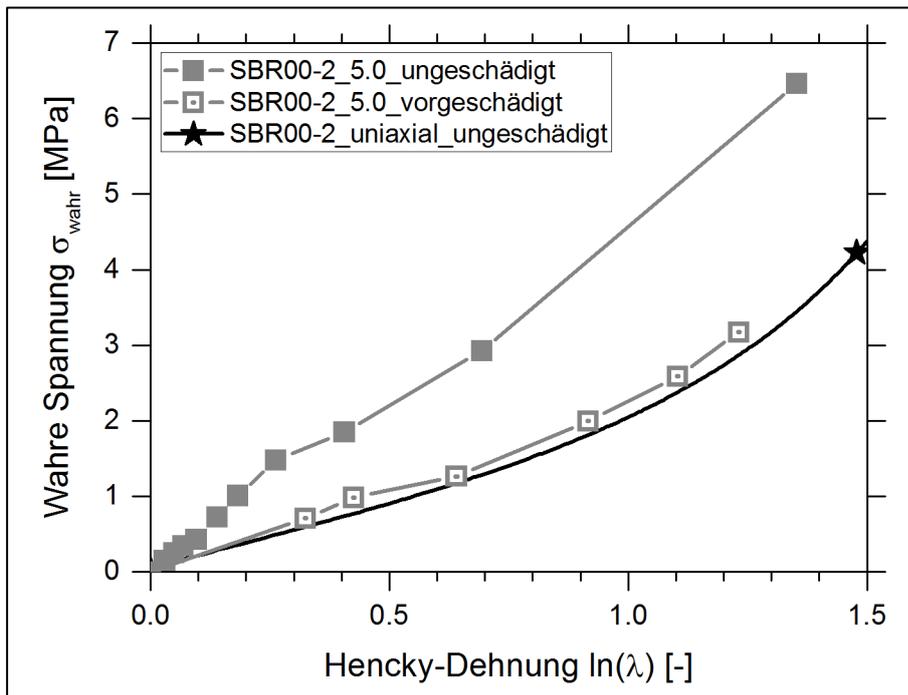


Bild 5-19. Wahre Spannung als Funktion der Hencky-Dehnung: Unterschiedliche Schädigungszustände bei querdehnungsbehinderter Zugbelastung im Vergleich zu uniaxialer Zugbelastung.

Neue Kavitäten können auch zeitabhängig bei konstanter Dehnung entstehen, wie Relaxationsexperimente zeigten. Ein SBR00-2-Vulkanisat mit $S = 5.0$ wurde auf $\varepsilon = 1.0$ gedehnt und mittels μCT analysiert. Bild 5-20 zeigt in logarithmischer Darstellung Volumen und Position der Kavitäten der Gesamtpopulation bezogen auf die Probendicke h zum einen direkt nach der Belastung (blau) und zum anderen nach einer Relaxationszeit von 18 h (rot). Während die Größe der bereits gebildeten Kavitäten nahezu konstant bleibt, erhöht sich während der Spannungsrelaxation die Anzahl neuer Kavitäten fern der Äquatorebene, bei $h \neq 0$. Durch die logarithmische Darstellung wird deutlich, dass sich zwei Populationsgruppen gebildet haben: (i) große Kavitäten mit einem mittleren Volumen von etwa $7.8 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^3$ im Zentrum des Pancake-Prüfkörpers, (ii) kleinste Kavitäten mit einem mittleren Volumen von $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ insbesondere im Randbereich des Pancake-Prüfkörpers, d.h. dort wo sich ursprünglich keine Kavitäten gebildet hatten. Während der Spannungsrelaxation bilden sich also infolge der verbleibenden Zugbelastung weitere Kavitäten, doch diese sind verhältnismäßig klein. Die Kavitäten der Population (ii) bilden sich zwischen denen der Population (i) oder in der Nähe der Klebschicht von Pancake-Prüfkörpern. Auf das Gesamtvolumen der Kavitätenpopulation hat der Zuwachs an kleinsten Kavitäten kaum Einfluss. Bild 5-21 zeigt die Überlagerungsansicht der zu Bild 5-20 korrespondierenden μCT -Schnittbilder.

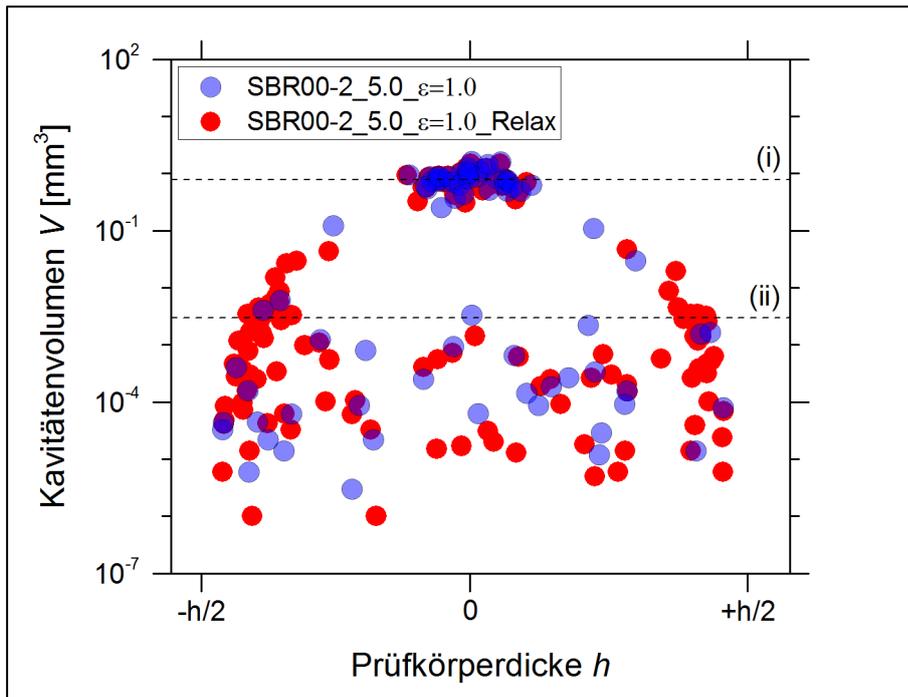


Bild 5-20. Logarithmische Darstellung des Kavitätenvolumens bei $\varepsilon = 1.0$ als Funktion der Pancake-Prüfkörperdicke von $(-h/2)$ bis $(+h/2)$ vor (blau) und nach 18 h Spannungsrelaxation (rot) eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die mittleren Kavitätenvolumina der Populationsgruppen (i) und (ii).

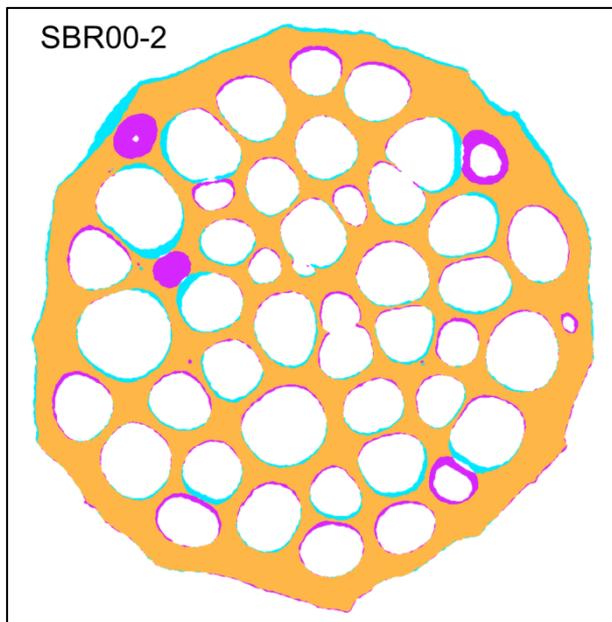


Bild 5-21. Überlagerungsbild von μ CT-Schnittbildern zur Darstellung der Kavitätenpopulation bei $\varepsilon = 1.0$ vor und nach 18 h Spannungsrelaxation eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: ungeschädigte Elastomerprobe (orange), Kavitäten bzw. Hintergrund (weiß), während der Relaxationszeit gewachsene oder neu gebildete Kavitäten (magenta), während der Relaxationszeit verdrängte Kavitäten (türkis). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Gelb eingefärbt sind die Bereiche, die keine Kavitation aufweisen. Die magenta-farbenen Bereiche charakterisieren neues Kavitätenvolumen, während die türkis gefärbten Bereiche solche Kavitäten zeigen, die eine kleinere Querschnittsfläche haben als vor der Spannungsrelaxation. Die lokale Nähe zwischen magenta- und türkis-farbenen Bereichen lässt gegenseitige Wechselwirkungen zwischen Kavitäten vermuten, welche die topologische Isotropie der Kavitäten beeinflusst [143]. Durch einen Relaxationsprozess über mehrere Tage hinweg, ist eine weitere Umorientierung im Elastomernetzwerk anzunehmen. Diese kann die ohnehin schon inhomogenen Spannungsverhältnisse erneut verschieben, sodass zum einen Kavitäten weiterwachsen und damit benachbarte Kavitäten in deren Form und Größe beeinträchtigen. Dieser topologische Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je dichter die Kavitäten beieinander liegen, z.B. bei hohem Geometriefaktor (Kapitel 5.4.1).

5.3 Einfluss typischer Mischungsbestandteile auf den Deformations- und Versagensverlauf unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung

5.3.1 Unterschiedliche Netzwerkeigenschaften durch Variation von Schwefel- und ZnO-Anteilen

Analog zum Geometriefaktor erzeugt auch die Netzwerkstruktur Zwangsbedingungen – jedoch auf mikroskopischer Ebene. Diese Zwänge sind unter anderem durch die Verteilung von Vernetzungspunkten sowie die Anzahl von Verschlaufungen dazwischen charakterisiert. In der Literatur sind wenige Studien zu finden, die die Zusammenhänge zwischen Netzwerkeigenschaften und Kavitation betrachten. Eine Hypothese dieser Arbeit ist, dass mit erhöhter Netzwerkheterogenität eine ausgeprägte Inhomogenität der lokalen Spannungsverteilung einhergeht. Beispielsweise kann ein konventionell schwefelvernetztes Elastomer verschiedene Typen von Schwefelbrücken als chemische Netzwerkknoten aufweisen: mono-, di-, polysulfidisch. Mithin stellen sich eine inhomogene Vernetzungsdichte sowie eine durch Netzwerkstrukturen, wie Verschlaufungen und freie Kettenenden, definierte Netzwerktopologie ein. Die charakteristische Länge solcher Segmente liegt im Bereich von weniger als 100 nm. All die genannten Merkmale beeinflussen die Polydispersität von Elastomeren und als Konsequenz deren mikrostrukturelle sowie makroskopische Eigenschaften [1, 2]. Der Widerstand gegen das Einsetzen der Kavitation infolge einer lokal nicht affinen Deformation könnte demzufolge stark von der Struktur des Elastomernetzwerks und den damit verbundenen topologischen Zwangsbedingungen abhängig sein. In Kapitel 5.1 wurden bereits die Ergebnisse zur Charakterisierung der Netzwerkeigenschaften von den in dieser Arbeit verwendeten Elastomeren vorgestellt (Tabelle 5-1). Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kavitation unter Berücksichtigung der Netzwerkeigenschaften diskutiert.

Bild 5-22 zeigt den Verlauf der technischen Spannung und der relativen Volumenänderung als Funktion der technischen Dehnung für ungefüllte SBR-Vulkanisate

mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO. Für diesen Vergleich wurden Pancake-Prüfkörper mit $S = 5.0$ verwendet. Generell gilt, dass sich bei gleichen Dehnungen die Festigkeiten mit steigender Vernetzungsdichte erhöhen, während die Reißdehnungen abnehmen – die Elastomere zeigen ein zunehmend spröderes Verhalten. Anhand der relativen Volumenänderungen lässt sich ableiten, dass die Wachstumsgeschwindigkeit von Kavitäten mit steigender Vernetzungsdichte etwas steigt. Dies kann mit den potenziell kürzeren Kettensegmenten begründet werden, die eher das kritische Niveau der Reißdehnung erreichen als die längeren Ketten [2].

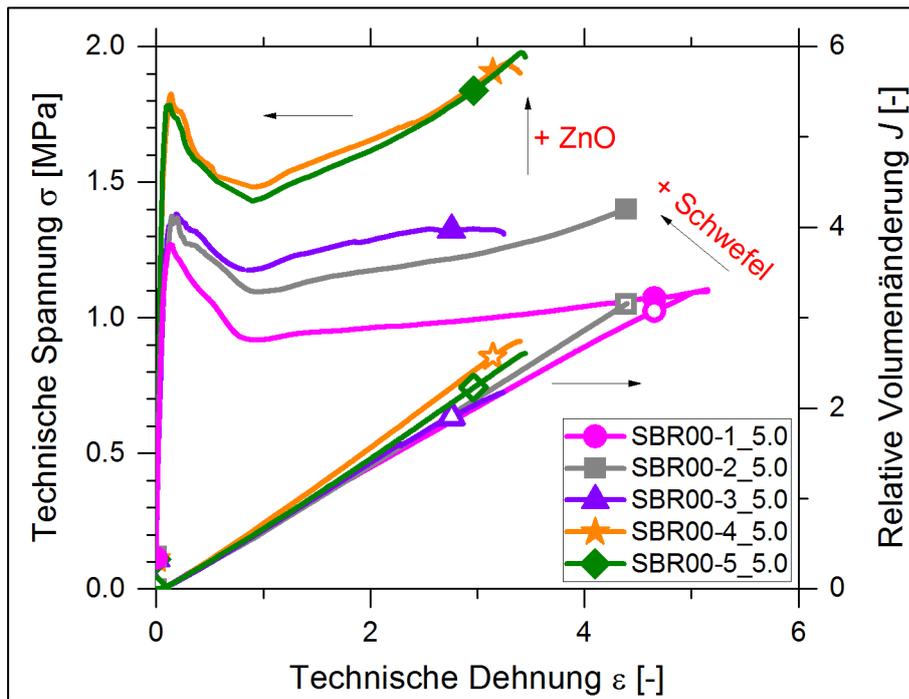


Bild 5-22. Technische Spannungen (volle Symbole) und relative Volumenänderungen (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO; $S=5.0$.

In Bild 5-23 ist das Deformations- und Schädigungsverhalten nochmals für den Bereich $\varepsilon < 0.1$ dargestellt. SBR-Vulkanisate, die ZnO als Vernetzungsaktivator enthalten, haben einen höheren Widerstand gegen das Einsetzen der Kavitation verglichen mit denen, die kein ZnO enthalten. Trotz Variation des Schwefelanteils zeigen die Kurven von SBR00-1, -2 & -3 einen annähernd gleichen Verlauf, d.h. das Einsetzen der Kavitation wird durch den Schwefelanteil nicht maßgeblich beeinflusst. Dies könnte mit der geringen Variation des Schwefelanteils von 0.6 - 2.0 phr begründet werden. Die mechanischen Kennwerte, die den Beginn der Kavitation in Abhängigkeit von den Netzwerkeigenschaften charakterisieren, sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

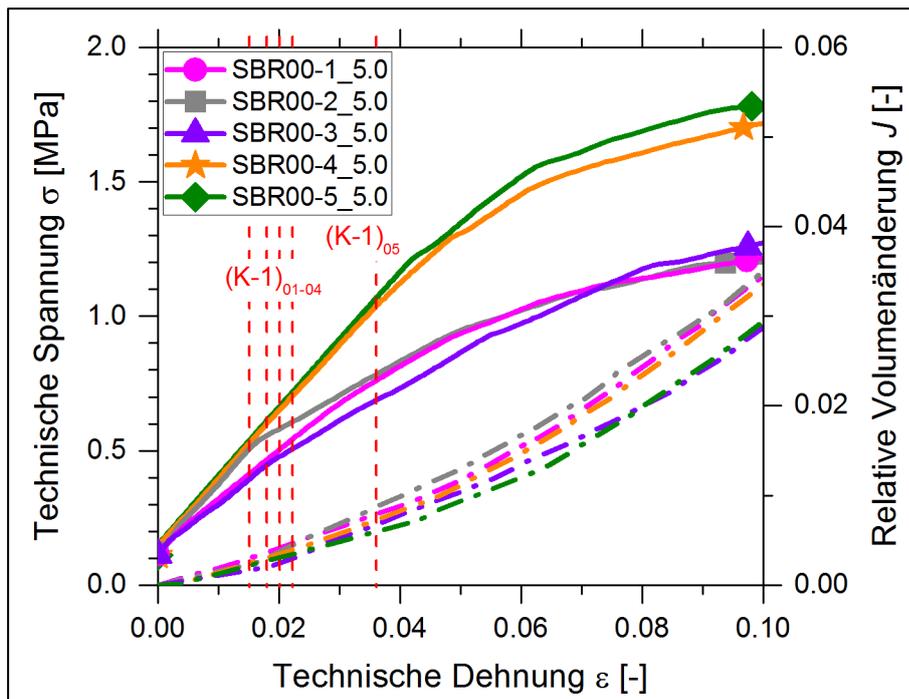


Bild 5-23. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO; $S = 5.0$. Die vertikalen Linien markieren die werkstoffspezifischen Übergänge (K-1).

Tabelle 5-3. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).

Probe	ε_t	J_t	σ_t	W_t
	-	-	MPa	kJ m^{-3}
SBR00-1	0.015 ± 0	0.003 ± 0	0.45 ± 0.04	4 ± 0
SBR00-2	0.018 ± 0	0.003 ± 0	0.53 ± 0.05	6 ± 0
SBR00-3	0.020 ± 0	0.004 ± 0.003	0.51 ± 0.04	7 ± 1
SBR00-4	0.022 ± 0.007	0.004 ± 0.001	0.70 ± 0.16	10 ± 5
SBR00-5	0.036 ± 0.010	0.006 ± 0.001	0.99 ± 0.18	23 ± 11

Der prinzipielle Zusammenhang zwischen der experimentell ermittelten Vernetzungsdichte und der kritischen Dehnenergiedichte ist in Bild 5-24 graphisch dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse der Dilatometrie verdeutlichen, dass die Variation von Schwefel im Bereich von 0.6 - 2.0 phr den Beginn der Kavitation nicht signifikant beeinflusst (SBR00-1, -2 & -3). Auch durch die Zugabe von ZnO zeigen die Ergebnisse nur eine geringfügige Erhöhung des Widerstands gegen den Beginn

der Kavitation (SBR00-4). Dieser Effekt wird jedoch stärker, wenn ZnO mit kleinerem Primärpartikeldurchmesser genutzt wird (SBR00-5). Die Streuung der experimentellen Daten erhöht sich durch die Zugabe von ZnO, was darauf hindeutet, dass durch die Präsenz von ZnO-Partikeln, die Stochastik des Kavitationsbeginns zunimmt.

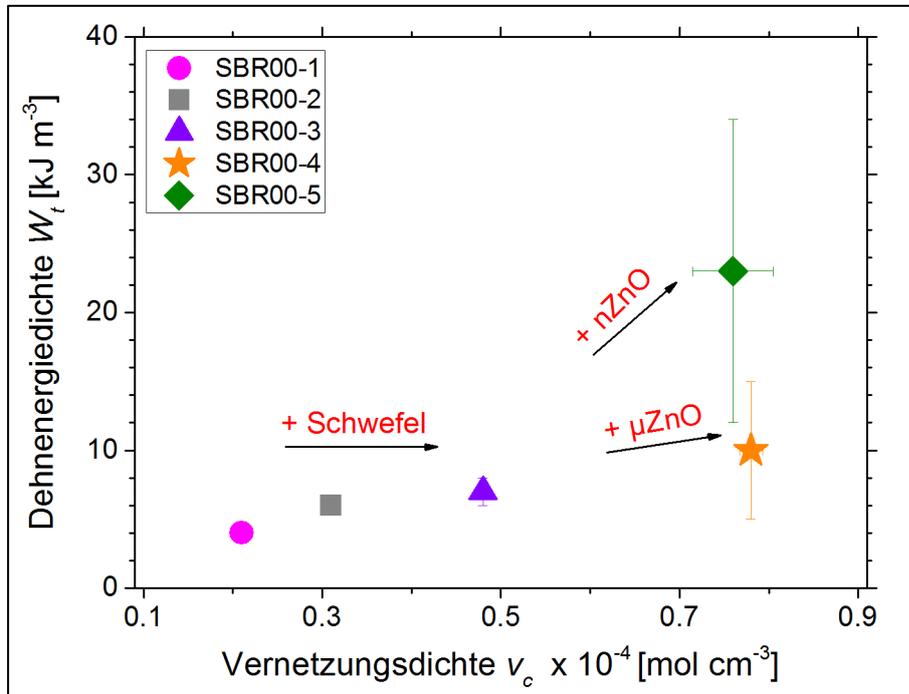


Bild 5-24. Kritische Dehnergiedichte als Funktion der Vernetzungsdichte.

Die Ergebnisse der Bruchflächenanalyse (Bild 5-25) zeigen, dass sich der Charakter der Kavitation in Abhängigkeit vom ZnO-Anteil nicht außerordentlich ändert. Die Größenverteilung einzelner Kavitäten ist näherungsweise gleich. Auffällig ist, dass für SBR-Vulkanisate, welche ZnO enthalten, weniger Kavitäten eine Sternform zeigen, sondern einzelne Risse aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass das Wachstum der Kavitäten durch die geänderte Netzwerkstruktur beeinflusst wird und eine Vorzugsrichtung beim Kavitätenwachstum besteht.

Bekannt ist, dass durch die Verwendung von ZnO als Aktivator bei der Schwefelvernetzung eine Erhöhung der Homogenität in der Netzwerkstruktur erreicht werden kann. Ikeda et al. [144] veröffentlichten die Ergebnisse einer umfassenden Studie zum Einfluss typischer Rezepturbestandteile auf die Schwefelvernetzung von Polyisopren-Vulkanisaten. Sowohl der Schwefelgehalt als auch der Anteil an ZnO wurde variiert. Neben dem Einfluss der Rezepturbestandteile auf die mittlere Vernetzungsdichte wurde insbesondere die Inhomogenität von Netzwerken mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: small-angle neutron scattering, SANS) an unbelasteten Elastomerproben untersucht. Dabei wurde ein Zwei-Phasen-Modell angenommen (Bild 5-26): Phase (A) repräsentiert die Matrix mit geringer Netzwerkdichte; Phase (B) repräsentiert die Matrixdomänen mit höherer Netzwerkdichte.

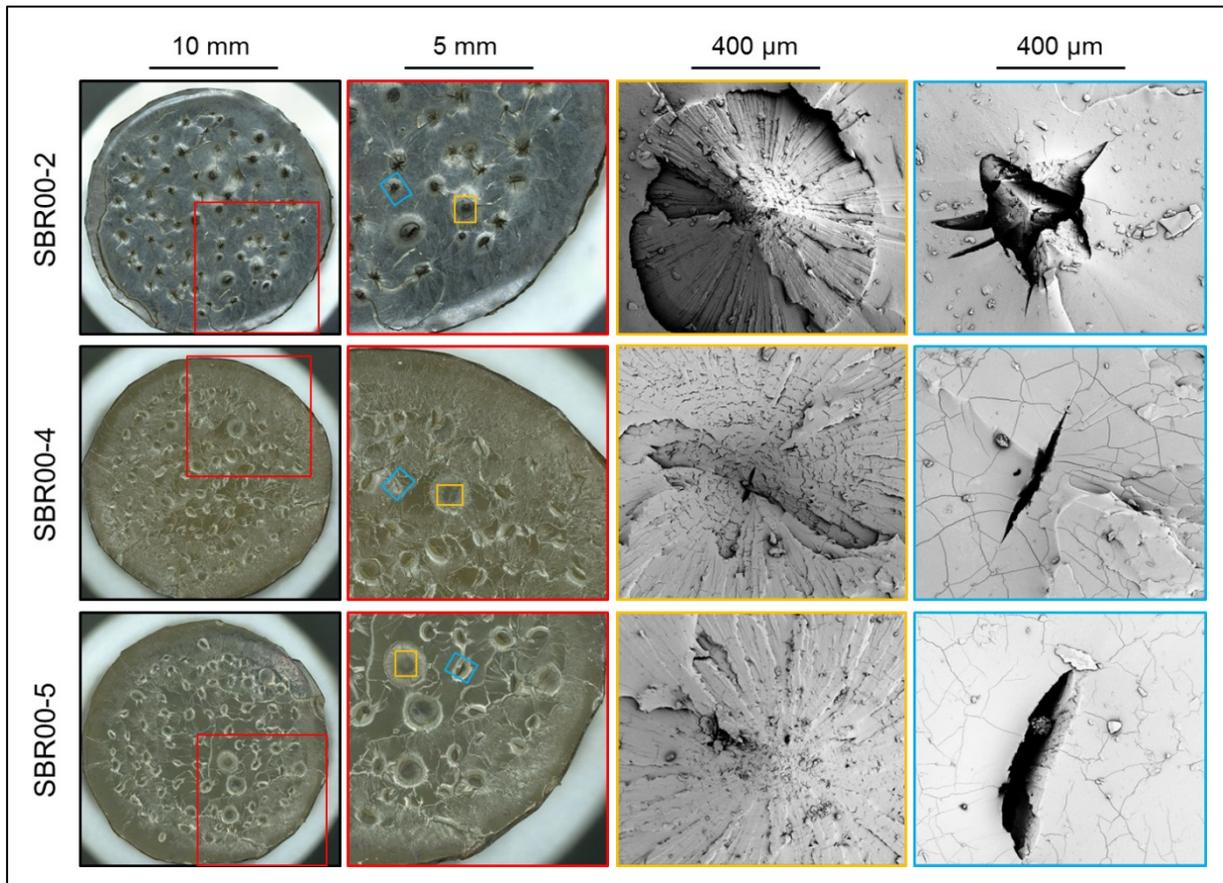


Bild 5-25. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Größe und Form von Kavitäten mittels Lichtmikroskopie und REM; $S = 5.0$. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.

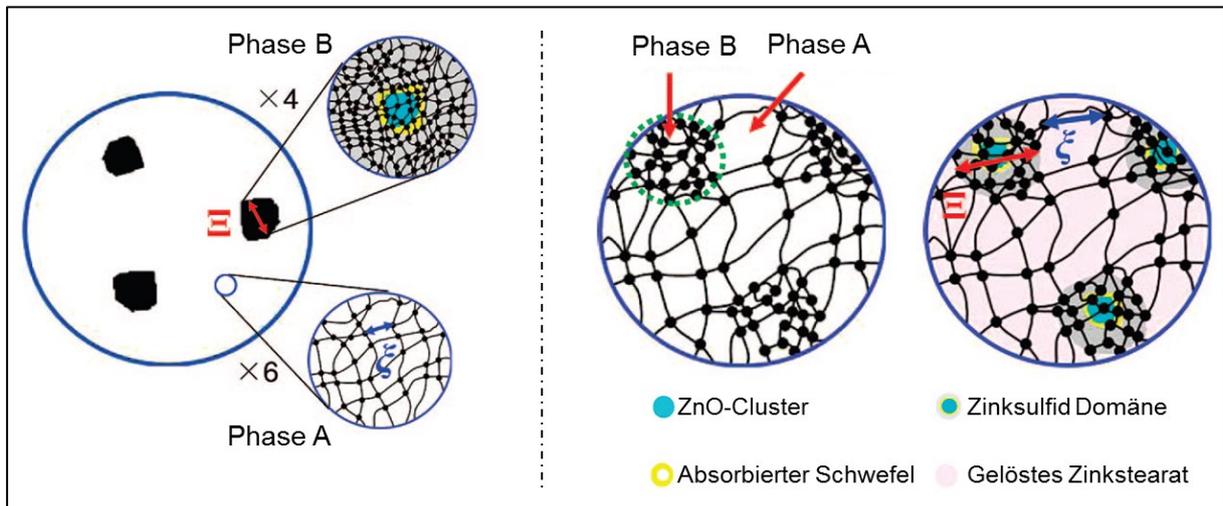


Bild 5-26. Zwei-Phasen-Modell zur Charakterisierung der Netzwerkhomogenität von Elastomeren. Phase (A) ist charakterisiert durch die mittlere Maschenweite ξ , Phase (B) ist charakterisiert durch die mittlere Domänengröße \mathcal{E} ; Darstellung nach [144].

Die in Bild 5-27 gezeigten Ergebnisse von Ikeda et al. [144] lassen sich, auf die in dieser Arbeit untersuchten ungefüllten SBR-Vulkanisate prinzipiell übertragen.

Eine Steigerung des Schwefel-Anteils sowie die Zumischung von ZnO bewirken eine Erhöhung der mittleren Vernetzungsdichte. Die Beeinflussung der Netzwerkhomogenität, z.B. die räumliche Verteilung von Netzknoten, ist jedoch komplexerer Art:

- Mit steigendem Schwefelanteil von 0.6 auf 2.0 phr erhöht sich bei konstantem ZnO-Gehalt die Größe der Matrixdomänen mit höherer lokaler Netzwerkdichte \mathcal{E} , während die mittlere Maschenweite ξ konstant bleibt.
- Wird der ZnO-Gehalt von 0 auf 2 phr gesteigert, verringern sich bei konstantem Schwefelanteil sowohl die mittlere Größe der Matrixdomänen \mathcal{E} als auch die mittlere Maschenweite ξ .

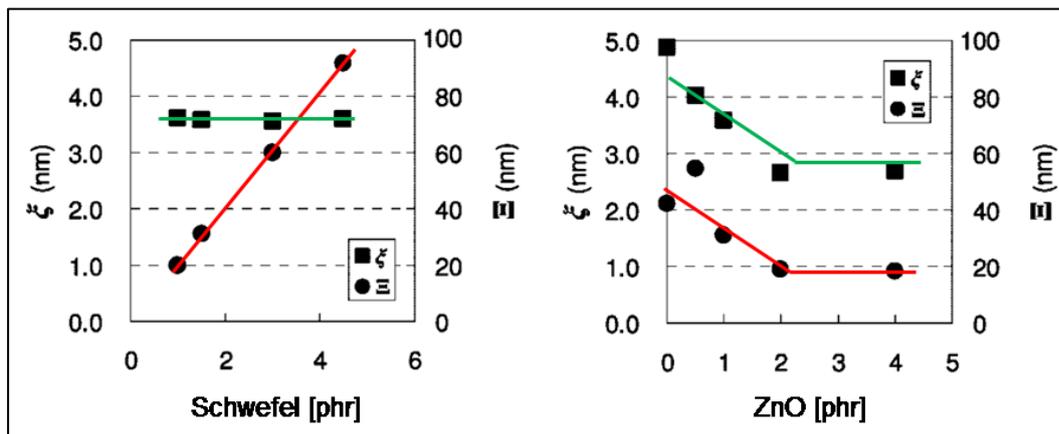


Bild 5-27. Abhängigkeiten der mittleren Domänengröße \mathcal{E} (rot) und mittleren Maschenweite ξ (grün) vom Schwefel- und ZnO-Gehalt; Darstellung nach [144].

Im Zusammenhang mit der Kavitation lässt sich aus den Untersuchungsergebnissen von Ikeda et al. [144] schlussfolgern, dass die Größe der Matrixdomänen mit höherer Netzwerkdichte keinen Einfluss auf den Widerstand gegen das Einsetzen der Kavitation hat. Die Zugabe von ZnO hingegen erhöht die Homogenität des Netzwerks, insbesondere durch eine Verringerung der Größe der Netzwerkareale mit lokal niedrigerer Netzwerkdichte, woraus folgt, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kavitäten in diesen Bereichen sinkt. Dadurch erhöht sich potenziell der Widerstand gegen den Beginn der Kavitation durch Zugabe von ZnO. Dieser Effekt wird durch die Verwendung von ZnO mit kleinerer Primärpartikelgröße verstärkt.

Wie in Kapitel 5.1 vorgestellt, ändert sich die mittlere Molmasse zwischen Netzknoten M_c trotz Variation der Anteile von Schwefel und ZnO nicht signifikant (Tabelle 5-1). Aufgrund der geringen Sensitivität der Methode zur Bestimmung von M_c und der großen Streuung der Einzelwerte ist eine Bewertung des Zusammenhangs zwischen Molmasse und Kavitation jedoch nicht zielführend. Insbesondere die Unterscheidung von chemischen und physikalischen Netzknoten des Elastomer-netzwerks bedarf weiterer experimenteller und analytischer Arbeit. Die Ergebnisse von Mahajan et al. [81] aus Molekulardynamik-Simulationen amorpher Polymere zeigen, dass sich infolge überhöhter Spannungsmehrachsigkeit belastungsinduziert topologische Zwänge, wie Verschlaufungen, in der Polymerstruktur umorientieren

und damit eine entscheidende Rolle in der Frühphase der Kavitation spielen können (Bild 5-28). Wenn einzelne Polymerketten aus bestehenden Verschlaufungen herausgezogen werden, entstehen Regionen mit geringerer Dichte. Bei fortschreitender Belastung können diese Bereiche zu mikroskopischen Kavitäten aufgezogen werden und wachsen. Da in dieser Arbeit eine grundlegende Charakterisierung der Netzwerktopologie nicht im Fokus stand, bleiben einige Fragen dazu offen. Diese bieten mithin eine Basis für fortführende Untersuchungen mit Methoden zur Untersuchung der Netzwerkhomogenität, wie SANS [144], SAXS [145] oder DQ-NMR [146]. In den hier aufgelisteten Literaturhinweisen wird teilweise bereits der Einfluss der Heterogenität des Netzwerks auf die mechanischen Eigenschaften, wie das makroskopische Risswachstumsverhalten, diskutiert.

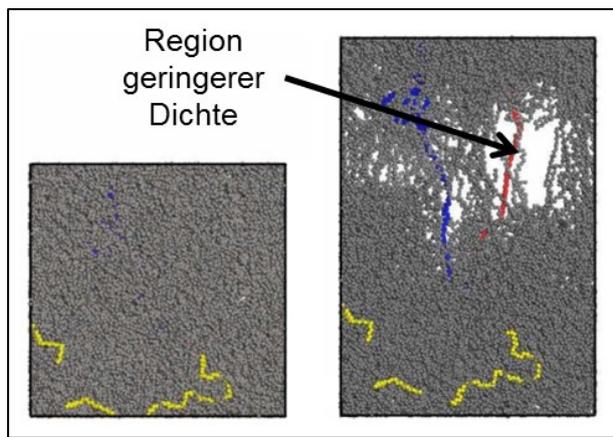


Bild 5-28. Molekulardynamik-Simulation zum Deformationsverhalten von Elastomeren: unbelasteter Zustand (links), Vorstufe zur Kavitation (rechts); Darstellung nach [81].

5.3.2 Einfluss des Verstärkungseffekts durch Variation des Rußanteils

Die in Kapitel 4.2 vorgestellten Klebstoffe sind grundsätzlich für das Kleben von Elastomeren geeignet, haben jedoch eine begrenzte mechanische Belastbarkeit. Da sich mit zunehmendem Rußgehalt sowohl Festigkeit als auch Steifigkeit der Elastomere erhöhen, ändert sich das Versagensverhalten der Sandwich-Bauweise Pancake-Prüfkörper erheblich. In diesem Fall versagt teilweise nicht mehr die Elastomerprobe, sondern die Klebschicht. Vorversuche haben ergeben, dass in diesem Zusammenhang ein Füllstoffanteil von 30 phr Ruß nicht überschritten werden sollte. Aus diesem Grund werden nachfolgend die Untersuchungsergebnisse zur Kavitation von SBR-Vulkanisaten mit 10, 20 & 30 phr Ruß vorgestellt und denen von ungefülltem SBR gegenübergestellt. Bild 5-29 zeigt den Verlauf von technischer Spannung und relativer Volumenänderung als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Rußgehalt. Für diesen Vergleich ist der Geometriefaktor $S = 5.0 = \text{konst.}$

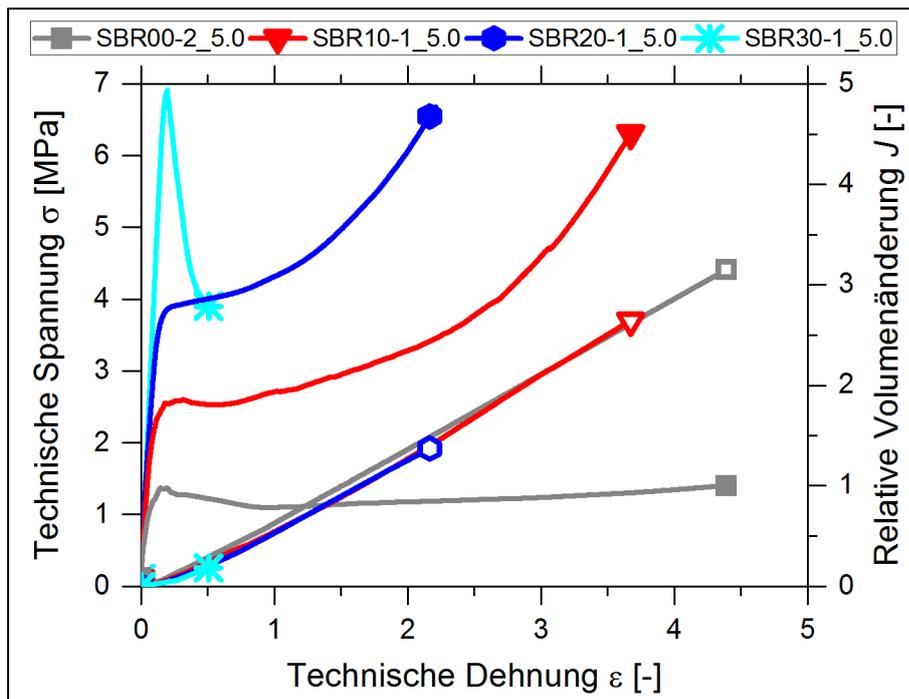


Bild 5-29. Technische Spannungen (volle Symbole) und relative Volumenänderungen (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Rußgehalt; $S = 5.0$.

Generell gilt, dass sich die Festigkeiten bei gleichen Dehnungen mit steigendem Rußanteil erhöhen, während die Reißdehnungen abnehmen. Das Deformationsverhalten der Elastomere zeigt demnach ein zunehmend spröderes Verhalten. Diese Tendenz ist auch von uniaxialen Zugversuchen bekannt (Bild 5-3). Bei kleinen Dehnungen, nehmen die Steifigkeit und das lokale Spannungsmaximum mit steigendem Rußanteil ebenfalls zu. Für SBR30-1 wird deutlich, dass infolge des Kavitationsbeginns rasch ein spontanes Versagen eintritt. Dies kann damit erklärt werden, dass die gebildeten Kavitäten nicht stabil wachsen, sondern zum schlagartigen Versagen der Elastomerprobe führen. Aus den Verläufen der relativen Volumenänderung lässt sich ableiten, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Kavitäten, d.h. der Kurvenanstieg der relativen Volumenänderung, nicht maßgeblich vom Rußanteil beeinflusst wird.

In Bild 5-30 ist das Deformations- und Kavitationsverhalten nochmals für den Bereich $\varepsilon < 0.2$ dargestellt, um insbesondere den Beginn der Kavitation zu identifizieren und zu charakterisieren. Mit steigendem Rußanteil verschiebt sich das Einsetzen der Kavitation hin zu höheren Dehnungen und mithin zu höheren Spannungen und Dehnergiedichte-Werten (Tabelle 5-4). Die korrespondierenden relativen Volumenänderungen steigen mit zunehmendem Rußanteil leicht an. Die Standardabweichungen der Mittelwerte zeigen, dass mit zunehmendem Rußanteil die Streuung der Daten zunimmt, d.h. die Stochastik des Kavitationsbeginns wird durch die Präsenz von Rußpartikeln negativ beeinflusst.

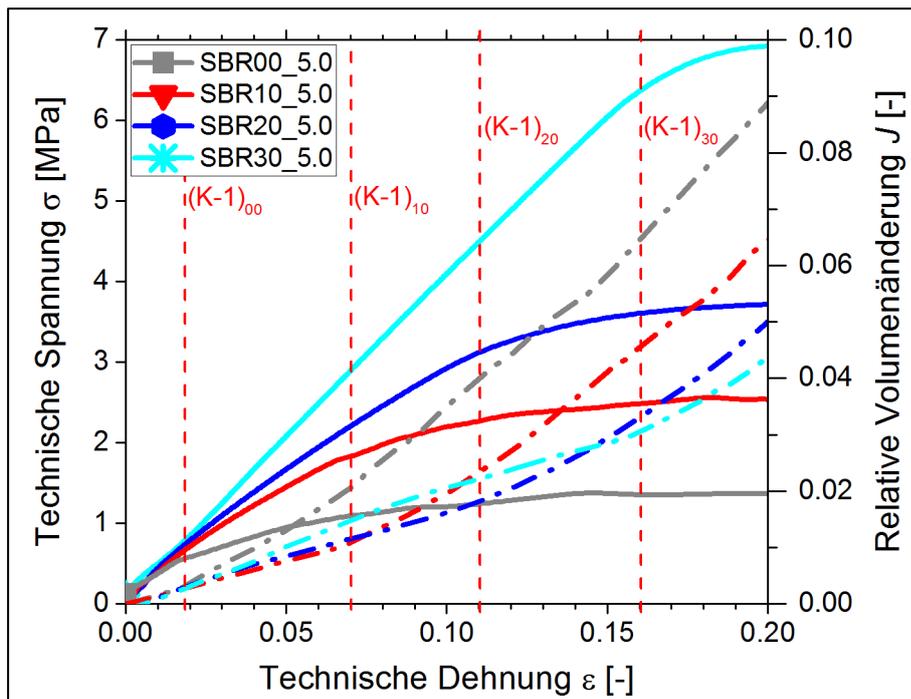


Bild 5-30. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Rußgehalt; $S = 5.0$. Die gestrichelten Linien markieren die werkstoffspezifischen Übergänge (K-1).

Tabelle 5-4. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren mit unterschiedlichem Rußgehalt (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).

Probe	ε_t	J_t	σ_t	W_t	H^*
	-	-	MPa	kJ m^{-3}	-
SBR00-2	0.018 ± 0	0.003 ± 0	0.53 ± 0.05	6 ± 0	1.0
SBR10-1	0.083 ± 0.019	0.022 ± 0.015	1.84 ± 0.02	79 ± 9	1.8
SBR20-1	0.103 ± 0.016	0.020 ± 0	3.33 ± 0	209 ± 17	4.1
SBR30-1	0.146 ± 0.023	0.025 ± 0.011	4.57 ± 2.62	379 ± 223	12.2

*Daten aus Tabelle 5-2.

Bild 5-31 verdeutlicht die experimentellen Ergebnisse zur Charakterisierung des Kavitationsbeginns in rußverstärkten Elastomeren. Der funktionelle Zusammenhang zwischen kritischer Dehnenergiedichte W_t und dem hydrodynamischen Verstärkungsfaktor H (Gleichung (2.2-2)) kann dabei in guter Näherung ($R^2 = 0.9927$) mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden; $W_t = (H - 1)^{0.5}$. Die Wahl dieses Funktionstyps basiert zum einen auf dem durch die experimentellen Daten angedeu-

teten Trend. Zum anderen ist anzunehmen, dass mit zunehmender hydrodynamischer Verstärkung, H , die Änderung von W_t geringer wird und damit die Kurve abflacht.

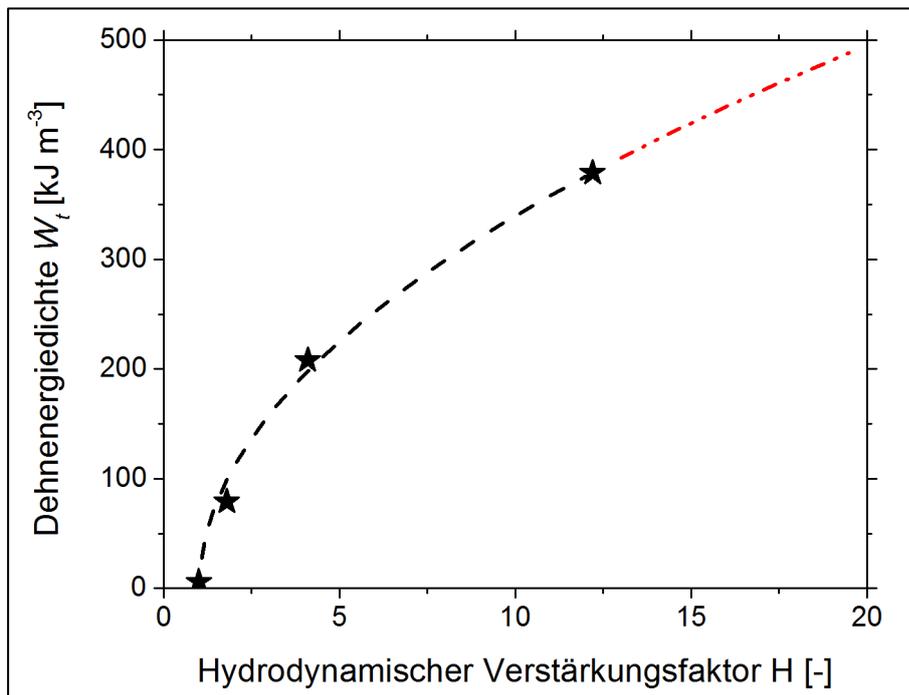


Bild 5-31. Funktioneller Zusammenhang von kritischer Dehnergiedichte und hydrodynamischem Verstärkungsfaktor für $S = 5.0$. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Fit mittels Wurzelfunktion (schwarz) sowie dessen Extrapolation (rot).

Aus Bild 5-31 wird deutlich, dass sich mit höherer hydrodynamischer Verstärkung, d.h. mit steigendem Rußanteil, der Widerstand gegen das Einsetzen der Kavitation erhöht. Diese Erkenntnis ist neu, denn in anderen Studien, z.B. [8, 92], wird hervorgehoben, dass Kavitation erst durch die Präsenz von Füllstoffen stattfinden kann. Ein wesentliches Merkmal bei den hier gegenübergestellten Ergebnissen ist jedoch der Vergleich von ungefüllten mit leicht bis moderat verstärkten Elastomeren. Scheinbar können die Füllstoffe auch positive Auswirkungen haben: (i) die höhere Steifigkeit erfordert einen höheren Energieeintrag, um z.B. intrinsische Defekte aufzuweiten, (ii) gebildete Kavitäten sind durch das Füllstoffnetzwerk im Wachstum stärker eingeschränkt.

Wie in Kapitel 5.2.2 bereits erwähnt, können aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens der μCT kleinste Kavitäten nicht detektiert werden. Erst mit fortschreitender Zugbelastung kann die Entwicklung der Kavitätenpopulation anschaulich verfolgt und diskutiert werden. Beim Vergleich der Größenverteilung der Kavitäten bei gleicher Dehnstufe (Bild 5-32) wird deutlich, je höher der Rußanteil, desto weniger und kleinere Kavitäten haben sich gebildet. Außerdem ist erkennbar, dass die kleinen Kavitäten näher beieinander liegen. Für SBR30-1 konnten aufgrund des raschen Versagensverlaufs (Bild 5-29) keine μCT -Experimente realisiert werden.

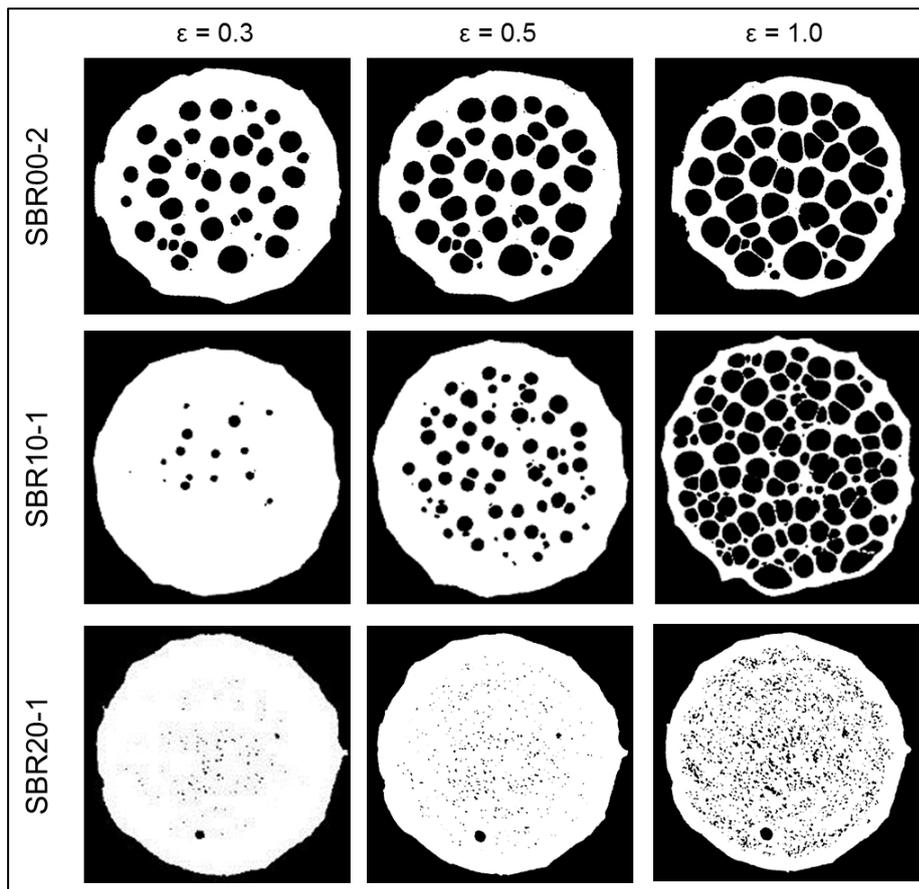


Bild 5-32. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene von Pancake-Prüfkörpern mit unterschiedlichem Rußgehalt bei verschiedenen Dehnungen; $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Unter Berücksichtigung des nicht binarisierten μ CT-Schnittbilds eines SBR20-Prüfkörpers wird dieser Effekt noch deutlicher. Bild 5-33 zeigt, dass sich zwischen scheinbar ungeschädigten Bereichen und mikroskopischen Kavitäten eine weitere Substruktur gebildet hat. Wahrscheinlich sind in den Bereichen zwischen mikroskopischen Kavitäten noch kleinste Kavitäten entstanden, die eine geringere lokale Dichte verursachen. Durch das limitierte Auflösungsvermögen, können diese jedoch nicht mittels μ CT detektiert werden.

Für die Binarisierung der rekonstruierten μ CT-Daten muss ein Schwellwert (engl.: threshold, TH) zur Trennung der zwei Phasen „ungeschädigte Matrix“ und „Kavität“ festgelegt werden. Während diese Trennung für ungefüllte SBR-Vulkanisate deutlich sichtbar wird, ist der Übergang bei rußverstärkten Elastomeren nicht eindeutig. Wie in Bild 5-34 gezeigt, kann die Festlegung des Schwellwerts nach zwei Varianten erfolgen: (i) Festlegung des Schwellwerts TH-1 im Maximum der Grauwertverteilung (rote Strichlinie) eines unbelasteten SBR-Vulkanisats (gepunktete Kurve) oder (ii) Festlegung des Schwellwerts TH-2 an der linken Grenze der Grauwertverteilung (blaue Strichlinie) eines unbelasteten SBR-Vulkanisats (gestrichelte Kurve).

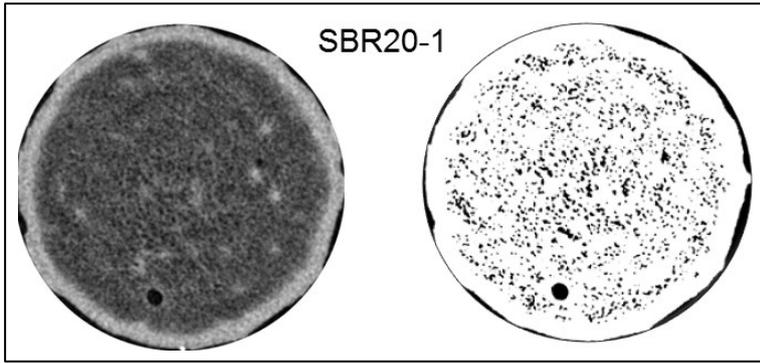


Bild 5-33. μ CT-Daten der Äquatorebene eines SBR20-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: vor (links) und nach (rechts) der Binarisierung. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

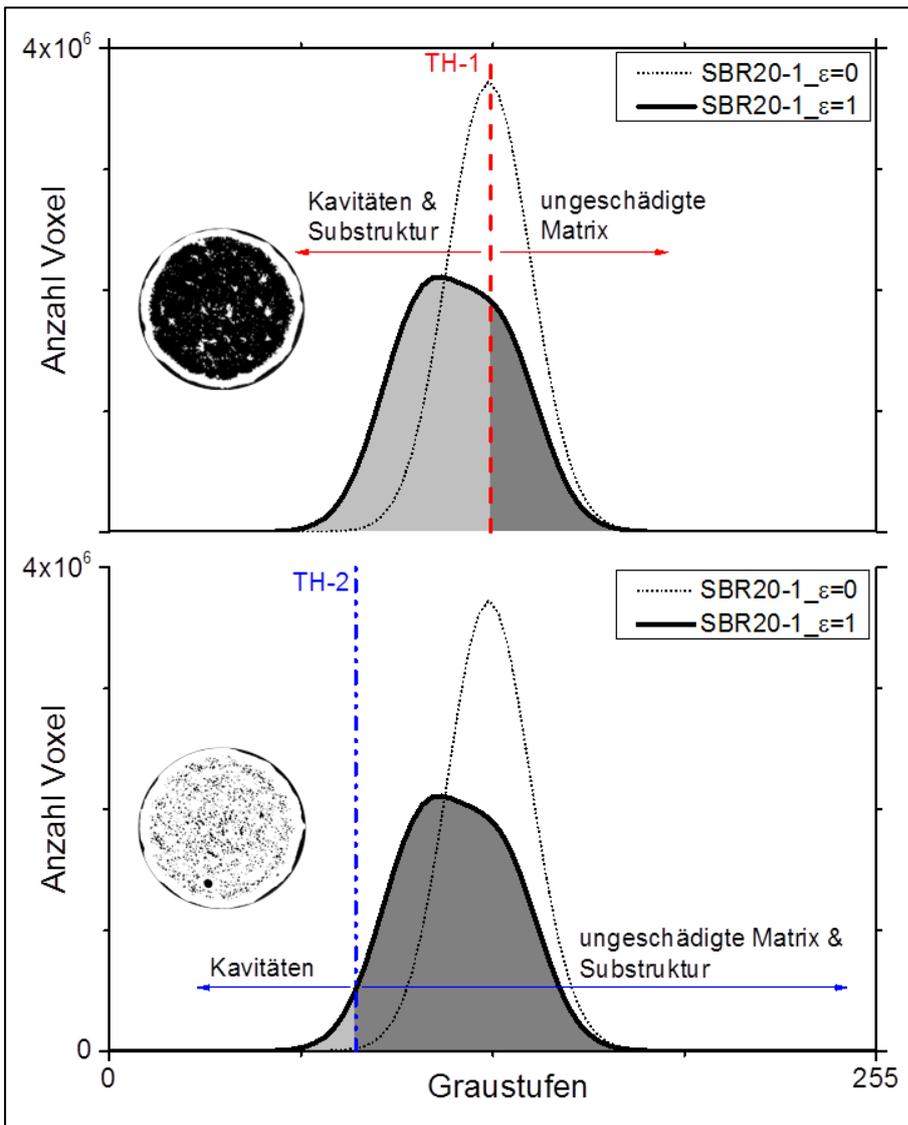


Bild 5-34. Histogramme zur Grauwertverteilung einzelner Voxel in μ CT-Daten eines SBR20-1-Vulkanisats mit $S = 5.0$: Binarisierung nach Schwellwert TH-1 (oben) und nach TH-2 (unten). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Bild 5-34 zeigt korrespondierende binarisierte μ CT-Schnittbilder, wobei der ungeschädigte Randbereich, da dort keine Kavitäten sind, weiß dargestellt ist. Für SBR20-1 wird deutlich, dass beide Ansätze zur Schwellwertdefinition nur bedingt geeignet sind. Mit TH-1 wird nahezu der komplette Bereich, der eine Schädigung erfahren hat, schwarz dargestellt. Eine Separierung einzelner Kavitäten ist für den Fall SBR20-1 unmöglich. Mit TH-2 können einzelne Kavitäten zwar separiert werden, jedoch fehlen Informationen zur Substruktur. Welche Auswahl besser ist, kann schwer beurteilt werden. Eine zielführende Alternative ist, mit hochauflösender μ CT unter Nutzung von Synchrotronstrahlung (SR μ CT) die Experimente zu wiederholen. Dank einer Pixelauflösung von 2.5 μ m ist die Aufklärung der Morphologie mit SR μ CT möglich. Durch die Nutzung einer Photonenenergie von 30 keV, konnten dabei die Phasenkontraste erhöht und die Grenzflächen im Detail analysiert werden.

Bild 5-35 zeigt für ein SBR20-1-Vulkanisat mit $S = 5.0$ verschiedene Vergrößerungen eines SR μ CT-Schnittbilds der Äquatorebene. Durch den Phasenkontrast-Modus werden Kavitäten und ungeschädigte Bereiche im Elastomer zwar in annähernd gleicher Graustufe gezeigt, jedoch können dadurch die Grenzflächen zwischen diesen Phasen als helle Übergänge identifiziert werden.

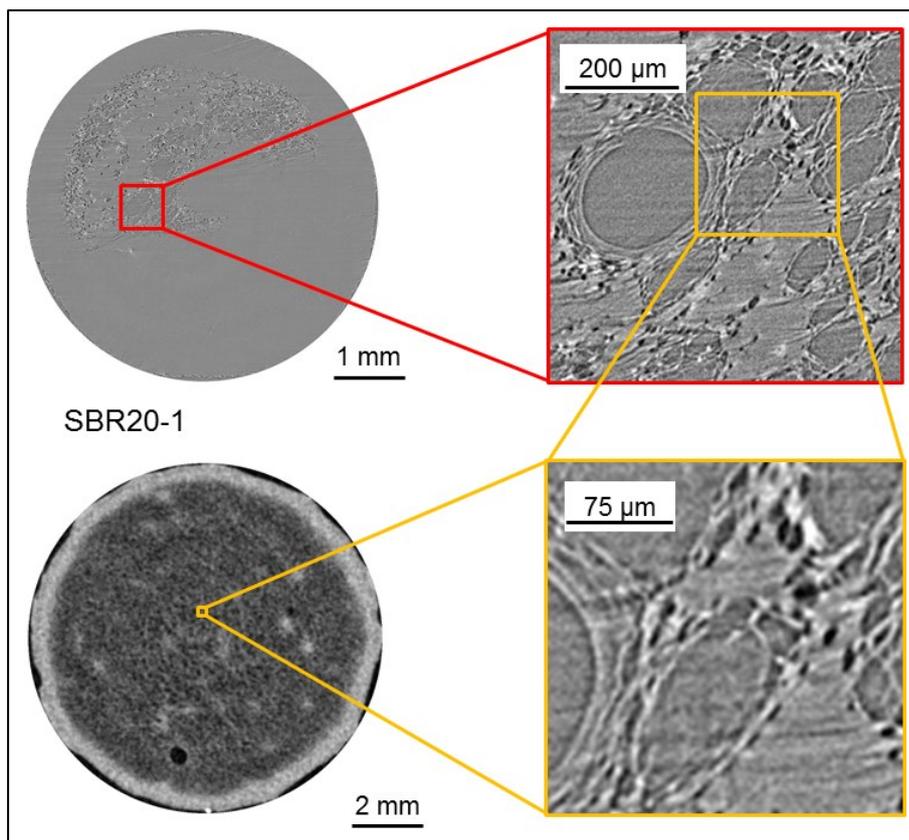


Bild 5-35. Rekonstruierte Schnittbilder der Äquatorebene eines SBR20-1-Vulkanisats mit $S = 5.0$: SR μ CT-Schnittbild in Phasenkontrast-Darstellung (links oben) mit korrespondierenden Detailansichten (rechts) sowie hypothetische Zuordnung auf einem μ CT-Schnittbild (links unten).

Die SR μ CT-Daten wurden aufgrund der genutzten Phasenkontrast-Methode in dieser Arbeit qualitativ analysiert, da eine automatisierte Auswerteroutine zur Differenzierung und Charakterisierung von Kavitäten bei diesen Daten nicht trivial ist. Die qualitative Bewertung der vergrößerten Ansichten stützt die Hypothese, dass sich eine Substruktur kleinster Kavitäten gebildet hat. Diese kleinsten Kavitäten mit einer Größe von teils weniger als 4 μ m umschließen als Satelliten die mikroskopischen Kavitäten [143]. Die Darstellung in Bild 5-35 zeigt mithin die hypothetische Zuordnung des hochauflösenden SR μ CT-Schnittbilds zu einem Schnittbild der konventionellen μ CT.

Post mortem Oberflächenanalysen von Pancake-Prüfkörpern (Bild 5-36) zeigen, dass mit zunehmendem Rußanteil weniger Kavitäten auf den Bruchflächen identifizierbar sind. Wie bereits aus den μ CT-Daten abzuleiten war, bilden sich während der Kavitation in rußverstärkten SBR-Vulkanisaten vermehrt kleinste Kavitäten. Für SBR20-1 Pancake-Prüfkörper können auf der Bruchfläche nahezu keine Kavitäten identifiziert werden, vielmehr ist diese durch eine ausgeprägte Rauigkeit gekennzeichnet. Zu vermuten ist, dass sich die gebildeten Kavitäten rasch durch Koaleszenz zu Mikrorissen zusammenfügen, die sich kaum in Belastungsrichtung ausdehnen, sondern überwiegend normal zu dieser wachsen.



Bild 5-36. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Kavitation in Abhängigkeit vom Rußgehalt. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 10$ mm.

Zusammenfassend kann für rußverstärkte SBR-Vulkanisate festgehalten werden, dass neben geometrisch induzierten auch (sub-) mikrostrukturelle Zwangsbedingungen zwischen Füllstoffagglomeraten die Kavitation in besonderem Maße beeinflussen. Zum einen können die erheblichen Steifigkeitsgradienten zwischen Feststoffpartikeln und weicher Kautschukmatrix die Bildung von Kavitäten initiieren. Dies Annahme basiert darauf, dass Füllstoffe das entropieelastische Verhalten der Polymermatrix behindern, z.B. innerhalb der immobilisierten Schicht (engl.: glassy bridges). Zum anderen jedoch führt die Präsenz der Füllstoffe und deren Agglomerate dazu, dass ein höherer Energieeintrag nötig ist, um die Kavitation zu initiieren. Des Weiteren können sich bereits gebildete Kavitäten zwischen den Füllstoffstrukturen weniger stark ausbreiten. Der Verlauf der Kavitation ist bei rußverstärkten Elastome-

ren durch die Bildung von linsenförmigen Kavitäten geprägt, welche kaum in axialer Richtung wachsen. Diese neigen vielmehr dazu, sich nach Ausbreitung in radialer Richtung mit benachbarten Kavitäten durch Koaleszenzen zu vereinen [143]. Mit fortschreitender Belastung versagen schließlich die Wandungen zwischen Kavitäten und bilden Mikrorisse. Dies erklärt, warum für SBR20-1 auf den Bruchflächen der Pancake-Prüfkörper kaum oder lediglich sehr kleine Kavitäten identifizierbar sind.

5.4 Einfluss geometrischer Zwangsbedingungen auf den Deformations- und Versagensverlauf unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung

5.4.1 Variation des Geometriefaktors von Pancake-Prüfkörpern ungefüllter Elastomere

Für SBR00-2 ist in Bild 5-37 der Verlauf der technischen Spannung sowie der relativen Volumenänderung als Funktion der technischen Dehnung für Pancake-Prüfkörper mit unterschiedlichen Geometriefaktoren S gezeigt.

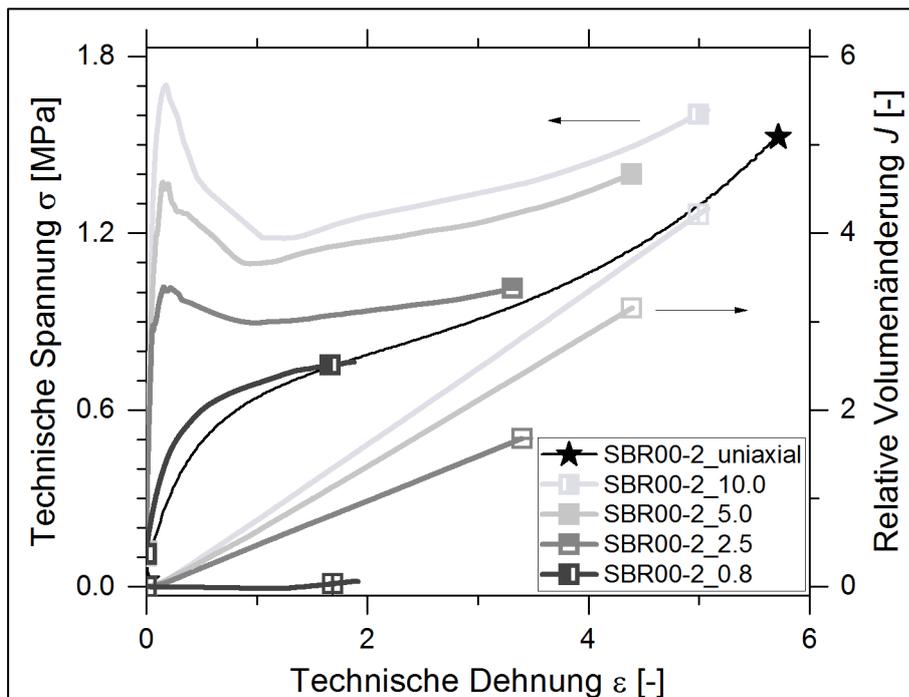


Bild 5-37. Technische Spannung (gefüllte Symbole) und relative Volumenänderung (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2 unter Variation des Geometriefaktors S .

Für $S > 1$, können die in Kapitel 5.2.1 vorgestellten vier Phasen im Deformations- und Schädigungsverlauf gefunden werden. Für $S < 1$, ist der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve nahezu identisch mit dem unter uniaxialer Zugbelastung. Die relative Volumenänderungskurve zeigt jedoch für $S = 0.8$ ebenfalls einen Anstieg, hier bei $\varepsilon \approx 1.5$. Dies deutet ebenfalls auf das Einsetzen der Kavitation hin. Im Gegensatz dazu kann bei $S > 1$ eine Volumenzunahme bereits bei deutlich kleineren

Dehnungen beobachtet werden. Nach dem Einsetzen der Kavitation ist eine konstante Zunahme des Kavitätenvolumens, in Abhängigkeit vom Geometriefaktor, erkennbar. Wie aus Bild 5-37 abzuleiten ist, verstärkt sich mit steigendem Geometriefaktor die Überhöhung des lokalen Spannungsmaximums (engl.: overshoot). Weiterhin ist in diesem Fall die anschließende Spannungsreduktion ebenfalls deutlicher ausgeprägt. Mit fortschreitender Zugbelastung stabilisiert sich das Deformationsverhalten und die Spannungen bleiben näherungsweise konstant bzw. steigen erneut leicht an. In Abhängigkeit vom Geometriefaktor unterschieden sich die Werte von Reißfestigkeit und -dehnung. Interessanterweise nähern sich die Spannungs-Dehnungs-Kurven unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung dem Kurvenverlauf bei uniaxialer Belastung an. Dies kann mit dem bereits diskutierten Umschwung im Deformationsverhalten von querdehnungsbehindert hin zu uniaxialer Deformation begründet werden (Kapitel 5.2.4).

Bild 5-38 zeigt binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorialebene für SBR00-2 Vulkanisate mit unterschiedlichem Geometriefaktor S bei verschiedenen Dehnstufen ε . Mit zunehmender Dehnung erhöht sich die Anzahl der Kavitäten. Jedoch sind, wie in Kapitel 5.2.4 bereits erläutert, ab $\varepsilon > 1.0$ nahezu alle geometrischen Zwangsbedingungen abgebaut, sodass dann bei fortschreitender Zugbelastung kaum neue Kavitäten gebildet werden.

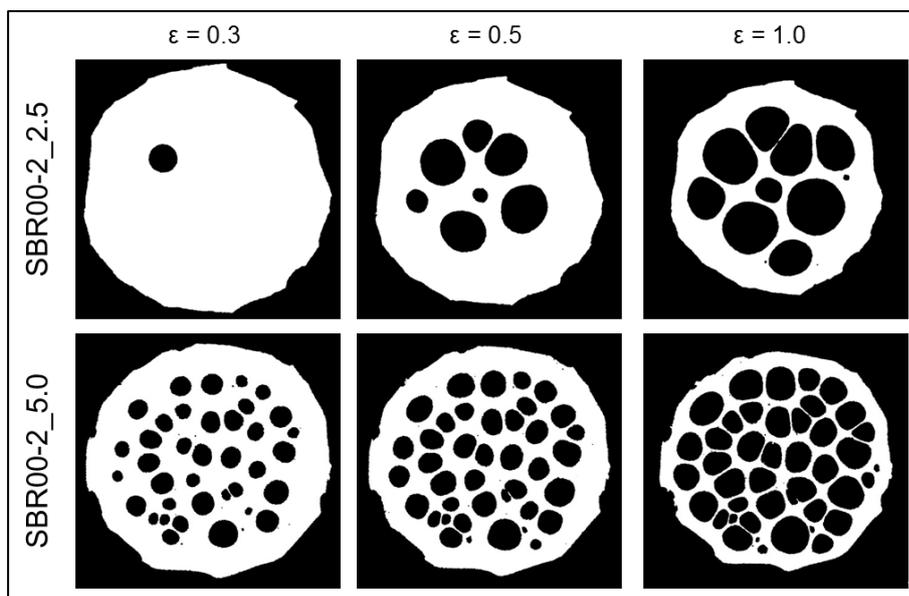


Bild 5-38. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene von SBR00-2-Vulkanisaten mit unterschiedlichem Geometriefaktor S bei verschiedenen Dehnungen. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Anhand von Bild 5-38 lässt sich ableiten, dass je größer der Geometriefaktor, desto höher die Anzahl kleiner Kavitäten. Erstaunlicherweise ist dieser Trend vergleichbar mit dem Einfluss des Rußanteils auf die Kavitation. Dieser Effekt lässt sich mittels Oberflächenanalyse bestätigen. In Abhängigkeit vom Geometriefaktor kann

auf den Bruchflächen von Pancake-Prüfkörpern eine charakteristische Anzahl und Verteilung von einzelnen Kavitäten beobachtet werden (Bild 5-39).

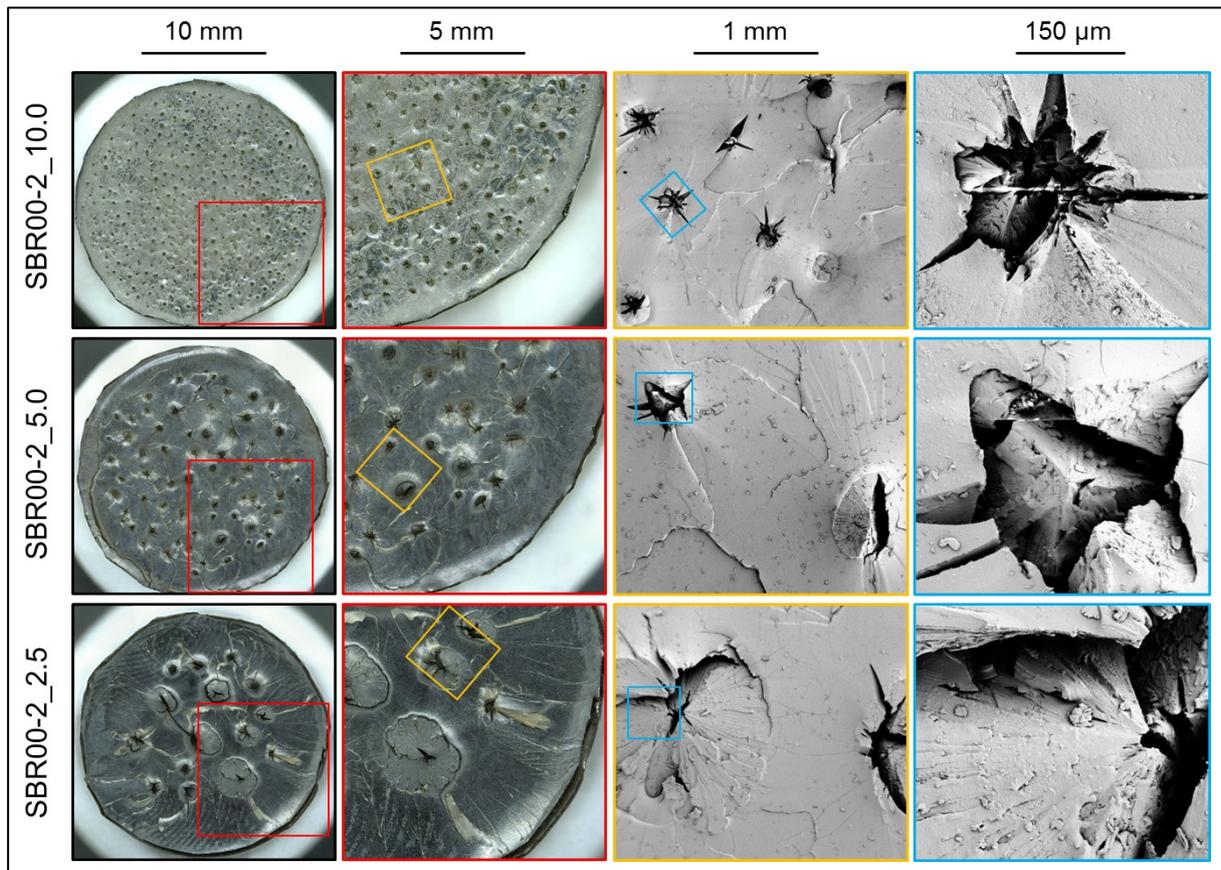


Bild 5-39. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Größe und Form von Kavitäten mittels Lichtmikroskopie und REM. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.

Anhand der Ergebnisse der Bruchflächenanalyse (Bild 5-39) wird deutlich, dass unabhängig vom Geometriefaktor für SBR00-2 die Kavitäten auf den Bruchflächen durch sternförmig verlaufende seitliche Risse gekennzeichnet sind [140]. Die Ergebnisse spiegeln außerdem wider, dass die charakteristische Größe der Kavitäten mit dem Abstand der geometrischen Begrenzungen, d.h. Prüfkörperdicke, und somit mit dem Geometriefaktor S korreliert. Typischerweise erhöht sich mit steigendem Geometriefaktor die Anzahl von kleinen Kavitäten, während sich der Abstand zwischen benachbarten Kavitäten verringert. Dabei ändert sich mit dem Geometriefaktor nicht nur die Größenverteilung der Kavitäten, sondern auch die Größe der Prüfkörperfläche bzw. des Prüfkörpervolumens, wo sich Kavitäten bilden. In Abhängigkeit vom Geometriefaktor wirkt die hydrostatische Komponente der Zugspannung in einem charakteristisch großen Volumenanteil der Pancake-Prüfkörper [79], während der Randbereich überwiegend auf Scherung belastet wird. In Tabelle 5-5 ist die relative Breite des Randbereichs ohne Kavitäten (b^*/r) gegenüber dem Geometriefaktor angegeben. Die Ergebnisse der optischen Analyse bestätigen die mittels FE-Analyse vorhergesagten Werte (Tabelle 3-1).

Tabelle 5-5. Relative Breite des Randbereichs ohne Kavitäten (b^*/r) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S – Vergleich von experimentellen sowie Daten der FE-Analyse.

Geometriefaktor	S	-		2.5	5.0	10.0
Relative Breite des Randbereichs ohne Kavitäten	(b^*/r)	-	FE*	0.43	0.20	0.10
			Exp.**	0.36	0.15	0.08

*FE-Daten (Tabelle 3-1)

**Experimentelle Daten aus Bruchflächenanalyse

Mittels Voronoi-Analyse [127] kann die Größenverteilung der Kavitäten quantitativ ausgedrückt werden. Beispielhaft für SBR00-2 zeigt Bild 5-40 die Verteilung der nächsten Abstände zwischen den Mittelpunkten benachbarten Kavitäten auf Pancake-Prüfkörpern. Zum einen lässt die Darstellung die hohe Reproduzierbarkeit bei konstantem Geometriefaktor erkennen. Die Daten von SBR00-2_2.5#1, -2 & -3 repräsentieren hier die Charakteristik von drei verschiedenen Kavitätenpopulation bei $S = 2.5$. Zum anderen wird deutlich, dass mit steigendem Geometriefaktor, die Anzahl von Kavitäten steigt, während die Abstände zum nächsten Nachbarn kleiner werden. Dies ist aus der Verschiebung des Maximums zwischen den Normalverteilungskurven von SBR00-2_5.0 und SBR00-2_2.5 abzuleiten.

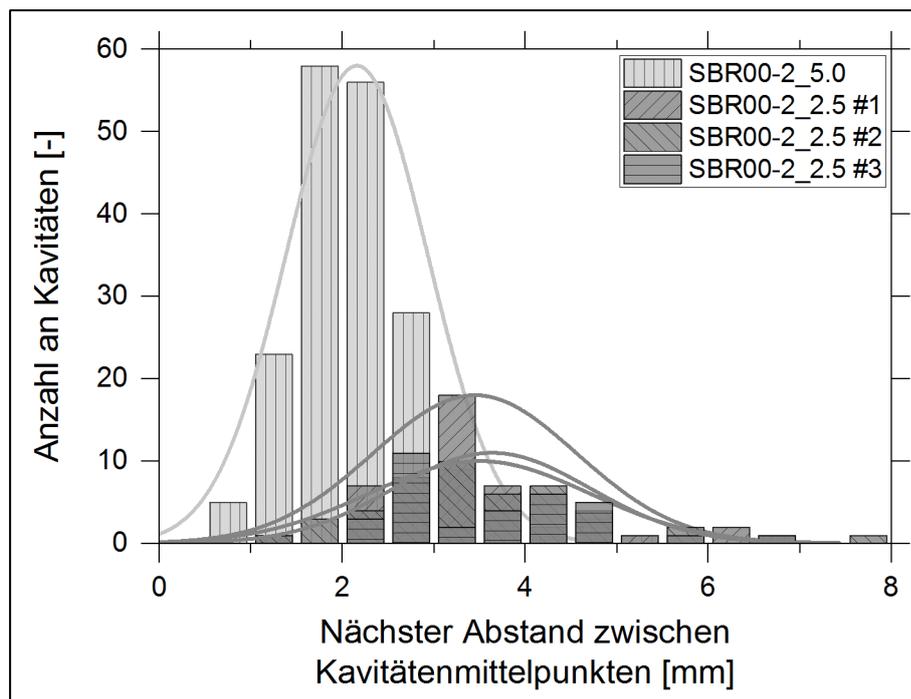


Bild 5-40. Histogramm der nächsten Abstände zwischen den Mittelpunkten benachbarter Kavitäten für SBR00-2 in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S . Die Linien zeigen die korrespondierenden Normalverteilungskurven.

In Bild 5-41 ist das bereits gezeigte Deformations- und Kavitationsverhalten (Bild 5-37) für den Bereich kleiner Dehnungen, $\varepsilon < 0.2$, dargestellt. Deutlich wird, dass der Geometriefaktor das Einsetzen der Kavitation beeinflusst. Die charakteris-

tischen Kennwerte, die den Beginn der Kavitation in Abhängigkeit vom Geometriefaktor definieren, sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

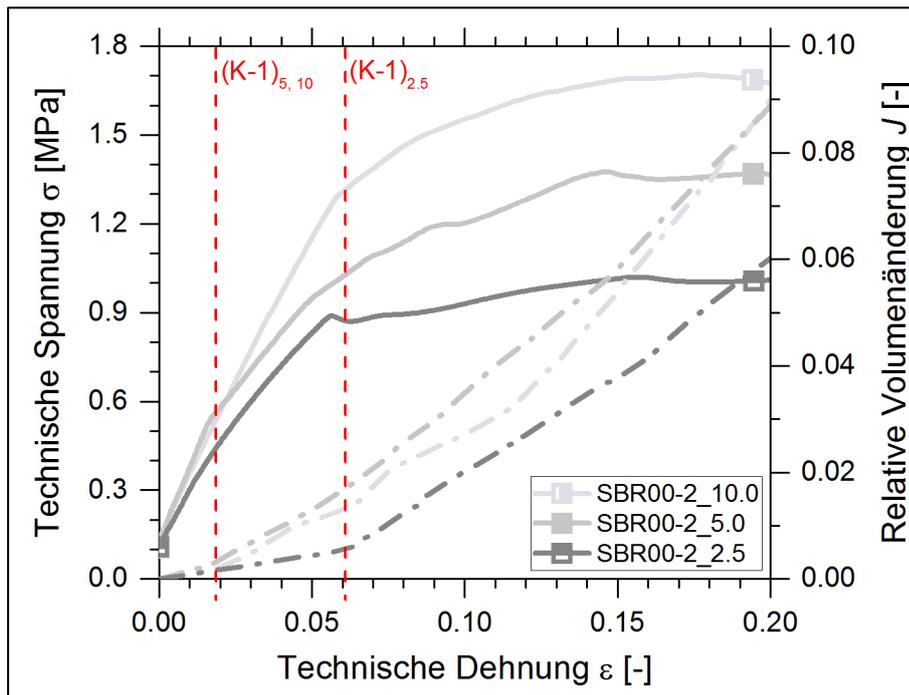


Bild 5-41. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2 bei unterschiedlichen Geometriefaktoren. Die gestrichelten Linien markieren die Werte für $(K-1)$.

Tabelle 5-6. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren in Abhängigkeit vom Geometriefaktor (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).

Probe	ϵ_t	J_t	σ_t	W_t
	-	-	MPa	kJ m^{-3}
SBR00-2_10.0	0.018 ± 0.001	0.004 ± 0.002	0.41 ± 0.13	5 \pm 1
SBR00-2_5.0	0.018 ± 0	0.003 ± 0	0.53 ± 0.05	6 \pm 0
SBR00-2_2.5	0.055 ± 0.007	0.005 ± 0.001	0.88 ± 0.03	32 \pm 5
SBR00-2_0.8*	1.526	0.033	0.74	923

*Für $S = 0.8$ wurde lediglich ein Experiment realisiert.

In doppelt logarithmischer Darstellung der kritischen Dehnenergiedichte W_t als Funktion des Geometriefaktors S (Bild 5-42) ist ein linearer Zusammenhang erkennbar. Der Exponent des Potenzgesetzes ($R^2 = 0.9276$) beträgt $n = -2.1$. Zur Verifizierung dieser Relation, besteht allerdings Bedarf an weiteren Experimenten. Unter Berücksichtigung der Dehnenergiedichte, die bis zum Versagen eines uniaxial-

belasteten Prüfkörpers eingebracht werden muss, kann die Korrelation über das Potenzgesetz sogar auf einen virtuellen Geometriefaktor für das Versagen von ungefüllten Elastomeren unter uniaxialen Zugbedingungen extrapoliert werden (roter Punkt in Bild 5-42). Für diesen virtuellen Geometriefaktor gilt $S \approx 0.25$.

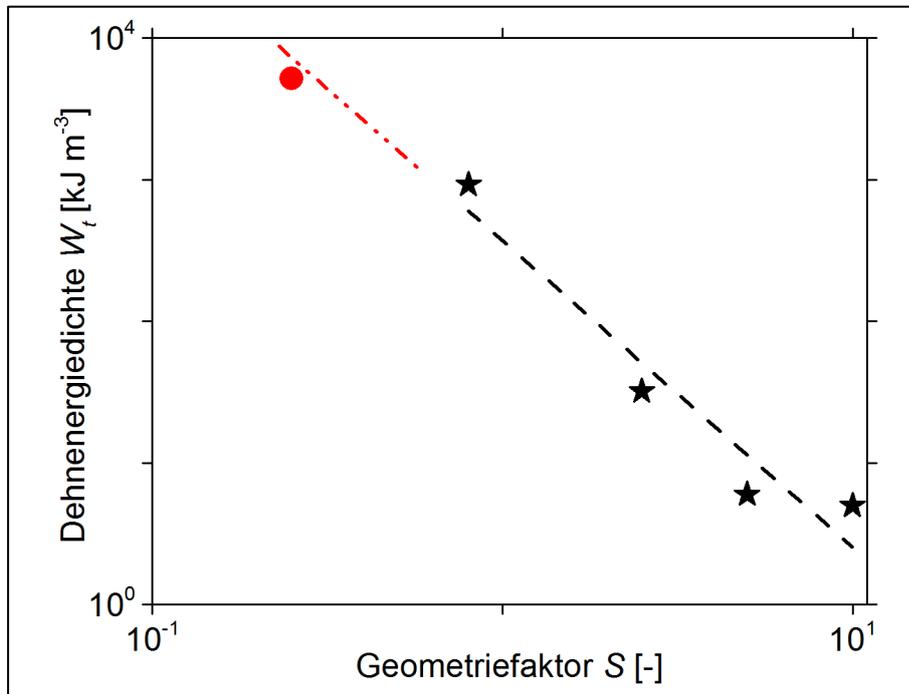


Bild 5-42. Funktioneller Zusammenhang zwischen kritischer Dehnergiedichte (Sterne) und Geometriefaktor in doppelt logarithmischer Darstellung für SBR00-2-Vulkanisate. Die gestrichelten Linien repräsentieren den Fit mittels Potenzfunktion (schwarz) sowie dessen Extrapolation (rot).

Der virtuelle Geometriefaktor von $S \approx 0.25$ kann wie folgt interpretiert werden: Bei sehr hohen Dehnungen ist das deformierte Elastomernetzwerk auch bei uniaxialer Zugbelastung stark orientiert. Infolge einer ausgeprägten Nahordnung kann auch unter Annahme eines inkompressiblen Deformationsverhaltens keine weitere laterale Kontraktion erfolgen. Diese Situation führt dazu, dass lokal mikrostrukturelle Zwangsbedingungen entstehen, die zu Kavitation führen können. Diese Annahme wird durch Simulationsergebnisse [81] unterstützt. Zhang et al. [73] stellten ebenfalls Ergebnisse von SAXS-Experimenten vor, die die These stützen, dass bei sehr hohen Dehnungen auch unter uniaxialer Zugbelastung Kavitation auftreten kann. Des Weiteren beobachteten Melnikov & Leonov [116], dass das Wachstum von Kavitäten kurz vor dem Versagen zu einer Volumenzunahme führt. In einer kürzlich veröffentlichten Studie diskutierten außerdem Grasland et al. [147] den Einfluss von intrinsischen Defekten auf Reißfestigkeit und -dehnung von Elastomeren. Dabei wurde hervorgehoben, dass die Präsenz von belastungsinduzierten (sub-) mikroskopischen Defekten, wie Kavitäten, eine nicht affine Deformation bewirkt und damit das makroskopische Versagensverhalten stark beeinflusst werden kann.

5.4.2 Ermittlung einer effektiven Querkontraktionszahl als Maß der Kompressibilität des Deformationsverhaltens

Die oft getroffene Annahme des inkompressiblen Deformationsverhaltens von Elastomeren hat solange Bestand, wie die Deformation bei kleinen Dehnungen ausschließlich zur Form- und nicht zur Volumenänderung führt. Für Pancake-Prüfkörper jedoch zeigt sich, dass infolge der eingeschränkten Querkontraktion das Deformationsverhalten nicht als inkompressibel angenommen werden kann, denn unter Belastung trägt nicht ausschließlich der Elastizitätsmodul E , sondern auch anteilig der Kompressionsmodul K zur Gesamtsteifigkeit von Elastomeren bei. Für diese scheinbare Steifigkeit M gilt im Allgemeinen $E < M < K$ [89].

Eine theoretische Abschätzung zur scheinbaren Steifigkeit M_{th} kann unter Berücksichtigung des Geometriefaktors S und des Elastizitätsmoduls E erfolgen [8, 89]; Gleichung (5.4-1). Falls $S = 0$, wie z.B. bei uniaxialer Zugbelastung, gilt $M_{th} = E$.

$$M_{th} = E * (1 + 2S^2) \quad (5.4-1)$$

Die aus den experimentellen Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelten scheinbaren Steifigkeiten M_{exp} sind gegenüber M_{th} jedoch erheblich kleiner (Tabelle 5-7). Nach Kakavas & Chang [89] kann die deutliche Diskrepanz zwischen M_{exp} und M_{th} mit der Spannungserweichung infolge (sub-) mikroskopischer Schädigung begründet werden. Diese Annahme bestätigt damit die These, dass bereits vor Erreichen des lokalen Spannungsmaximums die Kavitation einsetzt. Da infolge der extremen Belastungssituation unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung Kompressibilität angenommen werden muss, formulierten Kakavas & Blatz [95] einen Zusammenhang zwischen M_{exp} , E , S , und ν , wobei ν die Querkontraktionszahl ist; Gleichung (5.4-2). Details zur Herleitung der Gleichung (5.4-2) sind den Veröffentlichungen von Kakavas et al. [89, 95] zu entnehmen.

$$\left(\frac{M_{exp}}{E}\right) = \left(\frac{1}{(1-2\nu)*(1+\nu)}\right) * \left((1-\nu) - \frac{2\nu^2}{2S*\sqrt{6(1-2\nu)*(1-\nu)-(1-2\nu)}}\right) \quad (5.4-2)$$

Mit dem in Gleichung (5.4-2) dargestellten funktionellen Zusammenhang zwischen (M_{exp}/E) und ν kann für verschiedene Geometriefaktoren S die korrespondierende effektive Querkontraktionszahl ν_{eff} berechnet werden. Interessanterweise bestätigen die in Tabelle 5-7 gezeigten Ergebnisse für M_{exp} sowie ν_{eff} die Werte für den Kompressionsmodul K , welche für die FE-Analyse zwar bewusst, aber dennoch willkürlich gewählt worden waren, d.h. $M_{exp} \approx K = 20$ MPa. Unter Berücksichtigung des Elastizitätsmoduls $E = 2$ MPa, wurde $\nu = 0.4833$ berechnet (Kapitel 3.3).

Tabelle 5-7. Zusammenfassung theoretischer und experimentell ermittelter scheinbarer Steifigkeiten sowie korrespondierender effektiver Querkontraktionszahlen (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).

Probe	E^*	M_{th}	M_{exp}	(M_{exp}/E)	ν_{eff}
	MPa	MPa	MPa	-	-
	nach DIN 527	nach (5.4-1)	-	-	nach (5.4-2)
SBR00-2_10.0	1.9	381.9	21.4	11.3	0.4873
SBR00-2_5.0	1.9	96.9	24.2	12.7	0.4928
SBR00-2_2.5**	1.9	25.6	12.7	6.7	-
SBR00-2_0.8**	1.9	4.3	2.5	1.3	-
SBR10-1_5.0	3.6	183.6	27	7.5	0.4834
SBR20-1_5.0	7.8	397.8	28	3.6	0.4556
SBR30-1_5.0	16.5	841.5	30	1.8	0.3827

* Hinweise zur Bestimmung von E sind Kapitel 5.1 zu entnehmen.

**Für $S \leq 2.5$ ist die Ermittlung von ν_{eff} nicht möglich (Bild 5-43).

Bild 5-43 zeigt exemplarisch den funktionellen Zusammenhang von (M_{exp}/E) und ν aus Gleichung (5.4-2) für verschiedene Geometriefaktoren. Anhand der normierten Steifigkeit (M_{exp}/E) kann die korrespondierende effektive Querkontraktionszahl ν_{eff} abgeschätzt werden. Mit steigendem Geometriefaktor S verringern sich die Werte für ν_{eff} . Dies bedeutet, dass je höher die Zwangsbedingungen, desto weniger ist die Annahme der Inkompressibilität gültig, was sowohl den experimentellen Beobachtungen als auch den Ergebnissen der FE-Analyse (Kapitel 3.3) entspricht. Für $S \leq 2.5$ ist die Ermittlung von ν_{eff} nicht möglich, da die experimentell ermittelten Werte für (M_{exp}/E) nicht über den funktionellen Zusammenhang nach Gleichung (5.4-2) abgebildet werden können (Bild 5-43).

Tendiert S gegen null, ergibt sich für den Bereich $0 < \nu_{eff} < 0.5$ die Lösung $M_{exp} = E$, wie für Experimente unter uniaxialer Zugbelastung zu erwarten wäre. Für rußverstärkte Elastomere kann der Ansatz nach Gleichung (5.4-2) ebenfalls genutzt werden, um ν_{eff} zu ermitteln. Dabei zeigt sich, dass bei vergleichbarem Geometriefaktor die effektive Querkontraktionszahl ν_{eff} mit steigendem Rußanteil kleiner wird. Generell kann festgehalten werden, dass Geometriefaktor und Füllstoffvolumenanteil, also S und φ – wie auch bereits vorangegangenen Kapiteln diskutiert – das Deformations- und Versagensverhalten in ähnlicher Art und Weise beeinflussen.

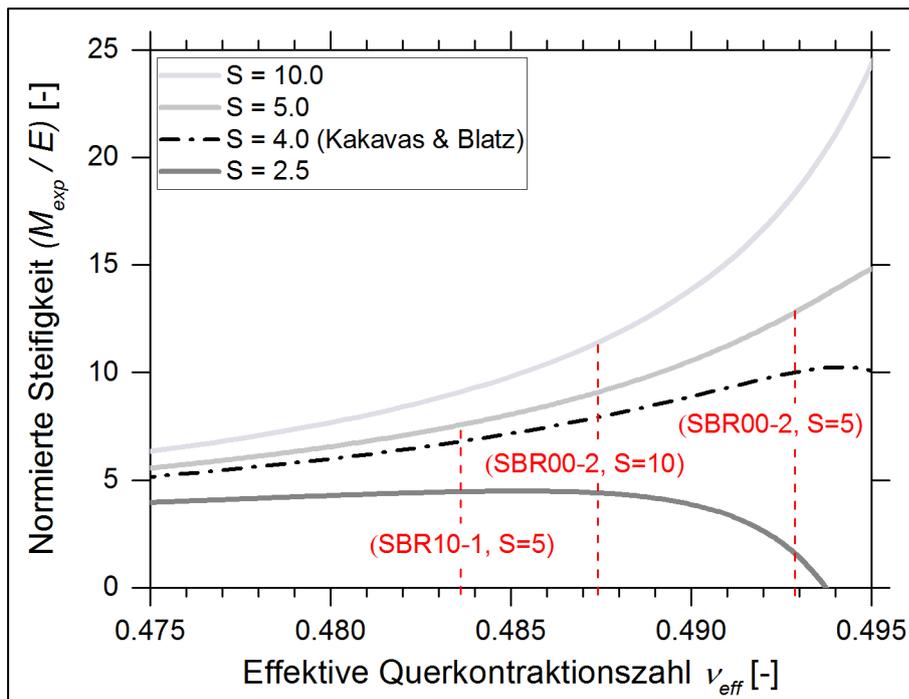


Bild 5-43. Normierte Steifigkeit als Funktion der effektiven Querkontraktionszahl.

Für ungefüllte Elastomere wird unter uniaxialer Zugbelastung InkompRESSibilität, d.h. $\nu \approx 0.5$, angenommen. Dass dies eine idealisierte Annahme ist, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit. Die Querkontraktionszahl sollte als ein belastungsabhängiger Kennwert betrachtet werden. Eine Reduzierung der Querkontraktionszahl mit fortschreitender uniaxialer Dehnung kann als Hinweis auf einsetzende Kavitation verstanden werden. Robertson et al. [148] untersuchten den Einfluss der Dehnamplitude bei zyklischer und dynamischer Belastung. „*Structural arrests*“, also strukturelle Zwangsbedingungen, welche durch das Füllstoffnetzwerk hervorgerufen werden, beeinflussen demnach die Querkontraktionszahl maßgeblich. Smith & Simmons [149] konnten mittels Molekulardynamik-Simulation ebenfalls zeigen, dass belastungsabhängig eine geringere Querkontraktionszahl für Elastomere angenommen werden muss. Diese Reduzierung geht einher mit einer Volumenzunahme, wahrscheinlich infolge von Kavitation. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Einführung eines belastungsabhängigen Schädigungsparameters zur Korrektur des Kompressionsmoduls sinnvoll ist und der pragmatische Ansatz dieser Arbeit, d.h. die Festlegung von $K = 20$ MPa (Kapitel 3.3), einerseits verifiziert und andererseits optimiert werden kann.

5.4.3 Kavitation in der Rissprozesszone gekerbter Flach-Prüfkörper

Wie im Kapitel 2.4 vorgestellt, sind Experimente der *in situ* Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) geeignet, um Kavitation an Risspitzen von Flach-Prüfkörpern zu charakterisieren. Die Prüfkörper wurden gemäß den in Kapitel 4.2 vorgestellten Randbedingungen vorbelastet. Details zur Durchführung von SAXS-Experi-

menten sowie zur Auswertung einzelner Messgrößen sind dem Kapitel 4.7 zu entnehmen. Nachfolgend sind repräsentative Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ungefüllten und rußverstärkten Elastomeren, hier SBR00-2 und SBR20-1 (Tabelle 4-1), zusammengefasst.

Die Berechnungen der Streuintensitäten I_s in Abhängigkeit von der Streuvektorlänge q sowie dem Azimutwinkel χ wurden gemäß der in Bild 5-44 gezeigten Grenzen realisiert. Der werkstoffspezifische lineare Absorptionskoeffizient α wurde anhand der Änderung der gemessenen Intensität auf der Beamstop-Diode mit und ohne Elastomerprobe ermittelt [128]. Für SBR00-2 ist $\alpha = 0.930 \text{ cm}^{-1}$ und für SBR20-1 ist $\alpha = 1.628 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Informationen zur Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten sind im Anhang zu finden.

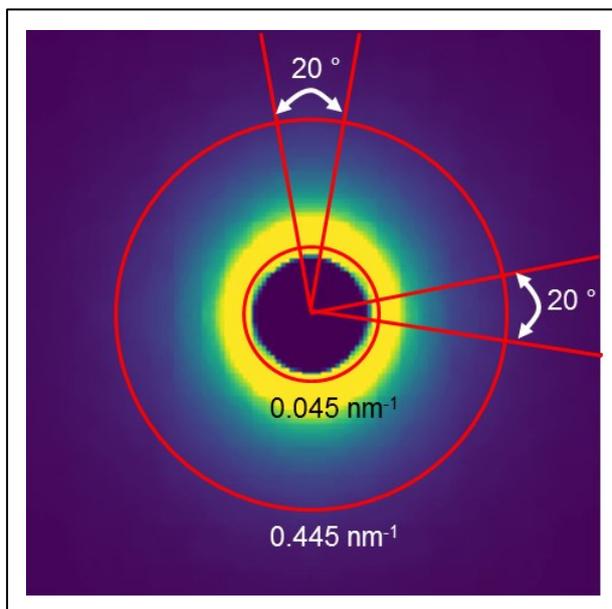


Bild 5-44. Typisches SAXS-Streubild für Elastomere: Dargestellt sind die Grenzen für die Azimut-Integration (Kreise) sowie die Radial-Integration (Linien).

Zunächst können allgemeine Unterschiede im Streuverhalten von ungefüllten und füllstoffverstärkten Elastomeren diskutiert werden. Für unbelastete Flach-Prüfkörper von SBR00-2 und SBR20-1 zeigt Bild 5-45 in doppelt logarithmischer Darstellung den Verlauf der Streuintensität I_s als Funktion der Streuvektorlänge q . Wie die zugehörigen diffusen Streubilder verdeutlichen, weisen die Streusignale in beiden Fällen auf einen homogenen isotropen Materialzustand hin. Aus diesem Grund kann hier die Richtungsabhängigkeit des Streuvektors q vernachlässigt und auf die Indizierung (q_x, q_y) verzichtet werden. Das Streusignal von SBR20-1 ist aufgrund des erhöhten Rußanteils deutlich stärker als das von SBR00-2. Im Porod-Bereich der Streukurve (Bild 4-13) ergibt sich der Anstieg für SBR00-2 mit $-3.0'$ und für SBR20-1 mit $-3.7'$. Aufgrund der Oberflächenstreuung der Primärpartikel ist der Anstieg bei rußverstärktem SBR größer als bei ungefülltem SBR. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch Literaturwerte bestätigen [73, 135].

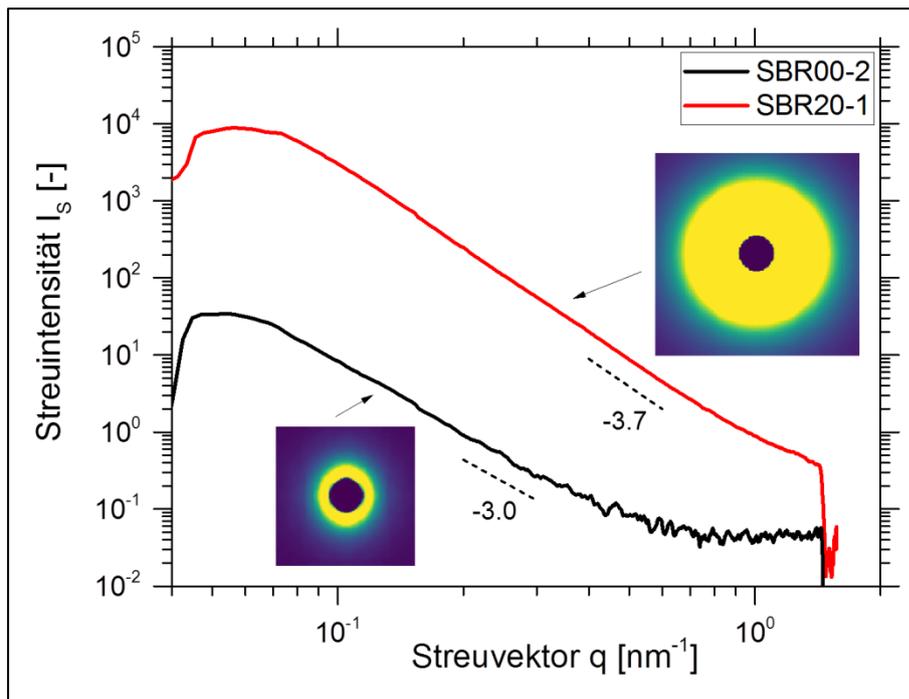


Bild 5-45. Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge sowie korrespondierende Streubilder für SBR00-2 und SBR20-1 ohne Zugbelastung.

Die Streudaten können genutzt werden, um beispielsweise die Größe verschiedener Netzwerkstrukturen zu bestimmen. Die mittlere Größe von Rußaggregaten kann anhand des Maximums in der Kratky-Darstellung der Lorentz-korrigierten Streuintensität ($q^2 I_s$) als Funktion von q ermittelt werden [74, 135]. Das Streubild in Bild 5-46 zeigt das Intensitätsmaximum sowie den korrespondierenden Wert q_{peak} für SBR20-1. Mit der Annahme, dass eine durch die Rußpartikel hervorgerufene Überstruktur existiert [135], kann für SBR20-1 der mittlere Radius von Rußaggregaten $\langle R_{agg} \rangle$ mit $\langle R_{agg} \rangle = (\pi/q_{peak})$ berechnet werden. Anhand der experimentellen Daten ergibt sich $\langle R_{agg} \rangle = 43$ nm, ein typischer Wert für Elastomere mit moderatem Füllstoffgehalt [74, 135]. Für SBR00-2 ist ebenfalls ein Wert für q_{peak} zu finden, welcher auf einen mittleren Objektradius von $\langle R_{agg} \rangle = 46$ nm hinweist. Da SBR00-2 keine Füllstoffaggregate beinhaltet, sind die Streuintensitäten um mehr als zwei Zehnerpotenzen geringer. In diesem Fall repräsentiert $\langle R_{agg} \rangle$ einen für ungefüllte Elastomere typischen Wert der mittleren Domänengröße \mathcal{E} (Bild 5-26) [144].

In Rissspitzennähe kann sich das Streuverhalten von Elastomeren unter anderem infolge von Kavitation erheblich ändern. Die Streubilder deformierter und auf Netzwerkebene geschädigter Elastomere sind dann zumeist durch eine ausgeprägte Anisotropie, z.B. ein flammenförmiges Streubild, gekennzeichnet [73]. In Bild 5-47 sind für SBR00-2 und SBR20-1 Streubilder der Rissprozesszone bei unterschiedlichen technischen Dehnungen ε dargestellt. Bereits die qualitative Betrachtung der Streubilder erlaubt den Rückschluss, dass bei SBR00-2, im Gegensatz zu SBR20-1, Kavitation bereits bei kleinerer Belastung und auch in verstärkter Form auftritt. Diese

Erkenntnisse sind in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen aus *in situ* Dilatometrie und μ CT (z.B. Kapitel 5.3.2).

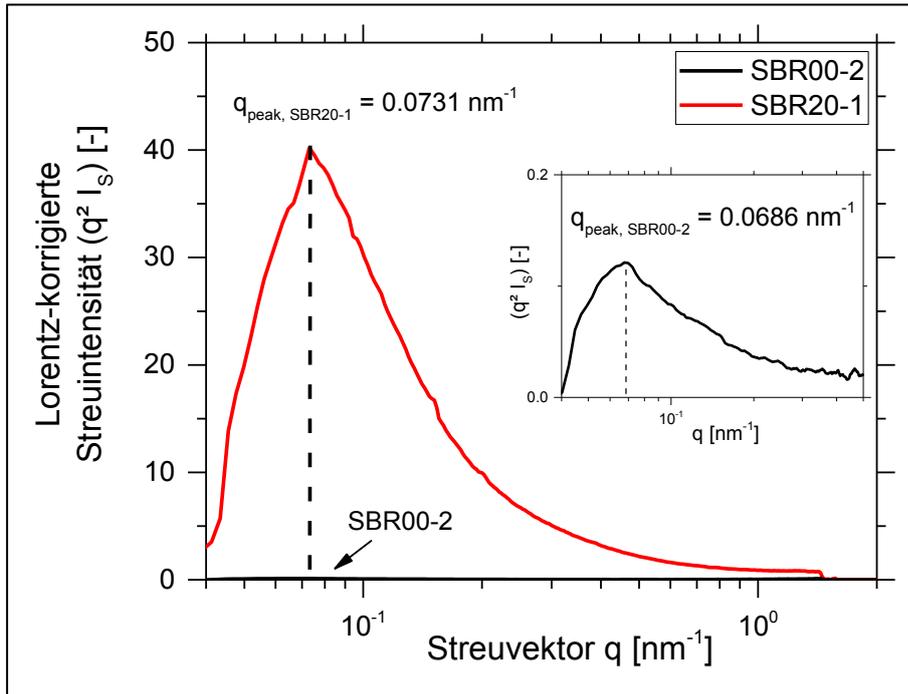


Bild 5-46. Kratky-Darstellung: Lorentz-korrigierte Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge.

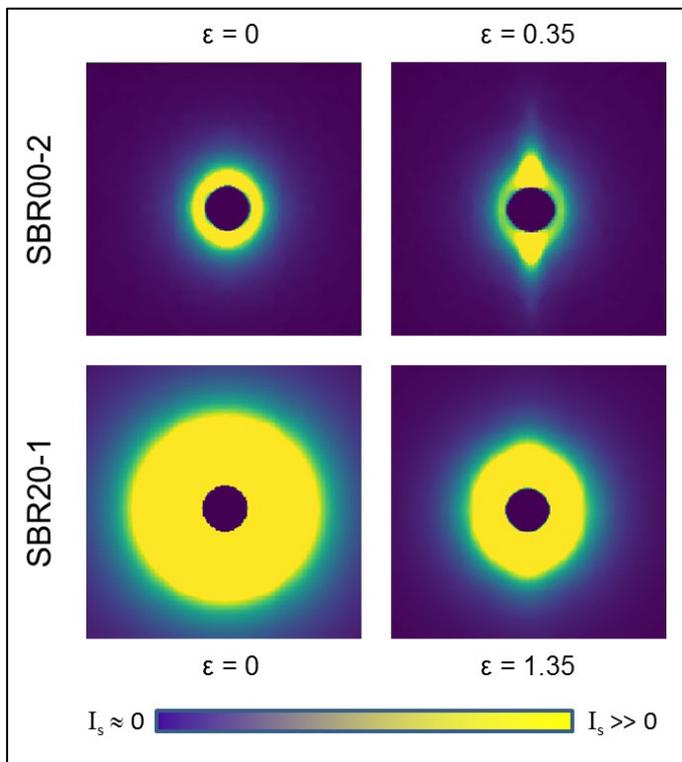


Bild 5-47. Streubilder von SAXS-Experimenten an der Rissprozesszone für SBR00-2 und SBR20-1 in Abhängigkeit von der technischen Dehnung. Die Belastungsrichtung war horizontal.

Bild 5-48 verdeutlicht für SBR20-1 die infolge von Kavitation auftretende Anisotropie in Streubildern auf quantitative Weise. Der Verlauf der Streuintensität I_s über den Azimutwinkel χ weist daraufhin, dass sich normal zur Belastungsrichtung, bei $\chi = \pm 90^\circ$, die Streuintensität erhöht, was mit der Präsenz zusätzlicher streuender Objekte, wie Kavitäten, begründet werden kann. In Bild 5-48 ist das Streuverhalten für $0 \leq \chi \leq 90^\circ$ gezeigt. Dieser Bereich kann als repräsentativ für den gesamten reziproken Raum betrachtet werden. Je höher die technische Dehnung ε , desto ausgeprägter die Anisotropie im Streuverhalten. Folgende potenzielle Schädigungsmechanismen, die lokal zur Kavitation beitragen, können unterschieden werden [7, 74, 150]:

- kohäsives Versagen durch Zusammenbruch von Rußagglomeraten,
- adhäsives Versagen entlang der Grenzfläche zwischen weicher Elastomer-Matrix und steifen Rußagglomeraten,
- kohäsives Versagen der Matrix aufgrund geometrischer Zwangsbedingungen zwischen benachbarten Rußagglomeraten

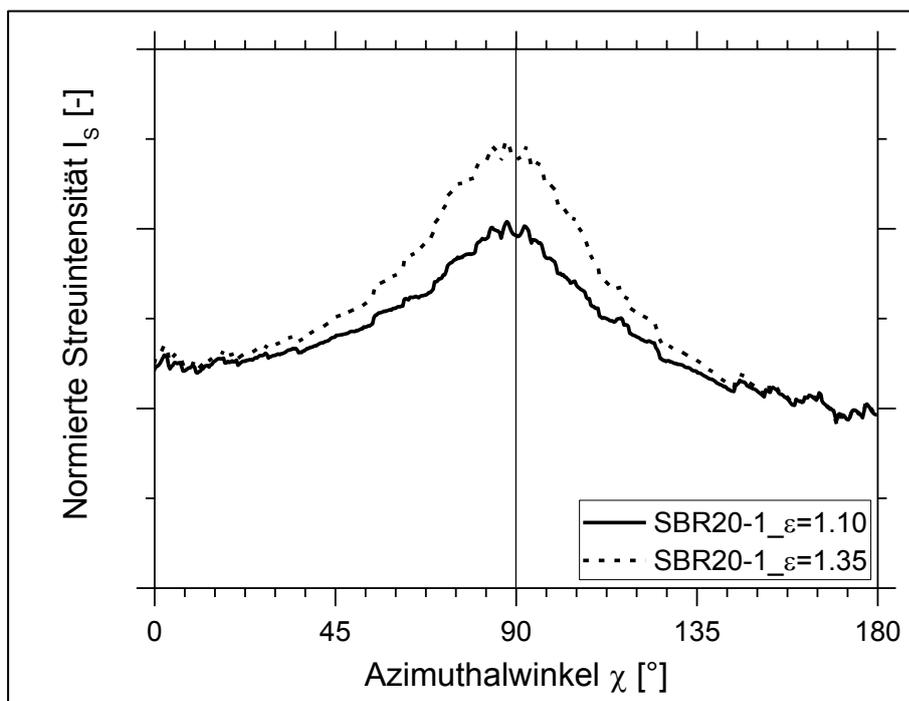


Bild 5-48. Normierte Streuintensitäten als Funktion des Azimutwinkels bei verschiedenen Dehnstufen für SBR20-1 (Radial-Integration: $0.045 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.455 \text{ nm}^{-1}$).

Für SBR00-2 ist in Bild 5-49 der Verlauf der Streuintensität I_s als Funktion der richtungsbezogenen Streuvektorlänge q_y , d.h. normal zur Belastungsrichtung, dargestellt. Einerseits wird das Streusignal fern der Risspitze, d.h. im Bulk, mit einem Abstand zur Risspitzenfront von $160 \mu\text{m}$, nicht von der makroskopisch aufgetragenen Zugbelastung beeinflusst. Der Intensitätsverlauf, der das Streuverhalten im Bulk repräsentiert, ändert sich gegenüber unbelasteten SBR00-2 nicht. Andererseits weisen die Änderungen der Streudaten von Messungen entlang der Rissprozess-

zone, hier in einem Abstand von 40 μm zur Rissspitzenfront, auf strukturelle Schädigung hin. Für sehr kleine q -Werte erhöht sich I_s mit zunehmender technischer Dehnung ε (Pfeil in Bild 5-49). Für größere q -Werte, d.h. in der Porod-Region (Bild 4-13), ist hingegen keine signifikante Änderung erkennbar (gestrichelte Linie in Bild 5-49). Das unter Berücksichtigung der Belastungshistorie geänderte Streuverhalten an der Rissspitze deutet auf die Präsenz zusätzlicher streuender Objekte hin. Für ungefüllte Elastomere, wie SBR00-2, kann dieser Effekt ausschließlich mit der Bildung nanoskaliger Defekte, d.h. Kavitäten, begründet werden [76]. Die Nano-Kavitation in der Rissprozesszone wird durch lokal wirkende Dehnungs- und Spannungsüberhöhungen noch verstärkt. Die in Bild 5-49 angegebenen Dehnstufen beziehen sich auf die makroskopische Deformation der Flach-Prüfkörper und repräsentieren die technische Dehnung. Die lokalen Dehnungen an der Rissspitze sind signifikant höher.

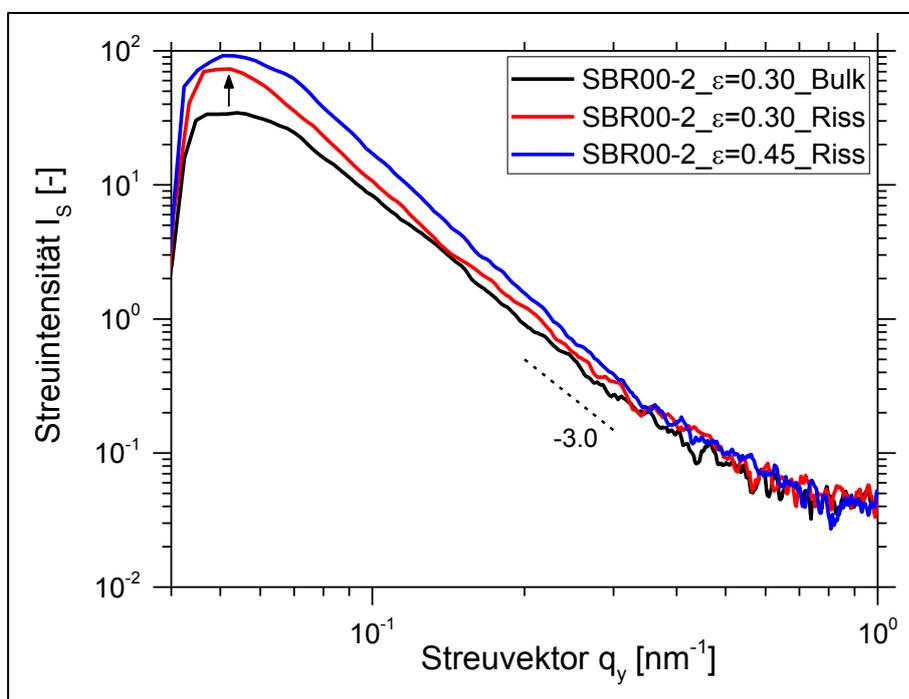


Bild 5-49. Streuintensitäten als Funktion der Streuvektorlänge normal zur Belastungsrichtung für unterschiedliche Prüfkörper-Positionen und Dehnungen (1D-Integration: $80^\circ \leq \chi \leq 100^\circ$).

Eine weitere Möglichkeit zur Veranschaulichung der Kavitation in Rissspitzennähe ist die Kartierung (engl.: mapping) der normierten Streuinvariante Q/Q_0 entlang der Rissspitzenfront [7]. Bild 5-50 zeigt für einen auf $\varepsilon = 0.45$ gedehnten SBR00-2-Flach-Prüfkörper die Verteilung von Q/Q_0 in Rissnähe. Die Kartierung von Q/Q_0 verdeutlicht, dass innerhalb eines Streifens von etwa 80 μm Breite $Q/Q_0 > 1$, was als Indiz für strukturelle Schädigung, d.h. lokale Kavitation, aufgefasst werden kann [7]. Zwar können über die Analyse von Q/Q_0 keine Aussagen zu Größe und Form von Kavitäten entnommen werden, doch unter Berücksichtigung unterschiedlicher Elektronendichten der verschiedenen Netzwerkphasen können nach Stribeck [128] die Volumenanteile der einzelnen Phasen bestimmt werden. Zhang et al. [7] zeigten,

dass das Kavitätenvolumen für rußverstärkte Elastomere in einem ca. 40 µm breiten Bereich vor der Rissspitze zwischen 5 % und 10 % betragen kann. Mit zunehmendem Abstand von der Rissspitzenfront verringert sich das Kavitätenvolumen und tendiert gegen null, was durch $Q/Q_0 \rightarrow 1$ ausgedrückt wird. Eine ausführliche quantitative Analyse der SAXS-Daten wurde in dieser Arbeit nicht realisiert.

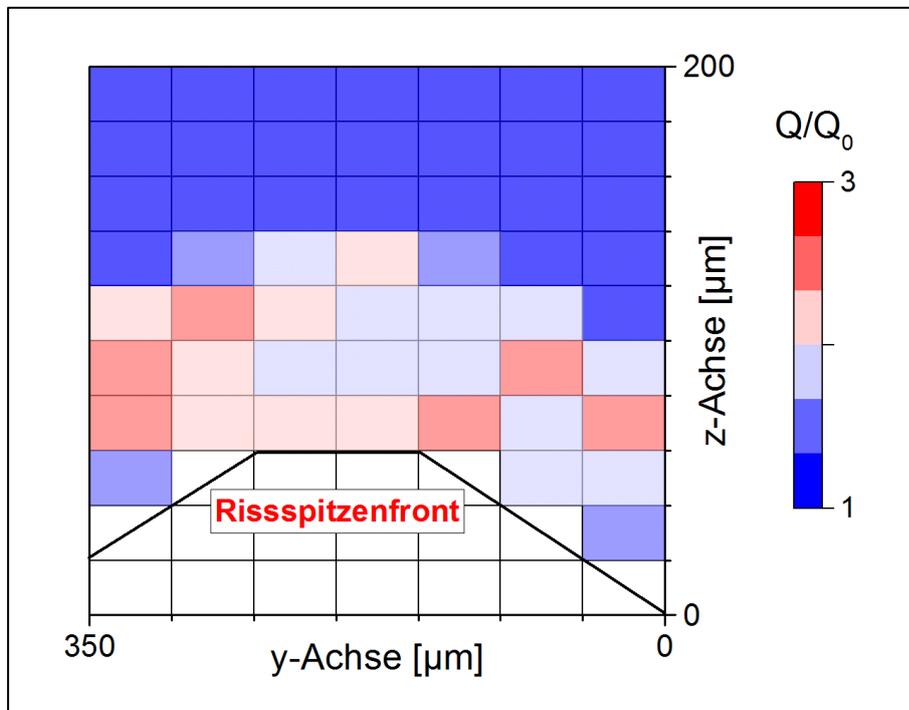


Bild 5-50. Kartierung der normierten Streuinvariante für einen ausgewählten Bereich an der Rissspitze eines SBR00-2-Vulkanisats.

Nachfolgend werden Hinweise gegeben, mit welchen Methoden die Analyse von SAXS-Daten intensiviert werden kann, um im Ergebnis präzise Aussagen zu Größe, Form und Orientierung von Kavitäten in Elastomeren treffen zu können:

- Damit geometrische Informationen zu streuenden Objekten, wie Kavitäten, aus Streubildern extrahiert werden können, kann beispielsweise die Ruland-Methode [128] angewendet werden. Die große Herausforderung dabei ist das Schließen des „blinden“ Flecks auf den Streubildern, welcher durch den Beamstop (Bild 4-11) hervorgerufen wird. Durch Extrapolation können die Streuintensitäten für kleine q -Werte näherungsweise abgeschätzt werden.
- Des Weiteren können aus den Streukurven $I_s(q)$ mittels (inverser) Monte-Carlo-Simulation detaillierte Informationen zu Größe und Form von streuenden Objekten des gesamten Netzwerks abgeleitet werden [132]. Neben geometrischen Informationen zu Kavitäten können mit diesem Ansatz auch Aussagen zu weiteren Netzwerkphasen und Füllstoffstrukturen getroffen werden.
- Wie die im Rahmen dieser Arbeit generierten SAXS-Daten in Bild 5-49 zeigen, wachsen die Kavitäten an Rissspitzen insbesondere im Debye- bzw. Guinier-Bereich (Bild 4-13), d.h. bei kleinen q -Werten. Um die Analyse der Röntgen-

streuung zu erweitern und auch Objekte oder Strukturen mit einer Größe von einigen hundert Nanometern zu detektieren, kann z.B. der Prüfkörper-Detektor-Abstand vergrößert werden. Mittels USAXS erreichten Kishimoto et al. [151] bei einem Prüfkörper-Detektor-Abstand von ca. 160 m ein Streuvektorspektrum von $1.5 \cdot 10^{-4} \leq q \leq 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und konnten dadurch auch Füllstoffagglomerate charakterisieren.

5.5 Bewertung der Kriterien zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation

5.5.1 Diskussion zur Bestimmung eines spannungsbasierten sowie eines energiebasierten Kavitationskriteriums

Wie im Kapitel 2.4 vorgestellt, wurde der Beginn der Kavitation bisher zumeist mit dem verallgemeinerten Kriterium nach Gent & Lindley [8] durch die maximale hydrostatische Spannung p_m ausgedrückt; Gleichung (2.4-1). Jedoch liegen diesem Ansatz zu hinterfragende Annahmen zugrunde. Beispielsweise wird die Kavitation als vollkommen elastisches Phänomen betrachtet, was durch die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit eindeutig widerlegt wird. Die Kavitation infolge geometrischer Zwangsbedingungen muss als ein irreversibler Schädigungsprozess betrachtet werden. In Kapitel 5.2.2 wurde aufgezeigt, wie basierend auf experimentellen Daten der hydrostatische Spannungsanteil σ_{HT} berechnet werden kann; Gleichung (5.2-4). Analog zu p_m , sind die Ergebnisse von σ_{HT} Maximalwerte, wie z.B. die FE-Analyse zeigen konnte (Kapitel 3.3). Damit können die theoretischen Vorhersagen über p_m mit den experimentellen Daten σ_{HT} direkt verglichen werden (Tabelle 5-8).

Das Ergebnis des Vergleichs zwischen p_m und σ_{HT} zeigt, dass die theoretische hydrostatische Spannung stets den experimentell ermittelten Wert übersteigt. Dies deutet darauf hin, dass der Ansatz nach Gent & Lindley [8] den Werkstoffwiderstand gegen Kavitation überschätzt. Diese Erkenntnis wird beispielsweise durch die Dissertationsschrift von Rosendahl [152] bestätigt. Bild 5-51 zeigt die mittels Elastizitätsmodul E normierte hydrostatische Spannung (σ_{HT}/E) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S . Der Füllstoffeinfluss ist in dieser Darstellung durch die Normierung über E berücksichtigt. Der Mittelwert der experimentell ermittelten Messwerte (gestrichelte Linie) verdeutlicht die Diskrepanz zur Vorhersage laut Gent & Lindley (volle Linie). Nichtsdestotrotz scheint der Ansatz von Gent & Lindley in der Form korrekt zu sein, dass tatsächlich ein Spannungskriterium unabhängig von geometrischen Zwangsbedingungen, d.h. vom Geometriefaktor, existiert. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass entgegen der Berechnung gemäß Gleichung (2.4-1), der Faktor zur Berechnung der kritischen Spannung nicht 0.833, sondern 0.35 ± 0.13 beträgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rosendahl [152].

Tabelle 5-8. Zusammenfassung von theoretischen und experimentell ermittelten Werten der hydrostatischen Spannung für verschiedene SBR-Vulkanisate (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).

Probe	p_m	σ_{HT}	W_t
	MPa	MPa	kJ m^{-3}
	nach (2.4-1)	nach (5.2-4)	-
SBR00-1_5.0	1.50	0.44	4 ±0
SBR00-2_10.0	1.58	0.40	5 ±1
SBR00-2_5.0	1.58	0.52	6 ±0
SBR00-2_2.5	1.58	0.83	32 ±5
SBR00-3_5.0	1.50	0.50	7 ±1
SBR00-4_5.0	1.50	0.68	10 ±5
SBR00-5_5.0	1.42	0.96	23 ±11
SBR10-1_5.0	3.00	1.72	79 ±9
SBR20-1_5.0	6.50	3.00	209 ±17
SBR30-1_5.0	13.75	3.56	379 ±223

Aufgrund dessen, dass das Deformationsverhalten von Elastomeren nur äußerst bedingt als linear-elastisch aufgefasst werden kann und dass die Kavitation ebenso kein rein elastisches Phänomen darstellt, ist die Quantifizierung des Kavitationskriteriums nach Gent & Lindley [8] nur bedingt empfehlenswert. Stattdessen ist ein energiebasierter Ansatz zielführender. In dieser Arbeit ist die kritische Dehnenergiedichte W_t eingeführt und definiert worden. In den Kapiteln 5.2 bis 5.4 wurden die Faktoren mittlere Vernetzungsdichte ν_c , hydrodynamischer Verstärkungsfaktor H und Geometriefaktor S hinsichtlich ihres Einflusses auf den Kavitationsbeginn untersucht. Insbesondere H und S beeinflussen den Beginn der Kavitation erheblich, für ν_c konnte kein eindeutiger Trend abgeleitet werden.

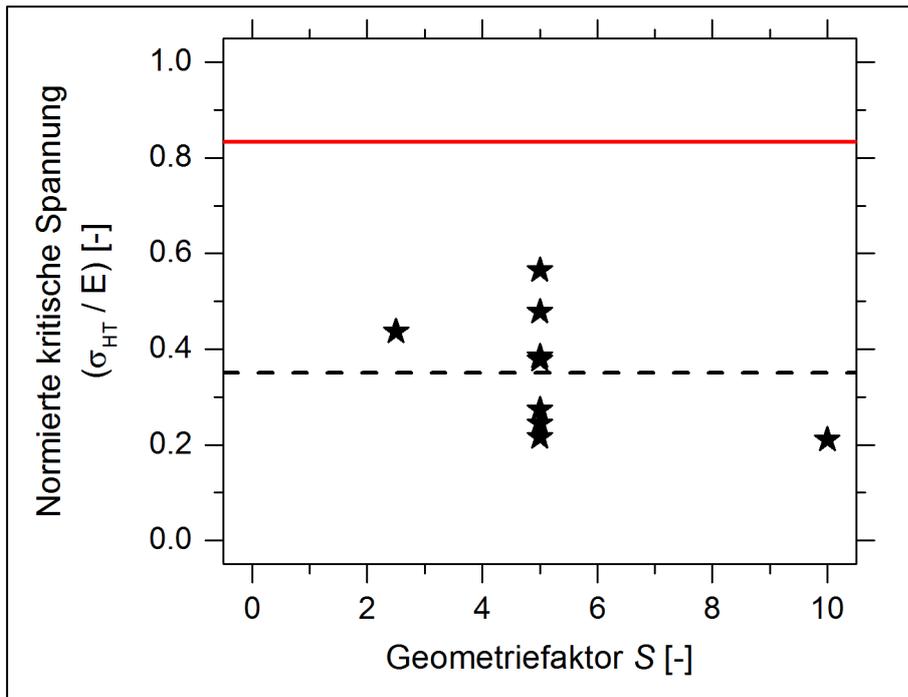


Bild 5-51. Darstellung der normierten hydrostatischen Spannung als Funktion des Geometriefaktors zur Bestimmung eines spannungsbasierten Kavitationskriteriums. Die gestrichelte Linie (schwarz) repräsentiert den Mittelwert experimenteller Daten und die durchgezogene Linie (rot) das Kriterium nach Gent & Lindley [8].

Die in Bild 5-24, Bild 5-31 und Bild 5-42 gezeigten Korrelationen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$W_t \neq W_t(v_c) \quad (5.5-1)$$

$$W_t = W_t(H) \sim (H - 1)^{0.5} \quad (5.5-2)$$

$$W_t = W_t(S) \sim S^{-2.1} \quad (5.5-3)$$

Um ein verallgemeinerbares Energiekriterium zur Beschreibung des Kavitationsbeginns zu definieren, sollten Untersuchungen zu weiteren Einflussfaktoren, wie Netzwerkhomogenität und intrinsischer Defektpopulation, durchgeführt werden. Auf Grundlage phänomenologischer Erkenntnisse kann die Vorhersage des Schädigungsprozesses, z.B. über FE-Simulationen, gelingen. In einer aktuellen Veröffentlichung nutzen Pourmodheji et al. [153] für die numerische Analyse zur Beschreibung der Kavitation in Elastomeren ein energiebasiertes Festigkeitskriterium. Zwei Parameter sind bei dieser Betrachtung wesentlich: (i) die mechanische Energie, um Risswachstum zu generieren, also die dissipative Energie und (ii) die Bruchzähigkeit. Beide Faktoren werden unter anderem durch eine charakteristische Länge (engl.: material characteristic length), wie dem virtuellen Röhrendurchmesser um Netzketten [122], welcher die topologischen Zwangsbedingungen beim Röhrenmodell charakterisiert, beeinflusst [140, 154]. Rosendahl [152] diskutiert in seiner Arbeit ausführlich geeignete Ansätze zur Festlegung eines Versagenskriteriums für hyperelastische

Werkstoffe, wie Elastomere, und schlägt beispielsweise ein gekoppeltes Kavitationskriterium unter Berücksichtigung von Dehnung und Energie vor.

5.5.2 Vergleich des energiebasierten Kavitationskriteriums mit dem werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiierung

Wie die unter anderem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, kann das Phänomen der Kavitation in Elastomeren als Ergebnis bruchmechanischer Mechanismen verstanden und beschrieben werden. Typischerweise werden bei der bruchmechanischen Analyse von Elastomeren zwei Phasen der Schädigung unterschieden: (i) Rissinitiierung, bei der ein Riss erstmals sichtbar wird, (ii) Risswachstum, bei dem ein Riss zunehmend größer wird. Der Beginn der Kavitation ist mit einer Rissinitiierung an intrinsischen Defekten, wie Packungsdefekte auf Netzwerkeben, oder an Verunreinigungen oder unzureichend dispergierten Agglomeraten zu vergleichen. T_0 ist definiert als die Energie, die benötigt wird, um chemische Bindungen in Polymerketten zu brechen. Das fortschreitende Wachstum von Kavitäten, das zum Abbau der geometrisch induzierten Spannungsmehrachsigkeit führt, kann mit dem Risswachstum verglichen werden [69]. Bild 5-52 zeigt die prinzipielle Verknüpfung zwischen Kavitation infolge mikroskopischer und makroskopischer Rissinitiierung.

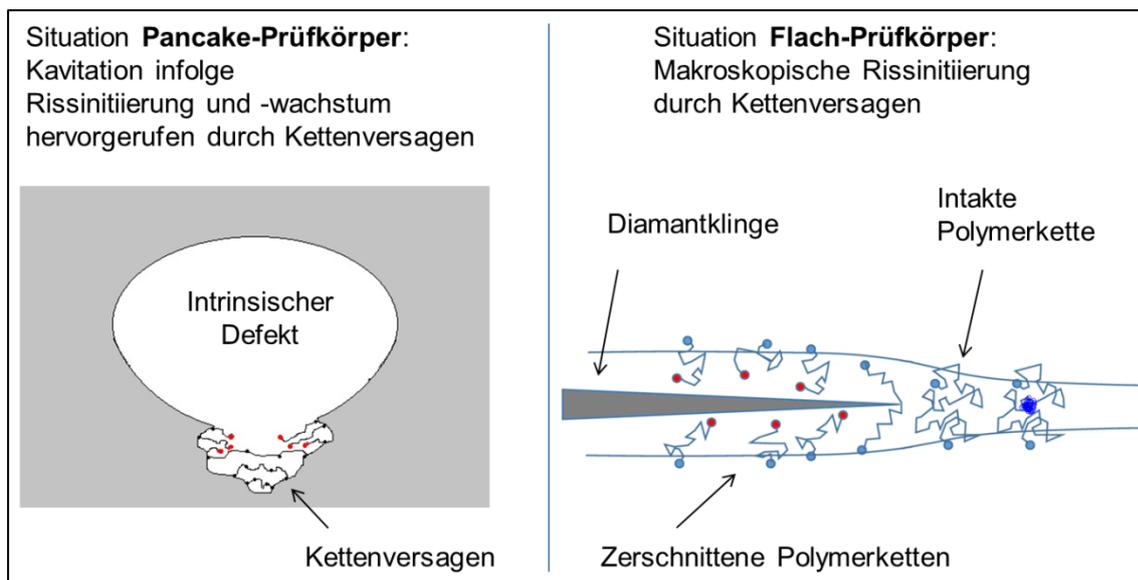


Bild 5-52. Prinzipdarstellung zur Verknüpfung von Kavitationsbeginn und Rissinitiierung; Darstellung nach [54].

Sowohl in Pancake- als auch in Flach-Prüfkörpern führt Kettenbruch zum lokalen Versagen. Da Kavitation sowohl in füllstoffverstärkten als auch ungefüllten Elastomeren zu beobachten ist, kann angenommen werden, dass Kettenbruch ein wesentlicher Mechanismus ist, der zu diesen Schädigungsphänomenen führt. Wie von Talamini et al. [155] gezeigt, lässt sich dieser Effekt durch Verknüpfung des Arruda-Boyce-Modells für Deformation mit dem Lake-Thomas-Modells der Bruchmechanik

von Elastomeren abbilden. Die Interpretation der Reißenergiedichte (engl.: cracking energy density) wurde von Mars intensiv diskutiert [156]. Die Reißenergiedichte repräsentiert die zur Verfügung stehende Energiefreisetzungsrate für einen gedehnten Riss bzw. Defekt sowie dessen Orientierung und ist damit für einen ausgewählten Materialpunkt gültig. Die Dehnenergiedichte hingegen ist per Definition für beliebige Materialpunkte gültig [108].

Für die Elastomere SBR00-1 und SBR00-3 sowie SBR10-1, SBR20-1 und SBR30-1 wurde die minimale Schneidenergie $C_{0,c}$, gemäß Gleichung (4.8-2), bestimmt. Das für ungefüllte SBR-Vulkanisate typische Niveau, $C_{0,c} \approx 500 \text{ J m}^{-2}$ [54], lässt sich durch die hier ermittelten experimentellen Ergebnisse bestätigen. Die minimalen Reißenergien T_0 wurden gemäß Gleichung (4.8-3) unter Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktor $b = 0.129$ berechnet. Wobei b typischerweise über Referenzmessungen ermittelt wird. Die Daten für $C_{0,c}$ und T_0 sind gemeinsam mit den kritischen Dehnenergiedichten zu Kavitationsbeginn W_t in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

Tabelle 5-9. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiierung sowie gegen Kavitation (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).

Probe	$C_{0,c}$	T_0	W_t
	J m^{-2}	J m^{-2}	kJ m^{-3}
SBR00-1	385 ±67	50 ±9	4 ±0
SBR00-3	524 ±45	68 ±6	7 ±1
SBR10-1	461 ±79	59 ±10	79 ±9
SBR20-1	444 ±102	57 ±13	209 ±17
SBR30-1	736 ±170	95 ±22	379 ±223

Interessanterweise bewirkt die Zugabe von Ruß nicht zwangsläufig eine Erhöhung des werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiierung T_0 , vielmehr bleiben die Werte von T_0 bis zu einem Rußanteil von 20 phr näherungsweise konstant. Erst bei einem Rußanteil von 30 phr ist eine signifikante Änderung für T_0 zu verzeichnen. Der funktionelle Zusammenhang zwischen W_t und T_0 ist in Bild 5-53 gezeigt. In doppelt logarithmischer Darstellung werden zwei Bereiche deutlich, die durch Trendlinien gekennzeichnet sind. Sowohl mit zunehmender Vernetzungsdichte (SBR00-1, -3) als auch mit zunehmendem Rußanteil (SBR10-1, SBR20-1, SBR30-1) erhöhen sich der Widerstand gegen Kavitation W_t und der Widerstand gegen Rissinitiierung T_0 . Weitere experimentelle und theoretische Betrachtungen sind für zukünftige Untersuchungen zu empfehlen, um die Korrelation zwischen den Größen W_t und

T_0 zu verifizieren und die Zusammenhänge unter Berücksichtigung physikalischer Grundlagen erklären zu können.

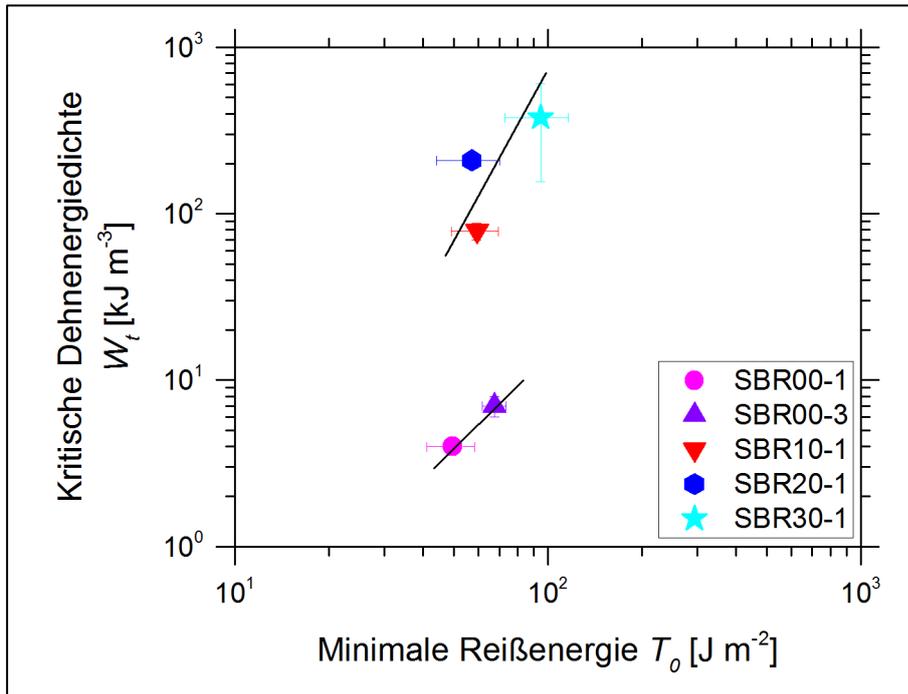


Bild 5-53. Funktioneller Zusammenhang zwischen kritischer Dehnenergiedichte und minimaler Reißenergie in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Linien repräsentieren die prinzipiellen Trends zum Einfluss von Vernetzungsdichte und Rußanteil.

6 Zusammenfassung

6.1 Überblick zu gewonnenen Erkenntnissen

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Deformations- und Versagensverhalten von Elastomeren unter querdehnungsbehinderter Zugbelastung umfassend untersucht. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass Kavitation als ein inelastischer, irreversibler Schädigungsprozess zu verstehen ist. Infolge des sich einstellenden extremen Spannungszustands tragen die Bildung von Regionen niedrigerer Dichte und vor allem Kettenbruch zur Rissinitiierung an intrinsischen Defekten bei. Intrinsische Defekte haben typischerweise eine Größe von maximal einigen Mikrometern. Bildung und Wachstum von Kavitäten werden maßgeblich durch omnidirektionalen Rissfortschritt bestimmt, wodurch eine größere Streuung von experimentellen Daten hingenommen werden muss. Aufgrund des irreversiblen Charakters der Kavitation ist eine „Heilung“ von Kavitäten für vulkanisierte Elastomere nicht zu erwarten.

Mittels *in situ* Experimenten konnten der Beginn und der Verlauf der Schädigung, also der Kavitation, infolge einer überhöhten Spannungsmehrachsigkeit in Pancake-Prüfkörpern charakterisiert werden. Durch die Nutzung von Dilatometrie und μ CT konnten sowohl integrale als auch lokale Informationen zur Kavitation generiert werden und kritische Kennwerte, die das Einsetzen der Kavitation präzise beschreiben, ermittelt werden.

Nachfolgend sind wesentliche Erkenntnisse zusammengefasst:

- Die Ergebnisse zeigen, dass das Phänomen der Kavitation keinesfalls – wie oft angenommen – ausschließlich in füllstoffverstärkten Elastomeren auftritt. Auch bei ungefüllten Elastomeren sind Bildung und Wachstum von Kavitäten unter geometrischen Zwangsbedingungen nachweisbar. Insbesondere die Ausprägung der Zwangsbedingungen beeinflusst die Kavitation. Je stärker die Zwangsbedingungen, umso mehr kleine Kavitäten bilden sich. Die Erhöhung der Anzahl von Kavitäten führt dazu, dass sich benachbarte Kavitäten gegenseitig in ihrem Wachstum behindern.
- Die Eigenschaften des Elastomernetzwerks, repräsentiert z.B. durch die Vernetzungsdichte, haben scheinbar einen untergeordneten Einfluss auf die Kavitation. Theoretisch hat die Homogenität des Elastomernetzwerks einen entscheidenden Einfluss: Je homogener die Verteilung von chemischen Netzknoten, desto weniger wahrscheinlich sind lokale Spannungsspitzen die zu Kettenbruch und damit zur Kavitation führen können. Untersuchungen zum möglichen Einfluss physikalischer Netzknoten, z.B. Verschlaufungen, und dem Beginn der Kavitation waren nicht Gegenstand dieser Arbeit, können für zukünftige Studien allerdings interessant sein.
- Für füllstoffverstärkte Elastomere zeigte sich, dass mit steigendem Füllstoffvolumenanteil die Kavitation dadurch beeinflusst wird, dass vermehrt kleine

Kavitäten gebildet werden. Demnach erhöht sich für den Bereich mittlerer Füllstoffvolumenanteile der Widerstand gegen Kavitation durch die Präsenz von Füllstoffstrukturen. Mit Experimenten unter Synchrotronstrahlung konnten in rußverstärkten Elastomeren erstmals kleinste Kavitäten in Wandungen zwischen mikroskopischen Kavitäten nachgewiesen werden.

- Ergebnisse weiterer Untersuchungen, die in dieser Arbeit nicht vorgestellt und diskutiert wurden, zeigten, dass die Belastungsgeschwindigkeit das mechanische Verhalten, aber nicht die Kavitation beeinflusst. Ein ähnlicher Trend ist aufgrund des Zeit-Temperatur-Äquivalenzprinzips auch für niedrigere Temperaturen zu erwarten [2].

Dank hochauflösender Röntgenstreu-Experimente konnten für ungefüllte und rußverstärkte Elastomere mikrostrukturelle Schädigungen in Rissspitzennähe detektiert werden. Die Größe dieser Kavitäten ist im Bereich weniger Nanometer. Experimentelle Untersuchungen zum werkstoffimmanenten Widerstand gegen makroskopische Rissinitiierung zeigten, dass in guter Näherung eine Korrelation zwischen dem Einsetzen der Kavitation und der Rissinitiierung besteht. Dies bestätigt nochmals die Hypothese, dass die Kavitation in Elastomeren maßgeblich durch bruchmechanische Mechanismen bestimmt wird.

Eine wesentliche Erkenntnis dieser Arbeit bezieht sich auf das Kavitationskriterium. Das oft genutzte Kriterium nach Gent & Lindley überschätzt den Widerstand gegen Kavitation erheblich. Wie experimentell nachgewiesen werden konnte, bilden sich die ersten Kavitäten bereits bei deutlich geringerer Belastung als durch dieses Kriterium prognostiziert. Alternativ sollte ein energiebasierter Ansatz zur Charakterisierung der Kavitation herangezogen werden. In dieser Arbeit wurde die kritische Dehnergiedichte bestimmt und der Zusammenhang mit wesentlichen Einflussfaktoren, wie Geometriefaktor oder Füllstoffvolumenanteil, untersucht. Um die gewonnen Erkenntnisse diesbezüglich verstetigen zu können, sollten weitere Untersuchungen folgen. Darauf aufbauend könnten konkrete Schädigungsparameter für konstitutive Materialmodelle eingeführt werden, um das Deformations- und Versagensverhalten von Elastomeren genauer beschreiben und simulieren zu können.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse zur Analyse von Kompressionsmodul und Querkontraktionszahl, dass sich diese durch geometrische Zwangsbedingung sowie infolge fortschreitender Dehnung reduzieren. Demnach sollte bei Elastomeren nicht, wie zumeist angenommen, vollumfänglich von inkompressiblem Deformationsverhalten ausgegangen werden.

6.2 Ausblick

Diese Arbeit bietet einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des Phänomens der Kavitation in Elastomeren. Nicht nur die wissenschaftliche Neugier, sondern auch das industrielle Interesse daran wird bestehen bleiben und weitere Aktivi-

täten vorantreiben. Im nachfolgenden Ausblick sind einige Ansätze zusammengefasst, die die Basis für zukünftige Forschungsarbeiten bilden könnten:

- Untersuchungen zur Kavitation unter zyklischer oder dynamischer Belastung mit anwendungsnahen Dehnamplituden und -frequenzen,
- Untersuchungen zur Kavitation bei verschiedenen Umwelteinflüssen, wie Temperatur, Luftfeuchte,
- Design und Nutzung einer neuen Prüfkörpergeometrie, bei der eine Klebverbindung zwischen Elastomerprobe und Probenhalter nicht notwendig ist, z.B. mit Diabolo-Prüfkörpern. Dies kann die Realisierbarkeit fortführender Experimente, insbesondere hinsichtlich Dauerbelastung, erleichtern,
- Aufklärung von Größe und Orientierung von Kavitäten an Rissspitzen, z.B. mittels Röntgenstreuung,
- Aufklärung der Schädigungsmechanismen auf Netzwerkebene, z.B. mittels Mechano-Chemilumineszenz,
- Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen geometrischen oder strukturellen Zwangsbedingungen und der (In-) Kompressibilität von Elastomeren,
- Entwicklung von Materialmodellen, die Schädigungsparameter enthalten, um mikroskopische und makroskopische Eigenschaften vorhersagen zu können.

6.3 Praktische Relevanz

Die praktische Relevanz dieser Arbeit ist dadurch gekennzeichnet, dass eine umfassende mechanische Charakterisierung die Grundlage für solide Lebensdauer- vorhersagen von Werkstoffen im Allgemeinen bildet. Bislang wurde für Elastomere der Beitrag mikrostruktureller Änderungen auf das makroskopische Verhalten kaum berücksichtigt. Dabei sind Schädigungsprozesse, wie die Kavitation, und Verstärkungsmechanismen, wie die dehnungsinduzierte Kristallisation, entscheidend für das makroskopische Eigenschaftsprofil von Elastomeren. Die Ergebnisse dieser umfassenden experimentellen Arbeit leisten, unter anderem durch die Bestimmung relevanter Einflussfaktoren auf das Kavitationskriterium, einen erheblichen Beitrag. Für einige technische Elastomerprodukte sowie Produkte basierend auf anderen „weichen Materialien“ bestehen bereits Ansätze zur Simulation des Versagensverhaltens, welche durch die Ergebnisse dieser Arbeit weiter optimiert werden können.

Beispiel-1 „Reifen“: Dass die Ergebnisse dieser Arbeit hohe Relevanz für die Forschung und Entwicklung von Reifen haben, zeigt bereits das starke Interesse von Sumitomo Rubber Industries Ltd., Kobe (Japan) an der kooperativen Zusammenarbeit. Studien mit numerischen Analysen, wie von Previati & Kaliske [157] oder Mars et al. [158], zeigen, dass für die Modellierung des Deformationsverhaltens von Reifen neben dem globalen Ansatz auch lokale Mechanismen berücksichtigt werden müssen. In Simulationen könnten beispielsweise für ausgewählte Reifenelemente, wie Lauffläche oder Seitenwand, eine intrinsische Defektpopulation vorgesehen werden,

um das mechanische Verhalten maßgeblich zu beeinflussen. Derartig optimierte Lebensdauervorhersagen könnten dadurch um ein Vielfaches präziser sein.

Beispiel-2 „Lager und Dämpfungselemente“: In auf Zug belasteten Lagern und Dämpfungselementen kann Kavitation infolge der geometrischen Zwangsbedingungen auftreten. Auch wenn Zugbelastung bei solchen Elastomerprodukten nur unter Extrembedingungen auftritt und nicht den Normalfall widerspiegelt, kann dies gravierende Auswirkungen haben. Takahashi [159] präsentierte 2012, dass ein Erdbeben in Japan zum Versagen von Lagern und Dämpfern an Brücken führte.

Beispiel-3 „Dichtungselemente“: O-Ringe werden bei der Installation makroskopisch auf Druck belastet. Doch unter Berücksichtigung des verallgemeinerten Kräftegleichgewichts wird klar, dass auch an diesen Formteilen Zugkräfte wirken. Die infolge der Einbausituation wirkenden geometrischen Zwangsbedingungen sowie die zusätzlich wirkenden teils erheblichen Druck- und Temperaturunterschiede initiieren einen Versagensmechanismus, der der Kavitation zugeschrieben werden kann. Möglichkeiten, das Versagen von Dichtungsringen zu modellieren, wurden beispielsweise von Singh [160] aufgezeigt.

Beispiel-4 „Rohrleitungen“: Rohrsysteme der Öl- und Gasindustrie sind u.a. durch hohe Druck- und Temperaturdifferenzen stark beansprucht. Nach überschlägiger Berechnung nimmt in der Tiefe der Umgebungsdruck auf eine Flüssigkeitssäule alle 10 m um 1 bar zu. Die Umgebungstemperatur nimmt alle 100 m um 3 °C zu, während die Temperatur vom Fördergut, z.B. Erdöl, mehr als 200°C betragen kann. Geometrische Zwangsbedingungen infolge des Designs und die extremen Umweltbedingungen können zu inhomogenen Spannungsverteilungen insbesondere an den Fügstellen von Rohrleitungen führen. Dort können innere Risse oder Kavitäten entstehen und einen Versagensprozess einleiten, welcher die Effektivität der Förderung sowie die Qualität des Förderguts negativ beeinträchtigen würde [161].

Beispiel-5 „Glasscheiben“: Klebstoffe auf Polymerbasis (engl.: adhesives) werden in der Glasindustrie genutzt, um mehrerer Glasplatten miteinander zu verbinden. Infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von harter Glasplatte und weichem Klebstoff, können Spannungskonzentrationen infolge von Temperaturschwankungen zu Bildung und Wachstum von Kavitäten führen [80, 152]. In diesem Fall sind weniger die mechanischen als vielmehr die optischen Eigenschaften negativ beeinträchtigt. Infolge der Kavitation ändert sich die Lichtdurchlässigkeit des Glasverbunds, denn an Kavitäten wird das Licht anders gebrochen bzw. gestreut.

Beispiel-6 „Blutgefäße“: Volokh [162] diskutierte das Versagen dünnwandiger Schläuche. Die erzielten Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Kavitation ursächlich für die Bildung von Aneurysmen in Blutgefäßen sein kann, da deren Wandung unter geometrischen Zwangsbedingungen einer erhöhten Spannungsmehrachsigkeit ausgesetzt ist.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Röthemeyer & F. Sommer, *Kautschuktechnologie Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, Carl Hanser Verlag: München (2013).
- [2] C. Wrana, *Polymerphysik - Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*, Springer Spektrum: Berlin Heidelberg (2014).
- [3] A. Gent, *Engineering with Rubber - How to Design Rubber Components*, Carl Hanser Verlag: München (2012).
- [4] C. Goodyear, Patent **US3633A** (1844).
- [5] R. Brown, *Physical Testing of Rubber*, Springer Science + Business Media, Inc.: New York (2006).
- [6] E. Elmukashfi & M. Kroon, *Int. J. Fract.* **177**, 163 (2012).
- [7] H. Zhang et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **53**, 422 (2015).
- [8] A.N. Gent & P.B. Lindley, *Rubber Chem. Technol.* **34**, 925 (1961).
- [9] H.F. Schippel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **12**, 33 (1920).
- [10] W.L. Holt & A.T. McPherson, *Rubber Chem. Technol.* **10**, 412 (1937).
- [11] W.F. Busse, *J. Appl. Phys.* **9**, 438 (1938).
- [12] F.L. Yertzley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 950 (1939).
- [13] H.C. Jones & H.A. Yiengst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1354 (1940).
- [14] A.N. Gent & D.A. Tompkins, *J. Appl. Phys.* **40**, 2520 (1969).
- [15] A.N. Gent & D.A. Tompkins, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **7**, 1483 (1969).
- [16] M.L. Williams & R.A. Schapery, *Int. J. Fract. Mech.* **1**, 64 (1965).
- [17] J.M. Ball, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **306**, 557 (1982).
- [18] C.O. Horgan & D.A. Polignone, *Appl. Mech. Rev.* **48**, 471 (1995).
- [19] J. Diani, *Int. J. Fract.* **112**, 151 (2001).
- [20] O. Lopez-Pamies, *J. Elast.* **94**, 115 (2009).
- [21] J.B. Le Cam, *Rubber Chem. Technol.* **83**, 247 (2010).
- [22] K. Le Gorju Jago, *Rubber Chem. Technol.* **85**, 387 (2012).
- [23] J. De Crevoisier et al., *Polym. Test.* **31**, 663 (2012).
- [24] K.R. Brown & C. Creton, *Eur. Phys. J. E* **9**, 35 (2002).
- [25] A. Dorfmann et al., *Int. J. Solids Struct.* **39**, 1845 (2002).
- [26] H. Ono et al., *Int. J. Fract.* **210**, 137 (2018).
- [27] J.S. Dick, *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, Hanser: Cincinnati (2009).

- [28] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Times Books: New York (1983).
- [29] K. Brüning, TU Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaften, Ph. D. Thesis (2014).
- [30] B. Basterra-Beroiz et al., *Rubber Chem. Technol.* **90**, 347 (2017).
- [31] T.A. Vilgis et al., *Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications*, Cambridge University Press: Cambridge, UK (2009).
- [32] M. Mooney, *J. Appl. Phys.* **11**, 582 (1940).
- [33] L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.* **21**, 281 (1948).
- [34] A.N. Gent, *Rubber Chem. Technol.* **28**, 36 (1955).
- [35] A.R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **6**, 57 (1962).
- [36] E. Guth, *J. Appl. Phys.* **16**, 20 (1945).
- [37] A. Einstein, *Annalen der Physik* **324**, 289 (1906).
- [38] C. Hsiao-Sheng & A. Acrivos, *Int. J. Solids Struct.* **14**, 349 (1978).
- [39] J. Domurath et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.* **56**, 40 (2017).
- [40] D.C. Edwards, *J. Mater. Sci.* **25**, 4175 (1990).
- [41] G. Heinrich & M. Klüppel, *Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers*, in *Filled Elastomers Drug Delivery Systems. Advances in Polymer Science*, Springer: Berlin Heidelberg (2002).
- [42] J.P. Joule, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **149**, (1859).
- [43] G. Heinrich, *Thermoelasticity of Rubbers*, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, ed. S. Kobayashi & K. Müllen, Springer: Berlin Heidelberg (2015).
- [44] R. Stoček et al., *Tearing Energy as Fracture Mechanical Quantity for Elastomers*, in *Designing of Elastomer Nanocomposites: From Theory to Applications*, ed. K.W. Stöckelhuber et al., Springer: Cham (2017).
- [45] A.A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **221**, 163 (1921).
- [46] R.S. Rivlin & A.G. Thomas, *J. Polym. Sci.* **10**, 291 (1953).
- [47] J.R. Rice, *J. Appl. Mech.* **35**, 379 (1968).
- [48] R. Stoček, TU Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau, Ph. D. Thesis (2011).
- [49] W.V. Mars & A. Fatemi, *Int. J. Fatigue* **28**, 521 (2006).
- [50] P. Paris & F. Erdogan, *J. Basic Eng.* **85**, 528 (1963).
- [51] A.N. Gent et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 455 (1964).
- [52] G.J. Lake & P.B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 707 (1964).
- [53] G.J. Lake & P.B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1233 (1965).

- [54] C.G. Robertson et al., *Tire Science and Technology* **47**, 292 (2019).
- [55] R. Stoček et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.* **67**, 26 (2014).
- [56] E. Euchler et al., *Conf. Pap. Sci.* **2015**, 525274 (2015).
- [57] E. Euchler et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.* **69**, 22 (2016).
- [58] M. Wunde et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.* **72**, 72 (2019).
- [59] R. Stoček et al., *Plast., Rubber Compos.* **48**, 14 (2019).
- [60] P.G. de Gennes, *Langmuir* **12**, 4497 (1996).
- [61] J.R. Katz, *Die Naturwissenschaften* **19**, (1925).
- [62] S. Toki et al., *Polymer* **41**, 5423 (2000).
- [63] S. Trabelsi et al., *Macromolecules* **35**, 10054 (2002).
- [64] N. Candau et al., *Eur. Polym. J.* **64**, 244 (2015).
- [65] J. Plagge & M. Klüppel, *Polym. Test.* **66**, 87 (2018).
- [66] K. Schneider & M. Schwartzkopf, *Crystals* **9**, 294 (2019).
- [67] P.-A. Albouy & P. Sotta, *Macromolecules* (2020).
- [68] G.J. Lake et al., *Polymer* **33**, 4069 (1992).
- [69] W.V. Mars & A. Fatemi, *J. Mater. Sci.* **41**, 7324 (2006).
- [70] J.L. Valentín et al., *Macromolecules* **43**, 4210 (2010).
- [71] V. Tvergaard & J.W. Hutchinson, *Int. J. Solids Struct.* **39**, 3581 (2002).
- [72] W.H. Wong et al., *Int. J. Mod Phys B* **24**, 295 (2010).
- [73] H. Zhang et al., *Macromolecules* **45**, 1529 (2012).
- [74] G. Weng et al., *RSC Adv.* **6**, 8406 (2016).
- [75] M.B. Larsen & A.J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8189 (2013).
- [76] F. Verstraeten et al., *Chem. Commun.* **52**, 8608 (2016).
- [77] A.N. Gent & P.B. Lindley, *Nature* **180**, 912 (1957).
- [78] K.Y. Volokh, *Int. J. Appl. Mech.* **03**, 299 (2011).
- [79] N.A. Hocine et al., *Int. J. Solids Struct.* **48**, 1248 (2011).
- [80] M. Drass et al., *Glass Struct. Eng.* (2017).
- [81] D.K. Mahajan et al., *Phys. Rev. E* **82**, 011803 (2010).
- [82] A. Pawlak et al., *Polymer* **151**, 15 (2018).
- [83] J.-M. Chenal et al., *Polymer* **48**, 6893 (2007).
- [84] R.J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 25 (1964).
- [85] T. Shinomura & M. Takahashi, *Rubber Chem. Technol.* **43**, 1025 (1970).
- [86] P. Kumar et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **45**, 3169 (2007).

- [87] G.H. Lindsey, J. Appl. Phys. **38**, 4843 (1967).
- [88] J.B. Le Cam & E. Toussaint, Mech. Mater. **41**, 898 (2009).
- [89] P.A. Kakavas & W.V. Chang, J. Appl. Polym. Sci. **42**, 1997 (1991).
- [90] E. Bayraktar et al., J. Mater. Sci. Technol. **20**, 27 (2004).
- [91] K. Le Gorju Jago, *Fatigue life of rubber components: 3D damage evolution from X-ray computed microtomography*, in Constitutive Models for Rubber V, ed. A. Boukamel et al., CRC Press: London (2008).
- [92] V. Le Saux et al., Polym. Eng. Sci. **51**, 1253 (2011).
- [93] B. Huneau et al., *Fatigue damage in carbon black filled natural rubber investigated by X-ray microtomography and scanning electron microscopy*, in Constitutive Models for Rubber VIII, ed. N. Gil Negrete & A. Alonso, CRC Press: London (2013).
- [94] J. Kallungal et al., *Methodology for 3D characterization of microstructural defects in filled polymer using X-ray tomography*, in Constitutive Models for Rubber XI, ed. B. Huneau et al., CRC Press: London (2019).
- [95] P.A. Kakavas & P.J. Blatz, J. Appl. Polym. Sci. **43**, 1081 (1991).
- [96] A. Dorfmann et al., *Modelling dilatational stress softening of rubber*, in Constitutive Models for Rubber III, ed. J. Busfield & A. Muhr, CRC Press: London (2003).
- [97] A. Chiche et al., Eur. Phys. J. E **17**, 389 (2005).
- [98] A. Cristiano et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **48**, 1409 (2010).
- [99] X. Poulain et al., Int. J. Fract. **205**, 1 (2017).
- [100] K.Y. Volokh, Rubber Chem. Technol. **86**, 470 (2013).
- [101] A.N. Gent, Rubber Chem. Technol. **63**, 49 (1990).
- [102] C. Fond, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **39**, 2081 (2001).
- [103] A. Hamdi et al., Mater. Des. **53**, 497 (2014).
- [104] C. Creton & M. Ciccotti, Rep. Prog. Phys. **79**, 046601 (2016).
- [105] G. Gee, Trans. Faraday Soc. **42**, 585 (1946).
- [106] P.A. Kakavas, Polym. Eng. Sci. **37**, 428 (1997).
- [107] P.A. Kakavas, J. Appl. Polym. Sci. **65**, 1821 (1997).
- [108] W.V. Mars & A. Fatemi, Int. J. Fatigue **24**, 949 (2002).
- [109] C.O. Horgan & R. Abeyaratne, J. Elast. **16**, 189 (1986).
- [110] J. Sivaloganathan, Q. Appl. Math. **49**, 521 (1991).
- [111] V. Lefèvre et al., Int. J. Fract. **192**, 1 (2015).
- [112] A.N. Gent & C. Wang, J. Mater. Sci. **26**, 3392 (1991).

- [113] C. Fond et al., *Int. J. Fract.* **77**, 141 (1996).
- [114] S. Biwa, *JSME Int J., Ser. A* **40**, 23 (1997).
- [115] W.J. Chang & J. Pan, *J. Mater. Sci.* **36**, 1901 (2001).
- [116] A.Y. Melnikov & A.I. Leonov, *Polym. Eng. Sci.* **52**, 2206 (2012).
- [117] A.S. Pavlov & P.G. Khalatur, *Soft Matter* (2016).
- [118] J. Roesler et al., *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, Springer: Berlin Heidelberg (2007).
- [119] R.S. Rivlin, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **241**, 379 (1948).
- [120] R.W. Ogden, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **328**, 567 (1972).
- [121] E.M. Arruda & M.C. Boyce, *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 389 (1993).
- [122] M. Kaliske & G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **72**, 602 (1999).
- [123] P.J. Blatz & W.L. Ko, *Trans. Soc. Rheol.* **6**, 223 (1962).
- [124] M. Kuna, *Numerische Beanspruchungsanalyse von Rissen*, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien: Wiesbaden (2010).
- [125] P.J. Flory & J.R. Jr., *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943).
- [126] H.M. James & E. Guth, *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1943).
- [127] R. Klein, *Voronoi Diagrams and Delaunay Triangulations*, in *Encyclopedia of Algorithms*, ed. M.-Y. Kao, Springer: New York, NY (2016).
- [128] N. Stribeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer: Berlin Heidelberg (2007).
- [129] F. Wilde et al., *AIP Conf. Proc.* **1741**, 030035 (2016).
- [130] J. Moosmann et al., *SPIE* **11113**, (2019).
- [131] B.R. Pauw, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 383201 (2013).
- [132] N. Gundlach & R. Hentschke, *Polymers* **10**, 15 (2018).
- [133] A. Buffet et al., *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 647 (2012).
- [134] B.R. Pauw, *How to fit a scattering pattern part 1: the initial look*, A SA(X)S WEBLOG - Looking into something (09.09.2013), abgerufen am 11.03.2020, <https://lookingatnothing.com/index.php/archives/846>.
- [135] G.P. Baeza et al., *Macromolecules* **46**, 317 (2013).
- [136] G.J. Lake & O.H. Yeoh, *Int. J. Fract.* **14**, 509 (1978).
- [137] W.V. Mars, Patent **US20170003207** (2017).
- [138] R. Stoček et al., *Continuum Mech. Thermodyn.* (2020).
- [139] L.J. Fetters et al., *Chain Dimensions and Entanglement Spacings*, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, ed. J.E. Mark, Springer: New York (2007).
- [140] R. Pourmodheji et al., *J. Appl. Mech.* **85**, 0310011 (2017).

- [141] O.H. Yeoh et al., *Rubber Chem. Technol.* **75**, 549 (2002).
- [142] A.J. Marzocca et al., *Physical Phenomena Related to Free Volumes in Rubber and Blends*, in *Advances in Elastomers II: Composites and Nanocomposites*, ed. P.M. Visakh et al., Springer: Berlin Heidelberg (2013).
- [143] T. Yamaguchi et al., *EPL* **77**, 64002 (2007).
- [144] Y. Ikeda et al., *Macromolecules* **42**, 2741 (2009).
- [145] T. Tervoort et al., *Molecular deformation of model short-chain silica-based rubbers*, in 18th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Kerkrade (2018).
- [146] I.H. Syed et al., *Macromolecules* **49**, 9004 (2016).
- [147] F. Grasland et al., *Polymer* **169**, 195 (2019).
- [148] C.G. Robertson et al., *Phys. Rev. E* **75**, 051403 (2007).
- [149] S.M. Smith & D.S. Simmons, *Soft Matter* **15**, 656 (2019).
- [150] X. Cao et al., *Polym. Adv. Technol.* **29**, 1779 (2018).
- [151] H. Kishimoto et al., *Rubber Chem. Technol.* **81**, 541 (2008).
- [152] M. Wunde, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Naturwissenschaftliche Fakultät, Ph. D. Thesis (2020).
- [153] R. Pourmodheji et al., *Extreme Mech. Lett.* 100645 (2020).
- [154] C. Chen et al., *Extreme Mech. Lett.* **10**, 50 (2017).
- [155] B. Talamini et al., *J. Mech. Phys. Solids* **111**, 434 (2018).
- [156] W.V. Mars, *Rubber Chem. Technol.* **75**, 1 (2002).
- [157] G. Prevati & M. Kaliske, *Int. J. Fatigue* **37**, 69 (2012).
- [158] W.V. Mars et al., *Tire Science and Technology* **47**, 31 (2019).
- [159] Y. Takahashi, *Damage of Rubber Bearings and Dambers of Bridges in 2011 Great East Japan Earthquake*, in *International Symposium on Engineering*, Tokyo (2012).
- [160] H.K. Singh, Virginia Polytechnic Institute and State University, Ph. D. Thesis (2009).
- [161] I. Emri, Persönliche Kommunikation, University of Ljubljana, (2019).
- [162] K.Y. Volokh, *Biomech. Model. Mechanobiol.* **14**, 1071 (2015).
- [163] J. Moosmann et al., *Nat. Protoc.* **9**, 294 (2014).

Bildverzeichnis

Bild 1-1. Schematische Darstellung mikrostruktureller Schädigung bei Elastomeren in der Nähe der Rissspitze eines gekerbten Planar-Prüfkörpers.	2
Bild 2-1. Darstellung der Größenordnungen von Füllstoffstrukturen eines rußverstärkten Elastomers; Darstellung nach [29].	6
Bild 2-2. Schematische Darstellung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf ausgewählte mechanische Kenngrößen von Elastomeren; Darstellung nach [1].	7
Bild 2-3. Strukturelemente eines Elastomernetzwerks: (a) lose Kettenenden, (b) verschlaufte Kettenenden, (c) eingeschlossene Verschlaufungen, (d) verschlaufte Ketten, (e) inaktive Ketten; Darstellung aus [31].	8
Bild 2-4. Darstellung typischer Prüfkörper für mechanische und bruchmechanische Analysen an Elastomeren: (E-1) Doppelseitig gekerbter Pure-Shear-, (E-2) einseitig gekerbter Streifen-, (E-3) Trousers-, (E-4) De-Mattia-Prüfkörper; Darstellung nach [3].	13
Bild 2-5. Typischer Verlauf der Rissausbreitungsrate als Funktion der Reißenergie in doppelt logarithmischer Darstellung. Die vertikalen Linien dienen der Orientierung, um T_0 und T_c zu ermitteln; Darstellung nach [48].	14
Bild 2-6. WAXS-Daten zur Charakterisierung der dehnungsinduzierten Kristallisation an der Rissspitze eines rußverstärkten NR-Vulkanisats; Darstellung nach [29].	15
Bild 2-7. Mikrostrukturelle Schädigung in der Nähe einer Rissspitze: Schematische Darstellung lokalen Defektwachstums (links) und Ergebnis numerischer Analyse zur Spannungsmehrachsigkeit in der Rissprozesszone (rechts); Darstellung nach [6].	16
Bild 2-8. Ergebnisse eines Poker-Chip-Experiments von Gent & Lindley: Kraft-Verschiebungs-Kurve mit kritischem Punkt (A) sowie optische Aufnahmen der charakteristischen Bruchfläche; Darstellung nach [77].	18
Bild 2-9. Schematische Darstellung der relativen Volumenänderung bei Elastomeren infolge Kavitation und dehnungsinduzierte Kristallisation (SIC); Darstellung nach [83].	20
Bild 2-10. Wachstum intrinsischer Defekte in Pancake-Prüfkörpern mit fortschreitender Zugbelastung unter Variation des Geometriefaktors S ; Darstellung nach [111].	25
Bild 3-1. Übersicht zu komplexen Deformationszuständen.	29
Bild 3-2. Axialsymmetrische FE-Simulation der hydrostatischen Spannung für ein Viertel eines auf $\varepsilon = 0.04$ gedehnten Pancake-Prüfkörpers mit der Dicke h ; $S = 5.0$	32

Bild 3-3. Ergebnisse der FE-Analyse zur normierten maximalen hydrostatischen Spannung in Abhängigkeit vom Geometriefaktor. Die Linie dient der Orientierung.	33
Bild 3-4. Ergebnisse der FE-Analyse zur Charakterisierung der Spannungsmehrachsigkeit entlang der Äquatorebene von Pancake-Prüfkörpern mit unterschiedlichen Geometriefaktoren S . Die gestrichelte Linie markiert das kritische Niveau der Spannungsmehrachsigkeit.	34
Bild 4-1. Ausgewählte Prüfkörper für <i>in situ</i> Experimente: (T-1) Pancake-Prüfkörper für Dilatometrie, (T-2) Pancake-Prüfkörper für Röntgen-Mikrotomographie und (T-3) gekerbter Flach-Prüfkörper für Kleinwinkel-Röntgenstreuung.	39
Bild 4-2. Prinzipdarstellung der <i>in situ</i> Dilatometrie zur Ermittlung von Kraft-Verschiebungs-Kurven, F und l , sowie der optischen Bestimmung der Volumenänderung ΔV	41
Bild 4-3. Wichtige Komponenten der Dilatometerzelle: (D-1) Glasrohr, (D-2) Montageplatten, (D-3) Pancake-Prüfkörper, (D-4) Edelstahlgestänge, (D-5) Dehnungsaufnehmer, (D-6) Kalibrierte Kapillaren, (D-7) Hähne; die eingefärbte Flüssigkeit ist nicht gezeigt.	41
Bild 4-4. Prinzipdarstellung eines Pancake-Prüfkörpers mit der Dicke h und dem Radius r . Die Kraft F wirkt in axialer Richtung.	43
Bild 4-5. Prinzipdarstellung der <i>in situ</i> μ CT zur Analyse lokaler Schädigungen innerhalb von Pancake-Prüfkörpern bei definierten Belastungsstufen, d.h. bei Kraft F oder Verschiebung l	45
Bild 4-6. Prinzipdarstellung der <i>in situ</i> SR μ CT zur hochauflösenden Analyse kleinster Schädigungen innerhalb von Pancake-Prüfkörpern bei definierten Belastungsstufen, d.h. bei Kraft F oder Verschiebung l	45
Bild 4-7. Erste Entwicklungsstufe der Messzelle für μ CT-Experimente: (C-1) Kraftsensor, (C-2) Pancake-Prüfkörper, (C-3) Gewindestange, (C-4) Mutter, (C-5) Stirnseite.	46
Bild 4-8. Zweite Entwicklungsstufe der Messzelle für μ CT: (A-1) Pancake-Prüfkörper, (A-2) Kraftsensor, (A-3) Adapter, (A-4) Linearantrieb und (A-5) Befestigungselement.	47
Bild 4-9. Experimenteller Aufbau für SR μ CT-Experimente: (SR-1) Pancake-Prüfkörper, hier von Hülse verdeckt, (SR-2) Kraftsensor und Befestigungsplatte, (SR-3) Linearantrieb, (SR-4) CCD-Kamera.	47
Bild 4-10. 3D-Darstellung der Mikro-Zugvorrichtung für SAXS-Experimente: (M-1) Schrittmotoren, (M-2) Prüfkörperklemmen, (M-3) Kraftsensor, (M-4) Temperiereinheit.	52

Bild 4-11. Schematischer Aufbau eines SAXS-Experiments an gekerbtem Flach-Prüfkörper: (X-1) Prüfkörper, (X-2) Kamera und Spiegel mit Loch, (X-3) Scanbereich, (X-4) einfallender Röntgenstrahl, (X-5) gestreuter Röntgenstrahl, (X-6) SAXS-Detektor.	52
Bild 4-12. Repräsentative 2D-SAXS-Daten eines ungefüllten Elastomers: Homogenes Streuverhalten bei $\varepsilon = 0$ (links) und inhomogenes Streuverhalten infolge Kavitation bei $\varepsilon > 0$ (rechts). Die Deformationsrichtung liegt entlang der x-Achse.....	53
Bild 4-13. Beispielhafter Verlauf der Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge in doppelt logarithmischer Darstellung. Einzelne Bereiche des funktionellen Zusammenhangs sind über Potenzfunktionen modellierbar: (I-0) Hintergrund, (I-1) Porod-, (I-2) Debye-, (I-3) Guinier-Bereich; Darstellung nach [134].	55
Bild 4-14. Foto des <i>Intrinsic Strength Analyser</i> (links) und einer Detailansicht der Diamantklinge, die den Riss im Prüfkörper vorantreibt (rechts); Darstellung nach [54].	56
Bild 4-15. Schneidenergie als Funktion der Reißenergie zur Bestimmung der intrinsischen Schneidenergie $C_{0,G}$; Darstellung nach [54].	58
Bild 5-1. Technische Spannung als Funktion der reduzierten Verstreckung für uniaxial auf Zug belastete Elastomere mit unterschiedlichen Schwefel- und ZnO-Anteilen.	59
Bild 5-2. Technische Spannung als Funktion der reduzierten Verstreckung. Die gestrichelte Linie repräsentiert den linearen Fit zur Bestimmung des Schubmoduls G	60
Bild 5-3. Technische Spannung als Funktion der technischen Dehnung für uniaxial auf Zug belastete Elastomere mit unterschiedlichem Rußgehalt.	62
Bild 5-4. Mechanisches Verhalten von SBR00-2 unter uniaxialer und querdehnungsbehinderter Zugbelastung. Technische Spannung (gefüllte Symbole) und relative Volumenänderung (offenes Symbol) als Funktion der technischen Dehnung.	63
Bild 5-5. Teiltransparente 3D-Darstellung von μ CT-Daten eines auf $\varepsilon = 0.5$ gedehnten SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	64
Bild 5-6. Schnappschuss einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme des finalen Versagens eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 10$ mm.	65
Bild 5-7. Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 10$ mm.	65

Bild 5-8. Oberflächenanalyse mittels Lichtmikroskopie und REM zur Charakterisierung von Größe und Form der Kavitäten eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.	66
Bild 5-9. Schematische 2D-Darstellung zur Aufweitung sternförmiger Kavitäten unter Einwirkung eines mehrachsigen Spannungszustands.	67
Bild 5-10. REM-Ausschnitt der Klebschicht eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: (R-1) PC-Probenhalter, (R-2) Klebschicht, (R-3) Elastomerprobe.	67
Bild 5-11. Phasen des Kavitationsbeginns anhand der relativen Volumenänderung (gestrichelte Linie) als Funktion der technischen Dehnung für ein SBR00-2-Vulkanisat mit $S = 5.0$: (K-1) Frühphase, (K-12) Zwischenphase, (K-2) Höhepunkt. Die Tangenten (I) & (II) sind Fits der linearen Bereiche und dienen der Lokalisierung von (K-1) & (K-2).	68
Bild 5-12. Phasen des Kavitationsbeginns anhand von technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der technischen Dehnung für SBR00-2-Vulkanisate mit $S = 5.0$: monotone (schwarz) und zyklische (grün) Belastung.	70
Bild 5-13. Technische Spannung (volle Linie) und relative Volumenänderung (gestrichelte Linie) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2_5.0: (K-1) können die Kennwerte σ_t , ε_t , W_t und J_t zugeordnet werden.	71
Bild 5-14. Optische Untersuchung in der Nähe einer Kavität (Pfeil) in einem SBR00-2-Vulkanisat mit $S = 5.0$: REM-Ausschnitt der Bruchfläche (links) und EDX-Analyse zur Analyse der Schwefelverteilung (rechts).	75
Bild 5-15. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$ bei verschiedenen Dehnungen. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	75
Bild 5-16. Logarithmische Darstellung des Kavitätenvolumens als Funktion der Pancake-Prüfkörperdicke von $(-h/2)$ bis $(+h/2)$ bei verschiedenen Dehnstufen.	76
Bild 5-17. Größe und Ausrichtung von Kavitäten in Abhängigkeit von der Belastungsstufe.	77
Bild 5-18. Überlagerungsbild zur Lokalisierung der Kavitätenpopulation im μ CT-Schnittbild bei $\varepsilon = 1$ auf der Bruchfläche eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	78

Bild 5-19. Wahre Spannung als Funktion der Hencky-Dehnung: Unterschiedliche Schädigungszustände bei querdehnungsbehinderter Zugbelastung im Vergleich zu uniaxialer Zugbelastung.	79
Bild 5-20. Logarithmische Darstellung des Kavitätenvolumens bei $\varepsilon = 1$ als Funktion der Pancake-Prüfkörperdicke von $(-h/2)$ bis $(+h/2)$ vor (blau) und nach 18 h Spannungsrelaxation (rot) eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die mittleren Kavitätenvolumina der Populationsgruppen (i) und (ii).	80
Bild 5-21. Überlagerungsbild von μ CT-Schnittbildern zur Darstellung der Kavitätenpopulation bei $\varepsilon = 1.0$ vor und nach 18 h Spannungsrelaxation eines SBR00-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: ungeschädigte Elastomerprobe (orange), Kavitäten bzw. Hintergrund (weiß), während der Relaxationszeit gewachsene oder neu gebildete Kavitäten (magenta), während der Relaxationszeit verdrängte Kavitäten (türkis). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	80
Bild 5-22. Technische Spannungen (volle Symbole) und relative Volumenänderungen (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO; $S = 5.0$	82
Bild 5-23. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO; $S = 5.0$. Die vertikalen Linien markieren die werkstoffspezifischen Übergänge (K-1).	83
Bild 5-24. Kritische Dehnenergiedichte als Funktion der Vernetzungsdichte.	84
Bild 5-25. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Größe und Form von Kavitäten mittels Lichtmikroskopie und REM; $S = 5.0$. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.	85
Bild 5-26. Zwei-Phasen-Modell zur Charakterisierung der Netzwerkhomogenität von Elastomeren. Phase (A) ist charakterisiert durch die mittlere Maschenweite ξ , Phase (B) ist charakterisiert durch die mittlere Domänengröße \mathcal{E} ; Darstellung nach [144].	85
Bild 5-27. Abhängigkeiten der mittleren Domänengröße \mathcal{E} (rot) und mittleren Maschenweite ξ (grün) vom Schwefel- und ZnO-Gehalt; Darstellung nach [144].	86
Bild 5-28. Molekulardynamik-Simulation zum Deformationsverhalten von Elastomeren: unbelasteter Zustand (links), Vorstufe zur Kavitation (rechts); Darstellung nach [81].	87

Bild 5-29. Technische Spannungen (volle Symbole) und relative Volumenänderungen (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Rußgehalt; $S = 5.0$	88
Bild 5-30. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Rußgehalt; $S = 5.0$. Die gestrichelten Linien markieren die werkstoffspezifischen Übergänge (K-1).	89
Bild 5-31. Funktioneller Zusammenhang von kritischer Dehnenergiedichte und hydrodynamischem Verstärkungsfaktor für $S = 5.0$. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Fit mittels Wurzelfunktion (schwarz) sowie dessen Extrapolation (rot).	90
Bild 5-32. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene von Pancake-Prüfkörpern mit unterschiedlichem Rußgehalt bei verschiedenen Dehnungen; $S = 5.0$. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	91
Bild 5-33. μ CT-Daten der Äquatorebene eines SBR20-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: vor (links) und nach (rechts) der Binarisierung. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	92
Bild 5-34. Histogramme zur Grauwertverteilung einzelner Voxel in μ CT-Daten eines SBR20-1-Vulkanisats mit $S = 5.0$: Binarisierung nach Schwellwert TH-1 (oben) und nach TH-2 (unten). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	92
Bild 5-35. Rekonstruierte Schnittbilder der Äquatorebene eines SBR20-2-Vulkanisats mit $S = 5.0$: SR μ CT-Schnittbild in Phasenkontrast-Darstellung (links oben) mit korrespondierenden Detailansichten (rechts) sowie hypothetische Zuordnung auf einem μ CT-Schnittbild (links unten).	93
Bild 5-36. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Kavitation in Abhängigkeit vom Rußgehalt. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 10$ mm.	94
Bild 5-37. Technische Spannung (gefüllte Symbole) und relative Volumenänderung (offene Symbole) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2 unter Variation des Geometriefaktors S	95
Bild 5-38. Binarisierte μ CT-Schnittbilder der Äquatorebene von SBR00-2-Vulkanisaten mit unterschiedlichem Geometriefaktor S bei verschiedenen Dehnungen. Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	96
Bild 5-39. Oberflächenanalyse zur Charakterisierung der Größe und Form von Kavitäten mittels Lichtmikroskopie und REM. Die eingefärbten Kästchen markieren die Positionen der jeweiligen Detailansichten.	97

Bild 5-40. Histogramm der nächsten Abstände zwischen den Mittelpunkten benachbarter Kavitäten für SBR00-2 in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S . Die Linien zeigen die korrespondierenden Normalverteilungskurven.....	98
Bild 5-41. Kavitationsbeginn anhand technischer Spannung (volle Linien) und relativer Volumenänderung (gestrichelte Linien) als Funktion der technischen Dehnung für SBR00-2 bei unterschiedlichen Geometriefaktoren. Die gestrichelten Linien markieren die Werte für $(K-1)$	99
Bild 5-42. Funktioneller Zusammenhang zwischen kritischer Dehnenergiedichte (Sterne) und Geometriefaktor in doppelt logarithmischer Darstellung für SBR00-2-Vulkanisate. Die gestrichelten Linien repräsentieren den Fit mittels Potenzfunktion (schwarz) sowie dessen Extrapolation (rot).	100
Bild 5-43. Normierte Steifigkeit als Funktion der effektiven Querkontraktionszahl.	103
Bild 5-44. Typisches SAXS-Streubild für Elastomere: Dargestellt sind die Grenzen für die Azimut-Integration (Kreise) sowie die Radial-Integration (Linien).	104
Bild 5-45. Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge sowie korrespondierende Streubilder für SBR00-2 und SBR20-1 ohne Zugbelastung. .	105
Bild 5-46. Kratky-Darstellung: Lorentz-korrigierte Streuintensität als Funktion der Streuvektorlänge.....	106
Bild 5-47. Streubilder von SAXS-Experimenten an der Rissprozesszone für SBR00-2 und SBR20-1 in Abhängigkeit von der technischen Dehnung. Die Belastungsrichtung war horizontal.	106
Bild 5-48. Normierte Streuintensitäten als Funktion des Azimutwinkels bei verschiedenen Dehnstufen für SBR20-1 (Radial-Integration: $0.045 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.455 \text{ nm}^{-1}$).....	107
Bild 5-49. Streuintensitäten als Funktion der Streuvektorlänge normal zur Belastungsrichtung für unterschiedliche Prüfkörper-Positionen und Dehnungen (1D-Integration: $80^\circ \leq \chi \leq 100^\circ$).....	108
Bild 5-50. Kartierung der normierten Streuinvariante für einen ausgewählten Bereich an der Rissspitze eines SBR00-2-Vulkanisats.....	109
Bild 5-51. Darstellung der normierten hydrostatischen Spannung als Funktion des Geometriefaktors zur Bestimmung eines spannungsbasierten Kavitationskriteriums. Die gestrichelte Linie (schwarz) repräsentiert den Mittelwert experimenteller Daten und die durchgezogene Linie (rot) das Kriterium nach Gent & Lindley [8].	112
Bild 5-52. Prinzipdarstellung zur Verknüpfung von Kavitationsbeginn und Rissinitiierung; Darstellung nach [54].	113

Bild 5-53. Funktioneller Zusammenhang zwischen kritischer Dehnenergiedichte und minimaler Reißenergie in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Linien repräsentieren die prinzipiellen Trends zum Einfluss von Vernetzungsdichte und Rußanteil.	115
Bild-A 1. Symmetrische FE-Simulation der Hauptspannungsverteilung für die obere Hälfte eines auf $\varepsilon = 0.5$ gedehnten Flach-Prüfkörpers mit einer Kerbe von $a_0 = 1$ mm.	137
Bild-A 2. Ergebnisse der FE-Analyse zur Charakterisierung der Spannungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Prüfkörperbreite für Flach-Prüfkörper bei $\varepsilon = 0.5$	137
Bild-A 3. Charakterisierung der Eigensteifigkeit der Dilatometerzelle: Kraft-Verschiebungs-Kurve (schwarz) sowie deren linear Fit (rot) für verklebte PC-Probenhalter.	139
Bild-A 4. Untersuchung zum Einfluss der Dehnungsmessung bei der <i>in situ</i> Dilatometrie: Deformation eines ungefüllten SBR-Pancake-Prüfkörpers.	140
Bild-A 5. Charakterisierung Dichtheit der Dilatometerzelle: Verlauf der Kraft (schwarz) sowie der Füllstandsänderung in der Kapillare (rot) in Abhängigkeit der Verschiebung für ein Experiment ohne Pancake-Prüfkörper.	142
Bild-A 6. Zyklische Belastung von mit aneinander verklebten PC-Probenhaltern: Die Verläufe von Kraft und Füllstandsänderung als Funktion der Zeit zeigen, dass infolge bleibender Dehnung eine Verschiebung der Basislinie von der Flüssigkeitssäule zu berücksichtigen ist.	142
Bild-A 7. Bearbeitung von μ CT-Daten. Links: rekonstruiertes Schnittbild, Mitte: binarisiertes Schnittbild, Rechts: quantitative Analyse einzelner Kavitäten (Größe, Form, Position). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.	144
Bild-A 8. Charakterisierung der Genauigkeit der Dehnungsmessung von μ CT-Experimenten: Die Verschiebungen ermittelt über den Linearantrieb (schwarz) und ermittelt aus μ CT-Daten (blau) zeigen eine Diskrepanz. Die Differenz ergibt die Verschiebung der Prüfvorrichtung (grün), deren Anstieg (gestrichelte Linie) ein Ausdruck der Nachgiebigkeit ist.	145
Bild-A 9. Bearbeitungsschritte für 2D-SAXS-Daten: M-1) Streubild des Hintergrunds ohne Prüfkörper, M-2) Nicht korrigiertes Streubild, M-3) Streubild mit maskiertem Beamstop-Halter, M-4) Rekonstruiertes und harmonisiertes Streubild.	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1. Ergebnisse der FE-Analyse zur theoretischen relativen Breite des Randbereichs ohne Kavitäten (b^*/r) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S	34
Tabelle 4-1. Übersicht zu Rezepturen von in dieser Arbeit verwendeten Kautschukmischungen (Angaben in phr).	36
Tabelle 4-2. Details zu Geometrien von in dieser Arbeit verwendeten Pancake-Prüfkörpern.	38
Tabelle 4-3. Übersicht zu technischen Parametern von μ CT- und SR μ CT-Experimenten.	48
Tabelle 4-4. Übersicht zu technischen Parametern von SAXS-Experimenten.	51
Tabelle 5-1. Physikalische Eigenschaften von untersuchten Elastomeren (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).	61
Tabelle 5-2. Mechanische Eigenschaften von untersuchten Elastomeren (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).	62
Tabelle 5-3. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren mit unterschiedlichen Anteilen an Schwefel und ZnO (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).	83
Tabelle 5-4. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren mit unterschiedlichem Rußgehalt (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).	89
Tabelle 5-5. Relative Breite des Randbereichs ohne Kavitäten (b^*/r) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor S – Vergleich von experimentellen sowie Daten der FE-Analyse.	98
Tabelle 5-6. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des Beginns der Kavitation bei Elastomeren in Abhängigkeit vom Geometriefaktor (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).	99
Tabelle 5-7. Zusammenfassung theoretischer und experimentell ermittelter scheinbarer Steifigkeiten sowie korrespondierender effektiver Querkontraktionszahlen (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).	102
Tabelle 5-8. Zusammenfassung von theoretischen und experimentell ermittelten Werten der hydrostatischen Spannung für verschiedene SBR-Vulkanisate (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).	111
Tabelle 5-9. Mechanische Kennwerte zur Charakterisierung des werkstoffimmanenten Widerstands gegen Rissinitiation sowie gegen Kavitation (Probenbezeichnung gemäß Tabelle 4-1).	114

Anhang

A-1) Skript für FE-Berechnungen mit Ansys zur Bestimmung der Spannungs- komponenten sowie der Mehrachsigkeit in Pancake-Prüfkörpern

```
!-----  
fini  
/clear,start  
/PNUM,KP,1  
/PNUM,LINE,1  
/PNUM,AREA,1  
/PNUM,VOLU,1  
!/PNUM,NODE,1  
/pbc,path,,2  
/pbc,all,,2  
!/uis,msgpop,3  
!-----  
! Modelgeometrie definieren  
!-----  
h=1           ! [mm] Höhe  
b=20          ! [mm] Durchmesser  
deltaU=h*0.02 ! [mm] Verschiebung oberer Rand  
neh=10        ! Anzahl der Elemente Höhe  
neb=200       ! Anzahl der Elemente Breite  
hohe=h/2      ! Symmetrie  
breite=b/2  
m_key=3       ! Materialgesetz für SBR/NR00 3=Neo-Hooke  
k_stress=1    !0-Plane stress; 1-Axisymmetric  
!-----  
! Materialgesetz festlegen  
!-----  
*if,m_key,eq,3,then  
! Hyperelastisch: Neo-Hooke  
mue1=0.667    ! mue1 = G = E/3  
d=0.1         ! d = 2/K für Inkompressibilität oder d > 2/K, hier d = 2/20  
*endif  
!-----  
! Modellerstellung starten  
!-----  
/prep7  
seltol,1e-6  
! Element  
et,1,plane183,0,,k_stress  
*if,k_stress,eq,3,then  
r,1,dicke  
*endif  
*if,m_key,eq,3,then  
TB,HYPER,1,,NEO           !Activate Neo-Hookean data table  
TBDATA,1,mue1             !Define mu shear modulus  
TBDATA,2,d                !Define incompressibility parameter (as 2/K)
```

```

*endif
!-----
! Geometrie erstellen
!-----
k, 1, 0.,0.
k, 2,breite,0
k,3,breite,hohe
k,4,0,hohe
A,1,2,3,4
! Vernetzung
lesize,1,,,neb
lesize,2,,,neh
lesize,3,,,neb
lesize,4,,,neh
llesize,25,,,55,5 ! Anzahl Elemente in Höhe
mshkey,1! 0=unmapped, 1=mapped, 2=gemischt
amesh,1
!-----
! Randbedingungen festlegen
!-----
! untere Symmetriebedingung
nsel,s,loc,y,0
d,all,uy,0
! linke Symmetriebedingung
Insel,s,loc,x,0
!d,all,ux,0
! obere Randbedingung (Last:Verschiebung)
nsel,s,loc,y,hohe
d,all,ux,0
d,all,uy,deltaU
!-----
! Lösung durchführen
!-----
/solu
antype,static
! Lösungseinstellungen
NLGEOM,ON ! Nonlinear geometry on
SOLCONTROL,ON ! Optimized defaults for nonlinear solution
AUTOTS,on ! Auto time-search on
NSUBST,10,200000,10 ! if AUTOST=ON first number defines size of first substep
OUTRES,ALL,ALL ! Output data for all load steps
LNSRCH,ON ! Line search on
NEQIT,1000000 ! iteration maximum
allsel
solve
save,,,,all
/post1
!-----

```

A-2) FE-Analyse zu Spannungszuständen in Flach-Prüfkörpern

Für die FE-Analyse an Flach-Prüfkörpern wurden die Elastizitätskonstanten wie folgt festgelegt: $E = 2 \text{ MPa}$ und $K = 2000 \text{ MPa}$. Bild-A 1 zeigt die Ergebnisse der FE-Analyse zur Hauptspannungsverteilung in einem gekerbten Flach-Prüfkörper bei $\varepsilon = 0.5$. Das Spannungsmaximum ist an der Risspitze klar identifizierbar, während der Spannungszustand im restlichen Prüfkörper homogen ist. Obwohl die in Bild-A 1 gezeigten Ergebnisse eine Spannungsüberhöhung in Risspitzenfront anzeigen, deutet die FE-Analyse zum Grad der Spannungsmehrachsigkeit η nicht daraufhin, dass Kavitation auftreten kann (Bild-A 2). Die ermittelten η -Werte sind deutlich kleiner als $\eta = 20$, was als kritische Spannungsmehrachsigkeit angenommen wird, damit Kavitation einsetzen kann. Für den Zustand uniaxialer Zugbelastung ist $\eta = 1$.

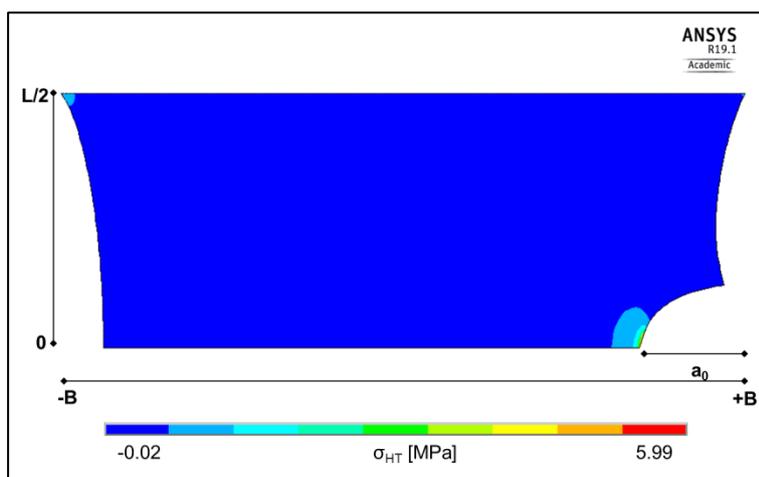


Bild-A 1. Symmetrische FE-Simulation der Hauptspannungsverteilung für die obere Hälfte eines auf $\varepsilon = 0.5$ gedehnten Flach-Prüfkörpers mit einer Kerbe von $a_0 = 1 \text{ mm}$.

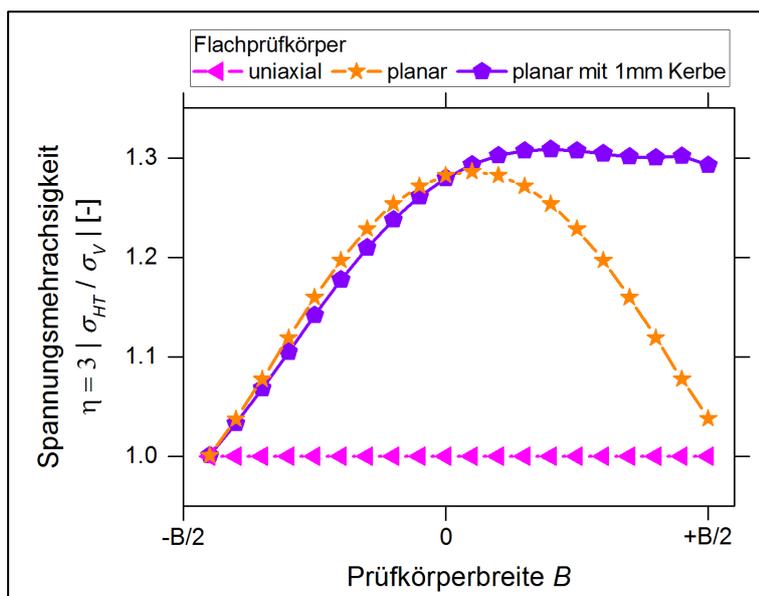


Bild-A 2. Ergebnisse der FE-Analyse zur Charakterisierung der Spannungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Prüfkörperbreite für Flach-Prüfkörper bei $\varepsilon = 0.5$.

A-3) Experimentiervorschrift für die Durchführung der Dilatometrie

Die experimentelle Durchführung der *in situ* Dilatometrie erfolgt typischerweise in den nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritten:

- 1) Der präparierte Pancake-Prüfkörper wird in die Dilatometerzelle eingebaut und die Zelle wird mit der eingefärbten Flüssigkeit gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Zelle frei von Luftblasen ist. Deshalb sollte die eingefärbte Flüssigkeit möglichst langsam über einer Kanüle eingebracht werden.
- 2) Nach dem Einbau der Dilatometerzelle in die Prüfmaschine werden die Kapillaren über Schlauchverbindung angeschlossen. Die Füllung der Kapillaren sollte bis zu einem Füllstand von etwa 15 mm erfolgen.
- 3) Damit der Beginn der Volumenänderung möglichst präzise ermittelt werden kann, wird zunächst die Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm genutzt. Die andere Kapillare wird durch Schließen des zugehörigen 2-Wege-Hahns deaktiviert.
- 4) Mittels geeigneter Software für optische Messung, hier von *Messphysik*, gekoppelt mit der Maschinensoftware von Zwick Roell GmbH & Co. KG, erfolgt die Datenverarbeitung zur Füllstandsänderung. Vor Messbeginn muss die Software wie folgt konfiguriert werden: (i) Kontrast und Bildschärfe optimieren, (ii) Nulllinie setzen, (iii) Konvertierung von gemessener Spannung in Längenänderung setzen. Schließlich wird das Spannungssignal direkt an die Software der Prüfmaschine geleitet und in einem separaten Messkanal ausgegeben. Die Füllstandsänderung sollte mit einer Bildrate von 15 Hz mitgeschrieben werden.
- 5) Typischerweise wird vor Messbeginn eine Vorkraft von 30 N angefahren. Danach erfolgt eine kraftgeregelte Konditionierung zwischen 35 und 50 N über drei Belastungszyklen. Dieser Belastungsbereich ist für die Schädigung des Pancake-Prüfkörpers unerheblich, lässt aber eine Kontrolle der Funktionsfähigkeit aller Messkanäle zu.
- 6) Folgende Parameter des Belastungsmodus müssen ausgewählt und definiert werden, bevor das Experiment gestartet werden kann: (i) monoton oder zyklisch, (ii) kraft- oder verschiebungsgeregelt, (iii) Prüfgeschwindigkeit, typischerweise 1 mm min^{-1} . Während des Experiments werden alle relevanten Messkanäle aufgezeichnet. Die Messdatenaufzeichnung erfolgt mit einer Taktung von $1 \mu\text{m}$ bzw. 2 N.
- 7) Mit Erreichen des Detektionslimits der Kapillare mit dem Innendurchmesser $d_1 = 1 \text{ mm}$, wird das Experiment unterbrochen, aber die Prüfkörperposition gehalten. Das Detektionslimit wird etwa bei einer Dehnung von $\varepsilon = 0.5$ erreicht. Über die Abstellhähne wird zunächst die erste Kapillare geschlossen und dann die zweite Kapillare mit dem Innendurchmesser $d_2 = 3 \text{ mm}$ aktiviert. Das Messprogramm wird wie ab Arbeitsschritt (4) beschrieben, fortgesetzt bis der Pancake-Prüfkörper reißt.

- 8) Alle relevanten Messkanäle, insbesondere Prüfzeit, technische Spannung und Dehnung sowie relative Volumenänderung, werden in einen ASCII-Datensatz exportiert.
- 9) In der Datenauswertung werden die bereits zeitsynchronisierten Messkanäle zusammengeführt und z.B. mit Origin bearbeitet und graphisch aufgearbeitet.

A-4) Weitere Hinweise zur Dilatometrie

Da die Dilatometerzelle eine Eigenentwicklung ist, muss diese umfänglich charakterisiert werden, um die ermittelten experimentellen Daten richtig bewerten zu können. Insbesondere Eigensteifigkeit und Dichtheit stehen dabei im Fokus. Hierfür wurde zunächst ein Prüfkörper ohne Elastomerprobe hergestellt, d.h. zwei PC-Probenhalter wurden direkt an einander geklebt. Dieser wurde in die Dilatometerzelle eingebaut und auf Zug belastet, um das Deformationsverhalten sowohl des Probenhalters als auch der Zelle beschreiben zu können.

Bild-A 3 zeigt die Kraft-Verschiebungs-Kurve der auf Zug belasteten Dilatometerzelle mit verklebten PC-Probenhaltern. Bis zu einer Kraft von ca. 1000 N zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Kraft und Verschiebung. Aus diesen experimentellen Daten lässt sich die Steifigkeit der Dilatometerzelle unter Einsatzbedingungen abschätzen. Die Steifigkeit beträgt 12.2 kN mm^{-1} . Die Nachgiebigkeit, also der Kehrwert der Steifigkeit, beträgt demnach ca. $0.8 \mu\text{m} (10\text{N})^{-1}$. Weitere Experimente unter zyklischer Belastung, bei ansonsten gleichem Versuchsaufbau, haben gezeigt, dass eine bleibende Verschiebung von ca. $3 \mu\text{m}$ nach 10 Belastungszyklen zu erwarten ist. Die hierbei angegebenen Verschiebungswerte wurden mittels Ansatz-Extensometer ermittelt.

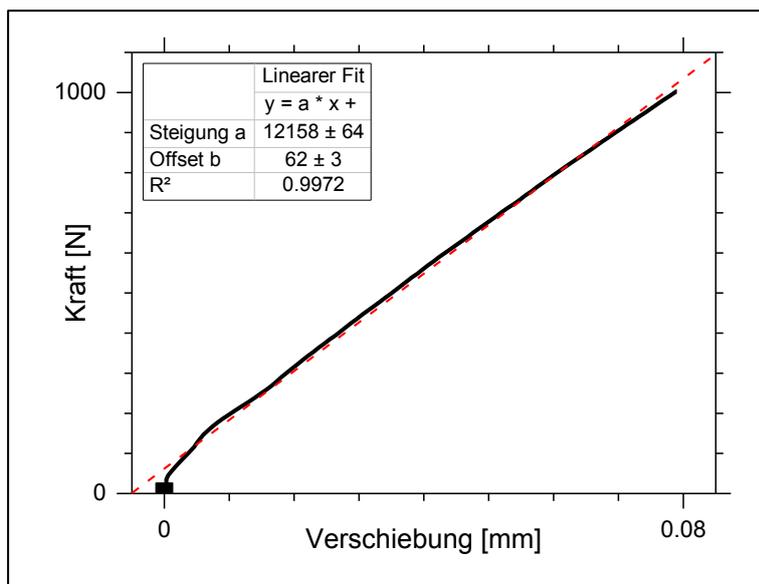


Bild-A 3. Charakterisierung der Eigensteifigkeit der Dilatometerzelle: Kraft-Verschiebungs-Kurve (schwarz) sowie deren linear Fit (rot) für verklebte PC-Probenhalter.

Die Nutzung des Ansatz-Extensometers bietet den Vorteil, dass die Verschiebung, die der Pancake-Prüfkörper erfährt, präzise ermittelt werden kann. Während bei großen Dehnungen die Unterschiede zwischen makroskopischer Dehnung der Prüfmaschine und lokaler Dehnung des Prüfkörpers nicht signifikant erscheinen, wird in Bild-A 4 die Differenz deutlich.

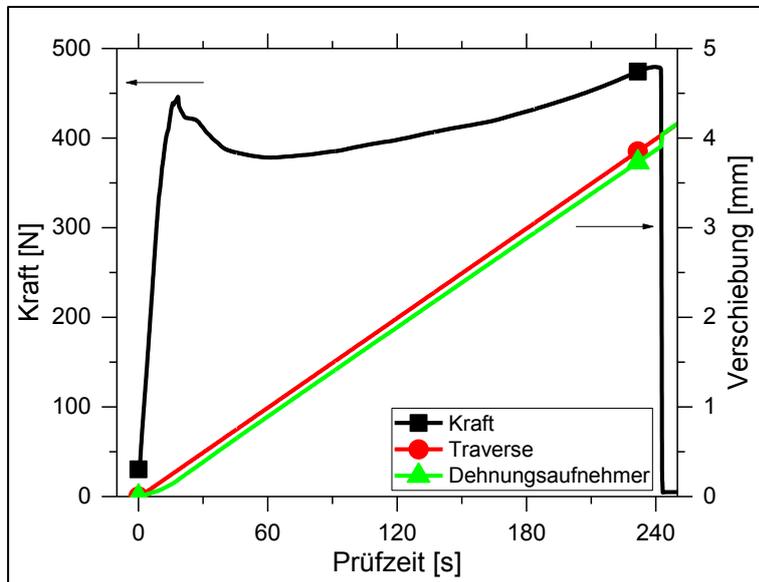


Bild-A 4. Untersuchung zum Einfluss der Dehnungsmessung bei der *in situ* Dilatometrie: Deformation eines ungefüllten SBR00-2-Pancake-Prüfkörpers.

Insbesondere bei kleinerer Zugbelastung ist die lokal gemessene Dehnung geringer als die Maschinendehnung. Für die präzise Charakterisierung des Deformations- und Schädigungsverhaltens ist die Nutzung des Dehnungsaufnehmers unverzichtbar. Ab einer Krafteinwirkung von etwa 200 N ist die Änderung der Verschiebungen, d.h. deren Kurvenanstieg, näherungsweise identisch.

Die Auflösung und Empfindlichkeit der Dilatometrie hängen weiterhin von folgenden Einflussfaktoren ab, welche nachfolgend hinsichtlich der Bedeutung auf die Experimente diskutiert werden:

- Kontrastreiche und genaue Kalibrierung des optischen Messsystems: Die Kalibrierung des Füllstands in der Kapillare vor Beginn des Experiments erfolgt mittels geeigneter Software, z.B. *Messphysik*. Kontrastverhältnis und Schärfe kann über die Kamera eingestellt werden.
- Einfüllvorgang der eingefärbten Flüssigkeit in die Dilatometerzelle: Beim Befüllen von Dilatometerzelle und Kapillaren muss darauf geachtet werden, dass keine Luftblasen eingebracht werden. Insbesondere könnten diese in der Kapillare aufsteigen und die optische Füllstandsmessung negativ beeinflussen.
- Zusammensetzung der eingefärbten Flüssigkeit: Die Zusammensetzung der für die Dilatometrie genutzten eingefärbten Flüssigkeit hat insbesondere im Zusammenhang mit der Temperaturstabilität während eines Experiments eine

große Bedeutung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ethanol ist beispielsweise um ein Fünffaches höher als von destilliertem Wasser. Deshalb können bereits Temperaturschwankungen um wenige Kelvin dazu führen, dass sich das verhältnismäßig geringe Volumen der Flüssigkeitssäule in den Kapillaren stark ändert. Dieser Effekt würde dazu führen, dass auch ohne Belastung der Elastomerprobe eine Volumenänderung gemessen werden würde. Deshalb sollte die Dilatometrie, wie im Rahmen dieser Arbeit geschehen, zwingend in einem Prüflabor mit geregelter Temperatur und Luftfeuchte durchgeführt werden. Der Grund, weshalb Ethanol trotzdem für die Herstellung der eingefärbten Flüssigkeit genutzt wird, liegt in der Reduzierung der Oberflächenspannung. Diese beeinflusst maßgeblich die Wölbung des freien Endes der Flüssigkeitssäule in der Kapillare. Durch die Verringerung der Oberflächenspannung ist dieses weniger konvex, was die Fehleranfälligkeit des Experiments deutlich verringert. Deshalb wird ein Gemisch aus destilliertem Wasser, Ethanol und Farbstoff für die Herstellung der eingefärbten Flüssigkeit empfohlen.

- Dichtheit der Dilatometerzelle, der Schlauchanschlüsse und -verbindungsstücke sowie Abstellhähne: Die Dichtheit der Zelle und die Stabilität aller Verbindungs- und Anschlusskomponenten der Schläuche wurden in Experimenten ohne Prüfkörper geprüft, in dem die Kolbenstange in der mit Flüssigkeit gefüllten Dilatometerzelle bewegt und die resultierende Füllstandsänderung in der Kapillare ermittelt wurde. In Bild-A 5 ist neben der Füllstandsänderung auch die Kraft als Funktion der Verschiebung aufgetragen. Der Kurvenverlauf ist ein Ausdruck dafür, welche Reibung zu überwinden ist, um die Kolbenstange am anliegenden O-Ring aus der Dilatometerzelle zu ziehen. Der Verlauf der Füllstandsänderung in Abhängigkeit von der Dehnung hat einen nahezu linearen Charakter. Daraus lässt sich schließen, dass die Dilatometerzelle dicht ist und keine Flüssigkeit entweichen kann. Des Weiteren sind diese Daten geeignet, um die Kapillare zu kalibrieren, denn aus dem negativen Kurvenanstieg der Füllstandsänderung lässt sich der tatsächliche Innendurchmesser unter Berücksichtigung des durch die Kolbenstange bewegten Flüssigkeitsvolumens präzise bestimmen.
- Innendurchmesser der kalibrierten Kapillaren (Glasröhrchen): Das Auflösungsvermögen der Dilatometrie hängt erheblich von den Innendurchmessern der kalibrierten Kapillaren ab. Ziel ist, den Beginn des Deformations- und Schädigungs-Verlaufs möglichst hochaufgelöst charakterisieren und gleichzeitig auch bis zum Versagen verfolgen zu können. Aus diesem Grund wurde die Dilatometrie in dieser Arbeit mit zwei kalibrierten Kapillaren durchgeführt. Die Kombination zweier Kapillaren mit Innendurchmessern von 1.0 mm bzw. 3.0 mm hat sich als sinnvoll erwiesen. Nach Konfiguration des optischen Systems, beträgt die Auflösung der dünnen Kapillare 0.005 mm^3 (bei $d_1 = 1.03 \text{ mm}$) und die der dickeren Kapillare 1.050 mm^3 (bei $d_2 = 3.00 \text{ mm}$). Beide Kapillaren erreichen somit eine Messgenauigkeit von ca. 1 % unter Berücksichtigung des jeweiligen Anwendungsbereichs.

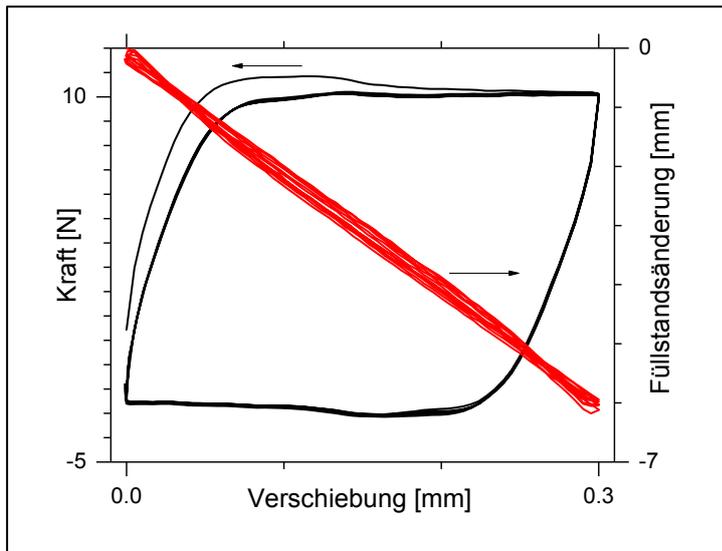


Bild-A 5. Charakterisierung Dichte der Dilatometerzelle: Verlauf der Kraft (schwarz) sowie der Füllstandsänderung in der Kapillare (rot) in Abhängigkeit der Verschiebung für ein Experiment ohne Pancake-Prüfkörper.

In Abhängigkeit von der Belastungsregelung können sich bei der Dilatometrie verschiedene Randeffekte überlagern. In dieser Arbeit wurde bei zyklischen Versuchen der Entlastungspunkt kraft geregelt angefahren. Bild-A 6 zeigt den Kraftverlauf (schwarz) und die Füllstandsänderung (rot) als Funktion der Zeit. Infolge eines einsetzenden und fortschreitenden Deformationsprozesses erfahren die verklebten PC-Probenhalter mit steigender Zyklenzahl eine bleibende Dehnung. Im Ergebnis, führt dies zu einer Verschiebung der Basislinie der Flüssigkeitssäule in der Kapillare. Bei der Auswertung der experimentellen Daten unter zyklischer Belastung, insbesondere bei großen Dehnungen, muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

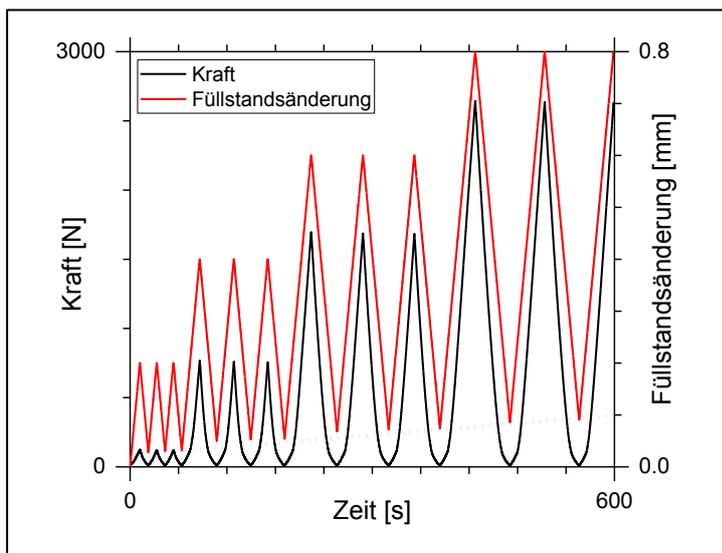


Bild-A 6. Zyklische Belastung von mit aneinander verklebten PC-Probenhaltern: Die Verläufe von Kraft und Füllstandsänderung als Funktion der Zeit zeigen, dass infolge bleibender Dehnung eine Verschiebung der Basislinie von der Flüssigkeitssäule zu berücksichtigen ist.

A-5) Experimentiervorschrift für die Versuchsdurchführung und Datenauswertung der (SR-) μ CT-Experimente

Die Abläufe zur Versuchsvorbereitung und -durchführung sind unabhängig von der Methode, d.h. μ CT oder SR μ CT:

- 1) Kraftfreier Einbau eines Pancake-Prüfkörpers zwischen Kraftmessdose und Gewindestange bzw. Linearantrieb
- 2) Nach der Fixierung der Messzelle im Labor-Tomographen bzw. im Strahlengang der Beamline muss sichergestellt sein, dass der Experimentierbereich verschlossen ist, um Strahlschädigung beim Experimentator auszuschließen.
- 3) Typischerweise wird ein (SR-) μ CT-Scan vom Pancake-Prüfkörper im unbelasteten Zustand durchgeführt, um eine Referenzansicht erstellen zu können.
- 4) Je nach genutzter Messzelle wird der Pancake-Prüfkörper stufenweise manuell bzw. automatisiert verschiebungsgeregelt auf Zug belastet. An ausgewählten Belastungsstufen werden (SR-) μ CT-Scans durchgeführt.
- 5) Bei der Versuchsdurchführung ist darauf zu achten, dass Kraft und Verschiebung mitgeschrieben werden und dass die (SR-) CT-Scans klar und eindeutig gekennzeichnet sind.
- 6) In der Datenauswertung werden die bereits zeitsynchronisierten Kraft- und Verschiebungsdaten zusammengeführt und verarbeitet. Die zugehörigen (SR-) μ CT-Daten werden für jede Belastungsstufe separat bearbeitet und ausgewertet.

Die Rekonstruktion und die weitere Nachbearbeitung der rekonstruierten Schnittbilder von μ CT-Experimenten sowie deren Auswertung erfolgen nach einem optimierten Protokoll.

Einzelne Bearbeitungsschritte sind die folgenden:

- 1) Mittels Fourier-Transformation erfolgt die Rekonstruktion der Schnittbilder teilautomatisiert mit der *SCANCO Medical Software*.
- 2) Die Auswertung erfolgt nach dem Absorptionsmodus, d.h. Unterschiede im Absorptionsvermögen zwischen benachbarten Phasen werden untersucht.
- 3) Über eine Schwellwertdefinition erfolgt die Separierung der Phasen „Elastomer“ und „Kavität“. Da sich die Absorptionsspektren dieser zwei Phasen überlagern, wurde für die Separation ein 3D-GAUSS-Filter der *SCANCO Medical Software* genutzt (Bild-A 7, links).
- 4) Die Festlegung der Grenze zwischen Elastomer und Probenhalter wird anhand des unterschiedlichen Absorptionsvermögens manuell festgelegt. Um diesen Bearbeitungsschritt zu optimieren, können die Pancake-Prüfkörper mit höher absorbierenden Markern, z.B. Leitsilber, versehen werden.
- 5) Die Ermittlung des Volumens, welches der Elastomerphase zugeschrieben werden kann, erfolgt ebenfalls mit der *SCANCO Medical Software* durch Aufsummieren aller zugehörigen Voxel.

- 6) Des Weiteren werden die rekonstruierten Schnittbilder mit der Java-basierten Software *ImageJ* bearbeitet. Die Schnittbilder werden binarisiert, invertiert (Bild-A 7, mittig), gestapelt und als separate Bilddatei gespeichert.
- 7) Mit optimierten Bearbeitungs- und Analyse-Werkzeugen von *ImageJ* können die Kavitäten in den erstellten Bildstapeln als 3D-Strukturen identifiziert und analysiert werden (Bild-A 7, rechts). Jede Kavität lässt sich dabei bezüglich Position, Volumen, Ausrichtung, Form und Alter charakterisieren.
- 8) Durch Aufsummieren der Volumenanteile der gesamten Kavitätenpopulation kann, analog zur Dilatometrie, der integrale Wert als Ausdruck für die gesamte relative Volumenänderung berechnet werden.

Bild-A 7 zeigt beispielhaft einzelne Schritte des optimierten Bearbeitungsprotokolls.

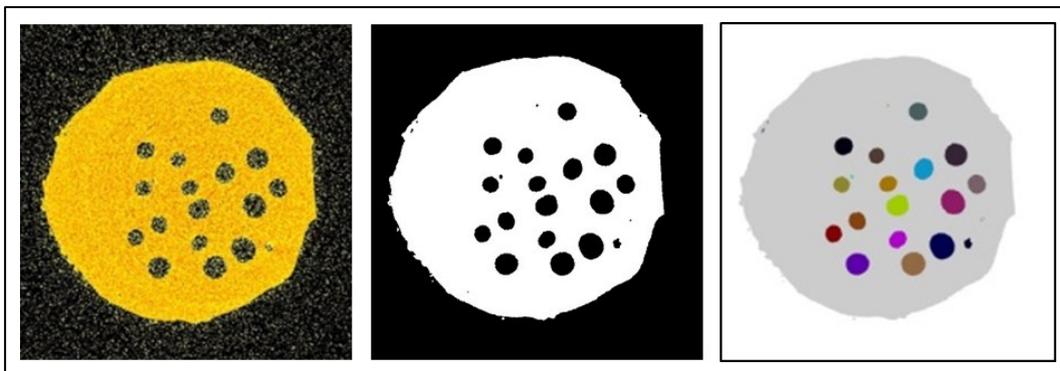


Bild-A 7. Bearbeitung von μ CT-Daten. Links: rekonstruiertes Schnittbild, Mitte: binarisiertes Schnittbild, Rechts: quantitative Analyse einzelner Kavitäten (Größe, Form, Position). Die Skalierung ergibt sich aus $r = 5$ mm.

Die Rekonstruktion und die weitere Nachbearbeitung der rekonstruierten Schnittbilder von SR μ CT-Experimenten sowie deren Auswertung erfolgen ebenfalls nach einem optimierten Protokoll. Einzelne Bearbeitungsschritte sind folgende:

- 1) Mittels Fourier-Transformation erfolgt die Rekonstruktion der Schnittbilder teilautomatisiert mit einem optimierten *Matlab*-Skript basierend auf dem *ASTRA toolkit* [163].
- 2) Die anschließende Auswertung erfolgt im Phasenkontrastmodus, d.h. die Grenzflächen zwischen benachbarten Phasen werden untersucht.
- 3) Die rekonstruierten Schnittbilder werden mit *ImageJ* gestapelt und als separate Bilddatei gespeichert.

A-6) Weitere Hinweise zu μ CT- und SR μ CT-Experimenten

Vorversuche haben gezeigt, dass für die Durchführung der μ CT-Experimente sowie die Auswertung der Daten einige Aspekte beachtet werden müssen. Zunächst wurden, ähnlich wie für die Dilatometrie, die Messzellen mechanisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass aufgrund der Konstruktion die ermittelten Dehnungswerte nicht dem entsprechen, was der Pancake-Prüfkörper tatsächlich erfährt. Das ist

damit zu begründen, dass bei den (SR-) μ CT-Experimenten die Dehnungsanteile von Prüfkörper und Messzelle nicht entkoppelt sind. Bild-A 8 zeigt, die über unterschiedliche Methoden, ermittelten Verschiebungen als Funktion der Kraft. Die Differenz zwischen den Verschiebungen vom Linearantrieb und den μ CT-Daten repräsentiert den Verschiebungsanteil, der durch die Nachgiebigkeit der Messzelle hervorgerufen wird.

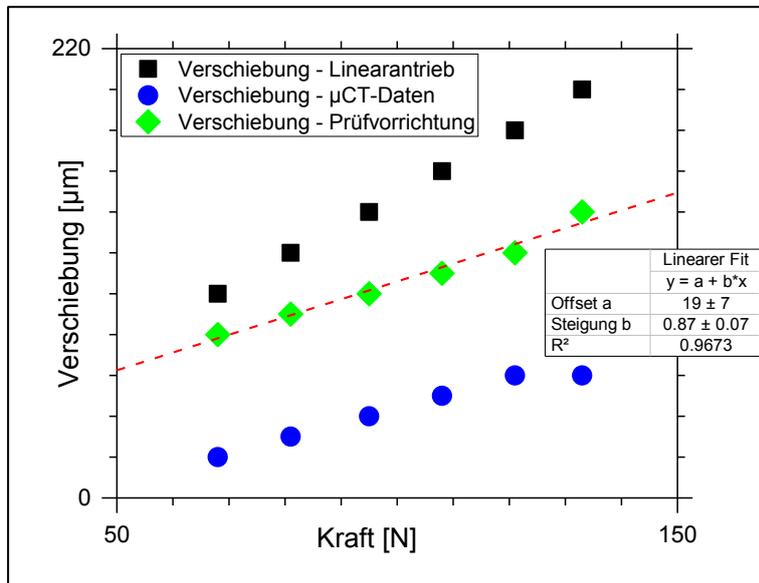


Bild-A 8. Charakterisierung der Genauigkeit der Dehnungsmessung von μ CT-Experimenten: Die Verschiebungen ermittelt über den Linearantrieb (schwarz) und ermittelt aus μ CT-Daten (blau) zeigen eine Diskrepanz. Die Differenz ergibt die Verschiebung der Prüfvorrichtung (grün), deren Anstieg (gestrichelte Linie) ein Ausdruck der Nachgiebigkeit ist.

Die Nachgiebigkeit der automatisierten μ CT-Messzelle (Bild 4-8) beträgt etwa $9 \mu\text{m} (10\text{N})^{-1}$. Aufgrund der ähnlichen Konstruktion ist dieser Wert ebenfalls für die zwei weiteren genutzten Messzellen anzunehmen. Die Nachgiebigkeit der μ CT-Messzelle liegt damit um den Faktor 10 höher, verglichen mit dem der Dilatometerzelle, welche im Gegensatz zu den μ CT-Messzellen überwiegend aus metallischen Konstruktionselementen besteht. Da aufgrund der nicht vernachlässigbaren Nachgiebigkeit der μ CT-Messzelle die gemessenen Dehnungswerte ungenauer sind, sollten μ CT-Experimente kraft geregelt durchgeführt werden. Für die Festlegung relevanter Kraftstufen können die Kraft-Verschiebungs-Kurven aus der Dilatometrie Anhaltspunkte bieten. Bei einem Experiment unter verschiebungsgeregelter Deformation kann die tatsächliche Dehnung aus der erhöhten Anzahl von rekonstruierten (SR-) μ CT-Schnittbildern nachträglich ermittelt werden.

A-7) Experimentiervorschrift für die Versuchsdurchführung von SAXS-Experimenten

Der Ablauf eines typischen SAXS-Experiments (Bild 4-11) ist wie folgt:

- 1) Einbau des Prüfkörpers (X-1) in die Mikro-Zugvorrichtung,
- 2) Prüfen und Schließen der Strahlkammer,
- 3) Prüfkörper bis zur festgelegten Belastungsstufe deformieren, dabei werden die Motoren symmetrisch verfahren, um die Prüfkörperposition relativ zur Strahlposition konstant zu halten,
- 4) Bestimmung der wahren Dehnung mittels optischer Aufnahmen (X-2),
- 5) Ausgewählten Bereich des Prüfkörpers durch Verfahren des Hexapods ausrichten, damit der Röntgenstrahl diesen durchdringen kann (X-3)
- 6) Sicherstellen, dass die MZV den Röntgenstrahl nicht beeinträchtigt
- 7) Sicherstellen, dass Detektor und Beamstop zum Schutz des Detektors vor Strahlschädigung korrekt positioniert sind
- 8) Festlegung der Parameter für das SAXS-Experiment, z.B. Modus, Belichtungszeit
- 9) Durch Öffnen des Shutters den Röntgenstrahl (X-4) freigeben und Detektor (X-6) aktivieren
- 10) Starten des SAXS-Experiments
- 11) Prüfen aller relevanten Kanäle, z.B. Beamstop-Signal, Kraftsignal
- 12) Aufzeichnung von Intensitäten und Winkeln des gestreuten Strahls (X-5)
- 13) Wiederholung ab Schritt 3) bis gewünschtes Belastungsende erreicht ist.

Die Freigabe des Röntgenstrahls und die Aktivierung des Detektors, die Belastung des Prüfkörpers durch Bewegung der Schrittmotoren sowie die Ausrichtung des Prüfkörpers über die Bewegung des Hexapods erfolgen über eine Software an der Beamline. Alle Steuerungs- und Messkanäle sind darin vollständig implementiert.

A-8) Weitere Hinweise zur Verarbeitung von SAXS-Daten

Die aus den SAXS-Experimenten ermittelten Streudaten müssen unter Berücksichtigung einiger Randeffekte korrigiert werden. Von den gemessenen Streuintensitäten, d.h. der Anzahl an Photonen auf dem Detektor, müssen die Anteile infolge von natürlicher Strahlung, Luft-Streuung und Streuung durch das technische Equipment abgezogen werden [131]. In Bild-A 9 sind einzelne Schritte zur Korrektur von SAXS-Streubildern aufgezeigt, welche für die qualitative sowie quantitative Datenanalyse durchgeführt werden müssen.

Bei der Auswertung der Streudaten muss die belastungsabhängige Dicke des Prüfkörpers D berücksichtigt werden. Diese kann gemäß Gleichung (A-1) realisiert werden. $I_{BS,mit}$ und $I_{BS,ohne}$ entsprechen dabei der auf dem Beamstop ermittelten Photonenzahl mit bzw. ohne Prüfkörper. α ist der werkstoffspezifische lineare Absorptionskoeffizient.

$$D = -\ln\left(\frac{I_{BS,mit}}{I_{BS,ohne}}\right)/\alpha \quad (A-1)$$

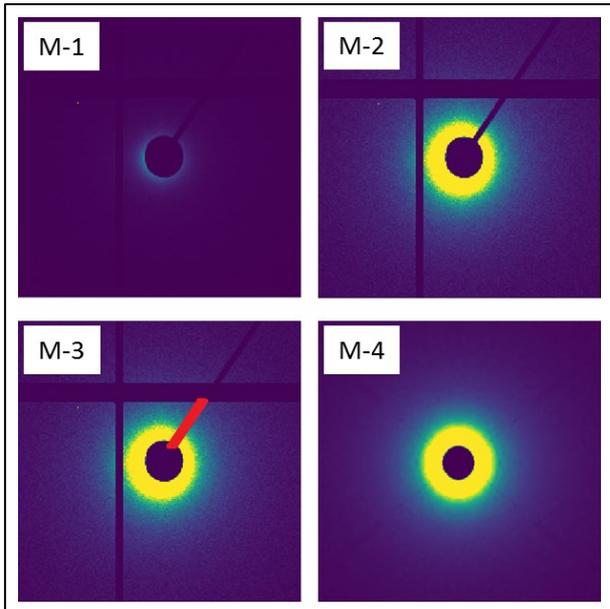


Bild-A 9. Bearbeitungsschritte für 2D-SAXS-Daten: M-1) Streubild des Hintergrunds ohne Prüfkörper, M-2) Nicht korrigiertes Streubild, M-3) Streubild mit maskiertem Beamstop-Halter, M-4) Rekonstruiertes und harmonisiertes Streubild.

A-9) Python-Befehle zur Bearbeitung und Auswertung von SAXS-Daten

!-----
 Einlesen eines zusammengefassten Datensatzes (Streudaten, mechanische Daten, Metadaten) in h5-Format:

```
Name = special_io.DataCollection (r' Pfad \ Dateiname.h5 ')
Hintergrund = special_io.DataCollection (r' Pfad \ Dateiname.h5 ')

```

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten:

```
for i in range(0,len(Name)):
    t0=Name.sample[0]['sample_thickness_mm']
    Beamstop_s = Name.scattering[i]['beamstop']
    Beamstop_bg = Hintergrund.scattering[0]['beamstop']
    t_exp_s = Name.scattering[i]['Exposure_time']
    t_exp_bg = Hintergrund.scattering[0]['Exposure_time']
    IPETRA_s = Name.scattering[i]['IPETRA']
    IPETRA_bg = Hintergrund.scattering[0]['IPETRA']
    alpha = -log((Beamstop_s/IPETRA_s/t_exp_s) /
                (Beamstop_bg/IPETRA_bg/t_exp_bg)) * (1/t0) #[1/mm] !!

```

!-----
 Hintergrund- und Dickenkorrektur:

```
bg = Hintergrund.scattering[0]['map']
alpha = ... (oben ermittelten Wert vorgeben)
t0=Name.sample[0]['sample_thickness_mm']
map_size = Name.scattering[0]['map'].shape
map_number,_,_ = Name.scattering.map.shape
p_correct = deepcopy(Name.scattering[0])
for i in range(0,len(Name)):

```

```

alpha = ... (ermittelten Wert vorgeben)
Beamstop_s = Name.scattering[i]['beamstop']
Beamstop_bg = Hintergrund.scattering[0]['beamstop']
t_exp_s = Name.scattering[i]['Exposure_time']
t_exp_bg = Hintergrund.scattering[0]['Exposure_time']
IPETRA_s = Name.scattering[i]['IPETRA']
IPETRA_bg = Hintergrund.scattering[0]['IPETRA']
t_i = -log((Beamstop_s/IPETRA_s/t_exp_s) /
           (Beamstop_bg/IPETRA_bg/t_exp_bg)) * (1/alpha)
p_correct['map'] = (((Name.scattering[i]['map'] / (IPETRA_s*t_exp_s)) *
                    exp(mu*t_i/Cos_2theta)) - ((bg)/(IPETRA_bg*t_exp_bg)))

```

!-----

Beamstop-Halter maskieren und Streubild harmonisieren:

```

for i in range(0,len(Name)):
    polygons = [sf.Polygon(vertices=array(...(Werte vorgeben)))]
    p_mask, polygon_mask = sf.mask_polygons(p_correct, polygons)
    h2 = sf.harmony2(p_mask, Name.scattering[i]['beam_position'])
    h2_med = ndimage.median_filter(h2['map'], 5)      oder
    h1 = sf.harmony(p_mask, Name.scattering[i]['beam_position'], angle = ...)
    h1_med = ndimage.median_filter(h1['map'], 10)

```

!-----

Durchführung von Azimut- und Radialintegrationen:

```

for i in range(0,len(Name)):
    ai = pyFAI.AzimuthalIntegrator(dist = h2['detector_distance'], wavelength =
    h2['wavelength'], pixel1 = h2['Pixel_size'][0], pixel2 = h2['Pixel_size'][1])
    ai.setFit2D(data_meas.scattering[i]['detector_distance']*1e3, *
    sf.midpnt(h2))
    I, q, chi = ai.integrate2d(h2_med, 1000, 2*360, unit="q_nm^-1",
    method='splitpixel')
    chi, I = ai.integrate_radial(h2_med, 1000, unit="chi_deg", radial_unit =
    'q_nm^-1', method='splitpixel', radial_range=(0.044,0.444))
    qy, ly = ai.integrate1d(h1_med, 1000, azimuth_range=(80, 100), unit =
    "q_nm^-1", method='splitpixel')
    qx, lx = ai.integrate1d(h1_med, 1000, azimuth_range=(-10, 10), unit =
    "q_nm^-1", method='splitpixel')

```

!-----

Ergebnisse in Excel-Datei speichern (hier für lx vs qx; analog für ly vs qy u. I vs chi):

```

for i in range(0,len(Name)):
    df1 = pd.DataFrame(lx,qx)
    excel_file1 = os.path.join(r' Pfad', Name.scattering[i]['title'] + '_Iq-along' +
    '.xlsx')
    writer1 = pd.ExcelWriter(excel_file1, engine='xlsxwriter')
    df1.to_excel(writer1, sheet_name = Name.scattering[i]['title'], header=['I'])
    workbook1 = writer1.book
    worksheet1 = writer1.sheets[Name.scattering[i]['title']]
    writer1.save()

```

Publikationsliste

Artikel in peer-review Journalen sowie Buchbeiträge

E. Euchler, O. Kratina, R. Stoček, M. Gehde: *A study of correlation between crack initiation during dynamic wear process and fatigue crack growth of reinforced rubber materials*, European Symposium on Friction, Wear, and Wear Protection, Conference Papers in Science **2015**, Article ID 525274 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1155/2015/525274>

E. Euchler, R. Bernhardt, K. Schneider, G. Heinrich, S. Wießner, T. Tada: *In situ dilatometry and X-ray microtomography study on the formation and growth of cavities in unfilled styrene-butadiene-rubber vulcanizates subjected to constrained tensile deformation*, Polymer **187**, 122086 (2020).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122086>

E. Euchler, R. Bernhardt, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, S. Wießner, M. Stommel: *Cavitation in rubber vulcanizates subjected to constrained tensile deformation*, In: Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg (2020).

https://doi.org/10.1007/12_2020_65

Artikel in Fachzeitschriften und Tagungsbänden

G. Heinrich, K. Schneider, E. Euchler, T. Tada, M. Ishikawa: *Internal Rubber Failure - Characterization and Evaluation of Cavitation in Rubber Vulcanizates under Constrained Loading Conditions*, Tire Tech International **Annual Review**, 74 (2016).

www.ukimediaevents.com/publication/7f31bbad/76

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada: *Prospects of Scattering Methods to Characterize Internal Failure Processes in Rubber Materials under Constraint Conditions*, in M. Basiura-Cembala et al. (Hrsg.) **10th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure**, University of Bielsko-Biala: Ustron (2016). ISBN 978-83-65182-58-6.

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, H.R. Padmanathan: *Internal failure behavior of rubber vulcanizates under constraint conditions*, in A. Lion & M. Jöhlitz (Hrsg.) *Constitutive Models for Rubber X*, 167, CRC Press: London (2017). ISBN 978-1-138-03001-5.

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, S. Wießner: *Charakterisierung des Versagensverhaltens von SBR-Vulkanisaten unter geometrischen Zwangsbedingungen*, in M. Gehde et al. (Hrsg.) *Tagungsprogramm zur 25. TECHNOMER*, 33, Technisch Universität Chemnitz: Chemnitz (2017). ISBN 978-3-939382-13-3.

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, M. Ishikawa: *The Effect of Boundary Conditions on the Failure Behavior of Rubber Vulcanizates under Tensile Deformation*, Kautschuk Gummi Kunststoffe KGK **71**, 32 (2018). ISSN 0948-3276.

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, S. Wiessner, R. Bernhardt, S.V. Roth, T. Tada: *Exploring the Failure Behavior of Rubber Vulcanizates Subjected to Constraint Tensile Strain Via X-Ray Experiments*, Tire Tech International **Annual Review**, 100 (2018). www.ukimediaevents.com/publication/7665b9a9/102

E. Euchler, K. Schneider, S. Wiessner, R. Bernhardt, G. Heinrich, T. Tada, S.V. Roth: *Cavitation damage in tire rubber materials*, in B. Huneau et al. (Hrsg.) *Constitutive Models for Rubber XI*, 87, CRC Press: London (2019). ISBN 978-0-367-34258-6.

E. Euchler, R. Bernhardt, K. Schneider, S. Wiessner, G. Heinrich, T. Tada: *Cavitation damage in tire rubber materials*, in R. Stoček (Hrsg.) *Gumference 2019* "Implementation of Newest Research into Rubber Industry", 10, Tomas Bata University Zlín, (2019). ISBN 978-80-7454-880-2.

G. Heinrich, K. Schneider, E. Euchler, K. Muraoka, T. Tada: *Rubber failure analysis*, Tire Technology International **Annual Review**, 24 (2019). www.ukimediaevents.com/publication/c079f07d/28

Weitere Konferenzbeiträge

T. Tada, K. Schneider, E. Euchler, G. Heinrich, M. Ishikawa: *Effect of Cavitation on Mechanical Properties of Rubber Vulcanizate*, in **12th** Fall Rubber Colloquium, Hannover (2016).

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, S. Wießner: *Exploring Cavitation in Rubber Materials*, in *Frontiers of Rubber Science and Technology*, Dresden (2017).

E. Euchler: *Cavitation in Rubber Materials*, in *North-European Rubber PhD-Seminar*, Dresden (2017).

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, S. Wiessner, R. Bernhardt, T. Tada: *Exploring the Internal Failure Behavior of Rubber Vulcanizates under Constraint Deformation via Micro Computed Tomography (μ CT)*, in **8th** Conference on Industrial Computed Tomography, Wels (2018).

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, S. Wiessner, R. Bernhardt, T. Tada, S.V. Roth: *Exploring internal failure behavior of rubber vulcanizates under constraint conditions via X-ray techniques*, in **18th** International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Kerkrade (2018).

E. Euchler: *Cavitation damage in tire rubber materials investigated by computed tomography*, in *Tire Technology Conference 2018*, Hannover (2018).

E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, S. Wiessner, T. Tada, S.V. Roth: *Exploring the failure behavior of rubber vulcanizates under constraint conditions via small-angle X-ray-scattering (SAXS)*, in **13th** Fall Rubber Colloquium, Hannover (2018).

L. Zybell, F. Xiang, J. Domurath, E. Euchler, R. Bernhardt, J. Oberer, S. Bach, K. Schneider: *Thermomechanische Charakterisierung der Rissspitzenbeanspruchung in Elastomeren*, in **50.** Tagung DVM-Arbeitskreis Bruchmechanik, Paderborn (2018).

K. Schneider, E. Euchler, T. Tada, G. Heinrich: *Investigation of damage in rubber materials by X-ray techniques*, in Tire Technology Conference **2019**, Hannover (2019).

E. Euchler: *Cavitation damage in rubber vulcanizates*, in European Rubber PhD-Seminar, Paris (2019).

T. Tada, E. Euchler, K. Schneider, G. Heinrich, M. Ishikawa: *Effect of Constraint Strain on Cavitation of Rubber Vulcanizates*, in **46th** Annual Meeting of the Society of Rheology Japan, Kyoto (2019).

E. Euchler: *Schädigung im Gummi infolge von Kavitation*, in elastoMER **2019**, Merseburg (2019).

E. Euchler, R. Bernhardt, F. Wilde, K. Schneider, S. Wiessner, G. Heinrich, T. Tada: *Cavitation damage in tire rubber materials*, in **196th** Technical Meeting of the ACS Rubber Division, Cleveland (2019).

T. Dose, J. Hammel, J. Moosmann, F. Beckmann, F. Wilde, E. Euchler, R. Bernhardt: *A modular load frame system for applying compressive or tensile stress to materials*, in DESY Photon Science User Meeting **2020**, Hamburg (2020).

T. Dose, J. Hammel, J. Moosmann, F. Beckmann, F. Wilde, E. Euchler, R. Bernhardt: *A modular load-carrying frame system for applying tensile stress to materials*, in **10th** Conference on Industrial Computed Tomography, Wels (2020).

E. Euchler, R. Bernhardt, F. Wilde, M. Schwartzkopf, K. Schneider, S. Wiessner, G. Heinrich, T. Tada: *Study of internal damage in tire rubber vulcanizates subjected to constrained tensile deformation*, in Tire Technology Conference **2020**, Hannover (2020).

E. Euchler, R. Bernhardt, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada, S. Wiessner, M. Stommel: *Cavitation in rubber vulcanizates subjected to constrained tensile deformation*, in **31st** Elastomer Symposium - Fall Conference of the Society of Rubber Science and Technology, Japan (SRSTJ), Tokyo, durchgeführt als Web-Konferenz (2020).

Sonstige Beiträge

E. Euchler: *Conference Speaker Interview*, Tire Technology International **March**, 10 (2018). URL www.ukimediaevents.com/publication/f04aa4ab/12

E. Euchler: *Report on recent investigations on cavitation damage in rubber vulcanizates*, Report at Sumitomo Rubber Industries Ltd., Kobe (2018).

E. Euchler: *IPF-Doktorand Eric Euchler im Interview bei Tire Technology International*, IPF intern **84**, 6 (2018).

E. Euchler, K. Schneider, R. Bernhardt, G. Heinrich, S. Wießner: *Bildung und Wachstum von Kavitäten in Elastomeren infolge querdehnungsbehinderter Zugdeformation*, IPF Jahresbericht **2018**, 64 (2019). <https://www.ipfdd.de/index.php?id=4127&L=1>

T. Tada: *Sumitomo claims breakthrough in rubber failure study*, European Rubber Journal (2019).

www.rubbernews.com/article/20190110/NEWS/190119993/sumitomo-claims-breakthrough-in-rubber-failure-study

T. Tada: *Announcing the Results of Groundbreaking Research on Natural Rubber Failure – Elucidating the Details of Crystallization Behavior at Crack Tips-*, Sumitomo Rubber Industries Ltd. (2019).

www.srigroup.co.jp/english/news/2019/sri/2019_024.html

T. Tada: *Announcing the Results of Research into Rubber Failure with Potential to Improve Rubber Wear Resistance Performance*, Sumitomo Rubber Industries Ltd. (2019). www.srigroup.co.jp/english/news/2019/sri/2019_001.html

S. Brown: *Rubber failure study discovery by SRI*, Tire News (2019).

www.autosphere.ca/tirenews/tires-news/2019/01/16/rubber-study-discovery-sri/

E. Euchler: *Final project report about investigations on cavitation damage in rubber vulcanizates*, Web-Konferenz zwischen Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. und Sumitomo Rubber Industries Ltd., Kobe (2020).

B. Löwenhaupt, T. Nagase: *Mechanochemical analysis*, Tire Technology International **Annual Review**, 82 (2020).

<https://www.ukimediaevents.com/publication/f427e9f8/84>

