

Oxidative Alterung · Diffusion · Reaktion · MULLINS-Effekt · chemisch-mechanisch gekoppelte Probleme · bleibende Verformung

Zur realitätsnahen Abbildung oxidativer Alterungsprozesse in Gummimaterialien wird ein chemisch-mechanisch gekoppeltes Modell vorgestellt. Das chemische Modell basiert auf einem Reaktionsschema, das Sauerstoff, Alterungsschutzmittel und das Elastomer berücksichtigt. Das mechanische Materialmodell bildet die durch Oxidation induzierte Erweichung durch Ketten-spaltung, die Versteifung durch Neuvernetzung sowie den MULLINS-Effekt ab. Zur Lösung des gekoppelten Mehrskalensproblems wird ein effizienter gestaffelter Algorithmus konstruiert. Anhand verschiedener Simulationen wird die Anwendbarkeit des Modells und des Lösungsalgorithmus für industrie-relevante Probleme demonstriert.

## Simulation of oxidative Ageing Processes in Elastomeric Components

Oxidative ageing · diffusion · reaction · MULLINS-effect · chemomechanically coupled problems · permanent set

A chemomechanically coupled model is presented which can realistically predict the effects of oxidative ageing processes in elastomeric components. The chemical model is based on a simple reaction scheme, which considers oxygen, antioxidant, and the elastomer. The mechanical model reproduces the softening due to chain scission, the stiffening due to oxidative crosslinking, and the MULLINS-effect.

A staggered solution algorithm is constructed to solve the multiscale-problem efficiently. Several simulations show the applicability of the model and the solution algorithm for industry-relevant problems.

Figures and Tables:  
By a kind approval of the authors.

# Simulation von oxidativen Alterungsprozessen in Elastomerbauteilen

Technische Gummiwerkstoffe sind in ihrem Einsatzgebiet verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt. Diese Einflüsse führen zu Alterungsvorgängen, die eine Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften zur Folge haben. Da ein Großteil der technischen Gummiwerkstoffe dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, kommt der oxidativen Alterung eine große Bedeutung zu.

Durch die Diffusion von Sauerstoff in das Material und daraus folgende Oxidationsreaktionen wird ein komplexer Radikalmechanismus ausgelöst [1]. Dieser Mechanismus führt zu einer Erweichung des Materials durch Kettenspaltungsreaktionen, zum anderen kann durch eine Neuvernetzung eine Versteifung des Materials beobachtet werden. Diese gegensätzlichen Prozesse finden gleichzeitig statt, das beobachtbare Verhalten des gealterten Materials wird dann durch die vorherrschende Reaktion bestimmt. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Materialien ist die Neuvernetzung der dominierende Mechanismus.

Um den Alterungsvorgang zu verlangsamen, werden Alterungsschutzmittel beigemischt. In den äußeren Regionen mit hoher Sauerstoffkonzentration wird das Alterungsschutzmittel konsumiert, wodurch sich ein Konzentrationsgradient einstellt. Nach dem FICKschen Gesetz führt das zu einer Diffusion des Alterungsschutzmittels. Um den oxidativen Alterungsprozess realistisch zu simulieren, muss daher die Wirkung sowie die Diffusion des Alterungsschutzmittels beachtet werden.

Die Voraussetzung für oxidative Alterung ist das Vorhandensein von Sauerstoff. Insbesondere bei hohen Temperaturen ist die Reaktionsrate verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit sehr hoch. Besonders bei dicken Bauteilen führt das dazu, dass der eindiffundierende Sauerstoff zu einem Großteil in den äußeren Regionen verbraucht wird und ein Eindiffundieren in innere Bereiche verhindert wird. Somit sind große Bauteile im Inneren nahezu ungealtert, die äußeren Bereiche hingegen sind sehr stark gealtert. Dieser Effekt wird als diffusionslimitierte Oxidation („diffusion-limited oxidation“, DLO) bezeichnet.

## Numerische Simulation von Alterungsvorgängen

Die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer von Elastomerbauteilen wird stark durch Alterungsvorgänge beeinflusst. Daher besteht insbesondere in der Industrie ein großes Interesse an einer realistischen Vorhersage der Alterung. In bestehenden Modellen wird die Veränderung des mechanischen Verhaltens alternder Bauteile entweder nicht durch eine chemische Veränderung des Materials berechnet, oder nur unzureichend durch die Definition äquivalenter Alterungszeiten, die sich abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Bauteil ergeben (z.B. [2,3]). Andere Modelle hingegen arbeiten mit veränderlichen Steifigkeiten, die sich durch die Reaktion mit Sauerstoff ergeben [4]. Die mechanischen Materialmodelle können jedoch wichtige Aspekte der Alterung (wie z.B. bleibende Verformung) nicht abbilden. Weiterhin wird der Einfluss einer mechanischen Deformation auf die stattfindenden Diffusionsprozesse nicht beachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Simulationsmodell erstellt, das wichtige Alterungsphänomene bei Gummiwerkstoffen abbilden kann. Es werden dabei sowohl die ablaufenden chemischen Reaktionen und deren Auswirkungen auf das mechanische Materialverhalten als auch die Auswirkungen großer Deformationen auf die Diffusionsprozesse beachtet. Da das Alterungsverhalten von Gummiwerkstoffen maßgeblich durch Alte-

## Autoren

**Christoph Naumann,  
Jörn Ihlemann, Chemnitz**

Korrespondenz:  
Christoph Naumann  
Technische Universität Chemnitz  
Professur Festkörpermechanik  
Reichenhainer Straße 70  
09126 Chemnitz  
Tel: +49371/53138986  
Fax: +49371/531838986  
E-Mail: christoph.naumann@  
mb.tu-chemnitz.de



**KGK** RUBBERPOINT

Discover more interesting articles  
and news on the subject!

[www.kgk-rubberpoint.de](http://www.kgk-rubberpoint.de)

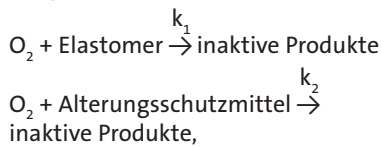


Entdecken Sie weitere interessante  
Artikel und News zum Thema!

rungsschutzmittel beeinflusst wird, wird im Rahmen dieser Arbeit auch dessen Wirkung chemisch beachtet.

### Numerische Abbildung der chemischen Prozesse

Der komplexe Radikalmechanismus, der der oxidativen Alterung zugrunde liegt, besteht aus einer Vielzahl von Reaktionen. Da es nur schwer möglich erscheint, die Reaktionsgeschwindigkeit einer jeden beteiligten Reaktion experimentell zu bestimmen, wird ein einfaches chemisches Ersatzmodell verwendet, das Sauerstoff, Alterungsschutzmittel und das Elastomer beachtet. Das Modell basiert auf folgenden zwei Reaktionen:



d.h. Sauerstoff reagiert mit dem Elastomer und dem Alterungsschutzmittel. Dieses Reaktionsschema führt auf die folgenden Differentialgleichungen für die Konzentrationen der beteiligten Stoffe [5]:

$$\begin{aligned} \dot{c}_{\text{O}_2} &= D_{\text{O}_2} \Delta c_{\text{O}_2} - k_1 c_m c_{\text{O}_2} - k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{ao}} \\ \dot{c}_m &= -k_1 c_m c_{\text{O}_2} \\ \dot{c}_{\text{ao}} &= D_{\text{ao}} \Delta c_{\text{ao}} - k_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{ao}} \end{aligned} \quad (1)$$

Die Konzentrationen von Sauerstoff, Elastomer und Alterungsschutzmittel werden dabei mit  $c_{\text{O}_2}$ ,  $c_m$  und  $c_{\text{ao}}$  bezeichnet. Da die Diffusion von Sauerstoff und Alterungsschutzmittel beachtet wird, hängen die Konzentrationsraten  $\dot{c}_{\text{O}_2}$  und  $\dot{c}_{\text{ao}}$  von einem Diffusionsanteil ab, der durch den LAPLACE-Operator  $\Delta$  und die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{O}_2}$  und  $D_{\text{ao}}$  bestimmt wird. Es wird angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_i$  einer ARRHENIUS-Gleichung gehorchen, d.h. sie hängen wie folgt von der absoluten Temperatur  $\theta$  ab:

$$k_i = k_0^i \exp\left(-\frac{E_R^i}{R\theta}\right) \quad (2)$$

Dabei bezeichnet  $E_R^i$  die Aktivierungsenergie der  $i$ -ten Reaktion und  $R$  die universelle Gaskonstante. Auch die Diffusionskoeffizienten folgen einer ARRHENIUS-Gleichung mit einer Aktivierungsenergie  $E_D^i$ :

$$D_i = D_0^i \exp\left(-\frac{E_D^i}{R\theta}\right) \quad (3)$$

Dieses stark vereinfachte chemische Modell hat den Vorteil, dass nur zwei Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungs-

energien bestimmt werden müssen. Der Hauptnachteil des Modells ist, dass die tatsächliche Temperaturabhängigkeit nur unzureichend abgebildet werden kann. Das führt zu schlechten Extrapolationsergebnissen bei kleinen Temperaturen, bei denen eine experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht möglich ist. Zukünftige Arbeiten müssen sich aus diesem Grund mit einer Verbesserung des chemischen Modells und insbesondere der experimentellen Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten beschäftigen.

Das chemische Modell mit Diffusion und Reaktion führt auf ein System von partiellen Differentialgleichungen für die unbekanntenen Konzentrationen der drei betrachteten Stoffe. Dieses wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente gelöst.

### Abbildung des mechanischen Materialverhaltens

Die Abbildung des mechanischen Materialverhaltens muss so erfolgen, dass typische Effekte bei Gummiwerkstoffen physikalisch sinnvoll dargestellt werden. Insbesondere muss das Modell für große Deformationen geeignet sein, da industriell verwendete Materialien solche größtenteils schädigungsfrei überstehen. Weiterhin soll auch der MULLINS-Effekt abgebildet werden, um auch inhomogen belastete Bauteile realitätsnah simulieren zu können. Der für diese Arbeit wichtigste Punkt ist jedoch die sich einstellende Steifigkeitsveränderung infolge der chemischen Alterung, die durch das Modell vorhergesagt werden soll.

Das mechanische Materialverhalten wird nach einer Modellvorstellung von Tobolsky [6] modelliert. Die zentrale Idee ist, dass durch Kettenspaltungsreaktionen ein primär existierendes Polymer Netzwerk abgebaut und durch Neuvernetzungsreaktionen ein sekundäres Netzwerk spannungsfrei in der deformierten Konfiguration aufgebaut wird. Es wird angenommen, dass die Alterungsreaktionen keinen Einfluss auf das volumetrische Verhalten haben, es wird ausschließlich das Verhalten bei Gestaltänderung beeinflusst. Weiterführende Ansätze, die zusätzlich den Einfluss der chemischen Schrumpfung beachten, sind zum Beispiel in [3] zu finden.

Um die Beiträge des primären und sekundären Netzwerks sowie das volumetrische Verhalten zu modellieren, wird der zweite PIOLA-KIRCHHOFF-Spannungstensor in drei Anteile zerlegt:

$$\underline{\underline{\tilde{T}}} = \underline{\underline{\tilde{T}}}^h + \underline{\underline{\tilde{T}}}^p + \underline{\underline{\tilde{T}}}^s \quad (4)$$

Der Tensor  $\underline{\underline{\tilde{T}}}^h$  beschreibt den hydrostatischen Spannungsanteil. Der Beitrag des primären Polymernetzwerks, dessen Einfluss in der Folge von Kettenspaltungsreaktionen stetig abnimmt, wird durch den Anteil  $\underline{\underline{\tilde{T}}}^p$  beachtet. Der dritte Spannungsanteil  $\underline{\underline{\tilde{T}}}^s$  beachtet das sekundäre Netzwerk, das das Ergebnis von Neuvernetzungsreaktionen ist.

Der hydrostatische Spannungsanteil wird rein elastisch durch den Ansatz

$$\underline{\underline{\tilde{T}}}^h = -K J_3 (J_3 - 1) \underline{\underline{C}}^{-1} \quad (5)$$

modelliert. Dabei beschreiben  $K$ ,  $J_3$  und  $\underline{\underline{C}}$  den Kompressionsmodul, die dritte Hauptinvariante des Deformationsgradienten sowie den rechten CAUCHY-GREEN-Tensor. Alternative Ansätze für den hydrostatischen Spannungsanteil sind beispielsweise in [7] zu finden.

Der Spannungsbeitrag  $\underline{\underline{\tilde{T}}}^p$  des primären Netzwerks wird als  $\underline{\underline{\tilde{T}}}^p_0$  erweitertes hyperelastisches Modell von der Form

$$\underline{\underline{\tilde{T}}}^p = 2p \eta \frac{\partial \psi_0^p}{\partial \underline{\underline{C}}} \quad (6)$$

definiert. Die Materialfunktion  $\eta$ , auf deren Definition später eingegangen wird, dient der Beschreibung des MULLINS-Effekts. Die Materialfunktion  $p$  beschreibt den Einfluss der Kettenspaltungsreaktionen und ist somit für die Kopplung zwischen dem mechanischen Materialmodell und dem chemischen Modell verantwortlich. Ein einfacher Zugang ist die Definition einer Abhängigkeit von  $p$  von dem Umfang  $\phi$  der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Elastomer, die als schädigende Reaktion angesehen werden kann. Um thermodynamische Konsistenz sicherzustellen, muss  $p$  eine monoton fallende Funktion in der Zeit sein. Im Rahmen dieser Arbeit wird folgender einfacher Ansatz verwendet:

$$\begin{aligned} p(t) &= \exp\left(-\alpha_{cs} \cdot \int_0^t [-\dot{c}_m(\tau)] d\tau\right) \\ &=: \exp(-\alpha_{cs} \cdot \phi) \end{aligned} \quad (7)$$

Der Materialparameter  $\alpha_{cs}$  muss experimentell bestimmt werden.

Für die freie Energie  $\psi_p^0$  des ungeschädigten primären Netzwerks kann ein beliebiges hyperelastisches Materialmodell verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird folgende Abhängigkeit vom Gestaltänderungsanteil des rechten CAUCHY-GREEN-Tensors definiert:

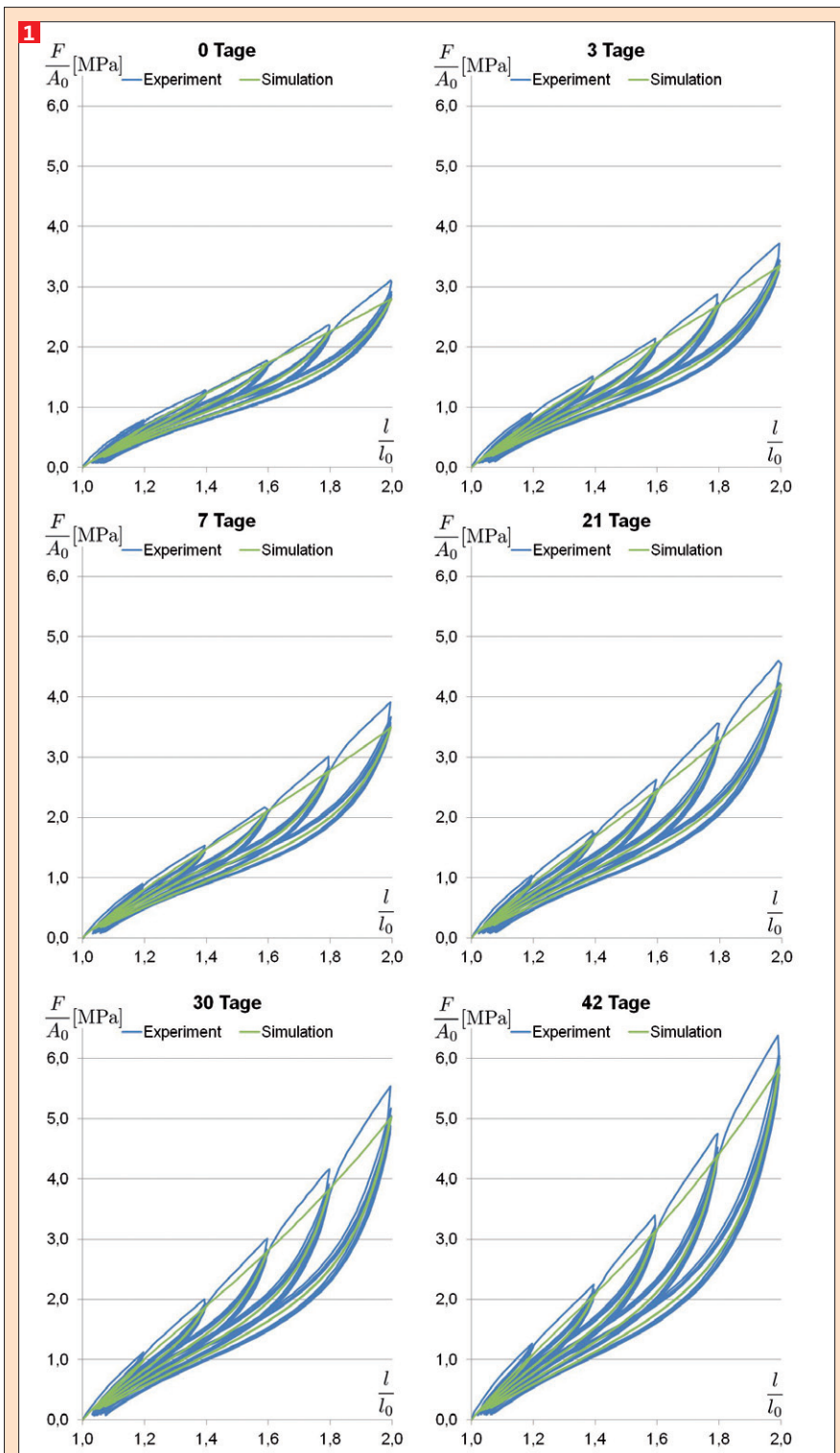


Abb. 1: Vergleich zwischen Experimenten (zyklische Zugversuche an S2-Stäben) an einem rußgefüllten SBR für verschiedene Alterungsdauern bei 80°C und den Vorhersagen durch das mechanische Materialmodell; Das Modell ist sehr gut in der Lage, das Materialverhalten über der Alterungszeit mit nur wenigen Parametern abzubilden.

$$\psi_0^p\left(\frac{G}{C}\right) = C_{10}\left(I_1\left(\frac{G}{C}\right) - 3\right) + C_{20}\left(I_1\left(\frac{G}{C}\right) - 3\right)^2 \quad (8) \quad I_1\left(\frac{G}{C}\right) = \frac{G}{C} \cdot \underline{\underline{E}} \quad (9)$$

Die erste Hauptinvariante  $I_1$  kann mit Hilfe des Einheitstensors  $\underline{\underline{E}}$  zu

berechnet werden. Differentiation führt auf folgenden Spannungsbeitrag des pri-

mären Netzwerks:

$$\underline{\underline{T}}^p = 2p\eta\left(C_{10} + 2C_{20}\left(I_1\left(\frac{G}{C}\right) - 3\right)\right)\frac{G}{C} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} \quad (10)$$

Zur Modellierung des Spannungsbeitrags des sekundären Netzwerks wird der Ansatz von [3] erweitert. Durch die Hinzunahme eines nichtlinearen Terms kann der Spannungs-Dehnungs-Verlauf auch bei großen Deformationen realitätsnah abgebildet werden (vgl. Abbildung 1). Durch eine spezielle Ratenformulierung wird erreicht, dass während der Alterung im Fall zeitkonstanter Deformationen keine Spannungserhöhung vorhergesagt wird, d.h. dass sich das sekundäre Netzwerk spannungsfrei in der verformten Konfiguration ausbildet:

$$\underline{\underline{T}}^s = -2\eta\left(\underline{\underline{Q}} \cdot \frac{G}{C}\right) \cdot \underline{\underline{C}}^{-1},$$

mit  $\underline{\underline{Q}}(t) = \int_0^t \mu^i(\tau) \frac{d}{d\tau} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \quad (11)$

$$- 2\mu^2(\tau) \frac{d}{d\tau} I_1(\tau) \underline{\underline{E}} d\tau .$$

Die Materialfunktionen  $\mu^i(\tau)$  beschreiben die zunehmende Steifigkeit des sekundären Netzwerks durch Neuvernetzungsreaktionen. Bei  $t=0$  beginnt der Alterungsvorgang, d.h. zu diesem Zeitpunkt besitzt das Material fabrikneue Eigenschaften. Analog zur Kettenspaltungsfunktion  $p$  wird angenommen, dass der Umfang  $\phi$  der Sauerstoff-Elastomer-Reaktion die Versteifungen  $\mu^i$  bestimmt:

$$\mu^i(t) = \alpha_{cl}^i \int_0^t [-\dot{c}_m(\tau)] d\tau =: \alpha_{cl}^i \phi \quad (12)$$

Die Materialparameter  $\alpha_{cl}^i$  müssen experimentell bestimmt werden.

Das Materialverhalten gefüllter Gummierkstoffe wird in hohem Maße von dem MULLINS-Effekt beeinflusst. Als Folge dieses Effekts entstehen in inhomogen belasteten Bauteilen unterschiedliche Bereiche mit unterschiedlichem Materialverhalten. Um das Verhalten komplexer Bauteile realistisch simulieren zu können, müssen daher die Auswirkungen des MULLINS-Effekts beachtet werden. Wie in Abbildung 1 gezeigt wird, nimmt nicht nur die Steifigkeit des Materials mit zunehmendem Alter zu, auch die Erweichung durch den MULLINS-Effekt ist stark von dem Alterungszustand abhängig. Um dieses Verhalten zu simulieren, wird eine Abhängigkeit der Spannungen  $\underline{\underline{T}}^p$  und  $\underline{\underline{T}}^s$  analog zu [8] von einer Erweichungsfunktion  $\eta$  definiert. Um die Anzahl der zu identifizierenden Materialparameter ge-

ring zu halten, soll die Erweichungsfunktion  $\eta$  nicht von der Alterungszeit abhängen. Als sehr praktikabel hat sich folgender Ansatz erwiesen:

$$\eta = \eta_{min} + (1 - \eta_{min}) \cdot \exp\left(q_1 \left[\frac{\psi}{\psi_{max}} - 1\right]\right),$$

$$\eta_{min} = q_2 + (1 - q_2) \cdot \exp(-q_3 \psi_{max}), \quad (13)$$

$$\psi_{max}(t) = \max\{\psi(\tau), \tau \leq t\}.$$

Die drei Materialparameter  $q_1$ ,  $q_2$  und  $q_3$  hängen dabei nicht von der Alterungszeit ab, d.h. diese sind keine Materialfunktionen des Alterungszustands. Die Erweichungsfunktion  $\eta$  hängt von der freien Energie  $\psi$  und deren Maximum in der Geschichte des Materials  $\psi_{max}$  ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird für  $\psi$  die Summe der freien Energien des primären und sekundären Netzwerks verwendet:

$$\psi = p \psi_0^p + \psi_0^s. \quad (14)$$

Die freie Energie des sich bildenden sekundären Netzwerks kann mit

$$\psi_0^s(t) = -\underline{\underline{Q}}(t) \cdot \underline{\underline{C}}(t) + \int_0^t \mu^2(\tau) \frac{d}{d\tau} (I_1)^2 d\tau \quad (15)$$

angegeben werden.

In Abbildung 1 ist die Anpassung des Materialmodells für verschiedene Alterungszeiten dargestellt. Das Materialmodell ist sehr gut in der Lage, die sehr deutliche Steifigkeitsveränderung durch die oxidative Alterung sowie die Erweichung durch den MULLINS-Effekt abzubilden.

### Chemisch-mechanisch gekoppelte Simulation der Alterung

Die vorgestellten Materialmodelle zur Abbildung des chemischen und des mechanischen Verhaltens während der Sauerstoffalterung führen auf ein gekoppeltes System von partiellen Differentialgleichungen. Zum einen ist das chemische Problem durch die Veränderung des Gebiets mit der Deformation gekoppelt, da die Diffusionsprozesse an dem verformten Körper stattfinden. Zum anderen wird das mechanische Materialverhalten stark durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Elastomer beeinflusst, da es zu Kettenspaltungen und Neuvernetzungen kommt. Insbesondere der Spannungsbeitrag durch Neuvernetzung ist kompliziert zu behandeln, da durch die spannungsfreie Ausbildung des sekundären Netzwerks in der verformten Konfiguration sowohl eine Abhängigkeit von der Deformationsgeschichte als auch von der chemischen Reaktion des Sauerstoffs mit dem Elastomer besteht.

Die Kopplung der beiden Feldprobleme hat dabei einen besonderen Charakter: Eine merkliche Änderung der mechanischen Eigenschaften durch chemische Alterung wird (abhängig von der Temperatur) in der Größenordnung von Monaten stattfinden. Eine Änderung der Deformation hingegen tritt bei realen Bauteilen im Bereich von Sekunden auf. Eine vollständig gekoppelte Berechnung des Problems müsste daher über den langen Zeitraum der chemischen Alterung stattfinden, die Zeitschritte zur Lösung müssen jedoch im Bereich von Sekunden liegen um das mechanische Verhalten abzubilden, ein immenser Berechnungsaufwand ist die Folge. Unter der sehr optimistischen Annahme, dass die Simulation in Echtzeit durchgeführt werden kann, würde eine Alterungssimulation demnach Monate bis Jahre dauern. Eine solche Simulation ist fragwürdig, weshalb im Rahmen dieser Arbeit ein alternativer Berechnungszugang vorgeschlagen wird. Die grundlegenden Ideen werden im Folgenden vorgestellt. Um eine Überkomplexität der Herleitungen zu vermeiden, erfolgt die Herleitung des Algorithmus für das Modell von [3] ohne die eingeführte nichtlineare Erweiterung. Die für das gesamte Modell zusätzlich zu berechnenden Größen werden am Ende des Abschnitts angegeben.

Die Änderung des mechanischen Materialverhaltens durch Kettenspaltung und Neuvernetzung erfolgt sehr langsam. Für jede periodische mechanische Belastung würde eine voll gekoppelte Berechnungsstrategie somit für eine große Anzahl von Zyklen nahezu exakt die gleiche Deformation berechnen. Dieser Umstand erlaubt die Konstruktion eines gestaffelten Algorithmus. Eine zweckmäßige Annahme ist, dass die Steifigkeit des sekundären Netzwerks während ei-

nes hinreichend kleinen Zeitraums  $\Delta t_i$  annähernd linear um  $\Delta \underline{\underline{\mu}}_i^{-1}$  zunimmt. Der Spannungsanteil des sekundären Netzwerks wird durch den Tensor  $\underline{\underline{Q}}$  bestimmt. Dieser kann nach dem ersten Zeitschritt  $\Delta t_1$  mit partieller Integration wie folgt berechnet werden:

$$\underline{\underline{Q}}(\Delta t_1) = \frac{1}{2} \int_0^{\Delta t_1} \frac{\Delta \underline{\underline{\mu}}_1^{-1} \tau}{\Delta t_1} \frac{d}{d\tau} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \quad (16)$$

$$= \frac{\Delta \underline{\underline{\mu}}_1^{-1}}{2} \left( \underline{\underline{C}}(\Delta t_1)^{-1} - \frac{1}{\Delta t_1} \frac{1}{2} \int_0^{\Delta t_1} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \right).$$

Weitere Zeitschritte  $\Delta t_i$  führen zu einer Steifigkeitsänderung um  $\Delta \underline{\underline{\mu}}_i^{-1}$ . Wird der Tensor  $\underline{\underline{G}}_i$  zu

$$\underline{\underline{G}}_i := \frac{1}{\Delta t_i} \int_{t_i}^{t_i + \Delta t_i} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau, \quad t_i = \sum_{j=1}^{i-1} \Delta t_j \quad (17)$$

definiert, kann  $\underline{\underline{Q}}$  nach n Schritten zu

$$\underline{\underline{Q}}(t_{n+1}) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \underline{\underline{\mu}}_i^{-1}}{2} \underline{\underline{G}}_i \quad (18)$$

$$\left( \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \underline{\underline{\mu}}_i^{-1}}{2} \right) \underline{\underline{C}}(t_{n+1})^{-1}$$

berechnet werden. Eine besonders im Bereich der Betriebsfestigkeit oft verwendete Annahme ist, dass die reale mechanische Last durch ein repräsentatives Lastspektrum approximiert werden kann. Die Dauer T dieses Ersatzspektrums sei dabei klein genug, dass die Steifigkeitsänderung gut durch eine lineare Funktion in der Zeit approximiert werden kann. Da die Steifigkeitsänderungen  $\Delta \underline{\underline{\mu}}_i^{-1}$  klein gegenüber der Gesamtsteifigkeit des Bauteils sind, wird sich die Deformation zwischen dem ersten und den folgenden Lastspektralen nicht maßgeblich unterscheiden, d.h. die Approximation

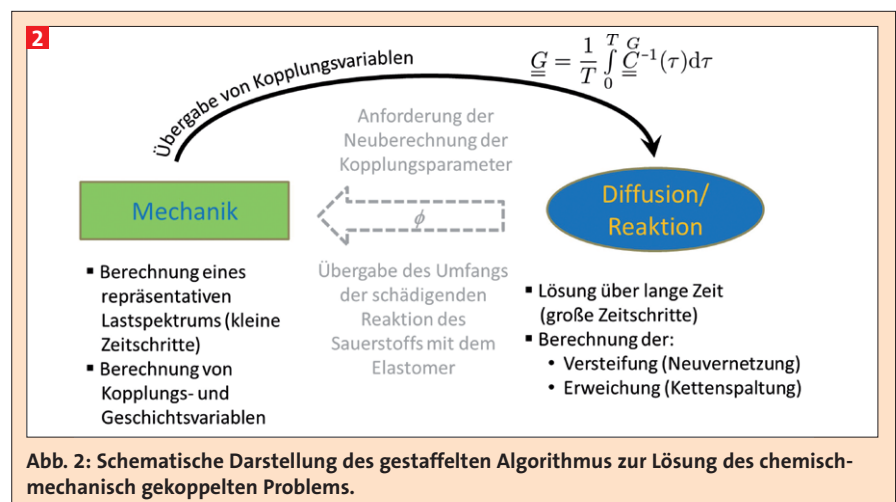
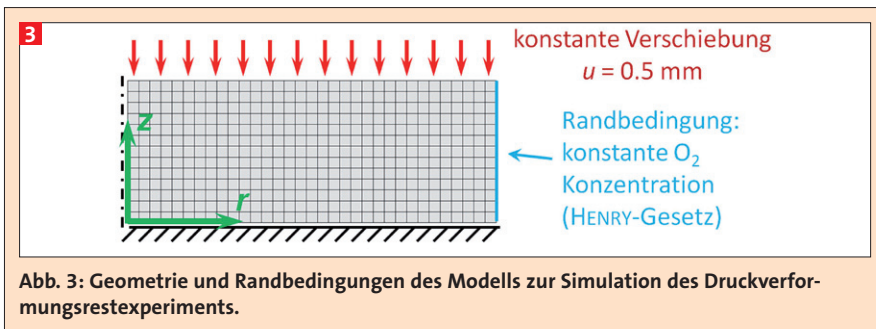


Abb. 2: Schematische Darstellung des gestaffelten Algorithmus zur Lösung des chemisch-mechanisch gekoppelten Problems.



$$\underline{\underline{G}}_1 := \frac{1}{T} \int_0^T \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \approx \frac{1}{T} \int_0^{2T} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \approx \dots \approx \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau \quad (19)$$

Ist zulässig. Damit kann der Tensor  $\underline{\underline{Q}}$  nach der Zeit  $nT$  zu

$$\underline{\underline{Q}}(nT) = -\frac{\Delta\mu_1^1}{2} \underline{\underline{G}}_1 + \frac{\Delta\mu_1^1}{2} \underline{\underline{C}}(nT)^{-1}, \quad (20)$$

$$\Delta\mu_1^1 = \sum_{i=1}^n \Delta\mu_i^1$$

abgeschätzt werden. Man benötigt demnach für die Berechnung des Tensors  $\underline{\underline{Q}}$  nach  $n$  repräsentativen Lastspektrern nur den Tensor  $\underline{\underline{G}}_1$  des ersten Lastspektrums. Ein separierter Lastschritt, in dem das chemische Problem über den Zeitraum  $nT$  gelöst wird, liefert dann die Steifigkeitsänderung  $\Delta\mu_1^1$ . Dieses Verfahren kann iterativ wiederholt werden, indem nach einer bestimmten Alterungszeit der Tensor  $\underline{\underline{G}}_i$  erneut berechnet wird. Nach  $m$  dieser gestaffelten Lösungsschritte kann der Tensor  $\underline{\underline{Q}}$  mit

$$\underline{\underline{Q}}(t) = -\sum_{i=1}^m \frac{\Delta\mu_i^1}{2} \underline{\underline{G}}_i + \left( \sum_{i=1}^m \frac{\Delta\mu_i^1}{2} \right) \underline{\underline{C}}(t)^{-1} \quad (21)$$

angegeben werden. Eine Fehlerabschätzung kann beispielsweise auf dem Un-

terschied zweier aufeinanderfolgender Tensoren  $\underline{\underline{G}}_i$  und  $\underline{\underline{G}}_{i+1}$  basieren.

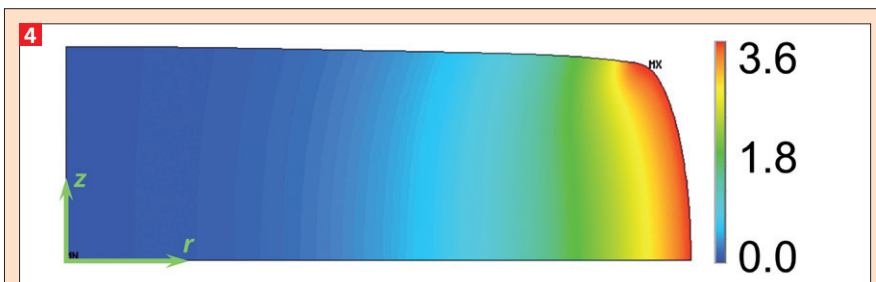
Um den zu dem Spannungsanteil des sekundären Netzwerks hinzugefügten nichtlinearen Term zu beachten, bedarf es innerhalb eines gestaffelten Schritts noch der Berechnung einer zusätzlichen skalaren Größe  $g_i$ , die den Einfluss der Deformationsgeschichte abbildet:

$$g_i = \frac{1}{T} \int_0^T (I_1 - 3) d\tau \quad (22)$$

Die Herleitung erfolgt vollkommen analog zu dem Tensor  $\underline{\underline{G}}_i$ , der den ersten Spannungsbeitrag bestimmt. Der Spannungstensor des Gesamtmodells kann dann zu

$$\underline{\underline{Q}}(t) = -\sum_{i=1}^m \frac{\Delta\mu_i^1}{2} \underline{\underline{G}}_i + \left( \sum_{i=1}^m \frac{\Delta\mu_i^1}{2} \right) \underline{\underline{C}}(t)^{-1} - \left( 2 \left( \sum_{i=1}^m \Delta\mu_i^2 \right) (I_1 - 3) - \sum_{i=1}^m \Delta\mu_i^2 g_i \right) \underline{\underline{E}} \quad (23)$$

angegeben werden. Die Auswirkung der Erweichung durch Kettenspaltung kann vergleichsweise einfach beachtet werden, indem für die Berechnung des mechanischen Problems für das repräsentative Lastspektrum der aktuelle Umfang  $\varphi$  der schädigenden Reaktion für die Berechnung der Erweichung verwendet wird.



Die bisher dargestellte gestaffelte Lösungsstrategie beachtet den Einfluss des chemischen Problems auf das mechanische Materialverhalten. Die Deformation beeinflusst jedoch auch das chemische Problem, da der materielle Teilchenfluss  $\underline{\underline{f}}_R$  (von Sauerstoff oder dem Alterungsschutzmittel) nach dem FICKSchen Gesetz mit Hilfe des materiellen Konzentrationsgradienten  $\underline{\underline{\nabla}}c$  zu (vgl. [9])

$$\underline{\underline{f}}_R = DJ_3 \underline{\underline{C}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\nabla}}c \quad (24)$$

berechnet werden muss. Testsimulationen zeigen, dass der Konzentrationsgradient nach einer kurzen transienten Phase nahezu konstant ist. Eventuelle Änderungen resultieren nach einer kurzen Einlaufphase ausschließlich aus der Abnahme der Konzentration des reaktionsfähigen Elastomers, die verglichen mit dem Absolutwert der Elastomerkonzentration klein ist. Eine gute Näherung ist demnach, eine Änderung des Konzentrationsgradienten während der Dauer  $T$  des repräsentativen Lastspektrums zu vernachlässigen. Mit dieser Annahme kann ein gemittelter Teilchenflussvektor wie folgt berechnet werden:

$$\underline{\underline{f}}_R = D \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} J_3 \underline{\underline{C}}^{-1} dt \cdot \underline{\underline{\nabla}}c \quad (25)$$

Da sich Gummimaterialien nahezu inkompressibel verhalten, kann die Approximation

$$\int_{(n-1)T}^{nT} J_3 \underline{\underline{C}}^{-1} dt \approx \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} \underline{\underline{C}}(\tau)^{-1} d\tau = \underline{\underline{G}}_n \quad (26)$$

verwendet werden. Durch Verwendung dieses gemittelten Teilchenflussvektors kann mit guter Genauigkeit die Auswirkung der mechanischen Deformation auf den Diffusionsprozess simuliert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden keine gemischten Randbedingungen verwendet, weshalb keine Änderungen der Randbedingungen durch eine Veränderung der Oberfläche beachtet werden müssen. Um zu simulieren, dass Sauerstoff über die Oberfläche des Probekörpers in die Struktur eindringt, wird das Gesetz von HENRY verwendet, bei dem eine konstante Konzentrationsrandbedingung an der Oberfläche aufgegeben wird.

Der gestaffelte Algorithmus erfolgt nach folgendem Schema: in einem mechanischen Lastschritt wird das mechanische Problem für ein vorgegebenes repräsentatives Lastspektrum mit kleinen Zeitschritten berechnet. Innerhalb dieses

Lastschrittes wird dann der Kopplungstensor  $\underline{C}_i$  sowie die skalare Geschichtsvariable  $\bar{g}_i$  berechnet. Danach erfolgt der Diffusions- und Reaktionslastschritt, in dem das chemische Problem über einen langen Zeitraum mit großen Zeitschritten bei Verwendung der gemittelten Materialflussvektoren berechnet wird. Die Lösung des chemischen Problems liefert die Versteifung durch Neuvernetzung sowie die Erweichung durch Kettenspaltung. Haben sich durch Versteifung und Erweichung die Materialeigenschaften stark geändert, wird erneut ein mechanischer Lastschritt durchgeführt, um die Kopplungs- und Geschichtsvariable zu aktualisieren. Diese gestaffelten Schritte werden so lang durchgeführt, bis das Ende der gewünschten Simulationsdauer erreicht ist.

Der beschriebene gestaffelte Lösungsalgorithmus wurde in das kommerzielle FE-Programm Ansys implementiert. Das mechanische Materialmodell wurde mit Hilfe der Benutzerschnittstelle USERMAT implementiert. Um das chemische Problem zu lösen, wurde ein benutzerdefiniertes Element mit Hilfe der Schnittstelle USERLEM programmiert. Die Berechnung der Finite-Elemente-Matrizen erfolgt wie in [10] beschrieben. Die Kommunikation zwischen den Feldproblemen erfolgt über APDL-Skripte (Ansys Parametric Design Language). Eine schematische Darstellung des beschriebenen gestaffelten Algorithmus ist in Abbildung 2 zu finden.

### Simulationsbeispiele

Um die Effizienz und die Genauigkeit des gestaffelten Lösungsalgorithmus zu testen, wurden Simulationen an einem Materialpunkt und an einfachen axialsymmetrischen Strukturen durchgeführt. Diese Simulationen können aufgrund ihrer Einfachheit voll gekoppelt stattfinden, da der Berechnungsaufwand sehr gering ist. Vergleiche mit dem gestaffelten Algorithmus zeigen, dass beide Berechnungsverfahren zu gleichen Ergebnissen führen, wogegen der Berechnungsaufwand bei Verwendung des gestaffelten Algorithmus um mehrere Größenordnungen kleiner ist.

### Simulation des Druckverformungsrestexperiments

Um potentielle Anwendungsmöglichkeiten des Modells zu zeigen, wurden mehrere Testsimulationen durchgeführt. Das erste Beispiel behandelt die Simulation des Druckverformungsrestexperiments. Ein zylindrischer Prüfkörper wird dabei in

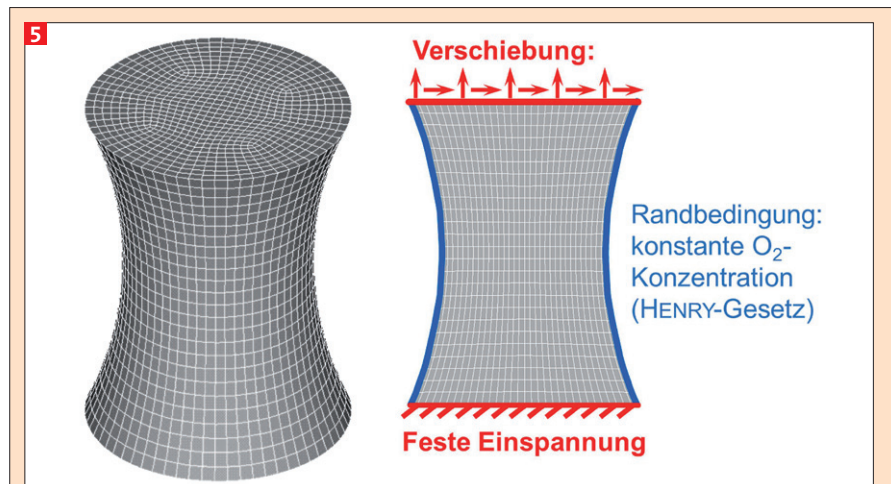


Abb. 5: Geometrie, Finite-Elemente-Netz und Randbedingungen des Modells zur Simulation des taillierten Rundpuffers.

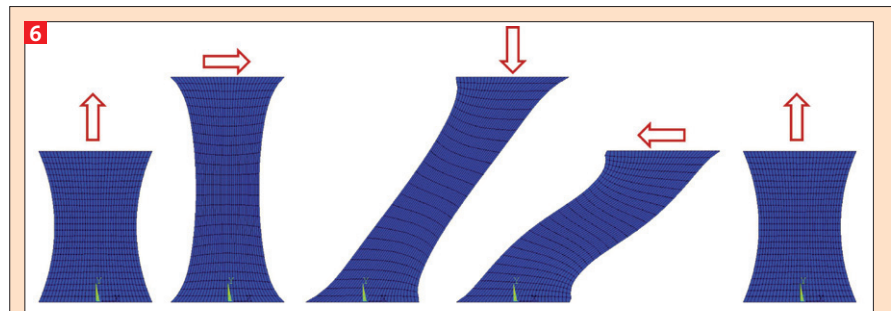


Abb. 6: Prinzipieller Verlauf der zyklischen Deformation des Rundpuffers. Die statische Simulation erfolgt mit konstanter maximaler Deformation (mittleres Bild).

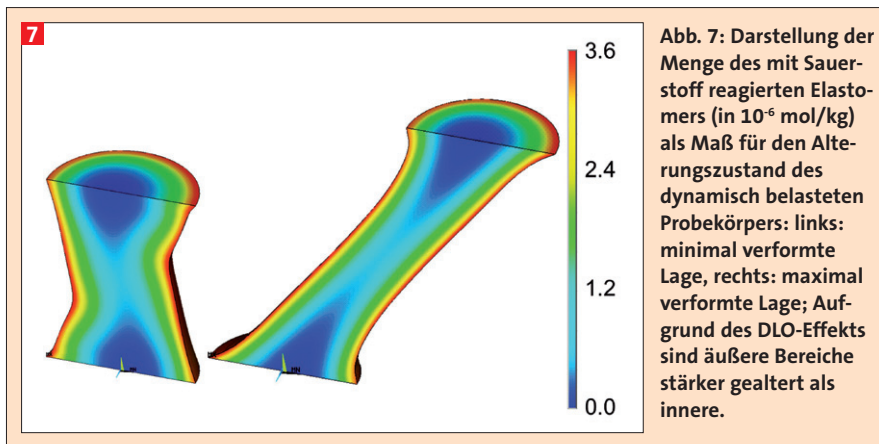
einem ersten, sehr kurzen Schritt zusammengedrückt. Für eine im Vergleich dazu sehr lange Zeit (7 Tage) wird der Probekörper dann bei 120 °C gealtert. Nach dem beschleunigten Alterungsprozess wird der Probekörper entlastet und eine bleibende Verformung wird sichtbar. Die Geometrie und die Randbedingungen während des beschleunigten Alterungsprozesses sind in Abbildung 3 zu finden.

Abbildung 4 zeigt die bleibende Verformung nach Entlastung. Der Farbverlauf stellt den Umfang der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Elastomer (in  $10^{-6}$  mol/kg) dar. Diese Größe ist ein Maß für den Alterungszustand in einem Materialpunkt. In den äußeren Bereichen des Probekörpers, die sich nah an der Oberfläche mit dem Luftsauerstoff befinden, ist das Material stark gealtert. Da der Spannungsbeitrag durch Neuvernetzung proportional zu dieser Größe ist, ist die Steifigkeit in diesen Bereichen stark angestiegen. Die inneren Bereiche sind hingegen nahezu ungealtert, was auf den DLO-Effekt zurückzuführen ist. In diesen Regionen ist demnach kaum eine Änderung der Materialeigenschaften durch oxidative

Alterung zu beobachten, weshalb sich die inneren Bereiche elastisch zurückverformen. Da die Neuvernetzung spannungsfrei in der verformten Konfiguration stattfindet, entsteht in den äußeren Bereichen nach Entlastung ein Zugspannungszustand, wodurch sich eine bleibende Verformung einstellt.

### Dreidimensionale Simulation eines taillierten Rundpuffers

Um zu zeigen, dass das Modell und der gestaffelte Algorithmus auch auf dynamisch belastete, komplexere Bauteile anwendbar sind, wird eine axialsymmetrische Struktur mit nicht axialsymmetrischer Belastung mit Volumenelementen simuliert. Das Finite-Elemente-Modell und die Randbedingungen des Problems sind in Abbildung 5 dargestellt. Alle Verschiebungsfreiheitsgrade an der Unterseite des Probekörpers werden gesperrt, die Oberseite des Probekörpers wird mit verschiedenen Verschiebungen beaufschlagt. Es wurde eine statische Simulation durchgeführt, in der der Probekörper mit konstanter Deformation bei 100 °C für 34 Tage gealtert wird. Um den gestaf-



felten Algorithmus zu testen, wurde außerdem eine dynamische Simulation bei gleichen Alterungsbedingungen durchgeführt. Der Verlauf der Deformation ist in Abbildung 6 dargestellt.

In Abbildung 7 wird der Umfang der Reaktion von Sauerstoff mit dem Elastomer (in  $10^{-6}$  mol/kg) dargestellt, der sich an der dynamisch belasteten Probe einstellt. Dieses Maß für den Alterungszustand wird sowohl an dem minimal als auch an dem maximal verformten Probekörper abgebildet. Es ist auch in diesem Beispiel der DLO-Effekt zu erkennen, der dazu führt, dass innere Bereiche weniger stark altern als die äußeren Bereiche, die in direktem Sauerstoffkontakt sind.

In Experimenten ist zu beobachten, dass es nach Alterungsversuchen unter Vorlast zu einer bleibenden Verformung nach Entlastung kommt. Diese Verformung ist größer, wenn der Probekörper während der Alterung statisch belastet wird. Um zu zeigen, dass das Simulationsmodell in der Lage ist dies abzubil-

den, ist die bleibende Verformung nach Entlastung in Abbildung 8 dargestellt. Es zeigt sich analog zu experimentellen Untersuchungen, dass die bleibende Verformung größer ist, wenn der Probekörper statisch belastet wird. Die Ursache ist mit dem zwei-Netzwerk-Modell von Tobolsky zu erklären: das sekundäre Netzwerk bildet sich bei dem statisch belasteten Probekörper spannungsfrei in der maximal verformten Konfiguration aus. Bei dem dynamisch belasteten Probekörper ist die mittlere Deformation kleiner, damit bildet sich das sekundäre Netzwerk bezüglich einer geringer deformierten mittleren Konfiguration spannungsfrei aus, wodurch die bleibende Deformation kleiner ist.

#### Vergleich mit experimentellen Daten

Um das Simulationsmodell auch quantitativ mit komplexen Experimenten vergleichen zu können, wurden statische Alterungsversuche an einem taillierten Rundpuffer (Fa. ZF Friedrichshafen AG

durchgeführt. Es wurden Probekörper aus einem rußgefüllten (40phr) SBR hergestellt und das Verhalten für verschiedene Alterungstemperaturen und -zeiten untersucht. Die Probekörper wurden nicht stabilisiert, daher wurde in dem Simulationsmodell die Anfangskonzentration des Alterungsschutzmittels zu Null gesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Elastomers mit Sauerstoff und die zugehörige Aktivierungsenergie sowie die Anfangskonzentration des Elastomers wurden anhand von Thermogravimetriemessungen (durchgeführt vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V.) bestimmt. Der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit von Sauerstoff im Elastomer wurden anhand von Permeationsmessungen (Fa. Freudenberg Forschungsdienste SE & Co. KG) identifiziert.

Die mechanischen Materialparameter wurden anhand der in Abbildung 1 dargestellten zyklischen Zugversuche an S2-Zugstäben identifiziert. Da keine experimentellen Daten zur chemischen Spannungsrelaxation vorlagen, wurde der Parameter  $\alpha_{cs}$ , der die Erweichung durch Kettenspaltung bestimmt, zu Null gesetzt.

Die Simulation der statischen Alterung des Rundpuffers führt auf die in Abbildung 9 dargestellten Verläufe der Menge des reagierten Elastomers. Die Ergebnisse der Simulation sind beispielhaft für zwei Alterungstemperaturen und -zeiten dargestellt. Die sich ergebenden Verläufe des Alterungszustands sind vollkommen analog zu den vorangegangenen Beispielen. Es zeigt sich wiederum der DLO-Effekt, der bei höheren Alterungstemperaturen stärker in Erscheinung tritt.

Die rußgefüllten Probekörper wurden zyklisch bis zu mehreren Amplituden gedehnt, bis keine weitere Erweichung durch den MULLINS-Effekt zu erkennen war. Durch eine automatisierte Auswertung der Experimente steht nur die Kraft-Verformungskurve des letzten vollständig entfestigten Zyklus zur Verfügung. In den Diagrammen in Abbildung 10 sind die Vorhersage des Simulationsmodells und die experimentellen Daten für den rußgefüllten SBR beispielhaft für eine Alterungstemperatur dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Steifigkeitsveränderung infolge der Alterung kann sehr gut abgebildet werden, auch die Erweichung durch den MULLINS-Effekt wird realitätsnah vorhergesagt.

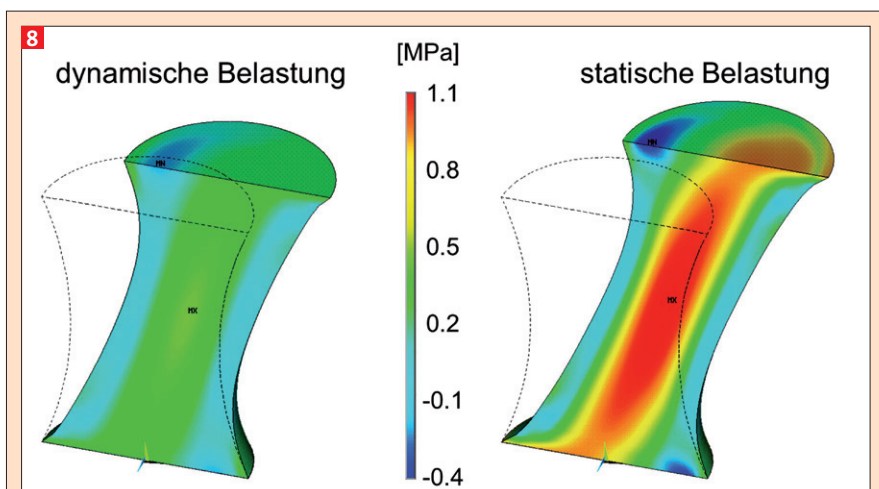


Abb. 8: Darstellung der größten Hauptspannung des entlasteten Probekörpers nach erfolgreicher Alterung (dynamisch und statisch); Analog zu experimentellen Beobachtungen stellt sich bei dem statisch belasteten Probekörper eine größere bleibende Verformung ein.



### Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Artikels wurde ein chemisch-mechanisch gekoppeltes Modell vorgestellt, das in der Lage ist, oxidative Alterungsprozesse technischer Gummimaterialien realitätsnah abzubilden. Das chemische Modell basiert auf einem einfachen Reaktionsschema, das Sauerstoff, Alterungsschutzmittel und das Elastomer beachtet. Das mechanische Materialmodell beachtet die durch chemische Reaktionen induzierte Erweichung durch Ketten-spaltung, die Versteifung durch Neuvernetzungsreaktionen sowie den MULLINS-Effekt, der maßgeblich das Verhalten von alternden Gummimaterialien beeinflusst.

Da die chemischen und mechanischen Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden, kann zur Berechnung des gekoppelten Problems keine voll gekoppelte Lösungsstrategie verwendet werden. Um dennoch eine Simulation zu ermöglichen, wurde ein gestaffelter Algorithmus konstruiert, der das Mehrskalensproblem in einem Bruchteil der Zeit mit guter Genauigkeit berechnen kann. Anhand verschiedener Simulationen wird die Anwendbarkeit des Modells und des Lösungsalgorithmus für industrierelevante Probleme demonstriert.

### Förderhinweis und Danksagung:



Das IGF-Vorhaben 16913BG der Forschungsvereinigung Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e.V. – DKG, Zeppelinallee 69, 60487 Frankfurt am Main (Forschungsstelle 1: Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Forschungsstelle 2: Technische Universität Chemnitz, Professur Festkörpermechanik) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

### Literatur

[1] J. L. Bolland, Q. Rev. Chem. Soc. (1949) 1.  
 [2] L. Steinke, J. Spreckels, M. Flamm, M. Celina, Plast. Rubber Compos. **40** (2011) 5.  
 [3] A. Lion, M. Jöhlich, Int. J. Solids Struct. **49** (2012) 1227.  
 [4] H. Rotherth, M. Kaliske, L. Nasdala, Entwicklung von Materialmodellen zur Alterung von Elastomerwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffeinflusses, ISD, Hannover, 2005.  
 [5] P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry,

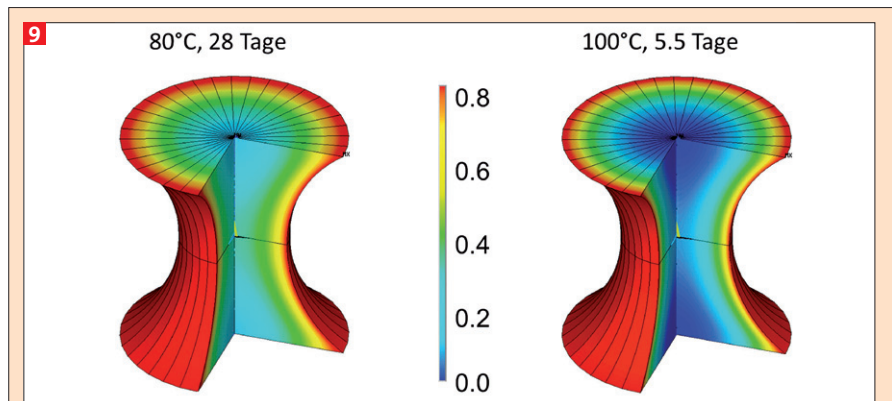


Abb. 9: Darstellung der Menge des mit Sauerstoff reagierten Elastomers (in  $10^{-6}$  mol/kg) als Maß für den Alterungszustand; durch den DLO-Effekt sind äußere Bereiche stärker gealtert als innere, was bei hohen Temperaturen ausgeprägter in Erscheinung tritt.

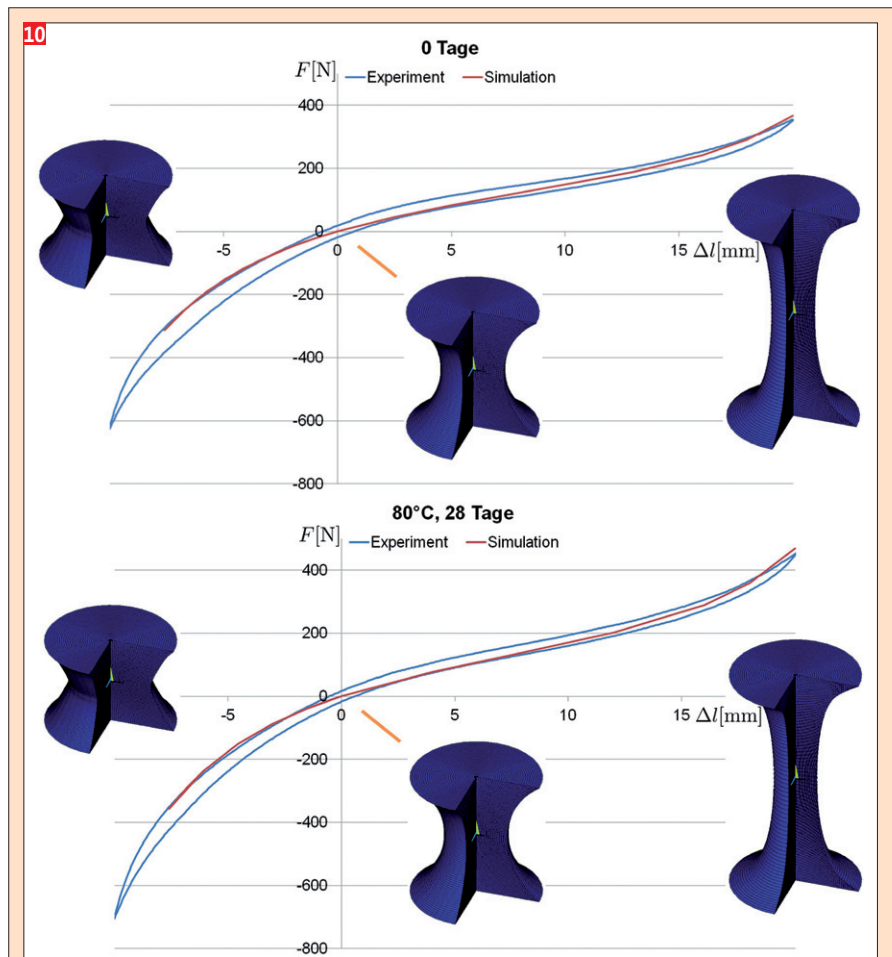


Abb. 10: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven für einen ungealterten und einen 28 Tage bei  $80^{\circ}\text{C}$  gealterten rußgefüllten SBR (dargestellt ist der stationäre Zyklus nach Entfestigung durch den MULLINS-Effekt); Das Simulationsmodell kann die experimentellen Daten und damit den MULLINS-Effekt gut abbilden.

8th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.  
 [6] A. V. Tobolsky, Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren, Berliner Union Stuttgart, 1967.  
 [7] S. Hartmann, P. Neff, Int. J. Solids Struct. **40** (2003) 2767.  
 [8] R. Ogden, D. Roxburgh, Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci. **455** (1999) 2861.  
 [9] P. Haupt, Continuum Mechanics and Theory of Materials, Springer, 1999.  
 [10] O. C. Zienkiewicz, R. Taylor, J.Z. Zhu, Butterworth-Heinemann (2005).